



HAL
open science

Caractérisation et modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène en vue d'application en magnétométrie locale

Lionel Petit

► **To cite this version:**

Lionel Petit. Caractérisation et modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène en vue d'application en magnétométrie locale. Physique [physics]. INSA de Toulouse, 2023. Français. NNT : 2023ISAT0063 . tel-04833250

HAL Id: tel-04833250

<https://theses.hal.science/tel-04833250v1>

Submitted on 12 Dec 2024

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de
Toulouse

Présentée et soutenue par
Lionel PETIT

Le 22 novembre 2023

**Caractérisation et modélisation des effets galvanomagnétiques
dans le graphène en vue d'application en magnéto-métrie locale**

École doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIÈRE - Toulouse**

Spécialité : **Nanophysique**

Unité de recherche :

LPCNO - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets

Thèse dirigée par
Julian CARREY et Benjamin LASSAGNE

Jury

M. Benoît JOUAULT, Rapporteur, Président du jury

M. Uli ZEITLER, Rapporteur

M. Walter ESCOFFIER, Examineur

Mme Rebeca RIBEIRO-PALAU, Examinatrice

M. Julian CARREY, Directeur de thèse

M. Benjamin LASSAGNE, Co-directeur de thèse

Caractérisation et modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène en vue d'application en magnétométrie locale

Résumé de thèse

Les capteurs à effet Hall comptent parmi les magnétomètres les plus utilisés, que ce soit pour des applications industrielles ou bien fondamentales. Cette grande variété de domaines d'application est liée au caractère multi-usage de cette technologie à la fois miniaturisable, peu invasive et opérant sur de larges plages de champs magnétiques et de températures. L'avènement du graphène a permis une importante avancée dans l'amélioration des performances de ce type de capteur en particulier sur l'augmentation des sensibilités normalisées en courant et en puissance. En effet, de par sa finesse ultime, son dopage aisément modulable ainsi que sa mobilité surpassant les autres matériaux, les capteurs à effet Hall en graphène ont dépassé en quelques années seulement les sensibilités des meilleurs dispositifs à effet Hall. Cependant, cette nouvelle technologie présente encore une importante marge de progression tant du point de vue de l'industrialisation de la fabrication que sur la modélisation des phénomènes physiques observés en vue d'identifier les leviers d'accroissement des performances. En effet, bien que la physique de l'effet Hall soit connue et documentée, le cas particulier du graphène requiert le développement d'un modèle complet encore manquant à ce jour. De fait, le modèle couramment utilisé se limite aux cas où les géométries sont idéalisées et les grandeurs uniformes sur l'ensemble du dispositif, omettant par cette occasion certains effets affectant les performances des capteurs. Parmi ces manques sont identifiés l'absence de prise en compte de l'effet Corbino et du facteur de Hall, la mauvaise description de la magnétorésistance dans la zone ambipolaire sous fort champ magnétique ainsi que l'absence de dépendance des performances vis-à-vis de la polarisation incluant le décalage du point de neutralité de charge en grille et la modification de la sensibilité. Nous avons donc développé un modèle plus complet, basé sur le formalisme de Boltzmann où les potentiels électrochimiques des différentes bandes sont traités séparément et où le dopage par effet de champ est traité localement. Ce modèle est enrichi d'une approche originale permettant d'augmenter le dopage résiduel en introduisant du désordre, élément clé de la compréhension des effets galvanomagnétiques au point de neutralité de charge. Ce modèle permet de reproduire quantitativement les mesures réalisées sous différentes conditions de courant de polarisation et de champ magnétique sur des dispositifs en graphène de qualités diverses. Ces capteurs de notre fabrication, offrent une sensibilité normalisée en courant allant jusqu'à $5000 \Omega \cdot T^{-1}$, rivalisant de ce fait avec ceux de la littérature partageant la même technologie. Ces mesures, mises en perspective avec le nouveau modèle montrent entre autres l'influence de l'environnement diélectrique du graphène qui impose une limite haute théorique aux performances des capteurs. Il met également en évidence les effets de taille sur la sensibilité normalisée en courant sous

Résumé de thèse

forte polarisation. A l'aide de ce nouveau modèle applicable aux dispositifs opérant en régime diffusif ainsi qu'avec une version adaptée du modèle de Beenakker décrivant les dispositifs balistiques, des simulations ont été conduites pour évaluer les performances de capteurs à effet Hall en graphène sous champ magnétique hautement non uniformes. Bien que les deux régimes de conduction présentent des similitudes sous champ uniforme, les cas étudiés montrent d'importantes différences, tant sur l'amplitude des signaux que sur la dépendance à la forme de l'inhomogénéité. L'influence des paramètres géométriques des capteurs ainsi que la forme et l'amplitude des inhomogénéités de champ ont été testées afin de trouver les conditions optimales de détection et de caractérisation. Grâce aux paramètres trouvés, la faisabilité de caractérisation de nano-objets ainsi que la détection d'onde de spin à température ambiante via ce type de capteurs ont été étudiées.

Mots clés

Graphène, Effet Hall, Magnétorésistance, Magnétométrie, Formalisme de Boltzmann, Nano fabrication

Characterization and modeling of galvanomagnetic effects in graphene for applications in local magnetometry

Thesis abstract

Hall effect based magnetic sensors are among the most used magnetometers for both industrial and fundamental applications. This wide variety of application domains is due to the high versatility of this technology which is non-invasive, that can be scaled down and operates over a large temperature and magnetic field range. Since 2004, with the rise of graphene, great advances have been made in terms of performances, especially in the increase of current and power related sensitivities. In just a few years, thanks to its ultimate thinness, its easily modulated doping and its record-breaking mobility, graphene Hall sensors have overpassed the best sensitivities achieved by the best standard Hall devices. However, this new technology still offers significant room for improvement, both in terms of industrialization of the manufacturing processes, and in terms of modeling physical phenomena observed, with a view to identifying levers for enhancing performance. Although the Hall effect physic is well known and documented, the particular case of graphene requires the development of a complete model that is still missing. The model usually used is restricted to ideal geometries where parameters are uniform on the whole device omitting in the process some effects affecting the magnetometer performance. These shortcomings include the absence of Corbino effect and Hall factor, the poor description of magnetoresistance effects in ambipolar zone under high magnetic field and lack of bias dependence on performances, including charge neutrality point shift in gate voltage and sensitivity modification. We have therefore developed a more comprehensive model, based on the Boltzmann formalism where electrochemical potentials of the different bands are treated separately and where the field-effect doping is locally treated. This model is enhanced by an original treatment allowing to increase the residual doping by introducing disorder, a key element for the comprehension of galvanomagnetic effects near charge neutrality point. This model enables the quantitative reproduction of measurement achieved on graphene devices of different qualities, under diverse biasing conditions and magnetic field. These sensors that we built, show a current related sensitivity reaching up to $5000 \Omega \cdot T^{-1}$, competing with the best graphene Hall sensor of the literature sharing the same technology. These performances put into perspective with the new model show among other things the influence of the dielectric environment of the graphene which imposes an upper limit to the sensitivity. They also highlight the size effects on current related sensitivity under high bias. Using this new model, applicable to devices operating in the diffusive regime and an adapted version of the Beenakker model describing ballistic devices, simulations have been carried out to assess the performance of graphene Hall effect sensors under highly non-uniform magnetic fields. Although the two conduction regimes share similarities under uniform magnetic field, the studied cases show significant differences, both in terms of signal amplitude and inhomogeneity shape dependence. The influence of sensor geometry parameters, as well as the shape and amplitude of field

Thesis abstract

inhomogeneities, where tested to find the optimum conditions for detection and characterization. Thanks to these parameters found, the feasibility of characterizing nano objects and detecting spin waves at room temperature using this type of sensor has been studied.

Key words

Graphene, Hall effect, Magnetoresistance, Magnetometry, Boltzmann formalism, Nano fabrication

Remerciements

Je tiens en tout premier lieu à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse et de s'être déplacés pour assister à la soutenance de thèse. J'exprime donc toute ma reconnaissance à M. Benoit Jouault pour avoir présidé la soutenance, à M. Uli Zeitler et à nouveau à M. Benoit Jouault pour avoir rapporté le manuscrit. Merci également à Mme Rebeca Ribeiro-Palau et M. Walter Escoffier pour leurs rôles en tant qu'examineurs de la thèse. J'ai beaucoup apprécié les échanges que nous avons pu avoir à l'issue de la présentation et j'espère pouvoir mener les expériences complémentaires suggérées qui permettraient de sonder par d'autres moyens les effets observés.

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude à ma direction de thèse. A Julian Carrey, mon directeur officiel (parfois appelé fantôme) qui a su prendre soin des doctorants de l'équipe avec les réguliers si bons croissants. Ils nous offraient une occasion d'échanger sur de nombreux sujets, bien éloignés de mes travaux de thèse mais non moins importants. Merci pour tous ces échanges et son partage de sa vision du monde. Un grand merci à Benjamin Lassagne mon second directeur et à l'origine du projet et ce pour de nombreuses raisons : En premier lieu, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse alors que je cherchais une voie professionnelle permettant de continuer à apprendre et à comprendre. Également pour ses talents de pédagogues que j'ai tellement sollicités. Merci pour toutes ses qualités humaines, sa patience, son humour, son enthousiasme et sa présence tout au long du projet. Pour toutes ces raisons et plus encore, je me dis que si on me proposait à nouveau une thèse dans les mêmes conditions, j'accepterais volontiers.

Un grand merci également à Guillaume Viau, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et à Jérémie Grisolia pour m'avoir accepté dans son département dans un premier temps en tant que doctorant chargé d'enseignement, puis vacataire et aujourd'hui attaché temporaire à l'enseignement et à la recherche.

Sur la partie enseignement de mon doctorat, je tiens à remercier Michel Bonnet qui a été le responsable des TP que j'ai encadré et qui se sont toujours bien déroulés. Merci également à Walter Escoffier et Mathieu Pierre pour m'avoir donné l'opportunité d'intervenir dans l'atelier graphène destiné aux cinquièmes années du génie physique.

Merci à Thomas Blon de l'équipe de nanomagnétisme pour son aide au long du projet, que ce soit pour l'utilisation du bâti d'évaporation, du PPMS et pour les simulations micromagnétiques de nano-objets.

Dans l'équipe et plus généralement dans le laboratoire, merci aux personnels techniques avec lesquels j'ai travaillé, que ce soit pour la réalisation de soudures millimétriques, la réalisation express de PCB, l'usinage de pièces introuvables dans le commerce... Merci donc à Cathy Crouzet, Géraldine Ballon et Touati Douar.

Merci également à l'équipe d'optoélectronique quantique du laboratoire avec laquelle nous avons partagé les moyens et les techniques. Merci donc à Cédric Robert et Delphine Lagarde pour les prêts de matériels, les caractérisations optiques, et les formations sur les appareils et les dépannages. Merci également à Ioannis Paradisanos qui m'a initié à la technique de ramassage à chaud qui m'a tant servi.

Je souhaite également remercier l'équipe 2S&LDS du LNCMI Toulouse et en particulier Walter Escoffier et Mathieu Pierre pour m'avoir initié dès mon stage de fin d'étude d'ingénieur à la fabrication de dispositifs en graphène. Merci également pour la campagne de mesure sous

Remerciements

champs pulsés, la mise en commun des moyens de fabrication ainsi que pour l'expertise dans la prise de contact à la laque d'argent.

Merci également aux membres de l'AIME et en particulier à Reasmey Tan et Christophe Capello pour l'oxydation des wafers, l'étape de photolithographie pour les marques d'alignement ainsi que pour tous les conseils en salle blanche.

Dans l'équipe NCO, un grand merci à Lise-Marie Lacroix pour le prêt de matériel, les discussions que nous avons pu avoir et de la grande humanité dont elle fait preuve. Merci aussi à Sébastien Lachaize pour le partage de ses expériences de vie ainsi que pour ces attentions.

Merci à Nicolas Bizière du CEMES, pour les simulations micromagnétiques de résonance ferromagnétique qui ont permis d'envisager de nouvelles utilisations de nos capteurs.

Un grand merci à Pascal Puech et Tom Fournier pour m'avoir permis de réaliser des caractérisations Raman de nos échantillons (et confirmer par cette occasion que ce que nous étudions depuis plus d'un an et demi était véritablement du graphène monocouche !)

Je me dois bien évidemment de souligner tout le soutien moral, la bienveillance et l'amitié qui m'ont été offerts par l'équipe de nanomagnétisme. En particulier dans le bureau 0.15 avec Ilona Lecerf, et Bastien Sanglard que j'ai rencontré dès le stage de fin d'étude en 2020 avant d'être rejoint en 2022 par Marion Luu. Merci à tous les trois pour nos discussions, leur aide, leur amitié... Mention spéciale à Ilona qui a initié et su imposer (je pèse mes mots !) les gâteaux hebdomadaires qui rassemblent tant. Initialement restreint au bureau, ils ont été étendus au-delà des frontières de l'équipe pour intégrer des membres de l'équipe opto et nanotech ! A tous les trois je vous souhaite le meilleur pour la suite !

Dans l'équipe nanomagnétisme encore, merci à Tom Fournier également pour son amitié, son aide et son support, que ce soit pendant son stage ou pendant son doctorat. J'espère que nos deux sujets se rejoindront un jour pour la réalisation de capteurs à effet Hall en graphène nanoscopiques définis par hydrogénation ! Merci aussi à Abraao Torres pour toutes les discussions, notamment sur la lithographie électronique.

L'un des lieux suscitant également les rencontres est l'Exfolab, et qui dit rencontres et problèmes communs dit également souvent entraide. Je remercie donc les membres de l'Exfolab à savoir Ioannis Paradisanos, Lei Ren, Dorian Beret, Tom Fournier, Richard Kantelberg, Jules Fraunié et Sébastien Roux pour les moments dans cette salle de fabrication parfois artistique.

A l'occasion des gâteaux hebdomadaires, j'ai également pu rencontrer Ahmed Abdelhamid, Gaëtan Petit, Adrien Delpoux et Kerwan Morin, avec lesquels j'ai apprécié échanger. Pour ces discussions et ces découvertes (ou redécouvertes) culinaires merci à eux.

De façon peut être un peu large, j'aimerais également expliciter le rôle qu'ont joué tous les enseignants scientifiques que j'ai pu croiser durant ma scolarité et qui ont su me donner l'envie de poursuivre dans la physique. Je pense en premier lieu bien évidemment aux enseignants du département de Génie Physique de l'INSA de Toulouse, mais également à tous ceux que j'ai pu côtoyer au collège et au lycée, et qui ont su captiver mon intérêt pour leur discipline.

Je tiens aussi à dire toute ma gratitude à mes camarades et amis qui m'ont accompagné dans mes études et qui ont participé à me faire aimer les sciences, je pense donc à mes binômes de TP, en particulier Bastien Roca, Lilly Guillon et Marie Canayer au lycée, Gaspard Fontanille et Cédric Belmant pour l'INSA, et Soufian Yjjou pour les TP plus tournés vers les étoiles.

Enfin, un grand merci à ma famille et mes amis, que ce soit les présents et les absents, pour m'avoir soutenu, m'avoir fait rêver, s'être intéressé à mon projet, m'avoir transmis cette curiosité à mon avis indispensable pour aimer la recherche. Merci tout particulièrement à ma très chère Célia Mendes, qui la première m'a encouragé dans cette voie et qui au quotidien m'a soutenu malgré parfois les moments difficiles.

Table des matières

<i>Résumé de thèse</i>	3
<i>Thesis abstract</i>	5
<i>Remerciements</i>	7
<i>Table des matières</i>	9
<i>Introduction</i>	13
<i>Chapitre 1 Etat de l'art</i>	17
1.1 Généralités sur les capteurs à effet Hall.....	17
1.1.1 L'effet Hall.....	17
1.1.1.1 Découverte	17
1.1.1.2 Modélisation en régime diffusif	18
1.1.1.3 Modélisation en régime balistique	23
1.1.1.4 Caractéristiques importantes	29
1.1.2 Applications des capteurs à effet Hall.....	32
1.1.2.1 Mesure quantitative de champ magnétique.....	32
1.1.2.2 Mesure de position.....	32
1.1.2.3 Mesure locale de susceptibilité magnétique	33
1.1.2.4 Mesure biochimique	33
1.1.2.5 Mesure locale d'aimantation.....	34
1.1.2.6 Magnétométrie sur nano-objet	34
1.2 Le graphène.....	36
1.2.1 Généralités	36
1.2.1.1 Découverte	37
1.2.1.2 Structure cristalline	37
1.2.1.3 Structure de bande	39
1.2.1.4 Autres matériaux 2D	50
1.2.2 Méthodes de fabrications	54
1.2.2.1 Exfoliation.....	54
1.2.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur	55
1.2.2.3 Epitaxie.....	57
1.2.3 Méthodes de caractérisation	59
1.2.3.1 Caractérisation optique.....	59
1.2.3.2 Caractérisation électrique	66
1.3 Le graphène en tant que capteur de champs magnétiques	74

Table des matières

1.3.1 Le modèle à deux porteurs dans le graphène.....	75
1.3.2 Progrès dans la réalisation de capteurs à effet Hall en graphène.....	77
1.4 Conclusion intermédiaire	80
Chapitre 2 Dispositif expérimental	81
2.1 Fabrication.....	81
2.1.1 Substrats	81
2.1.1.1 Caractéristiques des substrats.....	81
2.1.1.2 Nettoyage des substrats.....	82
2.1.2 Exfoliation.....	82
2.1.2.1 Exfoliation du graphène.....	82
2.1.2.2 Exfoliation du hBN	84
2.1.3 Observation et sélection des couches d'intérêt	85
2.1.4 Transfert	87
2.1.4.1 Technique de dépôts successifs par timbre viscoélastique.....	87
2.1.4.2 Technique de ramassage à chaud.....	87
2.1.5 Gravure.....	91
2.1.5.1 Masque de gravure	92
2.1.5.2 Gravure ionique.....	93
2.1.6 Prise de contact.....	94
2.1.6.1 Métallisation.....	94
2.1.6.2 Microsoudure.....	97
2.2 Caractérisations électriques	98
2.2.1 Mesures électriques sur nano-objets	98
2.2.1.1 Dispositifs de protection	98
2.2.1.2 Compensation des effets géométriques	99
2.2.2 Environnement de mesure	101
2.2.2.1 Appareils de mesures.....	101
2.2.2.2 Mesures sous pointes	102
2.2.2.3 Mesures sous vide.....	103
2.2.2.4 Mesures à basse température et fort champ magnétique	104
2.2.3 Données sur différents échantillons	104
2.2.3.1 Caractéristiques en fonction de la température	104
2.2.3.2 Caractéristiques classiques à bas champ	106
2.2.3.3 Effet Hall quantique à basse température	107
2.3 Conclusion intermédiaire	108
Chapitre 3 Modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène.....	109

3.1 Application du modèle à 2 porteurs à nos mesures	109
3.1.1 Effet Hall à bas courant	109
3.1.2 Effet Hall sous forte polarisation longitudinale	111
3.1.3 Magnétorésistance sous forts champs magnétiques.....	111
3.1.4 Pistes d'améliorations.....	113
3.1.4.1 Dopage par effet de champ local.....	113
3.1.4.2 Rôle du désordre.....	114
3.1.4.3 Courants de diffusion.....	115
3.2 Modèle avancé.....	116
3.2.1 Dopage par effet de champ local dans le graphène.....	116
3.2.2 Le courant dans la structure.....	117
3.2.2.1 Formalisme de Boltzmann	118
3.2.2.2 Répartition du courant	125
3.2.3 Dopage résiduel	129
3.3 Les principaux résultats.....	131
3.3.1 Influence des poches d'électrons et de trous.....	132
3.3.2 Influence de la géométrie	133
3.3.3 Magnétorésistance physique à fort champ.....	135
3.3.3.1 L'effet des canaux de bord.....	135
3.3.3.2 L'influence du désordre	140
3.3.3.3 Comparaisons aux données	144
3.3.4 L'effet de la polarisation.....	147
3.3.4.1 Décalage du point de neutralité de charge	147
3.3.4.2 Modification de la forme de la sensibilité.....	149
3.3.4.3 Comparaisons aux données	153
3.4 Conclusion intermédiaire	157
Chapitre 4 Magnétométrie sous champs non-uniformes	159
4.1 Modèles	159
4.1.1 Régime diffusif.....	160
4.1.2 Régime balistique	160
4.1.2.1 Évaluation des trajectoires	161
4.1.2.2 Injection des électrons dans le dispositif	162
4.1.2.3 Prise en compte de la température	164
4.2 Etude sur un dipôle magnétique	166
4.2.1 Champ généré par un dipôle magnétique.....	167
4.2.2 Capteurs simulés	168

Table des matières

4.2.3 Influence de la position du dipôle	170
4.2.4 Influence de la géométrie	174
4.2.4.1 Rayon de courbure	175
4.2.4.2 Taille du dispositif.....	176
4.2.4.3 Géométrie double	178
4.2.4.4 Altitude du dipôle	179
4.2.5 Influence de l'application d'un champ magnétique uniforme	183
4.2.6 Influence de l'amplitude du dipôle.....	185
4.2.6.1 Linéarité.....	186
4.2.6.2 Sensibilité.....	189
4.3 Analyse et application	192
4.3.1 Application à la détection.....	192
4.3.1.1 Caractéristiques requises.....	192
4.3.1.2 Exemple de la détection d'ondes de spin	193
4.3.2 Application à la caractérisation	197
4.3.2.1 Caractéristiques requises.....	197
4.3.2.2 Exemple de la nanoparticule de fer de 30 nanomètres.....	198
4.4 Conclusion intermédiaire	200
Conclusion générale.....	201
Bibliographie	205
Annexes.....	215

Introduction

Les magnétomètres à effet Hall comptent parmi les capteurs de champs magnétiques les plus utilisés [1], que ce soit pour des applications industrielles (capteur de positionnement et de vitesse [2,3], biocapteur [4], mesure de courant sans contact [3], capteur de champ magnétique, capteur pour l'électronique grand public [5]), ou bien pour des applications plus fondamentales (magnétométrie sur nano objets uniques [6], microscopes à sonde de Hall [7]). Cette large variété de domaine d'utilisation repose sur leur grande adaptabilité. En effet, les magnétomètres à effet Hall sont peu invasifs et perturbent peu leur environnement, ils sont miniaturisables jusqu'à des tailles inférieures à la centaine de nanomètres [7] et leur réponse est linéaire sur de grandes plages de champs magnétiques et de températures [8]. Pour les applications de pointe, de grandes sensibilités en champ magnétique exprimées en $\Omega \cdot T^{-1}$ sont exigées tandis que pour l'électronique grand public, une faible consommation énergétique ainsi qu'une production à bas coûts est souhaitée. Pour satisfaire ces deux critères, les matériaux composant la partie active du capteur doivent être fins, avoir de faibles densités de porteurs de courant, tout en ayant d'importantes mobilités électroniques [8]. Aujourd'hui, les meilleurs capteurs à effet Hall disponibles dans le commerce sont réalisés en matériaux épitaxiés soit sous forme de cristaux semiconducteurs tridimensionnels comme l'antimoniure d'indium (InSb) [9], soit avec des hétérostructures semiconductrices permettant la formation de puits quantiques type InAlSb/InAsSb/InAlSb [10]. Bien qu'ayant des coûts de fabrication assez élevés, les sensibilités atteintes par ces capteurs sont de l'ordre de $2700 \Omega \cdot T^{-1}$ à température ambiante, surpassant largement les performances des capteurs en silicium dont les sensibilités ne dépassent pas $100 \Omega \cdot T^{-1}$ mais pour lesquels la fabrication est moins coûteuse.

Depuis l'avènement du graphène en 2004 [11], les performances évoquées plus haut ont été surpassées en seulement quelques années. En effet grâce à la finesse ultime de ce matériau, son dopage aisément modulable et son extraordinaire mobilité électronique [12] (record actuel), le graphène est devenu le matériau de choix pour la fabrication de capteurs à effet Hall. Des sensibilités à température ambiante allant jusqu'à $8000 \Omega \cdot T^{-1}$ [13] ont été démontrées dans des dispositifs sophistiqués en graphène. En parallèle, des systèmes plus simples et pratiquement industrialisables ont permis de réaliser des magnétomètres à effet Hall en graphène ayant des sensibilités supérieures à $3000 \Omega \cdot T^{-1}$ [14]. Tous ces développements, réalisés en seulement quelques années, laissent entrevoir une importante marge de progression, notamment du côté de la fabrication et en particulier de l'industrialisation des procédés. De même, d'important efforts doivent être dédiés à la modélisation des phénomènes physiques observés. En effet, bien que la physique des capteurs à effet Hall soit bien connue et documentée, le cas particulier du graphène, matériau ambipolaire dont les porteurs de courant ont une masse effective nulle [15], requiert le développement d'un modèle spécifique qui est encore manquant à ce jour. Une telle modélisation aurait plusieurs objectifs. En premier lieu, elle permettrait de mettre en évidence les leviers d'action permettant d'accroître davantage les performances des dispositifs lors de leur conception. De même, une modélisation fine du fonctionnement permettrait d'optimiser leur utilisation, en particulier sur le choix des dopages et des courants de polarisation à appliquer pour optimiser le ratio signal sur bruit. Enfin, dans le cadre de mesures de champs magnétiques inhomogènes pour des applications à l'échelle nanométrique par exemple, des simulations numériques basées sur ce modèle permettraient d'aider à l'interprétation quantitative des données expérimentales. A ce jour, le modèle largement utilisé pour expliquer les effets galvanomagnétiques dans le graphène est celui dit « à deux porteurs » [16,17]. Bien que pratique d'utilisation, il ne permet ni de rendre compte des effets géométriques pour les

Introduction

dispositifs dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des porteurs [13], ni de rendre compte de certains effets. C'est le cas de ceux apparaissant dans les capteurs à effet Hall en graphène sous l'application de forts courants de polarisation [13,14,18,19], sous forts champs magnétiques [20–23], ou en présence de champs inhomogènes.

L'objectif de ces travaux de thèse est donc de proposer un modèle le plus complet possible, validé par des mesures expérimentales, afin de l'utiliser pour étudier le comportement de dispositifs en graphène opérant sous champs magnétiques non uniformes pour des applications à l'échelle nanométrique telle la détection d'ondes de spin ou la caractérisation des propriétés magnétiques de nano-objets. Cela nécessite donc en plus de l'aspect modélisation un important travail expérimental sur la fabrication de capteurs de tailles et de qualités variées ainsi que sur la caractérisation de ceux-ci sous diverses conditions.

Cette thèse, est donc articulée en quatre chapitres correspondant aux quatre grandes activités réalisées. Dans le premier chapitre, sera présenté l'état des connaissances décrites dans la littérature scientifique sur les capteurs à effet Hall ainsi que sur le graphène afin de comprendre les enjeux et les perspectives du développement des magnétomètres à effet Hall en graphène.

Dans le deuxième chapitre seront exposées les techniques expérimentales utilisées lors de la fabrication des dispositifs mais également celles propres à la caractérisation électrique des capteurs réalisés. Nous nous focaliserons en particulier sur la fameuse technique d'exfoliation mécanique, largement utilisée dans cette thèse, qui permet d'extraire des monocouches de graphène d'un cristal de graphite. Nous insisterons également sur la technique de ramassage à chaud (« pick-up technic » en anglais) permettant de fabriquer des hétérostructures complexes à base de graphène et de nitrure de bore, autre matériau de van der Waals, au même titre que le graphène. Nous présenterons également les techniques de caractérisation électrique sous champ magnétique qui permettent de mesurer le coefficient de Hall, la magnétorésistance, la mobilité des porteurs de charge ainsi que le dopage électronique dans nos capteurs à effet Hall en graphène.

Le troisième chapitre sera dédié à la présentation du modèle. Comme nous le verrons, il s'appuie comme le modèle à deux porteurs sur le formalisme de Boltzmann mais appliqué de façon locale. Une autre différence importante est que dans le modèle proposé, les électrons et les trous sont considérés comme ayant des niveaux de Fermi distincts et que des processus de recombinaison-génération sont introduits. Nous présenterons également dans ce chapitre une méthode originale permettant de modéliser l'apparition des poches électrons-trous dans le graphène. Ces développements seront utilisés en particulier pour étudier la magnétorésistance physique sous fort champ magnétique et proche du point de neutralité de charge ainsi que l'effet de fortes polarisations en courant sur les performances de trois types de capteurs ayant des tailles, des qualités et des performances croissantes. Des pistes d'amélioration des performances des capteurs seront également présentées.

Le dernier chapitre de cette thèse sera consacré à l'étude de la réponse de capteurs en graphène sous l'influence de champs magnétiques non uniformes pour des applications en caractérisation ou en détection. L'influence de la nature de l'inhomogénéité ainsi que les paramètres géométriques ont été simulé au travers du modèle présenté au chapitre précédent, adapté au régime diffusif, mais également au travers d'un autre modèle couramment utilisé pour décrire le régime balistique et basé sur le formalisme de Landauer-Büttiker [24]. Pour ce dernier, nous avons utilisé une méthode semi-classique permettant de calculer les coefficients de transmissions apparaissant dans le formalisme de Landauer-Büttiker à partir des trajectoires électroniques dans le dispositif [25,26]. Ainsi, ces simulations montrent que selon les conditions d'utilisation, il est plus adapté de choisir des capteurs opérant en régime diffusif ou en régime

ballistique. Par exemple, il apparait que la détection d'ondes de spin par mesure basse fréquence est envisageable à l'aide de capteurs à effet Hall opérant en régime diffusif tandis que pour des objectifs de caractérisations de nano-objets magnétiques il devient préférable d'utiliser des capteurs balistiques.

Enfin, nous concluons cet exposé en résumant nos résultats et en présentant nos perspectives pour la suite des travaux autour de cette thématique. Notamment nous apporterons des pistes d'amélioration sur nos techniques de fabrication puis nous présenterons les futures expériences à conduire pour améliorer notre modèle en particulier sur la modélisation des poches électrons-trous et sur l'affinement des expressions des taux de recombinaisons.

Chapitre 1 Etat de l'art

1.1 Généralités sur les capteurs à effet Hall

1.1.1 L'effet Hall

1.1.1.1 Découverte

L'effet Hall est un effet qualifié de galvanomagnétique, traitant donc des interactions entre un courant électrique et un champ magnétique. Il a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall pendant ses études de doctorat alors qu'il tentait de déterminer l'effet d'un champ magnétique sur le courant électrique parcourant un conducteur. Pour ce faire, il a placé dans un électroaimant une fine feuille d'or parcourue par un courant et a remarqué l'apparition d'une tension transverse à l'échantillon et stationnaire dans le temps [27]. Il a également été en mesure de déterminer que cette tension transverse était proportionnelle au courant imposé ainsi qu'au champ magnétique appliqué hors du plan. Ce facteur de proportionnalité a par la suite été appelé coefficient de Hall. De plus, en modifiant la géométrie de l'échantillon, il a montré que ce coefficient variait de façon inversement proportionnelle à l'épaisseur de la feuille. Par la suite E.H. Hall a réalisé ces mêmes expériences sur de nombreux métaux : or, argent, fer, platine, nickel, étain (les deux derniers ayant donné des résultats étranges), et a affiné sa compréhension de l'effet. Cependant, bien qu'il ait découvert que la nature du métal déterminait le facteur de proportionnalité entre la tension transverse et les différents paramètres, sa signification a nécessité du temps avant d'être explicitée.

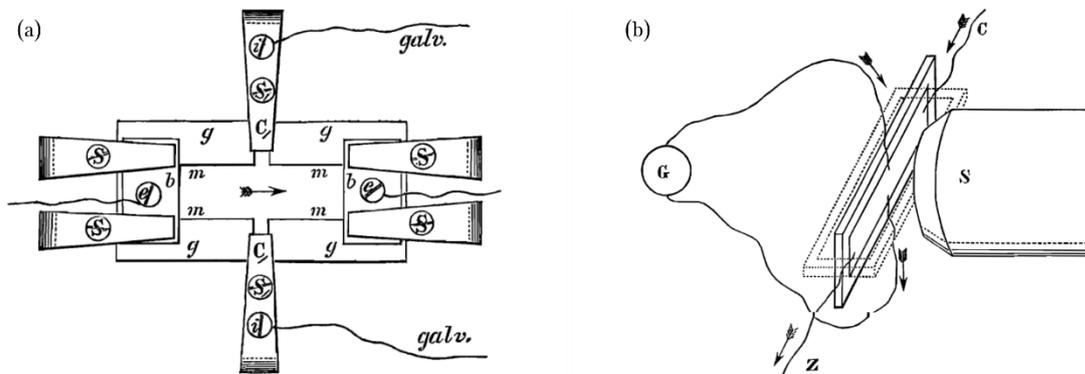


Figure 1.1 : Schéma des premières expériences d'Edwin Hall sur le sujet [28]. (a) Echantillon métallique (noté m) déposé sur un substrat en verre (noté g). Le métal est connecté électriquement à la fois de façon longitudinale mais également de façon transverse. (b) Configurations de mesure en présence de l'électroaimant dont le pôle Sud est symbolisé par la lettre S .

Suite à ces expériences, de nombreuses mesures ont été réalisées sur divers matériaux permettant ainsi à O.W. Richardson de montrer en 1914 que le coefficient de Hall était inversement proportionnel à la densité d'électrons dans le matériau [29]. Ce dernier précisa également que bien que ce coefficient soit négatif la majeure partie du temps, des valeurs positives ont été mesurées dans certains matériaux. Il a attribué ce changement de signe à des manques dans son modèle, du fait que les électrons ne pouvaient porter de charge positive.

Par la suite, l'effet Hall est devenu un outil de caractérisation permettant de déterminer la densité de porteurs dans un matériau, et, une fois le concept de trous développé, le type de

porteurs. De nos jours, cet effet est aussi mis à profit pour réaliser des capteurs de champ magnétique du fait de sa simplicité.

1.1.1.2 Modélisation en régime diffusif

a. Modèle à un seul type de porteurs

Bien que l'effet Hall en régime diffusif puisse être décrit de façon plus rigoureuse avec des théories plus actuelles, sera présentée ici une modélisation simple et finalement assez précise du phénomène. Ce développement s'inscrit dans le modèle classique relevant du formalisme de Drude présenté plus en détail dans l'ouvrage de référence de R.S. Popović [8].

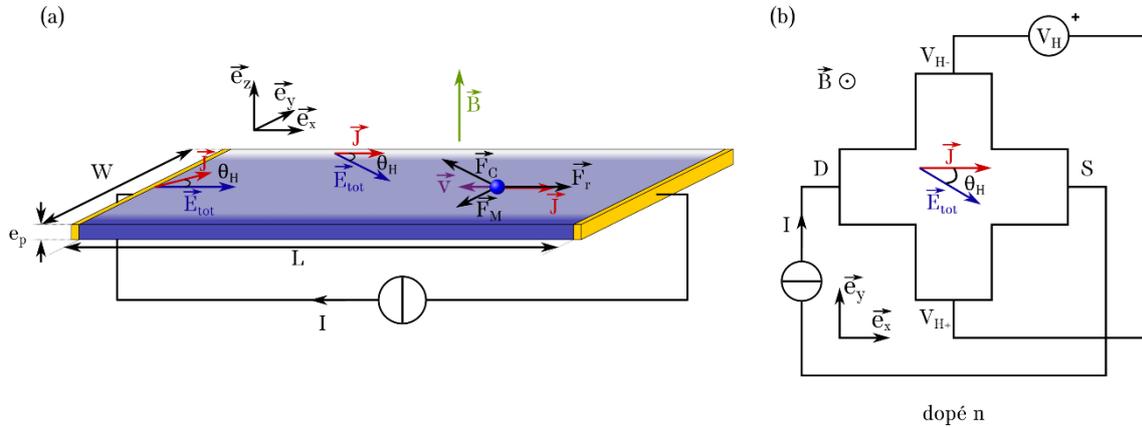


Figure 1.2 : Schémas définissant les grandeurs. (a) Barreau dans lequel est modélisé l'effet Hall, θ_H est l'angle de Hall, \vec{J} est la densité de courant, \vec{F}_M , \vec{F}_C et \vec{F}_r sont respectivement la partie magnétique de la force de Lorentz, la force de Coulomb et celle de rappel. La couleur bleue représente schématiquement le dopage en électrons. (b) Croix de Hall typique, pour un matériau dopé n.

Considérons un électron, de charge $q = -e$, de masse m , se déplaçant dans le plan (x, y) à une vitesse $\vec{v} = (v_x \ v_y \ 0)$. Si cet électron est baigné dans un champ électrique $\vec{\xi} = (\xi_x \ \xi_y \ 0)$ ainsi qu'un champ magnétique $\vec{B} = (0 \ 0 \ B_z)$, il subit la force de Lorentz :

$$\vec{F}_L = \vec{F}_C + \vec{F}_M = q\vec{\xi} + q\vec{v}(t) \wedge \vec{B} \quad \text{Eq 1.1}$$

Avec \vec{F}_C et \vec{F}_M , les composantes respectivement électrique (ou de Coulomb) et magnétique de cette force. De même, afin de modéliser les collisions, une force de frottement d'expression $\vec{F}_r = -(m/\tau) \vec{v}$ lui est appliquée avec τ , le temps moyen entre deux collisions. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à cet électron s'écrit alors (Figure 1.2(a)) :

$$\sum_i \vec{F}_i = -e\vec{\xi} - e\vec{v} \wedge \vec{B} - \frac{m}{\tau} \vec{v} = m \frac{d\vec{v}}{dt} \quad \text{Eq 1.2}$$

En faisant apparaître la densité de courant d'électrons $\vec{J} = -en\vec{v}$ où n représente la densité volumique de porteurs, l'équation Eq 1.2 peut être réécrite en régime stationnaire comme :

$$\vec{j} = \frac{e^2 n \tau}{m} \vec{\xi} - \frac{e \tau}{m} \vec{j} \wedge \vec{B} \quad \text{Eq 1.3}$$

En identifiant $\mu = e\tau/m$ comme la mobilité de Drude décrivant la capacité d'un porteur de charge à acquérir de la vitesse sous l'effet d'un champ électrique, et en réinjectant l'expression de \vec{j} dans le second membre de l'équation Eq 1.3 on obtient :

$$\vec{j} = en\mu\vec{\xi} - \mu(en\mu\vec{\xi} - \mu\vec{j} \wedge \vec{B}) \wedge \vec{B} \quad \text{Eq 1.4}$$

Ainsi, en usant de la relation vectorielle $\vec{V} \wedge (\vec{V} \wedge \vec{U}) = (\vec{V} \cdot \vec{U})\vec{V} - \vec{U}\|\vec{V}\|^2$ appliquée au terme $(\vec{j} \wedge \vec{B}) \wedge \vec{B}$ de l'équation Eq 1.4, ce dernier peut être substitué par $(\vec{B} \cdot \vec{j})\vec{B} - \vec{j}\|\vec{B}\|^2$. De plus, puisque le champ magnétique \vec{B} est normal au plan de conduction, $(\vec{B} \cdot \vec{j}) = 0$. Il en découle que l'expression de la densité de courant en fonction des champs électrique et magnétique s'écrit :

$$\vec{j} = \frac{en\mu}{1 + \mu^2\|\vec{B}\|^2} \vec{\xi} - \frac{en\mu^2}{1 + \mu^2\|\vec{B}\|^2} \vec{\xi} \wedge \vec{B} \quad \text{Eq 1.5}$$

De l'expression Eq 1.5, il devient approprié de définir les tenseurs de conductivité $\bar{\sigma}$ et de résistivité $\bar{\rho}$ permettant de déduire la densité de courant à partir du champ électrique et inversement.

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} = \bar{\sigma} \begin{pmatrix} \xi_x \\ \xi_y \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \xi_x \\ \xi_y \end{pmatrix} = \bar{\rho} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.6}$$

Avec

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} = \frac{1}{1 + \mu^2 B_z^2} \begin{pmatrix} en\mu & -en\mu^2 B_z \\ en\mu^2 B_z & en\mu \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.7}$$

Et

$$\bar{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ -\rho_{xy} & \rho_{xx} \end{pmatrix} = \frac{1}{en\mu} \begin{pmatrix} 1 & \mu B_z \\ -\mu B_z & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.8}$$

On remarque que les tenseurs de conductivité et de résistivité (Eq 1.7 et Eq 1.8) ainsi obtenus ne sont pas purement diagonaux et sont même antisymétriques. Cela implique qu'il existe un angle entre le champ électrique et la densité de courant. Analytiquement, cet angle, appelé angle de Hall s'exprime en fonction de la composante du courant parallèle au champ électrique J_{\parallel} et celle perpendiculaire à celui-ci J_{\perp} dont les expressions correspondent respectivement aux premiers et derniers termes de Eq 1.5:

$$\theta_H = \arctan\left(\frac{J_{\perp}}{J_{\parallel}}\right) = \arctan(\mu B_z) \quad \text{Eq 1.9}$$

Chapitre 1 Etat de l'art

La Figure 1.2(a) met en évidence cet angle de Hall qui doit être vérifié en tous points. Ainsi, dans un dispositif réel, généralement à base de semiconducteur, le long des bords libres (non conducteurs), \vec{J} est nécessairement tangent à ceux-ci. Le courant est donc longitudinal et c'est le champ électrique qui a une composante transverse, c'est l'effet Hall. A l'opposé, au niveau des contacts métalliques, $\vec{\xi}$ est normal à ceux-ci car l'angle de Hall dans un métal est très faible du fait que la mobilité dans ce type de matériaux est faible comparée à celle dans un semiconducteur. Le champ électrique est alors orienté le long du canal et c'est la densité de courant qui a une composante transverse, la tension de Hall est alors nulle. Les lignes de courant n'étant pas parallèles au barreau, le trajet des porteurs s'allonge, engendrant une magnétorésistance qualifiée de géométrique, c'est l'effet Corbino. Exceptés dans le cas du disque de Corbino présenté Figure 1.3(a) et dans des cas idéalisés, ces deux effets coexistent dans les dispositifs.

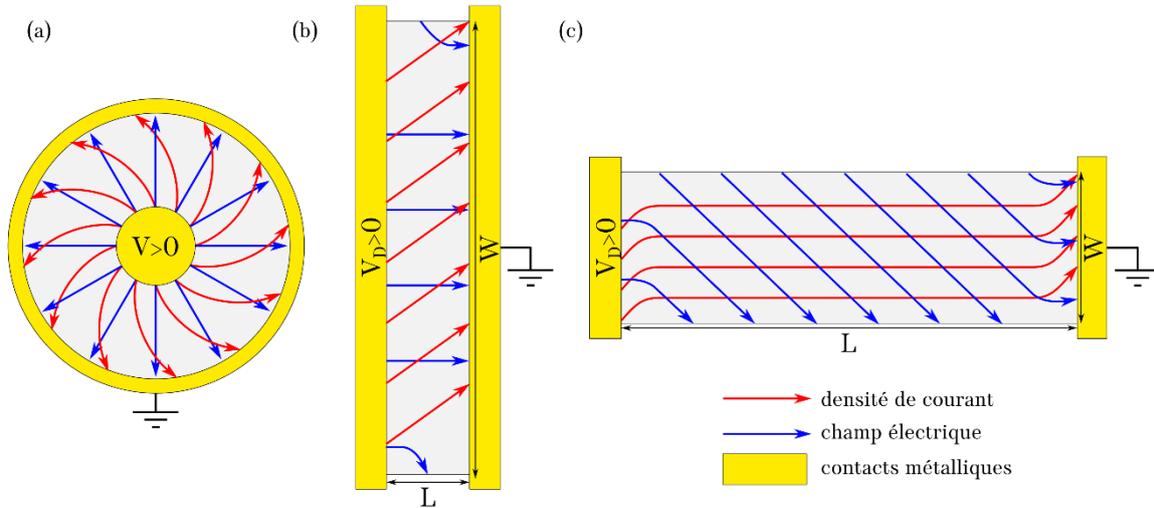


Figure 1.3 : Distribution de la densité de courant et du champ électrique sous champ magnétique normal. (a) Disque de Corbino maximisant la magnétorésistance géométrique. (b) Structure large et courte maximisant l'effet Corbino. (c) Structure longue et fine maximisant l'effet Hall.

En contraignant la densité de courant dans une fine plaque d'épaisseur e_p , de largeur W et de longueur L , telle que $e_p \ll W, L$ certains cas extrêmes peuvent être étudiés. Comme schématisé Figure 1.3(b) un dispositif large où $L \ll W$ maximise les zones où le trajet des électrons est allongé, permettant de sonder la magnétorésistance géométrique. Ainsi, excepté proche des bords libres, le champ électrique s'écrit :

$$\vec{\xi} \approx \frac{V_D}{L} \vec{e}_x \quad \text{Eq 1.10}$$

Grace au tenseur de conductivité Eq 1.7, il en découle que le courant $I = J_x e_p W$ dans la structure s'exprime en fonction des champs électrique et magnétique comme :

$$I = \frac{en\mu}{1 + \mu^2 B_z^2} e_p W \frac{V_D}{L} = \frac{V_D}{R(B)} \quad \text{Eq 1.11}$$

Menant à une magnétorésistance notée MR et définie comme $MR = R(B)/R(B = 0) - 1$ dont l'expression vaut :

$$MR = \mu^2 B_z^2 \quad \text{Eq 1.12}$$

Ainsi, dans le cas d'un dispositif maximisant l'effet Corbino, une divergence quadratique de la magnétorésistance en fonction du champ magnétique est attendue. Le paramètre de cette divergence est la mobilité des porteurs considérés, élevée au carré. A l'opposé, afin de négliger l'effet Corbino et maximiser l'effet Hall, contraignons la géométrie de telle manière que, $W \ll L$ comme présenté Figure 1.3(c). Excepté proche des contacts, le vecteur \vec{J} devient :

$$\vec{J} \approx \frac{I}{W e_p} \vec{e}_x \quad \text{Eq 1.13}$$

Dans de telles conditions θ_H est également l'angle entre le champ électrique appliqué et le champ électrique effectivement présent dans le dispositif. Expérimentalement, ce n'est pas le champ électrique qui est mesuré mais la tension de Hall V_H . Celle-ci est prise entre deux points situés à la même position en x mais de part et d'autre du barreau selon l'axe y . A partir de cette tension de Hall, il est possible de définir la résistance de Hall R_H comme le ratio entre V_H et le courant appliqué I . Afin que la résistance de Hall soit du même signe que la composante transverse du tenseur de résistivité ρ_{xy} , il convient de définir les signes comme présentés en Figure 1.2(b). Dans les conditions idéales du barreau infini, la tension de Hall V_H s'écrit ainsi :

$$V_H = \int_{\frac{W}{2}}^{-\frac{W}{2}} -\xi_y dy = \int_{\frac{W}{2}}^{-\frac{W}{2}} \frac{\mu B_z}{en\mu} J_x dy = -\frac{I B_z}{ene_p} \quad \text{Eq 1.14}$$

Comme l'avait découvert E. H. Hall, la tension de Hall est proportionnelle au produit du courant par le champ magnétique et inversement proportionnelle à l'épaisseur du matériau. De plus, dans les métaux, la densité de porteurs est une constante, ce qui explique qu'il trouvait des résultats similaires pour les mêmes métaux.

En utilisant une approche plus moderne basée sur le formalisme de Boltzmann, des résultats similaires sont obtenus, à la différence près que les électrons ont une masse effective m^* pouvant être différente de leur masse réelle, voire négative, permettant ainsi d'introduire la notion de trou. Afin de tenir compte de la diversité des porteurs de charges ainsi que de la dépendance en énergie des processus de diffusion associés, un facteur dit de Hall et noté r_H doit être introduit. De plus, le cas idéal de la barre infiniment longue n'est jamais totalement respecté. Aussi en fonction de la mobilité et du champ, une géométrie réelle peut mener à des tensions de Hall inférieures. Cette diminution peut être prise en compte au travers d'un coefficient géométrique α_G , toujours inférieur ou égal à l'unité [8]. Ainsi, en fonction des matériaux, de la géométrie et également du champ, il peut être adapté d'écrire la tension de Hall comme :

$$V_H = -r_H(n)\alpha_G(B) \frac{I B_z}{ene_p} \quad V_H = r_H(p)\alpha_G(B) \frac{I B_z}{epe_p} \quad \text{Eq 1.15}$$

Avec p la densité volumique de trous. Cette linéarité de la tension de Hall vis-à-vis du champ magnétique est une donnée tout à fait intéressante qui est aujourd'hui mise à profit dans de

nombreux capteurs de champ magnétique. Par la suite, afin de se rapprocher d'une géométrie réelle, seront considérées des croix de Hall suivant la géométrie de croix grecque montrée dans la Figure 1.2(b) ou bien des barres de Hall, correspondant à la mise en série de plusieurs croix de Hall.

b. Modèle à deux types de porteurs

Dans certains matériaux, plusieurs types de porteurs peuvent coexister. En effet, lorsque plusieurs bandes participent à la conduction, comme dans le cas des semi-métaux ou bien des semi-conducteurs à faible bande interdite, des porteurs de différentes masses effectives peuvent coexister. Dans le cas des masses effectives négatives, le concept de trous possédant une masse effective positive et une charge positive sera préféré. Dans ce cas, afin de tenir compte des contributions des différentes bandes, un modèle a été développé. En appliquant le théorème fondamental de la dynamique (Eq 1.2) à chacun des porteurs, un tenseur de conductivité peut être associé à chaque bande. Le tenseur de conductivité global est alors obtenu en sommant ceux-ci. Dans le cas d'un matériau à deux types de porteurs de charges opposés, le tenseur de conductivité global s'écrit :

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_n + \bar{\sigma}_p = \frac{en\mu_n}{1 + \mu_n^2 B_z^2} \begin{pmatrix} 1 & -\mu_n B_z \\ \mu_n B_z & 1 \end{pmatrix} + \frac{ep\mu_p}{1 + \mu_p^2 B_z^2} \begin{pmatrix} 1 & \mu_p B_z \\ -\mu_p B_z & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.16}$$

Avec l'indice n référant aux propriétés des électrons et l'indice p à celles des trous. L'équation Eq 1.16 est une version assez complète de ce modèle permettant entre autres de tenir compte de potentielles différences de mobilités entre les trous (μ_p) et les électrons (μ_n). Elle pourrait l'être encore plus en autorisant une dépendance en énergie de celles-ci. Une version simplifiée considérant des mobilités égales s'écrit :

$$\bar{\sigma} = \frac{e\mu}{1 + \mu^2 B_z^2} \begin{pmatrix} (n + p) & (p - n)\mu B_z \\ (n - p)\mu B_z & (n + p) \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.17}$$

Le tenseur de résistivité quant à lui prend la forme :

$$\bar{\rho} = \frac{1 + \mu^2 B_z^2}{e\mu(n + p)^2 + e\mu((n - p)\mu B_z)^2} \begin{pmatrix} (n + p) & (n - p)\mu B_z \\ (p - n)\mu B_z & (n + p) \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.18}$$

Il est intéressant de noter qu'ici, contrairement au modèle où un seul type de porteur était considéré, la composante longitudinale du tenseur de résistivité est dépendante du champ magnétique. En particulier dans le cas où $n = p$:

$$\rho_{xx} = \frac{1 + \mu^2 B_z^2}{e\mu(n + p)} \quad \text{Eq 1.19}$$

Ainsi, même dans une configuration où la densité de courant est imposée selon l'axe \vec{e}_x , permettant ainsi de négliger l'effet Corbino, une magnétorésistance est présente, d'expression :

$$MR = \mu^2 B_z^2$$

Eq 1.20

Cette magnétorésistance, présente quelle que soit la géométrie, est qualifiée de physique. Ce qui la caractérise, c'est qu'elle n'existe que dans le cas où différents types de porteurs coexistent. De façon générale, la cause de cette magnétorésistance est que, même si de manière globale le courant électrique transverse est nul, les courants électriques transverses des différents porteurs de charge ne le sont pas. De ce fait, sous champ magnétique, un allongement des trajectoires est observé, menant à une augmentation de la résistance.

1.1.1.3 Modélisation en régime balistique

a. Formalisme de Landauer-Buttiker

Le régime diffusif décrit plus haut est valable lorsque statistiquement, le nombre de collisions électroniques dans l'échantillon est grand. Formellement, cela peut s'écrire comme $l_e = v\tau \ll L$ avec l_e , le libre parcours moyen, v la vitesse des électrons considérés, τ le temps moyen entre deux collisions et L une dimension caractéristique du dispositif. Cependant, avec l'amélioration de la qualité des matériaux, la cryogénie, la miniaturisation des composants ainsi que l'avènement des gaz bidimensionnels d'électrons (matériaux à forte mobilité), il est désormais envisageable d'observer des régimes de conduction où les porteurs de charges ne subissent aucune collision durant la traversée du dispositif. Un tel régime, qualifié de balistique est efficacement décrit par le formalisme de Landauer-Buttiker. Le livre de Supriyo Datta [30] propose une description pédagogique de ce formalisme. Seuls les principaux résultats seront ici présentés.

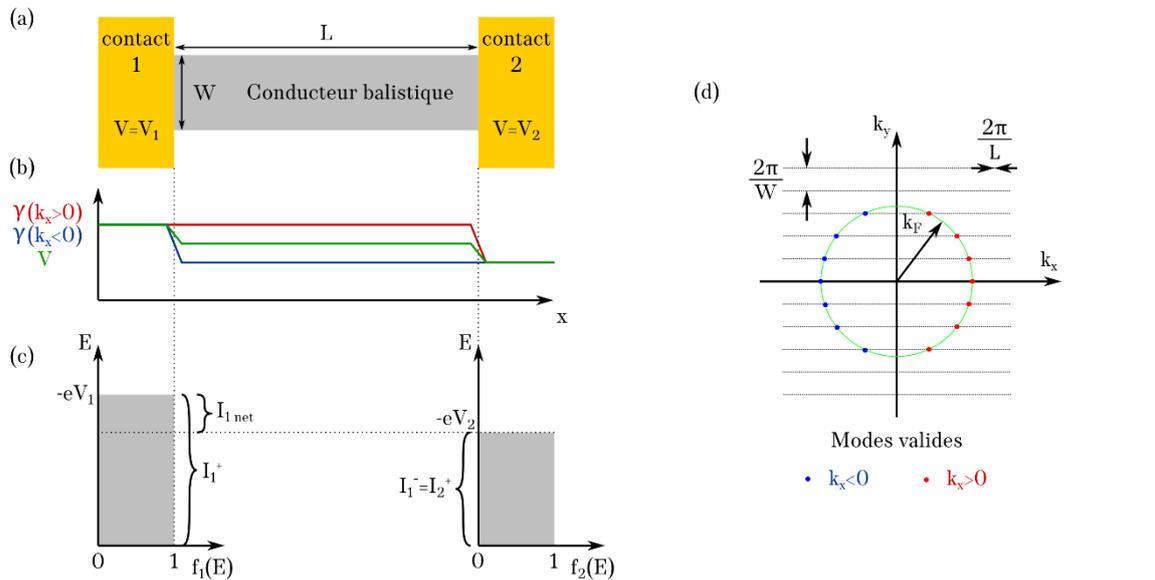


Figure 1.4 : Schémas typiques d'un canal balistique à 2 contacts. (a) Définition des grandeurs. (b) Chutes de potentiels électrochimiques et électrostatique dans le canal en fonction de la position pour différents signes du vecteur d'onde. (c) Représentation du courant net d'un contact à l'autre. (d) Représentation schématique des modes accommodables dans le barreau. Adapté de [30]

Contrairement au modèle de Drude, le régime balistique repose davantage sur une vision ondulatoire des électrons. Ainsi, il est important de noter que dans un système de dimensions $L \times W$, pour une énergie donnée, le nombre d'électrons pouvant être accueillis est fini. En effet, à cause des conditions aux limites, le vecteur d'onde \vec{k} caractérisant leur propagation ne peut

Chapitre 1 Etat de l'art

prendre que des valeurs satisfaisant $k_x = n_x 2\pi/L$ et $k_y = n_y 2\pi/W$ avec n_x et n_y deux entiers relatifs. Dans le cas où la longueur est grande devant la largeur (Figure 1.4(a)), seule la quantification selon l'axe \vec{e}_y est considérée. La norme du vecteur \vec{k} dépend quant à elle de l'énergie des électrons. Pour une certaine énergie E_F , associée à la norme du vecteur d'onde $\|\vec{k}_F\|$, le nombre de valeurs que peut prendre k_y pour une bande en énergie donnée est déterminé par :

$$M = \left[\text{int} \left(\frac{2\|\vec{k}_F\|W}{2\pi} \right) + 1 \right] \approx \text{int} \left(\frac{W\|\vec{k}_F\|}{\pi} \right) \quad \text{Eq 1.21}$$

Où la fonction *int* renvoie la partie entière d'un réel et l'entier M dénombre le nombre de modes acceptables dans la bande considérée pour un électron se déplaçant dans la direction x . Ce nom de « mode » est attribué par analogie avec les guides d'ondes. Ainsi, au niveau d'un contact référencé par l'indice j et de largeur W_j , on dénombre M_j modes qui permettent de transporter le courant vers le matériau balistique. Pour connaître la résistance du dispositif, il est nécessaire de calculer la valeur du courant traversant le contact. Dans un premier temps, sera calculé le courant allant vers le dispositif. Sachant qu'un conducteur linéaire avec n porteurs par unité de longueur transporte un courant $I = -env$. Par analogie, le courant positif entrant dans le dispositif depuis le contact j s'écrit :

$$I_j^+ = M_j I_{j1\text{ mode}}^+ = -e \frac{M_j}{L} g_s g_b \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} D(E) v(E) f_{0j}(E) dE \quad \text{Eq 1.22}$$

Avec g_s et g_b les dégénérescences de spin et de bande respectivement, $D(E) = (L/2\pi) \times \partial k / \partial E$, la densité d'états en énergie pour les électrons allant dans la direction x et dans un sens et $f_{0j}(E)$ la statistique de Fermi-Dirac à l'équilibre dans le conducteur j porté au potentiel électrochimique γ_j . Cette fonction décrit la probabilité d'occupation des états en fonction de l'énergie :

$$f_{0j}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \gamma_j}{k_B T}\right)} \quad \text{Eq 1.23}$$

Par soucis de simplicité et en cohérence avec l'utilisation de ce formalisme, une température nulle sera considérée si bien que $f_{0j}(E)$ est égale à la fonction de Heaviside $H(\gamma_j - E)$. Les contacts étant métalliques de niveau de Fermi E_F , leur potentiel électrochimique est relié au potentiel électrique par $\gamma_j \approx E_F - eV_j$. En effectuant ces changements ainsi qu'en utilisant $D(E)v(E) = L/(2\pi\hbar)$ on obtient :

$$I_j^+ = \frac{e^2 g_s g_b}{h} M_j V_j \quad \text{Eq 1.24}$$

Cependant, ce courant ne représente pas le courant net passant dans le contact. En effet, dans un dispositif à N contacts, chaque contact j émet vers le dispositif un courant I_j^+ . En fonction

de la probabilité t_{ij} de transmettre un électron du contact j vers le contact i , le courant net traversant le contact j s'écrit :

$$I_j = I_j^+ - \sum_{i \neq j} I_i^+ t_{ji} = \frac{e^2 g_s g_b}{h} \left[\sum_{i \neq j} M_j V_j t_{ij} - \sum_{i \neq j} M_i V_i t_{ji} \right] \quad \text{Eq 1.25}$$

Soit $T_{ij} = t_{ij} M_j$, le coefficient de transmission global des M_j modes. Afin qu'il n'y ait pas de courant en cas d'égalité des potentiels, il est nécessaire que la relation $\sum_{i \neq j} T_{ij} = \sum_{i \neq j} T_{ji}$ soit vérifiée. Ainsi est obtenue la relation de Landauer-Büttiker, permettant de relier les potentiels des contacts aux intensités nettes y circulant au travers de coefficients pouvant être apparentés à une matrice des conductances. Le facteur $g_s e^2/h$ est le quantum de conductance et vaut $G_0 = 7,75 \times 10^{-5} S$.

$$I_j = \frac{e^2 g_s g_b}{h} \left[\sum_{i \neq j} T_{ji} V_j - \sum_{i \neq j} T_{ji} V_i \right] \quad \text{Eq 1.26}$$

b. Le modèle de Beenakker

En 1989, alors que des comportements atypiques ont été observés sous champ magnétique à très basse température dans des gaz électroniques bidimensionnels issus d'hétérojonctions épitaxiées, Beenakker proposa un modèle semi-classique reposant sur la formule Eq 1.26 afin d'en comprendre l'origine [25]. Parmi ces effets, il est possible de citer la suppression [31,32], voire le changement de signe de l'effet Hall à bas champ [33], l'apparition d'un plateau de résistance transverse ne partageant pas les caractéristiques des plateaux d'effet Hall quantique appelé « dernier plateau de Hall » [31–33] et la diminution de la résistance longitudinale à bas champ [34]. L'idée de Beenakker a été de calculer les coefficients de transmission T_{ji} par un calcul purement classique où les électrons assimilés à des particules ponctuelles suivent des trajectoires balistiques régies uniquement par la partie magnétique de la force de Lorentz (Eq 1.1) et les forces électrostatiques de confinement électronique dans le matériau. L'effet de ces dernières est alors simplement modélisé par des réflexions spéculaires sur les bords du dispositif. Loin des bords cependant, la force de Coulomb sera prise comme nulle puisque dans le régime balistique il n'y a de chutes des potentiels qu'au niveau des contacts (Figure 1.4(b)), le potentiel électrostatique étant défini comme la moyenne des potentiels électrochimiques. Dans une croix possédant une symétrie d'ordre quatre et sous champ uniforme, le tenseur de conductance peut alors s'écrire :

$$\begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \\ I_4 \end{pmatrix} = \frac{g_s g_v e^2}{h} \begin{pmatrix} T_D + T_O + T_G & -T_D & -T_O & -T_G \\ -T_G & T_D + T_O + T_G & -T_D & -T_O \\ -T_O & -T_G & T_D + T_O + T_G & -T_{3 \leftarrow 4} \\ -T_D & -T_O & -T_G & T_D + T_O + T_G \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.27}$$

Avec T_D , T_G et T_O étant respectivement les coefficients de transmission d'un contact vers celui à sa droite, celui à sa gauche et celui à son opposé. Ce système d'équations est sous-contraint du fait de la conservation du courant, rendant redondante l'une des lignes de la matrice. Pour régler ce problème, fixons V_3 comme l'origine des tensions (Figure 1.5 encart). Il devient alors

Chapitre 1 Etat de l'art

possible de retirer la troisième ligne ainsi que la troisième colonne de la matrice (Eq 1.27) afin d'obtenir une matrice inversible et ainsi exprimer les potentiels électriques en fonction des courants au travers de la matrice de résistance :

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_4 \end{pmatrix} = \frac{h}{g_s g_v e^2} \frac{1}{T_D^2 + 2T_D T_O + 2T_O^2 + 2T_O T_G + T_G^2} \times \begin{pmatrix} T_D + 2T_O + T_G & \frac{T_D^2 + T_O^2 + T_G^2 + T_D T_G + 2T_D T_O + 2T_G T_O}{T_D + T_G} & \frac{T_O + T_G}{T_D + T_G} \\ T_O + T_G & \frac{T_D^2 + T_O^2 + T_G^2 + T_D T_G + 2T_D T_O + 2T_G T_O}{T_D + T_G} & \frac{T_G^2 + T_O^2 + T_D T_O + T_O T_G}{T_D + T_G} \\ T_D + T_O & \frac{T_D^2 + T_O^2 + T_D T_O + T_O T_G}{T_D + T_G} & \frac{T_D^2 + T_O^2 + T_G^2 + T_D T_G + 2T_D T_O + 2T_G T_O}{T_D + T_G} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_4 \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.28}$$

De cette longue expression, il est possible de définir la résistance de Hall (Figure 1.5(a,b)) comme :

$$R_H = \frac{V_4 - V_2}{I_1} = \frac{h}{g_s g_v e^2} \frac{T_D - T_G}{T_D^2 + 2T_D T_O + 2T_O^2 + 2T_O T_G + T_G^2} \quad \text{Eq 1.29}$$

Cette expression met en évidence le fait qu'un déséquilibre entre les coefficients de transmission T_D et T_G induit par à un champ magnétique notamment mène à l'apparition d'une résistance de Hall non nulle. De la même façon, la résistance longitudinale est définie comme :

$$R_L = \frac{V_1 - V_3}{I_1} = \frac{h}{g_s g_v e^2} \frac{T_D + 2T_O + T_G}{T_D^2 + 2T_D T_O + 2T_O^2 + 2T_O T_G + T_G^2} \quad \text{Eq 1.30}$$

Son expression ainsi développée montre que sa valeur est toujours positive. En l'absence de champ, l'égalité $T_D = T_G$ est vérifiée menant à l'expression :

$$R_L(B = 0) = \frac{h}{g_s g_v e^2} \frac{1}{T_O + T_D} \quad \text{Eq 1.31}$$

Enfin, la résistance dite coudée notée R_B (l'indice faisant référence au mot anglais « bend » pour « coudée »), parfois utilisée comme moyen de caractérisation [35,36] et dont le câblage correspondant est représenté dans l'encart de la Figure 1.5(d) s'exprime comme :

$$R_B = \frac{V_1 - V_2}{I_4} = \frac{h}{g_s g_v e^2} \frac{T_O + T_G - \frac{T_G^2 + T_O^2 + T_D T_O + T_O T_G}{T_D + T_G}}{T_D^2 + 2T_D T_O + 2T_O^2 + 2T_O T_G + T_G^2} \quad \text{Eq 1.32}$$

Qui, en l'absence de champ magnétique ($T_D = T_G$) devient :

$$R_B(B = 0) = \frac{h}{g_s g_v e^2} \frac{1 - \frac{T_O}{T_D}}{4(T_O + T_D)} \quad \text{Eq 1.33}$$

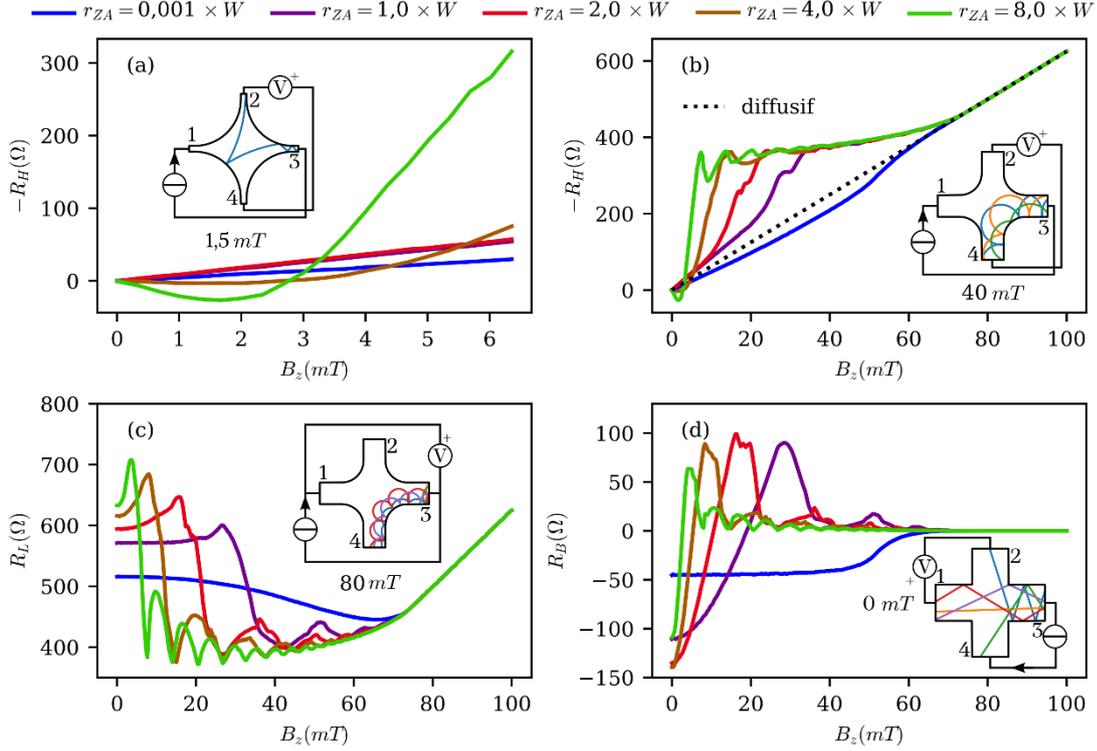


Figure 1.5 : Principales signatures de l'effet Hall balistique en fonction du champ magnétique, simulées en suivant le modèle de Beenakker pour différents rayons de courbure dans des croix de Hall. Les encarts présentent le câblage de la croix de Hall permettant d'obtenir ces mesures dans le cas d'un courant d'électrons. Dans ces simulations, les orbites cyclotron suivent le sens direct. Calculs réalisés pour une croix de $1\ \mu\text{m}$, possédant un dopage $n = 10^{15}\ \text{m}^{-2}$ ainsi qu'une dégénérescence totale de $g_s g_b = 4$. (a) Détail de la suppression voire du changement de signe de l'effet Hall à bas champ. (b) Dernier plateau de Hall. (c) Décroissance de la magnétorésistance à faible champ. (d) Résistance coudée.

Ainsi l'élégance du modèle de Beenakker est de pouvoir calculer classiquement la résistance de Hall, la résistance longitudinale et la résistance coudée et ainsi montrer que les effets propres au régime balistique peuvent être expliqués par des effets géométriques. En particulier, la majeure partie des caractéristiques dépend du rayon de courbure de la structure au niveau de la zone centrale de la croix noté r_{ZA} (Figure 1.5(a) encart). La suppression voire le changement de signe de l'effet Hall peut en effet être expliqué ainsi. Selon la Figure 1.5(a), il apparaît qu'à faible champ, lorsque la croix est parfaitement anguleuse ($r_{ZA} = 0,001 \times W$), les électrons originaires du contact 3 ont tendance à être défléchis par le champ magnétique vers le contact 4, comme le prédit le régime diffusif. En termes de coefficients de transmission, cela se traduit par $T_G > T_D$. Cependant, en augmentant r_{ZA} ($r_{ZA} = 8 \times W$) comme présenté dans l'encart Figure 1.5(a), les grandes orbites cyclotron ont tendance à générer des réflexions sur l'arc entre les contacts 1 et 4, déviant ainsi les électrons vers le contact 2. Dans ces conditions de fort rayon de courbure et large orbite cyclotron, de façon contre-intuitive, la relation entre les coefficients s'inverse telle que $T_G < T_D$. Il en découle une résistance de Hall positive à bas champ (Figure 1.5(a) courbe verte). Pour des croix à rayons de courbure plus faibles ($r_{ZA} = 4 \times W$), une compétition a lieu entre la tendance naturelle qu'ont les électrons à aller directement vers le contact 4 et ce chemin impliquant une réflexion sur l'arc entre les contacts 1 et 4. Dans ce cas représenté par la courbe brune Figure 1.5(a), $T_G \approx T_D$, ce qui se traduit par une résistance de Hall nulle. A plus fort champ magnétique ($B > 80\ \text{mT}$ dans le cas de la Figure 1.5(c) encart), plusieurs effets méritent que l'on s'y attarde. Dans ces conditions, les électrons sont « guidés »

Chapitre 1 Etat de l'art

depuis le contact 3 vers le contact 4. En effet, la Figure 1.5(b) montre qu'au-delà d'un certain seuil en champ magnétique et indépendamment de la géométrie, la courbe de la résistance de Hall suit le comportement prédit par le régime diffusif. Là, d'après l'encart Figure 1.5(c), $T_O = T_D = 0$. Cependant, tous les électrons partant du contact 3 ne sont pas nécessairement guidés vers le contact 4, certains sont réabsorbés par le contact 3, et de ce fait T_G n'est plus égale au nombre total de mode et décroît au fur et à mesure que le champ magnétique augmente. Dans le cas d'une croix parfaitement anguleuse, ce guidage intervient lorsque d , le diamètre de l'orbite cyclotron, est plus petit que W , la largeur d'un contact.

$$d = 2r_c = 2 \frac{\hbar}{qB} \sqrt{\frac{4\pi n}{g_s g_b}} \quad \text{Eq 1.34}$$

Dans la Figure 1.5(b,c) cela intervient pour $B > 74 \text{ mT}$. Cependant, en fonction de la géométrie, ce phénomène de guidage peut intervenir de façon plus précoce comme représenté dans l'encart de la Figure 1.5(b) où les électrons sont guidés depuis le contact 3 vers le contact 4 malgré un diamètre de l'orbite cyclotron supérieur à W . Ce guidage est favorisé par des géométries de croix à grands rayons de courbure r_{ZA} . Lorsque ce phénomène intervient dans des croix très arrondies et à bas champ, les coefficients de transmission sont tels que $T_O = T_D = 0$ et $T_G \approx M$ car la réabsorption est favorisée seulement à fort champ. Même lorsque le phénomène de guidage n'est pas complet (Figure 1.5(c) courbe bleue), l'effet du champ magnétique favorise l'absorption des porteurs par le contact adjacent, et de ce fait limite les rétrodiffusions vers le contact émetteur même indirectes. Cela explique la diminution de la résistance longitudinale observée Figure 1.5(c). Cette diminution de R_L est accompagnée d'une signature toute particulière sur l'effet Hall. Un plateau d'origine purement géométrique (contrairement aux plateaux liés à l'effet Hall quantique) se forme et le champ initiant cette « anomalie » correspond au début de la décroissance de la résistance longitudinale. Ces phénomènes sont complètement liés. Dans ces conditions, R_H correspond en amplitude à la résistance d'un contact soit :

$$-R_H = R_c = \frac{1}{M \frac{g_s g_b e^2}{h}} \quad \text{Eq 1.35}$$

Comme évoqué plus haut, ce plateau prend fin lorsque le diamètre de l'orbite cyclotron devient inférieur à la largeur du contact favorisant ainsi la réabsorption. Enfin, la Figure 1.5(d) représente l'évolution de la résistance coudée en fonction du champ magnétique. La majeure partie du temps, c'est son signe à champ nul qui est observé. En effet, lorsque celui-ci est négatif, c'est une signature claire que le dispositif est balistique. Dans le cas d'un régime diffusif, le potentiel électrique se distribue de proche en proche si bien que les contacts flottants ont tendance à être portés à un potentiel proche de ceux adjacents imposés. Ainsi, en l'absence de champ magnétique, le potentiel du contact 1 sera proche de celui du contact 4 tandis que le potentiel du contact 2 sera proche de celui du contact 3. Les travaux de van der Pauw [37] établissent d'ailleurs qu'en régime diffusif, cette résistance en l'absence de champ magnétique vaut $R_B = \ln(2)/(\pi\sigma)$ avec σ la conductivité isotrope du matériau. De ce fait, en régime diffusif, la résistance coudée attendue est positive. En régime balistique cependant, ce sont les trajectoires les plus directes qui déterminent à quels potentiels seront portés les contacts

flottants. En l'occurrence, en l'absence de champ magnétique, les trajectoires sont rectilignes et ce sont les contacts opposés qui sont les plus susceptibles d'accueillir les électrons portés à des potentiels connus. Ainsi, $T_O > T_G$ et en particulier $T_{24} > T_{14}$ et $T_{13} > T_{23}$ (Figure 1.5(d)). Il en résulte que le contact 1 sera porté à un potentiel proche de celui du contact 3 et que le contact 2 sera porté à un potentiel proche de celui du contact 4. En suivant l'équation Eq 1.33, la résistance coudée résultante est donc négative dans le cas d'un dispositif en régime balistique.

Ce modèle tout à fait surprenant par sa simplicité permet donc de reproduire et d'expliquer bon nombre de phénomènes observés dans des structures balistiques. Cependant, dans les conditions où ce modèle est appliqué (système de taille réduite, basse température), des effets quantiques sont présents et ne sont pas pris en compte par ce modèle semi-classique. Des études ont été menées pour tenter de connaître les limites de cette modélisation, à l'image de l'article de Baranger [26] ou bien celui de Roukes [38]. Globalement, les conclusions présentées sont que, même si des calculs quantiques prédisent des effets plus singuliers dans l'évaluation des coefficients de transmission, le calcul de Beenakker reproduit assez fidèlement les tendances observées expérimentalement.

1.1.1.4 Caractéristiques importantes

L'effet Hall est couramment mis à profit dans la réalisation de capteurs de champs magnétiques. Cette technologie compte d'ailleurs parmi les plus utilisées dans l'industrie ou l'électronique grand public. Ce succès est dû en partie à la relativement faible complexité de fabrication, ainsi qu'aux performances que cette technologie propose. Dans la suite, seront explicitées les principales caractéristiques qui, dépendant de l'application recherchée, sont souhaitables de connaître sur ce type de dispositif.

a. Sensibilité

La sensibilité d'un capteur est définie comme la variation de la grandeur de sortie sur celle d'entrée. Formellement, pour un capteur à effet Hall cela s'écrit :

$$S_A = \frac{\partial V_H}{\partial B} \quad \text{Eq 1.36}$$

Où B est le champ devant être mesuré et V_H , la tension de Hall délivrée par le capteur. Il est souhaitable d'augmenter autant que possible cette valeur afin que la lecture de la tension de sortie soit la plus aisée possible. Toutefois la sensibilité S_A ainsi définie ne rend pas compte des moyens mis en œuvre pour obtenir un tel signal. En effet, en augmentant la polarisation du capteur, S_A augmentera également, mais le capteur consommera davantage. S_A est ainsi qualifiée d'absolue. D'autres sensibilités dites relatives sont alors définies. S_I par exemple est la sensibilité normalisée par rapport au courant. Dans le cadre du régime diffusif avec un seul type de porteur, à partir de Eq 1.14, S_I suit l'expression :

$$S_I = \frac{1}{I} \frac{\partial V_H}{\partial B} = \frac{-1}{ene_p} \quad \text{Eq 1.37}$$

Il est ici possible de reconnaître le coefficient de Hall discuté par Richardson [29]. Ainsi, dans le cadre d'un capteur polarisé en courant, l'augmentation des performances est réalisée en affinant le dispositif et en réduisant le nombre de porteurs. Il est à noter que, mis à part dans

Chapitre 1 Etat de l'art

le cas de l'utilisation d'une géométrie non adaptée à l'effet Hall (voir 1.1.1.2a), les autres dimensions du capteur n'apparaissent pas. Cette définition de la sensibilité normalisée en courant est celle la plus souvent rapportée. Cependant, en pratique, en se plaçant dans un régime de fonctionnement linéaire ou quasi-linéaire, S_I est très souvent calculée comme $S_I = V_H/(IB)$. De la même façon, il est possible de définir S_V comme la sensibilité normalisée en tension. Toujours dans le cadre diffusif, son expression est :

$$S_V = \frac{1}{V} \frac{\partial V_H}{\partial B} = \frac{W\mu}{L} \quad \text{Eq 1.38}$$

Ici, pour augmenter le signal, c'est la mobilité des porteurs qu'il faut maximiser. Il est aussi possible d'augmenter le rapport W/L , tout en sachant que l'expression Eq 1.38 ne sera plus valable lorsque $W \geq L$. Il faut donc trouver un compromis entre le rapport W/L et le facteur géométrique s'éloignant de la valeur unitaire lorsque le rapport W/L devient trop grand. Finalement, pour ne pas tomber dans les cas extrêmes où des isolants ayant un faible dopage seraient polarisés en courant, impliquant ainsi d'importantes tensions, il est intéressant de définir $S_{\sqrt{P}}$, la sensibilité normalisée par rapport à la puissance. Cette dernière quantité est la plus appropriée pour comparer les performances des capteurs pour une consommation en énergie donnée. En considérant le modèle à un porteur, elle est définie comme suit :

$$S_{\sqrt{P}} = \sqrt{\frac{W\mu}{Le n_e \mu_p}} \quad \text{Eq 1.39}$$

Ici, tous les paramètres géométriques interviennent et il devient souhaitable d'utiliser des matériaux offrant à la fois une grande mobilité ainsi qu'une faible densité de porteurs. En pratique, c'est tout de même la sensibilité normalisée en courant qui est la plus utilisée, en particulier pour comparer différentes technologies de capteurs. La sensibilité ne doit cependant pas être confondue avec le champ magnétique minimum détectable.

b. Limite de détection

Comme évoqué plus haut, la limite de détection est une grandeur différente de la sensibilité. Comme son nom l'indique, il s'agit de la plus petite grandeur mesurable par le capteur. Ici, il s'agit du champ magnétique. Pour déterminer cette limite de détection il est coutume de définir la résolution en champ magnétique Q_M exprimée en $T.Hz^{-1/2}$. Cette valeur est calculée en comparant la sensibilité absolue à la densité spectrale de puissance du bruit P_{bruit} (exprimé $V^2.Hz^{-1}$) :

$$Q_M = \frac{\sqrt{P_{bruit}}}{S_A} \quad \text{Eq 1.40}$$

Ainsi la limite de détection du capteur dépend de la bande passante de la mesure, notée Δf , et s'écrit simplement :

$$B_{min} = Q_M \sqrt{\Delta f} \quad \text{Eq 1.41}$$

Dans les dispositifs à effet Hall, la principale source de bruit est celui en $1/f$ [13,19,39,40]. Comme son nom l'indique, ce type de bruit est plus particulièrement présent aux basses fréquences. Son origine provient des fluctuations dans la conductivité du dispositif induite, par exemple, par des défauts mobiles ou des charges qui sont alternativement captées ou relarguées par le dispositif. La loi empirique de Hooge donne la densité spectrale de bruit en $1/f$ notée $P_{1/f}$ en fonction de la fréquence f et des paramètres du capteur comme le nombre de charges participant à la conduction ne_pS , mais également de la tension de polarisation V_{xx} . Le paramètre α_H est adimensionnel et est nommé le coefficient de Hooge. D'après cette loi, $P_{1/f}$ s'écrit :

$$P_{1/f} = \frac{\alpha_H V_{xx}^2}{f n e_p S} = \frac{\alpha_H R_{xx}^2 I_d^2}{f n e_p S} = \frac{A_{1/f}}{f} \quad \text{Eq 1.42}$$

Ainsi pour minimiser ce bruit, il est souhaitable d'avoir de grands capteurs, peu résistifs, opérés à haute fréquence. Cependant, il est aussi souhaitable d'augmenter la concentration de porteurs, de réduire la polarisation qu'elle soit en tension ou en courant et d'augmenter l'épaisseur du matériau ce qui va à l'encontre de la maximisation de la sensibilité absolue. Un compromis doit donc être trouvé. Il est important de noter que d'autres sources de bruit peuvent aussi jouer un rôle non négligeable selon la qualité du dispositif et la fréquence d'opération. Il est par exemple possible d'observer du bruit en créneaux à basse fréquence dans les dispositifs présentant peu de défauts [13]. A haute fréquence, au-delà d'une fréquence f_c , le bruit blanc [1,41] sera le seul facteur limitant. Pour un élément résistif, son expression devient :

$$P_{blanc} = 4k_B T R_{xx} = \frac{4k_B T L}{e n \mu W e_p} \quad \text{Eq 1.43}$$

La fréquence f_c est alors définie ainsi $f_c = A_{1/f}/P_{blanc}$. Là encore, un dispositif avec une grande mobilité est souhaité. Pour ce qui est des autres paramètres, leur action peut être contre-productive du fait de leur impact sur la sensibilité.

c. Taille du capteur

En termes de tailles, il existe une grande variété de capteurs à effet Hall. En effet, ceux-ci peuvent être millimétriques [42] ou au contraire mesurer quelques dizaines de nanomètres, comme dans le cas des capteurs en bismuth [7]. Cependant, bien que toutes ces tailles soient accessibles, une importante diminution des performances est observée pour les petites dimensions. En effet, comme évoqué précédemment, les petites surfaces maximisent le bruit à basse fréquence, limitant ainsi la résolution. De plus, tous les matériaux ne sont pas en mesure de subir une telle diminution au niveau des dimensions. C'est notamment le cas des hétérostructures épitaxiées où aucun capteur plus petit que 100 nm n'a été rapporté [40]. Les applications nécessitant une telle miniaturisation sont celles visant à caractériser des champs magnétiques inhomogènes. En effet, de telles variations ne peuvent être saisies que si la zone active du capteur est plus petite que la taille typique des inhomogénéités. Pour le cas d'une croix de Hall type croix grecque, ce qui est appelé zone active correspond au carré central de la croix.

d. L'altitude libre minimum.

Un dernier point qu'il est important d'adresser est l'altitude minimale disponible au-dessus du capteur. Cette donnée est essentiellement intéressante pour une utilisation en magnétométrie où le champ magnétique est non uniforme et fortement localisé (voir paragraphes 1.1.2.5 et 1.1.2.6). Idéalement, cette distance doit être adaptée à la fois à la taille de l'objet, mais également à la taille du capteur. En effet, pour de petits objets générant peu de champ, réduire la distance permet d'augmenter le champ magnétique vu par le capteur. Cependant, réduire la distance localise d'autant plus le champ dans le plan du dispositif. Pour une mesure précise, un compromis est alors à trouver entre l'altitude de l'objet et la taille du capteur. Pour les dispositifs performants à base de gaz bidimensionnels d'électrons, cette distance est généralement limitée à des valeurs supérieures à 50 nm voire 100 nm pour permettre la passivation de l'hétérojonction [35,43,44].

1.1.2 Applications des capteurs à effet Hall

Bien que la découverte de l'effet Hall date d'il y a plus de 140 ans, la recherche et l'industrie continuent à innover et à publier sur cet effet et ses applications. En effet, d'après une revue datant de 2020 et se basant sur les données de Web of Science, le nombre d'articles publiées chaque année à ce sujet ne cesse de croître [2]. Selon cette même étude, les prévisions sur le marché des capteurs de champ magnétique attendent une augmentation du poids de celui-ci dans les années à venir pour atteindre 7,36 milliards de dollars américains en 2026. Afin d'être plus spécifique sur les applications de tels dispositifs, cette partie présentera quelques-uns des secteurs utilisant cette technologie.

1.1.2.1 Mesure quantitative de champ magnétique

La première application qui peut sembler évidente est l'utilisation d'un capteur à effet Hall pour quantifier les champs magnétiques ambiants. Ainsi, c'est par ce biais que peuvent être calibrés les électroaimants. De plus, par une mesure quantitative de champ magnétique, il est possible de mesurer le courant circulant dans un fil. En effet celui-ci génère un champ magnétique tournant autour de l'axe du fil et dont l'amplitude est proportionnelle à l'intensité. Ce champ magnétique peut alors être détecté par un capteur à effet Hall, intégré dans une pince dite « de Hall » [3]. Enfin, de façon plus rare, car nécessitant une meilleure résolution en champ magnétique, il est tout de même possible de mesurer le champ magnétique terrestre à l'aide de capteurs à effet Hall [5]. Ce faisant, avec plusieurs éléments de ce type, une boussole électronique facilement intégrable et produite à bas coût peut être réalisée.

1.1.2.2 Mesure de position

L'un des domaines où les capteurs à effet Hall sont particulièrement présents et utilisés est le secteur des capteurs de position. En effet, de nombreux exemples notamment liés aux secteurs de l'industrie et du transport utilisent ce genre de dispositifs [1–3]. Parmi la riche variété d'exemples, l'un des plus représentatifs est la détection de dents d'engrenages. Lorsque celles-ci sont réalisées dans un matériau à susceptibilité magnétique non-négligeable, il est possible de mesurer la distance entre la pièce mécanique mobile et le capteur qui lui est fixe. En effet, en positionnant une source de champ magnétique, tel un aimant permanent derrière le capteur de Hall, le flux magnétique traversant ce dernier va dépendre de la susceptibilité magnétique de l'environnement. Or, le passage d'une dent d'engrenage devant le capteur augmentera le champ lu par le dispositif et sera converti en tension électrique. A partir de ce concept permettant de détecter le passage d'une dent d'engrenage, il devient possible de réaliser des

capteurs de proximité ou des capteurs de fréquence de rotation. Pour ce dernier exemple, le signal ainsi acquis peut être converti en vitesse linéaire dans le cadre d'un véhicule roulant par exemple ou bien en position angulaire pour des bras robotisés par exemple.

1.1.2.3 Mesure locale de susceptibilité magnétique

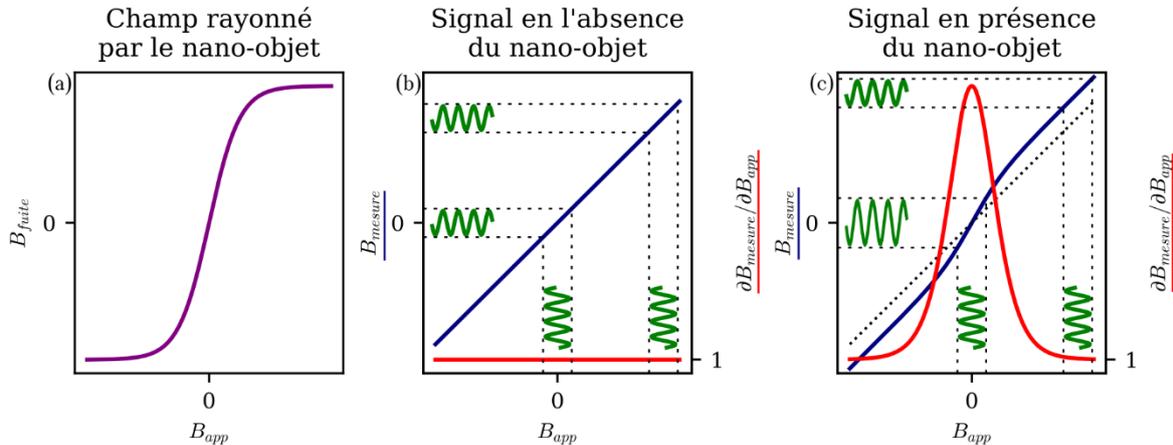


Figure 1.6 : Schématisation d'une mesure de susceptibilité magnétique. (a) Champ de fuite du nano-objet en fonction du champ appliqué. (b) Mesure via détection synchrone sans nano-objet. (c) Mesure via détection synchrone avec nano-objet.

Dans la littérature, un certain nombre d'équipes de recherche ont démontré la capacité des capteurs à effet Hall à réaliser des mesures locales de susceptibilité magnétique. Ces mesures effectuées sur des micro voire nano-objets paramagnétiques ou composés d'une multitude de sous composants super-paramagnétiques permettent de détecter [9,44–47] voire de caractériser [46,48] ces nano-objets. Les échantillons à mesurer ne génèrent pas de champ magnétique rémanent (Figure 1.6(a)). C'est par la mesure du champ magnétique généré par l'objet en réponse au champ magnétique extérieur que s'effectue la caractérisation. Cela est réalisé via détection synchrone en appliquant un champ magnétique continu B_{DC} modulé par un faible champ magnétique alternatif B_{AC} . La somme de ces deux composantes représente le champ appliqué B_{app} . A chaque champ B_{app} est associé un champ magnétique mesuré $B_{mesuré}$. Pour chaque champ B_{DC} appliqué, est mesurée par détection synchrone la variation de $B_{mesuré}$ vis-à-vis du champ B_{AC} . De cette mesure est alors extraite la susceptibilité magnétique de l'objet, soit la relation entre son aimantation et le champ B_{DC} appliqué (Figure 1.6(c)).

1.1.2.4 Mesure biochimique

L'un des modes de détection de marqueurs biochimiques actuellement envisagé et intensément étudié s'appuie sur des mesures magnétiques et nécessite donc des magnétomètres performants. En effet, le système de détection envisagé est le suivant. Tout d'abord, des micro objets magnétiques ($< 3 \mu m$) sont fonctionnalisés et placés en solution afin de s'accrocher de façon sélective aux espèces à détecter. Celles-ci peuvent être des protéines, des acides nucléiques, des cellules voire des micro-organismes. Ensuite cette solution est mise en contact avec des capteurs magnétiques également fonctionnalisés. En cas de présence de l'analyte, les objets magnétiques seront immobilisés sur les capteurs du fait de leur fonctionnalisation, menant ainsi à l'apparition d'un signal électrique. Au contraire, en cas d'absence de l'analyte, les micro-objets ne pourront s'accrocher aux capteurs et seront lavés, générant ainsi un signal nul [4]. La majeure partie du temps, les objets magnétiques n'ont cependant pas d'aimantation

spontanée, ce qui peut compliquer la détection. Cependant, par une mesure de susceptibilité magnétique, la présence ainsi que l'absence du micro-objet et donc de l'analyte peuvent être testées (Figure 1.6(b,c)). La littérature scientifique propose de nombreuses preuves de concepts de ce type de détection où le capteur de champ magnétique utilisé est un capteur à effet Hall [9,44–48]. En effet, les conditions de température ainsi que de champ appliqué couplées à la petite taille des objets à détecter rend l'utilisation de cette famille de capteurs tout à fait adaptée.

1.1.2.5 Mesure locale d'aimantation

Une application moins industrielle et plus fondamentale des capteurs à effet Hall est la réalisation de microscopes à sonde de Hall. Ce type de microscope, analogue au microscope à force magnétique (MFM), fait partie de la famille des microscopes à sonde locale mesurant en tous points de l'image les propriétés locales de l'échantillon au niveau de sa surface. Cependant, contrairement au MFM où le signal mesuré est la force magnétique subie par une pointe en matériau ferromagnétique dur, dans le cadre de la sonde de Hall, le champ magnétique de l'échantillon est directement mesuré et ce de façon quantitative. Un autre avantage de ce type de mesure est le caractère non invasif de la sonde. En effet, même si le courant traversant le capteur génère un champ magnétique, celui-ci est bien plus faible que celui de la pointe en matériau ferromagnétique dur qui peut modifier la configuration magnétique de surface. La résolution de ce dispositif dépend essentiellement de la taille du capteur de Hall utilisé et de l'utilisation souhaitée. Pour des applications en géologie, une résolution de $200\ \mu\text{m}$ peut être suffisante [49] tandis que pour résoudre des domaines d'aimantation dans des matériaux ferromagnétiques, des tailles inférieures sont utilisées atteignant $50\ \text{nm}$ pour les plus petites [7,50].

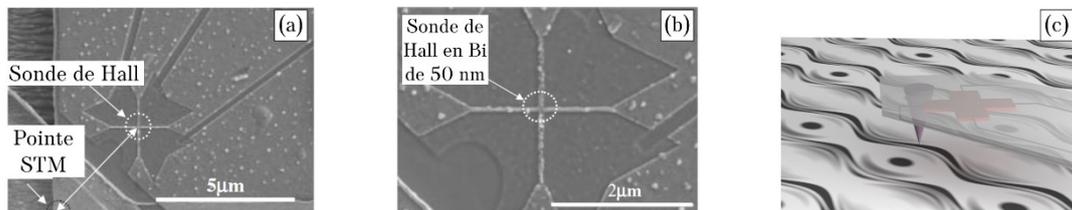


Figure 1.7 : Microscopie à effet Hall. (a-b) Images de sondes de Hall en bismuth de 50 nm. Adaptées de [7]. (c) Représentation d'une sonde de Hall scannant la surface d'un échantillon magnétique.

L'équivalent industriel de ce type d'application est la lecture de domaines magnétiques des supports de stockage d'information. Face à l'augmentation de la densité spatiale d'information, la taille des têtes de lectures doit également suivre. De plus, pour maintenir une bonne résolution spatiale, il faut non seulement une petite surface active, mais également une faible altitude libre minimum [51].

1.1.2.6 Magnétométrie sur nano-objet

Finalement, une application fondamentale ayant motivé ce travail de thèse est l'utilisation de capteurs à effet Hall afin de caractériser des propriétés magnétiques de nano-objets. En effet la caractérisation locale de nano-objets uniques représente une opportunité de comprendre et de quantifier les interactions mises en œuvre. C'est notamment le cas des objets magnétiques où l'étude du cycle d'hystérésis peut apporter des informations importantes sur les anisotropies magnétocristallines ainsi que sur les processus de nucléation de domaines [52]. Ces études, bien

que fondamentales présentent un intérêt de premier ordre, notamment dans le domaine du stockage d'information, où la taille limite des grains contenant l'information peut être directement mesurée [53]. En effet, lorsque les grains deviennent trop petits, leur état magnétique peut évoluer dans le temps sous l'effet de la température. Bien que d'autres types de capteurs de champs magnétiques puissent être utilisés pour réaliser ces mesures, les capteurs à effet Hall comptent parmi les technologies disponibles. Parmi leurs atouts, leur caractère non-invasif est particulièrement intéressant. De plus, ils peuvent être utilisés sous fort champ sans restriction particulière de température, contrairement à la technologie SQUID (acronyme anglais pour dispositif supraconducteur à interférence quantique).

L'équipe de A.K. Geim a beaucoup contribué à la réalisation de telles mesures, en utilisant des capteurs à effet Hall de grande qualité, opérant à basse température en régime balistique. Ainsi en 1997, cette équipe a analysé des disques d'aluminium supraconducteurs (à $0,4 K$) et des disques de nickel d'environ $100 nm$ de diamètre [43]. Le capteur utilisé est issu d'une hétérostructure épitaxiée de GaAs/GaAlAs dont le canal est de $1 \mu m$ et permet de réaliser des mesures jusqu'à des températures de $60 K$. Quelques années plus tard en 2000, c'est une nanoparticule de fer de $20 nm$ qui est caractérisée avec le même capteur [6]. L'acquisition d'un tel cycle d'hystérésis relève de la prouesse technologique du fait de la faible taille de l'objet. Cela est néanmoins rendu possible grâce à la grande qualité du capteur arborant à $0,3 K$ une mobilité exceptionnelle de $30 m^2.V^{-1}.s^{-1}$. La mesure repose sur le principe suivant : plusieurs croix de Hall sont placées en série afin de réaliser une barre de Hall. Sur l'une des zones actives, correspondant à la zone centrale d'une croix de Hall, est placé l'objet à mesurer tandis qu'une autre est laissée vide servant de référence. Or, d'après les travaux théoriques réalisés par Peeters [54] utilisant le modèle de Beenakker, le signal développé par un capteur balistique est directement proportionnel au champ magnétique moyen intégré sur toute la surface de la zone active. Ainsi, il devient possible de mesurer le cycle d'hystérésis d'un nano-objet en fonction du champ magnétique appliqué, la contribution du champ appliqué étant alors soustraite grâce à la croix servant de référence (illustré Figure 1.8). Plus récemment, en 2019, Kim et son équipe menée par A.K. Geim ont réalisé pour la première fois avec des capteurs à effet Hall en graphène, la caractérisation de matériaux de van der Waals magnétiques [55]. Le capteur utilisé est réalisé à partir d'une hétérostructure de van der Waals nitrure de bore hexagonal/graphène/nitrure de bore hexagonal et a permis de mesurer les propriétés du $CrBr_3$ ainsi que du $Cr_2Ge_2Te_6$ et ce pour différentes épaisseurs des matériaux. De ces mesures, ont été extraites la dépendance de la température de Curie en fonction du nombre de couches, ainsi qu'une meilleure compréhension des processus de nucléation de domaine. Dans cette étude, le champ magnétique de fuite est globalement uniforme, ce qui facilite l'interprétation des résultats. L'un des points méritant d'être souligné est que dans cet article, plusieurs matériaux ont été mesurés avec le même capteur. En effet, ce dernier est réutilisable grâce à des méthodes de fabrication propres aux matériaux de van der Waals et ce, sans dégradation de ses propriétés.

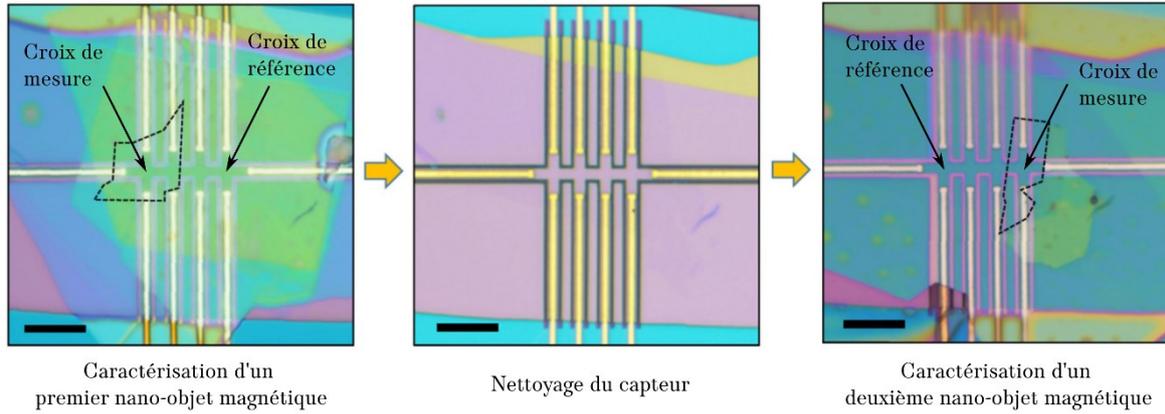


Figure 1.8 : Capteur à effet Hall issu d'une hétérostructure de van der Waals utilisé pour caractériser différents matériaux magnétiques mis en valeur sur l'image par des pointillés. La barre d'échelle mesure 10 μm . Adaptée de [55]

1.2 Le graphène

1.2.1 Généralités

L'atome de carbone, de numéro atomique 6, possède une configuration électronique du type $1s^2 2s^2 2p^2$. Il peut être rencontré dans la nature sous plusieurs formes allotropiques, qui peuvent être classées en fonction de l'hybridation des orbitales électroniques (Figure 1.9).

sp^5	Diamant		Lonsdaléite	
sp^2	Fullerène (C_{60})	Nanotube de carbone monoparoi (armchair)	Graphène	
sp^2 composé	Oignon de carbone (C_{20} dans C_{80})	Nanotube de carbone multiparoi (zigzag)	Graphite (empilement Bernal)	

Figure 1.9 : Différentes formes cristallisées du carbone classées selon l'hybridation des atomes.

L'hybridation sp^3 impose au carbone d'être tétravalent. Les liaisons σ ainsi formées sont donc séparées les unes des autres par un angle de 109° . Avec une telle hybridation, il est possible de former des cristaux tridimensionnels comme la forme bien connue du diamant, mais également la lonsdaléite, bien plus rare pour laquelle le réseau est hexagonal et non cubique à faces centrées. L'hybridation sp^2 impose quant à elle trois liaisons σ dans le plan, séparées de 120° et une liaison π perpendiculaire à ce plan. Parmi les allotropes ainsi hybridés, se trouve le graphène, purement bidimensionnel et dernier de cette famille à avoir été isolé. Avant sa découverte, les nanotubes de carbone considérés comme unidimensionnels ont été intensivement étudiés à partir des années 1990. Enfin, avec l'hybridation sp^2 , il est également possible de réaliser des objets de dimension nulle comme les fullerènes, découverts en 1985. Il s'agit de molécules plus ou moins sphérique dont la surface fermée est définie par des atomes de carbone. L'exemple le plus visuel est le C_{60} qui, à l'image d'un ballon de football est composé de 20 hexagones et 12 pentagones réguliers. De la même façon que les fullerènes et les nanotubes de carbone peuvent s'emboîter pour former respectivement des oignons de carbone et des nanotubes de carbone multi parois, un empilement de feuillets de graphène donne naissance au graphite, matériau connu depuis fort longtemps pour la confection des mines de crayons. Dans toutes ces formes composées, les objets élémentaires sont liés entre eux par des interactions faibles de type van der Waals.

1.2.1.1 Découverte

Bien que 2004 marque un tournant pour l'histoire du graphène avec la publication de l'article référence [11] par K. Novoselov et A.K. Geim, ce dernier considère que la première observation de graphène monocouche par microscope électronique à transmission, sur des fragments d'oxyde de graphite réduits, date de 1962 [56]. Cependant, à cette époque le contraste ne permettait pas encore de différencier les monocouches des empilements plus épais. Mais en 2004, des monocouches de graphène ont non seulement été observées et caractérisées sans ambiguïté. Au-delà de cette découverte, cet article présente également une méthode de fabrication ainsi que des propriétés électroniques hors du commun justifiant ainsi que le graphène soit rattaché à cette date.

Dans leur article publié dans Science, les chercheurs ont fabriqué les premiers transistors à effet de champ en graphène à partir de fragments provenant d'un cristal de HOPG (acronyme anglais pour « Highly Ordered Pyrolytic Graphite » pouvant être traduit par « Graphite pyrolytique hautement orienté ») exfolié à l'aide d'un ruban adhésif. Les caractérisations par microscope à force atomique ont permis d'identifier des couches d'une épaisseur de l'ordre de 4 angströms, en accord avec les prédictions. Ils ont également montré un important effet de champ permettant de moduler la résistivité du matériau d'un facteur supérieur à 10 à température ambiante. Ces découvertes ont non seulement été le point de départ de nombreuses recherches sur le sujet, mais ont également permis l'émergence d'une nouvelle famille de matériaux : les matériaux bidimensionnels dits de van der Waals.

1.2.1.2 Structure cristalline

Comme évoqué précédemment, le graphène est un matériau purement bidimensionnel, son épaisseur se limitant à la taille d'un atome de carbone. L'hybridation sp^2 de ses orbitales impose trois liaisons σ dans le plan et une liaison π hors de ce plan. Les liaisons σ s'agencent de sorte à former un angle de 120° les unes avec les autres. Ainsi, naturellement, c'est une structure en nid d'abeille qui émerge de ces contraintes. Autrement dit, les atomes de carbone

s'organisent pour former des hexagones qui pavent l'espace. Le coté d'un hexagone correspond à la taille de la liaison carbone-carbone et sera notée a_{cc} et vaut $a_{cc} = 1,42 \text{ \AA}$ [57].

a. Réseau direct

D'un point de vue cristallographique, il est possible de traduire ces caractéristiques en qualifiant le graphène de cristal bidimensionnel dont les vecteurs unitaires dans le plan sont égaux et forment un angle de 60° . Ainsi, dans la classification de réseaux de Bravais, $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\|$ et $\gamma = 60^\circ$, le graphène appartient à la famille triangulaire bidimensionnel (Figure 1.10). Dans la suite, les vecteurs unitaires seront choisis tels que :

$$\vec{t}_1 = \frac{a_{cc}}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix} \qquad \vec{t}_2 = \frac{a_{cc}}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} \qquad \text{Eq 1.44}$$

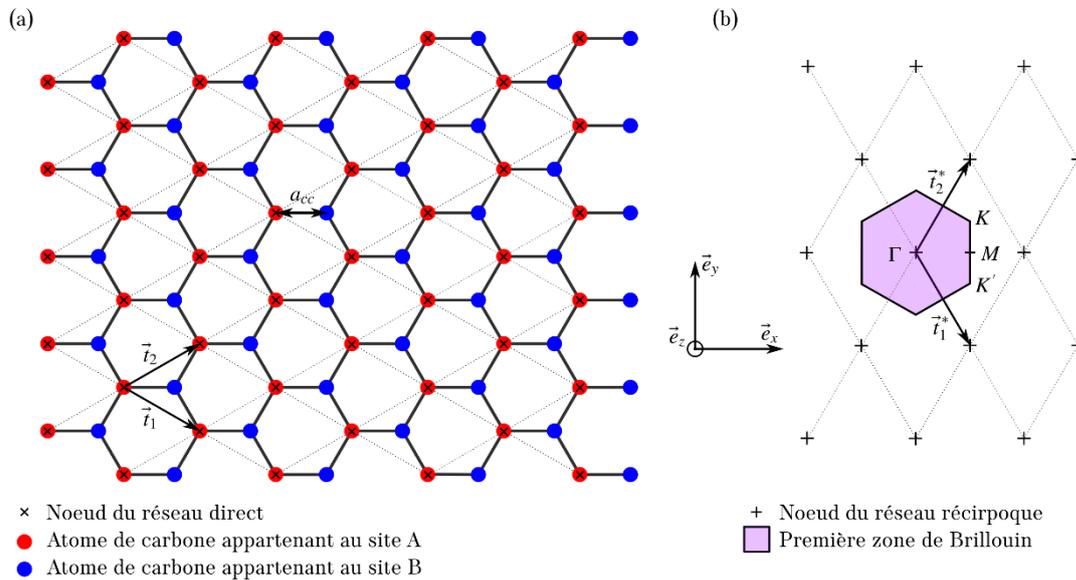


Figure 1.10 : (a) Schéma de la structure cristalline du graphène. (b) Schéma du réseau réciproque associé.

A ce réseau est attaché un motif à deux atomes. En suivant la Figure 1.10(a), les positions des atomes de la maille dénotés A et B sont :

$$\vec{g}_A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \vec{g}_B = \begin{pmatrix} a_{cc} \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \text{Eq 1.45}$$

A partir de cette monocouche, il est possible de construire des empilements liés par des forces de van der Waals nommés graphène multicouche voire graphite pour les plus épais. La distance inter-feuillets est de $0,33 \text{ nm}$. Dans la suite, c'est cette distance qui sera prise comme l'épaisseur du graphène.

b. Réseau réciproque

Aussi important que le réseau direct, l'étude du réseau réciproque est fondamentale pour appréhender les propriétés d'un cristal. Il est défini par un ensemble de noeuds dans l'espace des phases tels que des ondes planes possédant ces vecteurs d'onde ont la périodicité du réseau

direct. Autrement dit, si un réseau direct a une périodicité \vec{T} , alors le réseau réciproque correspond à l'ensemble des vecteurs \vec{K} tels que $e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{T})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$ et ce, pour tout vecteur \vec{r} . Les vecteurs unitaires de ce réseau sont définis à partir du réseau direct comme :

$$\vec{t}_1^* = \frac{2\pi}{|\vec{e}_z \cdot (\vec{t}_1 \wedge \vec{t}_2)|} \vec{t}_2 \wedge \vec{e}_z = \frac{2\pi}{a_{cc}} \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \\ -1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} \quad \vec{t}_2^* = \frac{2\pi}{|\vec{e}_z \cdot (\vec{t}_1 \wedge \vec{t}_2)|} \vec{t}_1 \wedge \vec{e}_z = \frac{2\pi}{a_{cc}} \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \\ 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.46}$$

La Figure 1.10(b) représente le réseau réciproque du graphène ainsi que sa première zone de Brillouin, maille primitive de ce réseau à laquelle il est possible de restreindre l'étude des fonctions d'ondes pour les caractériser complètement. Les points caractéristiques Γ , M , K et K' de cette zone y sont également représentés.

1.2.1.3 Structure de bande

A partir de la structure cristalline d'un matériau, il est possible de calculer sa structure de bande électronique. Wallace l'a fait pour la première fois en 1946, dans le but d'étudier théoriquement le composant unitaire du graphite [57].

a. La méthode des liaisons fortes

Dans le solide, les états électroniques peuvent être considérés comme issus de combinaisons linéaires des états des atomes constituants pris individuellement. L'état quantique des électrons est donc une somme pondérée des différentes orbitales atomiques et ce pour chaque atome du cristal. Ces orbitales sont notées $\phi_{i,\alpha}$ avec α un indice définissant le type d'orbitale atomique (s , p , d ...) et i un indice définissant l'atome i du motif. De plus, les électrons étant baignés dans un potentiel périodique, l'état quantique les décrivant doit satisfaire le théorème de Bloch. De ces deux conditions, l'état $|\Psi_\alpha\rangle$ décrivant les électrons appartenant à l'orbitale α s'écrit :

$$|\Psi_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{T}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot(\vec{T}+\vec{g}_i)} C_{i\alpha} |\phi_{i,\alpha}\rangle \quad \text{Eq 1.47}$$

Avec N le nombre de mailles considérées, \vec{k} le vecteur d'onde des électrons, \vec{T} un vecteur du réseau direct, \vec{g}_i la position de l'atome noté i dans la maille et $C_{i\alpha}$, un coefficient représentant l'amplitude de contribution de l'orbitale $|\phi_{i,\alpha}\rangle$ associée. Dans le cas du graphène, seuls deux atomes par maille sont présents et sont représentés dans la Figure 1.10(a). De plus, dans le cas du graphène monocouche, un calcul ne considérant que les orbitales p_z mène à une bonne description des propriétés. Ainsi, dans ce cadre, l'équation Eq 1.47 s'écrit :

$$|\Psi_{p_z}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{T}+\vec{g}_A)} C_{A,p_z} |\phi_{A,p_z}\rangle + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{T}+\vec{g}_B)} C_{B,p_z} |\phi_{B,p_z}\rangle \quad \text{Eq 1.48}$$

Chapitre 1 Etat de l'art

Qui peut également s'écrire dans une base considérant les états $|\Psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{T} + \vec{g}_A)} |\phi_{A,p_z}\rangle$ et $|\Psi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{T} + \vec{g}_B)} |\phi_{B,p_z}\rangle$ correspondant respectivement à l'appartenance au sous-réseau A et au sous-réseau B (Figure 1.10(a)) comme :

$$|\Psi\rangle = C_{A,p_z} |\psi_A\rangle + C_{B,p_z} |\psi_B\rangle \quad \text{Eq 1.49}$$

L'objectif est alors de déterminer les énergies de couplages entre ces différents états. Par souci de simplification, négligeons dans un premier temps le recouvrement des orbitales atomiques :

$$\begin{cases} \langle \phi_{A, \vec{T} + \vec{g}_A} | \phi_{A, \vec{T} + \vec{g}_A} \rangle = \langle \phi_{B, \vec{T} + \vec{g}_B} | \phi_{B, \vec{T} + \vec{g}_B} \rangle = \delta_{\vec{T}, \vec{T}} \\ \langle \phi_{A, \vec{T} + \vec{g}_A} | \phi_{B, \vec{T} + \vec{g}_B} \rangle = \langle \phi_{B, \vec{T} + \vec{g}_B} | \phi_{A, \vec{T} + \vec{g}_A} \rangle = 0 \end{cases} \quad \text{Eq 1.50}$$

Ensuite, définissons γ_1 comme l'énergie de couplage entre orbitales adjacentes et γ_0 l'énergie propre d'une orbitale. Les couplages à plus grande distance seront négligés. Ainsi défini, le Hamiltonien dans la base $(|\Psi_A\rangle, |\Psi_B\rangle)$ prend la forme :

$$\widehat{H}_{A,B} = \begin{pmatrix} \gamma_0 & |\gamma_1| (e^{i\vec{k} \cdot \vec{p}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{p}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{p}_3}) e^{i\theta} \\ |\gamma_1| (e^{-i\vec{k} \cdot \vec{p}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{p}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{p}_3}) e^{-i\theta} & \gamma_0 \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.51}$$

Avec θ la phase de γ_1 et \vec{p}_i les vecteurs reliant un site A aux trois sites B adjacents. Dans le repère choisi précédemment leur expression prend la forme :

$$\vec{p}_1 = \begin{pmatrix} a_{cc} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{p}_2 = \begin{pmatrix} -\frac{a_{cc}}{2} \\ \frac{a_{cc}\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \quad \vec{p}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{a_{cc}}{2} \\ -\frac{a_{cc}\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.52}$$

Dans la suite, puisque l'énergie est définie à une constante près, γ_0 sera pris comme nul.

b. Les états et valeurs propres du système

La base des états définie plus haut, bien que naturelle à construire, n'est pas une base propre du Hamiltonien. Cela se traduit par le fait que la matrice ne soit pas diagonale et que de ce fait il existe un couplage entre les sites A et B du réseau. En d'autres termes, un électron appartenant à un état de cette base n'y resterait pas. Afin de construire une base propre, il est nécessaire de calculer les valeurs propres ainsi que les vecteurs propres du Hamiltonien. Soit $E(\vec{k})$ l'énergie propre du système satisfaisant l'équation $\det(\widehat{H} - E(\vec{k})\widehat{I}\widehat{d}) = 0$. Cette égalité admet deux solutions notées $E_+(\vec{k})$ et $E_-(\vec{k})$ telles que :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm |\gamma_1| \sqrt{3 + 2 \left(\cos(\vec{k} \cdot (\vec{p}_1 - \vec{p}_2)) + \cos(\vec{k} \cdot (\vec{p}_1 - \vec{p}_3)) + \cos(\vec{k} \cdot (\vec{p}_2 - \vec{p}_3)) \right)} \quad \text{Eq 1.53}$$

Quant aux états propres notés $|\psi_+\rangle$ et $|\psi_-\rangle$, associés respectivement aux valeurs propres $E_+(\vec{k})$ et $E_-(\vec{k})$, ils sont calculés en résolvant l'équation $\widehat{H}_{A,B}|\psi_\pm\rangle = E_\pm(\vec{k})|\psi_\pm\rangle$. En normalisant et en choisissant une phase nulle sur le premier coefficient, l'expression des états propres du système dans la base des états associés aux sites A et B devient :

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ e^{-i\theta} \end{pmatrix}_{A,B} \quad |\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -e^{-i\theta} \end{pmatrix}_{A,B} \quad \text{Eq 1.54}$$

Tracée dans la première zone de Brillouin, la structure de bande du graphène, représentant l'ensemble des couples (énergie, vecteurs d'onde) autorisés, prend la forme représentée sur la Figure 1.11. Pour un graphène isolé et parfait, le niveau de Fermi est situé à $E = 0$, ainsi la bande de conduction correspond aux énergies positives et la bande de valence aux énergies négatives. Il est possible de faire apparaître une dissymétrie entre la bande de conduction et celle de valence (Figure 1.11(b)) en considérant également les couplages aux seconds voisins [15] ou bien en considérant un recouvrement des orbitales p_z [58]. Dans la suite, une telle dissymétrie ne sera pas considérée.

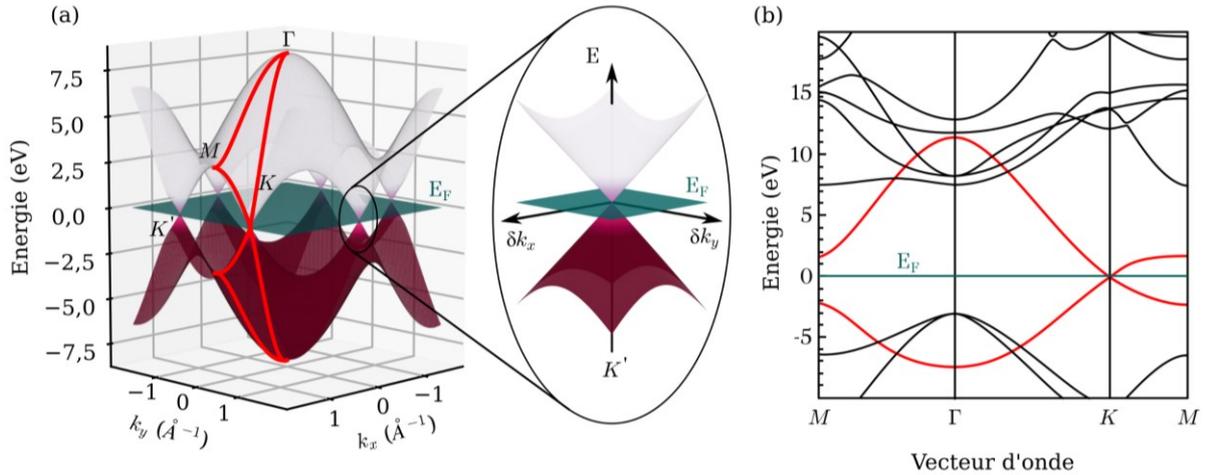


Figure 1.11 : Structure de bande du graphène monocouche. (a) Dans la première zone de Brillouin. Encart : détail sur un cône de Dirac. (b) Structure de bande calculée par DFT tenant compte d'autres orbitales, adaptée de [59].

c. Dispersion linéaire

A partir des valeurs propres du Hamiltonien des électrons dans le potentiel périodique du graphène, il apparaît que les bandes électroniques bien que distinctes en général se confondent en des points bien particuliers de la première zone de Brillouin. Ces six points peuvent être rassemblés en deux groupes de par la périodicité du réseau. Ils seront nommés de la façon suivante :

$$K, \text{ en } \frac{2\pi}{a_{cc}} \begin{pmatrix} \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3\sqrt{3}} \end{pmatrix} \equiv \frac{2\pi}{a_{cc}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} \\ \frac{1}{3\sqrt{3}} \end{pmatrix} \equiv \frac{2\pi}{a_{cc}} \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2}{3\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad K', \text{ en } \frac{2\pi}{a_{cc}} \begin{pmatrix} \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3\sqrt{3}} \end{pmatrix} \equiv \frac{2\pi}{a_{cc}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3\sqrt{3}} \end{pmatrix} \equiv \frac{2\pi}{a_{cc}} \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{2}{3\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.55}$$

Ces points correspondent donc à la fois au sommet de la bande de valence ainsi qu'au bas de la bande de conduction. De ce fait, à température nulle et pour un graphène parfait, la

Chapitre 1 Etat de l'art

bande de valence serait exactement remplie et la bande de conduction serait strictement vide. Dans le cadre de l'étude du comportement électronique aux basses énergies, c'est autour de ces points de contact que se trouveront les porteurs. La structure de bande autour de ces points va donc déterminer les propriétés des électrons d'intérêt. Afin de simplifier l'expression de cette fonction pour les basses énergies, il est possible d'effectuer un développement limité du Hamiltonien. Ainsi sera défini le vecteur $\overrightarrow{\delta k}$ ayant pour origine l'un des points K ou K' selon les cas (Figure 1.11(a) encart). Ainsi, au voisinage de K , nous obtenons :

$$\widehat{H}_{A,B}(\overrightarrow{K} + \overrightarrow{\delta k}) = \gamma_1 a_{cc} \frac{3}{2} \begin{pmatrix} 0 & \delta k_x - i\delta k_y \\ \delta k_x + i\delta k_y & 0 \end{pmatrix} = \gamma_1 a_{cc} \frac{3}{2} \overrightarrow{\delta k} \cdot \overrightarrow{\sigma} \quad \text{Eq 1.56}$$

Tandis qu'au voisinage de K' :

$$\widehat{H}_{A,B}(\overrightarrow{K}' + \overrightarrow{\delta k}) = \gamma_1 a_{cc} \frac{3}{2} \begin{pmatrix} 0 & \delta k_x + i\delta k_y \\ \delta k_x - i\delta k_y & 0 \end{pmatrix} = \gamma_1 a_{cc} \frac{3}{2} \overrightarrow{\delta k} \cdot \overrightarrow{\sigma}^* \quad \text{Eq 1.57}$$

Ces dernières formulations du Hamiltonien faisant intervenir le vecteur contenant les matrices de Pauli $\overrightarrow{\sigma}_p$ [60] ont suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique. En effet, elles correspondent à l'équation de Dirac, équation décrivant le comportement de particules relativistes, dans le cas d'une particule de masse nulle et dans un espace bidimensionnel. La proximité avec le Hamiltonien de Dirac amène la communauté à nommer l'environnement des points K et K' les cônes de Dirac. Les valeurs propres de ces Hamiltoniens linéarisés prennent alors la forme :

$$E_{\pm}(\overrightarrow{K}^{(\prime)} + \overrightarrow{\delta k}) = \pm \gamma_1 a_{cc} \frac{3}{2} \|\overrightarrow{\delta k}\| \quad \text{Eq 1.58}$$

Ainsi, au voisinage des points singuliers partagés par les deux bandes, la relation entre l'énergie des particules et leur vecteur d'onde est linéaire (Figure 1.11(a) encart). Cette caractéristique est tout à fait atypique en physique du solide où les matériaux traditionnels ont plutôt une dispersion parabolique du type $E(\overrightarrow{\delta k}) = \hbar^2 \|\overrightarrow{\delta k}\|^2 / (2m^*)$ avec m^* la masse effective des porteurs dans le milieu. Or dans le cas du graphène, la définition de la masse effective donne :

$$m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_{\pm}(\overrightarrow{K}^{(\prime)} + \overrightarrow{\delta k})}{\partial \|\overrightarrow{\delta k}\|^2} \right)^{-1} = 0 \quad \text{Eq 1.59}$$

Pour ce qui est de la vitesse des électrons, elle est définie comme :

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{\pm}(\overrightarrow{K}^{(\prime)} + \overrightarrow{\delta k})}{\partial \|\overrightarrow{\delta k}\|} = \pm |\gamma_1| a_{cc} \frac{3}{2} \quad \text{Eq 1.60}$$

A l'instar des photons, les porteurs de charges à proximité des points K et K' ont une vitesse indépendante de leur énergie et une masse effective nulle. Tandis que pour la lumière cette vitesse est notée c et vaut $3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, dans le graphène, elle est notée v_F et la valeur communément retenue est $1,0 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$. Cependant, dès 2011, des valeurs différentes de v_F ont été reportées par mesures de transport [61], puis l'année suivante par microscopie à effet tunnel [62] et par mesure optique d'ARPES [63]. En effet, du fait de la faible dimensionnalité du graphène et particulièrement lorsque celui-ci est faiblement dopé, l'écrantage électrostatique dans le matériau est peu efficace. Cela donne lieu à une contribution non négligeable des interactions électrons-électrons. Il en découle une renormalisation de la vitesse de Fermi, dépendant non seulement du dopage, mais également des propriétés diélectriques de l'environnement direct du graphène comme son substrat [63]. Ainsi des vitesses allant jusqu'à $3,0 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ ont été reportées à faible dopage pour un graphène suspendu [61]. Des travaux théoriques ont également montré que des contraintes dans le matériau pourraient faire varier la pente de la dispersion en énergie [64]. Par soucis de simplification, la vitesse de Fermi sera par la suite considérée comme une constante sur les plages de dopage considérées.

Dans ce cadre-là, les états $|\psi_{\pm}\rangle_{K^{(\prime)}}$ s'écrivent comme dans l'Eq 1.54 à ceci près que le facteur de phase est explicité et dépend de si l'état se situe à proximité de K ou de K' .

$$|\psi_{\pm}\rangle_{K^{(\prime)}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{(-)i\theta} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.61}$$

A partir de cette expression, les fonctions d'ondes à deux composantes, appelées « spineurs » s'écrivent à proximité de K et K' :

$$\psi_{\pm\vec{K}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{i\theta} \end{pmatrix} e^{i\vec{\delta k} \cdot \vec{r}} \quad \psi_{\pm\vec{K}'}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm e^{-i\theta} \end{pmatrix} e^{i\vec{\delta k} \cdot \vec{r}} \quad \text{Eq 1.62}$$

A proximité des cônes de Dirac, la phase entre les deux composantes des spineurs possède une expression simple. En effet, il s'agit de l'angle entre le vecteur $\vec{\delta k}$ et l'axe x tel que :

$$\theta = \arctan\left(\frac{\delta k_y}{\delta k_x}\right) \quad \text{Eq 1.63}$$

La Figure 1.11(b) présente la structure de bande du graphène, plus détaillée et calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (abréviée en anglais par DFT). Bien que largement simplifié, le calcul mené par la méthode des liaisons fortes rend compte des dispersions aux faibles énergies et reste donc valide dans le cadre de ces travaux. Dans la suite, seule la description linéaire de la structure de bande sera retenue. De ce fait, sauf en cas de précision, l'origine des vecteurs d'onde sera prise en $K^{(\prime)}$ de telle sorte que $\vec{k} = \vec{K}^{(\prime)} + \vec{\delta k}$.

d. Dégénérescence et notion de vallée

En ne considérant que la zone linéaire de la structure de bande et en prenant pour origine du vecteur d'onde l'axe du cône de Dirac, il est nécessaire de tenir compte du fait qu'il y ait deux cônes de Dirac non équivalents. Les états peuplant ces cônes sont dits appartenant aux

Chapitre 1 Etat de l'art

vallées K et K' . Dans la majeure partie des problèmes traités, ces vallées seront considérées comme indépendantes du fait de la grande distance les séparant dans l'espace réciproque. Dans ce cas, il devient possible de se restreindre à l'étude des états de la vallée K et de doubler leur nombre pour tenir compte de ceux situés en K' . Les états associés à un vecteur d'onde (et à une énergie) sont alors dits dégénérés deux fois de par leur existence dans la vallée K et K' . Cette dégénérescence est notée $g_v = 2$. De la même façon, en l'absence de fort champ magnétique, un électron au spin « up » peut posséder le même vecteur d'onde et appartenir à la même bande qu'un électron au spin « down ». Ces états sont donc là encore dégénérés deux fois et cette dégénérescence dite de spin est notée $g_s = 2$. Finalement, dans le graphène, un état est complètement caractérisé en spécifiant à la fois sa bande, son vecteur d'onde, son spin ainsi que sa vallée. Un état caractérisé simplement par sa bande et son vecteur d'onde peut donc accueillir $g_s \times g_v = 4$ électrons.

e. Densité d'états

A partir de la structure de bande, en particulier à proximité des cônes de Dirac, il est possible de calculer la densité d'états par unité de surface. Pour cela, considérons un feuillet de graphène de longueur L et de largeur W . Du fait des conditions aux bords, les seuls vecteurs d'onde acceptables sont ceux satisfaisant $k_x = n_x 2\pi/L$ et $k_y = n_y 2\pi/W$ avec n_x et n_y deux entiers relatifs. Chaque état représenté par un vecteur d'onde occupe donc dans l'espace des phases un volume de :

$$V_{1 \text{ état}} = \frac{(2\pi)^2}{LW} \quad \text{Eq 1.64}$$

En tenant compte des dégénérescences, dans chaque bande, le nombre d'états par unité de surface tel que leur vecteur d'onde est inférieur à $\|\vec{k}_0\|$ est :

$$N_{\|\vec{k}\| < \|\vec{k}_0\|} = \frac{V_{N \text{ état}} \|\vec{k}\| < \|\vec{k}_0\|}{V_{1 \text{ état}} S} = g_s g_v \frac{\pi \|\vec{k}_0\|^2}{(2\pi)^2} \quad \text{Eq 1.65}$$

En réécrivant cette expression non pas en fonction du vecteur d'onde mais de l'énergie E et en s'intéressant à la variation du nombre d'état autour de E , on peut obtenir la densité d'état par unité de surface à partir de l'équation Eq 1.65.

$$\rho(E) = g_s g_v \frac{|E|}{2\pi(\hbar v_F)^2} \quad \text{Eq 1.66}$$

Ce qui est remarquable, c'est que lorsque $E = 0$, c'est-à-dire au sommet de la bande de valence et en bas de la bande de conduction, la densité d'état s'annule. Le graphène n'est ainsi pas un métal puisqu'à cause de cette singularité, il n'y a pas de continuité des états accessibles. Toutefois, il ne possède pas non plus de bande en énergie interdite dite « gap » en anglais puisque les bandes de valence et de conduction se touchent. Cette situation intermédiaire confère au graphène le statut de semi-métal, ou semiconducteur à gap nul.

Le fait que la densité d'état soit proportionnelle à l'énergie est également en rupture avec les matériaux bidimensionnels traditionnels tels que les puits quantiques en matériaux épitaxiés.

En effet, dans ces cas bien connus, l'énergie étant une fonction quadratique du vecteur d'onde, la densité d'état est une constante de l'énergie. Cette différence permet d'atteindre dans le graphène des densités d'états plus faibles que ce qui avait été préalablement atteint dans les autres matériaux.

f. Porteurs thermiques

De façon générale, la densité de porteurs peuplant une bande est égale à l'intégrale de la densité d'états multipliée par leur probabilité d'occupation. La densité d'états a été calculée plus haut tandis que la probabilité d'occupation suit la statistique de Fermi-Dirac (Eq 1.23). Ici, le potentiel électrique étant nul, $\gamma = E_F$, la densité d'électrons dans la bande de conduction vaut donc :

$$n = \int_{E=0}^{E=+\infty} g_s g_v \frac{E}{2\pi(\hbar v_F)^2} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} dE \quad \text{Eq 1.67}$$

Dans la bande de valence, il est souvent plus approprié de s'intéresser aux états inoccupés plutôt qu'aux états occupés à la fois bien plus nombreux et hétérogènes en termes de dispersion. C'est dans ce cadre qu'apparaît le concept de trou, quasi particule possédant une charge opposée à celle de l'électron et représentant l'absence d'un électron. Dans le graphène, leur densité s'écrit :

$$p = \int_{E=0}^{E=-\infty} g_s g_v \frac{-E}{2\pi(\hbar v_F)^2} \left(1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \right) dE \quad \text{Eq 1.68}$$

A température nulle, ces expressions se simplifient pour donner :

$$n = g_s g_v \frac{E_F^2}{4\pi(\hbar v_F)^2} \quad p = g_s g_v \frac{-E_F^2}{4\pi(\hbar v_F)^2} \quad \text{Eq 1.69}$$

Comme évoqué précédemment, pour un graphène isolé, le niveau de Fermi est situé exactement en $E = 0$. Là, par symétrie des bandes, il y a autant d'électrons peuplant la bande de conduction que de trous dans la bande de valence. Ainsi, dans un graphène isolé et parfait, $n = p$. Lorsque cette relation est vérifiée, le graphène est au point de neutralité de charge (CNP). C'est également dans cette configuration que le nombre total de porteurs est le plus faible. A partir des expressions Eq 1.67 et Eq 1.68, il est possible de tracer, pour différentes vitesses de Fermi, la densité minimale de porteurs thermiques dans le graphène en fonction de la température et du décalage du niveau de Fermi ΔE_F par rapport au CNP (Figure 1.12). Comme attendu, les basses températures permettent de réduire la densité de porteurs thermiquement activés (Figure 1.12(b)). On remarque aussi que la densité de porteur décroît avec l'augmentation de la vitesse de Fermi. Pour minimiser le dopage résiduel, il sera donc intéressant de chercher des substrats à faible constante diélectrique (Figure 1.12(a)) pour lesquels les interactions électrons-électrons sont faiblement écrantés. Cela entraînera alors une importante renormalisation de la vitesse de Fermi comme évoqué précédemment.

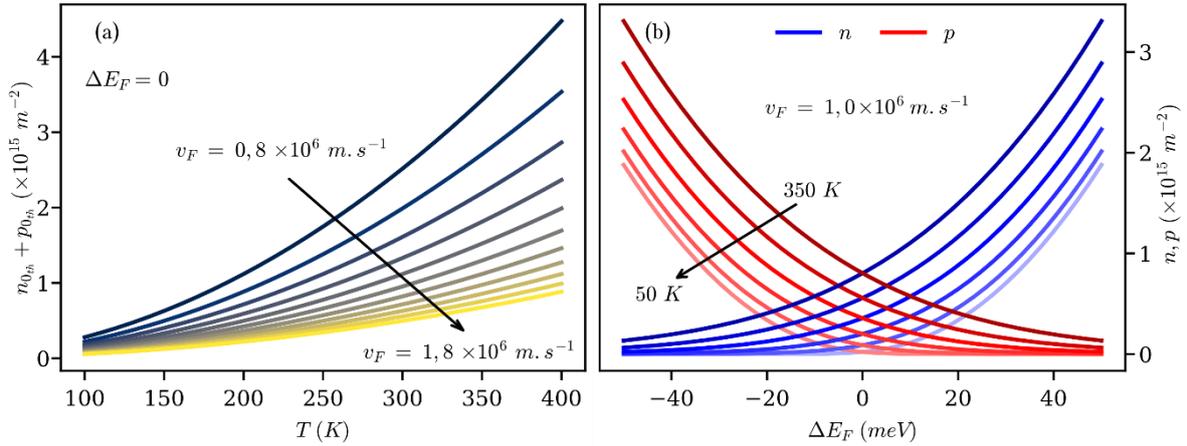


Figure 1.12 : (a) Densité de porteurs thermique au point de neutralité de charge en fonction de la température pour différentes vitesses de Fermi. (b) Evolution du dopage en fonction du décalage du niveau de Fermi pour différentes températures.

g. Temps de relaxation élastique

Une autre conséquence de la structure de bande du graphène présentée porte sur le temps caractérisant les collisions élastiques dans le graphène. Ces collisions, induites principalement par les défauts tels les lacunes et les pliures ou par des impuretés neutres et chargées, jouent un rôle prépondérant dans le transport des électrons et des trous. L'adjectif élastique implique que les états électroniques avant et après la collision ont la même énergie. Ainsi, la norme du vecteur d'onde est conservée, mais ce n'est pas le cas de son orientation. De plus, le spin ainsi que la vallée caractérisant l'état seront conservés. A partir de la règle d'or de Fermi, le taux de transition entre un état initial de vecteur d'onde \vec{k} noté $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ et un état final de vecteur d'onde \vec{k}' noté $|\psi_{\vec{k}'}\rangle$ associé à une perturbation du Hamiltonien \hat{U} s'écrit [60] :

$$W_{\vec{k},\vec{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{\vec{k}'} | \hat{U} | \psi_{\vec{k}} \rangle|^2 \delta(E(\vec{k}') - E(\vec{k})) \quad \text{Eq 1.70}$$

D'autre part, dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation [65], le taux de transition $W_{\vec{k},\vec{k}'}$ est relié au temps de relaxation $\tau(\vec{k})$ par :

$$-\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} = \sum_{\vec{k}'} W_{\vec{k},\vec{k}'} [f(\vec{k}') - f(\vec{k})] \quad \text{Eq 1.71}$$

Avec $f_0(\vec{k})$ la fonction de distribution des électrons à l'équilibre. $f(\vec{k})$ ainsi que $f(\vec{k}')$ sont les fonctions de distributions hors équilibre, respectivement pour l'état initial et final. Pour simplifier cette expression, considérons que les distributions hors équilibre peuvent être exprimées comme une perturbation $f_0(\vec{k})$ par un champ électrique $\vec{\xi}$. En supposant un temps de relaxation indépendant de la direction du vecteur d'onde initial mais simplement de sa norme, nous pouvons écrire grâce au formalisme de Boltzmann et dans le cas du graphène [65]:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) - \eta e \tau(\vec{k}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{v_F}{\|\vec{k}\|} \vec{\xi} \cdot \vec{k} \quad \text{Eq 1.72}$$

Avec η un scalaire valant $+1$ dans le cas de la bande de conduction et -1 pour le cas de la bande de valence. Ce qui permet de simplifier l'équation Eq 1.70 ainsi.

$$\frac{1}{\tau(E)} = \sum_{\vec{k}'} W_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[1 - \frac{\vec{\xi} \cdot \vec{k}'}{\xi \cdot \vec{k}} \right] \quad \text{Eq 1.73}$$

En choisissant un repère approprié, et en considérant une continuité de vecteurs d'ondes \vec{k}' accessibles, le temps de relaxation peut s'exprimer en fonction du potentiel de diffusion comme [66,67] :

$$\frac{1}{\tau(E)} = \frac{\|\vec{k}'\|}{2\pi\hbar^2 v_F} \int_{-\pi}^{\pi} |\langle \psi_{\vec{k}'} | \hat{U} | \psi_{\vec{k}} \rangle|^2 (1 - \cos(\varphi)) d\varphi \quad \text{Eq 1.74}$$

Avec l'angle φ étant défini comme l'angle entre le vecteur d'onde initial \vec{k} que nous prendrons colinéaire à \vec{e}_x , et le vecteur d'onde après collision \vec{k}' . L'évaluation de $|\langle \psi_{\vec{k}'} | \hat{U} | \psi_{\vec{k}} \rangle|^2$ nécessite de reprendre les résultats de la structure de bande du graphène et notamment l'équation Eq 1.62 exprimant les vecteurs propres du Hamiltonien dans la base des sites A et B. Ainsi, nous obtenons indépendamment de la bande et de la vallée considérée :

$$|\langle \psi_{\vec{k}'} | \hat{U} | \psi_{\vec{k}} \rangle|^2 = \frac{1 + \cos(\varphi)}{2} |U(\vec{k} - \vec{k}')|^2 \quad \text{Eq 1.75}$$

Avec $U(\vec{k} - \vec{k}') = \iint U(\vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} dx dy$. Enfin, en considérant non pas un unique centre diffuseur mais une densité n_i , l'expression du temps de relaxation s'exprime selon :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(E)} &= n_i \frac{\|\vec{k}'\|}{2\pi\hbar^2 v_F} \int_{-\pi}^{\pi} (1 - \cos^2(\varphi)) |U(\vec{k} - \vec{k}')|^2 d\varphi \\ &= n_i \frac{\rho(E)}{g_s g_v \hbar} \int_{-\pi}^{\pi} (1 - \cos^2(\varphi)) |U(\vec{k} - \vec{k}')|^2 d\varphi \end{aligned} \quad \text{Eq 1.76}$$

Ce qui est tout à fait remarquable dans cette analyse, c'est que dans le graphène, du fait de l'expression de ses fonctions d'onde, il ne peut pas y avoir de rétrodiffusion. En effet, si $\vec{k}' = -\vec{k}$, $\varphi = \pi$, menant à une divergence du temps de relaxation. C'est cette caractéristique qui permet au graphène de présenter d'importantes mobilités allant jusqu'à $18 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante [12]. Un autre point important, notamment pour les faibles densités de porteurs, est que $\tau(E)$ est inversement proportionnel à la densité d'états $\rho(E)$ (Eq 1.66). Or, celle-ci s'évanouit près du point de neutralité de charge. Cependant, l'expression du temps de relaxation présentée Eq 1.76 dépend encore du type de perturbation et en particulier de son profil spatial ainsi que de sa dépendance en vecteur d'onde. Usuellement, deux types de défauts sont étudiés : les défauts neutres et localisés, modélisés par un potentiel de type $U(r) = A\delta(r)$ et les défauts à longue portée tels que les impuretés chargées, modélisés par un potentiel de

Chapitre 1 Etat de l'art

type $U(r) = Ze^2/(4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r)$. Le développement de ces calculs donne dans le cas des défauts localisés un temps de relaxation inversement proportionnel à l'énergie :

$$\tau(E) = \frac{4\hbar^3 v_F^2}{n_i A^2} \frac{1}{E} \quad \text{Eq 1.77}$$

Tandis que pour les impuretés chargées, à cause du faible écrantage électrostatique dans le graphène peu dopé, le temps de relaxation est proportionnel à l'énergie.

$$\tau(E) = \frac{\hbar E}{n_i \frac{1}{16} \left(\frac{Ze^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^2} \quad \text{Eq 1.78}$$

Ainsi, aux basses énergies, lorsque peu d'électrons sont présents, ceux-ci sont peu sensibles aux défauts ponctuels, ce qui correspond à un long temps de relaxation pour ce type de défauts. Cependant, du fait du faible nombre de charges et donc du faible écrantage électrostatique, les défauts chargés perturbent considérablement les trajectoires électroniques. Aux énergies plus importantes, c'est l'inverse, du fait du plus grand nombre de charges, l'écrantage électrostatique est meilleur conduisant à des temps de relaxation plus longs pour les défauts chargés. Toutefois, dans ce cas, les défauts ponctuels jouent un rôle plus important. Par la suite (paragraphe 3.2.2.1b), nous montrons qu'en termes de propriétés électriques, ces deux types de défauts donnent une résistivité indépendante du dopage pour ceux à courte portée et une mobilité indépendante du dopage pour ceux chargés.

h. Propriétés sous champ magnétique

Comme les autres matériaux, sous champ magnétique, les états électroniques du graphène sont affectés. Cependant, là encore, le Hamiltonien si particulier du graphène nécessite un traitement qui lui est propre. Dans ce paragraphe, seront calculés les niveaux de Landau dans le graphène, sous champ magnétique normal au plan du graphène noté (x, y) . Dans de telles conditions, la quantité de mouvement $\vec{\Pi}$ diffère de l'impulsion $\vec{\delta p} = \hbar \vec{\delta k}$ de telle sorte que $\vec{\Pi} = \vec{\delta p} + q\vec{A}$ avec \vec{A} le potentiel vecteur associé au champ magnétique. Dans la suite, la jauge de Landau sera utilisée si bien que $\vec{A} = (-yB_z \ 0 \ 0)$. Le Hamiltonien des électrons à proximité des points K et K' , correspondant respectivement à $\zeta = 1$ et $\zeta = -1$, s'écrit donc :

$$\hat{H} = v_F \begin{pmatrix} 0 & \hat{\Pi}_x - \zeta i \hat{\Pi}_y \\ \hat{\Pi}_x + \zeta i \hat{\Pi}_y & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.79}$$

Pour calculer les états propres de cet Hamiltonien, nous pouvons définir les opérateurs échelles a et a^\dagger respectivement annihilation et création, tels que :

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{l_B}{\hbar} (\hat{\Pi}_x - i \hat{\Pi}_y) \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{l_B}{\hbar} (\hat{\Pi}_x + i \hat{\Pi}_y) \quad \text{Eq 1.80}$$

Avec $l_B^2 = \frac{\hbar}{eB}$ et $[a, a^\dagger] = 1$. Ainsi, le Hamiltonien peut être réécrit en fonction de ces opérateurs comme :

$$\hat{H}_K = \sqrt{2} \frac{\hbar v_F}{l_B} \begin{pmatrix} 0 & a \\ a^\dagger & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{H}_{K'} = \sqrt{2} \frac{\hbar v_F}{l_B} \begin{pmatrix} 0 & a^\dagger \\ a & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.81}$$

Dans la base des états $|\Psi_A\rangle$ et $|\Psi_B\rangle$ correspondant à l'appartenance aux deux sous-réseaux différents, l'équation aux vecteurs propres mène aux expressions :

$$\begin{array}{ll} \text{Autour de } K & \text{Autour de } K' \\ a^\dagger a C_B = \frac{E^2}{2} \left(\frac{l_B}{\hbar v_F} \right)^2 C_B & a^\dagger a C_A = \frac{E^2}{2} \left(\frac{l_B}{\hbar v_F} \right)^2 C_A \end{array} \quad \text{Eq 1.82}$$

Or, par analogie avec l'oscillateur harmonique quantique, nous savons que l'opérateur $a^\dagger a$ tel que $[a, a^\dagger] = 1$ a pour valeur propre des entiers positifs notés ν . Ainsi, indépendamment de la vallée :

$$E_\nu = \pm \sqrt{2\nu \left(\frac{\hbar v_F}{l_B} \right)^2} = \pm v_F \sqrt{2\hbar e B_z \nu} \quad \text{Eq 1.83}$$

Ce résultat est assez différent des valeurs d'énergies propres obtenues dans des matériaux traditionnels comme l'arséniure de gallium (GaAs) où nous obtenons [30] :

$$E_{\nu \text{ GaAs}} = \hbar \frac{B_z e}{m^*} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Eq 1.84}$$

Ou encore avec celles du graphène bicouche, dont le Hamiltonien possède lui aussi un spectre atypique [68] :

$$E_{\nu \text{ bicouche}} = \pm \hbar \frac{B_z e}{m^*} \sqrt{\nu(\nu - 1)} \quad \text{Eq 1.85}$$

Pour ce qui est des états propres associés aux énergies propres trouvées, ils peuvent également être rapprochés des résultats de l'oscillateur harmonique quantique. Là pour chaque vallée, deux cas se distinguent :

- Si l'énergie propre est non-nulle, l'état propre normalisé associé à celle-ci s'écrit :

$$\begin{array}{ll} \text{Autour de } K & \text{Autour de } K' \\ |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} |\nu - 1\rangle \\ \pm |\nu\rangle \end{pmatrix} & |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \pm |\nu\rangle \\ |\nu - 1\rangle \end{pmatrix} \end{array} \quad \text{Eq 1.86}$$

- Tandis que si l'énergie propre est nulle :

Autour de K

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ |0\rangle \end{pmatrix}$$

Autour de K'

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} |0\rangle \\ 0 \end{pmatrix}$$

Eq 1.87

La fonction d'onde $\psi_0(x)$ associée à l'état $|0\rangle$ se calcule comme $\psi_0(x) = \langle x|0\rangle$ en utilisant le fait que $\langle x|a|0\rangle = 0$. En réexprimant l'opérateur annihilation en fonction des opérateurs position et impulsion exprimés en représentation $|r\rangle$ ainsi qu'en supposant une solution de la forme $\psi_0(x) = Ae^{ik_x x} \phi(y)$, l'équation différentielle suivante est trouvée :

$$\frac{\partial}{\partial y} \phi(y) + \left(\frac{eB_z}{\hbar} y - k_x \right) \phi(y) = 0 \quad \text{Eq 1.88}$$

Dont la solution est :

$$\psi_0(x) = \frac{1}{l_B \sqrt{2\pi}} e^{ik_x x} \exp\left(-\frac{(y - l_B^2 k_x)^2}{2l_B^4}\right) \quad \text{Eq 1.89}$$

A partir de cette expression initiale il est possible d'exprimer $\psi_\nu(x)$, la fonction d'onde associée à l'état d'énergie propre d'indice ν en utilisant l'opérateur création a^\dagger selon :

$$\psi_\nu(x) = \frac{1}{\sqrt{\nu!}} \langle x|(a^\dagger)^\nu|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{\nu!}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{l_B}{\hbar}\right)^\nu \left(\hbar k_x - eyB_z + \hbar \frac{\partial}{\partial y}\right)^\nu \psi_0(x) \quad \text{Eq 1.90}$$

Ainsi, sous champ magnétique, les états électroniques dans le graphène sont modifiés, faisant apparaître des niveaux de Landau aux caractéristiques propres au graphène. Le nombre d'électrons occupant ces niveaux peut être calculé en observant le profil spatial d'un état $\psi_\nu(x)$. En effet, celui-ci est centré dans la direction y en $l_B^2 k_x$. Dans la direction x , chaque état est délocalisé sur le système. Pour estimer la dégénérescence des niveaux de Landau, il suffit de dénombrer les états pouvant spatialement se trouver dans le barreau de dimension (L, W) . Sachant que k_x reste quantifié et vaut $k_x = n_x 2\pi/L$, alors dans la direction y , les états propres occupent une largeur de $\Delta_y = \hbar/eB_z L$. Finalement, le nombre d'états par unité de surface pouvant être accommodés dans l'échantillon par niveau de Landau vaut :

$$n_{LL} = \frac{g_s g_v \frac{W}{\Delta_y}}{LW} = g_s g_v \frac{eB}{2\pi\hbar} \quad \text{Eq 1.91}$$

1.2.1.4 Autres matériaux 2D

Très rapidement après la découverte du graphène, la communauté scientifique a commencé à étudier d'autres matériaux à la structure lamellaire afin, dans un premier temps, de sonder les propriétés de matériaux purement bidimensionnels [69], puis dans un second temps, de combiner les matériaux de van der Waals afin de réaliser des hétérostructures plus ou moins complexes [70–74]. En effet, contrairement aux matériaux traditionnels ne pouvant conserver un ordre cristallin sur de grandes distances lors de croissance sur des matériaux arbitraires, ici,

il est possible d'empiler n'importe quelle couche de cristal bidimensionnel tout en conservant sa qualité. Cela est dû au fait que les couches sont liées hors du plan uniquement par des liaisons de van der Waals et non par des liaisons covalentes, ces dernières étant plus contraignantes en termes de paramètre de maille. Dans la suite, quelques-uns des principaux matériaux bidimensionnels et groupes de ces matériaux seront présentés.

a. Le nitrure de bore hexagonal

Le nitrure de bore hexagonal, ou hBN est un matériau cristallographiquement proche du graphène à l'exception près que le motif est composé non pas de deux atomes de carbone, mais d'un atome d'azote et d'un atome de bore séparés de 1,44 angströms. Dans le plan, la liaison bore/azote a un caractère ionique du fait de l'important déplacement de la densité électronique vers l'atome d'azote. Très souvent, la monocouche de hBN n'est pas recherchée, mais plutôt un empilement de ces couches. Elles s'organisent suivant une structure AA' avec une distance inter-feuillets de 3,33 angströms pour une période de 6,66 angström [75](Figure 1.13(a)).

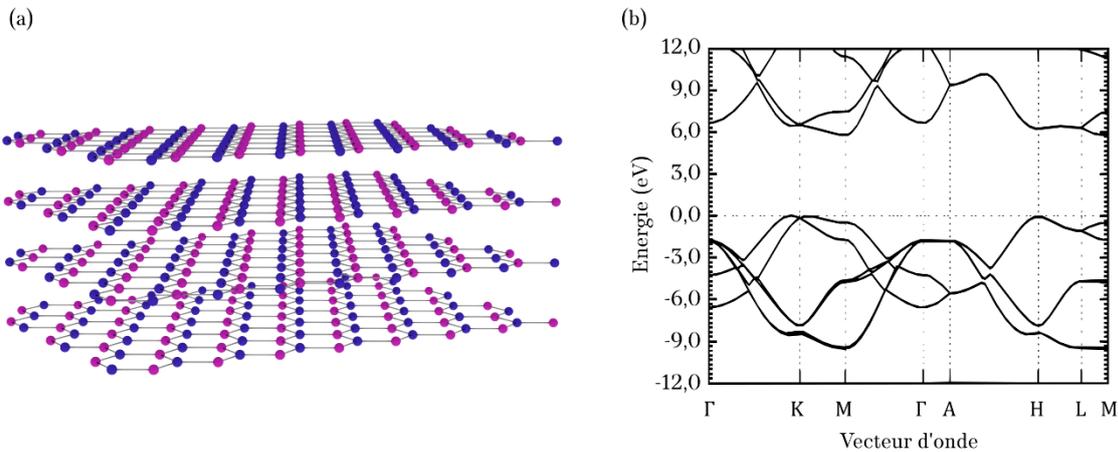


Figure 1.13 : (a) Structure cristallographique du nitrure de bore hexagonal en empilement AA'. (b) Structure de bande du hBN AA', adaptée de [76].

Les propriétés électroniques et optiques du matériau ont longtemps mis en désaccord théorie [77–79] et expérimentation [80–82], tant sur l'amplitude de la bande interdite que sur son caractère direct ou indirect. En 2016, un article référence le caractérise comme étant un matériau isolant de bande interdite de l'ordre de 6 eV indirecte [81] (Figure 1.13(b)). Cette large bande interdite, le caractère inerte du matériau ainsi que sa faible rugosité [70,83,84] font du nitrure de bore un excellent constituant pour des assemblages complexes de matériaux bidimensionnels. En particulier, cet isolant est couramment utilisé en tant que substrat mais sert également à encapsuler d'autres feuillets ou monocouches afin de les protéger. Il est également à noter que le hBN possède une constante diélectrique, relativement faible et proche de celle du SiO₂ [63] avec un ϵ_r de 4,22 mesuré par caractérisation des interactions électrons-électrons.

b. Les 2D dichalcogénures de métaux de transition

Les dichalcogénures de métaux de transition bidimensionnels ou TMDC sont des matériaux lamellaires intensément étudiés pour leurs propriétés électroniques et optiques. Leur formule chimique est de type MX₂ avec M, un atome métallique et X un atome chalcogène. Ce dernier terme signifie qu'il appartient au groupe 16 du tableau périodique et comprend donc les atomes

de soufre, de sélénium et de tellure. Leur cristallographie peut prendre plusieurs formes mais parmi les plus étudiées, le MoS₂, WS₂, MoSe₂ et le WSe₂ partagent une structure 2H où, comme présenté Figure 1.14(a), chaque monocouche est composée de trois sous-couches respectant le motif ABA, organisées selon un réseau triangulaire bidimensionnel.

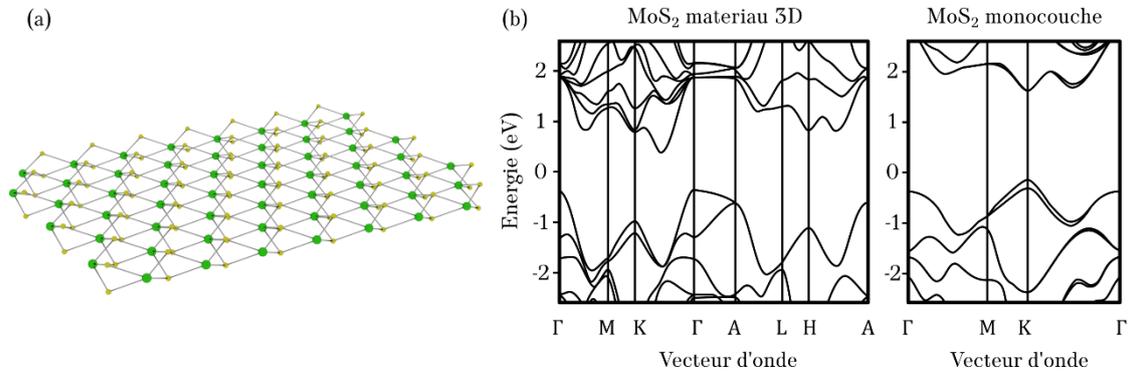


Figure 1.14 : (a) Structure cristalline du MoS₂ 2H. Les atomes métalliques sont représentés en vert tandis que les atomes chalcogènes sont en jaune. (b) Structure de bande du MoS₂ dans sa forme tridimensionnelle et dans la forme monocouche. Le gap est indirect dans la première tandis que pour la monocouche, il est direct en K. Adaptée de [85].

Les propriétés électroniques des TMDC diffèrent selon la structure et les atomes. Cependant, les plus intensément étudiés le sont pour leur caractère semi-conducteur. C'est notamment le cas du MoS₂ qui a la particularité d'être un semi-conducteur à gap indirect, sauf à l'état de monocouche où le gap devient direct et autorise ainsi d'intéressantes propriétés optiques [86]. Un dernier point caractéristique des monocouches de TMDC organisées en structure 2H est l'importante interaction spin-orbite menant à une séparation des bandes de valence selon leur état de spin au niveau des vallées K et K' [87].

Les principales applications des TMDC semiconducteurs mettent à profit leurs propriétés optiques, en particulier en optoélectronique [88]. Il est en effet possible de citer la fabrication de photodétecteurs [89], d'émetteurs de lumière ou bien encore de sources de photons uniques pour le développement des technologies quantiques [90]. Des capteurs à effet Hall ont également été proposés à partir de ce matériau à la fois fin et potentiellement faiblement dopé. Ainsi, des sensibilités normalisées en courant de l'ordre de $3 \text{ k}\Omega \cdot T^{-1}$ ont été rapportées [91]. Cependant la faible mobilité électronique de ces matériaux limite leur sensibilité normalisée en puissance.

c. Les matériaux ferromagnétiques bidimensionnels

Un autre grand groupe de matériaux bidimensionnels est celui des matériaux ferromagnétiques. Leur composition n'est pas systématique, mais à l'image du CrTe₂ ou du VSe₂, certains appartiennent à la famille des dichalcogénures de métaux de transition (Figure 1.14(a)), tandis que d'autres sont des trihalogénures de métaux de transition (Figure 1.15(a)). Parmi ces derniers, le CrI₃, le CrCl₃ et le CrBr₃ sont particulièrement étudiés. D'un point de vue de la structure de bande, tous les comportements sont observés : métalliques, semi-conducteurs et isolants [92].

Leur intérêt relève à la fois de l'aspect fondamental et des potentielles applications en découlant. Pour le premier aspect, le fait d'étudier des systèmes magnétiques avec des dimensions réduites, représente une opportunité unique d'identifier les mécanismes permettant un ordre magnétique aux basses dimensions. En effet, le théorème de Mermin, Wagner et Hohenberg énoncé en 1966 prouve qu'un cristal isotrope bidimensionnel ou unidimensionnel,

excepté à température nulle, ne peut pas supporter un ordre magnétique dans le cas d'une interaction d'échange à courte portée [93]. Plusieurs pistes théoriques sont donc avancées pour expliquer en quoi le cas des matériaux magnétiques bien que bidimensionnels ne respectent pas les hypothèses du théorème. Parmi les voies explorées, se trouvent l'anisotropie cristalline et d'éventuelles anisotropies dues à une courbure du milieu [92].

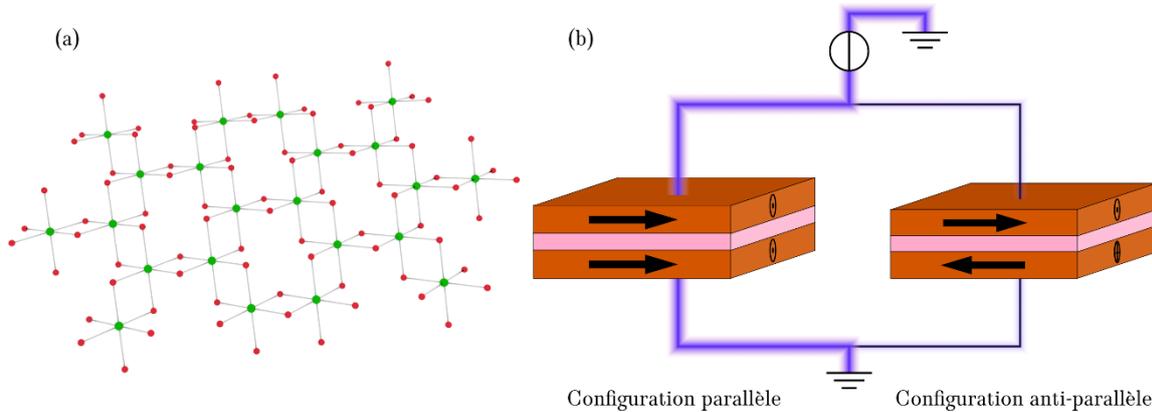


Figure 1.15 : (a) Structure cristalline d'un trihalogénure de métaux de transition type CrBr_3 . Les atomes halogènes sont représentés en rouge tandis que les métaux sont en vert. (b) Schéma décrivant l'état de deux vanes de spin. En marron sont représentées les couches magnétiques et en rose est représentée la couche isolante. A gauche, les aimantations sont parallèles, menant à une faible résistance tandis qu'à droite elles sont antiparallèles ce qui conduit à une forte résistance. L'orientation de l'une des couches peut généralement être modifiée par un champ magnétique externe tandis que l'autre est fixée.

D'un point de vue application, leur utilisation en spintronique est tout à fait indiquée. Parmi les composants élémentaires, la vanne de spin, représentée en Figure 1.15(b), composée d'au moins deux couches magnétiques, permet de bloquer ou non le courant électrique en fonction de l'orientation magnétique des couches les unes par rapport aux autres. A partir de ce composant, il est possible de réaliser des mémoires et des magnétomètres. L'utilisation de matériaux de van der Waals peut accroître les performances de tels dispositifs grâce à la grande qualité théorique des interfaces entre ces matériaux.

Cependant, la caractérisation magnétique de tels matériaux ne peut pas être effectuée avec les méthodes traditionnelles comme le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) du fait de la difficulté d'avoir d'importantes quantités de monocouches permettant la détection. Les méthodes d'investigation sont donc plus locales. Parmi les solutions développées, se trouvent les caractérisations optiques, des caractérisations électriques [94], mais également des caractérisations faisant intervenir des magnétomètres locaux comme peuvent l'être les capteurs à effet Hall [55].

d. Les formes isolantes du graphène

A l'image du couple silicium (semi-conducteur) et dioxyde de silicium (isolant), il serait souhaitable de pouvoir contrôler dans le plan le caractère conducteur ou non du graphène en changeant localement son état. Cette problématique est l'enjeu des recherches autour des matériaux carbonés passivés. L'idée est de changer l'hybridation des atomes de carbone depuis sp^2 vers sp^3 afin de supprimer la liaison π responsable de la conduction. Une solution plus évidente pourrait être de retirer le graphène dans les zones souhaitées isolantes. Cependant, il a été montré qu'en réduisant la taille des canaux de graphène par gravure, la mobilité de

porteurs s'en trouve fortement diminuée en dessous de 60 nm de large [95]. Cette diminution est due à l'importante rugosité des bords ainsi formés, devenant alors une source prépondérante de diffusion lorsque la taille du canal décroît. Or dans certains domaines comme celui des transistors, ou des capteurs à effet Hall il est souhaitable de réaliser de petits dispositifs tout en conservant l'importante mobilité du graphène.

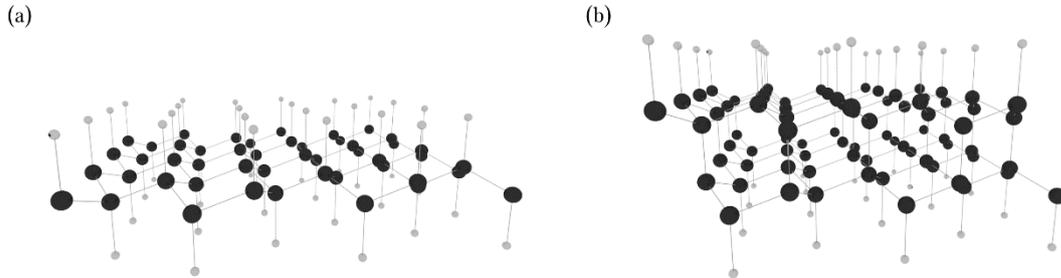


Figure 1.16 : Formes hydrogénées du graphène. Vu depuis l'axe \vec{c} , les hexagones du graphène sont préservés, mais dans le plan, les atomes de carbone sont hybridés sp^3 . (a) Graphane. (b) Diamane dans sa forme la plus stable [96].

La première piste explorée est celle de l'hydrogénation. Par ce procédé, une monocouche de graphène donnerait du graphane (Figure 1.16(a)), isolant à gap direct de bande interdite $3,42\text{ eV}$, et une bicouche donnerait du diamane (Figure 1.16(b)), isolant à gap également direct mais de $3,12\text{ eV}$ [96]. Ces matériaux sont d'autant plus étudiés qu'il a été prédit que l'interface graphène/graphane serait particulièrement nette et donc paverait la route vers la réalisation de dispositifs nanométriques en graphène de haute qualité. La recherche est active sur ce sujet et en 2020, la première preuve par spectroscopie Raman de l'hybridation sp^3 des atomes de carbone par hydrogénation dans une bicouche a été rapportée [97].

D'autres pistes pouvant donner des résultats proches, telles que l'halogénéation et l'oxydation du graphène, sont également envisagées. Cependant, dans le cas de l'oxydation sur substrat, il a été montré que bien que cette solution soit envisageable pour les épais feuillets de graphène (supérieurs à trois couches), d'importantes dégradations structurelles sont observées pour des couches plus fines [98]. Pour ce qui est de l'halogénéation, plusieurs preuves de fluoration ont été rapportées sur des mono- [99] et bi- [100]couches de graphène.

1.2.2 Méthodes de fabrications

La production du graphène est un élément essentiel du développement des technologies associées à ce matériau. Tandis que son utilisation pour des aspects fondamentaux, ou pour réaliser des preuves de concept peut dans certains cas se satisfaire d'échantillons de faibles dimensions (quelques micromètres), d'autres applications, notamment industrielles nécessitent de larges surfaces les plus parfaites possibles. Dans cette partie seront présentées trois grandes méthodes de production du graphène.

1.2.2.1 Exfoliation

Historiquement, le graphite existant à l'état naturel, l'approche la plus directe pour la fabrication du graphène repose sur le clivage du cristal tridimensionnel entre les plans denses de carbone. Cette méthode est appelée l'exfoliation et peut être de nature chimique ou mécanique.

L'exfoliation chimique repose sur l'intercalation d'atomes ou de groupements chimiques entre les plans de graphène composant le graphite. Cette intercalation a pour effet de réduire les forces de van der Waals entre les plans en augmentant la distances entre ceux-ci. Il est alors possible de les séparer plus aisément, par sonication par exemple [101]. La solution ainsi obtenue peut alors être déposée sur un substrat et après évaporation du solvant subsistent des feuillets de graphène (monocouche ou plus épais) ainsi que les espèces intercalées liées à ceux-ci. Le procédé d'intercalation le plus courant est l'oxydation du cristal de graphite, notamment par la méthode de Hummers impliquant du permanganate de potassium (KMnO_4) et de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Cependant, ce procédé doit être suivi d'une étape de réduction afin de retrouver du graphène et non de l'oxyde de graphène. Ces étapes impliquant des solvants dégradent les propriétés électroniques du graphène [102].

L'exfoliation mécanique permet quant à elle d'obtenir les meilleures qualités de graphène. C'est par cette méthode que A.K. Geim et K. Novoselov ont pour la première fois isolé une monocouche afin de la caractériser [11]. Le plus couramment, c'est avec du ruban adhésif que le cristal de graphite est clivé à de multiples reprises, réduisant ainsi son épaisseur. Pour la dernière étape, le Scotch peut être appliqué sur une surface et, aléatoirement, peuvent être transférés des feuillets de graphène plus ou moins épais jusqu'à la monocouche. Un point méritant d'être évoqué est que ce processus ne contamine à priori pas les couches de graphène transférés. En effet, lors du dépôt final sur le substrat, les faces de graphène mises en contact avec la surface de dépôt n'ont pas touché la colle de l'adhésif. De plus, au moment d'enlever le Scotch intervient un dernier clivage entre les parties collées au substrat et celles collées au ruban adhésif [103]. Cette absence de mise en contact avec d'éventuels contaminants permet d'expliquer la grande qualité des graphènes issus de l'exfoliation mécanique. Les feuillets de graphène monocouches obtenus par exfoliation mécanique sont globalement monocristallins. Leur taille quant à elle est relativement réduite, de l'ordre de la centaine de micromètre carré. Des méthodes existent pour augmenter leur taille à l'image de l'exfoliation par ingénierie de couche où un fin dépôt d'or est déposé sur le cristal de graphite [104]. Par ce procédé, la couche supérieure du cristal est contrainte et devient plus facilement séparable. Des étapes faisant intervenir des solvants permettent d'exfolier la couche d'or ainsi que la couche contrainte du graphène puis de retirer l'or. Le graphène ainsi obtenu est de moins bonne qualité, mais des surfaces allant jusqu'au millimètre carré ont été obtenues.

Bien qu'à première vue, cette méthode de fabrication et en particulier l'exfoliation mécanique puisse sembler rudimentaire, elle possède l'avantage d'être tout à fait adaptable aux autres cristaux de van der Waals. Ainsi, bien que ne pouvant être industrialisée, l'exfoliation est la méthode de fabrication par excellence pour étudier d'un point de vue fondamental des systèmes bidimensionnels [69].

1.2.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur

Au-delà de l'exfoliation, la méthode de production de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (dont l'acronyme anglais est CVD) permet de faire croître de larges zones de graphène à taille industrialisable. Historiquement, ce procédé a d'abord été réalisé à l'aide de nickel [105]. L'objectif du processus est de décomposer à haute température des hydrocarbures tels que le méthane (CH_4) en présence de dihydrogène (H_2) afin de solubiliser des atomes de carbone dans le métal et ainsi réaliser une solution solide. En abaissant la température, la solubilité du carbone dans le métal diminue menant à une ségrégation. En fonction du taux de refroidissement, la diffusion des atomes de carbone vers la surface va être plus ou moins efficace et ainsi, plusieurs comportements sont attendus. Avec un taux de refroidissement de l'ordre de $10^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, il est possible d'obtenir des monocouches de graphène couvrant une grande partie

du métal. Les films ainsi produits sont généralement polycristallins du fait des nombreux sites de nucléation correspondant aux défauts dans le substrat. Par la suite un processus similaire a été réalisé sur du cuivre dans lequel la solubilité du carbone est bien plus faible. Il en résulte un comportement différent où le cuivre va catalyser la décomposition des hydrocarbures et aussitôt faire croître le graphène (Figure 1.17). Du fait que la croissance ait lieu directement à haute température et en surface, l'épaisseur du film métallique ainsi que le taux de refroidissement ont peu d'influence [106]. C'est ce métal qui par la suite est le plus utilisé pour la croissance de graphène monocouche.

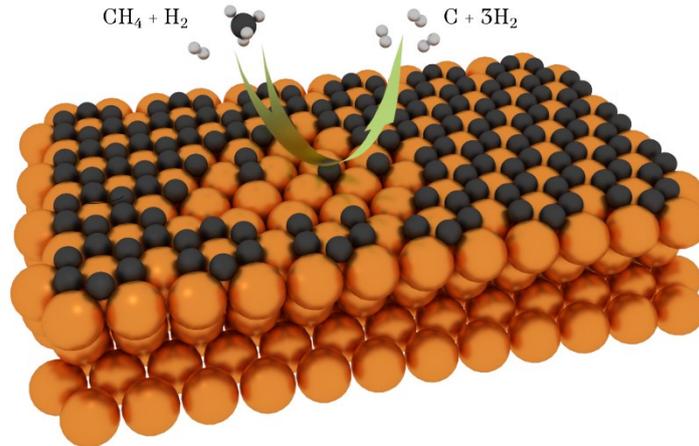


Figure 1.17 : Représentation de la réaction menant à la formation de graphène en surface de cuivre d'orientation (111) par décomposition de méthane.

L'un des enjeux de la CVD est d'améliorer la qualité du graphène, en particulier en augmentant la taille des grains, réduisant ainsi le nombre de joints entre les cristallites. Pour ce faire, l'une des pistes envisagées est de faire croître le graphène sur un monocristal métallique. Dans le cas du cuivre, le plan (111) propose une symétrie d'ordre 6, avec un paramètre de maille proche de celui du graphène (Figure 1.17). Là, quelles que soient les zones de nucléation, il est possible de s'attendre à une orientation de croissance commune sur l'ensemble du métal. Une autre approche envisage de réduire au maximum le nombre de sites de nucléation et ainsi favoriser la croissance de grands domaines [107].

L'inconvénient majeur de ce type de fabrication est l'impossibilité d'utiliser directement le graphène ainsi produit pour des applications en optique ou en électronique. En effet, la nature métallique du substrat empêche de sonder ou de mettre à profit les propriétés du graphène seul. Afin d'effectuer ce découplage, plusieurs approches ont été proposées. La dissolution du métal par attaque chimique sélective est une méthode [108], au même titre que le décollement du graphène par la technique du bouillonnement [109]. Cette dernière technique repose sur la délamination du graphène assistée par des bulles de dihydrogène issues d'une réaction d'oxydoréduction en milieu aqueux entre le métal de croissance et une anode. La technique de détachement par bouillonnement est tout à fait intéressante par le fait qu'elle autorise la réutilisation du métal pour de nouvelles croissances, et ce sans dégradation des propriétés du graphène ainsi préparé [109]. Dans les deux techniques évoquées, il est nécessaire de recouvrir le graphène d'une couche de polymère afin d'éviter qu'il ne se déchire et le rendre plus rigide pour empêcher son enroulement sur lui-même après détachement du métal de croissance. Le polymère de transfert le plus couramment employé est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), mais la paraffine semble également être un bon candidat du fait de ses propriétés chimiques, électriques et mécaniques dégradant moins les propriétés de la couche de carbone [110]. Une

fois l'empilement polymère/graphène en suspension dans la solution, il suffit de le sortir de la solution en le recueillant directement sur le substrat souhaité. Cette étape est d'ailleurs tout à fait intéressante car elle permet le dépôt de graphène sur de nombreux substrats, indépendamment de leur température de fusion. Cela inclut donc des substrats transparents et flexibles, permettant ainsi des applications jusque-là inaccessibles [111].

Parmi les meilleurs résultats obtenus avec du graphène fabriqué par dépôt chimique en phase vapeur, il est intéressant d'évoquer le travail de Banszerus et de son équipe [112]. Leur but est de proposer une méthode de transfert différente, n'impliquant aucun contact entre le graphène et un solvant. Afin d'avoir un graphène de grande qualité, les chercheurs ne l'ont pas laissé croître trop longtemps, si bien que seules de petites étoiles monocristallines de graphène sont présentes sur la surface du cuivre. En laissant l'échantillon ainsi obtenu dans des conditions ambiantes, une légère oxydation apparaît à l'interface entre le graphène et le cuivre. Cela permet l'observation du graphène au microscope optique et diminue l'adhérence de la monocouche sur le métal. Puis, par exfoliation de nitrure de bore hexagonal sur un polymère, les chercheurs allemands ont réussi à arracher le graphène depuis le cuivre par simple mise en contact du hBN avec la monocouche de carbone. En déposant cet empilement sur un autre multi-feuillet de hBN, l'hétérostructure ainsi obtenue propose des propriétés électroniques tout à fait remarquables, et notamment une mobilité dépassant les $7\text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante, prouvant ainsi la qualité du graphène obtenu. Les principaux facteurs permettant d'avoir de telles caractéristiques sont le caractère monocristallin du graphène et le fait qu'il n'ait jamais été mis en contact avec de potentielles espèces contaminantes.

1.2.2.3 Epitaxie

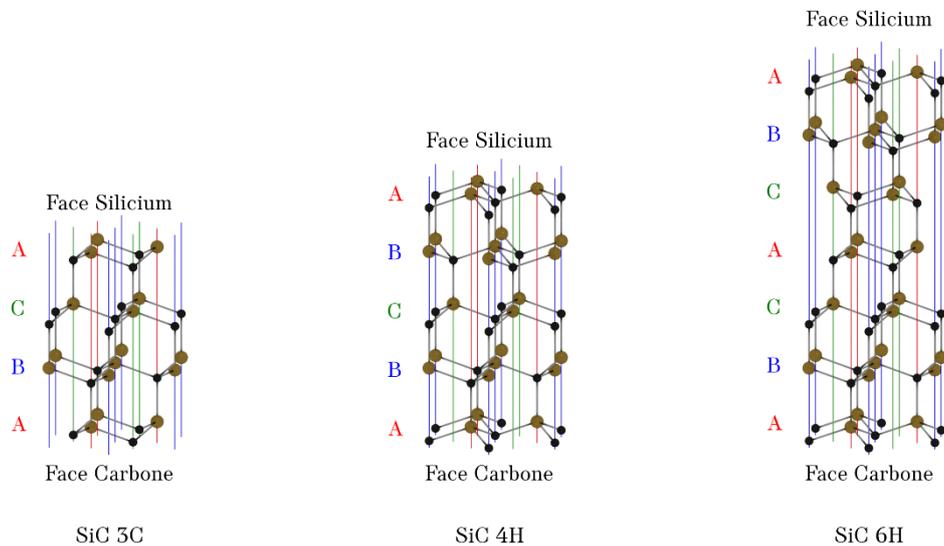


Figure 1.18 : Principaux polytypes du carbure de silicium. Les lignes colorées sont des guides pour identifier les plans A, B ou C en fonction de la position de l'atome de silicium (représenté en marron). Adaptée de [113].

Le carbure de silicium est un matériau prometteur pour la fabrication de feuillets de graphène directement sur le substrat final. En effet, le carbure de silicium est un cristal semiconducteur à grand gap (entre 2,3 et 3,3 eV) composé d'atomes de silicium et de carbone, tous deux appartenant au groupe IV du tableau périodique des éléments. Comme nombre de ses propriétés, la bande interdite de ce matériau est directement liée au polytype

considéré [114]. En effet, l'arrangement des atomes dans ce cristal peut être très divers, si bien que le nombre de formes cristallographique qu'il peut prendre dépasse les 200. Dans le cristal, chaque atome, qu'il soit de carbone ou de silicium, est tétragonal. Les atomes de chaque type s'arrangent en couches dans un motif hexagonal. L'élément fondamental du cristal est une bicouche constituée d'une couche de chaque atome. A partir de là, le cristal se construit par empilement de ces bicouches. Contrairement aux matériaux de van der Waals, les couches sont liées entre elles par des liaisons covalentes. En fonction des sites occupés par les couches successives, plusieurs polytypes existent. L'empilement AB par exemple est nommé 2H (le nombre faisant référence à la période et la lettre rappelant le groupe, avec H pour hexagonal, C pour cubique, R pour rhomboédrique...). Comme évoqué plus haut, un important nombre de polytypes ont été recensés mais les plus courants sont les empilements ABC (3C), ABCB (4H) et ABCACB (6H) (Figure 1.18).

D'après la revue de Gholam Reza Yazdi publiée en 2016 [113], les méthodes de croissance du graphène sont complexes et dépendent du plan du substrat considéré. De façon générale, l'objectif est de sublimer les atomes de silicium de la surface du cristal à une plus grande vitesse que ceux de carbone. Là, une reconstruction de surface s'opère donnant naissance à du graphène mono ou multi couche. Du fait de la plus grande disponibilité des wafers de SiC 4H et 6H, ce sont eux qui ont été les plus intensément étudiés. Là, plusieurs approches ont été considérées concernant les plans de croissance. L'approche la plus naturelle consiste à utiliser le plan (0001) du cristal. Cependant, pour ce plan, deux faces (dites faces polaires) existent et donnent des résultats différents : la face côté carbone et la face coté silicium.

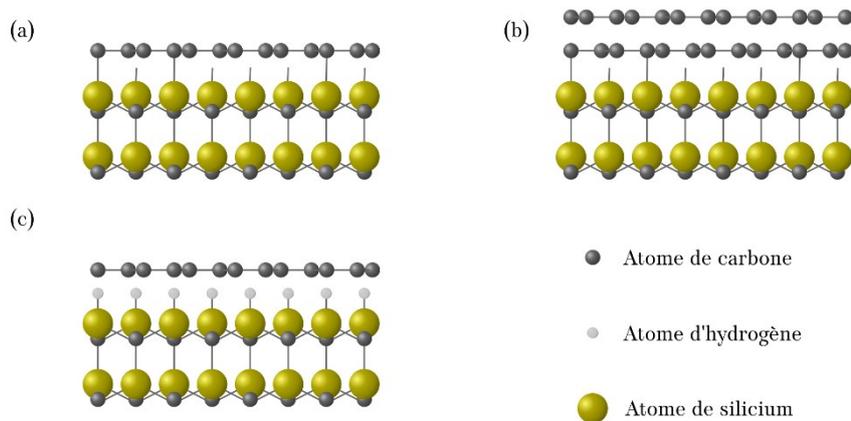


Figure 1.19 : Intercalation d'atomes d'hydrogène sur la face Si. (a) couche tampon partiellement liée de façon covalente au silicium. (b) Graphène monocouche au-dessus de la couche tampon. (c) Monocouche de graphène crue directement sur la face silicium passivée à l'hydrogène. Adaptée de [115].

La face côté silicium permet d'obtenir les résultats les plus contrôlés, notamment sur le nombre de couches de graphène. Cependant, la présence d'une couche tampon de carbone partiellement hybridé sp^3 entre le substrat et le graphène représentée Figure 1.19(a,b) conduit à un important dopage de ce dernier ainsi qu'à une réduction de la mobilité de ses porteurs. Parmi les solutions proposées, l'intercalation d'atomes à l'interface permet de découpler efficacement le graphène du substrat augmentant ainsi la mobilité des porteurs (Figure 1.19(c)). C'est ce qui a été réalisé dès 2009 par l'équipe de Riedl avec de l'hydrogène [115]. Ainsi, par cette technique, des dispositifs possédant une mobilité allant jusqu'à $1,1 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $0,3 \text{ K}$ et dont le dopage résiduel est inférieur à 10^{16} m^{-2} ont été réalisés. Bien que ces caractéristiques

soient loin de celles obtenues par exfoliation mécanique, cette voie de fabrication possède l'avantage d'être plus aisément industrialisable [116].

La croissance du graphène sur la face côté carbone est quant à elle plus difficile à contrôler et plus rapide. Il est donc difficile d'obtenir des monocouches sur de grandes surfaces. Cependant, contrairement à l'autre face, il n'y a pas de couche tampon entre le SiC et le graphène, ce qui représente un atout. De plus, à cause de l'absence de contrôle sur l'orientation cristalline, les multicouches de graphène ne suivent pas le schéma typique de l'empilement Bernal et de ce fait, la linéarité de la dispersion est préservée [113].

1.2.3 Méthodes de caractérisation

Du fait de sa nature bidimensionnelle, le graphène exhibe des caractéristiques tout à fait surprenantes. A fortiori, le graphène monocouche et ses propriétés électroniques remarquables le distinguent des empilements plus épais. Dans cette section, plusieurs méthodes de caractérisation du graphène seront présentées, et lorsque cela sera possible, les différences entre le graphène monocouche et le graphène plus épais seront mises en évidence.

1.2.3.1 Caractérisation optique

a. Colorimétrie

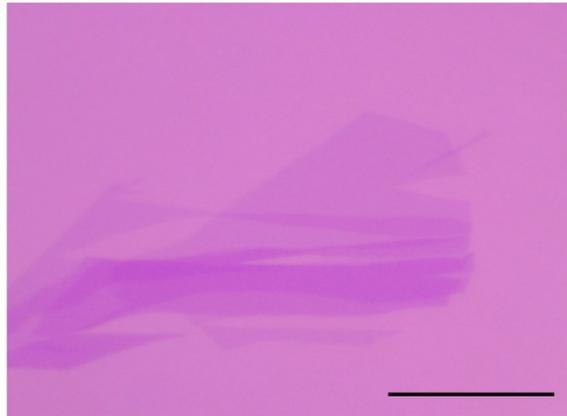


Figure 1.20 : Photo typique d'une monocouche de graphène accompagnée de couches plus épaisses (jusqu'à 5 couches), déposées sur un substrat interférentiel, prise au microscope optique. La barre d'échelle mesure 20 μm .

Le graphène monocouche mesure $0,33 \text{ nm}$ d'épaisseur, et malgré la petitesse de cette dimension, il est possible de remarquer la présence ou l'absence du graphène sur certains substrats par contraste interférentiel (Figure 1.20). Le choix de ces derniers devient alors un problème de premier ordre afin de faciliter la fabrication. L'étude des contrastes du graphène sur différents matériaux et en particulier sur le dioxyde de silicium a fait l'objet de plusieurs articles scientifiques [117,118]. Il en résulte qu'en choisissant convenablement le substrat, et en particulier l'épaisseur de la couche interférentielle, il est possible de rendre non seulement la monocouche de graphène visible, mais également de la différencier des couches plus épaisses. Le contraste optique induit par le dépôt de graphène sur un substrat peut aisément se calculer par la méthode des matrices de diffusion. Ainsi, dans cette partie, les principaux résultats évoqués seront retrouvés.

Cette méthode assez générale permet également de considérer des empilements plus complexes tels que des hétérostructures de graphène encapsulé dans du nitrure de bore, elles-

Chapitre 1 Etat de l'art

mêmes déposées sur du SiO₂. Le formalisme des matrices de diffusion permet, dans un système unidirectionnel, de relier l'amplitude des ondes électromagnétiques entrant et sortant d'une face d'un substrat à celles entrant et sortant sur l'autre face.

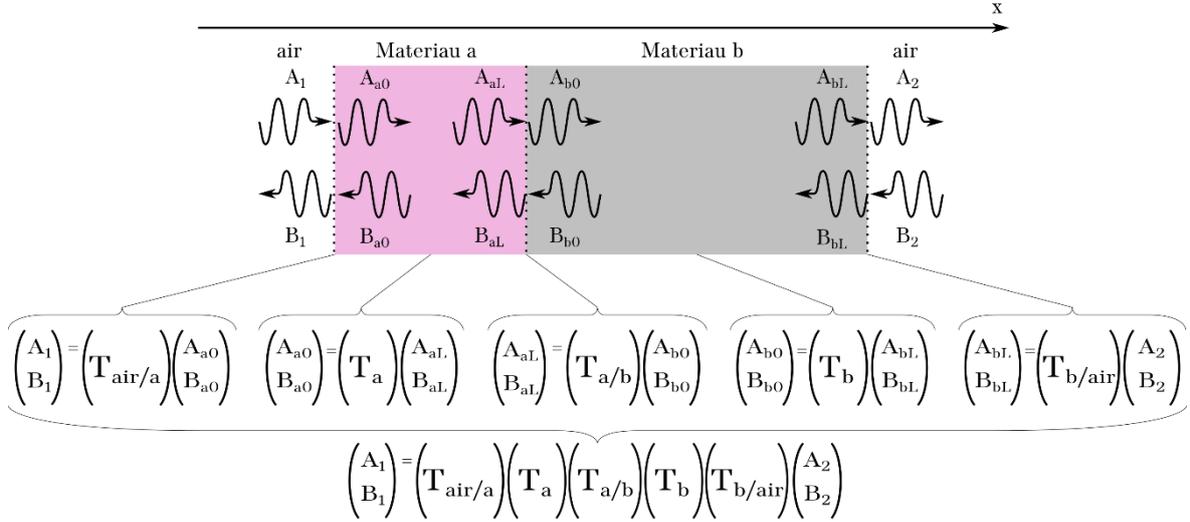


Figure 1.21 : Schéma représentant un système optique unidirectionnel complexe, composé de deux matériaux entourés d'air.

Dans la suite, l'axe de propagation sera noté \vec{e}_x .

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.92}$$

Comme présenté en Figure 1.21, A_1 représente l'amplitude de l'onde se propageant vers le système et vers les x positifs, tandis que B_1 représente l'amplitude de l'onde sortant du système et se propageant vers les x négatifs. A_2 est associé à l'onde sortant du système et se propageant suivant les x croissants et finalement B_2 complète la liste en entrant dans le système suivant les x décroissants. Dans le cas d'une simple propagation dans un milieu, la matrice \bar{T} prend la forme :

$$\bar{T}_{\text{propagation}}(\lambda_0, n(\lambda_0), L) = \begin{pmatrix} \exp\left(-i\frac{2\pi}{\lambda_0}n_R L\right) & 0 \\ 0 & \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda_0}n_R L\right) \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.93}$$

Où λ_0 correspond à longueur d'onde dans le vide, n_R est l'indice de réfraction du milieu, pouvant dépendre de λ_0 et pouvant être complexe, tandis que L est la longueur du milieu. Une interface entre deux milieux est quant à elle modélisée par la matrice \bar{T} suivante :

$$\bar{T}_{\text{interface}}(n_{R_1}(\lambda_0), n_{R_2}(\lambda_0)) = \frac{1}{2n_{R_1}} \begin{pmatrix} n_{R_2} + n_{R_1} & n_{R_1} - n_{R_2} \\ n_{R_1} - n_{R_2} & n_{R_2} + n_{R_1} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.94}$$

Avec $n_{R_1}(\lambda_0)$ et $n_{R_2}(\lambda_0)$ les indices optiques des milieux de part et d'autre de l'interface. Comme illustré Figure 1.21, pour un système complexe comprenant plusieurs matériaux et donc

plusieurs interfaces et plusieurs zones de propagation libre, la matrice globale décrivant l'ensemble du système s'écrit comme le produit des différents éléments en suivant l'ordre d'occurrence selon les x croissants. Dans le cadre de l'observation de ces systèmes au microscope optique en réflexion, la quantité permettant de déterminer le contraste optique est la réflectivité $R = |B_1/A_1|^2$. En considérant que le coefficient A_1 est relié à la seule source d'illumination, on peut annuler le coefficient B_2 . Ainsi, il est possible de déduire la réflectivité à partir des coefficients de la matrice :

$$R = \left| \frac{B_1}{A_1} \right|^2 = \left| \frac{T_{21}}{T_{11}} \right|^2 \quad \text{Eq 1.95}$$

Dans la suite, seront étudiés des systèmes typiques observés au microscope avec des couches de matériaux lamellaires déposées sur une couche de dioxyde de silicium lui-même crû sur un substrat de silicium. Le premier élément de la matrice globale est donc une interface avec de l'air. Pour ce qui est du dernier élément, puisque les longueurs d'ondes d'intérêt sont dans le visible et que l'épaisseur du silicium est grande devant la longueur d'extinction des ondes visibles, l'interface considérée sera celle dioxyde de silicium/silicium.

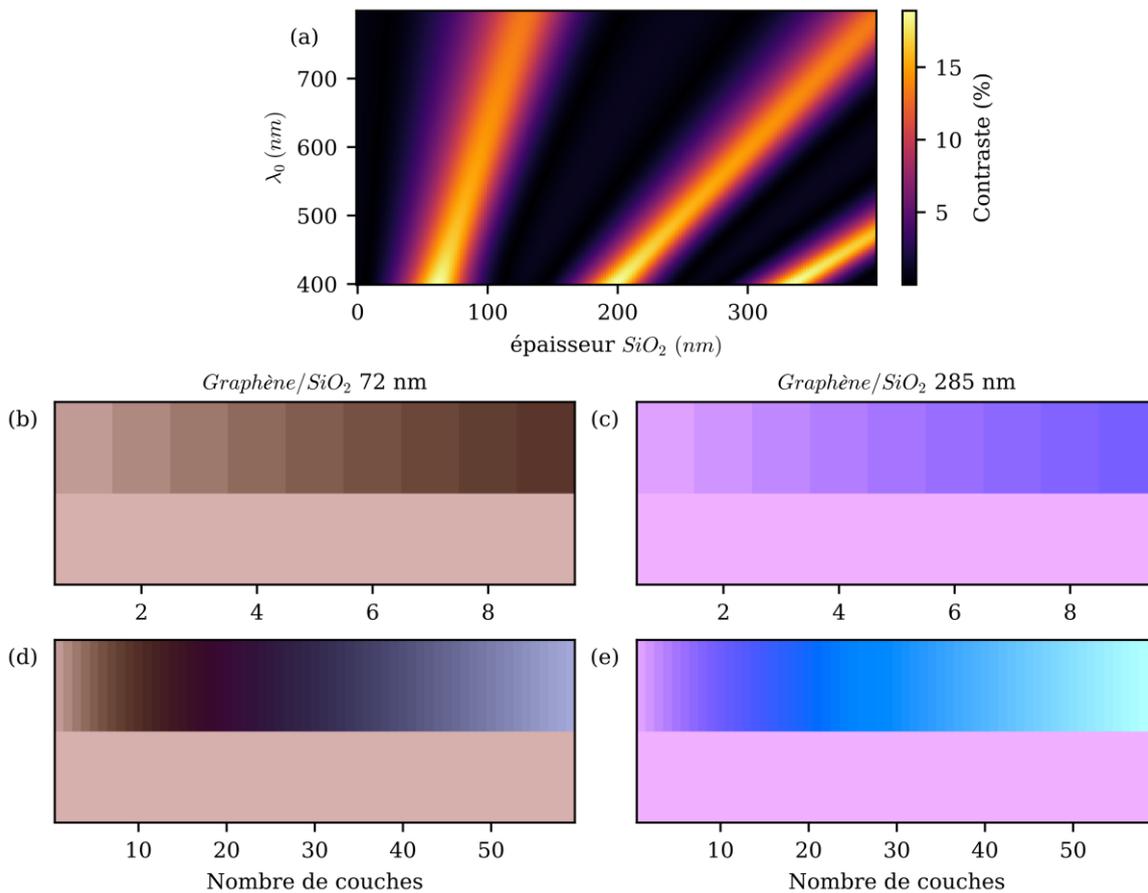


Figure 1.22 : (a) *Contraste du système graphène monocouche sur SiO₂ en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur d'oxyde.* (b-e) *Couleurs simulées du graphène sur SiO₂ pour différents nombres de feuillets. La couleur inférieure est celle du dioxyde de silicium nu. Les épaisseurs d'oxyde correspondent à celles utilisées lors du travail de thèse.*

On définit le contraste optique d'une couche comme :

$$C = \frac{|R_{ref} - R_{couche}|}{R_{ref}} \quad \text{Eq 1.96}$$

Avec R_{couche} la réflectivité de la couche et R_{ref} la réflectivité référence (ici, celle du dioxyde de silicium). A partir de cette expression, il est souhaitable de choisir l'épaisseur de la couche interférentielle permettant de maximiser le contraste optique, en particulier pour les longueurs d'ondes auxquelles nous sommes sensibles. La Figure 1.22(a) met en évidence qu'il existe des épaisseurs de dioxyde de silicium permettant de maximiser le contraste optique dans la gamme de longueur d'onde allant de 500 nm à 600 nm. Ces épaisseurs se situent autour de 85 nm et 285 nm. A partir du spectre en réflexion du graphène dans le domaine visible, des méthodes permettent de calculer la couleur associée [119]. La Figure 1.22(b-e) représente quant à elle la couleur du graphène en fonction du nombre de couches pour les épaisseurs de SiO₂ permettant le meilleur contraste. Il est clair que le graphène monocouche est différenciable du graphène bicouche ainsi que du substrat nu.

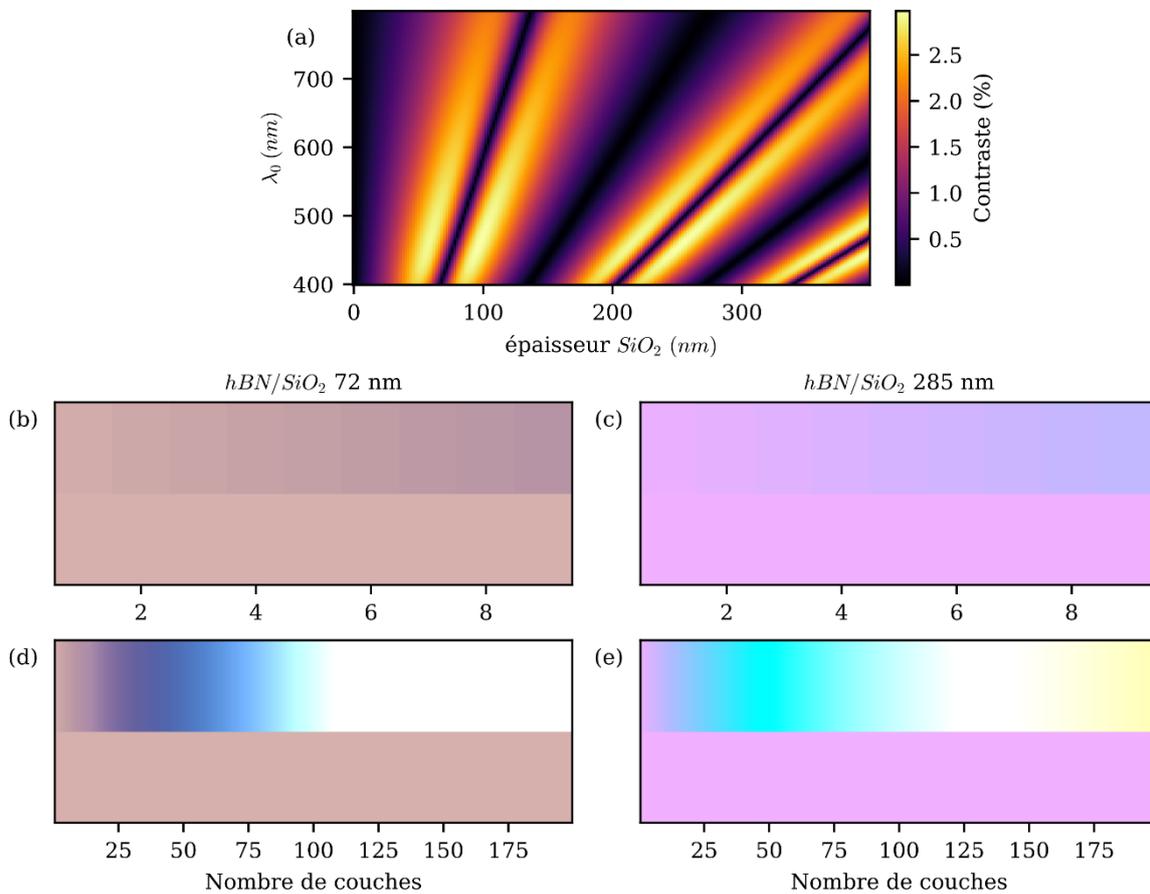


Figure 1.23 : (a) Contraste du système hBN monocouche sur SiO₂ en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur d'oxyde. (b-e) Couleurs simulées du hBN sur SiO₂ pour différents nombre de feuillets. La couleur inférieure est celle du dioxyde de silicium nu. Les épaisseurs d'oxyde correspondent à celles utilisées lors du travail de thèse.

Comme évoqué plus haut (paragraphe 1.2.1.4a), comme d'autres matériaux bidimensionnels, le graphène est couramment encapsulé dans du nitrure de bore hexagonal afin de le protéger lors des processus de fabrication et ainsi préserver ses propriétés. Afin de choisir des couches d'épaisseurs adaptées pour l'encapsulation, le contraste ainsi que la couleur des feuillets de hBN ont également été calculés et représentés en Figure 1.23. Contrairement au

graphène, pour de petites épaisseurs de ce matériau, il est difficile de distinguer les couches du substrat. Cela est en partie dû au fait que l'indice optique du hBN est réel dans le visible et donc qu'il n'y a pas d'absorption. De plus, son indice optique proche de celui du SiO₂, faible de surcroît, limite la réflexion à l'interface et ne permet pas d'importante accumulation de phase lors de sa traversée. Bien que cette méthode de caractérisation optique ne soit pas la plus précise, il s'agit sans aucun doute de la méthode de caractérisation la plus utilisée pour estimer l'épaisseur des empilements de matériaux bidimensionnels en général.

b. Spectroscopie Raman

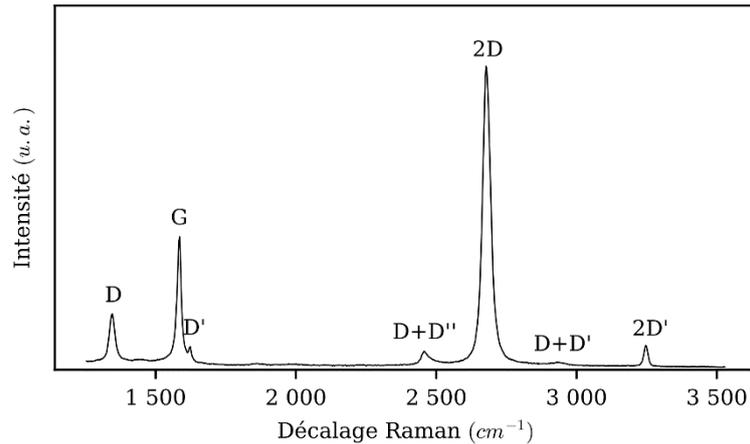


Figure 1.24 : Spectre typique d'un graphène désordonné, réalisé avec un laser de 532 nm. Les principaux pics caractéristiques du graphène sont annotés.

La spectroscopie Raman étudie la diffusion inélastique de la lumière par un objet. En d'autres termes, elle étudie la différence d'énergie entre les photons incidents et les photons diffusés. Cette différence est due à l'activation ou l'annihilation d'une vibration du réseau (phonon). Dans le cas de l'émission d'un phonon, le processus est appelé Stoks et l'énergie du photon émis est inférieure à celle du photon absorbé. L'autre cas est appelé Anti-Stoks et le photon émis est de plus haute énergie. Dans la suite, ce sont les processus Stoks qui seront étudiés car plus probables. Dans un cristal il existe toujours trois modes dits acoustiques correspondant à des vibrations collectives dans les trois directions de l'espace. Dans le cas du graphène possédant deux atomes par mailles, il existe également trois autres modes, dits optiques, correspondant à la vibration des atomes de la maille en opposition de phase et ce également dans les trois directions. Ces différents modes sont représentés Figure 1.25. D'après la revue d'Andrea Ferrari [120] sur le sujet, la spectroscopie Raman est particulièrement adaptée à la caractérisation du graphène et permet entre autres de mettre en évidence la présence de défauts, de compter le nombre de feuillets, de distinguer les deux principaux types de bords etc. Dans la suite en s'appuyant sur ces travaux, seules les principales caractéristiques des spectres Raman sur graphène seront évoquées. La Figure 1.24 représente un spectre typique d'un graphène monocouche présentant du désordre. Les pics caractéristiques sont représentés en fonction du nombre d'onde correspondant à la différence d'énergie entre photons incidents et émis. Dans la suite, les principaux pics observés seront expliqués. Leur position peut dépendre de l'échantillon (son dopage, ses défauts etc.) mais également de l'énergie du photon incident. Les processus donnant lieu à ces pics doivent respecter les règles fondamentales que sont la conservation globale de l'énergie ainsi que la conservation globale de la quantité de mouvement. La quantité de mouvement du photon sera par la suite négligée.

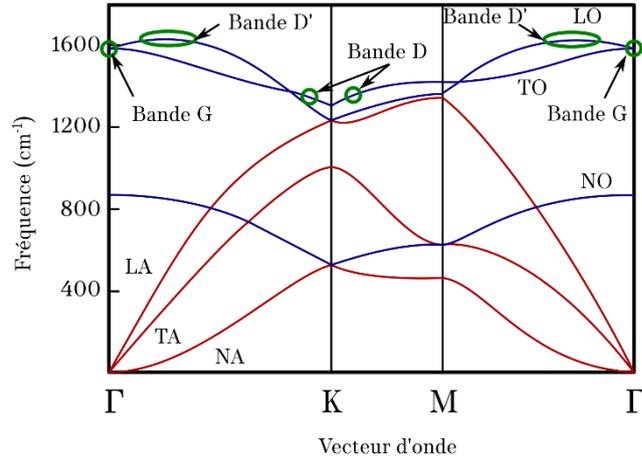


Figure 1.25 : Dispersion des phonons dans le graphène. Les bandes rouges correspondent aux bandes acoustiques (notées A) tandis que les bleue correspondent aux bandes optiques (notées O). Leur direction est représentée par les lettres L, T et N pour « longitudinal », « transverse dans le plan » et « transverse hors du plan » respectivement. En vert sont entourés les phonons responsables des bandes étiquetées à côté. Adapté de [121].

Ainsi, un processus impliquant simplement la génération d'un phonon oblige que celui-ci ne possède pas de quantité de mouvement (il doit donc être situé en Γ) mais possède tout de même de l'énergie. Sa signature, caractéristique du graphène, est la bande nommée G, située autour de 1586 cm^{-1} dans le spectre. Un tel schéma n'existe que pour les phonons optiques et celui impliqué dans les processus Raman est pointé en Figure 1.25 comme « bande G ». Le mécanisme est quant à lui schématisé Figure 1.26(a), c'est un processus intra-vallée et cette bande est toujours présente. Les autres pics engagent donc plus d'un simple phonon. C'est le cas de la bande 2D située autour de 2680 cm^{-1} . Elle est toujours présente et dans le cas du graphène monocouche, son intensité est supérieure à celle de la bande G et peut être modélisée par une unique Lorentzienne. Dans le cadre d'un graphène bicouche ou au-delà, la forme de cette bande ne peut être expliquée par une simple Lorentzienne et plusieurs de ces fonctions doivent être sommées. Il en résulte une augmentation de la largeur à mi-hauteur et une réduction de son intensité vis-à-vis de la bande G. Ces indices permettent de distinguer les monocouches des autres feuillets de carbone. La bande 2D résulte de la création d'une paire électron-trou dans une vallée sous l'effet de l'illumination, suivie de la création d'un phonon à grand vecteur d'onde reliant la vallée K à la vallée K' . Le vecteur correspondant à la différence de quantité de mouvement entre ces deux points est \vec{K} . C'est donc le vecteur d'onde que doit posséder le phonon impliqué. Sur le diagramme de dispersion des phonons Figure 1.25, le phonon impliqué est indiqué par une étiquette « bande D ». L'émission d'un photon ainsi que d'un phonon de quantité de mouvement opposée au premier émis permet la conservation des grandeurs (Figure 1.26(c)). La bande 2D' est analogue à la bande 2D, mais cette fois-ci, les phonons impliqués ont une quantité de mouvement moindre, si bien que tout le processus se déroule dans la même vallée. Les phonons associés sont représentés en Figure 1.25 avec l'étiquette « bande D' ». Le pic de la bande 2D' se situe autour de 3250 cm^{-1} et est toujours présent bien que son intensité ne soit pas aussi importante que les autres (Figure 1.26(b)). D'autres pics encore, n'impliquant qu'un seul phonon sont visibles dans un graphène non parfait. Ils existent grâce à des défauts pouvant échanger de la quantité de mouvement. Ainsi, la bande D n'est visible qu'en présence de désordre et se situe autour de 1350 cm^{-1} . Son intensité normalisée par rapport à l'intensité de la bande G donne des informations sur la densité de défauts. Le processus implique donc en plus de la création de la paire électron-trou,

l'émission d'un phonon de grand vecteur d'onde plaçant l'un des porteurs dans la vallée opposée. Là, après une dissipation radiative de l'énergie suivie d'une collision avec un défaut, le porteur est de retour dans la vallée initiale avec le vecteur d'onde ainsi que l'énergie identique à la situation de départ (Figure 1.26(e)). De la même façon, il existe un mécanisme similaire mais pour des phonons plus proches de Γ permettant un changement de quantité de mouvement tout en restant dans la même vallée (Figure 1.26(d)). Cela donne naissance à la bande D', située en 1620 cm^{-1} , elle aussi caractéristique d'un graphène désordonné. D'autres pics issus de combinaisons des processus évoqués peuvent exister mais ayant des intensités très faibles, ils sont peu utilisés pour caractériser les couches. Il existe un dernier pic caractéristique, peu aisé à discerner car son décalage Raman est faible ($\sim 40\text{ cm}^{-1}$), typique du couplage interfeuillés. Il est donc en principe absent dans le graphène monocouche et sa position dépend du nombre de couches.

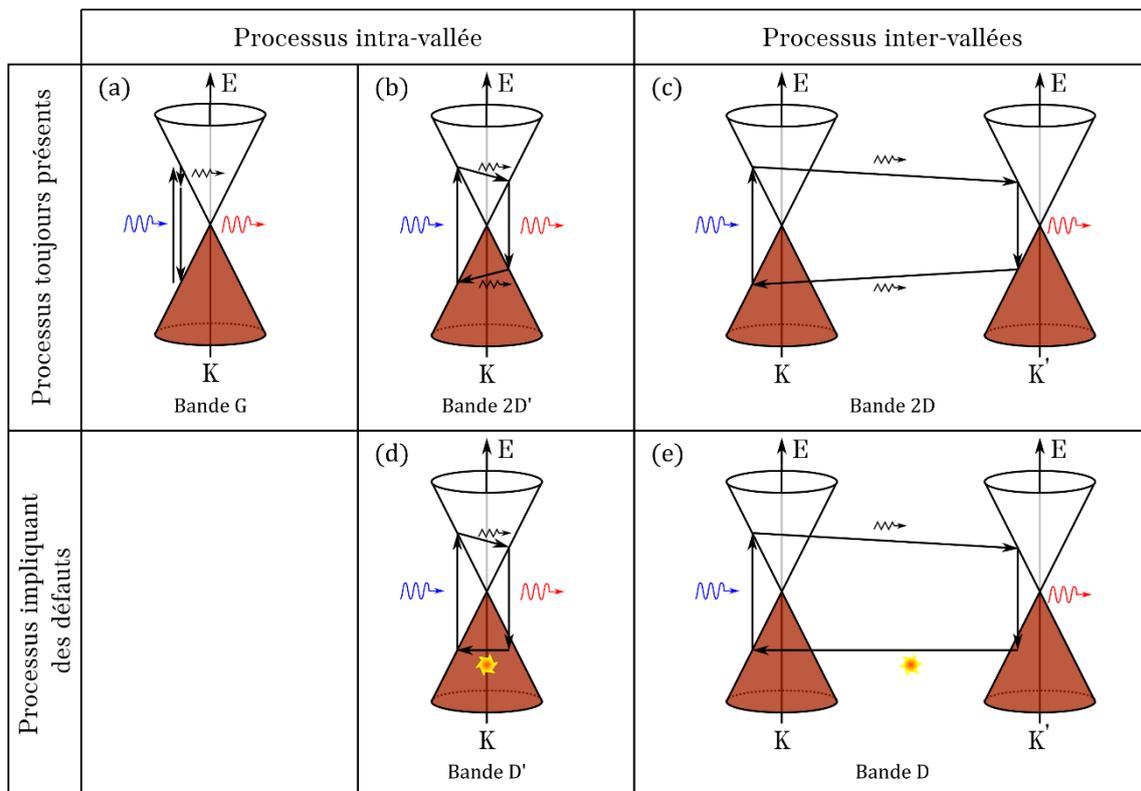


Figure 1.26 : Principaux processus Raman observés dans le graphène monocouche schématisés dans l'espace des phases. Le photon incident est représenté en bleu, celui réémis en rouge. Les phonons sont représentés par des ressorts noirs. Les collisions avec des défauts sont schématisées avec une étoile. Adapté depuis [120].

1.2.3.2 Caractérisation électrique

a. Caractéristique à effet de champ

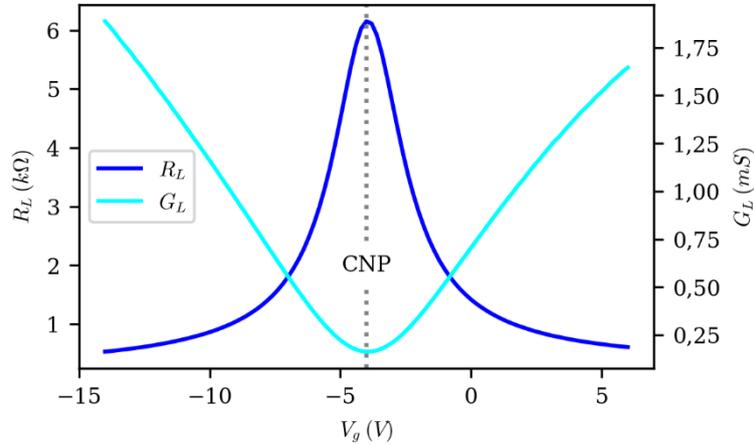


Figure 1.27 : Dépendance typique de la résistance et de la conductance longitudinale d'un graphène monocouche sous effet de champ.

La première caractérisation électrique du graphène monocouche effectuée par A.K. Geim et K. Novoselov en 2004 repose entre autre sur des mesures de résistance modulée par effet de champ [11]. Les caractéristiques obtenues, similaires à celles représentées en Figure 1.27, sont typiques d'un matériau bidimensionnel à gap nul ou quasi-nul. Dans un premier temps, afin d'expliquer ces mesures, sera présenté le dopage par effet de champ.

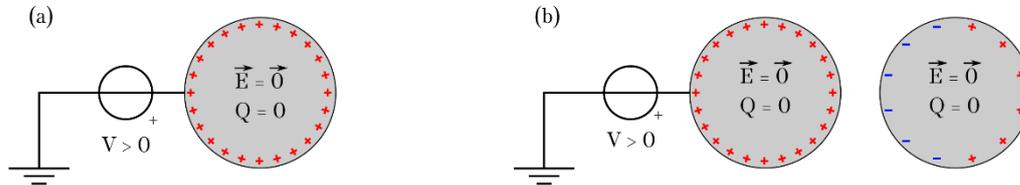


Figure 1.28 : Distribution des charges dans un métal.

Lorsqu'un métal accumule des charges, celles-ci, ayant la capacité de se mouvoir, se répartissent à l'équilibre sur la surface du matériau. Ainsi, dans le volume, le champ électrique est nul et la densité de charge l'est également comme illustré en Figure 1.28. Par exemple, dans un condensateur plan polarisé, les deux électrodes métalliques sont en volume neutres et ce ne sont que les surfaces en vis-à-vis, séparées par un diélectrique, qui se chargent. Le graphène est également conducteur, et contrairement aux matériaux classiques, tous ses atomes sont en surface. Ainsi, dans le cas d'un condensateur réalisé avec une électrode en graphène monocouche, c'est l'ensemble du graphène qui accumule les charges électriques. Il est donc possible, dans le graphène, de moduler le dopage électronique par simple application d'une tension entre celui-ci et une électrode en vis-à-vis et séparée par un matériau diélectrique. Cette description est tout à fait valide pour le graphène monocouche. Pour les empilements plus épais, il peut y avoir une différence de dopage entre la couche supérieure et celle la plus proche de la contre-électrode.

De façon pratique, un tel dispositif en graphène est représenté en Figure 1.29. Le substrat en silicium joue alors le rôle d'une des électrodes du condensateur si son dopage est suffisant pour laisser circuler les charges. Cette électrode est ainsi dite de grille. Le dioxyde de silicium,

élément clé de l'observation du graphène, sert quant à lui de diélectrique séparant les électrodes du condensateur. En réalisant des contacts sur le matériau bidimensionnel à la fois pour le connecter en tant qu'électrode du condensateur mais également pour être en mesure d'injecter du courant et mesurer sa résistance, nous obtenons un transistor à effet de champ en graphène.

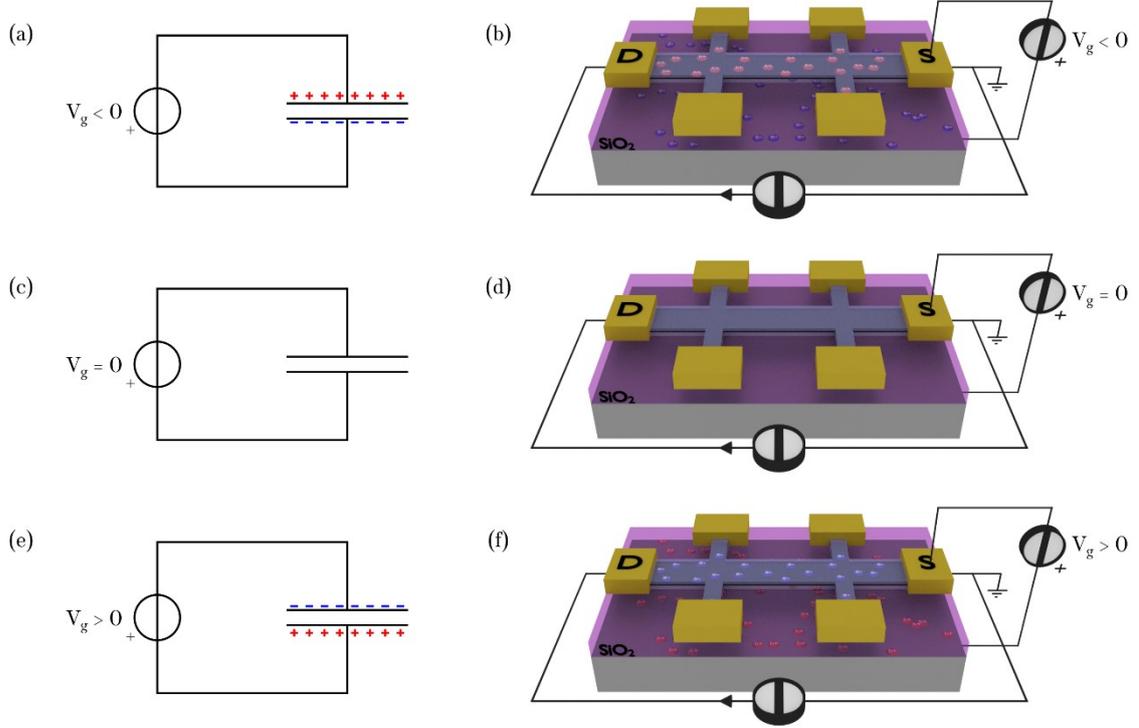


Figure 1.29 : Dopage électrostatique dans le graphène. (a,c,e) Schéma électrique modélisant la modulation des charges dans le graphène. (b,d,f) Image du dispositif correspondant au schéma électrique. (b) Le graphène est peu résistif car dopé p par l'application d'une tension de grille V_g négative. (d) Le graphène est plus résistif, V_g étant nulle. (f) V_g est positive, diminuant la résistance du matériau par l'injection d'électrons dans celui-ci.

Pour relier le dopage dans le graphène à la tension de grille appliquée, un dernier point est à évoquer : la capacité quantique. Considérons un matériau nanométrique (comme le graphène), parfait, simplement en contact avec une électrode source métallique massive dont le potentiel électrostatique V_s est fixé à 0 V pour servir de référence. Nous fixerons l'origine des énergies au niveau de Fermi de l'électrode source E_{Fs} . Ainsi, le potentiel électrochimique de cette électrode $\gamma_s = E_{Fs} - eV_s$ est nul. A l'équilibre, aucun courant ne circule, alors le potentiel électrochimique du matériau γ_{mat} est aussi nul (Figure 1.30). En supposant que le matériau et l'électrode source ont le même travail de sortie W , γ_{mat} peut être relié au décalage du niveau de Fermi dans le matériau ΔE_F et à son potentiel électrostatique V_{mat} par la relation $\gamma_{mat} = \Delta E_F - eV_{mat}$. Ainsi, lorsque ΔE_F est nul, le potentiel électrostatique du matériau V_{mat} est égal à 0 V . En plaçant une grille électrostatique de potentiel V_g par rapport à la source, en vis-à-vis du matériau, celui-ci va donc accumuler des charges électriques et ΔE_F deviendra positif ou négatif selon le signe de la tension de grille. Or en régime stationnaire, aucun courant ne circule et comme précédemment, les potentiels électrochimiques doivent être égaux $\gamma_{mat} = \gamma_s$. Cette égalité est satisfaite quand :

$$eV_{mat} = \Delta E_F \quad \text{Eq 1.97}$$

Chapitre 1 Etat de l'art

Le potentiel électrique du matériau est donc différent de celui de la source (Figure 1.30). La charge Q_{mat} injectée peut alors s'exprimer en utilisant la capacité géométrique du condensateur C_{geom} comme :

$$Q_{mat} = C_{geom}(V_g - V_{mat}) = C_{geom}\left(V_g - \frac{\Delta E_F}{e}\right) \quad \text{Eq 1.98}$$

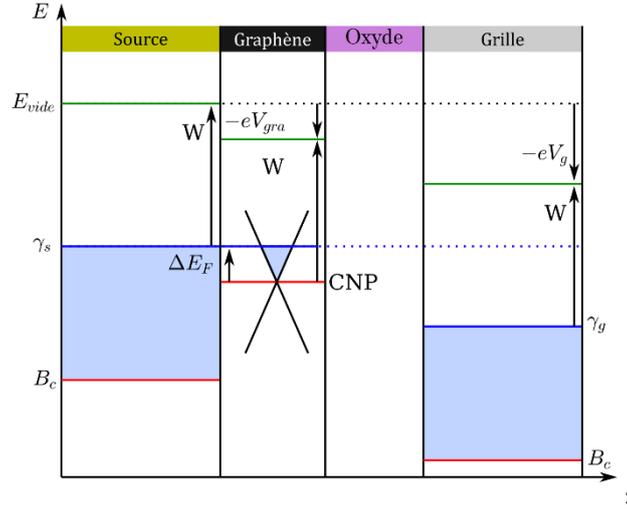


Figure 1.30 : Diagramme de bande d'un graphène au niveau de l'électrode de source, séparé d'une électrode de grille par un oxyde. Cette électrode de grille est polarisée avec une tension V_g , tandis que la source est placée à la masse. Ce diagramme met en évidence la capacité quantique.

Cette relation diffère par le terme $\Delta E_F/e$ de la relation standard d'un condensateur plan avec armatures métalliques $Q = C_{geom}V_g$. Cette différence peut être vue comme l'ajout d'une capacité supplémentaire, dite quantique et nommée C_q , placée en série de la capacité géométrique. Ainsi, la capacité totale permettant l'usage de la formule $Q_{mat} = C_{Tot}V_g$ s'exprime :

$$C_{Tot} = C_{geom}\left(1 - \frac{\Delta E_F}{eV_g}\right) = \frac{C_{geom}C_q}{C_{geom} + C_q} \quad \text{Eq 1.99}$$

avec

$$C_q = C_{geom}\frac{eV_g - \Delta E_F}{\Delta E_F} = e\frac{Q_{mat}}{\Delta E_F} \quad \text{Eq 1.100}$$

Appliquée au cas du graphène, à la température du zéro absolu, $Q_{mat} = eS(p - n)$. Où S est la surface du graphène et $\Delta E_F = \text{sign}(p - n)\sqrt{4\pi|p - n|(\hbar v_F)^2/(g_s g_v)}$ d'après l'équation Eq 1.69 avec la fonction *sign* renvoyant le signe de son argument. Dans ces conditions, la capacité quantique est définie comme :

$$C_q = e^2 \frac{S}{\hbar v_F} \sqrt{\frac{g_s g_v |p - n|}{4\pi}} \quad \text{Eq 1.101}$$

Dans le cas du graphène, cette capacité quantique joue un rôle non négligeable dans l'estimation de la capacité totale, notamment à proximité du point de neutralité de charge lorsque de petites variations de tension de grille (et donc de dopage) induisent d'importants décalages du niveau de Fermi. Cela est d'autant plus vrai que pour de grandes capacités de grilles et donc de faibles épaisseurs d'oxyde de silicium, l'effet de champ est plus efficace (Tableau 1.1). Dans la suite de l'exposé, les capacités de grilles seront choisies de façon à pouvoir négliger la capacité quantique, impossible à prendre en compte analytiquement à température non nulle. Dans ce travail de thèse où les épaisseurs d'oxydes choisies sont 72 nm , 90 nm et 285 nm , la capacité quantique pourra effectivement être négligée. Ainsi le dopage dans le graphène sera directement proportionnel à la tension de grille appliquée.

	$n = 5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ $C_{q_s} = 3\,060 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	$n = 1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ $C_{q_s} = 4\,330 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	$n = 5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ $C_{q_s} = 9\,680 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$
$e_{ox} = 285 \times 10^{-9} \text{ m}$ $C_{geom_s} = 121 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	$C_{Tot_s} = 116 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	$C_{Tot_s} = 118 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	$C_{Tot_s} = 120 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$
$e_{ox} = 72 \times 10^{-9} \text{ m}$ $C_{geom_s} = 479 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	$C_{Tot_s} = 414 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	$C_{Tot_s} = 431 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	$C_{Tot_s} = 456 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$
$e_{ox} = 10 \times 10^{-9} \text{ m}$ $C_{geom_s} = 3\,450 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	$C_{Tot_s} = 1622 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	$C_{Tot_s} = 1920 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	$C_{Tot_s} = 2543 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$

Tableau 1.1 : Capacités électriques totales par unité de surface C_{Tot_s} calculées à 0 K pour différentes C_{geom_s} estimées par $C_{geom_s} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{e_{ox}}$ avec $\varepsilon_r = 3,9$ et pour différents dopages.

La configuration transistor (Figure 1.29(b,d,f)) permet de mesurer les propriétés du graphène en fonction du dopage et d'en déduire ses principales caractéristiques, comme la mobilité ou le dopage résiduel dû à la température et/ou induit par des impuretés. Ainsi la résistance du graphène à faible courant ou tension de polarisation montre une forme en fonction de la tension de grille (Figure 1.27) tout à fait typique d'un semi-métal. Pour de fortes tensions $|V_g|$, celui-ci est peu résistif car de nombreux porteurs (électrons ou trous) ont été injectés dans le dispositif, tandis qu'en se rapprochant de $V_g = V_{CNP}$, la résistance augmente, correspondant à une diminution du nombre de porteurs dans le dispositif (Figure 1.29(d)). V_{CNP} correspond à la tension de grille telle que le niveau de Fermi se trouve dans sa position naturelle au point de neutralité de charge à l'intersection de la bande de conduction et de la bande de valence, induisant ainsi un dopage minimum. Pour un graphène parfait, isolé, exempt de toute impureté, défaut et contrainte, $V_{CNP} = 0 \text{ V}$. Cependant, un tel graphène n'existe pas et il existe toujours une charge résiduelle Q_0 dans celui-ci à grille nulle. Cette charge résiduelle à grille nulle Q_0 peut avoir pour origine un dopage par des impuretés, des contraintes dans le matériau ou bien elle peut aussi provenir de la différence de travaux de sortie entre les électrodes métalliques et le graphène. A gauche du point de neutralité de charge (donc pour des tensions de grilles négatives), le graphène est dopé positivement, tandis que de l'autre côté, pour des tensions de grille positives, ce sont les électrons qui le peuplent. En conclusion, les variations de résistance

du graphène sous l'effet d'un champ électrique sont directement liées à son dopage. Meric et ses associés ont proposé un modèle simple [122] permettant de relier le dopage à la tension de grille tout en autorisant un dopage résiduel minimum, dont l'influence s'atténue à mesure que le dopage contrôlé augmente. Voici l'expression analytique du dopage total selon Meric :

$$n_{tot} = n + p = \sqrt{(n_0 + p_0)^2 + \left(\frac{C_{geom_s}(V_g - V_{CNP})}{e}\right)^2} \quad \text{Eq 1.102}$$

Avec $C_{geom_s} = \frac{C_{geom}}{S} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e_{ox}}$ la capacité géométrique par unité de surface, dépendant de la permittivité diélectrique de l'oxyde ϵ_r ainsi que de son épaisseur e_{ox} . La somme $(n_0 + p_0)$ représente quant à elle le dopage résiduel au point de neutralité de charge. Il inclut donc l'effet de la température mais également l'effet des impuretés. En utilisant le modèle de Drude à deux types de porteurs de mobilité équivalente, c'est à dire la formule $\sigma = en_{tot}\mu$ il est possible à partir de la courbe de conductance d'extraire la mobilité des porteurs (ou mobilité à effet de champ), ainsi que $(n_0 + p_0)$, la densité résiduelle de charges. En effet, comme présenté Figure 1.27, de part et d'autre du point de neutralité de charge, l'évolution de la conductance est quasiment linéaire avec la tension de grille V_g . Or à forte tension de grille, $n_{tot} \approx C_{geom_s}(V_g - V_{CNP})/e$. Il est ainsi possible d'extraire la mobilité des porteurs dans le graphène. Au point de neutralité de charge cependant, les seuls porteurs de charges contribuant à la conduction sont les porteurs résiduels. Cette densité peut être évaluée comme $(n_0 + p_0) = e\mu/\sigma_{min}$.

Historiquement, c'est ainsi qu'ont été extraites les principales caractéristiques du graphène monocouche, à savoir $(n_0 + p_0)$ et μ . Cependant, avec l'amélioration des techniques de fabrication, des comportements dérogeant à cette modélisation ont été observés tels que des dépendances sublinéaires de la conductance vis-à-vis de la tension de grille. Cela correspond à une mobilité dépendante du dopage.

b. Effet Hall quantique entier

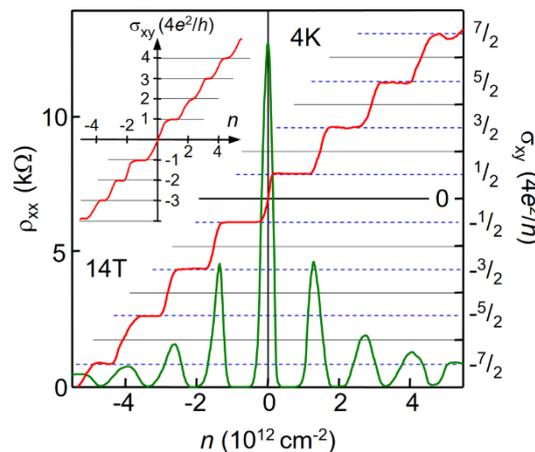


Figure 1.31 : Expérience typique d'effet Hall quantique réalisée à 4 K sous 14 T. La résistivité longitudinale ainsi que la conductance transverse sont tracées en fonction du dopage et donc du peuplement des niveaux de Landau. L'encart représente la même expérience effectuée dans du graphène bicouche mettant en évidence une différence de quantification. Reproduite depuis [123].

La méthode de caractérisation électrique permettant de distinguer sans ambiguïté un graphène monocouche d'un graphène plus épais est la mesure d'effet Hall quantique (Figure 1.31). Cet effet, découvert en 1980 par le physicien Klaus Von Klitzing dans les gaz bidimensionnels d'hétérojonctions épitaxiées lui a valu le prix Nobel cinq ans plus tard. Il repose sur la quantification des conductivités longitudinale et transverse sous champ magnétique. Initialement, l'effet Hall quantique était restreint à des températures cryogéniques et à des champs de l'ordre de la dizaine de Teslas. Mais avec l'avènement du graphène, il est possible de l'observer à température ambiante [124] (sous $29 T$) ou à des champs inférieurs au Tesla à $4,2 K$ [13]. La quantification de la conductance possède une telle précision (et ce, indépendamment de l'échantillon), que son utilisation est tout à fait indiquée en métrologie. Le graphène, facilitant les conditions de mesure, fait l'objet d'études pour devenir un nouveau standard de résistance [1,68].

En reprenant les résultats de l'étude des niveaux de Landau dans le graphène (paragraphe 1.2.1.3h) nous montrerons l'émergence des états de bord dans le graphène, menant à l'apparition de l'effet Hall quantique. En effet, les énergies propres trouvées Eq 1.83 sont indépendantes du vecteur d'onde k_x si bien que :

$$v_v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_v}{\partial k_x} = 0 \quad \text{Eq 1.103}$$

Rendant donc la conduction électrique impossible. Cependant, dans un dispositif réel et donc de taille finie, le Hamiltonien est légèrement différent de celui présenté équation Eq 1.79. En effet, pour rendre compte du confinement des charges dans le matériau, un potentiel électrostatique de confinement doit être considéré. Afin que les fonctions d'ondes décrivant les électrons soient évanescentes hors du canal, l'énergie potentielle de confinement des électrons doit prendre la forme [125] :

$$V_{conf} = \begin{pmatrix} V(y) & 0 \\ 0 & -V(y) \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.104}$$

Le Hamiltonien ainsi modifié devient donc :

$$\hat{H} = v_F \begin{pmatrix} \frac{V(y)}{v_F} & \hat{\Pi}_x - \zeta i \hat{\Pi}_y \\ \hat{\Pi}_x + \zeta i \hat{\Pi}_y & -\frac{V(y)}{v_F} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.105}$$

De façon identique à Eq 1.80, les opérateurs échelles a et a^\dagger sont définis menant à une réécriture des Hamiltoniens dans les différentes vallées :

$$\hat{H}_K = \sqrt{2} \frac{\hbar v_F}{l_B} \begin{pmatrix} V'(y) & a \\ a^\dagger & -V'(y) \end{pmatrix} \quad \hat{H}_{K'} = \sqrt{2} \frac{\hbar v_F}{l_B} \begin{pmatrix} V'(y) & a^\dagger \\ a & -V'(y) \end{pmatrix} \quad \text{Eq 1.106}$$

Chapitre 1 Etat de l'art

Avec $V'(y) = V(y)l_B/\sqrt{2}\hbar v_f$. Pour trouver les énergies propres de ces Hamiltoniens dans la base des états propres sans potentiel de confinement et pour les cas où $\nu > 0$, trouvons les scalaires α et β satisfaisant :

$$\begin{array}{ccc} \text{En } K & & \text{En } K' \\ \sqrt{2} \frac{\hbar v_f}{l_B} \begin{pmatrix} V'(y) & a \\ a^\dagger & -V'(y) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha|\nu-1\rangle \\ \beta|\nu\rangle \end{pmatrix} & & \sqrt{2} \frac{\hbar v_f}{l_B} \begin{pmatrix} V'(y) & a^\dagger \\ a & -V'(y) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha|\nu\rangle \\ \beta|\nu-1\rangle \end{pmatrix} \\ = E \begin{pmatrix} \alpha|\nu-1\rangle \\ \beta|\nu\rangle \end{pmatrix} & & = E \begin{pmatrix} \alpha|\nu\rangle \\ \beta|\nu-1\rangle \end{pmatrix} \end{array} \quad \text{Eq 1.107}$$

Dont la résolution donne indépendamment de la vallée :

$$2 \left(\frac{\hbar v_f}{l_B} \right)^2 a^\dagger a |\nu\rangle = (E^2 - V(y)^2) |\nu\rangle \quad \text{Eq 1.108}$$

Comme présenté au paragraphe (1.2.1.3h), les valeurs propres de l'opérateur $a^\dagger a$ sont connues et sont des entiers. En projetant sur $|\nu\rangle$ et en considérant que $V(y)^2$ varie lentement par rapport à l'étalement des fonctions d'ondes sans potentiel de confinement (Eq 1.89, Eq 1.90), on peut écrire que la valeur du potentiel est évaluée au centre de l'état $\langle \nu | V(y)^2 | \nu \rangle = V(l_B^2 k_x)^2$:

$$E_{\nu>0} = \pm \sqrt{2\nu\hbar e B_z v_f^2 + V(l_B^2 k_x)^2} \quad \text{Eq 1.109}$$

Pour ce qui est du cas où $\nu = 0$ l'énergie associée est calculée à partir de :

$$\begin{array}{ccc} \text{En } K & & \text{En } K' \\ \sqrt{2} \frac{\hbar v_f}{l_B} \begin{pmatrix} V'(y) & a \\ a^\dagger & -V'(y) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \beta|0\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 0 \\ \beta|0\rangle \end{pmatrix} & & \sqrt{2} \frac{\hbar v_f}{l_B} \begin{pmatrix} V'(y) & a^\dagger \\ a & -V'(y) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha|0\rangle \\ 0 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha|0\rangle \\ 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad \text{Eq 1.110}$$

Qui, sous les mêmes conditions que présentées pour $\nu > 0$ donne :

$$\begin{array}{ccc} \text{En } K & & \text{En } K' \\ E_0 = -V(l_B^2 k_x) & & E_0 = V(l_B^2 k_x) \end{array} \quad \text{Eq 1.111}$$

Ainsi, la dégénérescence de vallée est levée pour le niveau $\nu = 0$ sur les bords de l'échantillon. La vitesse des électrons peut quant à elle être évaluée et n'est désormais plus systématiquement nulle.

$$v_\nu = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_\nu(V(l_B^2 k_x))}{\partial k_x} \neq 0 \quad \text{Eq 1.112}$$

Tandis que les états associés aux faibles k_x seront plutôt au centre du canal et ne subiront pas le potentiel de confinement, les bords seront peuplés par les grands vecteurs d'onde. Or, ce

sont ces états pour lesquels le potentiel de confinement va varier, induisant une vitesse non nulle. Ainsi, dans le cadre d'un dispositif en régime d'effet Hall quantique, la conduction électrique a lieu uniquement sur les bords, tandis que dans le cœur du matériau, les états ne sont pas dispersifs. De plus, alors que l'un des bords est peuplé avec des états où $k_x > 0$, l'autre est peuplé par des états de vecteur d'onde opposé. Cette distinction spatiale des états aux directions de propagation opposées empêche toute rétrodiffusion. Or, les états de conduction étant très localisés sur les bords du dispositif, ils peuvent être assimilés à des conducteurs balistiques de coefficient de transmission valant l'unité. Cette affirmation est vraie seulement dans la mesure où le désordre ne permet pas le recouvrement des états de sens opposés, c'est-à-dire lorsque le niveau de Fermi est situé entre deux niveaux de Landau de cœur comme représenté en Figure 1.32(b,c). A l'inverse si le niveau de Fermi coïncide avec un niveau de Landau de cœur (Figure 1.32(b,d)), les états de bords peuvent se connecter grâce aux états localisés au centre du barreau lorsqu'il y a des diffuseurs et le transport redevient diffusif.

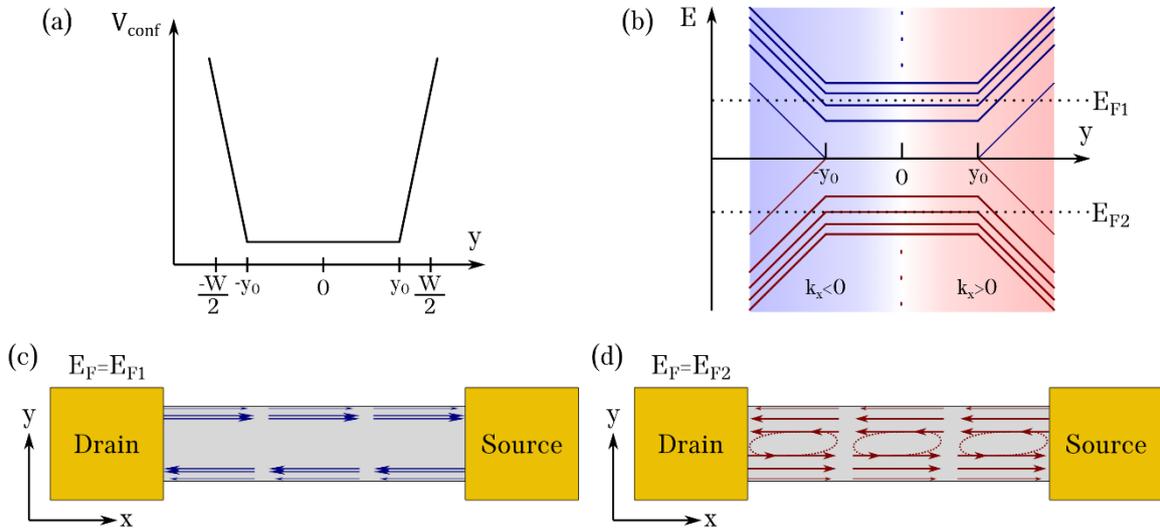


Figure 1.32 : Schématisation des états de bord dans le graphène. (a) Potentiel de confinement. (b) Niveaux de Landau incluant l'effet du confinement. (c,d) Schématisation de la distribution spatiale des canaux de conduction pour un niveau de Fermi défini en (b), autorisant ou non la rétrodiffusion.

Le nombre de canaux contribuant à la conduction est égal au nombre de niveaux de Landau interceptant le niveau de Fermi Figure 1.32(b,c). Il s'agit là de l'équivalent du nombre de modes dans le régime balistique. Ainsi une mesure de résistance 4 pointes donnerait $R_{xx} = 0 \Omega$. En revanche, R_{xy} n'est pas nul du fait de la chiralité des états et permet de réaliser une mesure du nombre de niveaux de Landau impliqués, le résultat de la mesure étant identique à celui d'une mesure de résistance longitudinale 2 pointes. Lorsque le niveau de Fermi est entre les niveaux de cœur, la résistance transverse est constante formant ainsi un plateau. Chaque niveau contribue à la conduction pour un quantum de conductance de $4e^2/h$ soit $155 \mu S$, excepté pour le premier niveau $\nu = 0$ contribuant pour seulement $2e^2/h = 77,5 \mu S$. En effet, au niveau du bord, la dégénérescence de vallée est levée (Eq 1.111). C'est cette signature qui distingue le graphène monocouche du graphène bicouche. L'encart de la Figure 1.31 montre que dans ce dernier cas, chaque plateau contribue à la conduction pour $4e^2/h$, indépendamment de l'indice du niveau de Landau. Lors de mesures d'effet Hall quantique dans le graphène, deux paramètres expérimentaux peuvent varier : le champ magnétique, permettant d'espacer plus ou moins les niveaux de Landau de cœur en énergie, ainsi que la tension de grille, faisant varier le dopage

Chapitre 1 Etat de l'art

dans le dispositif et donc régissant la position du niveau de Fermi. En négligeant la capacité quantique, et en s'appuyant sur l'équation Eq 1.91, il devient possible de relier nombre de niveaux de Landau remplis à la tension de grille appliquée. Ainsi, pour une valeur de champ magnétique fixe, un niveau de Landau donné d'indice ν commence à se peupler (c'est-à-dire que le niveau de Fermi coïncide avec le niveau de Landau) pour une tension de grille V_{g_ν} donné par l'équation suivante :

$$V_{g_\nu} = \frac{\nu g_s g_v e^2 B_z}{C_{geom_s} 2\pi\hbar} \quad \text{Eq 1.113}$$

A partir de cette équation (Eq 1.113), ainsi que de l'équation de Landauer-Büttiker (Eq 1.26), la Figure 1.33 trace les principales caractéristiques communes à tous les dispositifs en graphène monocouche ainsi obtenues.

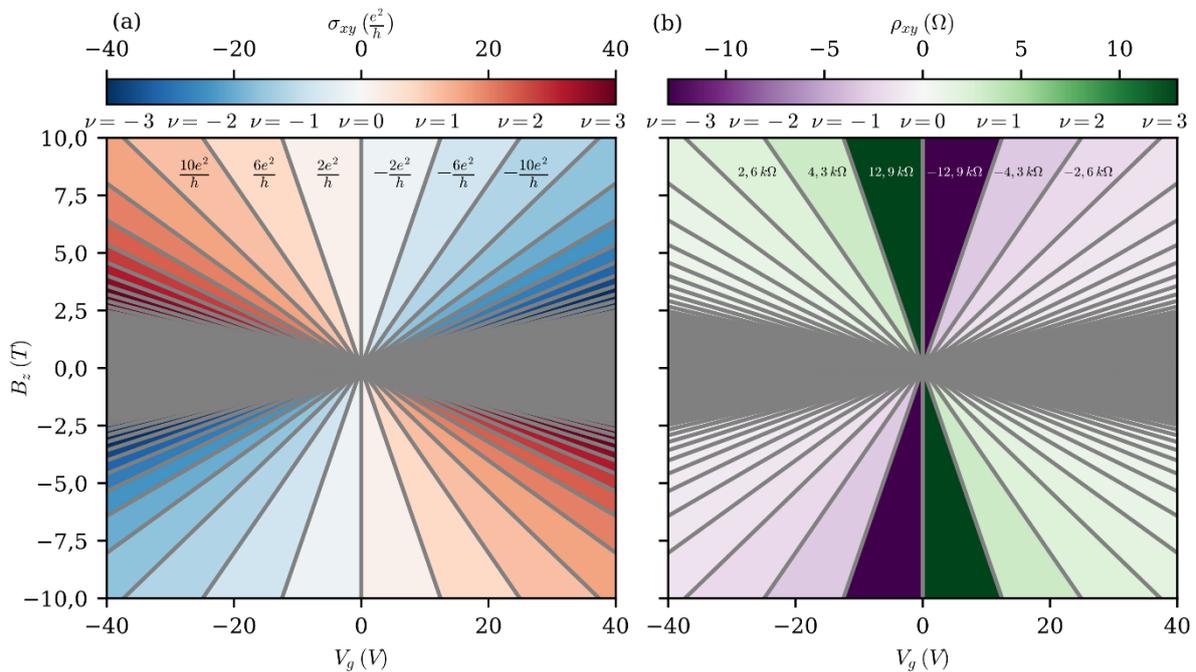


Figure 1.33 : Visualisation de l'effet Hall quantique entier dans le graphène monocouche dans le plan (V_g, B_z) pour une capacité de grille de $1,24 \times 10^{-4} \text{ F.m}^{-2}$. Les lignes grises correspondent aux niveaux de Landau. (a) Conductivité de Hall exprimée en quantum de conductance. (b) Résistivité de Hall.

1.3 Le graphène en tant que capteur de champs magnétiques

Comme présenté dans les parties précédentes (paragraphe 1.1.1.4a), les matériaux appropriés à la réalisation de capteurs à effet Hall sont ceux de basse dimensionalité possédant une faible densité de porteurs ainsi qu'une grande mobilité (Eq 1.39). Ces trois points assurent une grande sensibilité normalisée en puissance, permettant ainsi d'obtenir des capteurs de grande qualité et dont le fonctionnement est peu énergivore. Le graphène, matériau bidimensionnel par définition, permet de rencontrer ces critères de par sa faible densité de porteurs proche du point de neutralité de charge et de leur grande mobilité. C'est donc tout à fait naturellement que ce nouveau matériau a été proposé en tant que support de la technologie des capteurs à effet Hall.

Dans cette partie, l'utilisation du graphène en tant que capteur à effet Hall sera discutée. Dans un premier temps, c'est d'un point de vue théorique que le potentiel du graphène sera analysé en appliquant à ce matériau le modèle à deux porteurs présenté précédemment introduit (paragraphe 1.2.3.2a). Puis, c'est au travers des réalisations technologiques décrites dans la littérature que l'efficacité du graphène sera démontrée.

1.3.1 Le modèle à deux porteurs dans le graphène

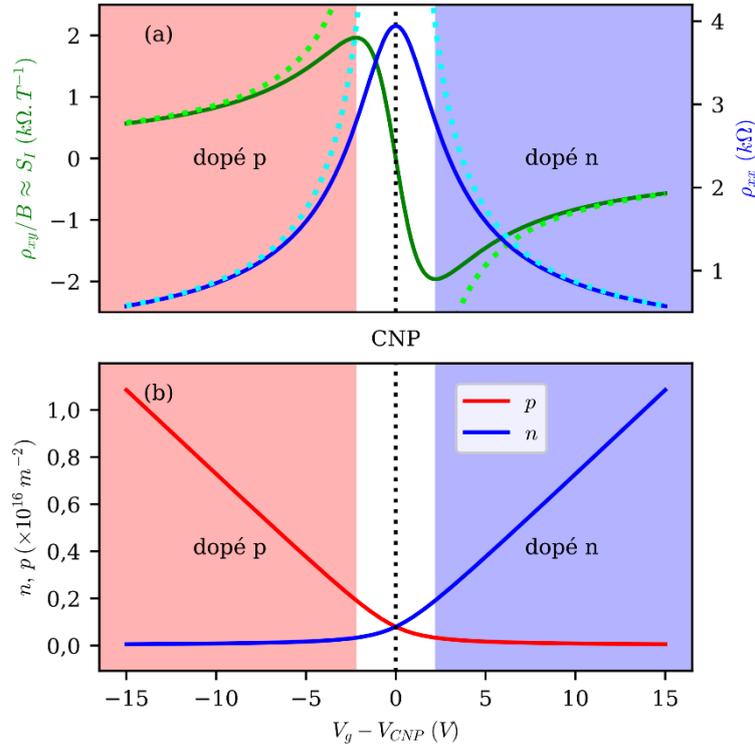


Figure 1.34 : (a) Composantes du tenseur de résistivité dans le graphène modélisées selon le modèle à deux porteurs. Le champ magnétique appliqué est de $0,1 \text{ T}$, la mobilité vaut $1 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et la densité résiduelle de porteurs ($n_0 + p_0$) vaut $1,6 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$. L'épaisseur d'oxyde a été fixée à 300 nm . Les lignes pleines sont les résultats du modèle à deux porteurs tandis que les courbes en pointillés reflètent le comportement dans le cas où seul un type de porteur existerait. (b) Evolution du dopage en fonction de la tension de grille.

La combinaison des expressions du tenseur de résistivité (Eq 1.18) dans le cadre du modèle à deux porteurs, de la relation liant la charge totale à la tension de grille $Q_{mat} = C_{Tot}(V_g - V_{CNP}) \approx C_{geom}(V_g - V_{CNP})$ (paragraphe 1.2.3.2a) et de la loi de dopage total proposé par Meric et ses associés (Eq 1.102) permet d'obtenir les composantes du tenseur de résistivité du graphène assez simplement :

$$\rho_{xx} = \frac{1}{\mu} \sqrt{\frac{e^2(n_0 + p_0)^2 + \left(C_{geom_s}(V_g - V_{CNP})\right)^2 (1 + \mu^2 B_z^2)}{e^2(n_0 + p_0)^2 + C_{geom_s}^2 (V_g - V_{CNP})^2 (1 + \mu^2 B_z^2)}} \quad \text{Eq 1.114}$$

Et

$$\rho_{xy} = \frac{-B_z C_{geom_s} (V_g - V_{CNP}) (1 + \mu^2 B_z^2)}{e^2 (n_0 + p_0)^2 + C_{geom_s}^2 (V_g - V_{CNP})^2 (1 + \mu^2 B_z^2)} \quad \text{Eq 1.115}$$

Ces expressions ont été utilisées avec succès par Song et Chen et leurs associés pour décrire et analyser le comportement de capteurs en graphène cru par CVD [16,17]. La Figure 1.34 montre ρ_{xx} (courbe bleue) et la sensibilité normalisée en courant $S_I = \rho_{xy}/B_z$ (courbe verte) en fonction de la tension de grille. On remarque clairement que ce modèle reproduit parfaitement le comportement attendu de ρ_{xx} en fonction de la tension de grille (paragraphe 1.2.3.2a). Quant à la sensibilité normalisée en courant, elle possède une forme atypique méritant d'être davantage commentée. Lorsque la tension de grille est négative, les trous peuplent le canal (Figure 1.34(b)). La sensibilité du capteur est alors positive, à l'image de ce qui avait été observé au début des années 1900 et que Owen Richardson avait du mal à expliquer à l'époque où le concept de trous n'existait pas encore [29]. A l'opposé, pour des tensions de grilles positives, les électrons peuplent le canal (Figure 1.34(b)), donnant lieu à une sensibilité négative. Pour les deux types de porteurs, lorsque le graphène est fortement dopé, le comportement correspond à ce qui est prédit par le modèle usuel à un porteur. En se rapprochant du point de neutralité de charge cependant, une différence notable est observée, la sensibilité devient nulle, c'est-à-dire que la tension de Hall s'annule. Ceci est dû aux porteurs résiduels ainsi qu'à la compétition entre les deux types de charges, notamment dans la zone ambipolaire représentée en blanc (Figure 1.34(b)). Attardons-nous sur l'expression de ρ_{xy} . Ce qui est remarquable dans cette expression est que hormis dans le cas où le terme $e^2(n_0 + p_0)^2$ est négligeable, ρ_{xy} n'est pas simplement proportionnel au champ magnétique, comme on peut le constater pour un matériau avec un seul type de porteur. En particulier, cette résistance atteint son maximum :

$$|\rho_{xy_{Max}}| = \frac{B_z \sqrt{1 + \mu^2 B_z^2}}{2e(n_0 + p_0)} \quad \text{Eq 1.116}$$

Pour la tension de grille appliquée de :

$$V_g \left(|\rho_{xy_{Max}}| \right) = \pm \frac{e(n_0 + p_0)}{C_{geom_s} \sqrt{1 + \mu^2 B_z^2}} + V_{CNP} \quad \text{Eq 1.117}$$

L'expression Eq 1.116 montre que la résistivité maximale de Hall ne dépend pas linéairement de B_z . Ce point est important car l'un des critères d'un bon capteur, est sa linéarité, or selon ce modèle il est évident qu'elle n'est pas toujours respectée. Généralement, les sensibilités annoncées sont mesurées à bas champ (de l'ordre de 50 à 100 mT) et pour de faibles valeurs de μ , le terme $\mu^2 B_z^2 \approx 0$ rendant de ce fait le capteur linéaire. De là, il devient aisé d'extraire $(n_0 + p_0)$ et C_{geom_s} à partir de la mesure de la résistance transverse.

En 2019, Song et son équipe ont réalisé une étude sur l'utilisation des capteurs à effet Hall en graphène, et en particulier leurs perspectives d'amélioration lors d'opérations proches du point de neutralité de charge [16]. Leurs investigations sont basées sur l'utilisation du modèle

à deux porteurs comme présenté Eq 1.16, mis à l'épreuve de façon concluante pour expliquer les caractéristiques de capteurs de Hall en graphène cru par CVD. Le paramètre que Song et son équipe ont tenté de maximiser est non pas S_I comme souvent étudié, mais le S_I maximal tel que l'écart à la linéarité entre 0 et $2T$ soit inférieur à 10 % noté S_I^R . Afin de maximiser S_I^R , les paramètres du matériau sur lesquels jouer sont la densité résiduelle de charges au CNP ($n_0 + p_0$) ainsi que la mobilité des porteurs μ_p et μ_n . Les conclusions sont que réduire ($n_0 + p_0$) permet d'augmenter S_I sans dégrader la linéarité (menant donc à une augmentation de S_I^R). C'est donc un levier d'action intéressant. L'augmentation de la mobilité a cependant un rôle contre-productif. En effet pour $\mu_p = \mu_n$, et à densités résiduelles de charge égales, S_I^R est plus faible pour un graphène à forte mobilité que pour un graphène plus désordonné. Parmi les avantages du graphène pour la réalisation de capteurs à effet Hall, la faible consommation énergétique est un point couramment évoqué. Song et ses associés ont donc également cherché à maximiser $S_{\sqrt{P}}$ toujours en cherchant une bonne linéarité. Dans ce cas, la mobilité doit être maximisée et la densité résiduelle de porteur minimisée. Finalement, le graphène possède les qualités recherchées pour un matériau support de la technologie des capteurs à effet Hall, mais son caractère ambipolaire est source de non-linéarités qui doivent être limitées au détriment de la sensibilité.

Pour ce qui est de la magnétorésistance physique, dont l'expression se manifeste dans le tenseur de résistivité, son expression en fonction de la tension de grille devient :

$$MR = \frac{R_L(B_z)}{R_L(B_z = 0)} - 1 = \frac{\rho_{xx}(B_z)}{\rho_{xx}(B_z = 0)} - 1 = \frac{\mu^2 B_z^2}{1 + \left(\frac{C_{geom_s}(V_g - V_{CNP})}{e(n_0 + p_0)} \right)^2 (1 + \mu^2 B_z^2)} \quad \text{Eq 1.118}$$

Et en accord avec son origine, celle-ci est maximisée au niveau du point de neutralité de charge où les deux porteurs coexistent et s'évanouie lorsqu'un seul type de porteur de charge est présent (paragraphe 1.1.1.2).

1.3.2 Progrès dans la réalisation de capteurs à effet Hall en graphène

Dès 2010, seulement quelques années après la découverte du graphène, sont apparus les premiers capteurs de champs magnétiques à base de ce matériau bidimensionnel. L'ainé dans cette catégorie n'est pas un capteur à effet Hall mais un capteur à magnétorésistance extraordinaire sub-micrométrique mettant à profit la redistribution du courant électrique sous champ dans un dispositif comprenant des jonctions métal/graphène [51].

L'année suivante, Tang et ses collaborateurs ont réalisé le premier capteur à effet Hall en graphène [39]. De taille micrométrique ($5 \mu m$), le dispositif a été réalisé à partir de graphène cru par CVD et présente une sensibilité allant jusqu'à $1200 \Omega.T^{-1}$ indépendante de la température. Sa limite de détection est de l'ordre de $43 \mu T.Hz^{-1/2}$ à température ambiante. En termes de sensibilité, avec ces toutes premières caractéristiques, ces capteurs en graphène comptent déjà parmi les meilleurs dispositifs à effet Hall, juste derrière les matériaux épitaxiés (InSb ou hétérojonctions).

Dans les années qui ont suivi, des efforts ont été développés pour prouver la mise à l'échelle de cette technologie en vue de sa potentielle industrialisation. Ainsi, les premiers dispositifs issus de graphène/SiC ont été réalisés en 2012 [126]. Pour des tailles équivalentes, ceux-ci présentent une meilleure limite de détection de l'ordre de $4 \mu T.Hz^{-1/2}$ mais leur sensibilité est inférieure. La même année, la réalisation d'un grand nombre d'éléments de Hall en graphène

CVD photolithographié a été démontrée avec un rendement de 86 %, ce qui ouvre la voie à la réalisation de ce genre de capteurs sur de larges surfaces [127].

Au fil des années, les performances des capteurs ont augmenté, et en particulier en 2014, l'équipe de Huang a réalisé de larges capteurs ($50 \mu\text{m}$) en graphène CVD dont la sensibilité dépasse les $2000 \Omega \cdot T^{-1}$ à température ambiante [19]. Sa limite de détection est quant à elle de $100 \text{ nT} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Cette dernière valeur, en rupture avec les précédentes est due à deux contributions : Tout d'abord, la grande surface du capteur qui réduit la densité du bruit en $1/f$, mais également la mobilité de ce graphène, avoisinant les $0,7 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ réduisant ainsi la résistance du dispositif et donc les deux principales sources de bruit. Cette même équipe a réalisé la même année un dispositif innovant, couplant la bonne sensibilité du graphène à la grande capacité d'amplification du silicium [128]. Ce couplage des propriétés est rendu possible par le fait que le graphène CVD puisse être transféré sur pratiquement n'importe quel substrat et puisse être par la suite mis en forme à basse température. Cette preuve de concept ne présente pas non plus des caractéristiques exceptionnelles, mais ouvre potentiellement la voie à la fabrication d'autres structures hybrides.

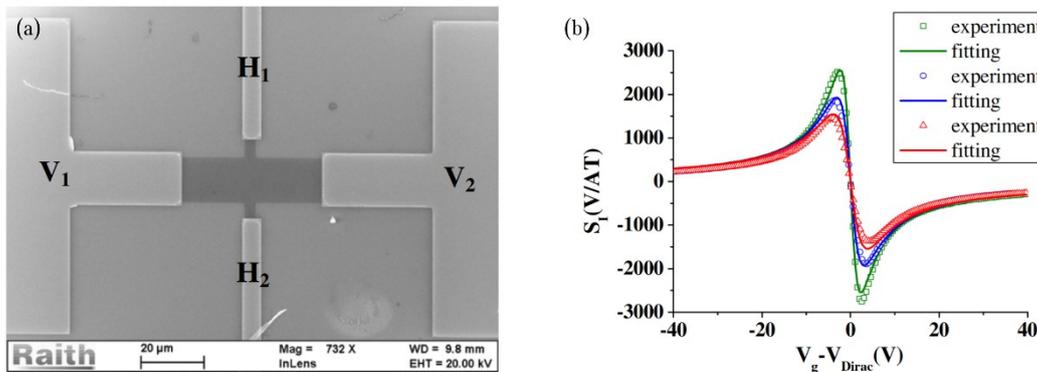


Figure 1.35 : Capteurs réalisés par Chen et son équipe. (a) Graphène sur dioxyde de silicium imagé au microscope électronique à balayage. (b) Premier ajustement de la courbe de sensibilité de Hall en fonction de la tension de grille. Adaptée de [17].

En 2015, la sensibilité a encore augmenté pour atteindre une valeur remarquable de $2745 \Omega \cdot T^{-1}$ sur du graphène CVD avec les travaux de Chen [17]. Cet article a également présenté une formule de la sensibilité en fonction de la tension de grille analogue à Eq 1.18, mais faisant intervenir un facteur supplémentaire tenant compte à la fois de l'aspect géométrique et du facteur de Hall (voir Eq 1.15). Cette même année, une grande avancée a également été réalisée avec la fabrication du premier capteur à effet Hall en graphène encapsulé dans du nitrure de bore hexagonal [129]. Dans cette étude de Dauber, tous les matériaux bidimensionnels sont préparés par exfoliation mécanique, donnant ainsi accès à une qualité de premier choix. Il en résulte des performances excédant tout ce qui avait été jusque-là atteint quel que soit le matériau, avec une sensibilité record de $5700 \Omega \cdot T^{-1}$ à température ambiante. La limite de détection est quant à elle de l'ordre de $50 \text{ nT} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. Cette valeur est d'autant plus impressionnante que le capteur ne mesure que $3 \mu\text{m}$ de large. Les auteurs de cet article ont d'ailleurs proposé une limite de détection normalisée par rapport à la taille du dispositif afin de comparer leurs résultats aux capteurs existants. Pour cette dernière donnée, seuls les matériaux épitaxiés devancent encore le graphène à température ambiante [10].

Il faudra attendre 2020 avec la publication d'un article dans la revue Nature communications [13] pour que les records soient à nouveau battus. A partir d'un empilement complexe de matériaux bidimensionnels permettant à la fois de protéger le graphène des

éventuels contaminants mais également d'écranter les champs électriques parasites hors du plan, l'équipe de Schaefer a réussi à atteindre une sensibilité normalisée en courant de $8000 \Omega \cdot T^{-1}$ à température ambiante (Figure 1.36). Le capteur étant plus petit que celui de Dauber, la limite de détection n'a pas été battue, mais pour un dispositif de cette taille, il s'agit d'un record absolu. Ce capteur, principalement caractérisé à température de l'Hélium liquide, présente dans ces conditions une sensibilité impressionnante supérieure à $300\,000 \Omega \cdot T^{-1}$ montrant ainsi la qualité de ce dispositif limité en conditions ambiantes par le dopage thermique.

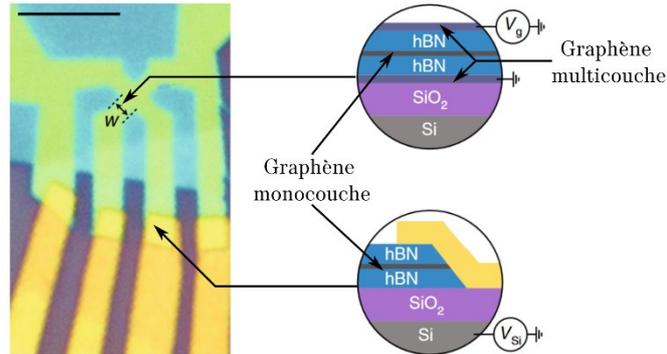


Figure 1.36 : Graphène encapsulé et blindé. Le blindage est retiré au niveau des contacts afin de doper le graphène et ainsi diminuer la résistance du dispositif. W vaut $1 \mu\text{m}$ tandis que la barre d'échelle mesure $5 \mu\text{m}$. Adaptée de [13].

Au-delà de la course aux performances aujourd'hui dominée par les capteurs encapsulés et blindés [13], des efforts ont été réalisés pour permettre la production industrielle de ce genre de technologies en utilisant des matériaux crus par CVD [18,130]. Pour des applications nécessitant une haute résolution spatiale, la taille limite des capteurs à effet Hall en graphène a également été explorée. Aujourd'hui, d'après les travaux de Collomb [40], celle-ci a atteint les 85 nm . Cependant, pour de tels dispositifs, la sensibilité est grandement dégradée et il en découle une importante diminution des performances en termes de détection limite.

Technologie	Matériau	$S_I (\Omega \cdot T^{-1})$
Matériau massif	Silicium	175 [45]
Matériau de van der Waals	Graphène épitaxié sur SiC	1021 [39]
Puit quantique épitaxié	GaAs/AlGaAs	1100 [131]
Matériau massif	InSb	1180 [9]
Puit quantique épitaxié	$\text{Al}_{0.12}\text{In}_{0.88}\text{Sb}/\text{InSb}$	1220 [132]
Puit quantique épitaxié	$\text{InAlSb}/\text{InAsSb}/\text{InAlSb}$	2750 [10]
Matériau de van der Waals	Graphène CVD/ SiO_2	3000 [14]
Hétérostructure de van der Waals	Graphène exfolié et encapsulé	5700 [129]
Hétérostructure de van der Waals	Graphène exfolié encapsulé et blindé	8000 [13]

Tableau 1.2 Résumé des principales technologies utilisées pour la fabrication de capteurs à effet Hall, classées en fonction de leur sensibilité normalisée en courant.

Finalement, de par ses caractéristiques physiques tout à fait adaptées, les capteurs à effet Hall en graphène ont aujourd'hui une place de choix parmi les capteurs à effet Hall, mais également parmi les capteurs de champs magnétiques en général. Au-delà de leur sensibilité normalisée en courant tout à fait exceptionnelle, leur grande mobilité permet une plus faible

consommation énergétique de l'ordre d'un facteur 100 vis-à-vis des technologies silicium aujourd'hui largement utilisées. De plus, les développements des processus de croissance de matériaux permettent désormais d'envisager une industrialisation de leur fabrication. Le Tableau 1.2 compare les performances des capteurs à effet Hall en graphène aux technologies basées sur des semi-conducteurs plus classiques.

1.4 Conclusion intermédiaire

L'effet Hall est un effet galvanomagnétique souvent mis à profit dans la réalisation de capteurs de champs magnétiques. De par son origine, les magnétomètres ainsi réalisés sont à la fois peu invasifs et peuvent opérer sur de larges plages de champs magnétiques ainsi que de températures. Afin de maximiser l'efficacité énergétique des capteurs, les caractéristiques clés que doivent posséder les matériaux pour de telles réalisations sont une faible densité de porteurs, une faible épaisseur ainsi qu'une grande mobilité de porteurs. Ces trois caractéristiques sont présentes dans le graphène, un matériau isolé pour la première fois en 2004 et premier de la grande famille des cristaux bidimensionnels dits de van der Waals. Avec le graphène et ses propriétés électriques uniques, les performances des capteurs à effet Hall ont rapidement dépassé les technologies existantes à base de matériaux semi-conducteurs. Cependant, du fait de sa nature ambipolaire, l'effet Hall dans le graphène doit être modélisé via le modèle à deux porteurs, prédisant des comportements non linéaires sous forts champs magnétiques ou lorsque le matériau possède de fortes mobilités de porteurs.

Chapitre 2 Dispositif expérimental

En seulement quelques années, les dispositifs de Hall en graphène ont atteint et même dépassé les performances des matériaux standards, tout au moins en termes de sensibilité normalisée en courant. Cependant, que ce soit du point de vue fabrication ou bien du point de vue ingénierie des propriétés, une grande marge de progression est attendue. Afin d’optimiser ces capteurs, que ce soit lors de leur utilisation ou bien de leur conception, une modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène la plus exhaustive possible est souhaitée. Dans ce but, il nous a paru nécessaire de fabriquer nos propres dispositifs, permettant ainsi de sonder l’influence de nombreux paramètres. De plus, visant des applications en magnétométrie, les dispositifs recherchés sont des capteurs à grande sensibilité et de petites tailles. Pour ces raisons ainsi qu’au regard de l’état de l’art, la fabrication de capteurs à effet Hall en graphène exfolié, encapsulé ou non dans du nitrure de bore a été développée au laboratoire. Par la suite d’autres dispositifs ont été réalisés afin de gagner en liberté sur leurs qualités et leurs tailles, à l’image de larges capteurs en graphène cru par CVD. Dans ce chapitre seront présentés tous les aspects pratiques de ce travail de thèse. En particulier, la fabrication des échantillons sera détaillée, notamment pour ce qui relève des procédés et techniques utilisées. Seront également exposés l’environnement de caractérisation électrique ainsi que les principales mesures effectuées.

2.1 Fabrication

L’un des avantages de l’étude des matériaux de van der Waals comparé aux matériaux épitaxiés, est que leur fabrication ne nécessite pas d’instruments spécifiques excessivement onéreux comme peuvent l’être les bâtis d’épitaxie par jet moléculaire. Cependant, bien que plus standards, un certain nombre d’instruments sont nécessaires à la fabrication de dispositifs à base de matériaux bidimensionnels exfoliés tel qu’une lithographie électronique, un bâti de gravure plasma ou bien un bâti de dépôt métallique par effet Joule. Peu après le début de mes travaux de thèse, j’ai eu la chance de bénéficier de la mise en place d’une salle de manipulation au LPCNO baptisée l’Exfolab, où plusieurs équipes de recherches du campus toulousain ont mis en commun leurs outils et savoir-faire autour de cette thématique.

2.1.1 Substrats

2.1.1.1 Caractéristiques des substrats

Excepté dans le cas des dispositifs en graphène cru par dépôt chimique en phase vapeur, où le matériau carboné a directement été acheté sur substrat (SiO_2 90 nm sur Si (100) dopé *p* au bore de résistivité comprise entre 1 et 10 $\Omega \cdot \text{cm}$), le reste des échantillons a été réalisé sur des substrats en silicium d’orientation (100), dopé fortement *n* à l’arsenic, si bien que leur résistivité est comprise entre 0,001 $\Omega \cdot \text{cm}$ et 0,005 $\Omega \cdot \text{cm}$ à température ambiante. Cet important dopage est souhaité afin de pouvoir utiliser le silicium en tant que conducteur et ce même à basse température. Sur le silicium, a cru une couche de dioxyde de silicium par oxydation sèche, rendant le processus plus long, mais garantissant une meilleure qualité isolante de l’oxyde. Deux épaisseurs d’oxyde ont été utilisées durant ma thèse, 72 nm \pm 5 nm et 290 nm \pm 10 nm. Certains des substrats ont également été paternés avec un repère alphanumérique de pas 80 μm dans les deux directions. Les marques sont en or, d’une épaisseur d’environ 40 nm déposées après une couche d’accroche de titane (5 nm) (Figure 2.2).

2.1.1.2 Nettoyage des substrats

En général, tout au long du processus de fabrication, interviennent des nettoyages de substrats. Lorsque ceux-ci n'ont pas de matériaux bidimensionnels déposés dessus, un nettoyage standard consiste en un bain de 5 minutes dans l'acétone (C_3H_6O) sous ultrasons, suivi d'un bain de 5 minutes dans l'isopropanol (C_3H_8O) également sous ultrasons sans séchage intermédiaire. Le substrat est ensuite séché sous diazote. Dans le cas où des matériaux bidimensionnels sont déposés sur le substrat, le processus de nettoyage est identique à l'exception des ultrasons. En effet, ces derniers peuvent dégrader voire décoller les couches préalablement déposées.

2.1.2 Exfoliation

Parmi les échantillons préparés durant mes travaux de thèse, la grande majorité a été réalisée à partir de graphite exfolié. En particulier, le graphite utilisé est un cristal de HOPG acheté auprès de l'entreprise HQ Graphene. Pour ce qui est du nitrure de bore hexagonal, les cristaux proviennent également de l'entreprise HQ Graphene.

2.1.2.1 Exfoliation du graphène

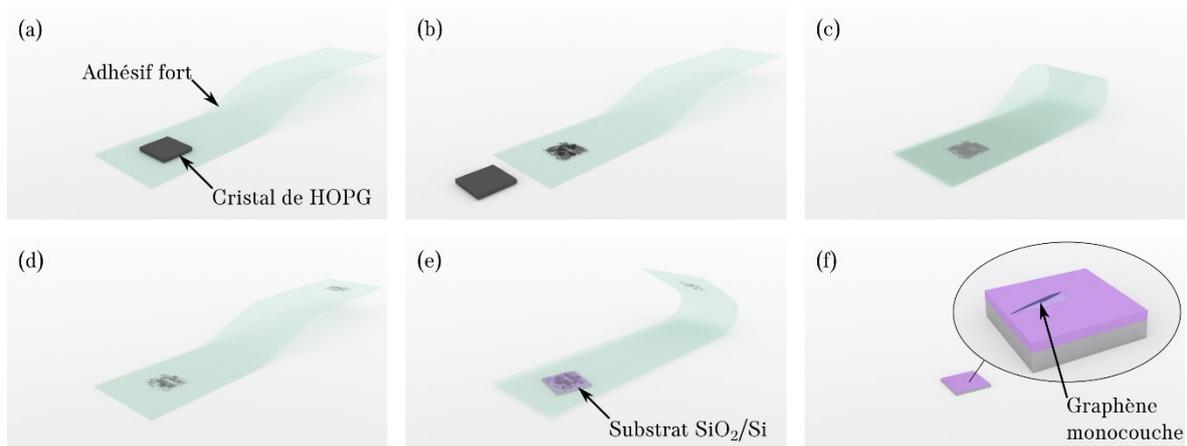


Figure 2.1 : Représentation schématique du processus de l'exfoliation du graphène.

a. Préparation du ruban adhésif

Dans le cas de l'exfoliation du graphène, il apparaît que le processus donne de meilleurs résultats avec un ruban adhésif de forte adhérence. Après plusieurs essais avec notamment des Scotchs de qualité salle blanche achetés chez Microworld, il semblerait que l'exfoliation du graphène soit plus adaptée avec de la bande « Magic tape » produite par la marque Scotch. A partir de là, les étapes suivantes sont réalisées. Un morceau d'une quinzaine de centimètres d'adhésif est découpé et ses extrémités sont retournées pour faciliter la manipulation. Puis, le cristal de HOPG est mis en contact avec la face collante de façon à ce que toute la face principale du graphite adhère au ruban (Figure 2.1(a)). Le Scotch est alors retiré du cristal et une fine couche de ce dernier est arrachée (Figure 2.1(b)). Ce dépôt est par la suite affiné à plusieurs reprises en collant sur le matériau exfolié une surface propre du ruban (Figure 2.1(c,d)). L'objectif étant d'obtenir de larges surfaces partiellement transparentes et homogènes.

b. Clivage sur substrat

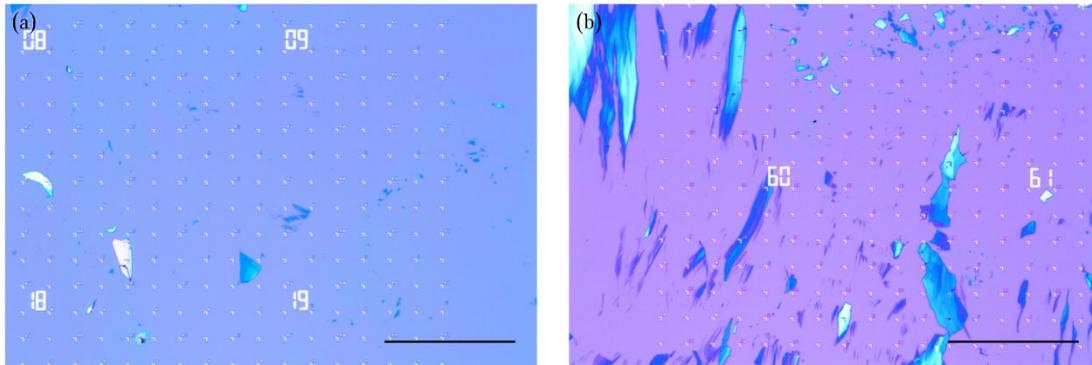


Figure 2.2 : Clivage sur substrat. (a) Directement, sans modification du substrat. (b) Après traitement plasma du substrat et chauffage. (a,b) Les barres d'échelle représentent $400 \mu\text{m}$.

Une fois qu'un matériau d'apparence souhaitée est obtenu, celui-ci est appliqué directement sur un substrat en silicium oxydé (Figure 2.1(e)). Là une pression exercée avec le doigt sur le Scotch est maintenue environ 60 secondes en évitant les mouvements de cisaillement qui ont tendance à casser les couches de van der Waals. Le Scotch peut alors être retiré et une inspection au microscope optique est effectuée afin de vérifier la qualité du transfert. Dans le cas où trop peu de matériaux serait transféré, il est préférable de ne pas recoller le ruban adhésif sur ce même substrat, car celui-ci peut être contaminé par des résidus de colle. Il est donc préférable d'en prendre un autre.

Afin d'augmenter le rendement de transfert et ainsi accroître la probabilité d'obtenir de larges surfaces de graphène, deux techniques sont parfois utilisées : la première, présentée dans les articles [103,133] consiste à rendre la surface de dioxyde de silicium plus réactive. Cette augmentation de l'énergie de surface a pour effet de retenir davantage les feuillets de graphène mis en contact avec le substrat, facilitant ainsi la dernière étape de clivage. Pour cela, un traitement plasma à l'oxygène est réalisé. Dans le cadre de mes travaux, le plasma est réalisé à l'aide du réacteur NanoETCH de chez Moorfield où un débit de 20 sccm (acronyme anglais pour « standard cubic centimeter per minute ») de dioxygène est imposé et une puissance de 1 W est développée pendant 1 min . Bien que d'autres paramètres de puissance et de temps aient été testés, et ce jusqu'à une puissance de 5 W , les différences ne sont pas facilement appréciables. La seconde méthode consiste quant à elle à déposer le substrat sur une plaque chauffante alors que le Scotch est en contact. Cela a pour effet d'aider la migration des bulles (d'air ou de contaminants) vers le bord des cristallites, menant ainsi à une plus grande surface de contact entre le graphite et le substrat [103] et donc à une meilleure accroche. La dernière étape de clivage peut alors être réalisée lorsque le substrat est revenu à température ambiante. Lorsqu'elle est utilisée, cette technique est réalisée à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant environ 3 min afin de ne pas laisser trop de résidus de colle. Ces deux techniques, pouvant être combinées [103], permettent en effet de transférer une plus grande quantité de matériaux et également des couches de plus grandes dimensions latérales. Cependant, elles conduisent également au transfert sur de larges surfaces de couches très épaisses ainsi qu'à une grande adhérence des couches sur le SiO_2 . Ce dernier point peut être problématique lorsque celles-ci ont vocation à être déplacées pour par exemple former des empilements avec du h-BN.

Globalement, bien que le nombre ainsi que la taille des couches soient améliorés (Figure 2.2) par ces techniques, la monocouche la plus large que j'ai exfolié mesurait de l'ordre de $570 \mu\text{m}^2$, ce qui est faible en regard de ce que proposent certains articles [12,103,133,134]. L'un des paramètres qui peut avoir de l'influence et peut expliquer ce désaccord avec la littérature

est la vitesse ainsi que l'angle de séparation entre le Scotch et le substrat. Un autre levier d'action permettant d'accroître la taille des monocouches carbonées pourrait être le changement de cristal de graphite. Il a en effet été montré que certains cristaux de graphite naturel (notamment vendus par l'entreprise NGS) donnent de meilleurs résultats. Etant tout de même satisfaits des transferts réalisés, nous n'avons pas trouvé nécessaire d'améliorer le procédé durant mon travail de thèse. Ces améliorations pourront être faites ultérieurement.

2.1.2.2 Exfoliation du hBN

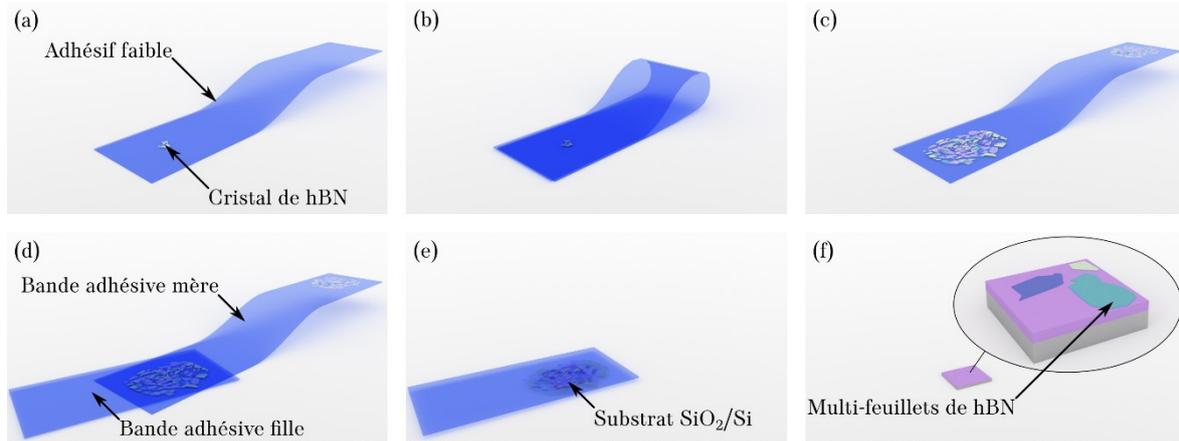


Figure 2.3 : Schéma d'exfoliation de cristaux de nitrure de bore.

a. Préparation de la bande adhésive mère

Pour l'exfoliation du nitrure de bore hexagonal, le processus est légèrement différent : les cristaux tridimensionnels de nitrure de bore étant de petits flocons dont les tailles latérales sont de l'ordre du millimètre, ils ne peuvent pas être réutilisés. Ce matériau est facilement clivable entre les plans si bien qu'un ruban peu adhésif permet d'obtenir de bons résultats. Ainsi, le hBN est exfolié à l'aide du Scotch de salle blanche F09 produit par l'entreprise Microworld, ce qui permet de minimiser les traces de colle. Une bande d'une quinzaine de centimètres est découpée et comme pour le graphène, les extrémités sont recollées sur elles-mêmes afin de faciliter sa saisie. Un cristal de hBN est alors déposé sur la partie adhésive (Figure 2.3(a)). S'en suit une série de collage/décollage du ruban adhésif sur lui-même en introduisant des décalages entre les zones de contact pour avoir une surface d'environ $1,5\text{ cm}$ de diamètre sur le Scotch recouverte de flocons de nitrure de bore (Figure 2.3(b,c)). Ce Scotch ainsi préparé est qualifié de mère et peut être gardé sur plusieurs mois, conservé replié, à l'abri de la poussière et sous vide.

b. Clivage sur substrat

Pour effectuer le dernier clivage sur substrat, un petit morceau de ruban adhésif est découpé afin de servir d'intermédiaire entre le Scotch mère et le substrat (Figure 2.3(d)). Là encore, c'est la référence F09 de chez Microword correspondant à une adhésion faible qui est utilisée. Le passage par cet intermédiaire a deux objectifs. Le premier, c'est qu'il permet de réaliser un nouveau clivage et donc exposer de nouvelles faces, plus propres et non-contaminées que celles ayant été mises au jour auparavant. De plus, ce Scotch fille peut par la suite être jeté si celui-ci est contaminé ou même abîmé. En effet, si la technique usant la plaque chauffante est utilisée, le Scotch a tendance à se déformer le rendant inutilisable plus d'une fois. Cependant, la bande collante fille est le plus souvent directement appliquée sur le substrat souhaité sans forcément chercher à augmenter l'adhérence à ce dernier (Figure 2.3(e)). En effet, même dans ces

conditions simples, la quantité de matériau transférée est suffisante. De plus, la majeure partie du temps, ces couches de hBN déposées sur le substrat ont vocation à être déplacées. Comme pour le graphène, le ruban adhésif est mis en contact avec le substrat environ 60 s avec une pression exercée avec le pouce.

2.1.3 Observation et sélection des couches d'intérêt

Nom	Grossissement	Ouverture numérique	Distance de travail
PLN4X	4X	0,1	18,5 mm
MPLN10XBD	10X	0,25	6,5 mm
LMPLFLN20X	20X	0,4	12 mm
MPLN50XBD	50X	0,75	0,38 mm
MPLFLN100X	100X	0,9	1 mm

Tableau 2.1 : Liste des objectifs utilisés. Tous les objectifs ont l'aberration de courbure de champ corrigée d'où les caractères 'PLN' dans leurs noms. Tous sont au moins achromatique et certains identifiés avec les lettres 'FL' sont même semi-apochromatiques. Les caractères 'BD' à la fin de certains noms rendent compte du fait qu'ils permettent de réaliser des images en champ clair et en champ sombre. Enfin, la lettre 'L' en début de nom indique une grande distance de travail.

Une fois le dernier clivage effectué sur le substrat de silicium oxydé, il est souvent possible de voir à l'œil nu les couches transférées. Il est même possible de faire la différence entre un substrat couvert de graphène d'un couvert de hBN. Cependant, c'est sous microscope optique que la majeure partie des caractérisations seront effectuées. L'appareil utilisé est un microscope modulaire BXFM de chez Olympus (Figure 2.4(a)) doté d'une série de cinq objectifs aux propriétés résumées dans le Tableau 2.1. Pour la partie éclairage, l'illumination de type Köhler est corrigée afin de simuler une lumière blanche. Pour la partie observation, une tête trinoculaire est installée afin de pouvoir disposer de la vision naturelle dans les oculaires et d'une acquisition numérique avec la caméra UCMOS TP603100A de chez Touptek.

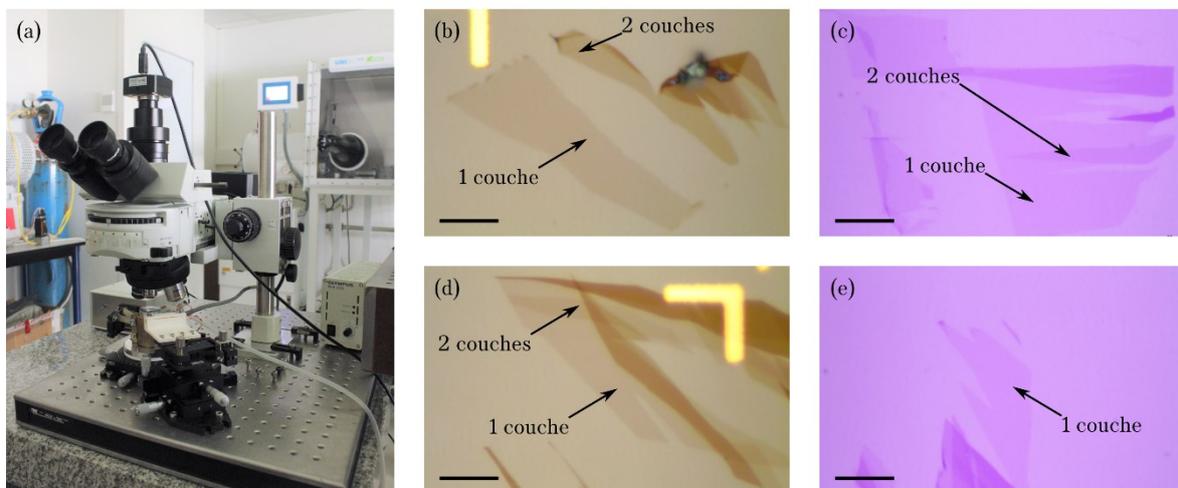


Figure 2.4 : Observation des couches de graphène. (a) Microscope Olympus modulaire BXFM. (b). (d) Flocons typiques de graphène sur SiO₂ 72 nm. (c), (e) Flocons typiques de graphène sur SiO₂ 285 nm. (b-e) Images prises à l'objectif 100X, la barre d'échelle mesurant 10 µm.

Chapitre 2 Dispositif expérimental

En général, la recherche des couches d'intérêt est réalisée avec l'objectif 10X afin de scanner le substrat de façon efficace et de ne s'attarder que sur les couches d'une surface exploitable. Dans le cas du matériau carboné, sauf en cas de rares exceptions, pour la réalisation de capteurs à effet Hall ultrasensibles, seules les monocouches sont recherchées. Ces dernières sont repérées par colorimétrie (voir chapitre précédent 1.2.3.1a) qui est utilisée de façon courante. Ainsi, par l'expérience, il devient possible de reconnaître les couches uniques des autres empilements plus épais. La Figure 2.4(b-e) met en évidence le contraste observé entre les différentes épaisseurs de couches, conformément aux simulations présentées Figure 1.22.

Pour ce qui est du nitrure de bore, les épaisseurs utilisées dans ces travaux sont de l'ordre de 20 nm. Cette épaisseur correspond à un compromis : une couche trop fine, donc pas assez rigide, se conformerait à la rugosité du SiO₂ et pourrait être déformée à cause de bulles d'air ou de contaminants sur l'oxyde, l'empêchant de jouer son rôle d'espaceur. Une couche trop épaisse quant à elle serait difficilement gravable et pourrait poser des problèmes d'ombrage lors de la métallisation. Après une série de mesures d'épaisseur de couches de couleurs différentes effectuées à l'aide du microscope à force atomique Nano-Observer AFM de chez CS Instruments, une base de données associant une couleur à une épaisseur et à un mode d'observation a été constituée. Celle-ci est en bon accord avec les simulations réalisées Figure 1.23. Les couches de couleur bleu clair sur une couche de SiO₂ de 285 nm correspondent donc à l'épaisseur recherchée de 15-35 nm (45 - 75 couches) (Figure 2.5).

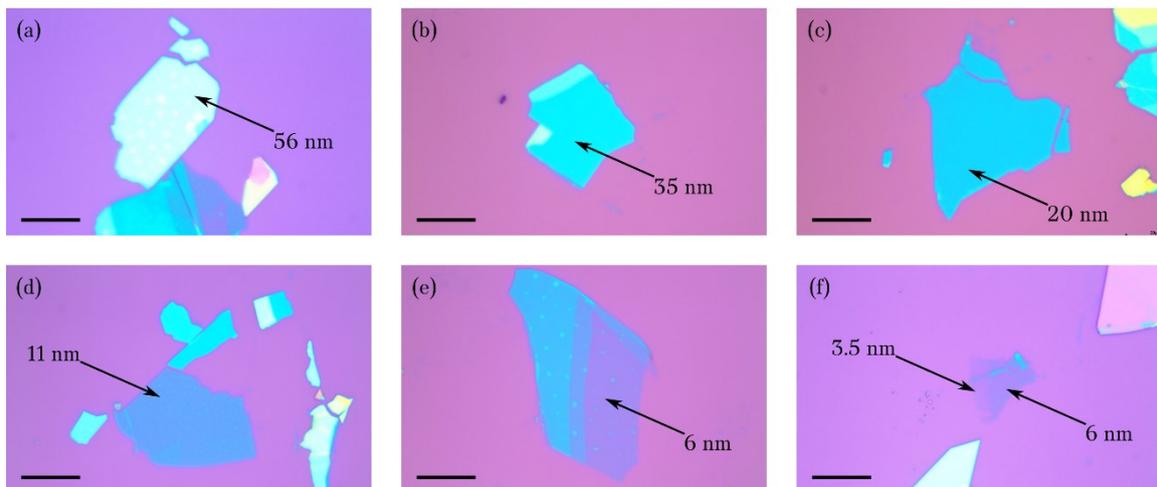


Figure 2.5 : Couleur des empilements de hBN pris à l'objectif 50X sur un substrat en SiO₂ de 285 nm d'épaisseur. Les différentes couleurs de substrat et donc des couches sont dues aux corrections d'exposition de la caméra. Les barres d'échelles représentent 20 μ m.

Bien que généralement plus étendues que les feuillets de graphène et nécessitant un contrôle moins fin sur l'épaisseur, les couches de nitrure de bore sélectionnées sont observées à tous les grossissements pour tenter de déceler les éventuels défauts. Globalement deux types de défauts sont observés et à éviter : les marches, pouvant être décelées par l'observation de fines variations dans la couleur, ainsi que les rides ou pliures, se traduisant par de fins détails rectilignes, généralement de couleur plus claire. Utiliser des flocons de hBN avec ce genre de défauts en tant que support ou couverture de graphène peut causer des contraintes dans le matériau carboné modifiant ainsi localement ses propriétés. De plus, pour le cas des rides, il arrive que celles-ci soient des points de fragilité pouvant mener à la brisure de la couche lors du déplacement de celle-ci.

2.1.4 Transfert

L'une des principales forces des matériaux de van der Waals et également l'un des aspects qui ouvre le plus de perspectives est la possibilité de les combiner à souhait, sans limite sur les paramètres de mailles ou sur les températures de croissance. En effet, seules les liaisons dans le plan d'une monocouche sont covalentes tandis que les autres sont des interactions de van der Waals, non-directionnelles. Il est donc possible de réaliser des hétérostructures complexes combinant astucieusement les effets de matériaux différents. L'angle entre les réseaux des différentes couches peut également être utilisé comme un degré de liberté sur lequel jouer, pouvant mener à l'apparition de structures tout à fait atypiques.

Cependant à l'état naturel, de telles hétérostructures sont rares. De plus, il est hautement improbable de réaliser des hétérostructures contrôlées simplement en répétant le processus d'exfoliation. C'est pourquoi, ont été développées des techniques permettant de déposer et empiler des couches de façon contrôlée.

2.1.4.1 Technique de dépôts successifs par timbre viscoélastique

Parmi ces techniques, celle proposée par Castellanos-Gomez [74] compte parmi les plus utilisées, notamment parmi les utilisateurs de l'Exfolab. Elle consiste à réaliser le dernier clivage non pas sur un substrat en dioxyde de silicium, mais sur un polymère viscoélastique (PDMS pour polydiméthylsiloxane) transparent. Après inspection et identification des couches à déposer, ce timbre peut être déplacé sous microscope pour déposer le flocon sélectionné à l'endroit souhaité, comme un substrat en silicium oxydé par exemple. En effet, le PDMS présente une adhésion dépendant de la vitesse à laquelle il est retiré. Ainsi, après mise en contact, le polymère est retiré très lentement afin que les couches adhèrent davantage au substrat qu'au timbre. En répétant ces étapes avec des matériaux différents, il est possible de réaliser des hétérostructures complexes.

Cependant cette technique présente des inconvénients. Tout d'abord, tous les matériaux déposés sont mis en contact avec un polymère qui peut laisser des résidus, contaminant ainsi les couches et conduisant potentiellement à une diminution de leur qualité. De plus, il apparaît que le dépôt en bord de substrat est plus aisé, notamment lorsque de la précision dans le positionnement est recherchée. Or, pour réaliser des capteurs à effet Hall, des étapes supplémentaires sont nécessaires, comme des étapes de lithographie électronique pour lesquelles le bord du substrat est justement à éviter. Enfin, contrairement au cas où la recherche des couches est effectuée sur des substrats interférentiels, l'identification de monocouches sur PDMS est sensiblement plus subtile, menant à un contraste entre les monocouches et les bicouches plus ambigu. C'est pourquoi, une autre technique a été préférée.

2.1.4.2 Technique de ramassage à chaud.

Une autre technique permet de contrer les désavantages de celle présentée plus haut. Il s'agit de la technique de ramassage à chaud, traduction de l'anglais « Hot pick-up technique ». Dans ce procédé, les couches sont exfoliées sur un substrat interférentiel type SiO_2/Si , ce qui permet une meilleure qualité d'observation. Puis, elles sont successivement attrapées depuis le substrat où elles ont été exfoliées pour réaliser l'hétérostructure sur un timbre en polymère. Ce ramassage impliquant un polymère nécessite de changer la température pour modifier l'intensité des forces mises en jeu afin de favoriser l'adhésion au timbre. Ce n'est qu'une fois l'empilement des couches ainsi constitué à l'envers sur le polymère que celles-ci sont déposées sur le substrat souhaité. Cela signifie que si la première couche est suffisamment large, celle-ci sera la seule à avoir été en contact avec le timbre. Cette technique peut être déclinée en de nombreuses

Chapitre 2 Dispositif expérimental

versions, incluant les travaux de Dean en 2010 [70], ceux de Wang en 2013 [72], ou bien encore ceux de Pizzochero en 2016 [134]. Dans le cadre de mes travaux de thèse cependant, ce sont les travaux de Purdie [12] qui ont le plus inspiré ma façon de procéder.

a. Préparation du timbre

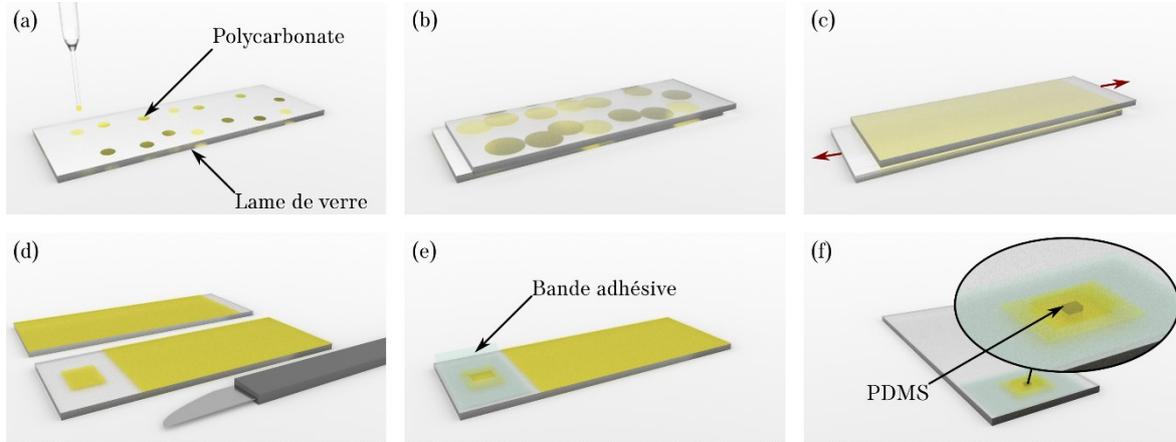


Figure 2.6 : Représentation schématique de la préparation du timbre. (a) Dépôt de gouttes de PC sur une lame de verre (représenté en jaune, mais en réalité incolore). (b) Couverture par une seconde lame pour étaler le PC. (c) Séparation des lames par cisaillement. (d) Découpe au scalpel d'un carré sur l'une des lames. (e) Saisie du carré découpé par l'application d'un Scotch fenêtré. (f) Dépôt du film de PC et du Scotch sur un morceau de PDMS placé sur une lame de verre.

Le timbre permettant d'attraper les couches est constitué de polycarbonate nommé couramment PC, déposé à l'état de film sur un morceau de PDMS épais acheté chez Gel Pack. Le tout est collé à une lame de verre pour microscopie grâce à un simple morceau de ruban adhésif. Le film de PC est obtenu après dissolution de billes de polycarbonate dans du chloroforme (CHCl_3) à raison de 1 g pour 10 ml . La solution obtenue peut être conservée mais doit être stockée au réfrigérateur. De ce liquide, quelques gouttes sont prélevées à l'aide d'une pipette Pasteur et sont déposées sur une lame de verre de microscopie propre (Figure 2.6(a)). Une autre lame est alors collée à la première afin d'étaler de la façon la plus régulière possible le dépôt (Figure 2.6(b)). Par cisaillement, les lames sont séparées rapidement (Figure 2.6(c)) et sont alors recouvertes d'une fine couche de polycarbonate, le chloroforme s'étant évaporé (Figure 2.6(d)). De ce film sont découpés des carrés qui peuvent être décollés à l'aide d'un ruban adhésif fenêtré (Figure 2.6(e)). Ce dernier est alors collé à une nouvelle lame de verre sur laquelle a préalablement été déposé un morceau de PDMS de taille inférieure à celle de la fenêtre (Figure 2.6(f)). Le rôle du PDMS est de réaliser une légère protubérance sur le PC, permettant ainsi qu'il dépasse du plan de la lame de verre. De plus le caractère mou du PDMS permet que le PC se conforme bien à la surface du substrat, une fois ceux-ci mis en contact.

b. Réalisation d'une hétérostructure

L'exemple d'hétérostructure ici présenté est un graphène encapsulé (notée hBN/Gr/hBN en commençant par la partie supérieure de la structure). Cependant, cette description reste valide quelle que soit la structure souhaitée. Pour réaliser l'hétérostructure, il est nécessaire d'avoir préalablement exfolié les couches sur substrat, d'avoir identifié celles souhaitées et d'avoir anticipé l'arrangement final envisagé. Une fois ces étapes préliminaires réalisées, le substrat sur lequel est déposée la première couche doit être placé sous un microscope et la lame supportant le timbre doit être installée entre l'objectif et le substrat, le timbre orienté côté substrat. Généralement, c'est l'objectif 20X à longue distance de travail (16 mm) qui est utilisé.

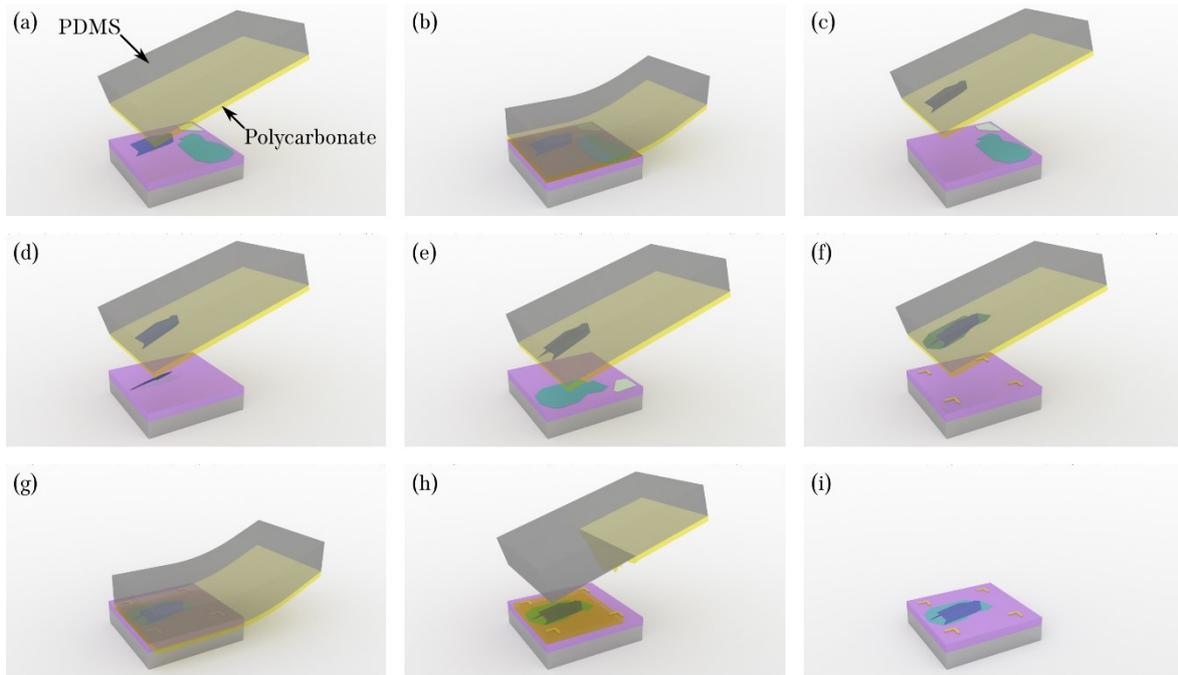


Figure 2.7 : Représentation schématique de l'empilement par la technique de ramassage à chaud. (a) Positionnement du timbre PC/PDMS au-dessus du substrat de hBN porté à 60 °C. (b) Mise en contact du timbre et de la couche. (c) Décollement de la couche. (d) Alignement du hBN sur le timbre au-dessus du graphène dont le substrat est porté à 80 °C. (e) Alignement de l'empilement au-dessus de la couche de hBN identifiée comme substrat (f) Positionnement au-dessus de la zone de dépôt dont le substrat est porté à 180 °C. (g) Mise en contact 3 min à 180 °C. (h) Retrait du timbre à 180 °C. (i) Hétérostructure après nettoyage au chloroforme ainsi qu'à l'IPA.

Il apparaît que l'interaction entre le hBN et le PC soit plus importante qu'avec le SiO₂ dès lors que la température est supérieure à 60 °C. Ainsi en chauffant le substrat au-dessus de cette température, une simple mise en contact entre le timbre et le nitrure de bore identifié comme servant de protection supérieure, suffit à attraper le matériau (Figure 2.7(a-c)). L'approche ainsi que le retrait sont effectués de façon précise et relativement lente afin d'éviter les saccades dans le mouvement qui pourraient introduire des contraintes dans le matériau. Dans un second temps, le substrat sur lequel est déposé le graphène est placé sous l'objectif. La même procédure est appliquée mais cette fois-ci, de fins déplacements latéraux et en rotation doivent être effectués pour aligner les couches comme initialement souhaité (Figure 2.7(d)). Il est à noter que le graphène est souvent plus compliqué à décoller, en particulier si le substrat a subi un traitement plasma avant l'exfoliation. Augmenter la température aux alentours de 80 °C permet d'augmenter les chances de saisie. De plus, il est souvent plus aisé de décoller une couche en suivant la direction de la longueur plutôt que celle de sa largeur. Finalement, la dernière couche de hBN, correspondant à la couche inférieure peut être saisie en s'alignant précautionneusement avec l'empilement déjà réalisé, en portant le substrat à une température de 60 °C (Figure 2.7(e)). Les températures indiquées ici ne correspondent pas forcément à ce qui est reporté dans la littérature et, selon les conditions, notamment d'humidité, il arrive que le ramassage ne fonctionne pas. Des températures plus élevées sont alors utilisées (pour des taux d'humidité supérieurs à 60 %, il m'est arrivé de saisir les couches de nitrure de bore à des températures de 80 °C et celles de graphène à 120 °C). La dernière étape consiste à déposer cet empilement sur le substrat souhaité. Pour la réalisation de capteurs à effet Hall, le dépôt s'effectue sur un substrat paterné (Figure 2.7(f,g)). Pour cela, il suffit de chauffer le substrat marqué au-dessus de la transition vitreuse du PC, soit 180 °C (la transition vitreuse s'effectuant

Chapitre 2 Dispositif expérimental

à 140 °C environ), et de mettre en contact l'empilement collé au timbre avec le substrat à l'endroit souhaité. Une mise en contact progressive peut permettre d'améliorer la qualité de l'interface entre les matériaux, mais malheureusement, je ne suis jamais parvenu à reproduire les résultats présentés par Purdie [12] car notre système actuel est complètement manuel. La mise en place d'une motorisation selon l'axe z permettrait sûrement d'améliorer cette étape. Après 3 minutes de mise en contact à 180 °C, la lame de verre sur laquelle était placé le timbre peut être retirée (Figure 2.7(h)). Sur le substrat, la zone où le PC a touché le substrat est recouverte du polycarbonate fondu puis resolidifié. Cette couche est ensuite dissoute dans un bain de chloroforme pendant 15 minutes. Un rinçage dans de l'isopropanol permet de finir le processus (Figure 2.7(i)).

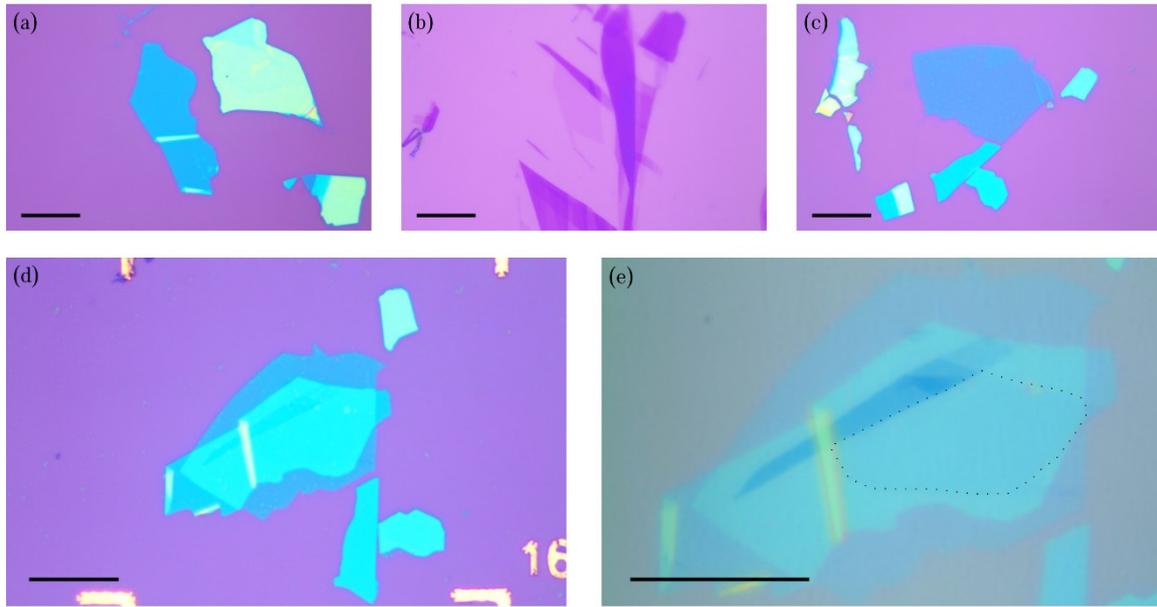


Figure 2.8 : Réalisation d'une hétérostructure (a) hBN servant de substrat (b) Graphène monocouche utilisé. (c) hBN servant de protection supérieure. (d) Hétérostructure réalisée déposée sur substrat patiné. (e) Observation avant retrait du PC. Le graphène est entouré de pointillés. (a-e) La barre d'échelle représente 20 μm .

Une fois l'empilement déposé et le PC dissout, il arrive que le graphène soit complètement invisible. Cela dépend de l'épaisseur des couches de hBN supérieures et inférieures. Cependant, il arrive qu'un meilleur contraste soit observé alors que le polycarbonate recouvre l'empilement. Cela est dû à l'ajout d'une couche interférentielle. Il est alors opportun de prendre des clichés avant de laver le polymère. La Figure 2.8 représentant la réalisation d'une hétérostructure réelle met en évidence ce dernier point. Sur la Figure 2.8(e), le graphène est discernable grâce à la présence du polycarbonate, tandis qu'une fois retiré, le graphène est complètement invisible Figure 2.8(d).

c. Banc de fabrication d'hétérostructures

Afin de pouvoir réaliser les étapes décrites plus haut, nous avons équipé et amélioré le microscope Olympus déjà présent dans l'équipe avant mon arrivée en thèse (Figure 2.9). Trois objectifs ont été rajoutés, un simple plan achromatique de grossissement 4X, un objectif plan apochromatique de longue distance de travail 20X, permettant l'intercalation de la lame de verre entre l'objectif et le substrat et un plan apochromatique 100X, pour permettre d'imager en détail les couches. Une platine de déplacement trois axes a été installée afin d'assurer le

positionnement de la lame de verre supportant le timbre. Cependant, afin de permettre plus de liberté, une platine de rotation deux axes a été placée entre la platine XYZ de la lame et un support permettant de déporter la lame. Aussi, un porte échantillon chauffant a été développé. Celui-ci possède un orifice destiné à maintenir une sonde de température Pt100, ainsi qu'un canal permettant de réaliser une aspiration. Cette aspiration, destinée au maintien du substrat, est réalisée avec une simple pompe à membrane permettant d'obtenir une pression de $0,1 \text{ bar}$. Un tel moyen de maintien est nécessaire lors de la réalisation des empilements car sans lui, il est possible que le substrat dans son ensemble soit attrapé par le timbre. Le porte échantillon est fixé à une platine de positionnement XY possédant également un axe de rotation selon Z. Sur l'ensemble des dispositifs de positionnement, ce sont des vis micrométriques qui sont utilisées. Celles-ci proposent une translation de $0,5 \text{ mm}$ par révolution ainsi qu'une course de 13 mm . La précision sur le positionnement est alors de l'ordre de quelques micromètres. La température du porte échantillon chauffant est réglée à l'aide d'un PID associé à un collier chauffant pouvant délivrer une puissance allant jusqu'à 220 W . Afin d'accélérer le refroidissement du système après une chauffe importante, un ventilateur a également été mis en place. L'activation de celui-ci permet de diminuer par deux le temps de refroidissement.

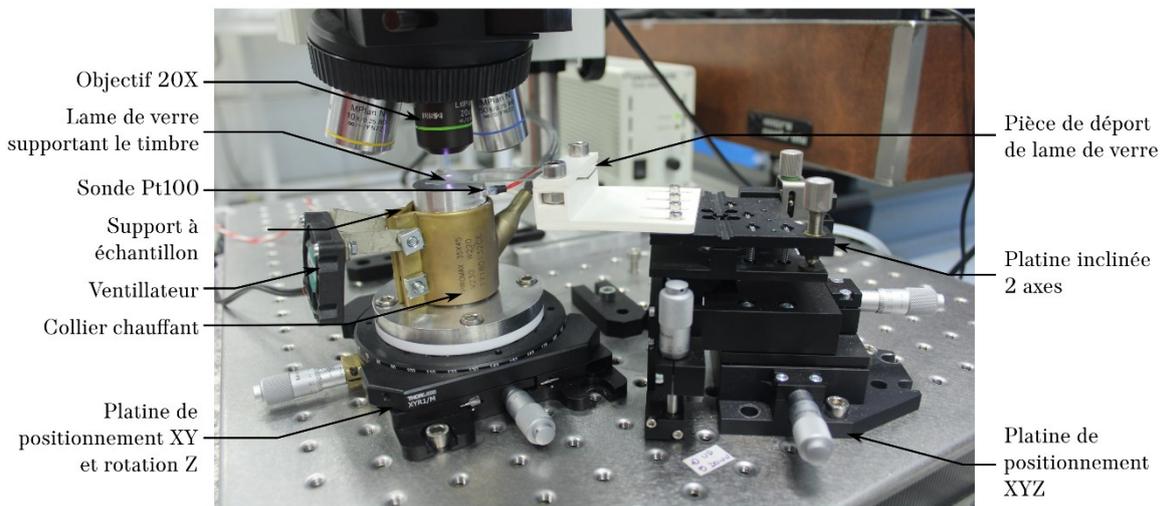


Figure 2.9 : Banc de fabrication d'hétérostructures

2.1.5 Gravure

Que ce soit avec ou sans encapsulation, il est préférable de réaliser des mesures électriques sur des dispositifs aux formes ainsi qu'aux dimensions maîtrisées. Pour cela, c'est la gravure ionique réactive qui est préférée. En effet, celle-ci est principalement chimique et de ce fait possède une bonne sélectivité. Généralement, le graphène est gravé avec un plasma oxygène tandis que le nitrure de bore est gravé avec un plasma SF_6 . Pour la gravure du hBN, la littérature présente également l'utilisation du CHF_3 [13,72]. Nous avons préféré l'utilisation du SF_6 car il est plus sélectif que le CHF_3 et n'attaque pas le graphène [134]. Comme il a été démontré par Wang et son équipe en 2013 [72], la réalisation d'un contact électrique unidimensionnel peut être effectuée avec un unique masque. A l'Exfolab, la gravure est réalisée dans le réacteur plasma NanoETCH de chez Moorfield, machine spécialement conçue pour initier des plasmas à basse puissance, permettant ainsi un grand contrôle sur la profondeur de gravure.

2.1.5.1 Masque de gravure

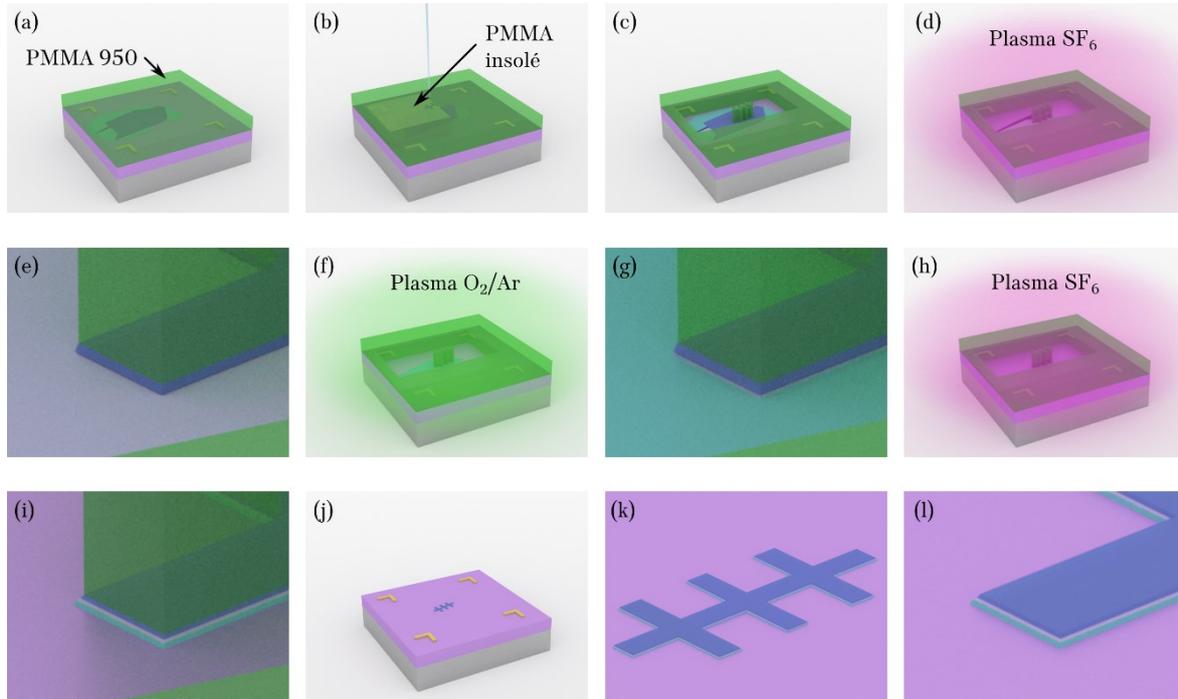


Figure 2.10 : Représentation schématique de la gravure plasma. (a) Enduction de l'échantillon par du PMMA 950. (b) Insolation du masque. (c) Développement du masque. (d-e) Première attaque SF_6 gravant le hBN qui n'est ni protégé par le masque ni par le graphène. (f-g) Attaque au plasma O_2/Ar (en réalité rose pâle à cause de la présence de l'argon) pour graver le matériau carboné. (h-i) Dernière gravure SF_6 permettant de dégager quelques atomes de carbone. (j-l) Barre de Hall finalement obtenue après dissolution du masque dans l'acétone.

Afin de définir les zones devant être ou non gravées, un masque en résine est utilisé. Celui-ci est réalisé par enduction centrifuge de polyméthacrylate de méthyle (souvent abrégé en PMMA mais plus connu sous le nom commercial de Plexiglas) dilué dans de l'anisole. Pour la réalisation du masque de gravure, c'est du PMMA de concentration 2% et de masse moléculaire de 950 kDa qui est utilisé. Le dépôt est effectué après nettoyage et déshydratation du substrat pendant 5 min sur une plaque chauffante réglée à 170 °C. La centrifugation est réalisée pendant 45 s à 3 000 $tr.min^{-1}$ avec une accélération initiale de 4 000 $tr.min^{-1}.s^{-1}$. La résine est ensuite recuite à 170 °C pendant 1 min sur une plaque chauffante. Un tel processus mène à la réalisation d'une couche d'environ 80 nm d'épaisseur sur la majeure partie du substrat (représentée Figure 2.10(a)) tandis que sur les bords de celui-ci, l'épaisseur est moins contrôlée à cause des effets de bords et est généralement plus importante. C'est ensuite au Microscope Electronique à Balayage (MEB) qu'est insolé le PMMA. En effet cette résine est électrosensible et est qualifiée de positive. Cela signifie que lorsque les chaînes de polymère sont insolées, celles-ci se dégradent et deviennent solubles dans un solvant nommé développeur. Dans le cadre de mes travaux, les insolutions sont effectuées à l'aide du microscope électronique JEOL JMS-7800F, possédant un module de lithographie électronique RAITH. Pour une croix typique de 1 à 0,5 μm de large, le grandissement utilisé est x300, correspondant à une zone de travail de $200 \times 200 \mu m^2$. Le courant de faisceau est fixé à 100 pA, la tension d'accélération à 15 kV et la distance de travail à 10 mm. Dans ces conditions, un pas spatial effectué par le faisceau de 8 nm et une dose de $180 \mu C.cm^{-2}$ permettent d'obtenir les motifs souhaités. Au microscope électronique, l'alignement sur l'hétérostructure est réalisé à partir de clichés pris à

l'optique en se basant sur le repère alphanumérique des substrats paternés. Il s'agit d'un alignement à la fois mécanique, mais également électronique, permettant de s'affranchir des problèmes de jeu mécaniques de la platine du MEB. Par la suite, le développement du masque est réalisé dans un mélange de méthylisobutylcétone (MIBK) et d'isopropanol à raison de 3 volumes pour 1 pendant 30 s suivi d'un rinçage dans l'isopropanol pur pendant 30 s. Le résultat est schématisé Figure 2.10(c). Il est évident que cette façon de procéder n'est pas la plus adaptée du fait de la tonalité de la résine. Il serait plus adapté d'utiliser une résine négative où seules les zones insolées seront protégées. Ce pourrait être par exemple le cas de la résine HSQ (pour « Hydrogen silsesquioxane ») présentant l'avantage d'être inorganique (et ne réagit donc pas avec le plasma SF_6). Cependant, son retrait après gravure est complexe et implique l'utilisation d'acide fluoridrique. Une méthode impliquant l'utilisation de HSQ déposée sur du PMMA a été reportée [40], mais nous n'avons pas eu le temps de développer ce processus durant ma thèse.

2.1.5.2 Gravure ionique

Une fois le masque achevé, le substrat est placé dans le bâti NanoETCH pour initier la gravure. Dans le cas d'un graphène encapsulé, le premier matériau à graver est le hBN. Après de nombreux tests, il apparaît que la gravure soit plus contrôlable par séquences de 10 s sous 5 W de puissance et avec un débit de 25 sccm de SF_6 . Au-delà de ce temps, il arrive que le plasma, d'un rose vif, s'éteigne. Dans ces conditions, la vitesse de gravure est de $1,5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ environ Figure 2.10(d,h). Une fois la couche supérieure de nitrure de bore retirée, laissant ainsi apparaître le graphène, ce dernier peut être gravé. Pour ce faire, c'est un plasma utilisant un mélange d'oxygène et d'argon suivant les flux respectifs de 8 sccm et 16 sccm qui est appliqué.

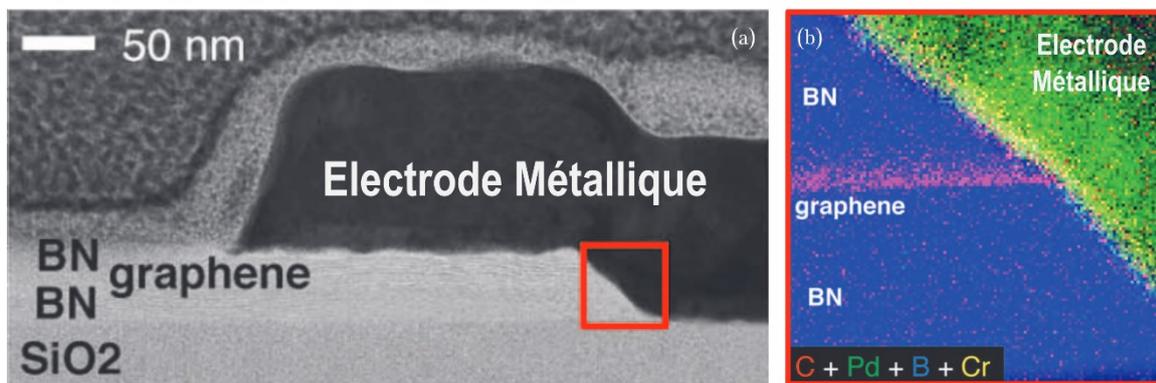


Figure 2.11 : Contact électrique unidimensionnel. (a) Image au microscope électronique à transmission en mode balayage (STEM) et en champ clair. (b) Spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) effectuée sur la zone encadrée sur l'image (a). Adaptée de [72].

La gravure d'une à deux couches de carbone est réalisée par une séquence de 3 s où la puissance imposée est de 5 W permettant d'initier le plasma, suivie de 20 s sous une puissance de 1 W. Lors de cette étape, c'est surtout l'oxygène qui assure la gravure sélective du graphène, tandis que l'argon permet de stabiliser le plasma. Ainsi, bien que ce dernier gaz ait tendance à réaliser des gravures physiques et donc non sélectives, les faibles puissances utilisées rendent son effet négligeable car le nitrure de bore n'est pratiquement pas affecté par ce traitement. Dans le cadre d'une hétérostructure où le graphène est recouvert par du hBN, une fois le

Chapitre 2 Dispositif expérimental

graphène gravé, il est nécessaire de réaliser une nouvelle gravure au plasma SF_6 afin de découvrir quelques atomes de carbone permettant par la suite de réaliser le contact électrique. Comme l'illustre la Figure 2.11, le profil de gravure ainsi obtenu est incliné facilitant ainsi le contact électrique.

Il est à noter que le plasma SF_6 réagit en présence de matière organique pour former des fluoropolymères du type Téflon. Or, le PMMA est une résine organique et de ce fait, les zones protégées par celle-ci sont recouvertes après gravure plasma par une fine couche de ce matériau, persistantes même après retrait du masque par un bain d'acétone. Ce matériau étant inerte, il est impossible de le retirer par des moyens simples. Bien qu'il ne pose généralement pas de problème du fait qu'il soit isolant et que le graphène soit encapsulé, il peut occasionner des défaillances lors des prises de contact électrique. En plus de la formation de Téflon, le SF_6 grave de façon non négligeable le PMMA ce qui rend plus difficile la gravure d'épaisse couches de nitrure de bore. Il est toutefois nécessaire pour réaliser les profils inclinés. Enfin, l'inconvénient majeur du SF_6 est qu'en tant que gaz fluoré, celui-ci participe d'une façon très importante à l'effet de serre, c'est d'ailleurs le gaz ayant le plus gros potentiel de réchauffement global.

2.1.6 Prise de contact

Une fois la barre de Hall mise en forme, la dernière étape consiste à connecter le dispositif afin de pouvoir sonder ses propriétés électriques. Cette réalisation peut être divisée en deux étapes, une première à l'échelle du substrat, puis une seconde permettant de connecter celui-ci aux appareils extérieurs.

2.1.6.1 Métallisation

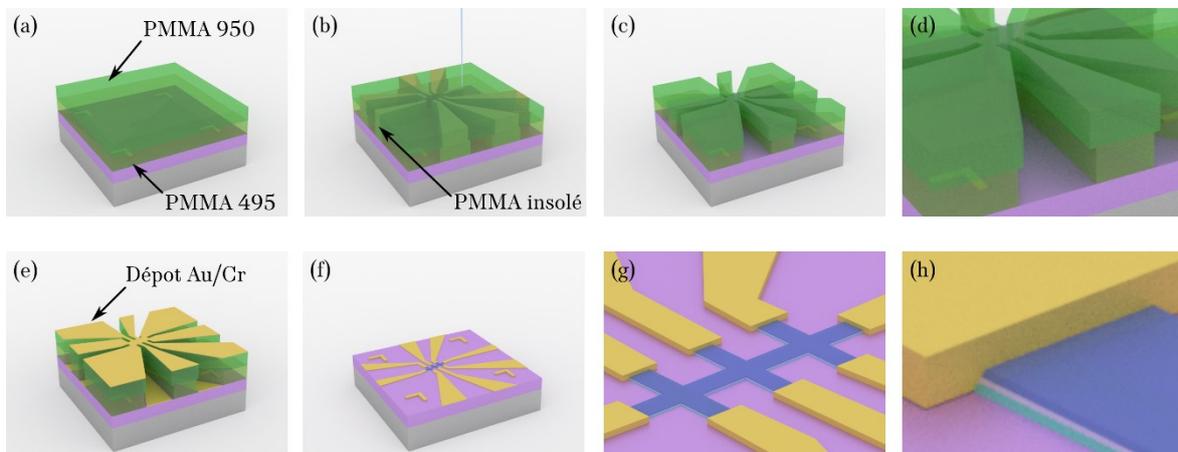


Figure 2.12 : Représentation schématique de la métallisation. (a) Enduction de l'échantillon par deux couches de PMMA 495 suivies d'une couche de PMMA 950. (b) Insolation de la résine par faisceau électronique. (c) Développement. (d) Détail du profil d'ouverture de la résine. (e) Dépôt métallique d'or en utilisant le chrome comme couche d'accroche. (f-g) Dispositif contacté après dissolution du masque dans de l'acétone. (h) Détail du contact unidimensionnel.

Tout d'abord, à l'échelle microscopique, les connexions sont réalisées par dépôt métallique en utilisant la méthode d'évaporation par effet Joule. Cette étape nécessite la réalisation d'un masque afin de ne métalliser que ce qui est souhaité et ce, de façon suffisamment précise pour éviter les courts circuits. La méthode utilisée est présentée Figure 2.12 est nommée « Lift-off », pouvant être traduit par « décollément ». Dans cette méthode, le masque est négatif, ce qui signifie que celui-ci est ouvert dans les zones où le métal doit être déposé.

Masque de métallisation

Le dépôt de résine est effectué après un nettoyage standard du substrat suivi d'une déshydratation sur plaque chauffante pendant 5 min à 170 °C. Contrairement au cas du masque de gravure où une unique couche de résine avait été déposée, ici ce sont trois couches de PMMA qui sont utilisées. Les deux premières sont réalisées avec une solution de PMMA de masse moléculaire 495 kDa dissout dans de l'anisole avec une concentration de 3 % (Figure 2.12(a)). La dernière est quant à elle réalisée avec du PMMA d'une masse moléculaire de 950 kDa toujours diluée dans l'anisole, mais cette fois-ci avec une concentration plus faible de 2 %. Toutes ces couches sont déposées par enduction centrifuge où la vitesse est imposée à 3 000 tr.min⁻¹ pendant 45 s. L'accélération est quant à elle fixée à 4 000 tr.min⁻¹.s⁻¹. Le rôle de ces différentes couches est de réaliser un profil inversé après développement. En effet, le PMMA 495 possédant des chaînes plus courtes, est plus sensible au faisceau électronique et donc s'ouvre davantage lors du développement. Cela assure une discontinuité du film métallique facilitant la procédure de lift-off. En moyenne, les couches de PMMA 495 mesurent 100 nm d'épaisseur chacune et la couche de PMMA 950 mesure quant à elle environ 80 nm. Cette différence est directement liée à la viscosité et donc à la concentration des solutions. Avec une telle structure, il est donc possible de déposer jusqu'à 200 nm de métal sans avoir de difficulté à le décoller sur les zones souhaitées libres. Pour l'insolation électronique, c'est de nouveau le MEB JEOL JMS-7800F qui est utilisé (Figure 2.12(b)). Là, deux échelles sont considérées : l'une permet de réaliser les motifs fins à proximité de la barre de Hall nommés microélectrodes, tandis que l'autre permet de réaliser les connexions submillimétriques qui seront appelées macro-électrodes. Les paramètres utilisés lors de l'insolation sont résumés Tableau 2.2.

	Macro-électrodes		Micro-électrodes
Taille de la zone de travail (mm ²)	1600x1600	800x800	200x200
Distance de travail (mm)	15	10	10
Grossissement	x37	x75	x300
Courant (nA)	10	4,5	0,1
Tension d'accélération (kV)	15	15	15
Dose (μC.cm ²)	220	220	210
Pas spatial (nm)	100	78	8

Tableau 2.2 : Paramètres utilisés lors de l'insolation du masque de métallisation. Les paramètres utilisés pour les macro-électrodes dépendent du mode de connexion entre le substrat et les appareils de mesure.

Les alignements mécanique et électronique sont réalisés pour les deux tailles de zones de travail. Comme pour le masque de gravure, le développement est effectué durant 30 secondes à température ambiante dans un mélange de MIBK/IPA à raison de 3 volumes de MIBK pour un volume d'IPA. Une fois le temps écoulé, l'échantillon est plongé dans une solution d'IPA pure pendant 30 s avant d'être séché sous un flux d'azote (Figure 2.12(c,d)).

a. Evaporation Joule

Une fois le masque de métallisation développé, l'échantillon est placé dans une enceinte où règne un vide de l'ordre de 10⁻⁷ mbar. Face à l'échantillon se trouvent deux creusets en tungstène chauffés par effet Joule. Une balance à quartz permet de monitorer le taux de dépôt et, en intégrant celui-ci, l'épaisseur déposée est calculée. Par ce biais, une couche d'accroche

Chapitre 2 Dispositif expérimental

de 5 nm de chrome est réalisée en imposant un courant de l'ordre de 340 A dans le creuset contenant le Cr, ce qui permet d'atteindre un taux de dépôt autour de $0,15 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce dernier est automatiquement arrêté par le positionnement d'un cache entre l'échantillon et le creuset lorsque la consigne en épaisseur est atteinte.

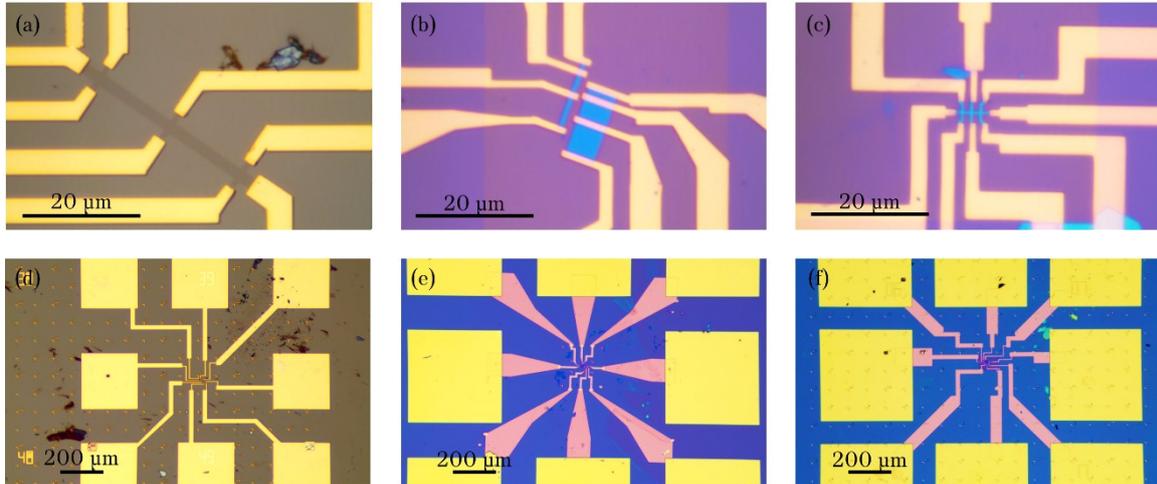


Figure 2.13 : Exemple de dispositifs obtenus après les différentes étapes de micro-fabrication. (a) Barre de Hall en graphène sur SiO_2 72 nm. (b) Barres en graphène recouvert de hBN (SiO_2 285 nm). (c) Barre de Hall de 500 nm de large en graphène encapsulé (SiO_2 285 nm). (d-f) Images correspondantes à un grandissement plus faible.

De la même façon, de l'or est déposé, mais cette fois, le courant permettant d'atteindre le taux de dépôt visé de $0,20 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ est de l'ordre de 260 A. La majeure partie du temps, seuls 25 nm supplémentaires d'or sont déposés (Figure 2.12(e)). La dernière étape du procédé consiste à dissoudre le masque en PMMA dans l'acétone, décollant ainsi les surfaces d'or non souhaitées (Figure 2.12(f-h)). Pour accélérer le mécanisme, l'acétone est chauffée près de sa température d'évaporation à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ afin de la rendre plus réactive. Plusieurs bains sont réalisés afin d'éviter le re-dépôt des feuilles d'or ainsi mises en suspension. Il est également possible de pousser de l'acétone avec une seringue ou une pipette Pasteur sur le dispositif afin d'accélérer le processus. Un contrôle au microscope optique est réalisé alors que le substrat est encore en solution pour déterminer si le décollage est terminé ou non. En effet, une fois sec, il est peu probable de retirer de nouvelles plaques de métal.

Le taux de succès lors de la réalisation d'un contact unidimensionnel est de l'ordre de 90 %, ce qui est acceptable pour caractériser et mettre à profit les échantillons encapsulés. Les causes d'échec proviennent vraisemblablement d'un mauvais dégagement des atomes de carbone lors de la gravure du nitrure de bore (Figure 2.11) ou bien de brisures dans le feuillet de graphène potentiellement introduit lors du transfert. Pour ce qui est de la résistance de tels contacts, celle-ci a été estimée à quelques $3 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}$ à faible dopage ($7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$). Nous n'avons pas spécialement cherché à caractériser plus en détail ces résistances de contact ni à les minimiser. Une telle étude aurait nécessité la fabrication de dispositifs plus adaptés à l'image de ceux utilisés dans la « méthode des longueurs de transfert » [72,135]. Pour la diminution de cette résistance d'interface, Wang a montré que l'utilisation du palladium était tout à fait adaptée et permettait d'atteindre des résistances de l'ordre de $150 \Omega \cdot \mu\text{m}$ à fort dopage coté électrons [72].

2.1.6.2 Microsoudure

Pour la connexion entre le substrat et les appareils de mesure, une dernière étape est nécessaire. Elle consiste à coller des fils métalliques entre les macro-électrodes définies par lithographie électronique (Figure 2.13(d-f)) et des pistes métalliques d'un support à échantillon. Pour ce faire, deux méthodes ont été utilisées.

a. La microsoudure par ultrasons.

La microsoudure par ultrasons est la méthode industrielle par excellence pour effectuer cette liaison. A l'aide d'une machine dédiée, un outil permet de placer avec une grande précision un fil micrométrique sur l'un des plots d'or prévu à cet effet. Là un outil va venir écraser le fil sur le plot en appliquant une pression mécanique puis des ultrasons. Ainsi, le métal du fil s'interpénètre avec celui des plots, réalisant ainsi une soudure. Un processus analogue est ensuite effectué sur le porte échantillon assurant donc la connexion. Dans une version plus avancée, afin de faciliter l'adhésion, c'est une boule d'or qui est mise en contact avec le plot métallique du substrat. Ce système fonctionne remarquablement bien lorsque l'épaisseur d'or sur le substrat est suffisante et que celui-ci accroche bien à la surface. Dans le cas inverse, une dégradation du plot, voire l'arrachage de celui-ci peut être observé. Dans ce cas où la microsoudure fonctionne mal, celle-ci peut détériorer de façon irréversible les dispositifs. Il arrive également que lors de l'application des ultrasons côté substrat, ceux-ci altèrent la qualité de l'oxyde créant ainsi des canaux de conduction entre la grille en silicium et le plot en question. Or, même si ces canaux sont très résistifs (de l'ordre du mégohm), les tensions appliquées sur la grille étant de l'ordre de la dizaine de volts, il est possible que ce courant de fuite soit non-négligeable perturbant ainsi les mesures.

b. Le collage à la laque d'argent

Afin de ne pas risquer de dégrader l'échantillon lors de la dernière étape de fabrication, une autre technique de connexion a souvent été préférée. Il s'agit d'une technique bien plus rudimentaire, laissant moins de liberté dans le câblage et nécessitant plus de dextérité. Elle peut cependant être à priori appliquée sur n'importe quels matériaux conducteurs du moment que ceux-ci sont assez grands. La technique consiste à venir placer sur le plot d'or du substrat une petite goutte de laque d'argent et ce, à l'aide d'un cure-dent appointé au scalpel. Une fois la goutte mise en place, celle-ci est piquée à l'aide d'un morceau de fil métallique pour réaliser la première connexion. Une fois ce point de fixation sec, en repliant le fil afin de réaliser la boucle souhaitée, l'autre extrémité du conducteur est placée sur la piste du porte échantillon et y est collée en déposant de la laque d'argent par-dessus. La laque d'argent utilisée est celle fournie par l'entreprise DuPont. Quant aux fils, il apparaît qu'une taille de $20\ \mu\text{m}$ soit adaptée. En effet lorsque ceux-ci sont plus épais, du fait de leur rigidité, il est difficile de les tordre avant le contact sur le porte échantillon sans entraîner un décollement sur le substrat. Pour des fils plus fins au contraire, la tension de surface de la goutte de laque est telle qu'il devient difficile de percer celle-ci sans tordre le conducteur. Nous utilisons donc des fils en aluminium de diamètre $20\ \mu\text{m}$. Tout ce processus peut être réalisé sous une loupe binoculaire de grossissement $\times 3$. Ce procédé possède tout de même des inconvénients au-delà du temps et de l'attention qu'il nécessite. La taille limite des plots et surtout leur espacement en font partie. Bien que ces dimensions puissent être réduites, les plots utilisés mesurent $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ et sont espacés de $150\ \mu\text{m}$ alors qu'en microsoudure par ultrasons, des plots de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ sont suffisants. De plus, en cas d'échec des résidus de laque sont observés sur le substrat.

2.2 Caractérisations électriques

Une fois les dispositifs fabriqués, il devient possible de les caractériser. Pour ce faire, c'est tout un environnement qui a été mis en place, associé à des règles à respecter afin d'assurer l'intégrité des capteurs. Dans un premier temps, les principales techniques et subtilités des mesures électriques sur nano-objets seront développées. Puis, les différents appareils de mesure seront présentés. Enfin des courbes typiques obtenues seront montrées.

2.2.1 Mesures électriques sur nano-objets

2.2.1.1 Dispositifs de protection

De par leurs faibles dimensions, les nano-objets sont fragiles. En effet, une trop importante densité de courant peut dégrader n'importe quel dispositif. Deux principaux effets en sont à l'origine : l'effet Joule pouvant chauffer l'élément jusqu'à sa destruction, ou bien le processus d'électromigration où les porteurs de charges, du fait de leur énergie et leur nombre, vont déplacer les atomes du cristal. Or dans les nano-objets, du fait de leur taille, de fortes densités de courant peuvent être atteintes, et ce même avec des courants relativement faibles. Il est donc important de limiter l'intensité parcourant les capteurs, qu'elle soit contrôlée ou non. Plusieurs études ont été menées afin de déterminer les densités de courant limites pouvant être acceptées dans le graphène ainsi que les mécanismes menant à la rupture de celui-ci. Les expériences ayant été conduites sur des échantillons fabriqués, pour certains en graphène cru par CVD [136,137] et pour d'autres en graphène exfoliés [138], il est difficile de les comparer. En effet, le mécanisme prépondérant semble être le chauffage par effet Joule [136–138]. Or dans de telles conditions, le courant limite doit être une fonction de la conductivité et donc de la qualité ainsi que du dopage du dispositif. De plus, l'environnement du graphène, qu'il soit sur substrat ou suspendu et encapsulé ou non, doit également jouer un rôle important dans la dissipation thermique. Des densités de courant limites de 10^8 A.cm^{-2} ont été rapportées pour des graphènes CVD [136] et exfoliés [138] sur substrat tandis que pour un dispositif suspendu, la limite mesurée est de l'ordre de 10^9 A.cm^{-2} [137]. Cette valeur peut être comparée à celle trouvée pour l'or sous la forme de nanofils où les densités de courant lors de la rupture atteignent entre 10^7 A.cm^{-2} et 10^8 A.cm^{-2} selon le diamètre [139]. Pour du graphène monocouche dont l'épaisseur est de $0,33 \text{ nm}$, les densités de courants surfacique maximales atteintes sont donc comprises entre 330 et $3\,300 \text{ A.m}^{-1}$. Pour des raisons de sécurité, afin de ne pas risquer d'endommager les dispositifs en graphène, les densités de courant maximales appliquées seront de 100 A.m^{-1} . Ainsi pour un dispositif typique possédant un canal de $1 \mu\text{m}$ de large, l'intensité électrique imposée n'excèdera pas $100 \mu\text{A}$. La majeure partie du temps, le graphène sera polarisé en courant. Ainsi, le courant de polarisation limite de 100 A.m^{-1} est une entrée utilisateur. Cependant, dans les rares cas où le graphène sera polarisé en tension, une limite sera placée sur le générateur afin de ne pas risquer de dépasser le plafond en courant, notamment lorsque le graphène devient particulièrement conducteur, loin du point de neutralité de charge.

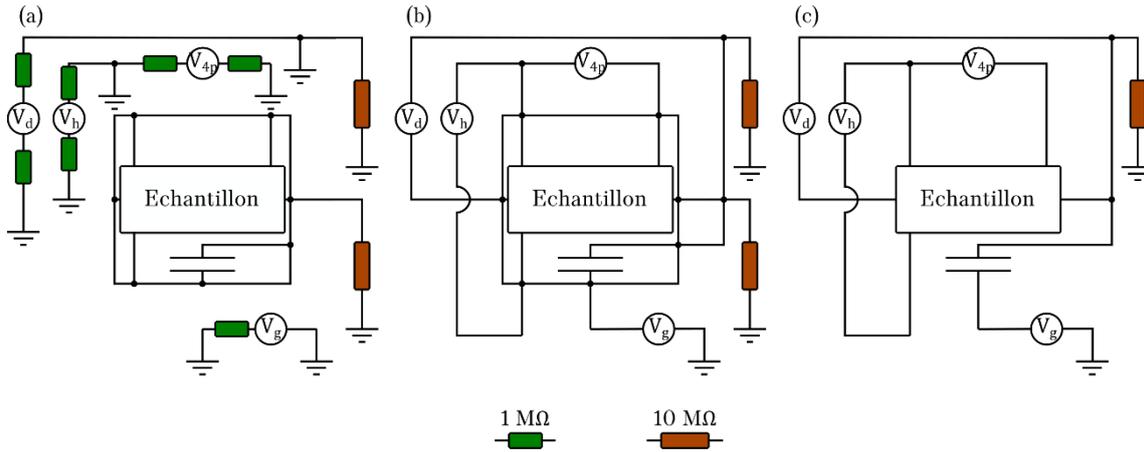


Figure 2.14 : Schéma électrique des étapes de connexions du dispositif effectuées à l'aide d'une boîte à interrupteurs. (a) Position de sécurité. Toutes les électrodes du dispositif sont connectées entre elles et sont mises à la masse au travers de $10\text{ M}\Omega$. Une résistance de $1\text{ M}\Omega$ est placée en série entre chaque pôle des appareils et la terre. (b) Position intermédiaire permettant une mise en contact sécuritaire avec les appareils sources et mesures. (c) Position de mesure. Les appareils sont directement connectés au dispositif tandis que la source de ce dernier est connectée à la terre via une résistance de $10\text{ M}\Omega$.

Au-delà des polarisations contrôlées et souhaitées, il peut arriver que des courants parasites transitent par le dispositif et, ce faisant, l'endommagent. C'est le cas des décharges électrostatiques, où une redistribution de charges s'opère sur des temps très courts, générant ainsi d'importants courants. Or dans le dispositif, les densités de courants associées peuvent lui être fatales. Afin d'éviter ces phénomènes, un certain nombre de précautions sont prises. Tout d'abord, dans un système de mesure électrique, un maximum d'éléments environnants métalliques sont connectés entre eux et placés au potentiel de la terre (tout en évitant les boucles de masse) pour éviter qu'ils accumulent des charges. Pour ce qui est des éléments isolants, ils sont évités, en particulier ceux contenant des matières synthétiques, plus sujettes au chargement électrostatique. De ce fait, lors de ces manipulations, aucun gant n'est porté. L'opérateur quant à lui est connecté à la terre via un bracelet métallique. Cependant, dans le cas où le manipulateur toucherait un objet chargé, une résistance de $1\text{ M}\Omega$ est placée en série du bracelet, augmentant ainsi la constante de temps du circuit (si celui-ci peut être modélisé par un simple circuit du premier ordre du type décharge d'un condensateur). Un tapis antistatique est également utilisé pour limiter l'accumulation de charges lors de la marche. L'échantillon quant à lui, est la majeure partie du temps dans une configuration considérée comme de sécurité (Figure 2.14(a)). Celle-ci est réalisée lorsque l'ensemble de ses électrodes sont connectées entre elles et placées au potentiel de la terre par $10\text{ M}\Omega$ toujours pour limiter l'amplitude d'un éventuel courant traversant l'échantillon. Lorsque les mesures électriques sont effectuées, la connexion aux appareils est réalisée à l'aide d'une boîte à interrupteur dont le fonctionnement est schématisé Figure 2.14.

2.2.1.2 Compensation des effets géométriques

Dans un dispositif idéal, les sondes de tensions sont quasi-ponctuelles et leur position est maîtrisée. De plus, le matériau est considéré comme ordonné. Or, dans des objets micrométriques voire nanométriques, il arrive que par manque de précision lors de la fabrication, le cas idéal ne soit géométriquement pas respecté comme illustré Figure 2.15(a). Il se peut également que, de par la faible taille du système, le désordre puisse être décelé alors

Chapitre 2 Dispositif expérimental

qu'il est généralement atténué par les effets de moyenne (Figure 2.15(b)). Ces deux contributions peuvent mener à des combinaisons non-contrôlées entre les effets longitudinaux et transverses.

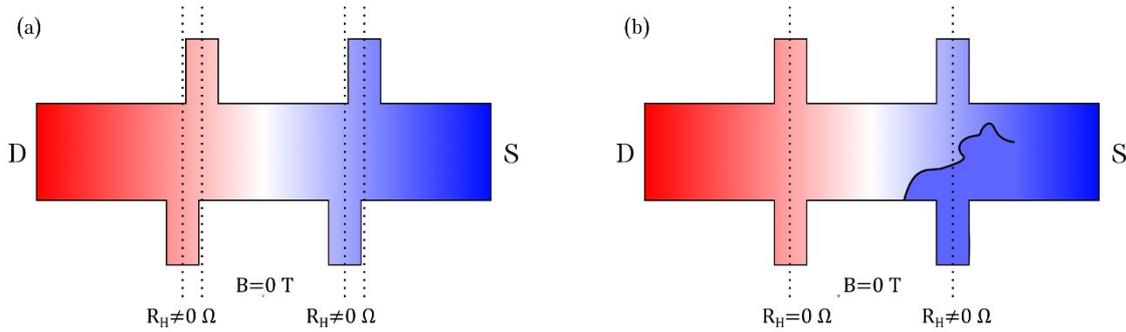


Figure 2.15 : Schémas illustrant des mélanges entre les effets transverses et longitudinaux. (a) A cause de désalignement des contacts. (b) A cause du désordre schématisé ici par une fissure mais pouvant aussi correspondre à des zones plus ou moins résistives.

Plusieurs techniques existent pour dissocier ces contributions. Celle utilisée par Dauber et son équipe consiste à soustraire à la mesure d'effet Hall la mesure effectuée préalablement à champ nul [129]. Cette méthode ne peut fonctionner que dans le cas où il n'y a pas d'effets magnétorésistifs ou que ceux-ci sont négligeables devant les effets transverses. Une autre méthode, plus appropriée permet de réaliser ce découplage en usant de la parité des effets vis-à-vis du champ magnétique. En effet, dans le graphène, le seul effet transverse est l'effet Hall. Or, celui-ci est une fonction impaire du champ magnétique. Pour ce qui est des effets longitudinaux pouvant être regroupés sous le terme de magnétorésistance, ils sont une fonction paire du champ magnétique. Ainsi, pour chaque acquisition, réaliser une mesure à champ positif ainsi qu'une mesure à champ négatif permet de distinguer les deux effets en utilisant les formules :

$$R_L(B_+) = R_L(B_-) = \frac{R(B_+) + R(B_-)}{2} \quad \text{Eq 2.1}$$

Et

$$R_H(B_+) = -R_H(B_-) = \frac{R(B_+) - R(B_-)}{2} \quad \text{Eq 2.2}$$

Où R_L et R_H sont respectivement les résistances longitudinales et de Hall devant être extraites tandis que R est une résistance quelconque ayant été mesurée. Dans la suite, dans la mesure du possible toutes les mesures, mais également toutes les simulations effectuées sur des matériaux désordonnés, seront corrigées en effectuant ce traitement. D'un point de vue géométrique, les distances séparant deux électrodes seront prises à partir de l'axe de l'une vers l'axe de l'autre. Il est à noter que ces relations sont valides seulement sous champ magnétique uniforme.

2.2.2 Environnement de mesure

Cette activité de recherche autour des mesures de transport dans les matériaux bidimensionnels étant nouvelle dans l'équipe, j'ai pu participer de façon active à la mise en place de l'environnement de mesure associé.

2.2.2.1 Appareils de mesure

Au début de mes travaux de thèse, d'importants changements ont été effectués dans la façon de réaliser les mesures électriques, en passant d'un système utilisant une carte d'acquisition National Instruments couplée à une série de préamplificateurs Stanford Research vers un système plus simple centré autour d'appareils Keithley communiquant via GPIB.

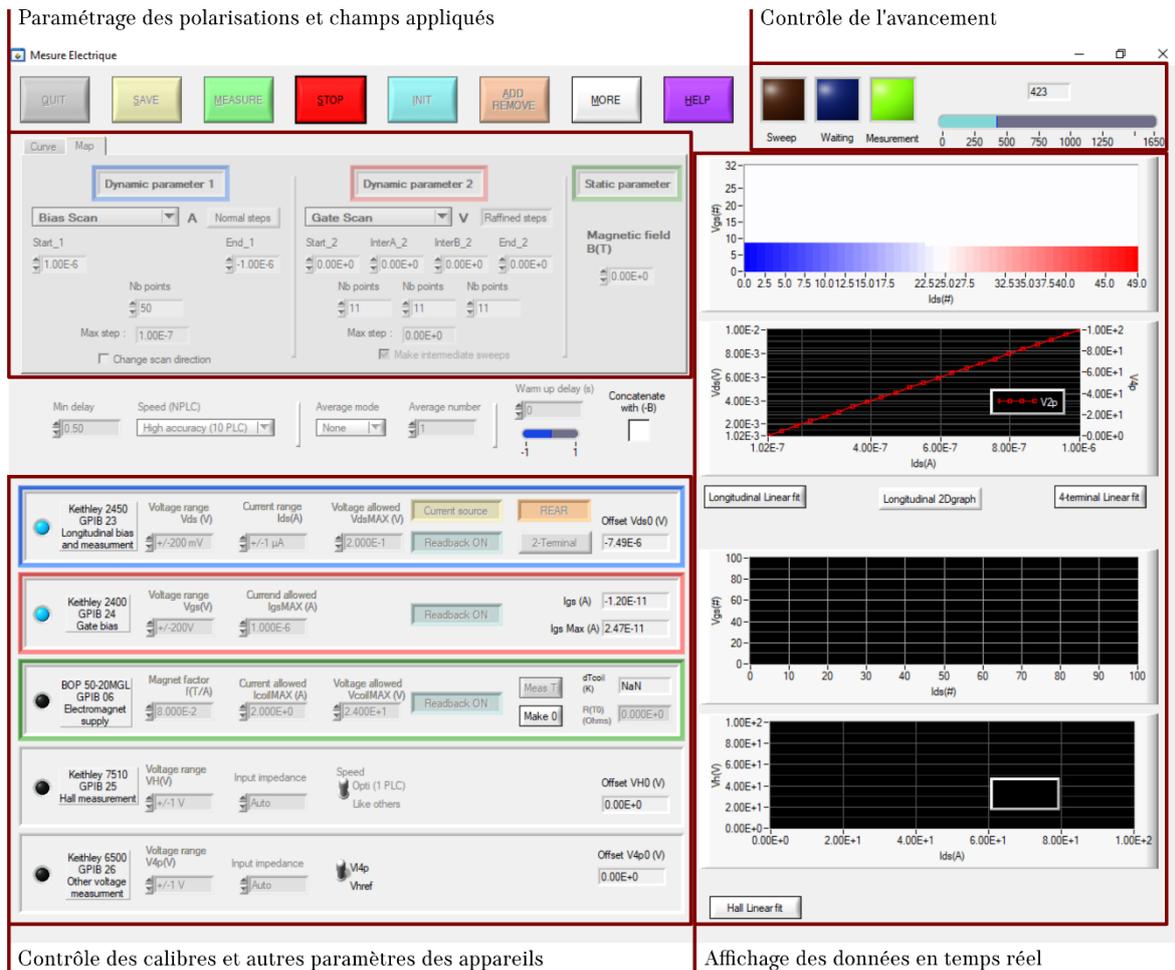


Figure 2.16 : Face avant du programme développé en LabWindows/CVI.

J'ai donc été amené à instrumenter l'ensemble des appareils via le développement d'un programme en C suffisamment complet et général pour pouvoir être réutilisé par la suite pour d'autres activités (Figure 2.16). Ce programme est pensé dans l'optique de mesurer des nano-objets, évitant de ce fait les importantes variations de polarisation ainsi que les potentielles décharges électrostatiques pouvant survenir lors des changements de calibre de mesure. Ceux-ci sont donc contrôlés par l'utilisateur et la majeure partie du temps, leur valeur est optimisée par essais préliminaires afin de maximiser la précision sur la mesure.

Chapitre 2 Dispositif expérimental

En configuration standard, lors d'une caractérisation sur une barre de Hall, quatre appareils Keithley sont connectés. Tout d'abord, une unité de source et de mesure (SMU 2450) est utilisée pour polariser le dispositif entre la source et le drain. En plus d'appliquer la consigne, qu'elle soit en tension ou en courant, l'appareil permet également de réaliser une mesure de contrôle sur cette consigne et de mesurer la résistance 2-pointes de l'échantillon. Une autre unité de source et de mesure (SMU 2400) est utilisée cette fois-ci pour polariser en tension la grille. Là encore cet instrument permet une lecture en retour sur le potentiel appliqué et sur le courant délivré. Ainsi, lorsque l'oxyde de grille est percé et qu'un courant circule au travers, cela est contrôlé et enregistré. La tension de Hall, signature des effets transverses, est quant à elle mesurée à l'aide du multimètre DMM7510 en mode voltmètre. De même, la mesure de résistance longitudinale est effectuée via une mesure 4-pointes avec le multimètre DMM6500 lui aussi en mode voltmètre. La résolution de ce dernier est légèrement en deçà de celle du DMM7510 ce qui justifie son utilisation pour mesurer la tension longitudinale, qui est généralement supérieure à la tension de Hall.

2.2.2.2 Mesures sous pointes

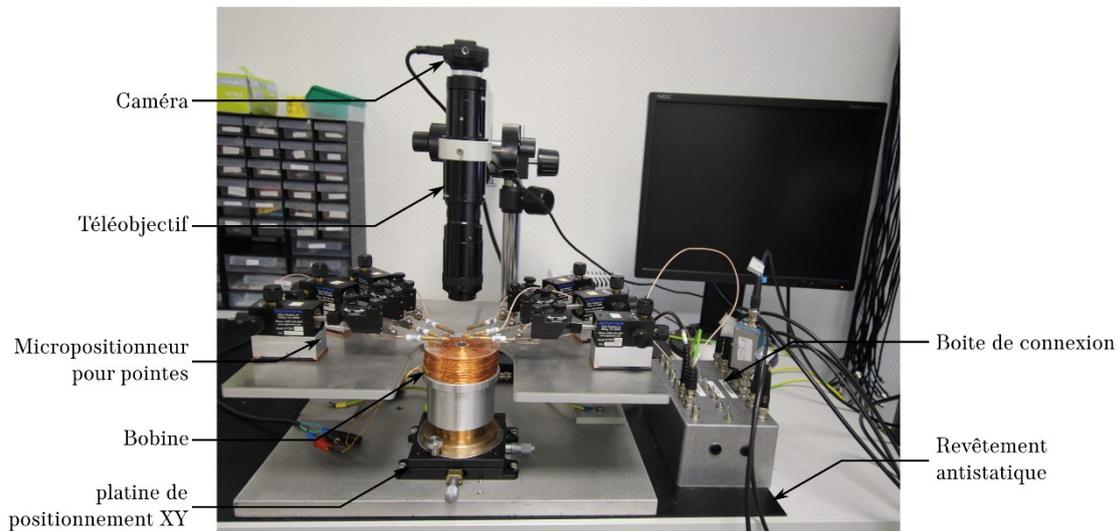


Figure 2.17 : Station sous pointes.

Généralement, avant de réaliser la microsoudure, les capteurs sont préalablement caractérisés à la testeuse sous pointes aussi appelée station sous pointes. Ce dispositif conçu en interne est composé d'un système de visualisation ainsi que de multiples micropositionneurs à l'extrémité desquels sont placées des pointes métalliques. Celles utilisées couramment sont des pointes en alliage de cuivre et de béryllium, métal permettant la réalisation de bons contacts électriques sur des macro-électrodes en or. Au nombre de six, ces micro positionneurs permettent de connecter rapidement les échantillons directement sur le substrat et de réaliser des mesures complètes. Ainsi les éventuels contacts dysfonctionnants sont identifiés avant microsoudure. Le système de visualisation est quant à lui composé du téleobjectif référencé 1-50487 chez Navitar, couplé à une éventuelle lentille x2 ainsi qu'à un tube allonge x2 également. L'image peut donc être grandie jusqu'à 48 fois sur le capteur d'une caméra, permettant ainsi de voir la partie active du dispositif. Cette station est également équipée d'une bobine dont le cœur en ferrite permet de générer des champs magnétiques allant jusqu'à 160 mT avec un coefficient de 80 mT.A^{-1} . Cette bobine est polarisée à l'aide d'une alimentation

bipolaire de 1 kW répartis en maximum 50 V et 20 A (model BOP 50-20GL de chez Kepco). L'alimentation est également pilotée depuis le programme d'acquisition, ce qui permet de faire varier le champ pendant les mesures. La faible limite en champ, la légère dépendance en position de celui-ci ajouté au fait que les mesures ne soient pas réalisées dans une atmosphère contrôlée, comptent parmi les manques de cette station. Elle ne peut donc pas être l'unique environnement de mesure pour des objets sensibles comme le graphène avec pour application visée de la magnétométrie mais permet tout de même un contrôle rapide et simple de la qualité et du fonctionnement des dispositifs.

2.2.2.3 Mesures sous vide

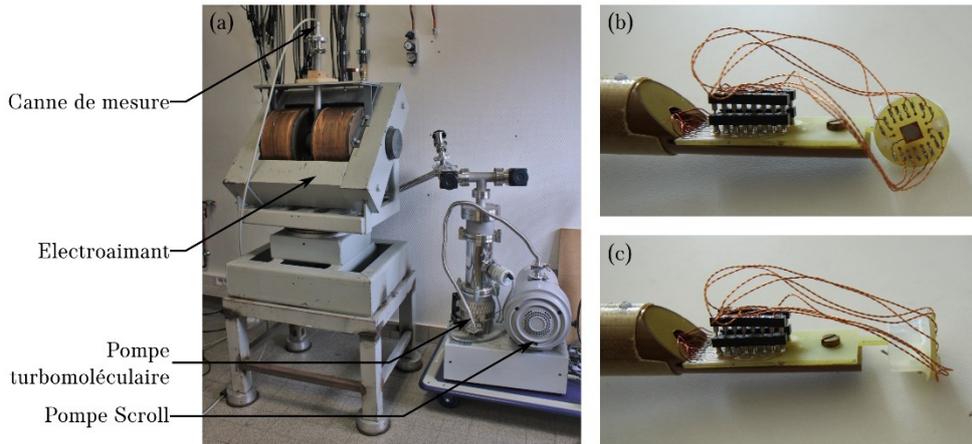


Figure 2.18 : Dispositif de mesure sous vide. (a) Vue globale. (b-c) Détails sur l'extrémité de la canne de mesure. Le système de connexion permet des caractérisations avec le champ magnétique normal au plan du substrat (b) ou bien parallèle à celui-ci (c).

Pour pallier ces manques, un autre environnement a été mis en place. Il s'agit d'un électroaimant pouvant aisément monter à $0,5\text{ T}$ avec un coefficient de $55\text{ mT}\cdot\text{A}^{-1}$, dans lequel est placé un tube raccordé à un système de pompage (Figure 2.18(a)). L'échantillon est placé au sein du tube à l'aide d'une canne de mesure au bout de laquelle il est positionné. Dans un tel environnement, il n'est pas possible de connecter l'échantillon via des micro-positionneurs et de ce fait, il est nécessaire d'effectuer une étape de micro-soudure sur le porte échantillon de la canne (Figure 2.18(b-c)). Dans sa dernière version, le porte échantillon de la canne peut être placé en deux configurations différentes : le champ magnétique parallèle au plan du substrat, ou bien normal à celui-ci. L'électroaimant est également polarisé à l'aide de l'alimentation bipolaire BOP 50-20GL pilotée depuis le programme d'acquisition. Au-delà de la plus grande homogénéité du champ magnétique et de son amplitude, la grande force de ce système réside dans la possibilité de placer l'échantillon sous vide. Sur les dispositifs non-encapsulés, ce vide permet de désorber d'éventuels contaminants, comme l'eau, toujours présente en conditions normales. Ainsi, dans cet environnement, les échantillons présentent généralement de meilleures caractéristiques. En particulier, un plus faible décalage en tension de grille du point de neutralité de charge est observé, ainsi qu'une plus faible densité de porteur résiduelle. Le système de pompage utilisé est un groupe Agilent TPS-bench composé d'une pompe scroll couplée à une pompe turbomoléculaire TV301 NAV. Ensemble, elles permettent d'atteindre des vides poussés de l'ordre de $1 \times 10^{-6}\text{ mbar}$.

2.2.2.4 Mesures à basse température et fort champ magnétique



Figure 2.19 : Système de mesure de propriétés physiques (PPMS).

Pour accéder à des conditions plus extrêmes, un dernier environnement est accessible. Il s'agit d'un cryostat refroidi à l'hélium liquide, doté d'un compresseur lui permettant de fonctionner en circuit fermé. Ce cryostat est l'équipement central d'un instrument nommé Système de mesure de propriétés physiques (dont l'acronyme anglais est PPMS), développé par Quantum Design (Figure 2.19). Bien que cet appareil permette de réaliser des caractérisations électriques avec des instruments intégrés, nous préférons réaliser les mesures avec nos propres appareils présentés plus haut, n'utilisant du PPMS que son cryostat. Pour ce faire, une canne de mesure a été spécialement conçue permettant de placer l'échantillon au cœur de l'appareil. Dans ce dernier est placée une bobine supraconductrice permettant d'atteindre des champs magnétiques de $\pm 9 T$. Les températures accessibles avec cet instrument sont comprises entre $1,9 K$ et $400 K$. Pour ce qui est de l'atmosphère dans laquelle est placée l'échantillon, il s'agit d'une pression résiduelle d'hélium gazeux de l'ordre de $15 mbar$ obtenue après trois cycles d'injection/évacuation. Une option permet de diminuer encore la pression dans la chambre mais dans ces conditions, le contrôle de la température peut s'avérer plus incertain. Aussi, c'est avec une pression résiduelle de gaz inerte de l'ordre de la dizaine de millibars que les mesures sont effectuées. Pour le moment, il n'existe pas encore d'interface entre le programme d'acquisition et le pilotage du champ magnétique ce qui rend moins accessible les mesures de propriétés à champ variable.

2.2.3 Données sur différents échantillons

Avec un tel environnement de mesure, de nombreuses caractérisations électriques ont été effectuées. Dans cette partie, seront présentées quelques courbes typiques des effets observés dans le graphène.

2.2.3.1 Caractéristiques en fonction de la température

Les courbes présentées Figure 2.20 ont été obtenues sur un graphène exfolié à partir d'un cristal de HOPG et encapsulé dans du nitrure de bore. Ces mesures obtenues à $100 mT$ avec un courant de polarisation de $1 \mu A$, sont caractéristiques d'un graphène de bonne qualité, avec une forte dépendance de la résistance maximale vis-à-vis de la température Figure 2.20(a).

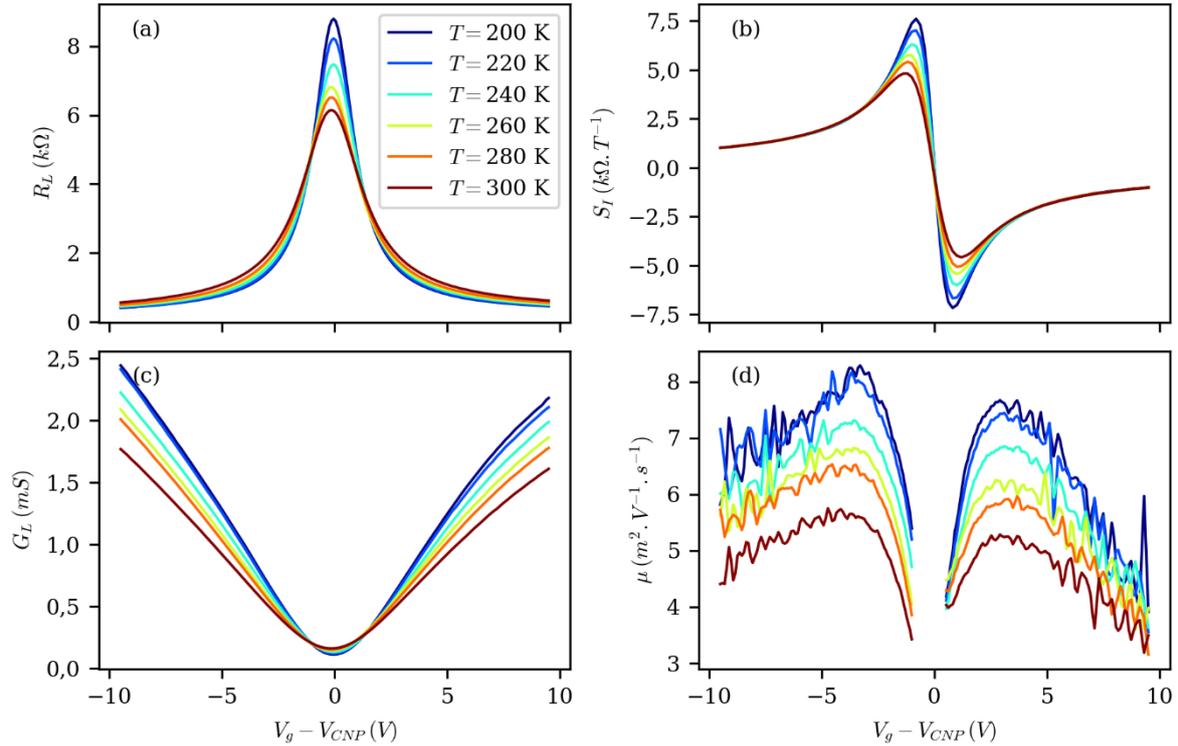


Figure 2.20 : Principales caractéristiques en fonction de la tension de grille pour différentes températures, réalisées sous 100 mT. Les mesures ont été réalisées avec un courant de polarisation de 1 μ A. (a) Résistance longitudinale 4-pointes. (b) Sensibilité normalisée en courant. (c) Conductance. (d) Mobilité calculée avec Eq 2.3, et Eq 1.102. La densité résiduelle de charges étant extraite de Eq 1.116 prise dans le cas du bas champ. La zone centrale ayant été retirée car menant à une divergence

En effet, cela montre que la densité résiduelle de charge n'est pas dictée seulement par les impuretés, mais au moins en partie par la température. Cette observation est cohérente avec une augmentation de la sensibilité normalisée en courant lorsque la température diminue puisque cette variable dépend également de l'inverse de la densité résiduelle de charge (Figure 2.20(b)). A température ambiante d'ailleurs, la sensibilité maximale atteint les 5 k $\Omega \cdot T^{-1}$ ce qui rivalise avec les caractéristiques du meilleur capteur réalisé par Dauber [129] suivant la même technologie. L'évolution de la conductance en fonction de la tension de grille, et donc d'une certaine manière de la densité de porteurs présentée Figure 2.20(c), renseigne quant à elle sur la mobilité. La Figure 2.20(c) révèle notamment une légère asymétrie entre la branche des électrons et celle des trous (correspondant respectivement aux tensions de grilles positives et négatives). Cela suggère une légère différence de mobilité entre les deux types de porteurs. De plus, les branches apparaissent comme légèrement sublinéaires, ce qui est caractéristique d'une mobilité dépendante de l'énergie. Comme cela sera explicité plus tard (3.2.2.1b), cela signifie que dans cet exemple, ce sont surtout les impuretés chargées qui dominent les processus de diffusion. Comme largement utilisé dans la littérature [12,72,140], une mobilité effective μ_{eff} peut être calculée à un certain dopage en s'intéressant à la variation de conductivité induite par une variation de dopage.

$$\mu_{eff}(V_g) = \frac{1}{e} \frac{\partial \sigma}{\partial n_{tot}(V_g - V_{CNP})} \quad \text{Eq 2.3}$$

Chapitre 2 Dispositif expérimental

En prenant pour $n_{tot}(V_g)$ l'équation Eq 1.102 et avec pour $(n_0 + p_0)$ le résultat de l'équation Eq 1.116, une telle variation de la mobilité effective en fonction du dopage est représentée Figure 2.20(d). Une augmentation de celle-ci est observée lors de l'abaissement de la température, particulièrement non loin du point de neutralité de charge.

2.2.3.2 Caractéristiques classiques à bas champ

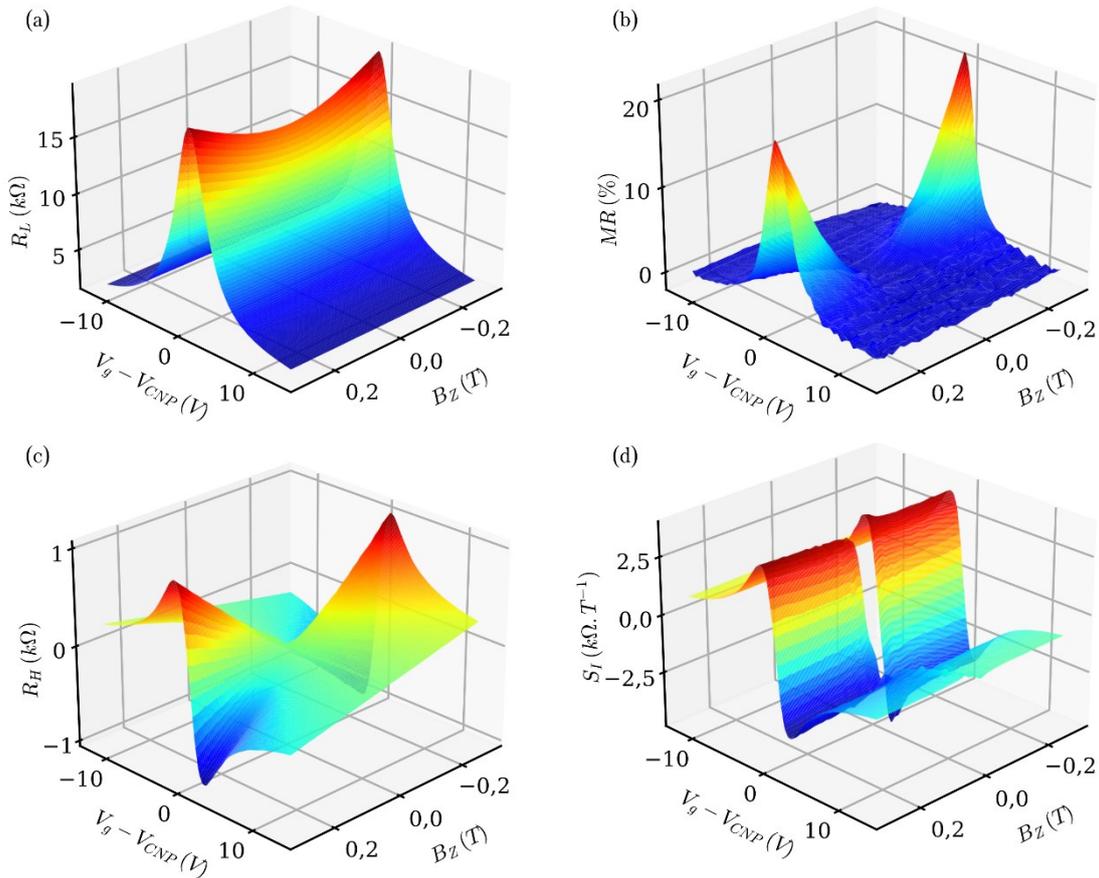


Figure 2.21 : Principales caractéristiques du graphène à température ambiante en fonction du champ magnétique et de la tension de grille. (a) Résistance longitudinale. (b) Magnétorésistance. (c) Résistance de Hall. (d) Sensibilité normalisée en courant.

En faisant varier à la fois le champ magnétique et la tension de grille, d'autres caractéristiques typiques des effets galvanomagnétiques dans le graphène peuvent être obtenues. Pour ce faire, un échantillon de graphène encapsulé a été placé dans l'électroaimant et sous vide afin d'obtenir les résultats présentés Figure 2.21. Dans le cas présenté Figure 2.21, globalement, les mesures effectuées sont en bon accord avec le modèle à deux porteurs. Tout d'abord, les caractéristiques en fonction de la tension de grille sont tout à fait caractéristiques du graphène, présentant une importante modulation de la résistance longitudinale par effet de champ. La Figure 2.21(a,b) met en évidence que c'est bien la magnétorésistance physique qui est observée dans nos mesures. En effet, au niveau du point de neutralité de charge, une magnétorésistance atteignant les 20 % à 290 mT est observée tandis que loin de celui-ci, lorsqu'un seul type de charge est présent, la magnétorésistance est nulle. Cette dépendance vis-à-vis du dopage souligne que dans la configuration de mesure utilisée, l'effet Corbino est bien négligeable. Pour la gamme de champs magnétiques sondée, une divergence quadratique de la

magnétorésistance au niveau du point de neutralité de charge est observée, ce qui est en accord avec les prédictions du modèle à deux porteurs. Pour ce qui est des caractéristiques transverses présentées Figure 2.21(c,d), une bonne linéarité est observée. En effet, la sensibilité normalisée en courant (Figure 2.21(d)) est quasiment une constante vis-à-vis du champ magnétique et ce pour tous les dopages. La sensibilité maximale est atteinte avec une valeur de $3,6 \text{ k}\Omega \cdot \text{T}^{-1}$ à température ambiante. Cette valeur est tout à fait standard pour un graphène exfolié et encapsulé mais surpasse déjà tous les autres matériaux.

2.2.3.3 Effet Hall quantique à basse température

Une dernière caractéristique typique du graphène est celle de l'effet Hall quantique. Comme évoqué au paragraphe 1.2.3.2b, cet effet possède une signature lorsqu'il est mesuré sur une monocouche de graphène. Les mesures ont été réalisées dans le PPMS à 4 K sur un capteur de Hall en graphène exfolié, encapsulé dans du nitrure de bore.

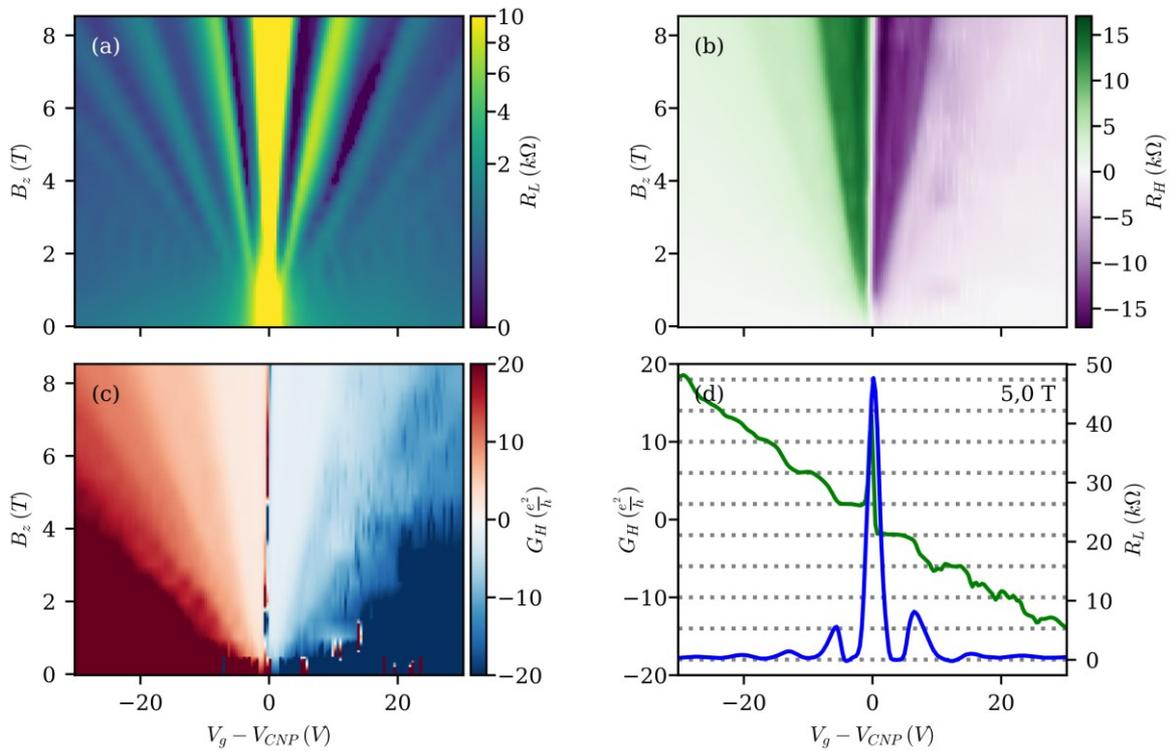


Figure 2.22 : Mesure d'effet Hall quantique dans du graphène monocouche à 4 K en fonction du champ magnétique et de la tension de grille. Ces mesures sont réalisées avec une polarisation de $1 \mu\text{A}$. (a) Résistance longitudinale 4-points. (b) Résistance de Hall. (c) Conductance de Hall. (d) Evolution de la résistance longitudinale (en bleu) et de la conductance de Hall en vert, en fonction de la tension de grille pour un champ magnétique appliqué de $5,0 \text{ T}$.

Sur la Figure 2.22(a), la valeur de la résistance 4-points permet d'identifier les couples de champs magnétiques et de tensions de grilles tels que le niveau de Fermi coïncide avec un niveau de Landau. En effet, dans ces conditions, le régime redevient diffusif, ce qui mène à une augmentation de la résistance. Hors de ces droites, le régime est balistique menant à une résistance nulle. Le pic centré à tension de grille nulle est particulièrement intense car en plus du faible nombre de porteurs, la présence d'électrons et de trous donne lieu à la magnétorésistance physique. La faible amplitude des pics secondaires peut être attribuée à une grande mobilité des porteurs, puisque loin du point de neutralité de charge, les impuretés ne jouent plus un rôle prépondérant. La Figure 2.22(b) est en accord avec les prédictions avec un

Chapitre 2 Dispositif expérimental

plateau sur R_H autour de $\pm 13 k\Omega$. Sur la conductance de Hall Figure 2.22(c), les différents plateaux peuvent être clairement observés et ce, même à bas champ. La coupe au niveau des $5,0 T$ Figure 2.22(d) confirme la quantification de la conduction de Hall qui évolue par pas de $2G_0 = 4e^2/h$. Le fait que les plateaux correspondant au minimum de conduction transverse prennent les valeurs $\pm 2e^2/h$ confirme que l'objet étudié est du graphène monocouche. Les valeurs bruitées sur le signal du côté des grilles positives peuvent être attribuées à un mauvais contact sur l'électrode de grille.

2.3 Conclusion intermédiaire

L'environnement de fabrication ainsi que les techniques acquises et développées durant ces travaux ont permis de réaliser de nombreux dispositifs en graphène de tailles, formes et qualités différentes. Parmi eux, certains permettent de surpasser les meilleurs capteurs à effet Hall réalisés en matériaux standards tout en rivalisant avec les meilleurs capteurs réalisés à l'aide d'hétérostructures hBN/graphène/hBN. Cependant, une marge de progression reste observable, notamment sur les mobilités atteintes, certainement limités par la qualité de l'interface graphène/hBN, ne dépassant que rarement les $6 m^2.V^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante alors que la limite théorique est autour de $18 m^2.V^{-1}.s^{-1}$. Les mobilités atteintes correspondent tout de même à des dispositifs de grande qualité comparé au matériaux standards ainsi qu'aux autres méthodes de fabrication du graphène. Une autre voie de progression repose sur la taille des dispositifs exfoliés. En effet ceux-ci sont limité d'un côté par l'extension latérale des couches de graphène, et de l'autre par la résolution de la résine lors de l'insolation du masque. Ce dernier point peut être largement amélioré en choisissant d'utiliser une résine négative. L'environnement de mesure développé durant ces travaux permet quant à lui de mesurer de façon complète les propriétés des capteurs, incluant des mesures en température et sous forts champs magnétiques jusqu'à $9 T$.

Chapitre 3 Modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène

Comme présenté dans les chapitres précédents, le graphène possède un fort potentiel en tant que matériau actif de capteurs à effet Hall. En effet, seulement quelques années après la réalisation des premiers dispositifs, les performances obtenues rivalisent voire dépassent celles de tous les autres matériaux, en particulier en termes de sensibilités. Nous avons également présenté le modèle couramment utilisé pour décrire l'effet Hall dans le graphène où deux types de porteurs sont à considérer. Cependant, comme nous allons le voir dans ce chapitre, ce modèle idéalisé ne permet pas de rendre compte de certains effets observés dans les dispositifs réels en graphène. Un modèle plus complet a donc été développé afin de reproduire ces résultats. Ainsi, les leviers permettant d'optimiser les capteurs, tant lors de leur conception que de leur fonctionnement sont mis en avant. De plus, ce nouveau modèle a vocation à être utilisé par la suite pour simuler des applications où les capteurs seraient exposés à un champ magnétique non uniforme. Dans un premier temps, les limites du modèle à deux porteurs seront explicitées en confrontant nos données expérimentales à ses prédictions. Puis, la construction du modèle avancé que nous proposons sera présentée avant de mettre en évidence les principaux résultats.

3.1 Application du modèle à 2 porteurs à nos mesures

Afin de tester les limites du modèle à deux porteurs, nous avons réalisé des mesures sur différents échantillons. Parmi le grand nombre de capteurs produits (plus de soixante), nous nous concentrerons en particulier sur trois échantillons, de qualité différentes, issus de techniques de fabrication différentes également et représentatifs parmi les derniers fabriqués. Ainsi le premier est issu d'un cristal de HOPG exfolié puis encapsulé dans du nitrure de bore (Figure 3.1(a)). Sa longueur totale ainsi que la largeur de son canal sont respectivement de $11\ \mu\text{m}$ et $2\ \mu\text{m}$. Le deuxième (Figure 3.1(b)), issu du même cristal de graphite, est directement déposé sur SiO_2 dont l'épaisseur est proche de $285\ \text{nm}$. Sa largeur de canal est de $1\ \mu\text{m}$ tandis que sa longueur est de $17\ \mu\text{m}$. Enfin, le dernier (Figure 3.1(c)), aux dimensions plus imposantes avec un canal de $5\ \mu\text{m}$ et de longueur totale $60\ \mu\text{m}$, est réalisé à partir de graphène cru par CVD et déposé sur une couche de SiO_2 de $90\ \text{nm}$. Les principales caractéristiques électriques de ces dispositifs ont été acquises dans un environnement contrôlé, sous vide avec une température de $300\ \text{K}$ pour les deux premiers et $200\ \text{K}$ pour le dernier. Cette différence de température utilisée pour le dernier a permis de s'affranchir des effets d'hystérésis observés sur cet échantillon lors de l'application de la tension de grille.

3.1.1 Effet Hall à bas courant

Les caractéristiques ont été acquises à bas courant de polarisation ($\leq 10\ \mu\text{A}$) et pour des champs magnétiques de $100\ \text{mT}$ pour les graphène exfoliés et $1\ \text{T}$ pour le graphène CVD. En réalisant des ajustements théoriques simultanés sur R_L , la résistance longitudinale, et S_I , la sensibilité normalisée en courant, il devient possible d'extraire les paramètres propres au graphène. Dans le cadre de cette étude, les paramètres ajustables autorisés sont $(n_0 + p_0)$, la densité résiduelle de charge, μ_{lp} , la mobilité des porteurs définie par les diffuseurs à longue portée supposée identique pour les électrons et les trous et $\rho_{cp\ tot}$ la résistivité indépendante du dopage due aux diffuseurs à courte portée et aux phonons (voir leur définition au paragraphe

Chapitre 3 Modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène

3.2.2.1b). Seront également considérées V_{CNP_R} et V_{CNP_S} les tensions de grilles permettant d'atteindre le point de neutralité de charge sur la courbe de résistance et la courbe de sensibilité normalisée en courant respectivement. Dans les conditions décrites, le fait que ces deux dernières variables puissent différer provient essentiellement du désordre, pouvant doper de façon inhomogène le dispositif. Le Tableau 3.1 présente les paramètres d'ajustement de courbe utilisant le modèle à deux porteurs pour chaque échantillon de graphène.

	$n_0 + p_0$ ($\times 10^{14} \text{ m}^{-2}$)	μ_{lp} ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	ρ_{cp} (Ω)	V_{CNP_R} (V)	V_{CNP_S} (V)
Graphène exfolié et encapsulé	9,5	4,3	22	-2,9	-2,9
Graphène exfolié nu sur SiO ₂ 285 nm	11,0	1,5	126	7,1	7,7
Graphène CVD nu sur SiO ₂ 90 nm	25,9	0,5	778	5,7	5,3

Tableau 3.1 : Résultats de l'ajustement de courbes avec le modèle à deux porteurs sur différents échantillons de graphène monocouche.

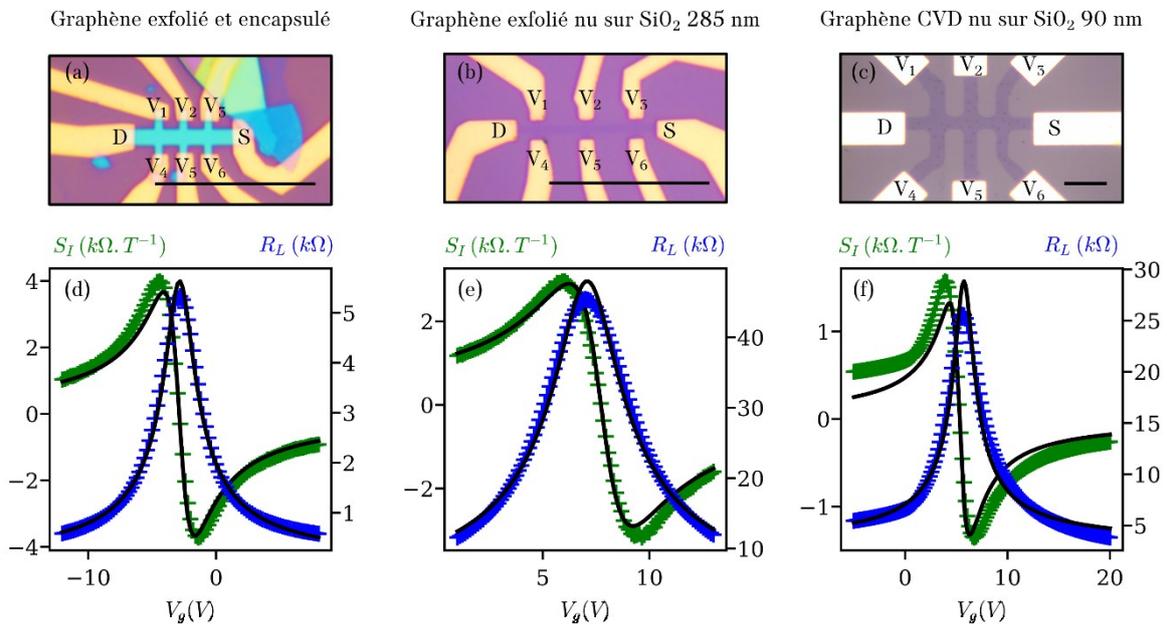


Figure 3.1 : Principales caractéristiques des dispositifs analysés au travers du modèle à deux porteurs. (a) Dispositif dont la résistance longitudinale et la sensibilité ont été mesurées entre V_1 et V_3 ainsi qu'entre V_2 et V_5 respectivement. (b, c) Dispositif dont R_L et S_I ont été mesurées entre V_1 et V_3 ainsi qu'entre V_1 et V_4 respectivement. Sur toutes les images, la barre d'échelle représente $20 \mu\text{m}$.

Avec ces paramètres, le modèle à deux porteurs propose globalement une bonne description des effets galvanomagnétiques dans le graphène pour de faibles polarisations. Il permet d'ailleurs d'avoir des informations sur le dopage induit par le substrat. En effet pour nos échantillons, lorsque le graphène est déposé sur SiO₂, il est dopé p à grille nulle induisant un V_{CNP} positif, tandis que lorsque le graphène est en contact avec du nitrure de bore, il est plutôt dopé n , menant à un V_{CNP} négatif. De plus, les paramètres suggèrent dans ces exemples que l'encapsulation dans du nitrure de bore améliore surtout la mobilité des porteurs en réduisant les interactions dues aux diffuseurs à la fois à longue et faible portée. Enfin, le modèle à deux porteurs met en avant le désordre présent dans le graphène cru par CVD. En effet, celui-ci présente une faible mobilité, limitée par les deux types de diffuseurs, ainsi qu'un important dopage résiduel.

3.1.2 Effet Hall sous forte polarisation longitudinale

Afin d'augmenter la limite de détection des capteurs à effet Hall, il devient parfois intéressant d'augmenter le courant de polarisation de ceux-ci. En effet, bien que la loi de Hooge (Eq 1.42) propose une puissance spectrale de bruit en $1/f$ menant à une limite de détection indépendante du courant en accord avec [19,141], certaines équipes de recherche améliorent cette limite en augmentant le courant de polarisation. Cette diminution de la limite de détection par l'augmentation du courant provient soit du fait que les capteurs entrent dans le régime où le bruit en $1/f$ devient négligeable [14,18], soit parce que certaines mesures suggèrent une évolution différente du bruit en $1/f$ vis-à-vis de la polarisation comme celles de Xu [141] ou bien celles de Dauber [129].

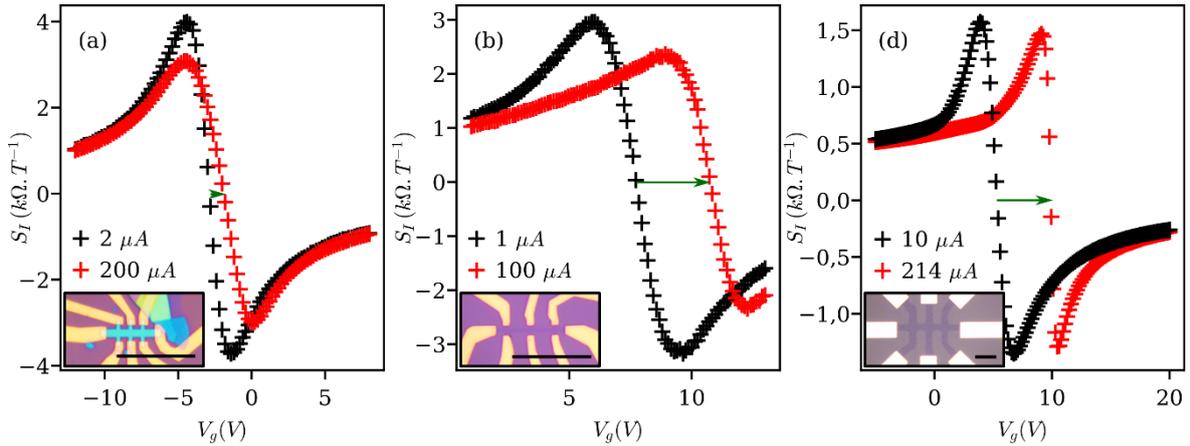


Figure 3.2 : Influence de l'augmentation du courant sur la sensibilité normalisée en courant. Encarts : photos du dispositif associé dont la barre d'échelle mesure $20 \mu\text{m}$. Les configurations de mesures sont identiques à celles présentées Figure 3.1. La flèche verte permet de mettre en évidence le décalage du point de neutralité de charge vers les tensions de grille positives sous fort courant de polarisation.

Cependant, outre l'influence du courant de polarisation sur la densité spectrale de bruit, celui-ci induit également des changements plus ou moins importants sur les caractéristiques principales des capteurs et en particulier sur la sensibilité normalisée en courant. En effet, les caractéristiques des dispositifs étudiés en Figure 3.1 se trouvent modifiées sous forte polarisation comme le montre la Figure 3.2. Dans la mesure du possible, les caractéristiques à fort courant ont été présentées pour une intensité proche de $200 \mu\text{A}$, sauf dans le cas du dispositif ne mesurant que $1 \mu\text{m}$ de large où, pour ne pas risquer de le détériorer, celle-ci a été limitée à $100 \mu\text{A}$ (paragraphe 2.2.1.1). En particulier, un décalage systématique du point de neutralité de charge est observé vers les tensions de grilles positives. En plus de ce décalage plus ou moins important selon le dispositif, une modification de la forme ainsi que de l'amplitude apparaît pour les deux dispositifs exfoliés (plus petits en taille). Dans le cas du graphène cru par CVD qui est bien plus large, c'est une translation quasi-rigide de la courbe a lieu. Or, dans le modèle à deux porteurs utilisé de façon usuelle, une telle dépendance n'apparaît pas.

3.1.3 Magnétorésistance sous forts champs magnétiques

La magnétorésistance physique, l'autre effet galvanomagnétique non géométrique observé dans le graphène est quant à elle davantage étudiée d'un point de vue fondamental même si quelques applications sont proposées [51]. Des effets de magnétorésistance sont prédits par le modèle à deux porteurs [16].

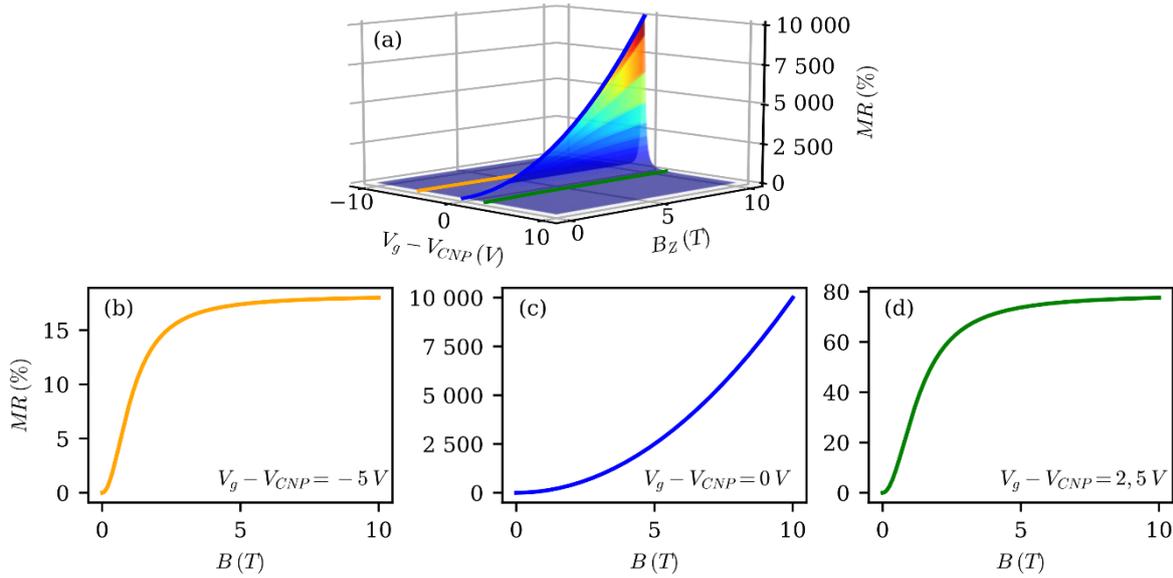


Figure 3.3 : Magnétorésistance prédite dans le cadre du modèle à deux porteurs pour différents dopages. (a) Représentation de la magnétorésistance dans le plan (V_g, B) . (b-d) Magnétorésistance pour différentes grilles correspondant respectivement à un graphène fortement dopé, à un graphène au point de neutralité de charge, à un graphène en bordure de zone ambipolaire, au niveau du maximum de sensibilité de Hall.

La Figure 3.3 montre l'évolution de cette grandeur au travers de courbes typique prédites par ce modèle en fonction de la tension de grille pour des paramètres standards $\mu = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $n_0 + p_0 = 1,6 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ et $C_{geom_s} = 1,20 \times 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$. Au point de neutralité de charge ($V_g - V_{CNP} = 0 \text{ V}$) on voit clairement apparaître une dépendance quadratique de la magnétorésistance comme évoqué au paragraphe 1.1.1.2b. Tandis que de part et d'autre du point de neutralité de charge, la magnétorésistance est peu prononcée et a tendance à saturer.

Pour confronter les prédictions du modèle à deux porteurs à l'expérience, nous avons mesuré la magnétorésistance de deux échantillons caractéristiques en graphène exfolié et encapsulé dans du nitrure de bore, placés sous vide, à 300 K , avec une faible polarisation longitudinale de $1 \mu\text{A}$. Les deux hétérostructures sont déposées sur du dioxyde de silicium d'une épaisseur de 285 nm et possèdent la même géométrie avec une largeur de canal de $2 \mu\text{m}$ et une longueur de $11 \mu\text{m}$. La Figure 3.4 montre les courbes de magnétorésistances de ces deux échantillons en fonction de la tension de grille. Loin du point de neutralité de charge, la tendance est similaire pour les deux échantillons et suit qualitativement les prédictions du modèle à deux porteurs. A l'inverse, au point de neutralité de charge, la divergence quadratique attendue de la magnétorésistance n'est pas observée. Une magnétorésistance sublinéaire est observée dans le premier cas (Figure 3.4(a,c)) tandis que pour l'autre échantillon, elle est linéaire. Cette différence significative entre les prédictions du modèle à deux porteurs et les mesures expérimentales a été observée de nombreuses fois dans la littérature scientifique [20–23] et jusqu'à présent, pour un champ suffisamment important, aucune dépendance quadratique de la magnétorésistance vis-à-vis du champ magnétique n'a été reportée.

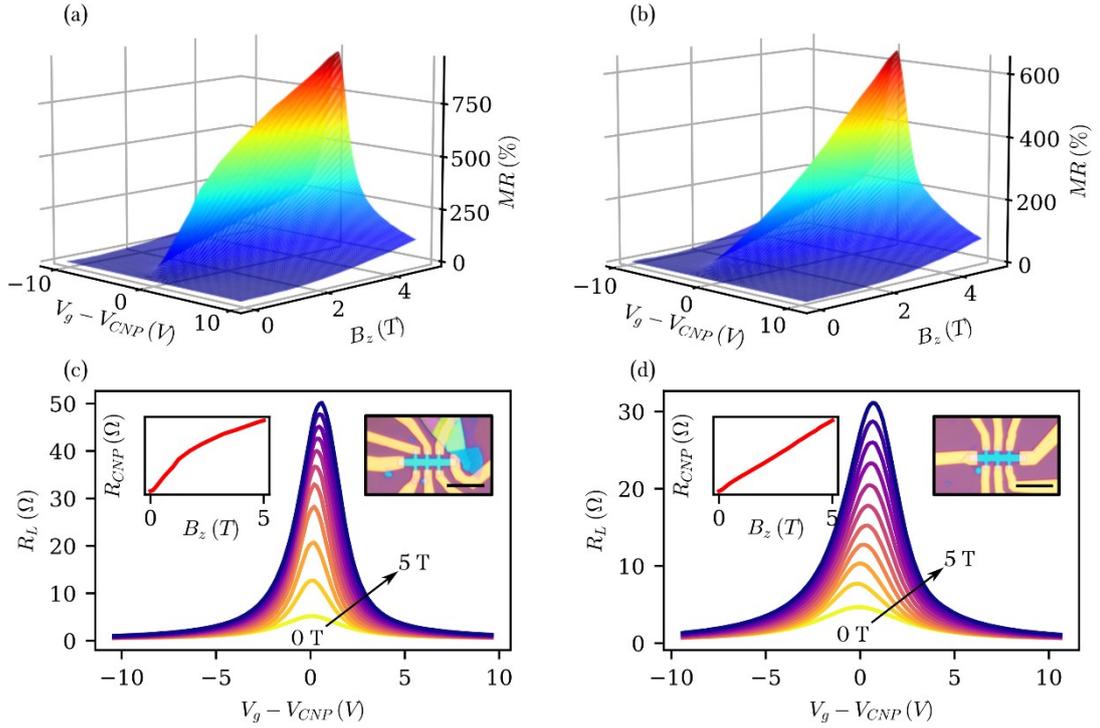


Figure 3.4 : Expérience de magnétorésistance : (a,b) Magnétorésistance en fonction du champ magnétique ainsi que de la tension de grille. (c,d) Résistance longitudinale en fonction de la tension de grille pour différents champs. Le premier encart représente la résistance longitudinale en fonction du champ au point de neutralité de charge. Le second encart représente le dispositif testé.

3.1.4 Pistes d'améliorations

Face à ces insuffisances du modèle à deux porteurs, plusieurs directions ont été proposées afin de comprendre l'origine de ces effets et les modéliser.

3.1.4.1 Dopage par effet de champ local

Historiquement, ces effets sous forte polarisation ont été observés à plusieurs reprises dans différents systèmes [13,14,18,19,130] et ce depuis 2014 où Huang et ses collaborateurs ont reporté pour la première fois le décalage en tension de grille du point de neutralité de charge [19]. Dans cet article, ces modifications sont attribuées qualitativement à une modulation du dopage dans le matériau due à l'application de la tension de drain. Par la suite, Joo et son équipe ont mis en évidence ces modulation de dopage dans le dispositif fortement polarisé en réalisant des mesures locales de température, étayant les travaux de Huang [18]. En 2020, Schaefer et son équipe proposent quant à eux, dans les informations supplémentaires de leur article [13], un développement analytique permettant de modéliser le profil de dopage dans un système unidimensionnel. Cette formulation décrit plus quantitativement l'effet, malgré d'importantes différences sur les amplitudes simulées. Cette faiblesse peut en partie être expliquée par le fait qu'une unique dimension soit considérée, omettant de ce fait une partie des effets. Il est important de noter que la modulation du dopage par l'effet combiné d'une tension de grille et d'une tension de polarisation a beaucoup été étudiée pour expliquer le fonctionnement des transistors en graphène [122,142,143]. Notamment, des modèles ont été développés pour expliquer quantitativement le décalage du pic maximal de la résistance vers les tensions de grille positives lors de l'application d'une forte tension de polarisation. Il serait donc intéressant d'y inclure l'effet d'un champ magnétique.

3.1.4.2 Rôle du désordre

Parmi les mécanismes pouvant expliquer ces différences, le désordre a été le premier à avoir été mis en cause [21]. En effet, au point de neutralité de charge, le graphène ne peut pas être considéré comme un matériau homogène. Dès 2008, Martin et ses associés [144] ont montré par des mesures de densité locale de charges que les porteurs s'organisaient en larges poches d'électrons et de trous dépassant plusieurs centaines de nanomètres et pavant le dispositif (Figure 3.5(a)). Cette répartition hétérogène du dopage est en grande partie due au substrat (Figure 3.5(b)) (usuellement en dioxyde de silicium) dont les liaisons pendantes et autres défauts induisent un potentiel de surface fluctuant. Elle peut également être due aux contaminants issus de résidus de processus de fabrication [145] ou bien même de déformations dans le feuillet de graphène [146]. Or, dans de telles conditions, il n'est pas adapté de considérer deux canaux de porteurs, indépendants l'un de l'autre, mais il devient plus pertinent de traiter le transport dans ce matériau au travers de théories adaptées.

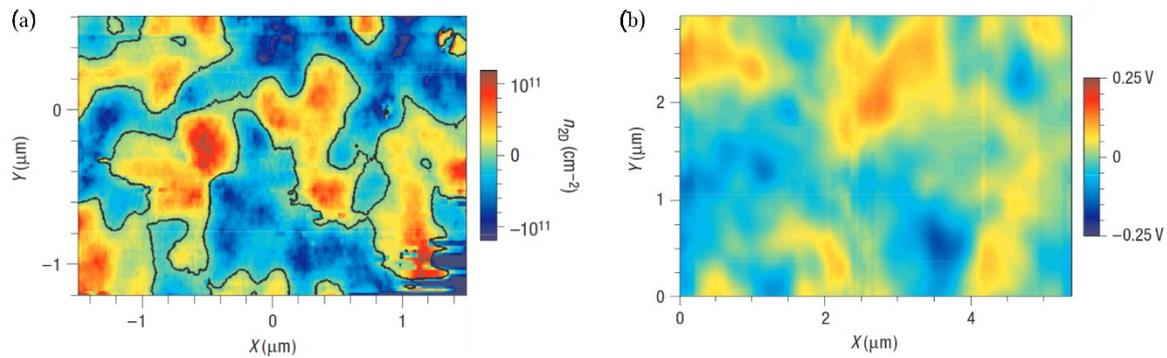


Figure 3.5 : Cartographie du graphène proche du point de neutralité de charge. (a) Densité de porteurs locale. (b) Potentiel de surface du dioxyde de silicium. Adapté de [144].

Parmi les méthodes permettant de décrire ces milieux, celles appliquées au cas du graphène sont le réseau de résistance aléatoires, initialement proposé en 1973 par Kirkpatrick alors qu'il s'intéressait à la conduction électrique dans des matériaux biphasés [147], et la théorie des milieux effectifs développée par Stroud également durant les années 1970 [148]. Pour simuler les effets du champ magnétique avec le modèle du réseau de résistances aléatoires, il faudra attendre 2003 pour que Parish et Littlewood adaptent ce modèle à ces conditions et démontrent l'apparition d'une magnétorésistance linéaire sous fort champ magnétique [149]. Pour ce faire, ils ont modélisé le matériau comme un réseau de disques de van der Pauw à 4 branches dont les résistances prennent des valeurs aléatoires. Quant à la théorie des milieux effectifs, l'objectif est de définir une conductivité équivalente constante, représentative d'un matériau inhomogène, composé de zones aux conductivités connues et occupant une fraction volumique identifiée. C'est en 2005 que ce modèle a été appliqué au cas de la magnétorésistance [150], montrant divers comportements allant de dépendances en champ magnétique linéaires à sublinéaires en fonction des fractions volumiques des électrons et des trous. Cependant, pour une même fraction volumique des deux zones, correspondant de ce fait à la neutralité, le modèle ne prédit qu'une divergence linéaire de la magnétorésistance. C'est ce modèle qui a été le plus utilisé pour simuler la magnétorésistance dans le graphène [21,151,152], en particulier par le fait qu'il s'agisse d'un modèle analytique. Par la suite, ces deux modèles ont été prouvés comme étant équivalents dans le cas d'un système sans gap [153] comme la graphène.

3.1.4.3 Courants de diffusion

Un autre mécanisme physique n'évoquant pas de désordre peut également être à l'origine de la non-divergence quadratique de la magnétorésistance en fonction du champ magnétique. En effet, les travaux d'Alekseev ont montré que lorsque des matériaux ambipolaires propres, opérés au point de neutralité de charge, étaient soumis à un champ magnétique, les porteurs subissaient une déflexion sous l'effet de la force de Lorentz [154]. Ceci est dû au fait qu'au point de neutralité de charge il n'y a pas de tension de Hall et donc de champ électrique transverse pour compenser la force de Lorentz. Dans de telles conditions illustrées en Figure 3.6, le champ électrique de polarisation est orienté dans la direction du canal. Or, selon l'équation Eq 1.9, un angle doit exister entre le courant des électrons et le champ électrique. Pour les trous cet angle est de signe opposé, menant donc en toute logique à une densité de courant électrique totale notée $\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p$, colinéaire au champ électrique. Cependant, si l'on s'intéresse à la densité de courant de particules notée $\vec{P} = \vec{P}_n + \vec{P}_p$, avec $\vec{P}_n = -\vec{J}_n/e$ et $\vec{P}_p = \vec{J}_p/e$, on constate qu'elle est transverse au dispositif. Il en résulte l'apparition de zones d'accumulation et de déplétion des deux types de porteurs sur les bords de l'échantillon.

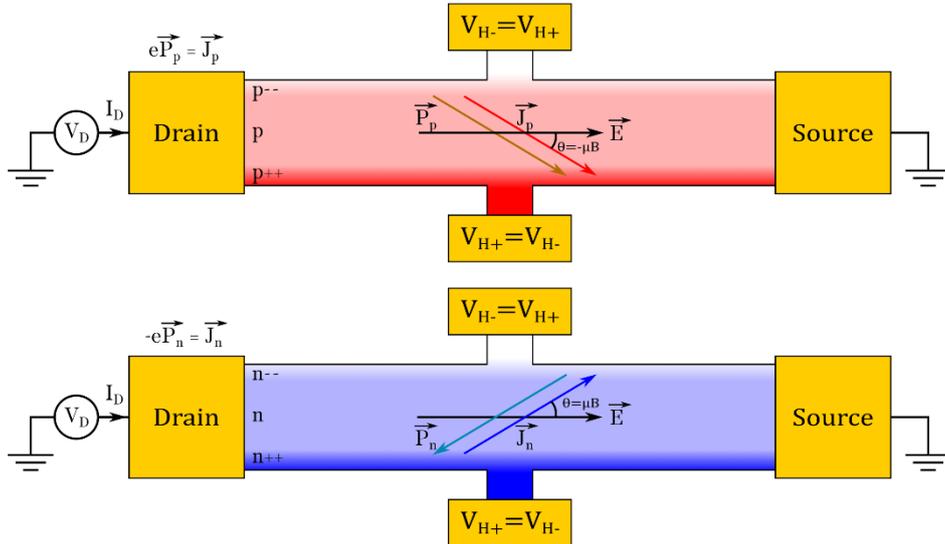


Figure 3.6 : Schématisation d'un dispositif en graphène opéré sous champ magnétique au point de neutralité de charge où coexistent en parallèle des électrons et des trous. Ainsi, malgré un courant électrique total colinéaire au champ électrique, un angle de Hall est présent sur chaque type de porteurs. Les différentes intensités de couleurs représentent schématiquement la densité de porteurs (en bleu pour les électrons et en rouge pour les trous).

Dans ces zones qui peuvent être qualifiées d'hors équilibre, des recombinaisons/générations de paires électron-trous ont lieu afin d'éviter une divergence des densités de porteurs. En conséquence, des modulations de dopage apparaissent dans la direction transverse au canal entraînant l'apparition de courants de diffusion longitudinaux d'autant plus importants que le champ magnétique et donc l'accumulation est grande. Ainsi pour des échantillons de tailles finies, cet effet peut prévenir la divergence quadratique de la magnétorésistance à forts champs. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans le modèle à deux porteurs où les populations d'électrons et de trous sont considérées à l'équilibre, c'est-à-dire possédant le même niveau de Fermi, empêchant de fait l'apparition de zones d'accumulation et de déplétion.

3.2 Modèle avancé

Afin de reproduire quantitativement tous ces effets, et ainsi obtenir une description plus complète des effets galvanomagnétiques dans le graphène, nous avons développé un modèle avancé. En nous basant sur les différents travaux évoqués plus haut mettant en avant l'importance du rôle des inhomogénéités et dans l'optique de proposer un modèle facilement applicable, nous avons choisi une modélisation par éléments finis. Pour ce faire, trois points seront considérés : dans un premier temps, nous nous intéresserons au dopage par effet de champ dans le graphène, contrôlé par les polarisations qu'il subit. Puis dans un second temps, nous nous intéresserons à l'expression ainsi qu'à la répartition du courant dans le dispositif. Enfin, nous présenterons une méthode que nous proposons pour simuler un dopage résiduel extrinsèque via l'introduction de désordre.

Dans la suite, le dispositif par défaut qui sera considéré est une barre de Hall présentant trois jonctions analogue à celle présentée en Figure 3.7(a). Pour des raisons de simplicité, l'électrode de grille sera considérée comme étant du même métal que celui en contact avec le graphène, de travail de sorti W_M . Ainsi, la Figure 3.7(b) nomme les différentes énergies et potentiels du système. W_{gr} est le travail de sortie du graphène, V_g et V_{gr} sont les potentiels électrostatiques de la grille et du graphène respectivement, tandis que E_{vide} est l'énergie du vide. Le potentiel électrochimique de l'électrode de source est γ_s et celui de la grille est γ_g . γ_n et γ_p sont quant à eux les potentiels électrochimiques des électrons et des trous, considérés comme distincts pour autoriser l'apparition des zones hors équilibre décrites au paragraphe 3.1.4.3. Enfin, les énergies ΔE_{F_n} et ΔE_{F_p} sont les décalages des « quasi-niveaux de Fermi » des électrons et des trous par rapport au point de neutralité de charge représenté en rouge. Le terme « quasi » met en avant leur caractère hors équilibre. Dans la suite, les décalages des quasi-niveaux de Fermi et les potentiels électrochimiques dans le graphène seront notés respectivement ΔE_{F_η} et γ_η avec l'indice η pouvant être (n) ou (p) pour décrire les grandeurs faisant référence aux électrons ou aux trous respectivement.

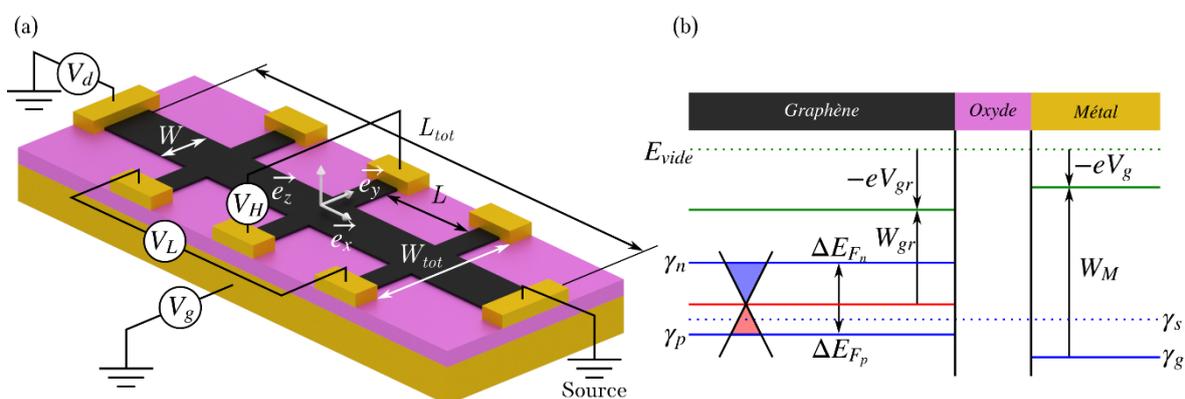


Figure 3.7 : Dopage local dans le graphène. (a) Schéma représentant le dispositif et les matériaux considérés. (b) Schéma de bandes représentatif du dispositif loin des contacts.

3.2.1 Dopage par effet de champ local dans le graphène

Comme présenté au paragraphe 1.2.3.2 le dopage par effet de champ dans le graphène est un aspect de fondamental dans l'utilisation de ce matériau en électronique. De plus, du fait de sa faible dimensionnalité une modélisation complète et précise nécessite la prise en compte de la capacité quantique du graphène. Enfin, comme évoqué aux paragraphes 3.1.2 et 3.1.3 il est nécessaire de réaliser un traitement local des densités de porteurs pour faire émerger les

caractéristiques observées. En s'appuyant sur les travaux antérieurs portés sur la modélisation de transistors en graphène [122,142,143], ou bien de résistance de contact [155], nous utiliserons un modèle à effet de champ formulé de façon locale. L'origine des énergies sera définie telle que le potentiel électrochimique de l'électrode de source $\gamma_s = 0 \text{ eV}$. Cette électrode étant par ailleurs reliée schématiquement à la terre (Figure 3.7(a)). Afin de gagner en simplicité, nous considérerons que les travaux de sortie du graphène W_{gr} et des électrodes métalliques W_M sont identiques. Nous verrons dans les paragraphes suivants comment prendre en compte la différence de travail de sortie entre le graphène et les électrodes métalliques.

A partir de là, considérons un plan de graphène en vis-à-vis d'une contre-électrode métallique représentant la grille, séparés par une distance petite devant la taille des plans (Figure 3.7(a)). Par l'application du théorème de Gauss, en choisissant pour surface une boîte d'orientation adaptée englobant partiellement les plans, nous arrivons à la conclusion que si loin au-dessus des plans le champ électrique est nul, alors la charge totale présente dans la boîte l'est également. Ainsi, en tous points, l'équation de neutralité doit être respectée, si bien que :

$$Q_{g_s}(x, y) + Q_{gr_s}(x, y) + Q_{0_s}(x, y) = 0 \quad \text{Eq 3.1}$$

Le premier terme $Q_{g_s}(x, y)$ est la densité surfacique de charge localement présente sur l'électrode de grille. Elle est calculée grâce à l'expression :

$$Q_{g_s}(x, y) = C_{geom_s} (V_g - V_{gr}(x, y)) \quad \text{Eq 3.2}$$

Avec $V_g = -\gamma_g/e$, le potentiel électrique de la grille supposé uniforme (Figure 3.7(b)) et $V_{gr}(x, y)$ le potentiel électrostatique local du graphène en vis-à-vis de celle-ci. $Q_{gr_s}(x, y)$ est quant à elle la densité surfacique de charge évaluée localement dans le graphène. Celle-ci dépend du décalage local des niveaux de Fermi des porteurs par rapport au point de neutralité de charge $\Delta E_{F_\eta}(x, y)$. Pour faire apparaître les potentiels électrochimiques et le potentiel électrostatique du graphène il est possible d'utiliser la relation $\Delta E_{F_\eta}(x, y) = \gamma_\eta(x, y) + eV_{gr}(x, y)$. Alors, $Q_{gr_s}(x, y)$ s'exprime comme :

$$Q_{gr_s}(x, y) = -e(n(\gamma_n + eV_{gr}) - p(\gamma_p + eV_{gr})) \quad \text{Eq 3.3}$$

Avec $n(\Delta E_{F_n})$ et $p(\Delta E_{F_p})$, définies par les équations (Eq 1.67, Eq 1.68). Finalement, $Q_{0_s}(x, y)$ est une potentielle charge électrique surfacique résiduelle, pouvant provenir d'impuretés chargées piégées dans l'oxyde ou de contaminations induites lors de la fabrication ou bien encore représentant un dopage du graphène par les contacts, du aux différences de travaux de sortie des métaux [135,156,157]. Dans la suite, nous continuerons à négliger la différence de travaux de sortie entre les différents matériaux, menant de ce fait en l'absence d'impuretés à $Q_{0_s}(x, y) = 0 \text{ C.m}^{-2}$.

3.2.2 Le courant dans la structure

Une fois la relation locale entre les potentiels électrostatique et électrochimique des différents éléments établie, il est nécessaire de dériver une expression permettant de suivre leur

Chapitre 3 Modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène

évolution spatiale. Pour ce faire, nous allons décrire localement l'expression du courant dans la structure ainsi que ses conditions de conservation.

3.2.2.1 Formalisme de Boltzmann

Le formalisme de Boltzmann permet de calculer pour une bande électronique donnée notée η l'évolution du taux d'occupation $f_\eta(\vec{k}, \vec{r}, t)$ de l'état de vecteur d'onde \vec{k} et de position \vec{r} , en fonction des forces extérieures \vec{F} . De façon très générale, l'évolution temporelle de $f_\eta(\vec{k}, \vec{r}, t)$ est régie par la célèbre équation de Boltzmann [158] :

$$\frac{\partial f_\eta(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f_\eta(\vec{k}, \vec{r}, t) + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f_\eta(\vec{k}, \vec{r}, t) = \left(\frac{\partial f_\eta(\vec{k}, \vec{r}, t)}{\partial t} \right)_{\text{collisions}} \quad \text{Eq 3.4}$$

Avec $\vec{\nabla}_{\vec{k}}$ et $\vec{\nabla}_{\vec{r}}$ les opérateurs différentiels dérivant respectivement sur le vecteur d'onde et sur la position. En régime stationnaire et en se plaçant dans l'approximation du temps de relaxation, cette équation devient :

$$\frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{k}} f_\eta(\vec{k}, \vec{r}) + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f_\eta(\vec{k}, \vec{r}) = - \frac{f_\eta(\vec{k}, \vec{r}) - f_{\eta 0}(\vec{k}, \vec{r})}{\tau(\vec{k})} \quad \text{Eq 3.5}$$

Avec $f_{\eta 0}(\vec{k}, \vec{r})$ la distribution de Fermi-Dirac, représentant le taux d'occupation des états à l'équilibre, caractérisée pour un type de particule par le niveau de Fermi E_{F_η} et dont l'expression a été définie Eq 1.23. $\tau(\vec{k})$ est quant à lui le temps moyen entre deux collisions dont les expressions Eq 1.77 et Eq 1.78 dans le graphène ont été présentées paragraphe 1.2.1.3g. Par la suite, nous supposons de petites variations $\delta f_\eta(\vec{k}, \vec{r})$ autour de l'équilibre. Dans cette équation, les variations spatiales de la fonction de distribution peuvent être dues à des inhomogénéités de température dans le matériau donnant naissance à l'effet Seebeck, ou bien du niveau de Fermi E_{F_η} , donnant ainsi lieu à un courant de diffusion. Dans le cas de notre étude sur les effets galvanomagnétiques dans le graphène, les gradients de températures au sein du matériau seront négligés et la force considérée sera celle de Lorentz (Eq 1.1). Cependant, bien que les champs électriques et magnétiques puissent générer des forces hors du plan du graphène, le mouvement des électrons est quant à lui confiné dans ce plan noté (x, y) . De ce fait, seules les composantes ξ_x et ξ_y du champ électrique ainsi que la composante B_z du champ magnétique seront considérées. En définissant le potentiel électrochimique des porteurs de la bande comme $\gamma_\eta = E_{F_\eta} - eV_{gr}$, avec V_{gr} le potentiel électrostatique local du graphène, l'équation Eq 3.5 peut être réécrite ainsi :

$$\delta f_\eta(\vec{k}, \vec{r}) = e\tau(\vec{k})\vec{v}_F \cdot \left[\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_\eta}{e} \frac{\partial f_{\eta 0}}{\partial E} + \left(\vec{B} \wedge \vec{\nabla}_{\vec{k}} \delta f_\eta(\vec{k}, \vec{r}) \right) \frac{1}{\hbar} \right] \quad \text{Eq 3.6}$$

Dans le cas du graphène, seule deux bandes participent au courant, la bande de valence, et celle de conduction. Dans la suite, les expressions communes aux deux bandes feront intervenir le symbole η , qui en tant qu'indice fait référence aux trous (p) ou aux électrons (n), tandis

qu'en tant que scalaire, il prendra les valeurs $\eta = -1$ et $\eta = +1$ pour les bandes de valence et de conduction respectivement. L'équation différentielle Eq 3.6 a pour solution :

$$\delta f_\eta(\vec{k}, \vec{r}) = e\tau(\vec{k}) \frac{\partial f_{\eta 0}}{\partial E} \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_\eta}{v_F} \frac{\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_\eta}{e} + \eta \frac{e\tau(\vec{k})v_F}{\hbar \|\vec{k}\|} \vec{B} \wedge \vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_\eta}{1 + \left(\frac{e\tau(\vec{k})v_F}{\hbar \|\vec{k}\|} \right)^2 B_z^2} \quad \text{Eq 3.7}$$

Il est à noter que dans ce formalisme, les potentiels électrochimiques des différentes bandes sont potentiellement différents. En effet, comme évoqué au paragraphe 3.1.4.3 particulièrement au point de neutralité de charge il est nécessaire d'autoriser en un même point une accumulation de trous et d'électrons. Or pour autoriser cela, leurs niveaux de Fermi doivent être distincts.

a. Expression du courant

A partir de l'expression locale de la déviation à l'équilibre de la distribution des électrons (Eq 3.7), il devient possible de calculer localement la densité de courant portée par une bande. Ainsi, en sommant sur tous les états remplis la contribution des électrons en tenant compte de leur vitesse, la densité de courant s'écrit :

$$\vec{J}_\eta(\vec{r}) = \int_{k_x=-\infty}^{k_x=+\infty} \int_{k_y=-\infty}^{k_y=+\infty} -\rho_k e \vec{v}(\vec{k}) \delta f_\eta(\vec{k}, \vec{r}) dk_y k_x \quad \text{Eq 3.8}$$

Où $\rho_k = \frac{g_s g_v}{(2\pi)^2}$ est la densité d'état dans l'espace des phases par unité de surface. En injectant l'Eq 3.7 dans l'expression du courant, un certain nombre d'étapes impliquant seulement le caractère non-directionnel des processus de diffusion permettent d'obtenir l'expression suivante (dans le cas de matériaux à dispersion parabolique, le développement complet est réalisé par Popović [8]).

$$\vec{J}_\eta(\vec{r}) = -\frac{g_s g_v e \pi}{(v_F \hbar)^2} \left[\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_\eta}{e} \int_{E=0}^{E=\eta\infty} \frac{\eta E^2 \left(\frac{e\tau(E)v_F^2}{\eta E} \right) \frac{\partial f_{\eta 0}}{\partial E} dE}{1 + \left(\frac{e\tau(E)v_F^2}{\eta E} \right)^2 B_z^2} + \left(\vec{B} \wedge \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_\eta}{e} \right) \int_{E=0}^{E=\eta\infty} \frac{E^2 \left(\frac{e\tau(E)v_F^2}{\eta E} \right)^2 \frac{\partial f_{\eta 0}}{\partial E} dE}{1 + \left(\frac{e\tau(E)v_F^2}{\eta E} \right)^2 B_z^2} \right] \quad \text{Eq 3.9}$$

Contrairement au développement réalisé pour les matériaux standards, l'expression Eq 3.9 ne possède pas de terme proportionnel à $\vec{B}(\vec{B} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_\eta / e)$. Ce terme, présent dans les matériaux tridimensionnels donne lieu à l'effet Hall planaire [8] et permet une sensibilité aux composantes B_x et B_y du champ magnétique. Son effet peut alors être sondé à la fois via les contacts longitudinaux et transverses. Comme la magnétorésistance physique, son origine provient de

Chapitre 3 Modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène

l'existence de particules aux paramètres de transport différents (charge, mobilité ou vitesse). Cependant, contrairement à la magnétorésistance physique, où un courant de particule existe selon l'axe y , l'effet Hall planaire fait intervenir un courant selon l'axe z . Or dans le graphène monocouche, un tel déplacement n'est pas possible et c'est ce qui explique que ce terme n'apparait pas dans les équations.

De par l'utilisation du potentiel électrochimique $\gamma_\eta = E_{F_\eta} - eV_{gr}$, l'expression Eq 3.9 tient non seulement compte du courant de conduction, lié au champ électrique, mais également du courant de diffusion lié aux gradients de concentration de porteurs au sein du matériau. Il peut être intéressant de remarquer qu'à température nulle, la dérivée de la distribution de Fermi-Dirac tend vers une distribution de Dirac, simplifiant ainsi l'expression du courant qui devient :

$$\vec{J}_\eta(\vec{r}, 0 K) = \frac{g_s g_v e \pi}{(v_F \hbar)^2} \times \left[\frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_\eta}{e} \frac{E_{F_\eta}^2 \left(\frac{e\tau(E_{F_\eta}) v_F^2}{\eta E_{F_\eta}} \right)}{1 + \left(\frac{e\tau(E_{F_\eta}) v_F^2}{\eta E_{F_\eta}} \right)^2 B_z^2} + \eta \left(\vec{B} \wedge \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_\eta}{e} \right) \frac{E_{F_\eta}^2 \left(\frac{e\tau(E_{F_\eta}) v_F^2}{\eta E_{F_\eta}} \right)^2}{1 + \left(\frac{e\tau(E_{F_\eta}) v_F^2}{\eta E_{F_\eta}} \right)^2 B_z^2} \right] \quad \text{Eq 3.10}$$

En identifiant le terme $\eta e\tau(E_{F_\eta}) v_F^2 / E_{F_\eta}$ comme une mobilité et en utilisant l'équation Eq 1.69 régissant à $0 K$ les densités de porteurs n et p , il devient possible de mettre en relation la mobilité, le dopage et le temps de relaxation :

$$\mu(E_{F_n}) = \frac{e\tau(E_{F_n}) v_F}{2\hbar} \sqrt{\frac{g_s g_v}{n\pi}} \quad \mu(E_{F_p}) = \frac{e\tau(E_{F_p}) v_F}{2\hbar} \sqrt{\frac{g_s g_v}{p\pi}} \quad \text{Eq 3.11}$$

L'équation Eq 3.10 peut être réécrite pour les électrons comme suit :

$$\vec{J}_n(\vec{r}, 0 K) = \frac{en\mu(E_{F_n})}{1 + \mu(E_{F_n})^2 B_z^2} \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_n}{e} + \frac{en\mu(E_{F_n})^2}{1 + \mu(E_{F_n})^2 B_z^2} \vec{B} \wedge \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_n}{e} \quad \text{Eq 3.12}$$

Et pour les trous, ainsi :

$$\vec{J}_p(\vec{r}, 0 K) = \frac{ep\mu(E_{F_p})}{1 + \mu(E_{F_p})^2 B_z^2} \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_p}{e} - \frac{ep\mu(E_{F_p})^2}{1 + \mu(E_{F_p})^2 B_z^2} \vec{B} \wedge \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \gamma_p}{e} \quad \text{Eq 3.13}$$

Il est important de remarquer qu'en remplaçant les gradients du potentiel électrochimique par les champ électriques ces résultats sont analogues à l'équation Eq 1.5 obtenue avec le modèle de Drude.

b. Coefficients galvanomagnétiques

Afin de simplifier l'écriture du courant à température non nulle, définissons les coefficients galvanomagnétiques $S_{EC\eta}$ et $S_{H\eta}$ tels que :

$$\vec{J}_\eta(\vec{r}) = S_{EC\eta} \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}\gamma_\eta}{e} + S_{H\eta} \vec{B} \wedge \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}\gamma_\eta}{e} \quad \text{Eq 3.14}$$

Qui peut également s'écrire sous la forme d'un tenseur :

$$\vec{J}_\eta(\vec{r}) = \begin{pmatrix} S_{EC\eta} & -S_{H\eta}B_z \\ S_{H\eta}B_z & S_{EC\eta} \end{pmatrix} \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}}\gamma_\eta}{e} \quad \text{Eq 3.15}$$

Où $S_{EC\eta}$ est le coefficient galvanomagnétique longitudinal, associé au seul potentiel électrochimique, tandis que $S_{H\eta}$ est le coefficient galvanomagnétique de Hall, associé au terme transverse. Ceux-ci dépendent donc de la température, du champ magnétique, de la position du niveau de Fermi dans la bande ainsi que de l'expression du temps de relaxation en fonction de l'énergie. Généralement, ce dernier paramètre n'est sondé qu'indirectement car c'est la mobilité $\mu(E) = e\tau(E)v_F^2/E$ qui est extraite expérimentalement. Or, dans le cas des diffuseurs à longue portée (Eq 1.78), la mobilité dite à longue portée et notée μ_{lp} est indépendante de l'énergie :

$$\mu_{lp}(E) = \frac{e\hbar v_F^2}{n_i \frac{1}{16} \left(\frac{Ze^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^2} = \mu_{lp} \quad \text{Eq 3.16}$$

A l'opposée, les défauts à courte portée (Eq 1.77) donnent lieu à une mobilité inversement proportionnelle au carré de l'énergie. Expérimentalement, si seuls les défauts à courte portée sont présents, cela se traduit par une résistivité indépendante de l'énergie et donc du dopage, que l'on note ρ_{cp} et qui peut être obtenue en prenant l'expression du dopage en fonction de l'énergie à 0 K (Eq 1.69).

$$\mu_{cp}(E) = \frac{ev_F^4 4\hbar^3}{E^2 n_i A^2} = \frac{1}{\rho_{cp} en(E)} = \frac{4\pi(\hbar v_F)^2}{\rho_{cp} e g_s g_s E^2} \quad \text{Eq 3.17}$$

Il est à noter que les collisions induites par les phonons acoustiques sont des processus quasi-élastiques [67,145]. Ainsi l'expression du temps de relaxation dû aux phonons acoustiques a la même dépendance en énergie que celle due aux défauts à courte portée et s'écrit :

$$\tau_{ph}(E) = \frac{8\hbar^3 \rho_m v_s^2 v_F^2}{D_A^2 k_B T} \frac{1}{E} \quad \text{Eq 3.18}$$

Chapitre 3 Modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène

Avec ρ_m , la masse surfacique du graphène, v_s la vitesse du son dans le graphène, et D_A , le potentiel de déformation du graphène. Ainsi, la mobilité associée possède une forme identique à celle des défauts à courte portée.

$$\mu_{ph}(E) = e \frac{8\hbar^3 \rho_m v_s^2 v_F^4}{D_A^2 k_B T} \frac{1}{E^2} = \frac{1}{\rho_{ph} e n(E)} = \frac{4\pi(\hbar v_F)^2}{\rho_{cp} e g_s g_s E^2} \quad \text{Eq 3.19}$$

Avec ρ_{ph} une résistivité dépendante de la température associée aux phonons acoustiques. C'est ce terme qui donne la limite haute de la mobilité dans le graphène. A température ambiante, la limite est de l'ordre de $15 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [72]. On peut donc regrouper les défauts à courte portée et les phonons acoustiques ensemble sous le paramètre ρ_{cptot} .

En fonction des paramètres usuellement extraits μ_{lp} et ρ_{cptot} , il est possible de définir une mobilité globale $\mu(E)^{-1} = \sum_i \mu_i(E)^{-1}$ comme :

$$\mu(E) = \frac{\mu_{lp} \mu_{cptot}(E)}{\mu_{lp} + \mu_{cptot}(E)} = \frac{4\pi(\hbar v_F)^2 \mu_{lp}}{\rho_{cptot} e g_s g_s E^2 \mu_{lp} + 4\pi(\hbar v_F)^2} \quad \text{Eq 3.20}$$

Si par la suite des mécanismes de diffusion à la dépendance en énergie différente doivent être introduits, ils peuvent l'être, à l'image de ceux liés aux lacunes, aux fissures ou bien aux bords des échantillons [67]. Cependant dans le cadre de mes travaux de thèse, les deux paramètres que sont la mobilité à longue portée et la résistivité à courte portée suffisent à décrire convenablement les données [70,159].

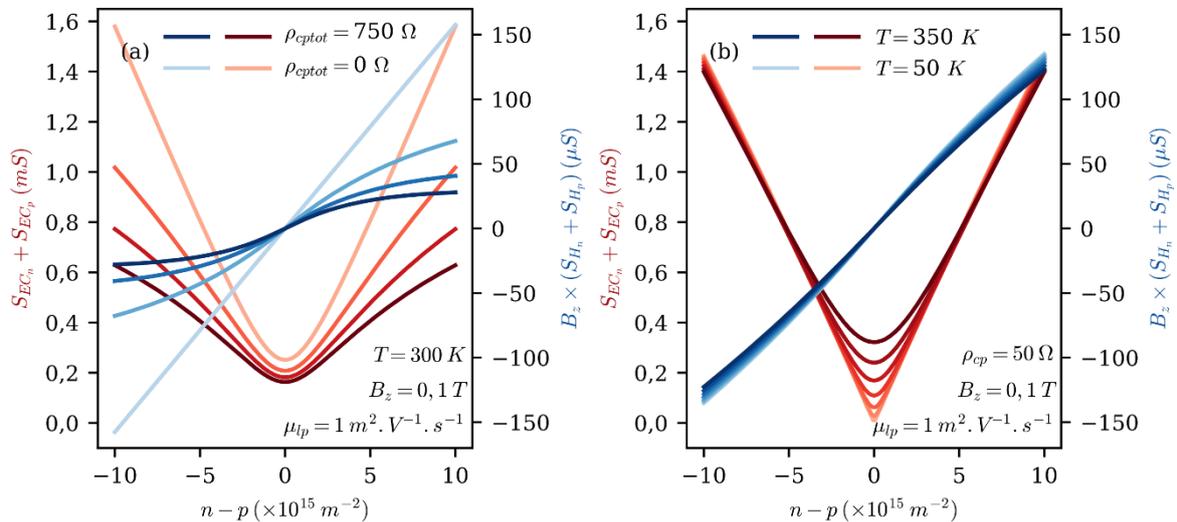


Figure 3.8 : Evolution des composantes du tenseur des résistivités en fonction du dopage. (a) Pour différents processus de diffusion. (b) Pour différentes températures.

A partir de ces définitions, il devient possible de tracer l'évolution des coefficients galvanomagnétiques en fonction de la position du niveau de Fermi et donc du dopage et ce pour différentes conditions. Ainsi la Figure 3.8(a) met en évidence l'influence des mécanismes de diffusion. Lorsque seuls sont présents les diffuseurs à longue portée, le coefficient longitudinal total $S_{EC_n} + S_{EC_p}$ qui n'est rien d'autre que la conductivité longitudinale est linéaire au-delà du point de neutralité de charge, ce qui permet une mesure directe de la mobilité des diffuseurs

à longue portée. Le coefficient de Hall total $B_z(S_{H_n} + S_{H_p})$ est aussi linéaire. Le caractère sublinéaire de la conductivité longitudinale vis-à-vis du dopage ainsi que sa diminution globale apparaissent en présence de défauts à courte portée. Le coefficient de Hall total devient dans ce cas également sublinéaire. La Figure 3.8(b) met en évidence l'effet de la température sur la conductivité du dispositif au niveau du point de neutralité de charge. Assez logiquement, l'augmentation de la température accroît le dopage thermique et donc la conductivité.

c. Facteur de Hall

Dans la littérature, il est parfois mention d'un facteur de Hall noté r_H , permettant de tenir compte de l'existence de différents types de porteurs (de charge, de mobilité ou de vitesse différente) tout en conservant une expression simple de la résistance de Hall du type $R_H = r_H B_z / (en)$ [8]. Adapté au cas du graphène, certaines équipes de recherche expriment la résistance de Hall en multipliant simplement la composante transverse du tenseur des résistivités dans le cadre du modèle à deux porteurs (Eq 1.18) par r_H , ainsi qu'un facteur géométrique α_G , en se plaçant dans le cas où $\mu B_z \ll 1$ [17,18].

$$R_H = -r_H \alpha_G \frac{n-p}{e(n+p)^2} B \quad \text{Eq 3.21}$$

Dans la mesure où $\alpha_G < 1$, les facteurs de Hall ainsi obtenus peuvent dépasser 3 pour des capteurs issus de croissance CVD [18]. Dans le formalisme de Boltzmann que nous avons présenté plus haut (paragraphe 3.2.2.1), ce facteur est déjà pris en compte au travers des coefficients galvanomagnétiques intégrant la contribution de chaque type de porteurs. Cependant, afin d'estimer les valeurs que peut prendre ce facteur r_H , nous avons modifié l'expression Eq 3.15 afin qu'apparaisse explicitement le facteur de Hall. Tout d'abord, partons du tenseur de conductivité Eq 3.15 à l'équilibre et définissons la mobilité de Hall μ_H dépendant à la fois du champ magnétique, de la température et du niveau de Fermi telle que :

$$\mu_H = \frac{S_H}{S_{EC}} \quad \text{Eq 3.22}$$

Avec $S_{EC} = S_{EC_n} + S_{EC_p}$ et $S_H = S_{H_n} + S_{H_p}$. Soit μ_{eff} une mobilité effective telle que $S_{EC} = e(n+p)\mu_{eff}$. En effectuant le ratio entre ces deux mobilités, se définit le facteur de Hall r_H .

$$r_H = \frac{\mu_H}{\mu_{eff}} = e(n+p) \frac{S_H}{S_{EC}^2} \quad \text{Eq 3.23}$$

En développant ces expressions tout en se plaçant dans le cadre d'un faible champ magnétique (tel que $\mu B_z \ll 1$), le facteur de Hall s'exprime en fonction des temps de diffusion comme :

$$r_H = \frac{(v_F h)^2 (n+p)}{g_s g_v \pi} \times \frac{\left(\int_{E=0}^{E=+\infty} - \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau(E)^2 dE - \int_{E=0}^{E=-\infty} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau(E)^2 dE \right)}{\left(\int_{E=0}^{E=+\infty} -E \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau(E) dE + \int_{E=0}^{E=-\infty} E \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau(E) dE \right)^2} \quad \text{Eq 3.24}$$

Chapitre 3 Modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène

Ainsi exprimé, le tenseur de résistivité devient :

$$\bar{\rho} = \begin{pmatrix} \frac{1}{S_{EC}} & -r_H \frac{B_z}{e(n+p)} \\ r_H \frac{B_z}{e(n+p)} & \frac{1}{S_{EC}} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 3.25}$$

L'expression Eq 3.24 est très proche de celle trouvée par Macheda dans son article théorique montrant que le facteur de Hall pouvait avoir une valeur non unitaire [160]. Cependant, contrairement aux expressions utilisées par Joo [18] et Chen [17], seule la densité totale de porteurs est considérée. Or, l'expression qu'ils ont utilisée ne peut être obtenue qu'en supposant une mobilité indépendante du dopage, conduisant de ce fait à un facteur de Hall unitaire. De plus, l'équation Eq 3.24 montre que r_H n'est pas une constante mais dépend de la position du niveau de Fermi et donc du dopage. Dans son article [160], Macheda montre que dans un graphène de haute qualité, dont le transport est essentiellement limité par l'action des phonons, le facteur de Hall peut atteindre des valeurs de 4 pour certains dopages.

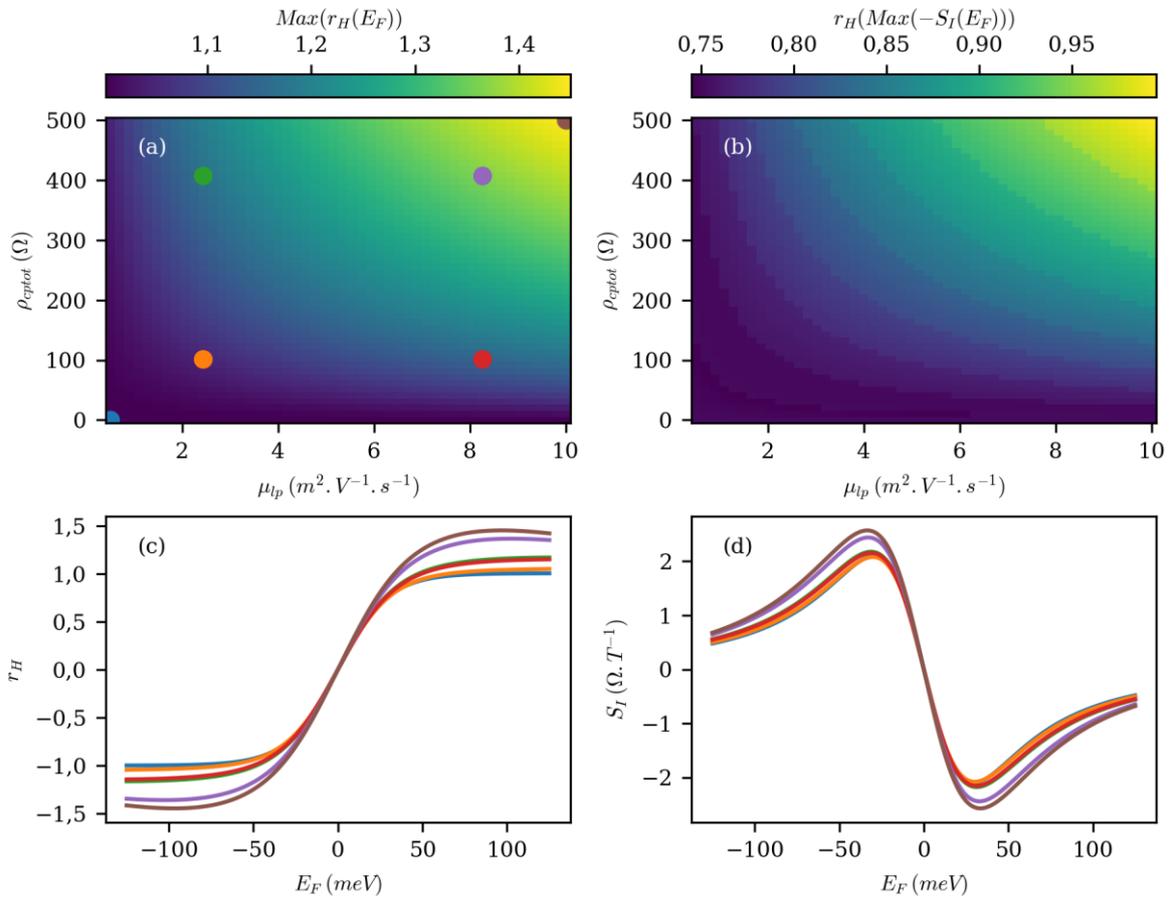


Figure 3.9 : Evaluation du facteur de Hall à 300 K, considérant $\mu_n(E) = \mu_p(-E)$. (a) Maximum du facteur de Hall en fonction du niveau de Fermi pour différentes dépendances en énergie du temps de diffusion. (b) Identique à (a), mais évalué pour le niveau de Fermi donnant la plus importante sensibilité. (c) Facteur de Hall en fonction du niveau de Fermi. (d) Sensibilité normalisée en courant en fonction du niveau de Fermi. (c,d) Les différentes courbes correspondent aux différentes dépendances en énergie du temps de diffusion identifiées en (a).

Afin de mieux saisir l'influence de ce facteur sur nos dispositifs comprenant à la fois des diffuseurs à longue et à courte portée nous avons calculé r_H à 300 K, en faisant donc varier μ_{lp} et ρ_{cptot} . La Figure 3.9(a) montre la valeur maximale de r_H calculée sur l'intervalle $\Delta E_F \in [-125, 125] \text{ meV}$. Ainsi, lorsque $\rho_{cptot} = 0$ (point bleu) et donc que le temps de relaxation ne dépend pas de l'énergie, $|r_{Hmax}|$ est unitaire quel que soit μ_{lp} . La Figure 3.9(c) montre que dans ce cas, $|r_H| = 1$ lorsqu'un seul type de porteur est présent et décroît en se rapprochant de la zone ambipolaire. La Figure 3.9(b) montre quant à elle le facteur de Hall atteint au niveau du maximum de sensibilité (Figure 3.9(c)), on remarque qu'il est inférieur à 1 sur l'intervalle d'énergie sondé. A partir des Figure 3.9(a-c) il apparait que sur la plage sondée, pour maximiser le facteur de Hall, il faut à la fois augmenter μ_{lp} et ρ_{cptot} . Il est intéressant de noter que par cette analyse, il le fait d'introduire des défauts ponctuels dans le graphène peut augmenter la sensibilité du capteur et ce d'autant plus que la mobilité à longue portée est grande. Une telle introduction de défauts ponctuels sans dégrader les autres propriétés du matériau reste hypothétique mais pourrait être une piste d'optimisation des performances des capteurs. Ces développements montrent qu'invoquer des facteurs de Hall de l'ordre de 3 comme fait dans les travaux de Joo paraît impossible dans les dispositifs à base de graphène courant.

3.2.2.2 Répartition du courant

Une fois l'expression locale du courant développée, sa répartition dans la structure doit être décrite. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à son expression dans le cœur du matériau, puis dans un second temps, les conditions au niveau des bords seront traitées.

a. Conservation du courant

Dans le cœur du matériau, de manière générale, il est possible d'écrire la conservation de la charge au cours d'un intervalle de temps dt comme :

$$-div(\vec{J}_n) - e(g' - r') = -e \frac{\partial n}{\partial t} \qquad -div(\vec{J}_p) + e(g' - r') = e \frac{\partial p}{\partial t} \qquad \text{Eq 3.26}$$

Où les termes g' et r' sont respectivement le taux de génération et de recombinaison de porteurs par unité de surface. En régime stationnaire, les termes comprenant une dérivée temporelle s'annulent. Les taux de recombinaison dans le graphène peuvent avoir plusieurs origines, menant à des expressions différentes. Parmi elles, il est possible de citer les recombinaisons et générations assistées par processus Auger, illustré en Figure 3.10(a,b,e,f) dont l'expression développée par Rana [161] donne :

$$\begin{aligned} r'_{Auger} &= \frac{1}{\hbar^2 v_F} \left(\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty |M(k_1, k_2, Q)|^2 \sqrt{(k_1 + Q)(Q - k_2)k_1 k_2} \left[(1 - f_p(Q - k_2)) (1 - f_n(k_1 + Q)) f_n(k_1) f_n(k_2) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (1 - f_n(Q - k_2)) (1 - f_p(k_1 + Q)) f_p(k_1) f_p(k_2) \right] \frac{dk_1}{2\pi} \frac{dk_2}{2\pi} \frac{dQ}{2\pi} \right) \\ g'_{Auger} &= \frac{1}{\hbar^2 v_F} \left(\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty |M(k_1, k_2, Q)|^2 \sqrt{(k_1 + Q)(Q - k_2)k_1 k_2} \left[(1 - f_n(k_1)) \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times (1 - f_n(k_2)) f_p(Q - k_2) f_n(Q + k_1) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (1 - f_p(k_1)) (1 - f_p(k_2)) f_n(Q - k_2) f_p(Q + k_1) \right] \frac{dk_1}{2\pi} \frac{dk_2}{2\pi} \frac{dQ}{2\pi} \right) \end{aligned} \qquad \text{Eq 3.27}$$

Avec $M(k_1, k_2, Q)$ l'élément de matrice de diffusion et Q la norme de la quantité de mouvement échangé par les porteurs. Lors d'une diffusion Auger, deux porteurs présents initialement dans des bandes différentes interagissent par interaction coulombienne, échangeant ainsi énergie et quantité de mouvement, de telle sorte que les porteurs se retrouvent finalement dans la même bande.

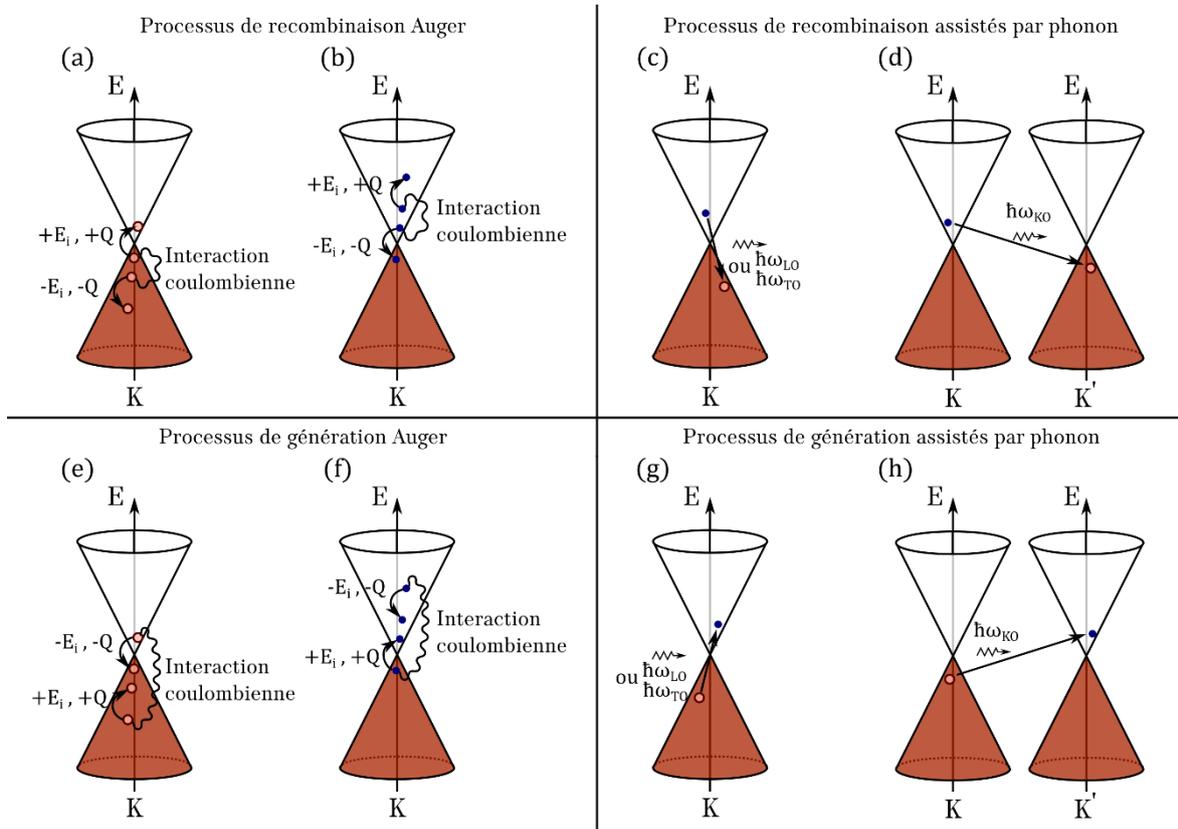


Figure 3.10 : Illustration de différents processus de recombinaison et génération de porteurs dans le graphène. Les cercles roses représentent des trous et les cercles bleus des électrons. (a,b) Processus de recombinaison Auger où deux porteurs appartenant à la même bande interagissent, menant à un changement de bande pour l'un des membres. (c,d) Processus de recombinaison via l'émission d'un phonon optique. (e,f) Processus de génération de porteurs où deux porteurs de type identiques présents dans deux bandes différentes interagissent, menant à la création d'une paire électron-trou. (g,h) Processus de génération par excitation via l'absorption d'un phonon optique. Adaptée de [161,162]

Ces recombinaisons et générations peuvent également être assistées par des phonons optiques comme illustré en Figure 3.10(c,d,g,h). Ces processus peuvent être intra-vallées avec des phonons situés autour de Γ , mais également inter-vallées impliquant des phonons autour de K . Pour ce dernier point, seul le phonon transverse optique (TO) génère une contribution non nulle [162]. Les expressions des taux de génération et recombinaison prennent alors les formes suivantes [162] :

$$\begin{aligned}
 r'_{phonon} &= \sum_{i \in \{\Gamma, \text{LO}, \text{KO}\}} F_i \left(\frac{\partial t}{\partial b} \right)^2 \frac{1}{\pi \rho_m \omega_i \hbar^4 v_F^4} \\
 &\quad \times \int_0^{\hbar \omega_{\Gamma O}} E (\hbar \omega_i - E) f(E - \Delta E_{F_n}) \left(1 - f(E - \hbar \omega_i - \Delta E_{F_p}) \right) \left(1 + n_{ph}(\hbar \omega_i) \right) dE \\
 g'_{phonon} &= \sum_{i \in \{\Gamma, \text{LO}, \text{KO}\}} F_i \left(\frac{\partial t}{\partial b} \right)^2 \frac{1}{\pi \rho_m \omega_i \hbar^4 v_F^4} \\
 &\quad \times \int_0^{\hbar \omega_{\Gamma O}} E (\hbar \omega_i - E) f(E - \hbar \omega_i - \Delta E_{F_p}) \left(1 - f(E - \Delta E_{F_n}) \right) \left(1 - f(E - \Delta E_{F_n}) n_{ph}(\hbar \omega_i) \right) dE
 \end{aligned}
 \tag{Eq 3.28}$$

Avec le facteur $\partial t / \partial b$ un paramètre issu d'expériences, F_i , un facteur valant $9/4$ dans le cas des phonons en Γ et $9/2$ dans le cas de ceux en K . La fonction $n_{ph}(\hbar \omega_i)$ dénombre quant à elle les phonons d'énergie $\hbar \omega_i$.

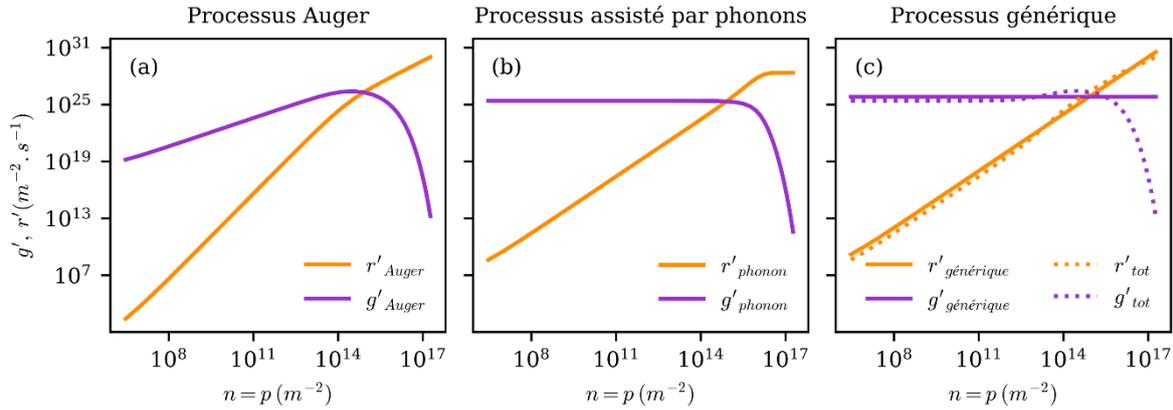


Figure 3.11 : Différents taux de génération et recombinaison en fonction du dopage pour différents processus, simulés pour $v_F = 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ à 300 K . (a) Processus Auger calculés pour un environnement diélectrique moyen de $\epsilon_r = 3,9$. (b) Processus assistés par phonons calculés avec $\rho_m = 7,6 \times 10^{-7} \text{ kg.m}^{-2}$, $\partial t / \partial b = 45 \text{ eV.nm}^{-1}$ et pour des énergies de phonons de 196 meV et 161 meV en Γ et en K respectivement. (c) Processus générique utilisé avec $k_r = 10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Globalement, il apparaît que pour un graphène parfait, l'ordre de grandeur du temps de recombinaison est la picoseconde et que des dépendances fonction du dopage et fonction de l'énergie sont attendues. Afin de simuler de façon simple les mécanismes de recombinaison-génération dans un graphène réel, nous prendrons par la suite une expression élémentaire et générique utilisée massivement dans les semi-conducteurs [163].

$$\begin{aligned}
 r'_{générique} &= k_r n p \\
 g'_{générique} &= k_r n_{eq} p_{eq}
 \end{aligned}
 \tag{Eq 3.29}$$

Où k_r est une constante caractéristique de l'échantillon et où n_{eq} et p_{eq} sont les dopages à l'équilibre. Ils sont définis en calculant un niveau de Fermi commun aux deux porteurs permettant de satisfaire la même densité de charge locale qu'hors équilibre. Avec un paramètre de recombinaison $k_r = 10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, les taux de recombinaison calculés théoriquement via les

Chapitre 3 Modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène

expressions Eq 3.27 et Eq 3.28 sont proches de ceux calculés simplement avec l'expression Eq 3.29, particulièrement près de l'équilibre comme le montre la Figure 3.11(c). Sachant que les écarts par rapport au dopage à l'équilibre resteront faibles (voir paragraphes 3.3.3.1 et 3.3.4.2), cette façon de procéder semble pertinente pour la modélisation de graphène imparfait. Ainsi, en tous points du dispositif, la conservation locale de la charge est appliquée sur le courant porté par chaque bande. La divergence du courant globale $\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p$ est quant à elle nulle.

b. Conditions aux limites

Au niveau des frontières de l'échantillon, des contraintes supplémentaires apparaissent. En effet, le long d'un contact métallique par exemple, les potentiels électrochimiques γ_n et γ_p sont égaux. En effet, les propriétés de conduction des métaux sont régies par les propriétés des électrons au niveau de Fermi où la densité d'état et la densité de particules sont très grandes. Ainsi les temps de diffusions et de recombinaisons sont très petits. Ces derniers seront considérés comme instantanés. Au-delà de la frontière les contacts métalliques sont modélisés par un matériau à conductivité σ_m isotrope telle que $\sigma_m = 1 \text{ S}$, correspondant ainsi approximativement à la conductance d'un film de 25 nm d'épaisseur d'or ($G = 4,1 \times 10^7 \times 25 \times 10^{-9} \approx 1 \text{ S}$). Cette conductivité scalaire, n'autorisant pas l'apparition d'un angle de Hall, permet de ce fait la modélisation de l'effet Corbino dans le graphène au niveau des contacts. Les bords libres, représentés en bleu en Figure 3.12, possèdent quant à eux pour contrainte $\vec{J}_\eta \cdot \vec{n} = 0$. De ce fait, le courant porté par chaque bande ne peut pas sortir ou entrer dans le dispositif par un bord libre. Enfin, au niveau du drain et de la source où un courant entre et sort respectivement, de nouvelles conditions apparaissent. Pour la source, portée à un potentiel électrostatique nul (Figure 3.7(a)), ce sont des conditions de Dirichlet qui sont appliquées sur le bord libre du métal. En prenant le niveau de Fermi du métal des électrodes comme origine des énergies, les potentiels électrochimiques γ_n et γ_p sont fixés à zéro. Pour ce qui est du drain, afin de simuler une polarisation en courant, des conditions de Von Neuman du type $\vec{J}_\eta \cdot \vec{n} = A$ doivent être appliquées. Une façon de procéder est d'imposer pour l'une des bandes un courant, fonction du courant total souhaité ainsi que du courant porté par l'autre bande et ce, tout en imposant une égalité des potentiels électrochimiques. Ainsi, la densité de courant souhaitée se répartit de façon cohérente entre électrons et trous en fonction du dopage. L'ensemble des conditions appliquées au modèle sont résumées Figure 3.12.

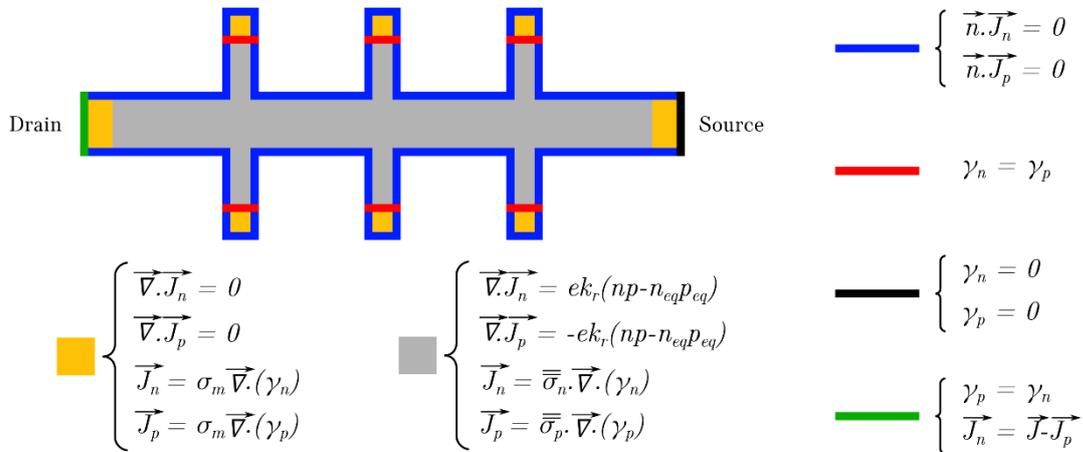


Figure 3.12 : Equations différentielles et conditions aux limites appliquées au modèle.

3.2.3 Dopage résiduel

Jusqu'à présent, la seule source de dopage non « contrôlée » est la température. Ainsi, le plus faible dopage pouvant être atteint n'est qu'une fonction de la température et de la vitesse de Fermi (voir paragraphe 1.2.1.3f et Figure 1.12). Or expérimentalement, pour un même substrat (et donc une même vitesse de Fermi) ainsi qu'une même température, deux échantillons peuvent présenter des dopages résiduels différents. Il est donc crucial d'introduire un dopage supplémentaire, dépendant de la qualité de l'échantillon. Cela peut être réalisé en considérant des fluctuations du niveau de Fermi locale $\Delta E_{F_{loc}}$ caractérisées par une densité de probabilité d'occurrence $P(\Delta E_{F_{loc}})$ (voir paragraphe 3.1.4.2). Il en découle que les dopages moyens dans le graphène $\langle n(\Delta E_{F_0}) \rangle$ et $\langle p(\Delta E_{F_0}) \rangle$ s'écrivent :

$$\langle n(\Delta E_{F_0}) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\Delta E_{F_{loc}}) \int_0^{+\infty} \rho(E) f_0(E, \Delta E_{F_{loc}}) dE d\Delta E_{F_{loc}} \quad \text{Eq 3.30}$$

Et

$$\langle p(\Delta E_{F_0}) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\Delta E_{F_{loc}}) \int_{-\infty}^0 \rho(E) (1 - f_0(E, \Delta E_{F_{loc}})) dE d\Delta E_{F_{loc}} \quad \text{Eq 3.31}$$

En considérant que $\Delta E_{F_{loc}}$ possède une distribution gaussienne centrée en ΔE_{F_0} avec pour déviation standard ΔE_{F_σ} , il est possible de montrer qu'à température nulle, le dopage dans le graphène obéit aux équations :

$$\begin{aligned} & \langle p(\Delta E_{F_0}) \rangle - \langle n(\Delta E_{F_0}) \rangle \\ &= -\frac{g_s g_v}{4\pi(\hbar v_F)^2} \times \left(\text{erf} \left(\frac{\Delta E_{F_0}}{\Delta E_{F_\sigma} \sqrt{2}} \right) (\Delta E_{F_\sigma}^2 + \Delta E_{F_0}^2) + \frac{2\Delta E_{F_0} \Delta E_{F_\sigma}}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\Delta E_{F_0}^2}{2\Delta E_{F_\sigma}^2}} \right) \quad \text{Eq 3.32} \end{aligned}$$

Et

$$\langle p(\Delta E_{F_0}) \rangle + \langle n(\Delta E_{F_0}) \rangle = \frac{g_s g_v}{4\pi(\hbar v_F)^2} (\Delta E_{F_\sigma}^2 + \Delta E_{F_0}^2) \quad \text{Eq 3.33}$$

Qui est une formulation proche de celle établie par Ping [22]. Toutefois ces expressions ne permettent pas de tenir compte localement des inhomogénéités de dopage induites par le désordre. A l'opposé, nous avons souhaité développer une méthode originale permettant de traiter localement le dopage résiduel.

L'objectif de cette méthode est de générer des cartographies de décalages de niveau de Fermi au point de neutralité de charge et de les intégrer à l'équation de neutralité (Eq 3.1), simulant ainsi des charges résiduelles représentées par $Q_0(x, y)$. La construction de ces cartographies s'appuie sur des observations expérimentales par des techniques de champ proche de poches d'électrons et de trous dans différents types de graphène [144,164,165] (Figure 3.5). Elles ont pour vocation de proposer un modèle simple et facilement intégrable aux simulations par éléments finis, contrairement à des modélisations plus précises et réalistes obtenues au travers de calculs théoriques complexes [145,151,166]. Pour ce faire, nous construisons tout d'abord une cartographie aléatoire comme une somme de fonctions types Lorentziennes :

$$L_i(x, y) = \frac{h_i}{\sqrt{1 + \left(\frac{(x - x_{0i})^2 + (y - y_{0i})^2}{r_{0i}^2}\right)}} \quad \text{Eq 3.34}$$

Avec x_{0i} et y_{0i} , la position du maximum de la lorentzienne d'indice i , tirée aléatoirement avec une densité de probabilité uniforme sur l'ensemble de la cartographie. r_{0i} représente quant à lui le rayon standard de la lorentzienne et est tiré aléatoirement dans un intervalle donné également avec une densité uniforme d'occurrence. Enfin h_i peut prendre la valeur ± 1 de façon équiprobable. Les paramètres passés en entrée sont donc une densité surfacique de Lorentziennes à appliquer ainsi qu'une plage de rayons. Les cartographies ainsi générées sont cependant inutilisables telles quelles. En effet, afin de vérifier les conditions d'application du régime de transport décrit par le formalisme de Boltzmann, il est nécessaire que les variations de conductivité s'étalent sur des distances supérieures au libre parcours moyen des porteurs de charges [151]. Ce dernier se définit comme le produit de la vitesse de Fermi v_F par le temps caractéristique de relaxation $\tau(E_{F_n})$. A 0 K, et en utilisant la relation Eq 3.11 entre la mobilité, le dopage et $\tau(E_{F_n})$, le libre parcours moyen devient :

$$l_{e_n} = \mu(E_{F_n}) \frac{2\hbar}{e} \sqrt{\frac{n\pi}{g_s g_v}} \quad l_{e_p} = \mu(E_{F_p}) \frac{2\hbar}{e} \sqrt{\frac{p\pi}{g_s g_v}} \quad \text{Eq 3.35}$$

En considérant les mobilités des porteurs de charges comme égales, définissons le libre parcours moyen des deux types de porteurs pondéré par leur contribution au courant :

$$l_{e_m} = \frac{l_{e_n}\sqrt{n} + l_{e_p}\sqrt{p}}{(\sqrt{n} + \sqrt{p})} = \mu \frac{2\hbar}{e} \sqrt{\frac{\pi}{g_s g_v}} \frac{n + p}{(\sqrt{n} + \sqrt{p})} \quad \text{Eq 3.36}$$

Ainsi, la condition que doit respecter la cartographie aléatoire générée pour que le transport puisse y être décrit au travers du formalisme de Boltzmann s'écrit formellement :

$$\frac{\sigma}{\|\vec{\text{grad}}(\sigma)\|} \gg l_{e_m} \quad \text{Eq 3.37}$$

Pour écrieter de façon douce la cartographie générée et ainsi répondre à ce critère, nous appliquons une fonction tangente hyperbolique, normalisant ainsi la cartographie entre +1 et -1. Finalement, le résultat est multiplié par une amplitude de décalage de niveau de Fermi $\Delta E_{F_{Max}}$.

$$\Delta E_{F_{flu}}(x, y) = \Delta E_{F_{Max}} \tanh\left(\sum_i L_i(x, y)\right) \quad \text{Eq 3.38}$$

A partir de là, le décalage du niveau de Fermi au point de neutralité de charge, commun aux deux types de porteurs, est converti en tension de grille locale $V_{g_{flu}}(x, y)$ qui viendra s'ajouter à la tension de grille contrôlée et indépendante de la position V_g dans l'équation Eq 3.1. La Figure 3.13 montre deux exemples de cartographies de décalage du niveau de Fermi pour deux densités différentes, $1 \times 10^{13} m^{-2}$ et $3 \times 10^{13} m^{-2}$, ainsi que deux intervalles différents de rayons de Lorentziennes [50, 80 nm] et [20, 50 nm]. Ces valeurs de paramètres sont assez caractéristiques des échantillons fabriqués durant ma thèse. Les fonctions d'autocorrélation tracées en encart de la Figure 3.13 montrent que la taille typique des poches définie par la demi-largeur à mi-hauteur, est inférieure au micromètre dans les deux cartographies exemples. Ainsi, de telles poches s'étalent sur des distances proches des largeurs typiques des dispositifs étudiés durant ces travaux. Cette modélisation est qualitativement en accord avec les travaux de Rossi et Das Sarma [166] ainsi que les observations expérimentales [144,164,165].

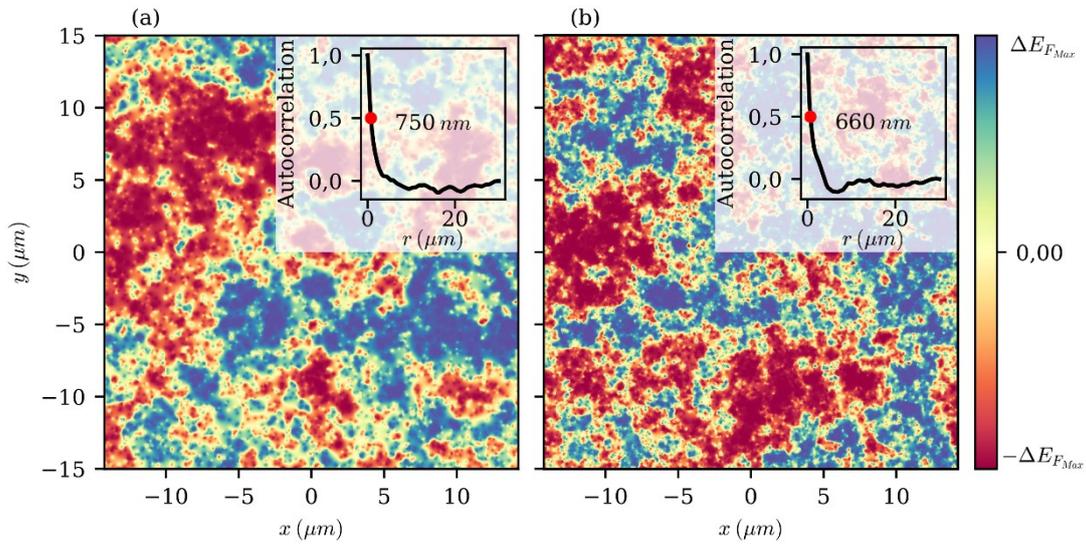


Figure 3.13 : Cartographies typiques de décalages du niveau de Fermi obtenues avec la formule empirique Eq 3.38. (a) Densité de Lorentziennes de $1 \times 10^{13} m^{-2}$ dont les rayons sont compris entre 50 et 80 nm. (b) Densité de Lorentziennes de $3 \times 10^{13} m^{-2}$ dont les rayons sont compris entre 20 et 50 nm.

Avant l'application d'une de ces cartographies à une simulation, nous vérifions que proche du point de neutralité de charge, le critère $\sigma / \|\overrightarrow{grad}(\sigma)\| > 5l_{em}$ est respecté sur la majeure partie (> 90 %) de la surface. Ce critère permet de valider le régime de transport diffusif [151]. Il arrive cependant que pour d'importants dopages résiduels couplés à de fortes mobilités de porteurs, le critère de validité soit validé sur une plus petite fraction de la surface. Ceci signifie qu'une partie des jonctions *p-n* devrait plutôt être décrite par un régime balistique. Dans ce cas, la simulation en régime diffusif a tendance à sous-estimer la résistance de telles jonctions [167].

3.3 Les principaux résultats

Le modèle présenté au paragraphe 3.2 met en place un système de trois équations différentielles spatiales couplées par trois paramètres que sont les potentiels électrochimiques γ_n et γ_p associés respectivement aux électrons et au trous, ainsi que le potentiel électrostatique du graphène V_{gr} .

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{geom_s}(V_g - V_{gr}) - e(n(\gamma_n + eV_{gr}) - p(\gamma_p + eV_{gr})) + Q_{0_s}(x, y) = 0 \\ \text{div}(\vec{J}_n(\gamma_n, eV_{gr})) = ek_r(n(\gamma_n + eV_{gr})p(\gamma_p + eV_{gr}) - n_{eq}(\gamma_n, \gamma_p, eV_{gr})p_{eq}(\gamma_n, \gamma_p, eV_{gr})) \\ \text{div}(\vec{J}_p(\gamma_p, eV_{gr})) = -ek_r(n(\gamma_n + eV_{gr})p(\gamma_p + eV_{gr}) - n_{eq}(\gamma_n, \gamma_p, eV_{gr})p_{eq}(\gamma_n, \gamma_p, eV_{gr})) \end{array} \right. \quad \text{Eq 3.39}$$

Durant mes travaux de thèse, ces équations ont été résolues en utilisant le moteur de calcul par éléments finis du logiciel COMSOL Multiphysics dans sa version 5.5. Dans un premier temps, afin de mettre en évidence la capacité qu'a ce modèle à simuler le dopage par les impuretés, nous montrerons la modulation des principales caractéristiques du graphène via ce biais. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux effets géométriques montrant à cette occasion le caractère non-idéal des géométries réelles. Par la suite en se concentrant sur les effets à bas courant et forts champs, le rôle du désordre et de l'accumulation de charges le long des bords sera mis en évidence pour expliquer les formes de la magnétorésistance physique. Enfin, le comportement des dispositifs sous forte polarisation sera analysé au travers de ce nouveau modèle. Pour ce faire, les effets seront simulés dans des barres de Hall issues de la juxtaposition de trois croix de Hall dont l'allure globale ainsi que les dimensions sont définies Figure 3.7(a).

3.3.1 Influence des poches d'électrons et de trous

Par l'introduction de fluctuations spatiales dans le niveau de Fermi, modélisées par l'ajout d'une tension de grille dépendante de la position, il devient possible d'augmenter le dopage moyen dans le dispositif. La Figure 3.14(a) montre un dispositif avec des dimensions caractéristiques ($W = 2 \mu m$, $W_{tot} = L = 2W$ et $L_{tot} = 9,5W$) où sont simulées des poches d'électrons et de trous grâce à l'équation Eq 3.29. Les paramètres choisis pour générer la cartographie sont une densité Lorentzienne de $3 \times 10^{13} m^{-2}$ ainsi qu'un rayon compris entre 20 et 50 nm. Par calcul d'autocorrélation, le rayon des poches est environ de 660 nm.

L'amplitude de variation du niveau de Fermi est situé entre 0 meV et 45 meV, ce qui est caractéristique de nos échantillons et conforme à ce qui est mesuré dans la littérature [164]. En accord avec le modèle à deux porteurs, ces fluctuations du niveau de Fermi induisent sur les caractéristiques électriques une diminution de la résistance longitudinale particulièrement remarquable au point de neutralité de charge (Figure 3.14(b)). De même, une diminution de l'amplitude maximale de la sensibilité normalisée en courant est observée (Figure 3.14(c)). Ces variations d'amplitude sont assez caractéristiques de ce qui est mesuré expérimentalement. Aussi, les valeurs de $n_0 + p_0$ extraites en intégrant la densité de porteurs sur l'ensemble du dispositif modélisé, augmentent logiquement avec $\Delta E_{F_{Max}}$ et montrent des valeurs de dopage réalistes et typiques des échantillons fabriqués durant ces travaux (Figure 3.14(d) légende et Tableau 3.1). A l'image du modèle de dopage proposé par Meric [122], sur ces simulations, l'influence du dopage par les impuretés diminue à mesure que le dopage contrôlé augmente (Figure 3.14(d)). Ainsi, au-delà de $|V_g - V_{CNP}| > 5 V$, les courbes représentant les différents décalages du niveau de Fermi se confondent avec les courbes asymptotiques du dopage « contrôlé ». Les courbes Figure 3.14(b-d) sont tracées en fonction de la différence entre la tension de grille et une tension permettant d'atteindre la neutralité. Cependant, ces tensions permettant d'atteindre la neutralité ne sont pas nécessairement les mêmes du fait des inhomogénéités de dopage et du caractère local ou non de la mesure.

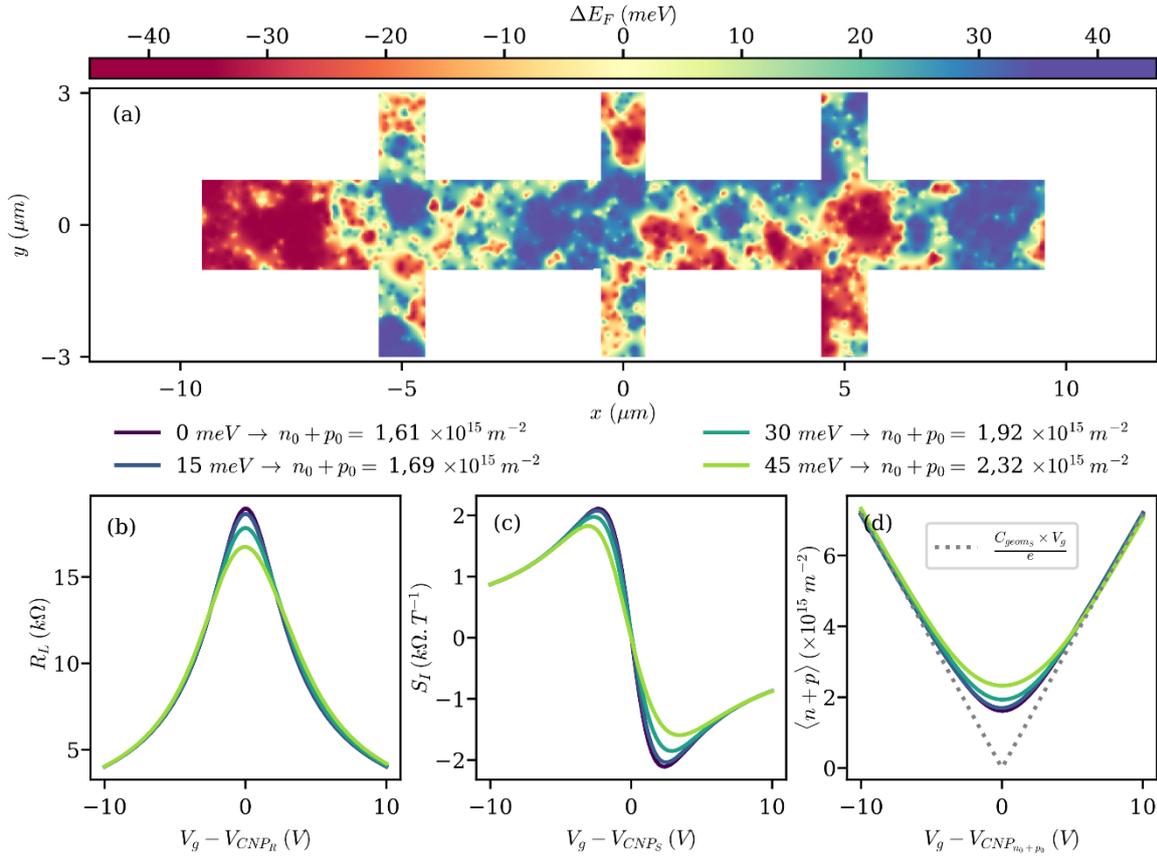


Figure 3.14 : Influence des poches d'électrons et de trous sur les caractéristiques principales du graphène à bas champ et sous faible polarisation. (a) Décalage du niveau de Fermi au point de neutralité de charge. (b,c,d) Résistance longitudinale, sensibilité normalisée en courant et dopage respectivement, en fonction de la tension de grille pour différentes valeurs de $\Delta E_{F_{Max}}$.

3.3.2 Influence de la géométrie

Le caractère non-idéal des géométries de dispositifs fabriqués peut avoir un impact considérable sur les grandeurs étudiées. Dans le cas de l'effet Hall, une correction est parfois appliquée afin de tenir compte du caractère fini et non-unidimensionnel des capteurs [17,18]. Ainsi, pour une géométrie donnée des tables existent [8], donnant la valeur du facteur correctif α_G (voir paragraphe 1.1.1.2b) en fonction du produit (μB_z) et de la proportion de bords métalliques. Pour mettre en évidence l'aptitude du modèle à tenir compte de ce facteur, nous avons simulé une croix simple de largeur de canal $W = 1 \mu\text{m}$, dont la longueur des bras d'amené de courant notée L_I varie de $5W$ à $0,1W$ tandis que la longueur et la largeur des bras de Hall sont fixées à W (Figure 3.15 légende).

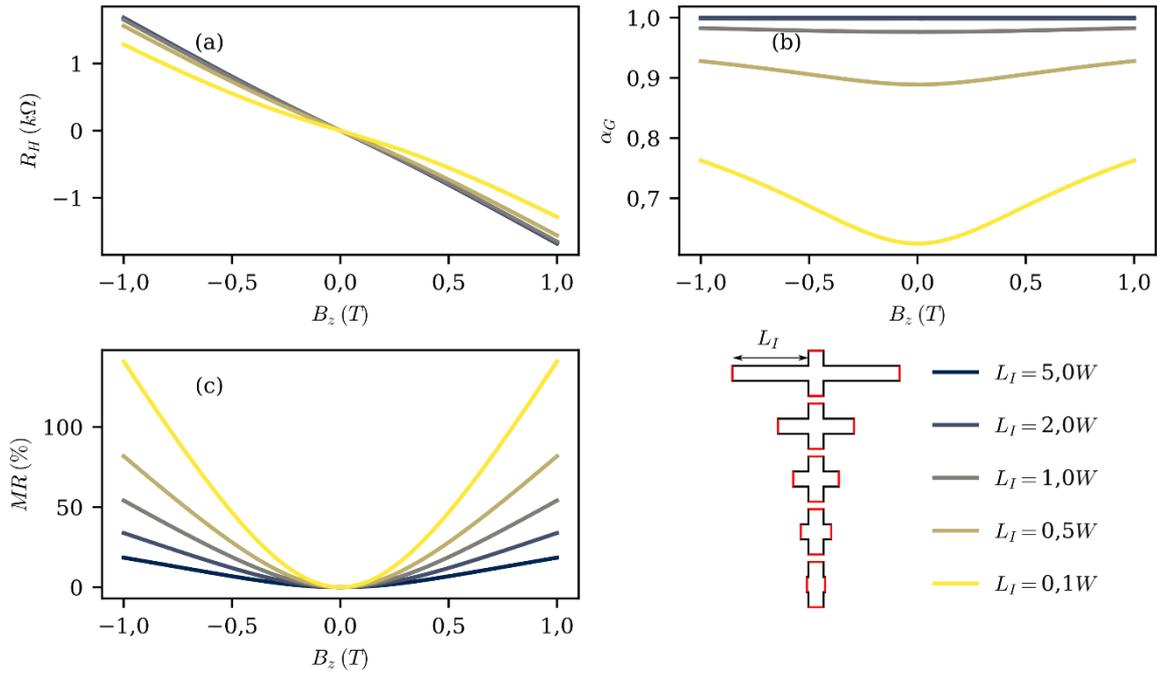


Figure 3.15 : Influence de la longueur des branches d'amenée de courant sur les effets galvanomagnétiques en fonction du champ magnétique appliqué. La mobilité est indépendante du dopage et est fixée à $2 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ tandis que le rapport entre les dopages n et p est de 30, garantissant ainsi une contribution négligeable de la magnétorésistance physique. (a) Résistance de Hall. (b) Facteur géométrique. (c) Magnétorésistance géométrique.

Pour une mobilité indépendante du dopage fixée à $2 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, à 300 K , avec un paramètre de recombinaison $k_r = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ainsi qu'une capacité géométrique de $115 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$, le maximum de sensibilité en valeur absolue côté électrons est obtenu pour une tension de grille de $2,5 \text{ V}$. Afin de s'affranchir des potentiels effets de non-linéarité liés à la présence des deux porteurs, le champ magnétique balayera une plage de -1 à 1 T pour une tension de grille de 5 V , correspondant à un dopage de $1 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ et $3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ pour les trous et les électrons respectivement. Afin de négliger les effets liés aux fortes polarisations, le courant appliqué est de $1 \mu\text{A}$. La Figure 3.15(a) met en évidence que le facteur géométrique dépend en effet du champ magnétique appliqué. Comme attendu, les effets géométriques sont plus présents à bas champ. En termes de linéarité, les géométries non adaptées peuvent diminuer les performances des capteurs. Cependant à fort champ magnétique, suivant la définition originale de la sensibilité normalisée en courant Eq 1.37, S_I n'est plus affectée, la pente de toutes les courbes de R_H étant identiques au-delà d'un certain champ. La Figure 3.15(b) montre quant à elle que pour la majeure partie des dispositifs réalisés durant cette thèse et ceux proposés dans la littérature, le facteur géométrique associé est très proche de l'unité. Il est cependant étonnant de remarquer que le meilleur capteur suivant la technologie hBN/Gr/hBN reporté à ce jour [129] propose une géométrie n'optimisant pas l'effet Hall et possédant de ce fait un facteur géométrique inférieur à 1. La Figure 3.15(c) montre quant à elle l'effet de ces changements de géométrie sur la magnétorésistance. Dans les conditions considérées, la magnétorésistance est d'origine uniquement géométrique et, dans la croix simulée, elle est maximale lorsque l'effet Corbino est favorisé, c'est-à-dire dans des structures où $L_I \ll W$ (voir paragraphe 1.1.1.2a).

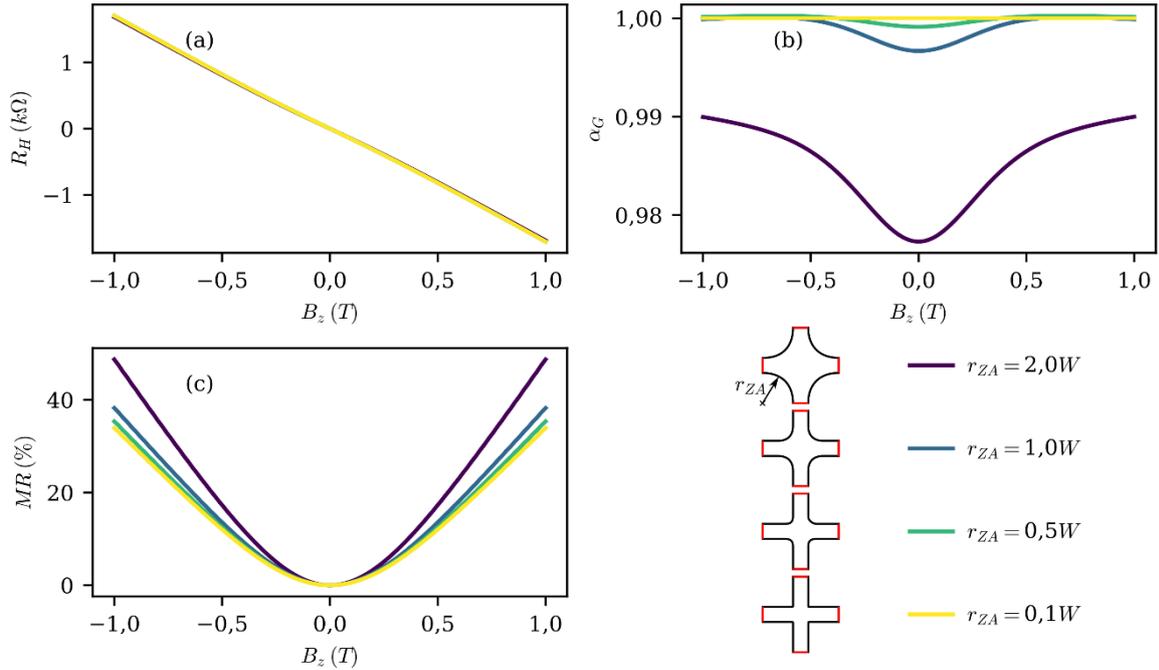


Figure 3.16 : Influence du rayon de courbure de la zone centrale de la croix de Hall sur les effets galvanomagnétiques en fonction du champ magnétique appliqué. La mobilité est indépendante du dopage et est fixée à $2 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ tandis que le rapport entre les dopages n et p est de 30, garantissant ainsi une contribution négligeable de la magnétorésistance physique. (a) Résistance de Hall. (b) Facteur géométrique. (c) Magnétorésistance géométrique.

Nous avons entre autres également souhaité tester l'influence du caractère anguleux ou arrondi de la géométrie. En effet comme présenté au paragraphe 1.1.1.3b, dans le cas du régime balistique, ce paramètre joue un rôle particulièrement important dans l'explication des « anomalies » dans les courbes sous champ. Ainsi, avec les mêmes paramètres évoqués plus haut, nous avons simulé une croix possédant une symétrie d'ordre 4 où la longueur des bras est fixée à $2W$ tandis que leur largeur $W = 1 \mu\text{m}$ et le rayon de courbure r_{ZA} balaie une plage allant de $2W$ à $0,1W$. La Figure 3.16 montre que contrairement au régime balistique, le régime diffusif ne présente pas une dépendance considérable par rapport à r_{ZA} sur les principales caractéristiques électriques des croix de Hall.

En plus de permettre de mélanger les effets Hall et Corbino, le modèle proposé permet également d'évaluer convenablement le rapport d'aspect permettant par exemple de passer de la résistivité longitudinale à la résistance longitudinale, et ce même en présence de branches de mesure potentiellement invasives.

3.3.3 Magnétorésistance physique à fort champ

Dans cette partie, nous nous concentrerons sur la modélisation de la magnétorésistance au niveau du point de neutralité de charge. En ce point particulier, la magnétorésistance attendue est maximale du fait de la coexistence de deux types de porteurs aux caractéristiques opposées que sont les électrons et les trous. Or, dans un dispositif de taille finie et présentant du désordre, l'application du modèle à deux porteurs montre des limitations assez fortes.

3.3.3.1 L'effet des canaux de bord

Comme évoqué au paragraphe 3.1.4.3, en appliquant le modèle à deux porteurs au cas d'un graphène au point de neutralité de charge, il est prédit l'apparition d'une densité de courant

Chapitre 3 Modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène

électrique \vec{j} orientée selon l'axe longitudinal au dispositif ainsi qu'un flux de particule \vec{P} orienté de façon transverse. Or P_y doit être nul sur les bords libres d'un dispositif de taille finie. Ainsi, le long des bords de l'échantillon, apparaît forcément une accumulation de porteurs d'un côté tandis qu'une déplétion est observée de l'autre côté. Pour comprendre ce phénomène, nous allons développer dans la suite une expression analytique des dopages d'électrons et de trous dans la direction y du canal. Nous montrerons ainsi que le flux de particules transverse, dont l'apparition est induite par la force de Lorentz, est contrebalancé par un flux de diffusion étant donné l'absence de champ électrique de Hall au point de neutralité de charge.

Au point de neutralité de charge, à faible courant de polarisation et dans le cas où $\mu B \ll 1$, considérons que le dopage des électrons puisse s'écrire $n = n_{eq} + \delta n$ avec n_{eq} , le dopage à l'équilibre et δn une petite variation par rapport à cet équilibre. En considérant un taux de recombinaison générique (Eq 3.29), la conservation du flux d'électrons \vec{P}_n s'écrit alors :

$$-\vec{\nabla} \cdot \vec{P}_n = k_r (np - n_{eq}p_{eq}) = \frac{\delta n}{\tau_r} \quad \text{Eq 3.40}$$

Avec τ_r , le taux de recombinaison défini au CNP comme $1/k_r(p_{eq} + n_{eq})$. A partir de là, il devient possible d'écrire l'équation différentielle suivante sur le potentiel électrochimique des électrons :

$$-\vec{\nabla} \cdot \vec{P}_n = \frac{\mu n_{eq}}{e} \left[\frac{\partial^2 \gamma_n}{\partial x^2} - \mu B \frac{\partial^2 \gamma_n}{\partial y \partial x} + \mu B \frac{\partial^2 \gamma_n}{\partial y \partial x} + \frac{\partial^2 \gamma_n}{\partial y^2} \right] = \frac{\delta n}{\tau_r} \quad \text{Eq 3.41}$$

Puisque γ_n est un potentiel, les dérivées spatiales croisées sont égales, simplifiant ainsi l'expression. De plus, en réécrivant Eq 3.41 en fonction du décalage du niveau de Fermi ainsi que du potentiel électrostatique, les termes $\frac{\partial^2 \delta E_{Fn}}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 V_{gr}}{\partial x^2}$ et $\frac{\partial^2 V_{gr}}{\partial y^2}$ peuvent être négligés lorsque le courant de polarisation et le champ magnétique sont faibles. Des cartographies de ces variables sont disponibles en annexe (Figure annexe A-1) au même titre que la dérivée seconde $\frac{\partial^2 \delta E_{Fn}}{\partial y^2}$ et montrent que loin des contacts, cette dernière est bien plus importante que les autres. Ainsi, l'équation Eq 3.41 peut être simplifiée en :

$$\frac{\mu n_{eq}}{e} \left[\frac{\partial^2 \delta E_{Fn}}{\partial y^2} \right] - \frac{\delta n}{\tau_r} = 0 \quad \text{Eq 3.42}$$

Pour relier $\frac{\partial^2 \delta E_{Fn}}{\partial y^2}$ à δn , partons de la dérivée seconde de la définition du dopage Eq 1.67 :

$$\frac{\partial^2 (\delta n + n_{eq})}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(\frac{g_s g_v}{2\pi (\hbar v_F)^2} \int_0^{+\infty} \frac{E}{1 + \exp\left(\frac{E - \delta E_{Fn}}{k_B T}\right)} dE \right) \quad \text{Eq 3.43}$$

Dans la mesure où l'expression Eq 3.43 peut être approximée par :

$$\frac{\partial^2 \delta n}{\partial y^2} \approx \frac{\partial^2 \delta E_{Fn}}{\partial y^2} \frac{g_s g_v}{2\pi (\hbar v_F)^2 k_B T} \int_0^{+\infty} \frac{E \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)\right)^2} dE \quad \text{Eq 3.44}$$

L'équation Eq 3.42 devient :

$$\frac{\partial^2 n}{\partial y^2} D_n - \frac{\delta n}{\tau_r} = 0 \quad \text{Eq 3.45}$$

Cette équation Eq 3.45 n'est nulle autre que l'équation du courant de diffusion calculée dans le formalisme de Boltzmann dans le cadre d'un champ magnétique faible, où le coefficient de diffusion des électrons D_n prend l'expression :

$$D_n = \frac{2\pi (\hbar v_F)^2 k_B T \mu_{lp} n_{eq}}{e g_s g_v \int_0^{+\infty} \frac{E \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)\right)^2} dE} \quad \text{Eq 3.46}$$

Cette équation de diffusion peut être résolue analytiquement en imposant un flux d'électrons nul au niveau des bords supérieurs et inférieurs respectivement situés en $y = W/2$ et $y = -W/2$. Le profil de n suivant l'axe y devient :

$$n = n_{eq} - \mu_{lp}^2 B_z \xi_x n_{eq} \sqrt{\frac{\tau_r}{D_n}} \frac{\text{sh}\left(\frac{y}{\sqrt{D_n \tau_r}}\right)}{\text{ch}\left(\frac{W}{2\sqrt{D_n \tau_r}}\right)} \quad \text{Eq 3.47}$$

Nous pouvons effectuer le même développement pour les trous. Cette expression met en évidence la modification du dopage dans une zone localisée autour des bords dont l'extension spatiale est donnée par $L_{Dn} = \sqrt{D_n \tau_r}$, la longueur de diffusion des électrons dans le graphène. En se référant à cette expression, la taille typique de ces zones est d'autant plus importante que le temps de recombinaison dans le graphène est long et que la mobilité des porteurs est grande. Il est intéressant de noter que ces zones d'accumulation et de déplétion de porteurs sont à l'origine de l'apparition d'un courant de diffusion transverse. Cette composante du courant permet de contrebalancer l'effet de la force de Lorentz en l'absence de champ électrique de Hall. En effet, les développements effectués précédemment permettent de montrer que le flux d'électrons dans la direction y s'écrit (le développement pour les trous est identique)

$$P_{ny} = -\frac{n \mu_{lp}}{e} \left(-e \mu_{lp} B_z \frac{\partial V_{gr}}{\partial x} + \frac{e D_n}{n_{eq} \mu_{lp}} \frac{\partial n}{\partial y} \right) \quad \text{Eq 3.48}$$

Le premier terme de l'équation Eq 3.48 correspond à l'effet de la composante magnétique de la force de Lorentz tandis que le deuxième terme représente la contribution du courant de diffusion dont l'apparition est nécessaire pour annuler le flux transverse. Dans le cadre du modèle à deux porteurs, seul le premier terme existe.

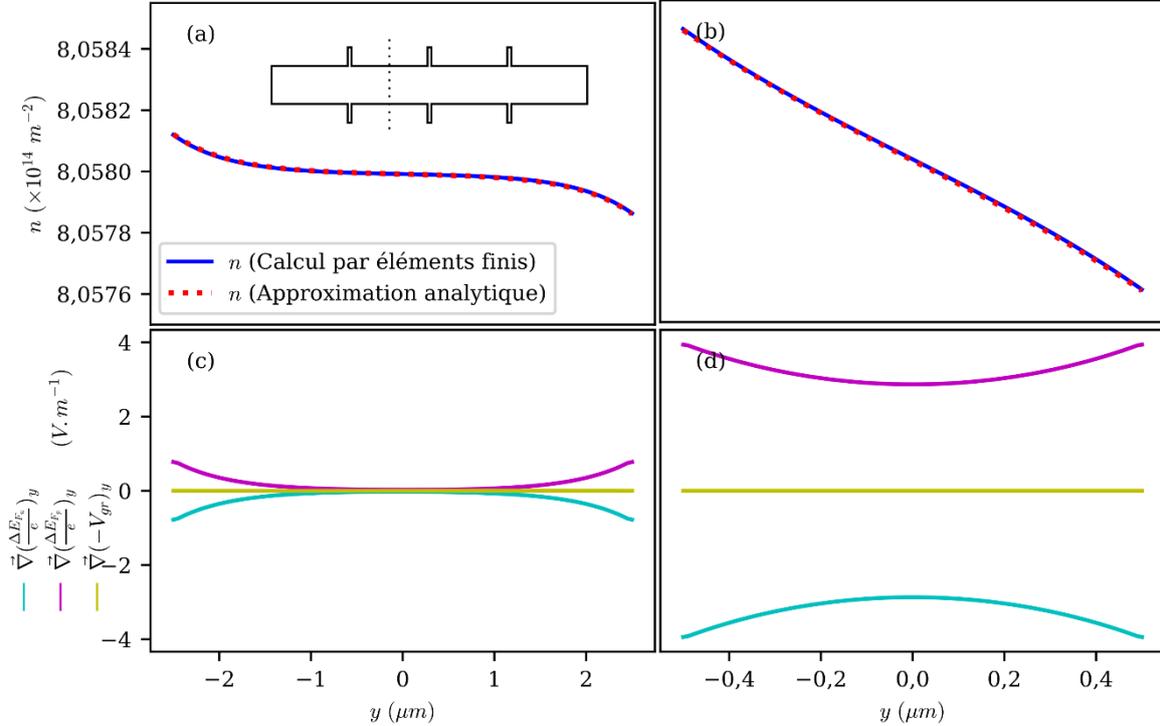


Figure 3.17 : Coupe transverse d'une barre de Hall représentée dans l'encart (a), sous faible polarisation (10 nA) et faible champ magnétique (0,1 T) où $\mu = 2 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_r = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $T = 300 \text{ K}$. (a,b) Profils de dopage transverses en électrons, calculés analytiquement suivant l'équation Eq 3.47 et par éléments finis dans des structures où $W = 5 \mu\text{m}$ et $W = 1 \mu\text{m}$ respectivement. (c,d) Profils transverses des gradients suivant l'axe y des décalages de niveaux de Fermi et du potentiel électrique calculés par éléments finis, dans des structures où $W = 5 \mu\text{m}$ et $W = 1 \mu\text{m}$ respectivement.

Les calculs réalisés par éléments finis dans deux structures caractéristiques de tailles $W = 1 \mu\text{m}$ et $W = 5 \mu\text{m}$ sont en accord avec ce développement analytique approché, comme en témoigne la Figure 3.17(a,b). Pour la modélisation numérique, afin de se rapprocher au maximum du cas idéal du barreau infini, et ainsi pouvoir effectuer une comparaison, les dimensions de la barre de Hall sont choisies de telle sorte que $W_{tot} = 2W = L$ et que $L_{tot} = 8,3W$ selon les notations de la Figure 3.7(a). Les autres paramètres de la simulation sont reportés dans la légende de la Figure 3.17. La Figure 3.17(a,b) montre également que bien que ce changement de dopage soit effectivement présent, l'amplitude des variations est relativement faible ($< 1\%$) à bas courant de polarisation et bas champ, ce qui n'affecte pas profondément les tenseurs de conductivités $\bar{\sigma}_n$ et $\bar{\sigma}_p$. Toutefois, cette accumulation et déplétion de porteurs (n et p suivant au CNP le même profil) est accompagnée par un gradient non négligeable des décalages des quasi-niveaux de Fermi selon l'axe y , tandis qu'aucun champ électrique n'est présent (Figure 3.17(c,d)). Ces gradients sont quant à eux pairs par rapport à l'axe du dispositif. Dans le cas de la simulation réalisée en Figure 3.17, à 300 K , avec une mobilité indépendante du dopage $\mu = 2 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ainsi qu'un paramètre de recombinaison $k_r = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, les longueurs de diffusions $L_{Dn} = L_{Dp}$ valent 616 nm . Dans le cas de la large barre où $W = 5 \mu\text{m}$ (Figure 3.17(a,c)), cela se traduit par une modification assez localisée des

propriétés de transport. Cependant, dans le cas de la barre où $W = 1 \mu\text{m}$, (Figure 3.17(b,d)), W devenant comparable à L_{Dn} , c'est l'ensemble du dispositif qui est affecté à cause du recouvrement de ces zones d'accumulation et de déplétion.

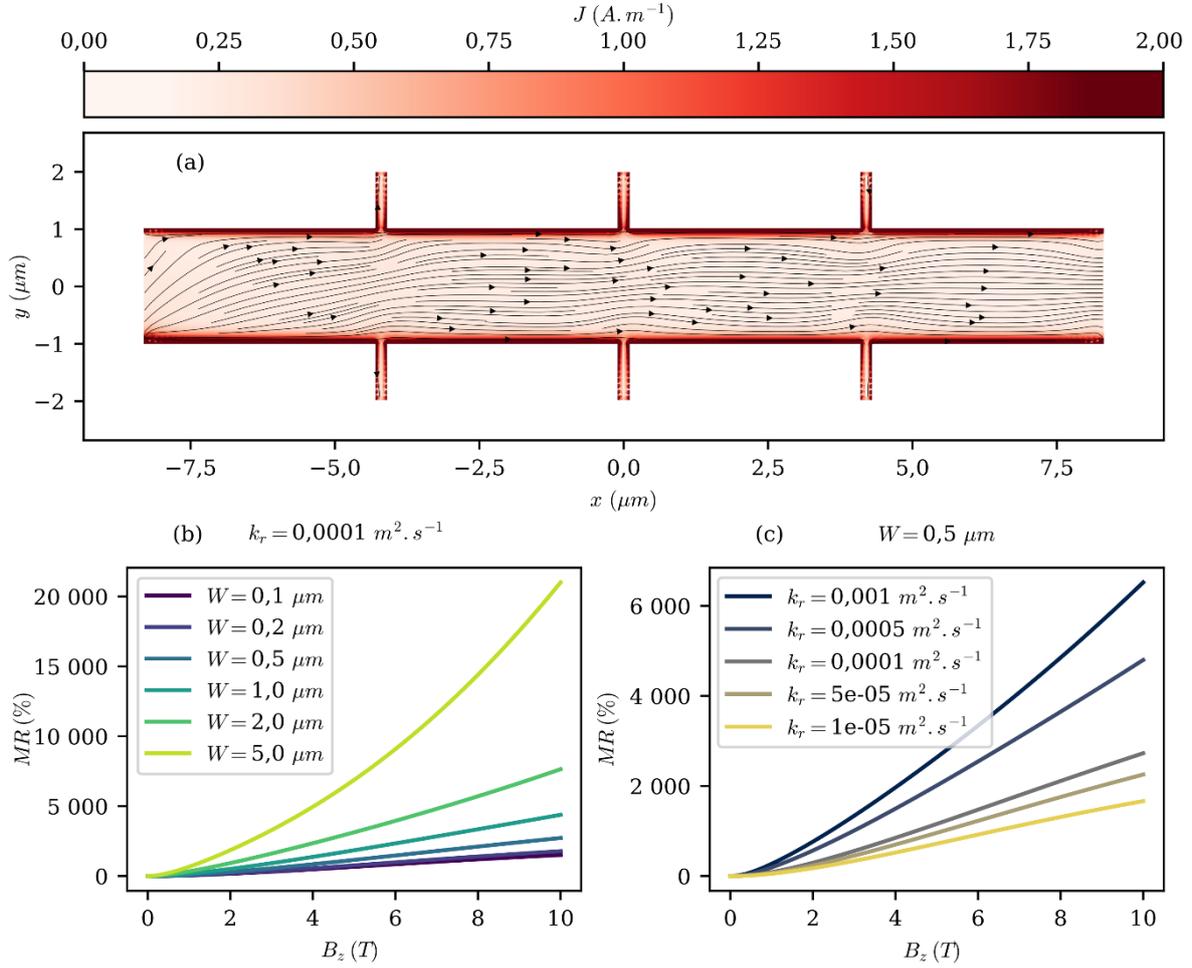


Figure 3.18 : Influence des canaux de bord sans poches d'électrons et de trous au point de neutralité de charge. (a) Simulation des canaux de bord dans le cas d'un graphène présentant une mobilité de $2 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ainsi qu'un paramètre de recombinaison $k_r = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sous 5 T . (b,c) Différentes courbes de magnétorésistance pour différents ratio $L_{Dn,p}/W$, la mobilité des porteurs étant fixée à $4 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. (c) $L_{Dn,p}$ varie au travers du paramètre de recombinaison k_r .

En augmentant le champ magnétique, l'amplitude de ces variations augmente également. Or les simulations montrent une importante densité de courant localisée sur les deux bords de l'échantillon (situés en $y = -W/2$ et $y = W/2$), représentée en Figure 3.18(a). Cette observation confirme que ce sont les gradients des décalages des quasi-niveaux de Fermi selon l'axe y qui dominent les propriétés de transport. En effet, considérons qu'au point de neutralité de charge, en tous points du dispositif, $\sigma_{xxn} = \sigma_{xxp}$ et $\sigma_{xy_n} = -\sigma_{xy_p}$. Le courant électrique selon l'axe x s'écrit alors :

$$J_x(y) = \frac{\sigma_{xxn}}{e} \left(\frac{\partial \Delta E_{Fn}}{\partial x} + \frac{\partial \Delta E_{Fp}}{\partial x} - 2e \frac{\partial V_{gr}}{\partial x} \right) + \frac{\sigma_{xy_n}}{e} \left(\frac{\partial \Delta E_{Fn}}{\partial y} - \frac{\partial \Delta E_{Fp}}{\partial y} \right) \quad \text{Eq 3.49}$$

Si l'apparition de ces canaux de bord était due à une modification locale de la conductivité, le bord subissant l'accumulation serait plus conducteur tandis que l'autre, subissant la déplétion le serait moins. Or, ce n'est pas ce qui est observé puisque les deux bords portent une importante densité de courant. Au contraire, en regardant l'action des gradients $\partial\Delta E_{F_n}/\partial y$ et $\partial\Delta E_{F_p}/\partial y$, étant de signes opposés pour les électrons et les trous (Figure 3.17(c,d)), ils génèrent grâce à la composante hors diagonale σ_{xy_n} un courant net non nul sur les deux bords de l'échantillon. Cela est d'autant plus vrai à fort champ où cette composante transverse domine le transport, diminuant à fort champ en $1/B$ tandis que la composante longitudinale décroît en $1/B^2$. Cette formation de canaux de conduction sur les bords est donc principalement due à des courants de diffusions qui possèdent une extension spatiale équivalente à la longueur de diffusion L_{Dn} . Ils ont pour effet de réduire la résistance du dispositif par rapport à la prédiction du modèle à deux porteurs. Ainsi, suivant la place qu'ils occupent dans le dispositif, plusieurs comportements sont attendus (Figure 3.18(b,c)). En effet, au CNP, sans introduire de désordre, si leur extension est négligeable par rapport à la largeur du dispositif, leur contribution l'est également et c'est la zone de cœur qui va gouverner la conduction, suivant ainsi une divergence quadratique de la magnétorésistance par rapport au champ magnétique (Figure 3.18(b), courbe telle que $W = 5 \mu m$). A l'opposé, pour de petits dispositifs où les canaux de bord s'étalent sur une grande largeur proche de W , la magnétorésistance s'en trouve diminuée et des comportements linéaires voire sublinéaires sont attendus (Figure 3.18(b), courbe telle que $W \leq 1 \mu m$). Il est à noter que selon cette modélisation, l'influence de la mobilité des porteurs est difficile à prévoir analytiquement. En effet, en prenant l'expression de la magnétorésistance physique, μ^2 est le paramètre de divergence quadratique et a donc tendance à augmenter la résistance du dispositif. Cependant, son augmentation est également associée à un accroissement de l'extension spatiale des canaux de bords, conduisant quant à eux à une réduction de la résistance du dispositif sous champ.

3.3.3.2 L'influence du désordre

Les résultats précédents permettent de mettre en évidence un mécanisme de réduction de la magnétorésistance, donnant ainsi naissance à une grande diversité de profils au niveau du CNP. Cependant, contrairement à ce que prédit un modèle ne considérant que l'influence des canaux de bord, la divergence quadratique de la magnétorésistance n'est jamais observée. En effet, même dans le cas de larges dispositifs où la longueur de diffusion est négligeable devant la largeur du canal, pour un champ magnétique suffisant, la divergence est au maximum linéaire. Les barres de Hall considérées jusqu'à présent étaient exemptes de désordre, or cet ingrédient est le premier à avoir été identifié comme étant la cause du caractère atypique de la magnétorésistance. En ajoutant ce désordre via l'introduction d'un potentiel de grille fluctuant (paragraphe 3.2.3), les courbes de magnétorésistance montrent un comportement plus proche de ce qui est observé expérimentalement.

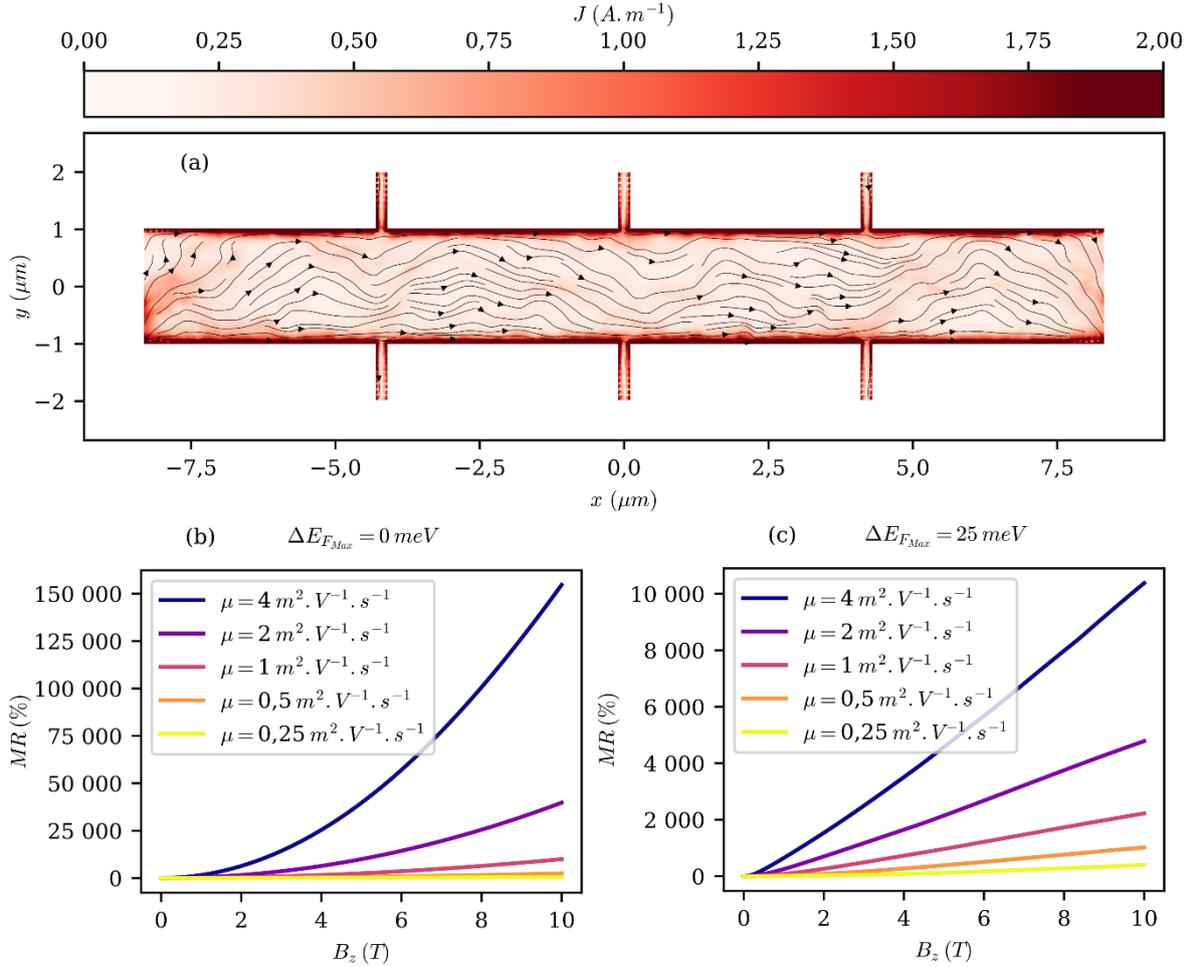


Figure 3.19 : Influence du désordre sur la magnétorésistance physique au point de neutralité de charge. (a) Simulation de l'influence des poches d'électrons et de trous dans le cas d'un graphène présentant une mobilité indépendante du dopage de $2 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ainsi qu'un paramètre de recombinaison $k_r = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sous 5 T avec $\Delta E_{F_{Max}} = 45 \text{ meV}$. (b,c) Illustration de la modification des profils de magnétorésistance par l'introduction de poches d'électrons et de trous. La géométrie est choisie de telle sorte que les canaux de bord soient négligeables ($k_r = 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $W = 5 \mu\text{m}$).

En effet, comme le suggère la Figure 3.19(a) réalisée dans les mêmes conditions que la Figure 3.18(a) pour une largeur de canal $W = 5 \mu\text{m}$ à l'exception de l'introduction de poches d'électrons et de trous, ces dernières permettent l'existence de zones de conduction dans le cœur du dispositif. De ce fait, une importante diminution de la magnétorésistance est observée. Cela est notamment illustré par la Figure 3.19(b,c) où des fluctuations de 25 meV au point de neutralité de charge suffisent à empêcher la divergence quadratique de la magnétorésistance dans une barre de Hall où le rapport $L_{Dn,p}/W$ rend la contribution des canaux de bord négligeable. Dans ces conditions, l'augmentation de la mobilité va de pair avec une augmentation de la magnétorésistance et ce de façon quasi-linéaire (Figure 3.19(c)). Cette importante diminution de la magnétorésistance à fort champ n'est pas due simplement à un dopage résiduel moyen plus important (l'équation du modèle à deux porteurs Eq 1.118 ne fait pas apparaître la densité résiduelle de charge $n_0 + p_0$ au point de neutralité de charge), mais il s'agit bien du caractère fluctuant du désordre qui est mis en cause. Pour mettre en lumière ces effets, intéressons-nous à l'expression locale du courant et afin de simplifier la compréhension, considérons un taux de recombinaison suffisamment rapide pour que loin des bords du dispositif $\gamma_n \approx \gamma_p \approx \gamma$.

$$\begin{cases} J_x = J_{xx} + J_{xy} = \frac{(\sigma_{xxn} + \sigma_{xxp})}{e} \frac{\partial \gamma}{\partial x} + \frac{(\sigma_{xy_n} + \sigma_{xy_p})}{e} \frac{\partial \gamma}{\partial y} \\ J_y = J_{yx} + J_{yy} = \frac{(-\sigma_{xy_n} - \sigma_{xy_p})}{e} \frac{\partial \gamma}{\partial x} + \frac{(\sigma_{xxn} + \sigma_{xxp})}{e} \frac{\partial \gamma}{\partial y} \end{cases} \quad \text{Eq 3.50}$$

En l'absence de désordre, à faible polarisation et pour des mobilités d'électrons et de trous identiques, au point de neutralité de charge et en tous points $\sigma_{yx_n} = -\sigma_{yx_p}$. L'annulation du courant selon l'axe y impose l'absence de tension de Hall au CNP. Il en découle que :

$$\begin{cases} J_x = J_{xx} = \frac{(\sigma_{xxn} + \sigma_{xxp})}{e} \frac{\partial \gamma}{\partial x} \\ J_y = 0 \end{cases} \quad \text{Eq 3.51}$$

Conduisant de ce fait à une résistivité proportionnelle à $(1 + \mu^2 B_z^2)$ et à une divergence quadratique de la magnétorésistance. Cependant, en présence de désordre, les composantes hors-diagonales des tenseurs de résistivité ne se compensent pas localement en général. De ce fait, si un gradient de potentiel électrochimique existe selon l'axe y il peut générer un courant selon l'axe x . Toutefois, le sens de ce courant va dépendre du sens du gradient mais également du type de porteur présent. Dans ces conditions, il n'est pas évident que les courants ne se compensent pas. Pour montrer qu'un courant net existe, vers les x positifs, il est possible de remarquer qu'en moyenne sur le dispositif, le courant transverse doit être nul $\langle J_y \rangle = 0$. A partir de la définition de J_y , il en découle que :

$$\left\langle \frac{(\sigma_{xy_n} + \sigma_{xy_p})}{e} \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right\rangle = \left\langle \frac{(\sigma_{xxn} + \sigma_{xxp})}{e} \frac{\partial \gamma}{\partial y} \right\rangle \quad \text{Eq 3.52}$$

Or, la quantité $(\sigma_{xxn} + \sigma_{xxp})/e$ est positive au même titre que la moyenne de $\partial \gamma / \partial x$ (selon la forme du désordre, il est même envisageable que $\partial \gamma / \partial x > 0$). De ce fait, en moyenne, $(\sigma_{xy_n} + \sigma_{xy_p})/e$ est du même signe que $\partial \gamma / \partial y$ comme en témoigne la Figure 3.20(c,d). De ce fait, J_{xy} est en moyenne positif sur l'échantillon, menant à une augmentation du courant. Or, le terme $(\sigma_{xy_n} + \sigma_{xy_p})/e$ s'exprime à partir des équations Eq 3.9 et Eq 3.15 comme :

$$\begin{aligned} & (\sigma_{xy_n} + \sigma_{xy_p})/e \\ &= \frac{g_s g_v \pi B_z}{(v_F \hbar)^2} \\ & \times \left(\int_{E=0}^{E=+\infty} \frac{E^2 \left(\frac{e\tau(E)v_F^2}{E} \right)^2 \frac{\partial f_{n0}}{\partial E}}{1 + \left(\frac{e\tau(E)v_F^2}{E} \right)^2 B_z^2} dE + \int_{E=0}^{E=-\infty} \frac{E^2 \left(\frac{e\tau(E)v_F^2}{-E} \right)^2 \frac{\partial f_{p0}}{\partial E}}{1 + \left(\frac{e\tau(E)v_F^2}{-E} \right)^2 B_z^2} dE \right) \end{aligned} \quad \text{Eq 3.53}$$

Sous fort champ, cet élément de matrice de conduction peut devenir la principale source de conduction (Figure 3.20(a,b)) puisque dans ces conditions, il diminue linéairement avec le champ magnétique tandis que le terme longitudinal diminue de façon quadratique. L'apparition de la composante J_{xy} de la densité de courant permet ainsi d'expliquer la linéarité de la magnétorésistance.

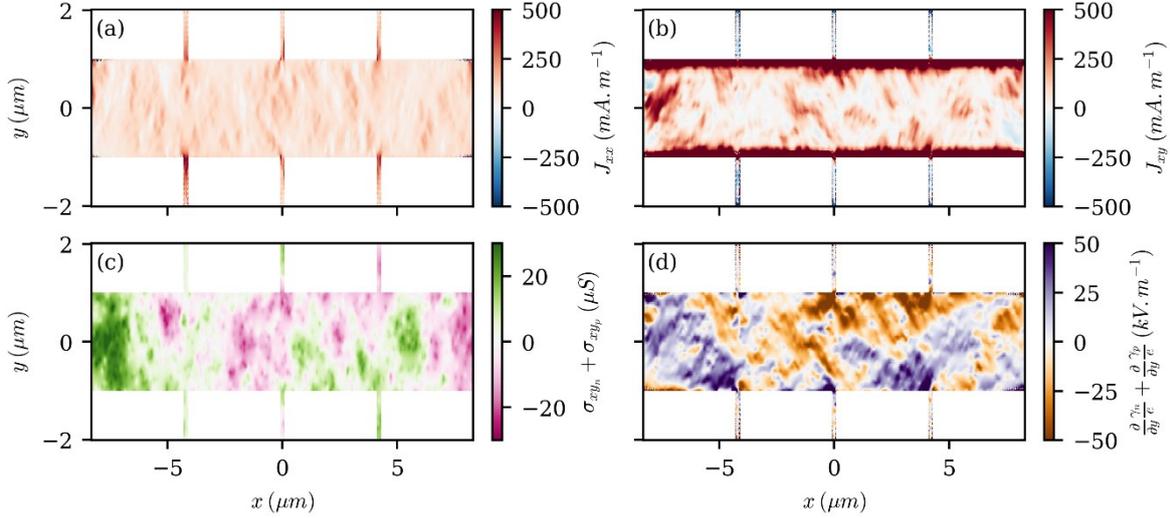


Figure 3.20 : Origines de la conduction de cœur sous des conditions identiques à la Figure 3.19. (a) Courant selon l'axe x dû aux gradients de potentiel électrochimique selon l'axe x noté J_{xx} . (b) Courant selon l'axe x dû aux gradients de potentiel électrochimique selon l'axe y noté J_{xy} (c) Somme des conductivités transverses des électrons et des trous. (d) Somme des gradients selon y du potentiel électrochimique des électrons et des trous.

Bien que nous n'ayons pas poussé les recherches à ce sujet, ce rôle joué par le désordre sur les propriétés de transport peut également expliquer la quasi-linéarité de la résistance de Hall vis-à-vis du champ magnétique et ce même à fort champ magnétique où le produit μB_z est supérieur à l'unité.

$v_F(10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$	1,0
$\mu_{lp}(m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$	0,6
$\rho_{cptot}(\Omega)$	750
$e_{ox}(nm)$	105
$k_r(m^2 \cdot s^{-1})$	10^{-3}
$\Delta E_{Fmax}(meV)$	85
$r_{Lorentzienne}(nm)$	50 – 80
$n_{Lorentzienne}(\times 10^{13})$	3

Tableau 3.2 Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour reproduire l'amplitude de la résistance de Hall sous fort champ.

En effet, dans ce régime et sans ces fluctuations du niveau de Fermi, la résistivité de Hall maximale est supposée diverger en B_z^2 (Eq 1.116), or ce n'est pas ce que nous avons observé expérimentalement, notamment avec le dispositif issu de graphène CVD déposé sur un oxyde de grille mesurant autour de 90 nm présenté en Figure 3.21(c,d) réalisé à 200 K .

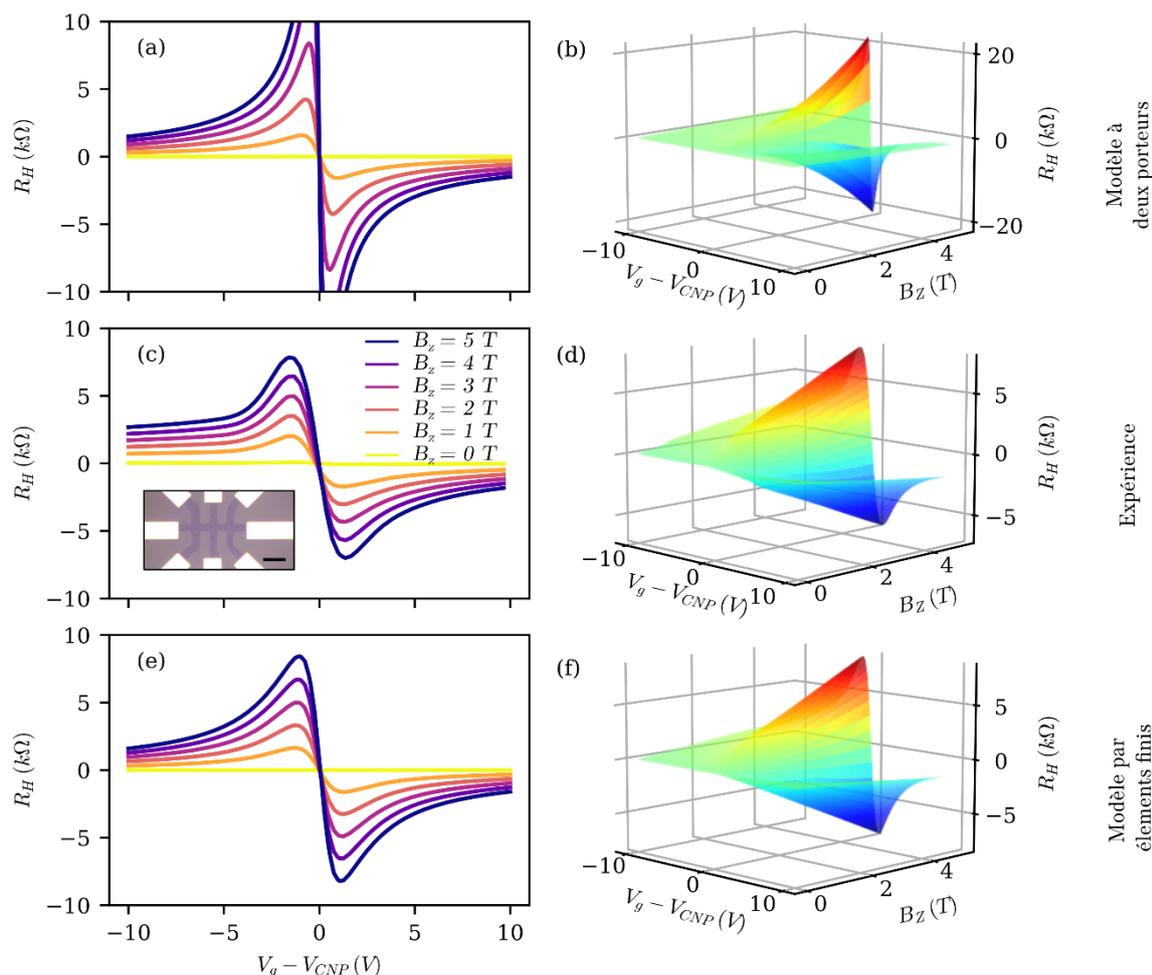


Figure 3.21 : Résistance de Hall en fonction du champ magnétique et de la tension de grille. (a,b) Selon le modèle à deux porteurs. (b,c) D'après les expériences conduites sur le dispositif présenté en encart. (e,f) D'après le modèle que nous avons développé.

Cette tendance est reproduite par le modèle (Figure 3.21(e,f)) avec les paramètres résumés dans le Tableau 3.2. La comparaison avec le modèle à deux porteurs a été effectuée avec ces mêmes paramètres. Ces simulations ainsi que ces observations expérimentales permettent de consolider l'idée que le graphène est un excellent support de la technologie des capteurs à effet Hall. En effet, dans son article [16], Song avait mis en garde contre l'utilisation de capteurs à effet Hall en graphène opérant proche du point de neutralité de charge lorsque ceux-ci possédaient une importante mobilité. Le modèle à deux porteurs prédit en effet une non-linéarité de la réponse, qui, d'après notre modèle est à nuancer.

3.3.3.3 Comparaisons aux données

Grâce à l'analyse réalisée plus haut, nous avons utilisé notre modèle dans le but de reproduire le plus quantitativement possible les données expérimentales de magnétorésistance. Notre objectif était avant tout de reproduire la magnétorésistance au niveau du point de neutralité de charge, zone la plus sensible à la magnétorésistance physique. Pour ce faire, nous avons extrait via le modèle à deux porteurs les caractéristiques de dopage résiduel ainsi que de mobilité à bas courant et champ magnétique nul. Nous avons remarqué que, conformément à l'analyse développée au paragraphe précédent (paragraphe 3.3.3.2) pour une même densité moyenne de porteurs atteinte, le choix des cartographies de décalage du niveau de Fermi pouvait avoir une influence de premier ordre. En effet, en particulier pour les petits dispositifs

où les poches s'étalent sur l'ensemble du dispositif, nous avons pu observer des modifications de l'amplitude voire même de la forme de la magnétorésistance en utilisant différentes cartographies. En particulier, nous avons remarqué une réduction de la magnétorésistance lorsque les cartographies utilisées proposaient des zones de dopage quasi uniformes, allongées dans la direction du courant. Cette observation est cohérente avec une densité de courant J_{xy} importante ainsi qu'avec les observations expérimentales de Woessner et son équipe [165]. En effet, ces derniers ont étudié grâce à des mesures locales de photocourant la formation de poches d'électrons et de trous dans des dispositifs à base de graphène encapsulé dans du nitrure de bore. Ils ont ainsi mis en évidence la formation de poches dopées p , s'étalant le long des bords libres du dispositif. Dans le cadre de nos échantillons encapsulés, ainsi que tous ceux nécessitant un transfert il est possible que ce genre de poches anisotropes se développent soit à cause de contaminants piégés comme le suggère Woessner [165] soit à cause de contraintes introduites dans le matériau durant la fabrication [146]. C'est en effet majoritairement suivant la même direction (celle de la plus grande longueur) que sont saisies les couches de graphène lors de transfert via la technique du ramassage à chaud (voir paragraphe 2.1.4.2b).

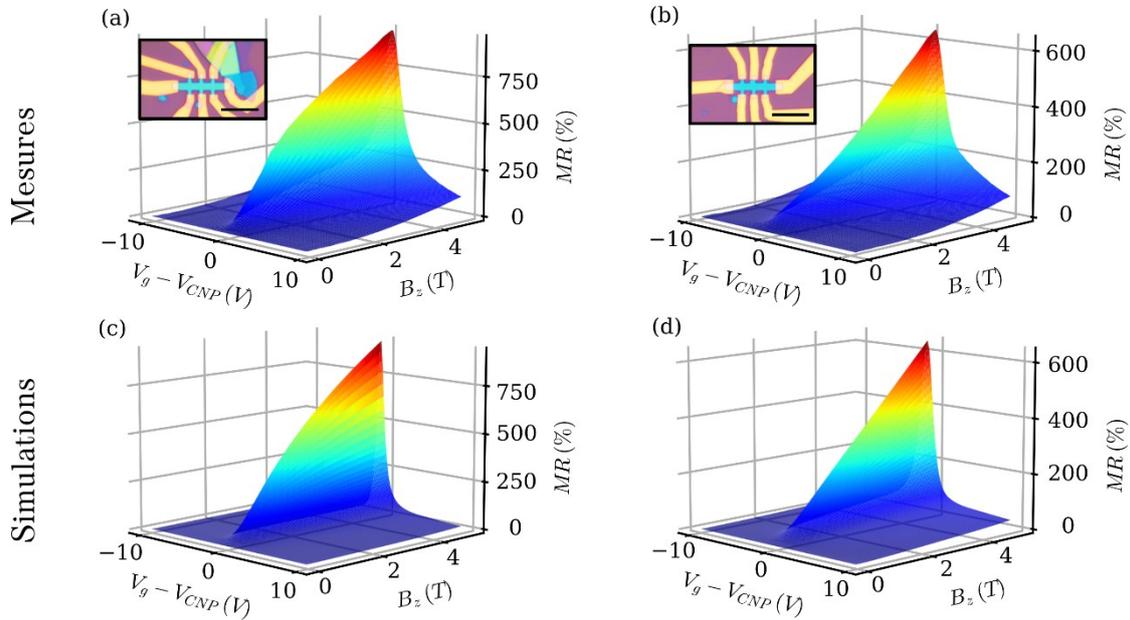


Figure 3.22 : Reproduction de la forme et de l'amplitude de la magnétorésistance au point de neutralité de charge pour deux échantillons de graphène encapsulés de géométrie similaires. Encarts : images des dispositifs correspondant aux mesures. La barre d'échelle mesure 20 μm .

Pour rendre compte d'une telle anisotropie des poches, nous avons étiré les cartographies par le biais d'un facteur β appliqué sur la variable x . Avec un tel paramètre de modulation des cartographies, il est possible de reproduire globalement le comportement de la magnétorésistance au point de neutralité de charge des dispositifs présentés en Figure 3.4. Malgré leur proximité géométrique ainsi que sur les paramètres de transport extraits à bas courant et faible champ magnétique, les deux dispositifs présentés Figure 3.4 et repris Figure 3.22(a,b) présentent différents comportements de magnétorésistance. En effet, alors que le premier échantillon (Figure 3.22(a)) présente une magnétorésistance sublinéaire au point de neutralité de charge, le suivant (Figure 3.22(b)) propose une magnétorésistance linéaire. Ces comportements au CNP sont bien reproduits par la simulation (Figure 3.22(c-d)) et ce grâce à l'introduction de poches étirées. Les paramètres utilisés pour l'obtention de telles courbes sont résumés en Tableau 3.3.

		
$v_F(10^6 m.s^{-1})$	1,4	1,4
$\mu_{lp}(m^2.V^{-1}.s^{-1})$	4	4
$\rho_{cptot}(\Omega)$	20	20
$e_{ox}(nm)$	310	310
$k_r(10^{-4} m^2.s^{-1})$	2	0,7
$\Delta E_{F_{max}}(meV)$	60	70
$r_{Lorentzienne}(nm)$	20 – 50	20 – 50
$n_{Lorentzienne}(\times 10^{13})$	3	3
β	10	6,6

Tableau 3.3 Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour reproduire les magnétorésistances présentées en Figure 3.22.

La vitesse de Fermi retenue de $1,4 \times 10^6 m.s^{-1}$, supérieure à la valeur communément utilisée $1,0 \times 10^6 m.s^{-1}$ sera justifiée plus loin au paragraphe 3.3.4.3b. La faible valeur de ρ_{cptot} est en accord avec la quasi-linéarité des profils de conductances en fonction de la tension de grille (Figure 3.23(b,d)). L'importante valeur de $\Delta E_{F_{max}}$ se justifie par la forme étirée des cartographies utilisées qui finalement n'induisent qu'une faible densité de porteurs résiduelle $n_0 + p_0$ ($1,1 \times 10^{15} m^{-2}$ et $1,4 \times 10^{15} m^{-2}$, moyennées sur l'ensemble du dispositif pour 60 et 70 meV respectivement). Bien qu'un bon accord soit observé entre les courbes expérimentales et simulées au niveau du point de neutralité de charge (Figure 3.23(a,c)), il apparaît qu'une partie des effets magnétorésistifs n'a pas été capturée par notre modèle.

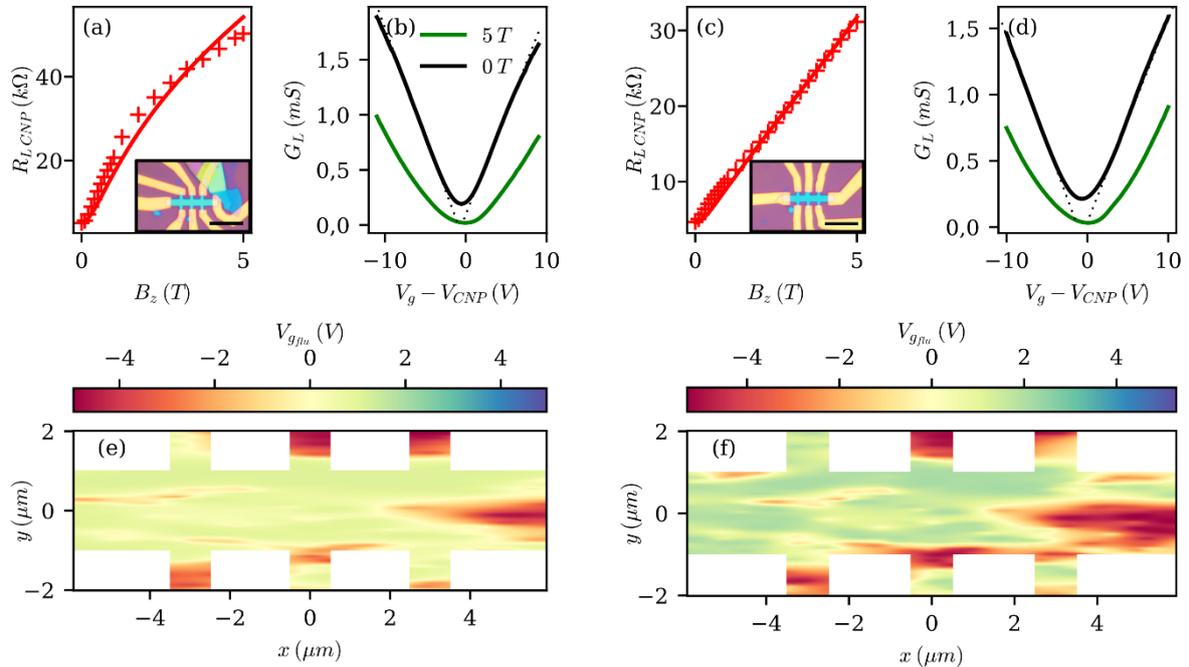


Figure 3.23 : Caractéristiques additionnelles des échantillons testés en magnétorésistance. (a,c) Résistances au point de neutralité de charge simulée (courbe solide) et mesurée (+). (b,d) Conductance mesurée sans champ magnétique et sous 5 T. (e,f) Cartographies de $V_{g_{ftu}}$ appliquée à la fois pour augmenter le dopage résiduel et pour modifier la forme de la magnétorésistance.

En effet, en s'éloignant de la zone ambipolaire, il apparaît clairement qu'une magnétorésistance persiste alors que le modèle prédit une quasi annulation de celle-ci. S'il s'agit d'une magnétorésistance physique, cela signifie qu'à fort dopage, des porteurs de charges aux propriétés différentes sont présents. Or à faible champ magnétique, cette observation n'est pas vérifiée comme en témoigne les courbes noires représentées Figure 3.23(b,d) montrant une bonne linéarité de la conductance vis-à-vis du nombre de porteurs de charges. Cependant, à fort champ, ces caractéristiques sont fortement affectées non seulement dans la zone ambipolaire où la conductance est réduite, mais également à plus fort dopage où la mobilité semble réduite et présenter une importante dépendance vis-à-vis du dopage.

3.3.4 L'effet de la polarisation

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur l'influence d'une forte polarisation sur les performances des capteurs de Hall en graphène. Dans un premier temps, le décalage en tension de grille du point de neutralité de charge sera traité, puis, nous nous intéresserons à la modification de la forme de la sensibilité normalisée en courant vis-à-vis de la tension de grille. Dans cette partie également, afin de se rapprocher du cas analytique du barreau infini, les simulations seront conduites sur des barres de Hall à trois jonctions où, suivant la nomenclature de la Figure 3.7(a), $W_{tot} = 2W = L$ et $L_{tot} = 8,3W$. Ainsi, dans les différentes simulations, faisant varier W , le rapport d'aspect restera constant permettant ainsi de comparer quantitativement les différences sur les résistances. La tension de Hall sera lue sur la paire de contacts au centre de la barre. Les paramètres seront choisis pour correspondre à un graphène exfolié typique dont la mobilité est indépendante du dopage, $\mu_{lp} = 2 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et ayant pour paramètre de recombinaison $k_r = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'épaisseur d'oxyde de silicium sera fixée à 300 nm , générant ainsi une capacité de grille de $115 \mu\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$. Le champ magnétique appliqué sera faible $B_z = 0,1 \text{ T}$ si bien que le produit μB_z reste petit devant l'unité. Afin de simplifier l'interprétation des résultats, l'amplitude des fluctuations sera fixée à $\Delta E_{F_{Max}} = 0 \text{ eV}$. Le dopage résiduel sera donc seulement thermique et pour une vitesse de Fermi de $v_F = 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, il correspondra à $n_0 + p_0 = 1,6 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$.

3.3.4.1 Décalage du point de neutralité de charge

Comme identifié par Huang dès 2014, le décalage du point de neutralité de charge sous forte polarisation a pour origine une différence de dopage électrostatique au sein du dispositif [19]. Or, tenant compte des différences locales de dopage, le modèle proposé est en mesure de reproduire cet effet comme l'illustre la Figure 3.24(a,b) où le décalage en grille du point de neutralité de charge à fort courant est observé. Cette simulation est réalisée pour une large barre de Hall de $W = 5 \mu\text{m}$. Pour comprendre ce phénomène, intéressons-nous au potentiel électrostatique ainsi qu'aux profils de dopage sur l'axe x du dispositif et ce pour différentes tensions de grille et différents courants de polarisation. A faible courant de polarisation, le potentiel électrostatique V_{gr} est faible en regard de la tension de grille et ses variations le sont également. Il en découle que la densité surfacique de charge dans le graphène régie par l'équation Eq 3.2 est quasi-constante et contrôlée principalement par la tension de grille. De ce fait, le dopage l'est également comme en témoigne la Figure 3.24(c-e) où des densités uniformes d'électrons et de trous sont observées dans le dispositif. V_{gr} étant négligeable, la neutralité de charge est naturellement atteinte pour une tension de grille de $V_g = 0 \text{ V}$. En augmentant le courant de polarisation cependant, le potentiel électrostatique du drain va augmenter tandis qu'au niveau de la source il sera toujours fixé à 0 V , comme en témoigne la Figure 3.24(f-h). Ainsi, lorsque le graphène est fortement dopé avec une tension de grille négative (Figure

Chapitre 3 Modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène

3.24(f)), V_{gr} varie sur plus d'un volt entre la source et le drain. Cela induit des variations de dopages non-négligeable entre ces deux contacts. On observe notamment une forte augmentation du dopage au niveau du drain, les effets des potentiels de drain et de grille s'ajoutant. A mesure que la tension de grille diminue, le dopage global diminue rendant le graphène plus résistif, nécessitant de ce fait une plus importante tension de polarisation pour fournir le courant fixé. Pour ces faibles dopages atteints à des tensions de grilles positives, les effets du potentiel de drain et de grille s'opposent, causant des variations de dopage encore plus importantes. Il est notamment possible de voir l'apparition d'une jonction $p-n$ (Figure 3.24h) dans le dispositif. C'est d'ailleurs lorsque celle-ci est située au milieu du dispositif que la neutralité globale est atteinte et donc que la résistance longitudinale est maximale.

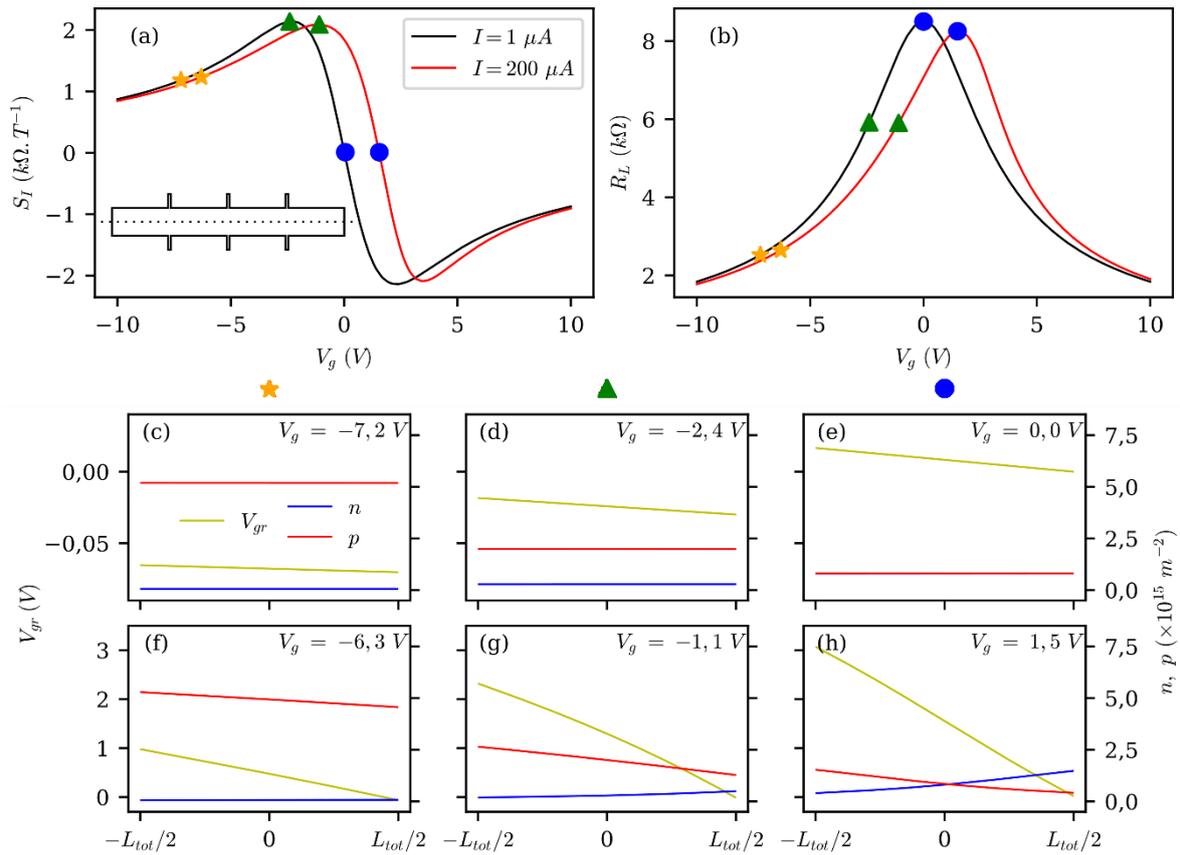


Figure 3.24 : Décalage du point de neutralité de charge sous fort courant de polarisation dans une croix de $5 \mu m$, sans désordre. (a,b) Caractéristiques à effet de champ à faible et forte polarisation pour la sensibilité normalisée en courant et la résistance longitudinale respectivement. (c-h) Profils de dopage et de potentiel électrostatique le long de l'échantillon (coupe schématisée dans l'encart (a)). (c-e) Pour un courant de polarisation de $1 \mu A$. (f-h) Pour un courant de polarisation de $200 \mu A$.

A partir de l'équation Eq 3.2 et en considérant une chute de potentiel électrostatique quasi-linéaire le long de la barre de Hall (Figure 3.24(f-h)), la neutralité est atteinte au centre du dispositif lorsque $V_{gr}(0, 0) = V_g$ ce qui correspond à $V_{gr}(-L/2, 0) = V_d = 2V_{g_{CNP}}$, en accord avec les observations de Huang [19]. Ecrit autrement,

$$V_{g_{CNP}} = \frac{V_d}{2} = \frac{R_{2p_{Max}}(I)I}{2} \quad \text{Eq 3.54}$$

Avec $R_{2p_{Max}}(I)$ la résistance 2-pointes maximale du graphène, pouvant dépendre du courant appliqué. Pour ce qui est de la courbe de sensibilité, celle-ci ne s'annule pas systématiquement pour cette valeur de tension de grille. En effet, contrairement à la résistance longitudinale proposant une mesure globale des propriétés, la sensibilité mesure quant à elle les propriétés locales du matériau, au niveau de sa zone active. De ce fait, même pour un graphène exempt de tout désordre, les décalages en grille des différentes courbes de sensibilité correspondant aux différentes jonctions d'une barre de Hall seront également différents (Figure 3.25(a)). Naturellement, plus la jonction sera proche de la source dont le potentiel est fixé, moins le décalage sera important (Figure 3.25(a) courbe orange). A l'opposé, une jonction proche du drain subira d'importantes variations de dopage liées au courant de polarisation et à la tension électrostatique du drain et aura de ce fait un décalage plus important (Figure 3.25(a) courbe violette). La modélisation d'un tel comportement est cruciale dans le cas de l'utilisation d'un capteur à effet Hall en graphène dont le courant de polarisation serait une variable. Pour utiliser le capteur à une sensibilité et donc à un dopage choisi, il est nécessaire d'effectuer une modification de la tension de grille allant de pair avec la modification du courant. Cet effet est d'autant plus marqué que le graphène est résistif, mais également que l'épaisseur du diélectrique de grille est faible. En effet, une faible épaisseur demandera pour un même dopage de plus faibles tensions de grille. La différence $(V_g - V_{gr})$ sera de ce fait plus affectée par les variations du potentiel électrostatique du graphène (Figure 3.25(b)).

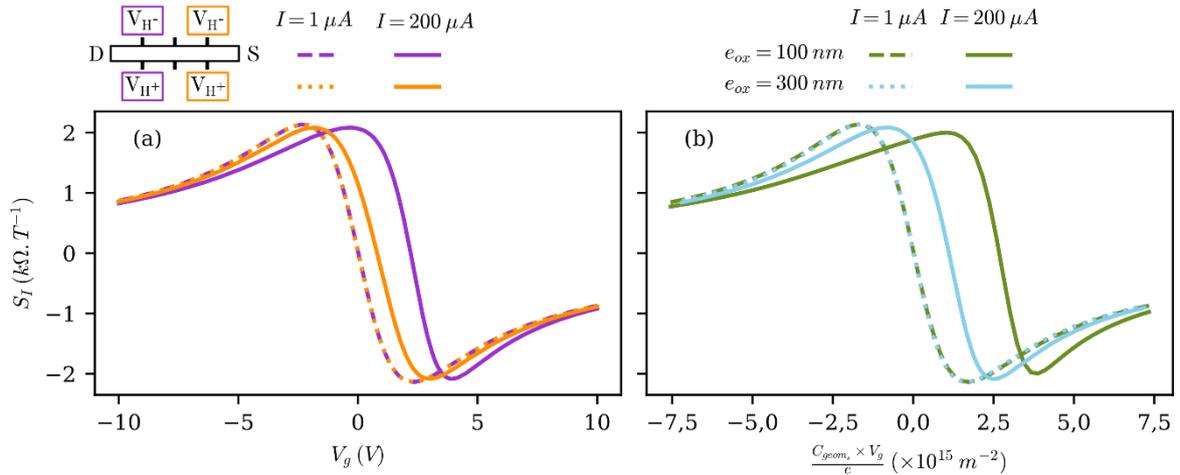


Figure 3.25 : Simulation des effets géométriques sur le décalage de la courbe de sensibilité normalisée en courant sous forte polarisation. (a) Pour deux points de mesure sur la barre de Hall. (b) Pour deux épaisseurs d'oxyde (100 nm et 300 nm). L'axe x est de ce fait normalisé.

3.3.4.2 Modification de la forme de la sensibilité

L'autre effet observé sous forte polarisation est la modification de la forme et de l'amplitude de la sensibilité dans le cas de croix de faible largeur. Là encore, l'explication de tels effets passe par une analyse du profil de dopage et en particulier au niveau des zones actives du dispositif (représentées par un rectangle en pointillés sur la Figure 3.26(a-d) et la Figure 3.28(a-d)). Comme présenté dans l'équation Eq 1.18 dans le cadre du modèle à deux porteurs, la résistivité de Hall et donc la sensibilité normalisée en courant est d'autant plus importante que la différence de dopage entre les types de porteurs est grande et que le dopage total est faible. Intéressons-nous au dopage en électrons et en trous au sein d'une large barre de Hall de $W = 5 \mu m$ pour la tension de grille maximisant la sensibilité normalisée en courant.

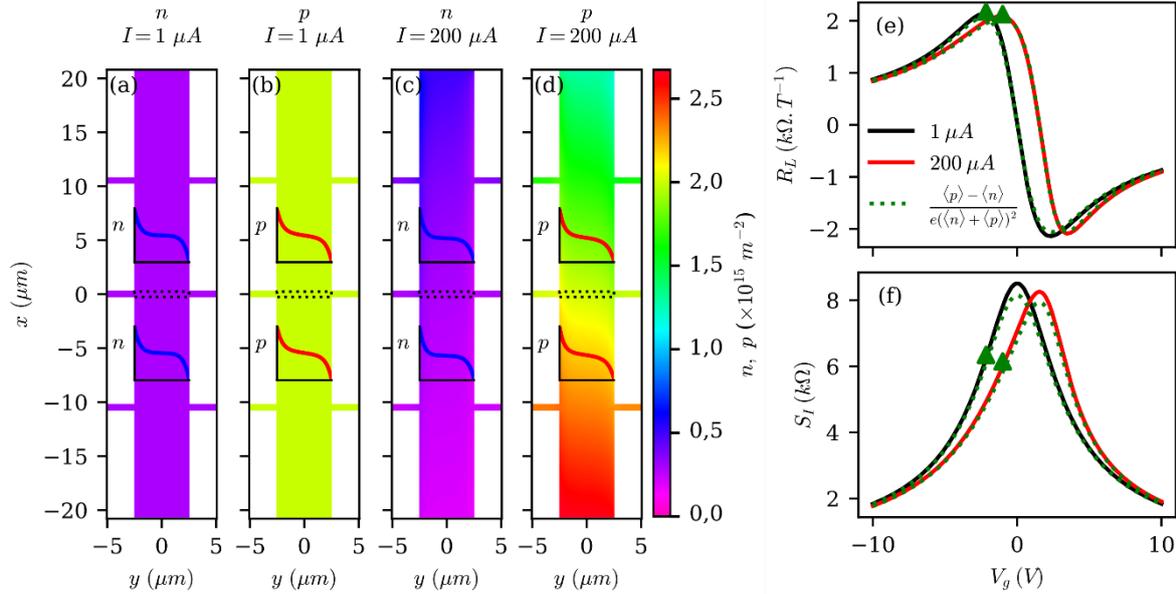


Figure 3.26 : Influence du courant dans une barre de Hall où $W = 5 \mu m$. (a-d) Cartographies de dopages. (a,b) Pour $I = 1 \mu A$. (c,d) pour $I = 200 \mu A$. (e,f) Respectivement courbes de sensibilité et de résistance longitudinale en fonction de la tension de grille. Les courbes vertes représentent les courbes caractéristiques suivant Eq 1.18 dans le cas où les dopages sont moyennés sur la zone active représentée en pointillés.

A faible courant, la Figure 3.26(a,b) montre que le dopage est globalement uniforme sur l'ensemble de la structure, en accord avec les observations du paragraphe 3.3.4.1. Cependant, les encarts de la Figure 3.26(a,b) mettent en avant une accumulation d'électrons et de trous sur l'un des bords de l'échantillon tandis que l'autre subit une déplétion.

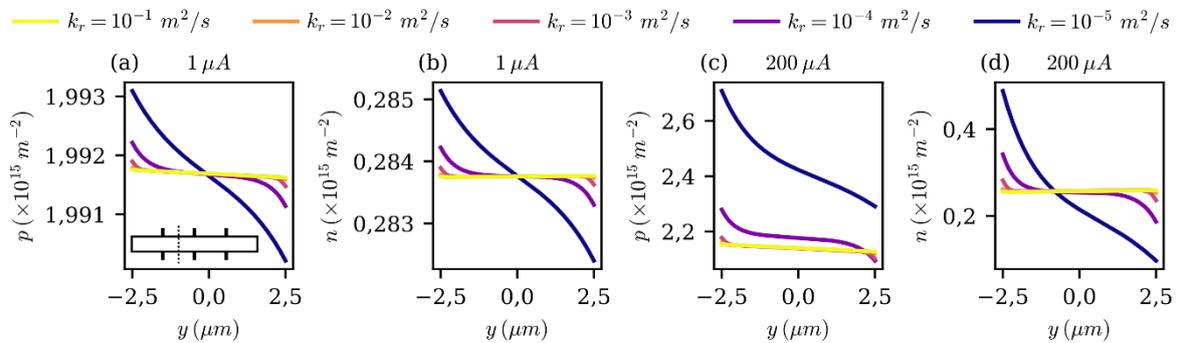


Figure 3.27 : Profils de dopage transverses au maximum de sensibilité pour différents courants de polarisation et différents temps de recombinaison modélisés par Eq 3.29 pour une barre où $W = 5 \mu m$. (a,b) Sous $1 \mu A$. (c-d) Sous $200 \mu A$.

Cette observation est typique de l'effet Hall, mais ce phénomène est favorisé par un temps de recombinaison long (Figure 3.27), comme le suggère l'analyse de ce profil au niveau du point de neutralité de charge (paragraphe 3.3.3.1). En effet, afin de mettre en évidence l'influence de ce paramètre et l'importance d'une modélisation considérant des quasi-niveaux de Fermi, nous avons fait varier le paramètre de recombinaison k_r . Les valeurs balayées sont comprises entre $k_r = 10^{-1} m^2.s^{-1}$, correspondant à un cas tendant vers le modèle à deux porteurs avec un temps de recombinaison très court, et $k_r = 10^{-5} m^2.s^{-1}$, correspondant à un temps de recombinaison plus long que ce que prévoit le théorie [161,162] (voir paragraphe 3.2.2.2a). Au maximum de la sensibilité, dans des conditions de faible courant, les variations de dopage selon une coupe transverse sont très faibles (de l'ordre de 1 pour 1000) et symétriques par rapport à

l'axe du dispositif (Figure 3.27(a,b)), si bien que pour ces conditions, l'influence de k_r n'est pas discernable sur S_I . En augmentant le courant cependant (Figure 3.26(c,d) et (Figure 3.27(c,d))), en plus de la modification du profil de dopage dans la longueur de l'échantillon, l'amplitude de ses variations dans la direction transverse devient non-négligeable. En fonction du paramètre de recombinaison k_r , il est même possible de remarquer une augmentation du dopage global. Dans le cas présenté en Figure 3.26(e,f) où $k_r = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, correspondant à la courbe violette Figure 3.27(c,d), une légère augmentation du dopage dans la zone active est observée, en accord avec une faible diminution de S_I et R_L sous fort courant. Mais dans un dispositif large où la longueur de diffusion de 616 nm est petite devant la taille de l'échantillon ($W = 5 \mu\text{m}$), la modulation du dopage dans la zone active sous forte polarisation reste relativement faible.

Si cependant pour une même longueur de diffusion, le dispositif est plus petit ($W = 1 \mu\text{m}$), le profil de dopage transverse s'en trouve davantage affecté. Au maximum de sensibilité, les cartographies de densités de porteurs sont représentées en Figure 3.28(a,d). Contrairement au cas précédent, les zones d'accumulation et de déplétion ne sont pas seulement localisées sur les bords du dispositif mais s'étalent sur l'ensemble du canal (Figure 3.29). De ce fait, lorsque le courant augmente, la modulation du dopage dans la zone active devient non-négligeable et un accroissement conséquent du nombre de porteurs moyen dans la zone active est observé. Cela conduit à une diminution significative de la sensibilité ainsi que de la résistance longitudinale dont les amplitudes sont estimées en pointillés verts par le modèle à deux porteurs (Eq 1.18) en prenant pour densité de trous et d'électrons les valeurs moyennées sur la zone active Figure 3.28(e-f).

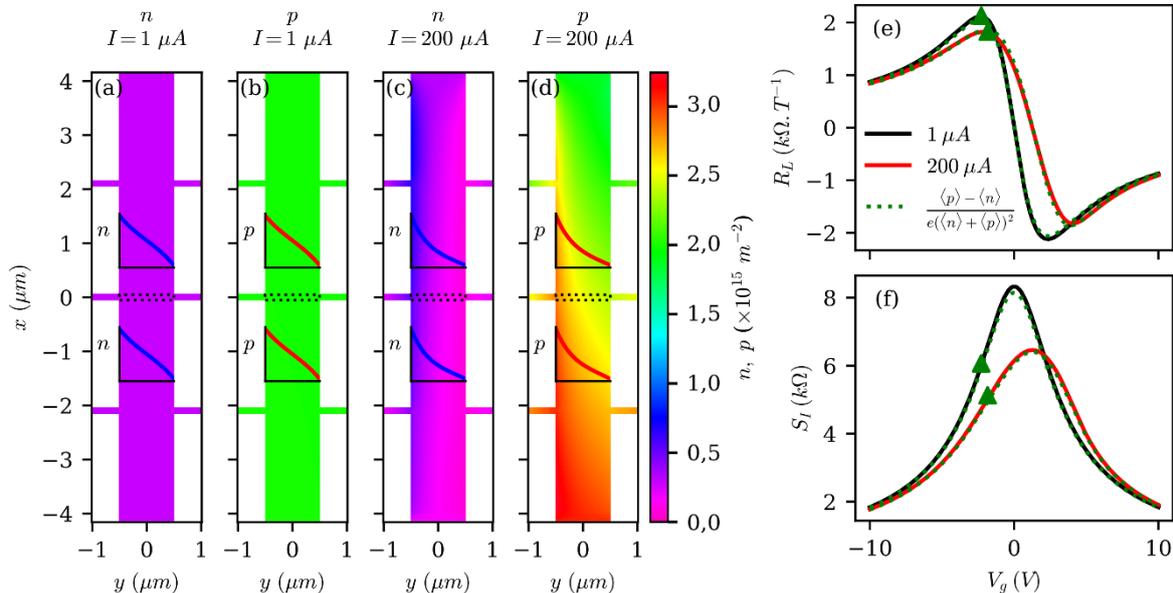


Figure 3.28 : Influence du courant dans une barre de Hall où $W = 1 \mu\text{m}$. (a-d) Cartographies de dopages. (a,b) Pour $I = 1 \mu\text{A}$. (c,d) pour $I = 200 \mu\text{A}$. (e,f) Respectivement courbes de sensibilité et de résistance longitudinale en fonction de la tension de grille. Les courbes vertes représentent les courbes caractéristiques suivant Eq 1.18 dans le cas où les dopages sont moyennés sur la zone active représentée en pointillés.

La Figure 3.29 met également en évidence cette augmentation du dopage moyen sous forte polarisation et ce, de façon d'autant plus marquée que le paramètre de recombinaison k_r est petit. Comme pour les effets magnétorésistifs, c'est le rapport L_{Dn}/W qui va déterminer la modulation du dopage et donc la réduction de la sensibilité sous forte polarisation.

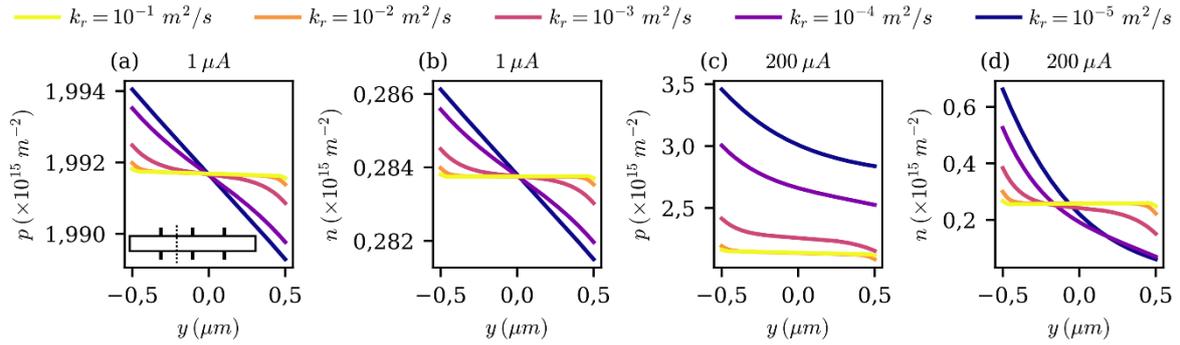


Figure 3.29 : Profils de dopage transverses au maximum de sensibilité pour différents courants de polarisation et différents temps de recombinaison modélisés par Eq 3.29 pour une barre où $W = 1 \mu\text{m}$. (a,b) Sous $1 \mu\text{A}$. (c,d) Sous $200 \mu\text{A}$.

D'après ces résultats numériques et l'équation Eq 3.47, on comprend que l'influence de la mobilité sur la modification de la sensibilité est complexe. En effet, l'étalement des zones d'accumulation et de déplétion augmente avec μ_{lp} tandis que leur amplitude a tendance également à augmenter même si un calcul exact est nécessaire pour estimer la valeur du champ électrique ξ_x . Il est toutefois certain que pour des dopages similaires, plus les porteurs seront mobiles dans le dispositif, plus la tension à appliquer et donc le champ électrique longitudinal sera faible. De même, une faible mobilité impliquant une forte tension de polarisation peut également être la source de dopage additionnel par effet de champ dans la direction longitudinale, pouvant nuire à la sensibilité.

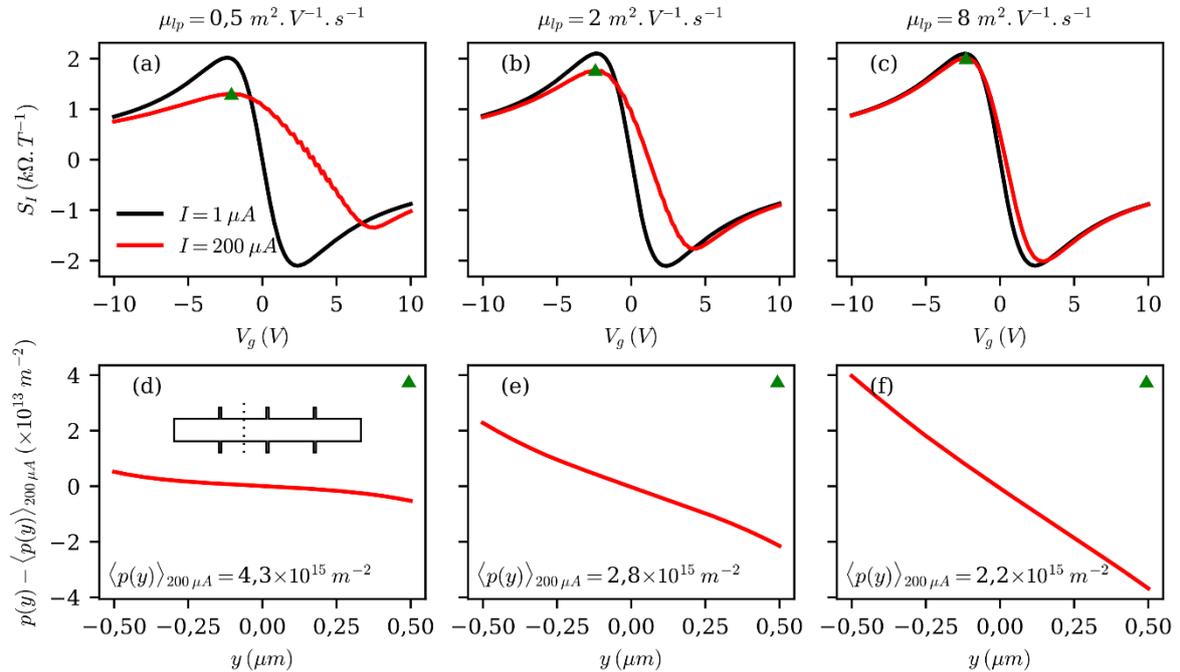


Figure 3.30 : Influence de la mobilité sur la modification de la sensibilité sous fort courant de polarisation.

Pour mettre en évidence laquelle de ces deux tendances va dicter le comportement de la sensibilité, nous avons réalisé des simulations dans une barre de Hall similaire aux précédentes avec une largeur de canal fixée à $W = 1 \mu\text{m}$. En accord avec les prédictions théoriques, la constante de recombinaison est fixée à $k_r = 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (paragraphe 3.2.2.2a) tandis qu'un

faible champ magnétique de 10 mT est appliqué pour rester dans un régime où $\mu B \ll 1$ même dans le cas où $\mu = 8 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour différentes valeurs de mobilité (0,5, 2 et $8 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), nous avons simulé la sensibilité normalisée en courant en fonction de la tension de grille (Figure 3.30(a-c)). Au maximum de sensibilité, nous avons extrait le profil de dopage selon l'axe y (Figure 3.30(d-f)). Il apparaît clairement que pour un même courant de polarisation élevé, la modification de S_I est d'autant plus faible que la mobilité est élevée. Cela signifie que dans les conditions simulées, la modulation du dopage dans la zone active est en premier lieu d'origine longitudinale. Les profils de dopage en trous dans la direction y , auxquels ont été soustraits le dopage moyen sous $200 \mu\text{A}$ montrent, conformément à l'équation Eq 3.47 que l'extension spatiale ainsi que l'amplitude des variations sont plus importantes lorsque la mobilité est grande malgré un $\langle p(y) \rangle_{200 \mu\text{A}}$ plus faible. Ainsi, l'augmentation de la mobilité de porteurs présente plusieurs avantages. D'une part, elle augmente la sensibilité normalisée en puissance tout en réduisant la densité spectrale de bruit (Eq 1.42, Eq 1.43). D'autre part, elle a pour effet de réduire les décalages en grille du CNP sous forte polarisation et permet également de limiter la diminution de la sensibilité normalisée en courant sous fort courant.

3.3.4.3 Comparaisons aux données

Grâce au traitement local du dopage dans le dispositif, le modèle avancé que nous proposons est donc en mesure de reproduire qualitativement les différents effets spécifiques à l'effet Hall dans le graphène. Dans ce dernier paragraphe, nous montrerons que cette modélisation peut également être quantitative en nous appuyant sur les exemples présentés en Figure 3.2. L'ensemble des paramètres utilisés pour les simulations sont explicités dans le Tableau 3.4.

			
$v_F (10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$	1,4	1,2	1,0
$\mu_{lp} (\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	5	1,5	0,7
$\rho_{cptot} (\Omega)$	0	0	1 000
$e_{ox} (\text{nm})$	300	280	105
$k_r (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	10^{-5}	3×10^{-4}	10^{-2}
$\Delta E_{F_{max}} (\text{meV})$	15	18	85
$r_{Lorentzienne} (\text{nm})$	60 – 100	60 – 100	50 – 80
$n_{Lorentzienne} (\times 10^{13})$	3	3	3

Tableau 3.4 : Paramètres utilisés pour reproduire les effets de l'augmentation du courant sur les trois dispositifs présentés en Figure 3.2.

a. Dispositif en graphène désordonné cru par CVD

A partir des courbes à faible courant, il devient possible d'estimer les différents paramètres caractérisant le capteur en graphène CVD mesuré à 200 K sous 1 T . Une fois des paramètres cohérents trouvés, l'augmentation du courant est simulée. De cette façon, nous avons été en mesure de reproduire quantitativement le comportement de ce type de dispositif sous forte polarisation. La Figure 3.31(a,b,d,e) montre en effet un bon accord entre les données simulées (Figure 3.31(a,b)) et celles mesurées expérimentalement (Figure 3.31(d,e)), en particulier pour la simulation du décalage du point de neutralité de charge représentée en pointillés sur la Figure 3.31(a,b) et extrait de la simulation Figure 3.31(d,e). Pour atteindre une telle correspondance, les paramètres de simulation utilisés sont résumés dans le Tableau 3.4. La présence de diffuseurs à courte et longue portée est cohérente avec le type de synthèse, les premiers étant

principalement induits par la présence de joints de grains ainsi que de petits agglomérats de carbone amorphe étant discernables au microscope optique Figure 3.31(c). L'important dopage résiduel de $2,27 \times 10^{15} m^{-2}$ est largement supérieur au dopage thermique ($0,72 \times 10^{15} m^{-2}$ à $200 K$ et même supérieur au dopage thermique à $300 K$). Cela met en évidence le caractère imparfait de la méthode de fabrication. Celle-ci nécessite en effet la mise en contact de polymères pouvant doper le graphène que ce soit au moment de réaliser les masques de lithographie, mais également lors du transfert du graphène depuis le cuivre vers le substrat en dioxyde de silicium (voir paragraphe 1.2.2.2). Cette étape de transfert peut également introduire des contraintes pouvant augmenter le dopage moyen. L'importante valeur du paramètre de recombinaison k_r trouvé implique un temps de recombinaison très court dans ce dispositif comparé aux estimations théoriques faites par Rana [161,162]. Cette observation peut être expliquée par l'important désordre existant dans ce dispositif, comme en témoigne la présence de la bande D et de la bande D' dans le spectre Raman (Figure 3.31(f)) ce qui va également de pair avec l'important dopage résiduel.

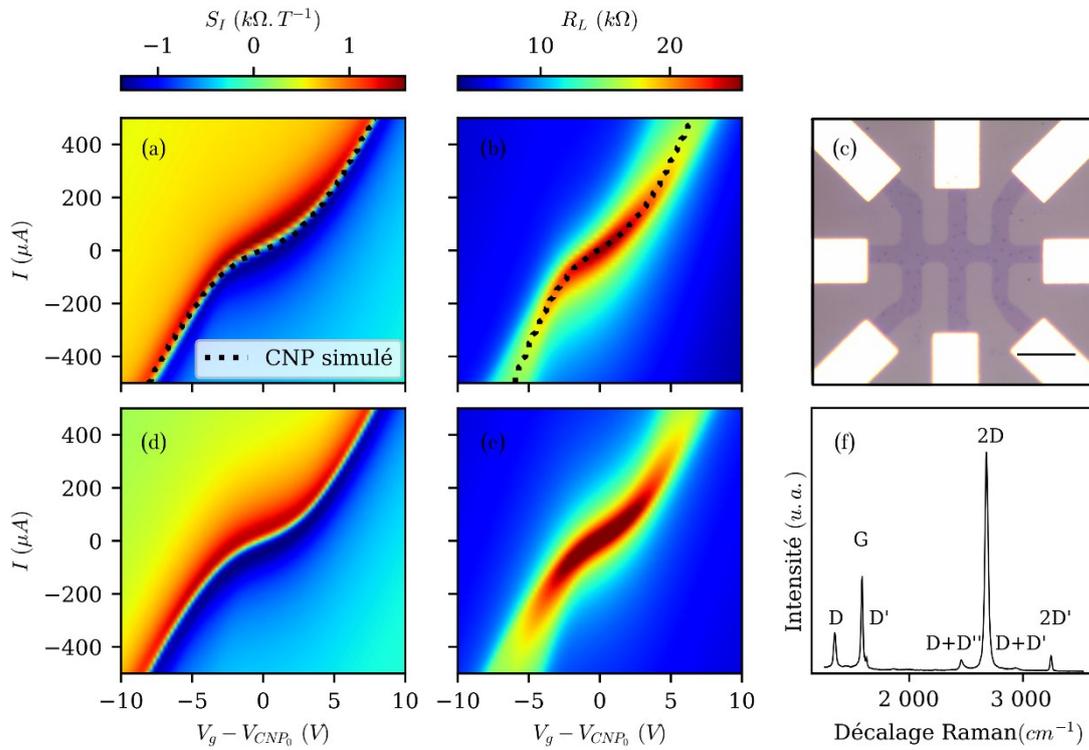


Figure 3.31 : Comparaison entre simulation et expérience sur le graphène cru par CVD. (a,b) Données expérimentales en fonction de la tension de grille et du courant de polarisation. (d,e) Données simulées. (c) Image du dispositif au microscope optique. La barre d'échelle mesure $20 \mu m$. (f) Spectre Raman annoté.

b. Dispositifs en graphène exfoliés, encapsulé ou non

Concernant les autres échantillons, la reproduction des caractéristiques nécessite l'introduction d'un dernier élément. En effet, en simulant les dispositifs avec des paramètres standards, sans augmenter le dopage via l'introduction de fluctuations du niveau de Fermi, la sensibilité maximale pouvant être atteinte est proche de $2 k\Omega.T^{-1}$. En effet, en se référant au modèle à deux porteurs, dans l'approximation des faibles champs magnétiques (Eq 1.116) son expression devient :

$$S_{I_{max}} = \frac{1}{2e(n_0 + p_0)} \quad \text{Eq 3.55}$$

Or à température ambiante et en prenant la valeur communément acceptée de vitesse de Fermi $v_F = 1,0 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$, le dopage minimal est de $1,61 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ (Eq 1.67 et Eq 1.68), menant effectivement à une sensibilité maximale de $1,94 \text{ k}\Omega.T^{-1}$ (Figure 3.32(a)). Or, des sensibilités bien supérieures ont été démontrées expérimentalement et ce à plusieurs reprises [13,14,17,19,129], incluant ces travaux avec les dispositifs issus de graphène exfolié (Figure 3.32(a)). L'une des pistes explorées est l'introduction du facteur de Hall [17,18] (voir paragraphe 3.2.2.1c), mais nos expériences réalisées sur des barres de Hall, permettent d'extraire les paramètres de transport μ_{lp} et ρ_{cptot} (Figure 3.32(b)). La quasi-linéarité de la conductance en fonction de la tension de grille met en évidence que ce sont les impuretés à longue portée qui dominent les diffusions électroniques. Or dans ce cas précis, la valeur maximale du facteur de Hall est $r_H = 1$ (voir Figure 3.9).

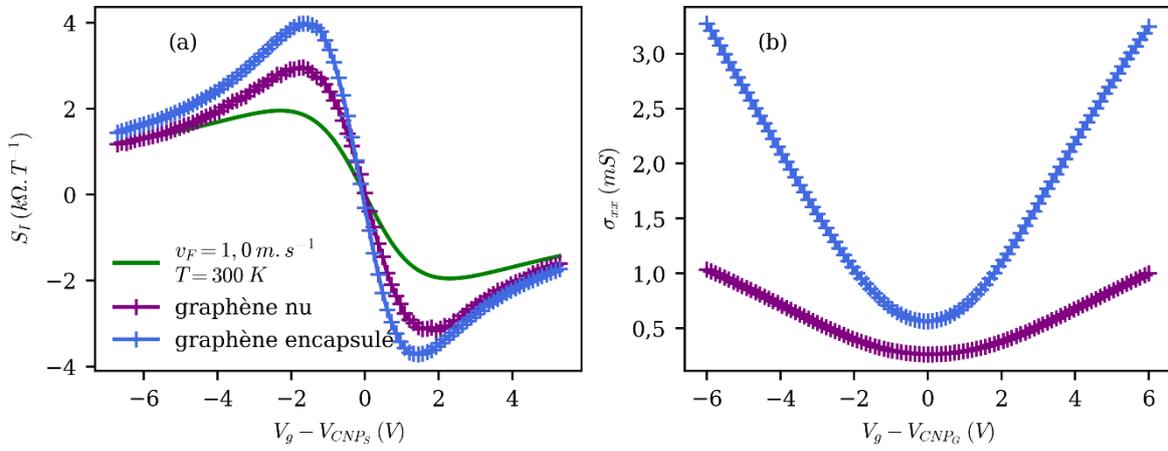


Figure 3.32 : Nécessité d'invoquer une vitesse de Fermi supérieure à $1,0 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$. (a) Mise en évidence du dépassement de la sensibilité limite pour les conditions standard, représentée en vert. (b) Caractéristiques longitudinales en fonction de la tension de grille, mettant en évidence un transport dominé par les impuretés chargées, générant de ce fait un facteur de Hall proche de l'unité.

Il est donc nécessaire de considérer une diminution du dopage thermique via une modification de la vitesse de Fermi des électrons dans le graphène. Comme évoqué aux paragraphes 1.2.1.3c et 1.2.1.3f une telle modification est due à un faible écrantage électrostatique de l'environnement. La valeur couramment utilisée de $v_F = 1,0 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ correspond à des études datant de 2009 effectuées sur du graphène déposé sur dioxyde de silicium [168,169]. Cependant des mesures plus récentes par spectroscopie térahertz sur ce même substrat mettent en évidences des vitesses allant jusqu'à $v_F = 1,2 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ à fort dopage [170]. Les modèles prédisent quant à eux des renormalisations encore supérieures à faible dopage [170]. Pour du graphène déposé sur du nitrure de bore, des mesures de la vitesse de Fermi via spectroscopie par photoémission résolue en angle (ARPES en anglais) montrent une renormalisation allant jusqu'à $v_F = 1,49 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ [63].

En prenant en considération cette renormalisation (voir les paramètres résumés en Tableau 3.4), il devient possible de reproduire les comportements observés à faible et fort courant dans des capteurs à base de graphène exfolié ou encapsulé. La Figure 3.33, correspondant au graphène nu déposé sur SiO_2 , montre une bonne correspondance entre les mesures (Figure

3.33(a,b)) et les simulations (Figure 3.33(c,d)). En effet, que ce soit sur les amplitudes ou les décalages en tensions de grille du point de neutralité, le modèle proposé présente des résultats très proches des mesures avec un jeu de paramètres très cohérent. Il est toutefois important de préciser que bien qu'il soit clair que la vitesse de Fermi est supérieure à $v_F = 1,0 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ pour permettre de reproduire l'amplitude de S_I , les mesures effectuées ne permettent pas de discerner l'influence du dopage thermique du dopage extrinsèque. Ainsi, il est tout à fait possible que la vitesse de Fermi dans l'échantillon soit supérieure à $v_F = 1,2 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ diminuant ainsi le dopage thermique, mais cela supposerait un dopage extrinsèque supérieur gouverné par $\Delta E_{F_{max}}$. Bien qu'à première vue des mesures effectuées à différentes températures permettraient de discerner l'influence des deux paramètres, il n'est pas évident que la densité de porteurs de charge extrinsèque n'évolue pas elle aussi avec la température donnant ainsi lieu à des cartographies de $\Delta E_{F_{max}}$ différentes. Il serait plus judicieux d'effectuer des mesures de la vitesse de Fermi par ARPES.

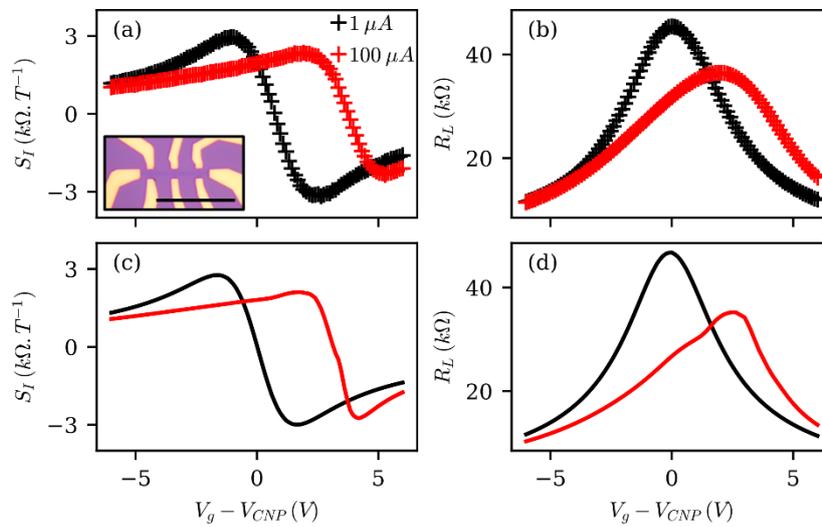


Figure 3.33 : Reproduction des données expérimentales acquises sous forte polarisation sur le dispositif en graphène exfolié et déposé directement sur dioxyde de silicium. (a,b) Données expérimentales. (c,d) Données simulées à l'aide des données récapitulées en Tableau 3.4.

La Figure 3.34 montre quant à elle une bonne correspondance entre les données expérimentales acquises à faible courant sur le capteur en graphène encapsulé dans du hBN et les simulations issues du modèle (voir les paramètres de la simulation Tableau 3.4). A fort courant, alors que les décalages des points de neutralité de charges ainsi que l'amplitude et la forme de S_I sont bien reproduits, l'amplitude de R_L simulée ne suit pas celle mesurée. En effet, les mesures montrent une plus faible diminution de la résistance longitudinale sous l'effet du courant que ce que suggère la simulation. Cette observation est partagée avec d'autres dispositifs encapsulés. Une hypothèse probable est que ces dispositifs à forte mobilité présentent des jonctions $p-n$ dues au désordre nécessitant plutôt un traitement en régime balistique. En effet, si la variation de conductivité varie fortement sur des distances inférieures au libre parcours moyen, le traitement en régime diffusif considéré lors de ces simulations sous-estime la résistance de ces régions [167]. Une meilleure connaissance de la forme et de l'amplitude des poches d'électrons et de trous permettrait de confirmer cette hypothèse. Si celle-ci est vérifiée, un traitement plus adapté des jonctions $p-n$ devra être considéré. D'autres hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette différence. Par exemple, les effets de moiré pouvant être observés dans ce type d'hétérostructures peuvent dans certains cas ouvrir un gap en énergie proche du point de neutralité de charge [171,172] augmentant par cette occasion la résistance.

Si ces hypothèses sont vérifiées, il est possible que les paramètres permettant de reproduire ces données soient modifiés. C'est notamment le cas du paramètre de recombinaison k_r dont la valeur trouvée mène à des temps de recombinaison τ_r plus longs que ce que prédisent les calculs théoriques de Rana [161,162]. Il est également à noter que les paramètres trouvés diffèrent de ceux utilisés pour reproduire les courbes de magnétorésistance au paragraphe 3.3.3.3. Cela est dû au fait que les paramètres utilisés en entrée de la simulation sont considérés comme étant des constantes, en particulier vis-à-vis du champ magnétique appliqué et du courant. Or une telle hypothèse n'est pas forcément vérifiée, en particulier pour ce qui est de la mobilité des porteurs et de la cartographie de décalage du niveau de Fermi.

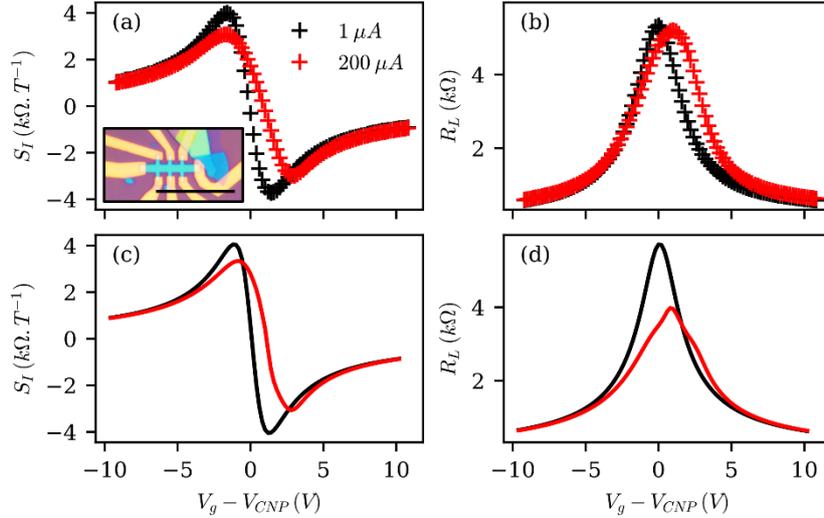


Figure 3.34 : Reproduction des données expérimentales acquises sous forte polarisation sur le dispositif en graphène encapsulé dans du nitrure de bore. (a,b) Données expérimentales. (c,d) Données simulées à l'aide des données récapitulées en Tableau 3.4.

Dans la communauté des capteurs à effet Hall en graphène, cette modification de la vitesse de Fermi n'avait jamais été considérée, bien que son rôle soit crucial pour expliquer l'amplitude des sensibilités atteintes, y compris dans le cadre du modèle à deux porteurs. La modification de ce paramètre peut de ce fait être mise à profit pour améliorer les performances des capteurs à effet Hall en graphène. Le choix du nitrure de bore comme matériau d'encapsulation peut d'ailleurs être questionné. Bien que son usage soit tout indiqué du fait de la grande qualité de son interface avec le graphène, celui-ci possède une constante diélectrique supérieure à celle du quartz ($4,22 > 1,80$) [63]. Or, l'usage de ce dernier permettrait de ce fait d'atteindre des vitesses de Fermi encore plus grandes et donc des sensibilités encore plus élevées à température ambiante. Au-delà du choix de l'environnement diélectrique du graphène, il est possible de modifier la vitesse de Fermi via l'introduction de contraintes dans le graphène. En effet, lorsque le graphène est contraint, la déformation de la maille donne lieu à une modification de la vitesse de Fermi dans la direction de la contrainte [64]. Cette deuxième voie de modification de la vitesse de Fermi peut être mise à profit, mais peut également être une source d'artefact lors de mesures sur substrat flexible [173].

3.4 Conclusion intermédiaire

Face aux limites du modèle à deux porteurs particulièrement observables à fort courant de polarisation ou à fort champ magnétique, nous avons développé un modèle plus complet, basé sur le formalisme de Boltzmann où les électrons et les trous sont traités avec des potentiels

Chapitre 3 Modélisation des effets galvanomagnétiques dans le graphène

électrochimiques différents. Grâce à la méthode des éléments finis, le dopage est évalué localement en fonction des conditions de polarisation tandis que la densité résiduelle de charge due à d'éventuels contaminants ou déformations est simulée via l'introduction de désordre. Cette modélisation permet de reproduire pour la première fois qualitativement et quantitativement la magnéto-résistance au niveau du point de neutralité de charge, la linéarité de l'effet Hall sous fort champ magnétique ainsi que les effets observés sous forte polarisation. Parmi les points clés de compréhension que permet ce modèle, se trouvent en premier lieu les effets de taille liés à l'apparition sous champ magnétique de zones hors équilibres où les densités des deux types de porteurs augmentent ou au contraire diminuent. L'étalement de ces zones en comparaison de la taille du dispositif permet d'expliquer la diminution de la sensibilité sous forte polarisation ainsi que certains effets magnéto-résistifs apparaissant sous forts champs. Un autre point clé mis en avant par ce modèle est la nécessité de considérer une renormalisation de la vitesse de Fermi, dépendant de l'environnement diélectrique du graphène. Cette observation met en avant l'importance du choix du substrat, notamment ceux avec une faible constante diélectrique, afin de maximiser les performances des capteurs. Un autre point clé de compréhension des effets galvanomagnétiques est la présence de désordre. Ce dernier point, modélisé de façon originale via l'introduction de fluctuations sur le décalage du niveau de Fermi, permet de reproduire un dopage d'origine non-thermique, et contribue à la modélisation des effets sous forts champs magnétiques. Cependant, afin de permettre une modélisation plus fine des effets magnéto-résistifs, de mieux traiter les jonctions $p-n$ dans les dispositifs très mobiles mais également de distinguer clairement le dopage thermique du dopage extrinsèque, une meilleure connaissance de ce désordre est souhaitée. Des études par spectroscopie de photocourant en champ proche des poches électrons-trous [165] dans le graphène effectuées lorsque celui-ci est déposé sur différents substrats pourraient permettre d'affiner notre modèle de génération de désordre. De même, des mesures directes de la vitesse de Fermi dans nos dispositifs par ARPES permettraient de distinguer sans ambiguïté le dopage d'origine thermique de celui d'origine extrinsèque. Enfin, il pourrait être intéressant d'appliquer notre modèle au cas de structures submicrométriques pour lesquelles sous champ, l'intégralité du dispositif est hors équilibre.

Chapitre 4 Magnétométrie sous champs non-uniformes

L'objectif de ce dernier chapitre de thèse est de simuler l'utilisation de dispositifs en graphène pour caractériser des champs magnétiques non-uniformes. En effet, de par leur facilité d'utilisation, leur caractère non-invasif, ainsi que leur capacité à maintenir de bonnes performances même à des tailles sub-micrométriques, les éléments de Hall en graphène offrent un important potentiel dans ce domaine et ouvrent la voie à de nombreuses applications. L'une d'entre elles est à visée fondamentale et est motivée par l'étude des propriétés magnétiques de nano-objets, notamment pour déterminer leur anisotropie, leur aimantation rémanente, les mécanismes de retournement de l'aimantation ou identifier les processus de nucléation de domaines magnétiques. De telles études ont déjà été réalisées, notamment par Wernsdorfer à l'aide d'un dispositif SQUID [52], par Geim sur des nano objets supraconducteurs [43,174] ou ferromagnétiques [6,175] à l'aide de capteurs à effet Hall épitaxiés [6,43,175] ou bien encore par Kim sur des matériaux de van der Waals magnétiques à l'aide d'un capteur à effet Hall en graphène [55]. Cette dernière étude a permis de sonder les propriétés magnétiques des couches bidimensionnelles en fonction de la température, mais également du nombre de feuillets dans l'empilement. Un autre type de caractérisation nécessitant une fine compréhension de l'effet d'un champ magnétique non uniforme sur un capteur est la réalisation de microscopes à sonde de Hall [7,40,50]. Pour cette application, l'une des façons d'éluder cette question consiste à diminuer la taille du capteur afin que celui-ci soit plus petit que les inhomogénéités. Cependant, lorsque la diminution en taille dégrade trop les performances des capteurs, il devient nécessaire d'étudier leur fonctionnement sous champ inhomogène. Un dernier exemple d'utilisation de magnétomètres sous champs non uniformes est la réalisation de biocapteurs, où l'objectif est de détecter la présence d'une microbille magnétique fonctionnalisée pour s'accrocher au capteur en présence de l'analyte (voir paragraphe 1.1.2.4). Cependant, parmi les applications potentielles encore non testées, il est possible de citer la détection basses fréquences de la propagation d'ondes de spin dans des cristaux magnoniques. L'utilisation de capteurs en graphène pourrait lever le verrou technologique lié à leur détection à l'échelle nanométrique et ainsi ouvrir la voie vers la fabrication de nouveaux dispositifs nanométriques exploitant leur propagation. Dans un premier temps, les modèles utilisés seront présentés, puis, dans un second temps, une optimisation des conditions de mesure en fonction des applications visées (détection ou caractérisation) sera recherchée avant de simuler leur utilisation.

4.1 Modèles

Dans ce chapitre, deux principaux modèles seront utilisés, permettant de simuler des dispositifs à effet Hall opérant dans deux régimes distincts. Tout d'abord, le régime diffusif, dont le paramètre clé est τ , le temps de relaxation. Il s'agit du temps moyen qui sépare deux collisions. En termes de distances, cela s'exprime comme $l_e = v\tau$ avec v la vitesse des porteurs considérés. Dans le graphène, cette vitesse est indépendante de l'énergie et est notée v_F (paragraphe 1.2.1.3c). Cependant, expérimentalement, ce n'est pas le temps de relaxation qui est sondé, mais la mobilité des porteurs $\mu(E)$ dont l'expression à $0 K$ propre au graphène est donnée par l'équation Eq 3.11. Conformément à l'équation Eq 3.35, le libre parcours moyen dans le graphène est donné par les expressions suivantes :

$$l_{e_n} = \frac{\mu(E_F)\hbar}{e} \sqrt{\frac{4\pi n}{g_s g_v}} \qquad l_{e_p} = \frac{\mu(E_F)\hbar}{e} \sqrt{\frac{4\pi p}{g_s g_v}} \qquad \text{Eq 4.1}$$

Or dans le graphène, d'importantes mobilités ont été mesurées allant jusqu'à $18 \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante et dépassant $180 \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ à basses températures ce qui est un record absolu [12]. Avec de telles mobilités, il est possible d'atteindre des libres parcours moyens pour un dopage de $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ de l'ordre de 940 nm . Un tel régime a d'ailleurs été démontré pour ce dopage sur environ $1 \mu\text{m}$ à température ambiante [36]. En fonction de la taille du dispositif, la description diffusivo proposée par Boltzmann n'est plus valide, étant basée sur des statistiques supposant un grand nombre de collisions. Dans de telles conditions, il est préférable de traiter le problème au travers du régime balistique dont les concepts ont été présentés au paragraphe 1.1.1.3a. Dans ce régime, la mobilité n'est plus un paramètre pertinent pour le dispositif mais il est tout de même possible d'extraire cette donnée sur un dispositif plus grand que le libre parcours moyen où le traitement diffusif redevient valide.

4.1.1 Régime diffusif

Dans le cas d'un graphène dont les dimensions sont supérieures au libre parcours moyen des porteurs de charges, le traitement du transport au travers du régime diffusif est adapté. Le fonctionnement de tels capteurs a déjà été étudié théoriquement dans le cadre de profils de champs magnétiques non-uniformes [176], avec un modèle générique adapté aux matériaux standards, possédant un dopage uniforme. Cependant, comme présenté au chapitre précédent, nous avons développé un modèle avancé relativement complet pouvant être adapté pour tenir compte du caractère inhomogène du champ. Ainsi, en tous points, le système d'équation Eq 3.39 sera résolu en considérant dans l'expression du courant (Eq 3.9) le champ magnétique local.

4.1.2 Régime balistique

L'effet Hall en régime balistique est souvent traité suivant le formalisme de Landauer-Büttiker via le modèle de Beenakker évoqué au paragraphe 1.1.1.3. Dans ce modèle, les coefficients de transmission $t_{ij} = T_{ij}/M_j$ utilisés dans l'équation Eq 1.26 sont déterminés en évaluant la proportion de porteurs absorbés dans le contact i alors que ceux-ci ont été émis par le contact j . Ce ratio est estimé en calculant les trajectoires classiques de nombreuses particules chargées partant du contact j et possédant une vitesse et une position initiale aléatoires. Ainsi, par simulation Monte Carlo, les différents t_{ij} sont évalués avec une précision d'autant plus grande que le nombre de charges envoyées est important et donc que l'échantillonnage des trajectoires est représentatif. Usuellement, ces simulations sont réalisées à basse température [6,43,175] si bien qu'une seule norme de vecteur d'onde est à considérer. Dans le cas du graphène cependant, il est possible de considérer une conduction balistique même à température ambiante. Or pour ces conditions, il devient important de considérer des porteurs aux vecteurs d'onde différents, menant de ce fait à des trajectoires ainsi qu'à un nombre de mode différents. Nous avons donc développé un code adaptant le modèle de Beenakker au cas du graphène sous champ inhomogène. Dans la suite, seront explicitées les étapes permettant de déterminer les trajectoires et à terme d'estimer les coefficients de transmissions t_{ij} pour en déduire l'amplitude des signaux mesurables.

4.1.2.1 Évaluation des trajectoires

En régime balistique, comme l'a montré Beenakker, ce sont les trajectoires des porteurs de charges qui dictent la conduction et permettent de calculer les coefficients de transmission. Dans le cadre de ces travaux, la méthode de détermination des trajectoires passe par plusieurs étapes.

a. Trajectoires dans le dispositif

Dans un dispositif balistique en graphène, hormis sur les bords du conducteur, les trajectoires des électrons sont régies par la force de Lorentz. Les coefficients de transmission généralisés $T_{ij}(E, \vec{B}, \vec{\xi})$ dépendent de l'énergie E , du champ magnétique \vec{B} et du champ électrique $\vec{\xi}$. Or, dans la suite, l'approximation du régime linéaire sera considérée si bien que seule la composante magnétique de la force de Lorentz sera considérée :

$$\vec{F}_M = -e\vec{v} \wedge \vec{B} \quad \text{Eq 4.2}$$

La projection du vecteur d'onde de la particule selon l'axe i à l'instant t est déterminée en fonction de sa valeur initiale d'indice 0 par l'équation suivante [158] :

$$k_i(t) = k_{i0} + \int_0^t \dot{k}_i(t') dt' = k_{i0} + \int_0^t \frac{1}{\hbar} F_{Mi}(t') dt' \quad \text{Eq 4.3}$$

Le mouvement étant confiné dans le plan du graphène noté (x, y) , seules les forces dans le plan doivent être considérées. De ce fait, seule la composante du champ magnétique normale à ce plan sera prise en compte. A partir de cette équation différentielle couplant les composantes selon les deux axes du plan, il est possible d'évaluer les valeurs de la vitesse $\vec{v} = \eta \vec{k} v_F / \|\vec{k}\|$ à l'instant t via les équations :

$$\begin{cases} v_x(t) = v_F \cos\left(\theta_0 + \eta \frac{eBv_F}{\hbar \|\vec{k}\|} t\right) \\ v_y(t) = v_F \sin\left(\theta_0 + \eta \frac{eBv_F}{\hbar \|\vec{k}\|} t\right) \end{cases} \quad \text{Eq 4.4}$$

Avec $\theta_0 = \arctan(v_y(t=0)/v_x(t=0))$. Comme précédemment (Chapitre 3), η en tant que scalaire vaut +1 dans le cas des électrons, et -1 dans le cas des trous. De même que la vitesse, la position des porteurs peut être évaluée à l'instant t en fonction de leur position à l'instant $t=0$ via l'expression :

$$\begin{cases} x(t) = x_0 - \eta \frac{\hbar \|\vec{k}\|}{eB} \sin(\theta_0) + \eta \frac{\hbar \|\vec{k}\|}{eB} \sin\left(\theta_0 + \eta \frac{eBv_F}{\hbar \|\vec{k}\|} t\right) \\ y(t) = y_0 + \eta \frac{\hbar \|\vec{k}\|}{eB} \cos(\theta_0) - \eta \frac{\hbar \|\vec{k}\|}{eB} \cos\left(\theta_0 + \eta \frac{eBv_F}{\hbar \|\vec{k}\|} t\right) \end{cases} \quad \text{Eq 4.5}$$

Ces expressions sont tout à fait similaires à celles pouvant être développées pour des matériaux à bandes paraboliques, à l'exception de la pulsation cyclotron prenant la valeur eB/m^* dans le cas d'électrons peuplant une bande de conduction de masse effective m^* [8]. Par analogie avec ce cas, la masse effective cyclotron dans le graphène peut être définie comme $v_F/(\hbar\|\vec{k}\|)$. La pulsation cyclotron dépend donc dans ce cas de la norme du vecteur d'onde et donc du dopage. C'est à partir des équations Eq 4.4 et Eq 4.5 que les trajectoires des porteurs de charges sont évaluées. En avançant pas à pas, les positions ainsi que les vitesses des porteurs seront calculées en prenant pour chaque point la valeur locale du champ magnétique.

b. Réflexions sur les bords

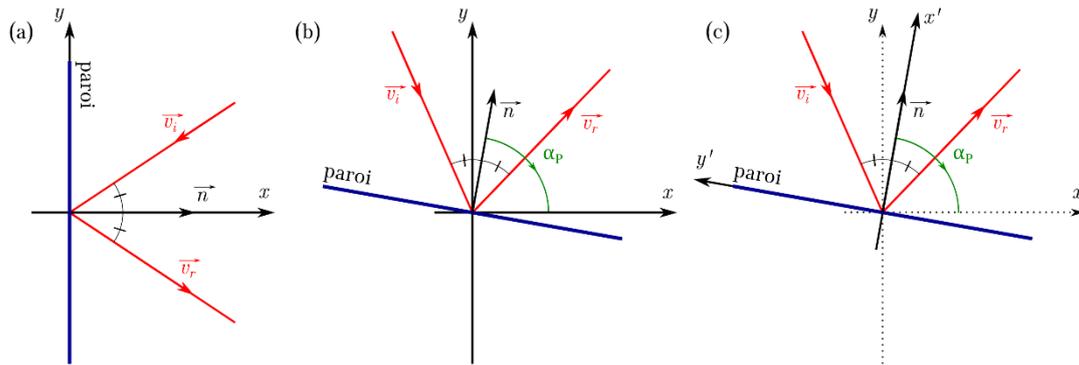


Figure 4.1 : Schémas de réflexions sur les bords de l'échantillon. (a) Cas simple où la normale est selon l'axe x . (b) Cas quelconque. (c) Transformation du repère d'un cas quelconque vers un cas simple.

En se basant sur le modèle proposé par Beenakker et van Houten, les collisions sur les bords sont considérées comme spéculaires, à l'image de ce qui est observé classiquement sur un billard. Ainsi, lors d'une réflexion sur une paroi de normale \vec{n} possédant un angle α_p avec l'axe \vec{e}_x , le vecteur vitesse avant réflexion \vec{v}_i subit la transformation suivante :

$$\vec{v}_r = \begin{pmatrix} \cos(\alpha_p) & \sin(\alpha_p) \\ -\sin(\alpha_p) & \cos(\alpha_p) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\alpha_p) & -\sin(\alpha_p) \\ \sin(\alpha_p) & \cos(\alpha_p) \end{pmatrix} \vec{v}_i \quad \text{Eq 4.6}$$

Où les matrices de rotations permettent de transformer les coordonnées initiales vers un repère où la normale à la paroi est colinéaire à la première composante de la nouvelle base (Figure 4.1). Là, la réflexion spéculaire est aisément calculable en changeant le signe de la composante de la vitesse colinéaire à la normale. Un nouveau changement de base permet de retrouver le repère initial. De façon plus condensée, le vecteur vitesse après réflexion s'écrit :

$$\begin{pmatrix} v_{rx} \\ v_{ry} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -v_{ix} \cos 2(\alpha_p) + v_{iy} \sin 2(\alpha_p) \\ v_{ix} \sin 2(\alpha_p) + v_{iy} \cos 2(\alpha_p) \end{pmatrix} \quad \text{Eq 4.7}$$

4.1.2.2 Injection des électrons dans le dispositif

Conformément au modèle de type Monte-Carlo décrit par Beenakker, le processus aléatoire intervient au niveau des contacts métalliques. Là, l'injection des électrons vers le dispositif balistique suit des règles particulières. Tout d'abord au niveau de la position initiale, en considérant que l'injection est réalisée sans champ magnétique, en tous les points de la frontière

entre le contact métallique et le conducteur balistique, la fonction de Fermi-Dirac est identique. De ce fait, pour un contact de largeur W , la densité de probabilité d'injection à une certaine position r sur le contact $P(r)$ est uniforme et vaut donc :

$$P(r) = \begin{cases} 1/W & \text{si } r \text{ appartient au contact} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{Eq 4.8}$$

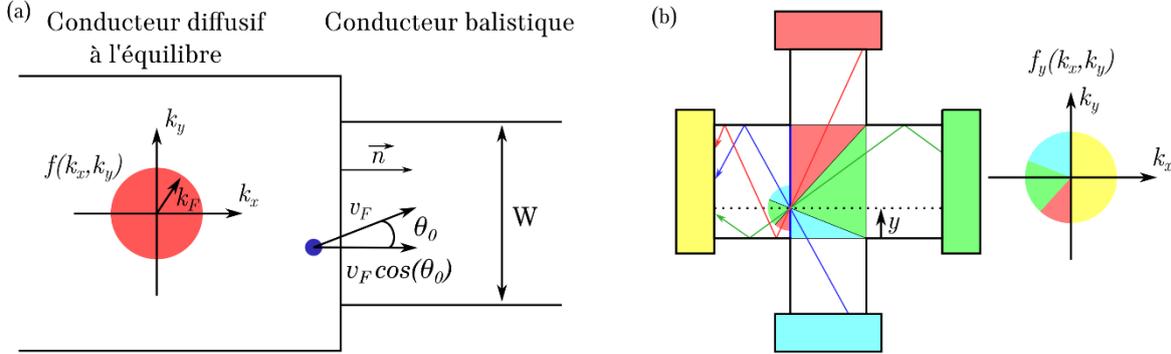


Figure 4.2 : (a) Schéma représentatif de l'injection des porteurs depuis le contact en régime diffusif vers le conducteur balistique. (b) Schéma illustrant le calcul du courant dans un dispositif balistique via le formalisme de Boltzmann en l'absence de champ magnétique.

Pour ce qui est du vecteur d'onde initial, sa norme est déterminée par l'énergie considérée tandis que son angle initial θ_0 est déterminé par un processus aléatoire. Ainsi, conformément à la Figure 4.2, considérons un réservoir métallique où le taux de collision est tel que sa distribution en vitesse est isotrope et a pour norme v_F . Considérons également un conducteur balistique bidimensionnel de largeur W et de normale \vec{n} en contact avec ce métal. Le nombre de particules δN caractérisées par un angle θ_0 par rapport à la normale \vec{n} , s'échappant du métal par le contact durant un laps de temps dt s'écrit :

$$\delta N(\theta_0) = n v_F W \cos(\theta_0) dt \quad \text{Eq 4.9}$$

Avec n la densité d'électrons dans le réservoir. En définissant la probabilité qu'un électron entre dans le conducteur balistique avec un angle θ_0 comme :

$$P(\theta_0) = \frac{\delta N(\theta_0)}{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \delta N(\theta_0) d\theta_0} = \frac{1}{2} \cos(\theta_0) \quad \text{Eq 4.10}$$

La distribution angulaire initiale proposée par Beenakker est retrouvée. C'est donc cette distribution angulaire qui sera prise lors des simulations.

Par ailleurs, le nombre de modes dans chaque contact est donné par l'équation Eq 1.21. Cependant, bien que cette quantité soit fondamentalement discrète, la méthode de calcul des coefficients de transmission proposée par Beenakker requiert que ce nombre soit continu (dans la mesure où W l'est également). Il est en effet nécessaire de satisfaire la relation $G_{ij}(B) = G_{ji}(-B)$, toujours observée dans les conducteurs en régime linéaire [30]. En particulier dans le cas sans champ magnétique solvable analytiquement [26], il est possible de montrer que $G_{ij}(B=0) = G_{ji}(B=0)$ seulement si le nombre de modes M est continu. Cette dernière

observation peut se justifier par le caractère semi-classique du calcul. De façon analogue, les coefficients de transmission généralisés peuvent être dérivés en l'absence de champ magnétique par une approche semi-classique de type Boltzmann [26]. En effet, en l'absence de collision et en appliquant le théorème de Liouville [158], il apparaît que pour calculer le courant dans la structure, il suffit de suivre les trajectoires pour déterminer la forme de la fonction de distribution entrant dans un contact. Par exemple la Figure 4.2(b) montre la distribution des particules entrant dans le contact de gauche (contact jaune) en un point y . Comme représenté sur la Figure 4.2(b), cette distribution dépend de la distribution des particules provenant des contacts de droite (vert), du haut (rouge) et du bas (bleu), leurs proportions variant en fonction de la position y . Ainsi, en déterminant en chaque point y la fonction de distribution de particules à partir des fonctions de distribution des autres contacts, il devient possible de calculer par simples considérations géométriques le courant net entrant en fonction des potentiels appliqués sur les autres contacts. Dans cette modélisation, le caractère discret du nombre de modes n'intervient pas.

4.1.2.3 Prise en compte de la température

Contrairement aux précédentes utilisations de ce modèle considérant un régime balistique à une température proche de 0 K , une conduction balistique à des températures supérieures, voire à température ambiante est possible dans le graphène. Afin de tenir compte de cela, l'ouvrage de Supriyo Datta propose une description dont seront présentées ici les principales étapes [30]. Tout d'abord, l'expression du courant sortant d'un contact métallique Eq 1.24 doit être modifiée. En considérant des transferts conservant l'énergie, le courant net sortant du contact j et porté par des électrons d'énergie E s'écrit :

$$i_j(E) = \frac{e g_s g_v}{h} \left[\sum_{i \neq j} f_{0i}(E) T_{j \leftarrow i}(E) - \sum_{i \neq j} f_{0j}(E) T_{i \leftarrow j}(E) \right] \quad \text{Eq 4.11}$$

Avec $T_{i \leftarrow j}(E)$, le coefficient de transmission global, dépendant de l'énergie à la fois au travers du nombre de modes, mais également au niveau des trajectoires. Dans le graphène, la dégénérescence de bande g_b a été remplacée par la dégénérescence de vallée g_v . Puisque les trajectoires préservent l'énergie, il devient possible d'utiliser la relation $\sum_{i \neq j} T_{j \leftarrow i}(E) = \sum_{i \neq j} T_{i \leftarrow j}(E)$ satisfaisant un courant nul en cas d'égalité des potentiels sur tous les contacts. Ainsi, il devient possible d'écrire :

$$i_j(E) = \frac{e g_s g_v}{h} \sum_{i \neq j} T_{j \leftarrow i}(E) [f_{0i}(E) - f_{0j}(E)] \quad \text{Eq 4.12}$$

Enfin, en se plaçant dans le régime linéaire des petites excitations où $E + eV_i \approx E$ comme précisé dans le paragraphe 4.1.2.1a, il devient possible de réaliser un développement limité de la fonction de Fermi-Dirac de telle sorte que le courant porté par les porteurs d'énergie E s'écrive :

$$i_j(E) \cong -\frac{e^2 g_s g_v}{h} \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \sum_{i \neq j} T_{j \leftarrow i}(E) [V_j - V_i] \quad \text{Eq 4.13}$$

Finalement, la relation entre les tensions des contacts et les courants totaux traversant ceux-ci s'écrit en fonction du coefficient de transmission à une certaine énergie comme :

$$I_j = -\frac{e^2 g_s g_v}{h} \int_{E=0}^{E=+\infty} \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \sum_{i \neq j} T_{j \leftarrow i}(E) [V_j - V_i] dE \quad \text{Eq 4.14}$$

En pratique, pour une certaine énergie E , les coefficients de transmission généralisés $T_{j \leftarrow i}(E)$ sont évalués numériquement en simulant une grande quantité de trajectoires électroniques (typiquement 10^5) en provenance du contact i . Ce processus doit être réalisé pour tous les contacts de la structure (généralement au nombre de 4) et, afin d'estimer l'erreur statistique associée, ce procédé est répété 10 fois. Avec cette façon de procéder, l'écart type sur les données présentées est inférieur à 3Ω et diminue en augmentant la taille des dispositifs. Cependant, l'intégrale de l'équation Eq 4.14 doit être discrétisée et à ce titre, afin de trouver un compromis entre vitesse de calcul et précision, nous avons essayé plusieurs degrés de précision.

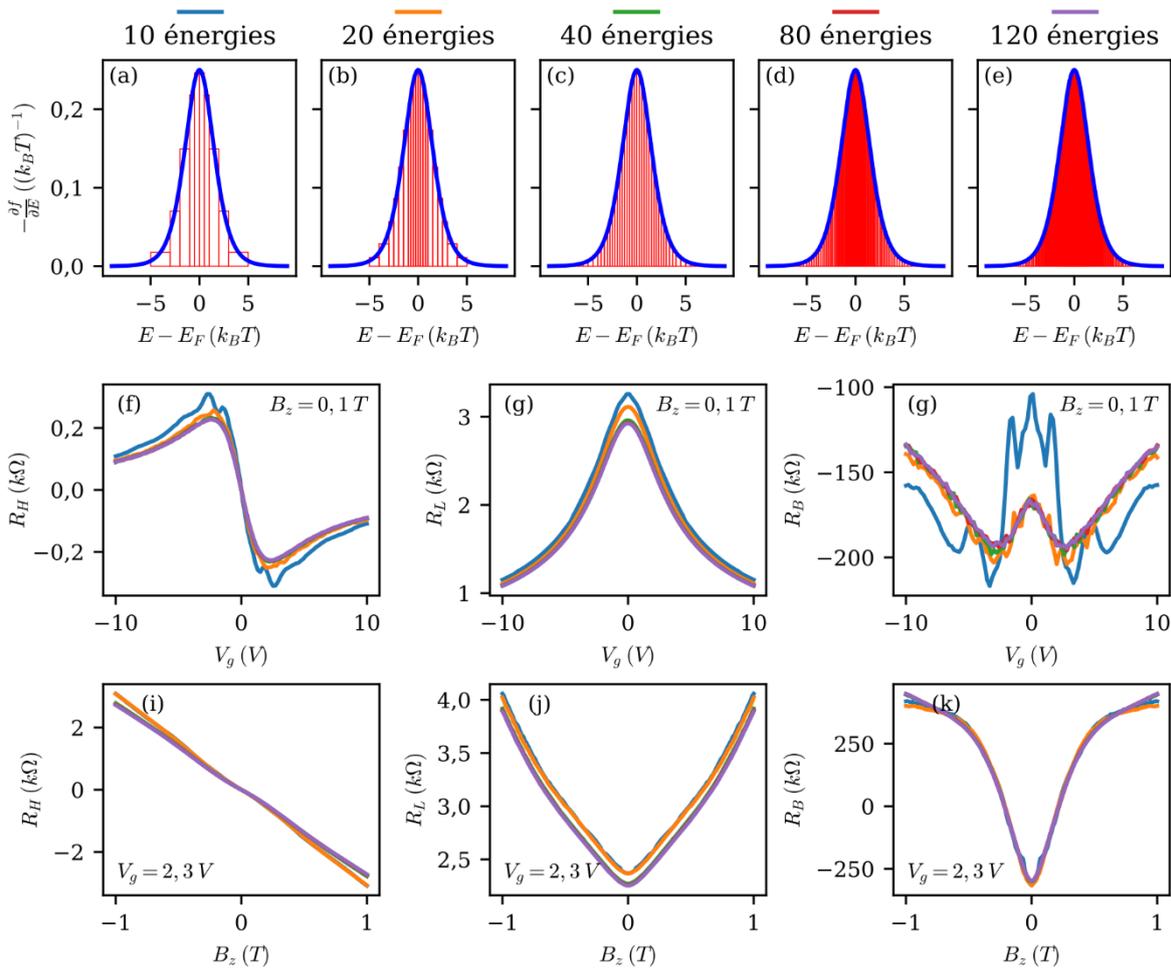


Figure 4.3 : Influence de la discrétisation en énergie de l'intégrale Eq 4.14 sur les résistances caractéristiques sous champ magnétique uniforme. (a-e) Exemples de discrétisation en énergie de la fonction $-\partial f_0(E)/\partial E$. (f-g) Influence de la discrétisation sur les résistances caractéristiques en fonction de la tension de grille. (i-k) Influence de la discrétisation sur les résistances caractéristiques en fonction de du champ magnétique appliqué de façon uniforme.

Chapitre 4 Magnétométrie sous champ non-uniformes

La fonction $\partial f_0(E)/\partial E$, qui représente la contribution effective des porteurs à la conduction électrique permet de restreindre le domaine des énergies à considérer. Afin d'adapter au mieux la segmentation à la forme de cette fonction, un découpage irrégulier a été choisi de façon à ce que chaque groupe d'électrons ait approximativement le même poids. Dans la Figure 4.3, plusieurs discrétisations de la dérivée par rapport à l'énergie de la statistique de Fermi-Dirac sont proposées ainsi que les résistances associées sous champ uniforme dans une croix simple en graphène, typique de celles pouvant être réalisées. La largeur de canal mesure 200 nm , le rayon de courbure au niveau de la zone centrale est de 50 nm et l'épaisseur d'oxyde est fixée à 285 nm . Les courbes Figure 4.3(f-h) représentent l'évolution des résistances en fonction de la tension de grille pour un champ magnétique fixé à $0,1\text{ T}$, tandis que les courbes Figure 4.3(i-k) représentent l'évolution de ces mêmes résistances en fonction du champ magnétique appliqué pour une tension de grille de $2,3\text{ V}$. Il apparaît clairement que pour les deux analyses, indépendamment de la résistance considérée, dès lors que la discrétisation atteint les 40 énergies, les courbes simulées sont confondues. Ce sera donc cette dernière segmentation qui sera choisie et qui sera utilisée par la suite. Ainsi, pour un champ magnétique et une tension de grille fixée, ce sont $10 \times 10^5 \times 4 \times 40 = 1,6 \times 10^8$ trajectoires électroniques qui doivent être calculées pour estimer les résistances caractéristiques. En termes de temps de calcul, l'évaluation de ces trajectoires est longue. Pour un paquet d'électron représentant une des 40 énergies, l'évaluation des 4×10^6 trajectoires dure une dizaine de minutes sur un ordinateur standard. Le calcul complet dure donc 40 fois plus de temps mais peut être parallélisé sur plusieurs machines ou sur un même ordinateur si ses performances le permettent. Ces longs temps de calcul représentent une réelle limite dans les analyses qui suivront.

4.2 Etude sur un dipôle magnétique

Le fonctionnement des capteurs à effet Hall sous champ inhomogène a été étudié par quelques groupes par le passé. Nous pouvons notamment citer les travaux de Peeters [54] qui a simulé des cas particuliers de champs magnétiques non uniformes, lui permettant de montrer que la résistance de Hall d'un capteur balistique était directement proportionnelle au champ magnétique moyen traversant la zone active. Ce résultat important avait déjà été utilisé avant la publication des travaux de Peeters [43,174] et a permis par la suite d'interpréter divers résultats expérimentaux [6,55,175]. L'utilisation de tels capteurs semble donc très prometteuse pour effectuer de la magnétométrie quantitative. Cependant, pour obtenir ce résultat, Peeters et son équipe ont supposé une configuration de champ magnétique particulière correspondant à celle d'un disque supraconducteur baigné dans un champ magnétique normal au capteur. Cette observation a également été validée dans le cas d'un dipôle magnétique placé à une grande distance du capteur [54].

Dans cette étude, nous montrerons que cette relation de proportionnalité entre la résistance de Hall et le champ magnétique moyen n'est pas toujours respectée, notamment dans les conditions de proximité entre l'objet magnétique et le gaz 2D d'électrons permise par les matériaux de van der Waals. Pour ce faire et en vue d'applications en magnétométrie sur des nano-objets à température ambiante, le profil de champ magnétique étudié sera celui d'un dipôle magnétique. Dans la suite, sa position, son orientation, son amplitude ainsi que la présence d'un éventuel champ magnétique uniforme additionnel seront testées.

4.2.1 Champ généré par un dipôle magnétique

Puisque l'inhomogénéité de champ magnétique type qui sera appliquée aux capteurs dans la suite de cette étude est le champ magnétique généré par un dipôle magnétique, nous allons présenter rapidement l'expression ainsi que la forme de celui-ci. Un dipôle, caractérisé par un moment magnétique \vec{m} et situé au point $\vec{r}_d = (x_d, y_d, z_d)$, génère au point $\vec{r} = (x, y, z)$ un champ magnétique dont l'expression est :

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3((\vec{r} - \vec{r}_d) \cdot \vec{m})(\vec{r} - \vec{r}_d)}{\|\vec{r} - \vec{r}_d\|^5} - \frac{\vec{m}}{\|\vec{r} - \vec{r}_d\|^3} \right] \quad \text{Eq 4.15}$$

Avec μ_0 la perméabilité magnétique du vide. De par leur nature purement bidimensionnelle, les capteurs à effet Hall en graphène ne sont sensibles qu'à la composante du champ magnétique qui est normale au plan du matériau carboné défini comme (x, y) . Cette caractéristique est importante à souligner dans la mesure où l'interprétation des mesures est facilitée, contrairement au cas des matériaux traditionnels, souvent sujets à l'effet Hall planaire. Nous ne nous intéresserons donc qu'à la composante B_z du champ. Cette composante est représentée en Figure 4.4 pour différentes orientations du moment magnétique dans le plan $(x, y, 0)$ pour une position du dipôle égale à $(0, 0, z_d)$.

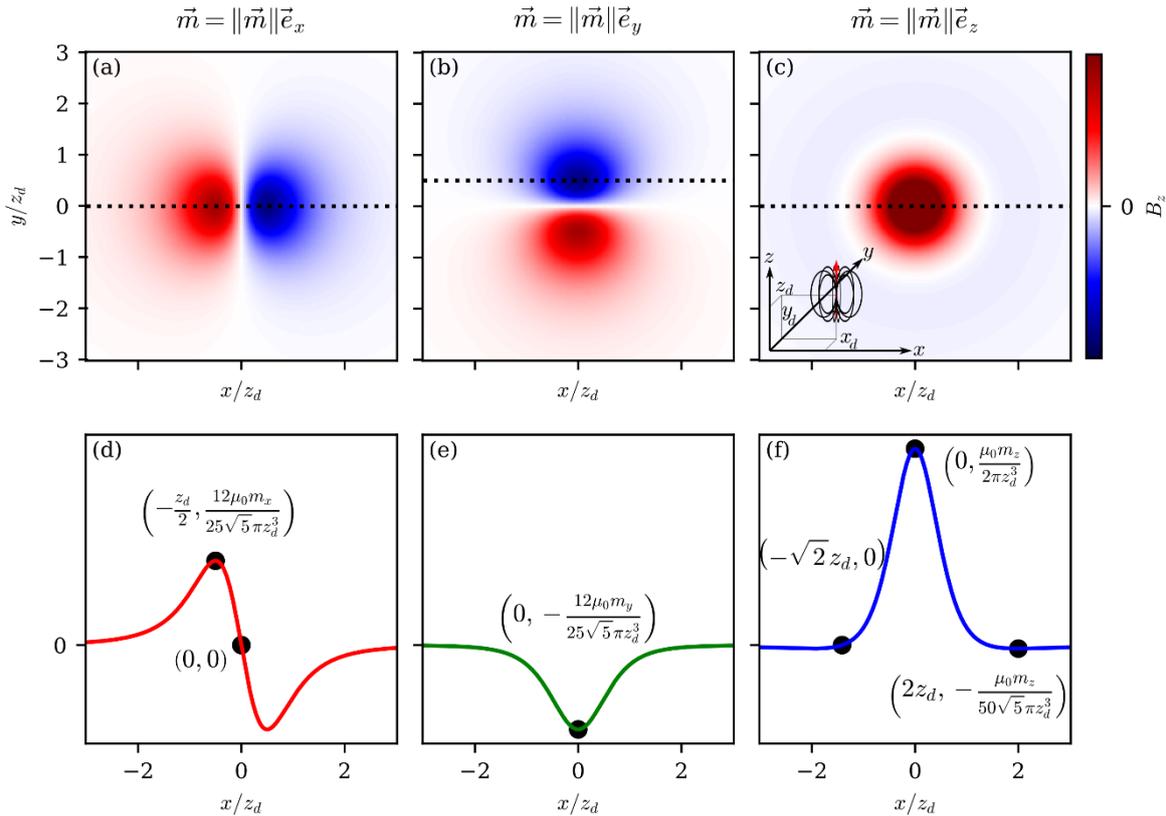


Figure 4.4 : Champ magnétique normal au plan (x, y) généré par un dipôle magnétique pour les principales orientations du moment magnétique. (a-c) cartographies dans le plan $(x, y, 0)$. (d, f) Profils le long de la coupe définie par les pointillés sur les cartographies (a-c).

Au Laboratoire de Physique et Chimie des Nano Objets, une grande variété de nanoparticules magnétiques aux propriétés diverses sont synthétisées par voie chimique [177–

180]. L'étude de certaines d'entre elles a été réalisée à l'échelle individuelle et notamment sur des nanoparticules de fer de 30 nm de côté via des techniques d'holographie magnétique [181]. En se basant sur ces travaux, le moment magnétique de référence considéré dans notre étude sera celui d'une telle nanoparticule lorsque celle-ci est saturée. La norme de ce moment de référence notée $\|\vec{m}_0\|$ est donc égale au produit de son volume V par son aimantation à saturation ($M_{sFe} = 1.72 \times 10^6 \text{ A.m}^{-1}$) [181] d'où l'expression suivante :

$$\|\vec{m}_0\| = VM_{sFe} = 4,64 \times 10^{-17} \text{ A.m}^2 \quad \text{Eq 4.16}$$

Que l'on peut également exprimer en fonction du magnéton de Bohr $\mu_B = e\hbar/(2m_e)$, le moment magnétique associé à un électron dont la masse est $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$. Ainsi :

$$\|\vec{m}_0\| = VM_{sFe} \frac{2m_e}{e\hbar} \mu_B = 5,00 \times 10^6 \mu_B \quad \text{Eq 4.17}$$

4.2.2 Capteurs simulés

Dans cette étude consacrée aux comportements des capteurs à effet Hall baignés dans un champ généré par un dipôle magnétique, l'influence de la géométrie des magnétomètres sera testée tant au niveau de la taille des capteurs définie par la longueur W , que du rayon de courbure associé r_{ZA} ainsi que de l'altitude du dipôle z_d (Figure 4.5). Par défaut, la valeur de W sera fixée à 200 nm , ce qui correspond à une résolution atteignable avec la méthode de gravure présentée au paragraphe 2.1.5. Pour les mêmes raisons, le rayon de courbure r_{ZA} sera considéré par défaut comme égal à 50 nm . Enfin, toujours par défaut, l'altitude du dipôle z_d sera fixée à 25 nm , correspondant à l'altitude minimale entre le centre de la nanoparticule de 30 nm et le graphène protégé par une couche de 10 nm de hBN. Cette épaisseur d'isolant est choisie pour être réaliste par rapport aux couches exfoliée. En effet, les couches plus fines que nous observons sont souvent difficilement exploitables. De plus, une plus grande proximité entre le graphène et un objet magnétique pourrait mener à des effets plus complexes. L'influence de l'ensemble de ces paramètres géométriques sera par la suite testée et nous verrons que sur la plage considérée, ce sont ceux-là qui maximisent les signaux.

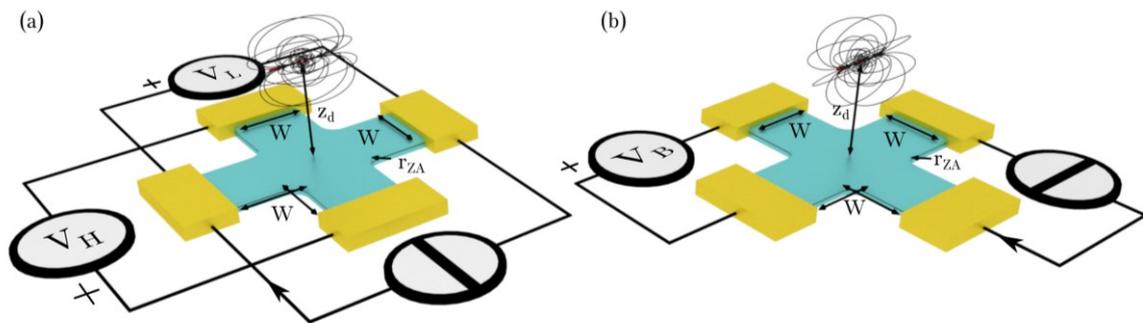


Figure 4.5 : Définition des dimensions des croix de Hall utilisées. (a) Configuration permettant la mesure de résistances de Hall et Longitudinale. (b) Configuration permettant de mesurer la résistance coudée.

Cependant, certains paramètres seront constants. C'est le cas de la mobilité qui dans le régime diffusif sera fixée à $2 \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ et ce indépendamment du dopage. Cette valeur de μ_{lr}

correspond au minimum de ce que nous avons observé sur nos échantillons encapsulés, pour lesquels la contribution des défauts à courte portée est négligeable ($\rho_{cptot} \approx 0 \Omega$). Le paramètre générique de recombinaison k_r est quant à lui fixé à $10^{-4} m^2.s^{-1}$, en accord avec la théorie (Figure 3.11). De même, afin de limiter les effets liés à de fortes polarisations en régime diffusif, l'épaisseur d'oxyde sera fixée à $285 nm$ avec une permittivité diélectrique relative de 3,9. Le courant de polarisation sera quant à lui limité à $1 \mu A$. Dans un souci de cohérence, le capteur en régime balistique sera simulé avec le même oxyde de grille. Dans ces conditions, le niveau de Fermi apparaissant dans la distribution de Fermi-Dirac de l'équation Eq 4.14 sera modulé par la tension de grille V_g via l'équation de neutralité Eq 3.1 avec le potentiel électrostatique du graphène $V_{gr}(x, y) \approx 0 V$. Dans les deux cas, la vitesse de Fermi dans le graphène sera fixée à $10^6 m.s^{-1}$ avec une température de $300 K$. Le dopage thermique et le dopage par effet de champ seront les seules sources de dopage, négligeant ainsi les effets des impuretés. Cette modélisation reste globalement défavorable pour l'effet Hall puisque le facteur de Hall vaut au maximum 1 et que le dopage minimal atteignable est de $1,6 \times 10^{15} m^{-2}$, valeur supérieure à ce qui est mesuré pour certains de nos dispositifs (Tableau 3.1). La tension de grille choisie sera celle maximisant la résistance de Hall dans la croix par défaut sous $0,1 T$, correspondant à l'ordre de grandeur du maximum de champ généré par un dipôle magnétique de moment $\|\vec{m}_0\|$ situé entre $25 nm$ et $100 nm$ au-dessus d'un plan. Nous avons donc simulé pour le régime balistique et pour le régime diffusif un balayage en tension de grille afin de trouver celle maximisant l'effet Hall.

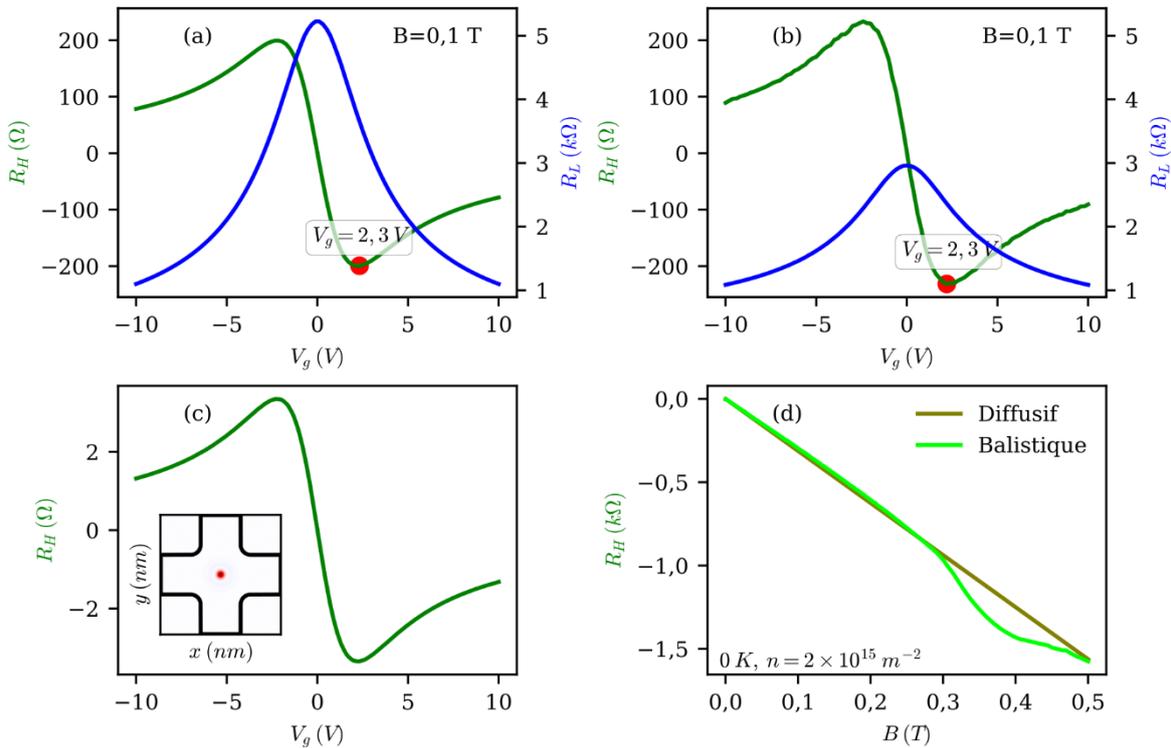


Figure 4.6 : Résistances de Hall et longitudinale en fonction de la tension de grille pour un champ magnétique uniforme normal au plan de $0,1 T$ dans une croix de $200 nm$ de largeur de canal. (a) Pour le régime diffusif. (b) Pour le régime balistique. (c) Résistance de Hall en régime diffusif en fonction du dopage en présence de champ non-uniforme généré par un dipole de moment $(0,0, \|\vec{m}_0\|)$ centré sur la croix de Hall à une altitude de $25 nm$. (d) Résistance de Hall à $0 K$ en fonction du champ magnétique pour un dopage en électrons de $n = 2 \times 10^{15} m^{-2}$.

Chapitre 4 Magnétométrie sous champ non-uniformes

Le résultat représenté en Figure 4.6(a,b) met en évidence la proximité des courbes obtenues dans les deux régimes de conduction sous champ uniforme. Pour ce qui est des amplitudes, la résistance longitudinale calculée en régime balistique est comme attendue, inférieure à celle calculée en régime diffusif et ne dépend que de la largeur des contacts, contrairement au régime diffusif où la longueur a également une influence. La résistance de Hall quant à elle est plus importante dans le régime balistique d'un facteur 1,15 environ. Cette observation est étonnante dans la mesure où à température nulle et avec un unique type de porteurs, en dehors des « anomalies » du régime balistique, les deux régimes présentent des tendances semblables [25] (Figure 4.6(d)). Cette différence, n'apparaissant qu'en considérant une température non nulle n'est pas due à un problème de discrétisation (voir Figure 4.3(f)). Elle n'a pas non plus pour origine le « dernier plateau de Hall » apparaissant à température nulle à plus fort champ et qui à 300 K est bien moins marqué à cause d'un effet de moyenne sur les différents porteurs (voir Figure 4.3(i)). Cette différence est donc d'une certaine manière analogue au facteur de Hall défini en régime diffusif, n'apparaissant que dès lors que plusieurs types de porteurs contribuent à la conduction.

Pour les deux régimes de conduction, nous choisirons la tension de grille maximisant la résistance de Hall en valeur absolue sous champ uniforme, qui correspond également, au moins dans le cas diffusif, au maximum sous champ non uniforme (Figure 4.6(c)). Dans les deux cas, c'est une tension de grille de $V_g = 2,3 V$ qui sera choisie. Pour cette tension de grille, le dopage associé est de $2 \times 10^{15} m^{-2}$. En utilisant l'équation Eq 4.1, et en considérant la mobilité record de $18 m^2.V^{-1}.s^{-1}$ obtenue par Purdie, à ce dopage et à température ambiante [12], le libre parcours moyen peut atteindre $940 nm$. Ainsi, pour la croix définie par défaut, le libre parcours moyen est près de 5 fois supérieur à la largeur du capteur, justifiant ainsi l'utilisation du régime balistique.

Dans les conditions de dopage choisies, les résistances caractéristiques en l'absence de dipôle notées R_{i0} avec l'indice i faisant référence aux différentes configurations sont les suivantes. R_{H0} , la résistance de Hall de référence est nulle dans les deux régimes de conduction. C'est l'une des qualités de la configuration de Hall car une variation de résistance pourra facilement être amplifiée. R_{L0} dépend quant à elle du régime de conduction. En régime diffusif, elle est de $3\,640 \Omega$ tandis qu'en régime balistique sa valeur descend à $2\,270 \Omega$. Enfin, la résistance coudée R_{B0} , dont le signe à champ nul est caractéristique du type de conduction, possède les valeurs suivantes : en régime balistique, $R_{B0} = -302 \Omega$, tandis qu'en régime diffusif, $R_{B0} = 306 \Omega \approx \ln(2)/(\pi\sigma)$, valeur proche de celle prédite par van der Pauw [37]. La proximité de $|R_{B0}|$ dans les deux régimes de conduction est fortuite et dépend fortement du rayon de courbure considéré (voir Figure 1.5(d)). Dans la suite, les valeurs d'intérêt seront les différences entre les résistances mesurées R_i et celle mesurées en l'absence de dipôle R_{i0} notées $\Delta R_i = R_i - R_{i0}$. Dans le cas où un champ magnétique uniforme serait appliqué, les valeurs de R_{i0} seront différentes de celles présentées plus haut.

4.2.3 Influence de la position du dipôle

Avant de tester les autres paramètres, il est important de connaître la dépendance des différents signaux en fonction de la position du dipôle dans le plan (x, y) . L'analyse de Peeters avait montré en effet que la résistance de Hall était peu sensible à la position de l'inhomogénéité alors que celle coudée l'était davantage. C'est pourquoi, nous avons déplacé le dipôle sur 400 positions à raison de 20 lignes et 20 colonnes couvrant ainsi de façon régulière l'ensemble du dispositif. Pour chaque position, seront enregistrées les résistances de Hall, longitudinales et coudées. Il est à noter que pour des raisons de temps de calcul, notamment en régime balistique, le dopage n'est optimisé que pour la résistance de Hall. En effet, en régime balistique, le calcul

des coefficients de transmission à un certain dopage permet de déterminer la valeur des trois résistances. Les deux pour lesquelles le dopage n'est pas optimisé sont malgré tout représentées car pouvant tout de même présenter un intérêt.

Comme présenté en Figure 4.7 dans la croix par défaut où le dipôle est orienté selon l'axe z et n'est situé qu'à 25 nm du plan de graphène, il apparaît en tout premier lieu que l'ensemble des résistances présentent une importante dépendance vis-à-vis de la position du dipôle. Cette observation est particulièrement marquée pour la résistance de Hall en régime balistique où au sein même de la zone active, certaines positions donnent lieu à une résistance négative, d'autres une résistance positive et d'autres encore sont insensibles à la présence de l'inhomogénéité de champ. Cette signature est d'autant plus surprenante que les motifs définis par les zones sensibles ne correspondent pas au motif du champ normal intégré sur la zone active (représentée en pointillés Figure 4.7(g)) comme suggéré par Peeters [54]. Ce désaccord peut provenir de plusieurs différences sur les hypothèses de départ. En effet, dans les travaux de Peeters, l'essentiel des simulations ont été effectuées en prenant le champ magnétique total non uniforme généré par un disque supraconducteur baigné dans un champ uniforme appliqué dans l'axe du disque. De plus, la relation entre le champ moyen et la résistance de Hall a été validée seulement pour de faibles champs magnétiques. Or dans notre étude, les inhomogénéités de champ magnétique présentent un profil différent avec d'importantes variations spatiales du fait qu'il soit très localisé. De plus, dans les expériences [43,55,174,175] réalisées par la suite s'appuyant sur les résultats analogues à ceux de Peeters, la distance entre l'objet et le gaz bidimensionnel d'électrons est bien plus importante que celle simulée ici, réduisant ainsi le caractère inhomogène du champ.

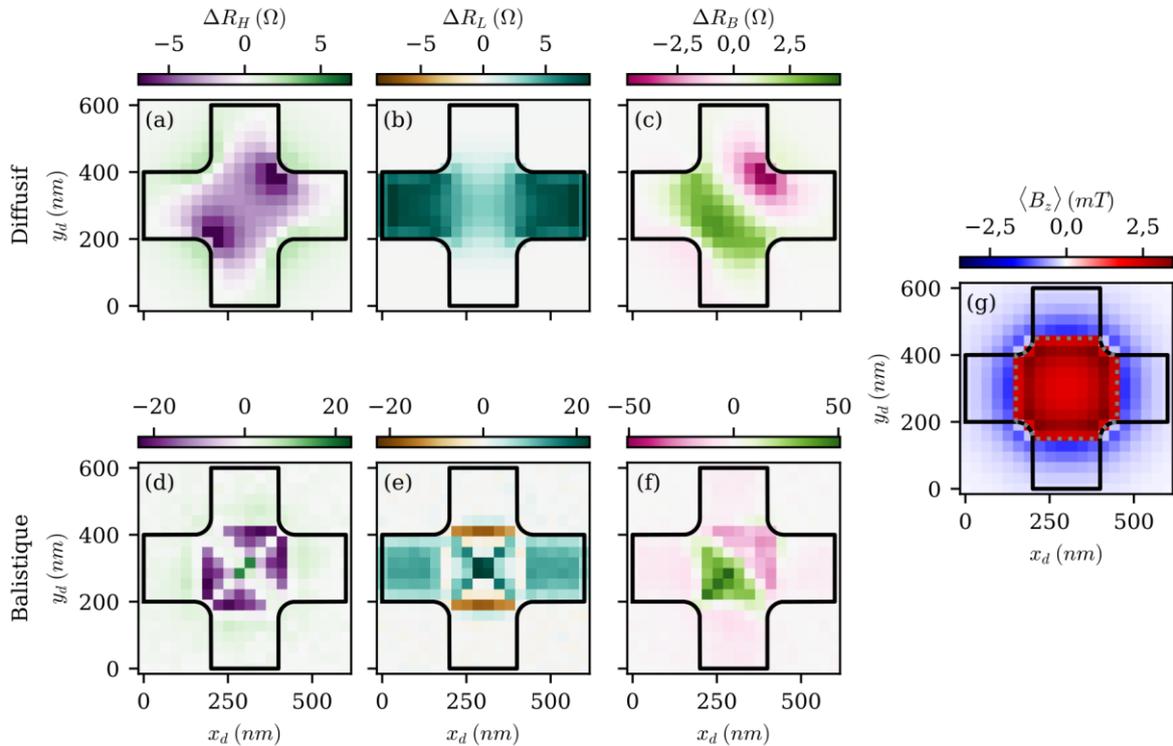


Figure 4.7 : Différentes résistances en fonction de la position d'un dipôle situé à 25 nm d'altitude et où $\vec{m} = \|\vec{m}_0\| \vec{e}_z$. (a-c) Calcul réalisé en régime diffusif. (d-f) Calcul réalisé en régime balistique. (g) Champ magnétique moyen traversant la zone active (représentée en pointillés gris) en fonction de la position du dipôle.

Pour ce qui est des amplitudes des signaux, il apparaît qu'elles augmentent fortement lorsque le capteur est en régime balistique et ce, quelle que soit la résistance observée. Dans le cas de la résistance de Hall, on observe en effet un facteur environ 4 entre le résultat du calcul balistique et celui diffusif. Cette différence considérable est en rupture avec les simulations conduites sous champ uniforme où une grande proximité était observée sur les amplitudes des résistances de Hall. De même, les importantes variations de résistances observées sur la résistance coudée mettent en avant l'intérêt de l'utilisation de ce signal. Les travaux de Kanda ont d'ailleurs montré la pertinence de l'utilisation de la résistance coudée [35] préalablement envisagée par Peeters pour sa dépendance en position [54]. Bien que le signe de la résistance coudée à champ nul change entre le régime diffusif et le régime balistique, le signe du changement de cette résistance en présence du dipôle est comparable dans les deux régimes.

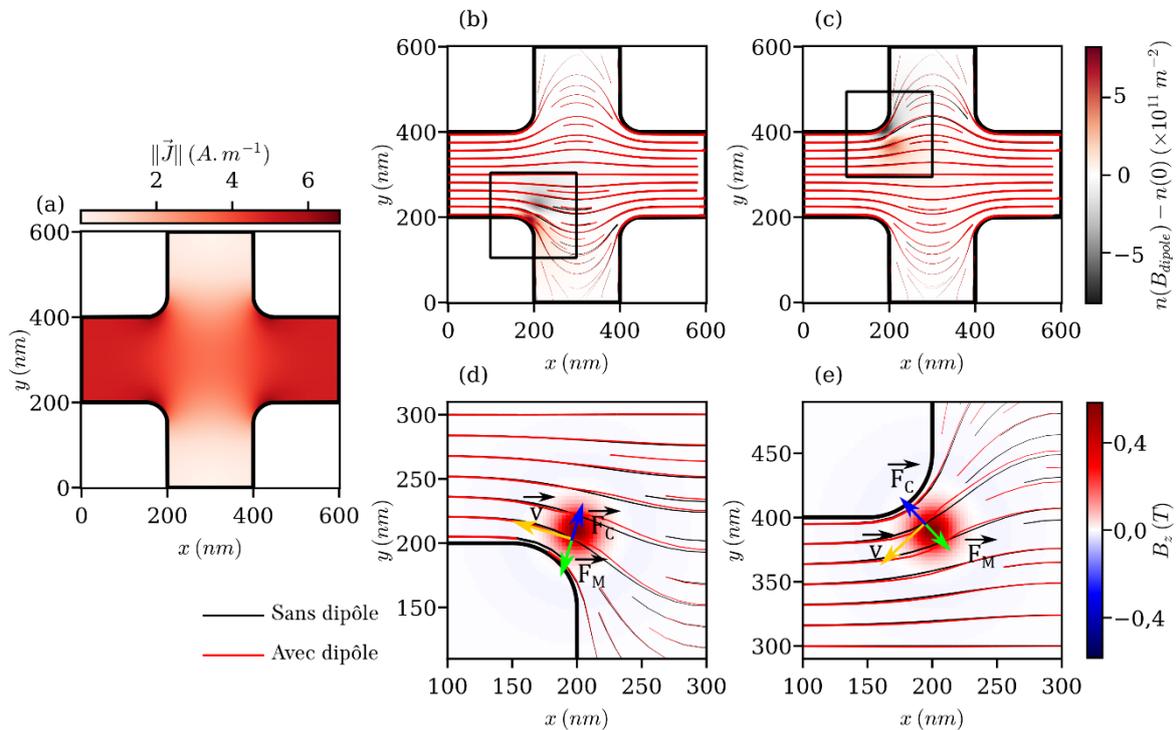


Figure 4.8 : Distribution du courant dans une barre de Hall en régime diffusif, expliquant forme des zones sensibles à la position du dipôle. (a) Densité de courant totale en l'absence de dipôle. (b,c) Lignes de courant pour un dipôle situé en bas à gauche et en haut à gauche de la zone active respectivement. En fond est tracée la différence de dopage en électrons. (d,e) Détail des schémas (b) et (c) avec pour fond le champ magnétique généré par un dipôle.

En régime diffusif, il est possible de commenter la forme des zones sensibles dans le cas de la résistance longitudinale ainsi que celle de Hall. En effet, pour le premier cas, il apparaît clairement que le capteur est plus sensible à la présence du dipôle lorsque ce dernier est situé dans les bras de la croix que lorsqu'il est placé au centre de celle-ci. Cela s'explique par le fait que la densité de courant est bien plus faible au centre de la croix que dans les bras. Ainsi dans la zone centrale, une plus faible proportion du courant subit la force de Lorentz due à la présence du dipôle, menant de ce fait à une plus faible modulation du signal. La Figure 4.8(a) montre en effet que la densité de courant calculée via le modèle diffusif propose une distribution très proche du signal ΔR_L Figure 4.7(b).

Pour ce qui est de la résistance de Hall, on observe que lorsque la croix est dopée en électrons et que le dipôle est orienté selon z , le signal est plus grand lorsque le dipôle est situé dans les

coins inférieurs gauche et supérieur droit. Il apparaît qu'en changeant soit le type de dopage soit le sens du dipôle, les zones sensibles et peu sensibles s'invertissent. Pour en expliquer l'origine, observons les lignes de flux de particules présentées Figure 4.8(b,d) et Figure 4.8(c,e), correspondant respectivement aux cas où le dipôle est en bas à gauche et en haut à gauche de la zone active. Sous l'effet du champ magnétique inhomogène, contrairement à l'effet Hall généralement étudié, une déviation locale des trajectoires apparaît entre le cas sans dipôle (en noir) et le cas avec dipôle (en rouge). Dans ces conditions de polarisation des simulations, les électrons vont vers les x négatifs. Ainsi, lorsque le dipôle est en bas à gauche, le champ magnétique redresse la course des électrons dans la direction de l'axe x . A l'opposé, lorsque le dipôle est en haut à gauche, il redresse leur course dans la direction de l'axe y . Dans les deux cas, la norme du courant reste pratiquement constante. Il en résulte que la composante y de la partie magnétique de la force de Lorentz notée \vec{F}_M est plus grande lorsque le dipôle est en bas à gauche (Figure 4.8(d,e)). Ces déviations locales de trajectoires entraînent l'apparition de charges autour de la position du dipôle (Figure 4.8(b,c)). Plus spécifiquement, on remarque dans les deux cas une accumulation d'électrons dans la partie basse de la position du dipôle et une déplétion dans la partie haute. Ceci est l'analogie de l'effet Hall sous champ uniforme. En conséquence un champ électrique, et donc une force électrique \vec{F}_C opposée à \vec{F}_M apparaissent (Figure 4.8(d,e)). Comme pour la composante y de \vec{F}_M la composante y de \vec{F}_C est plus grande lorsque le dipôle est en bas à gauche, menant de ce fait à un champ de Hall plus grand que lorsque le dipôle est en haut.

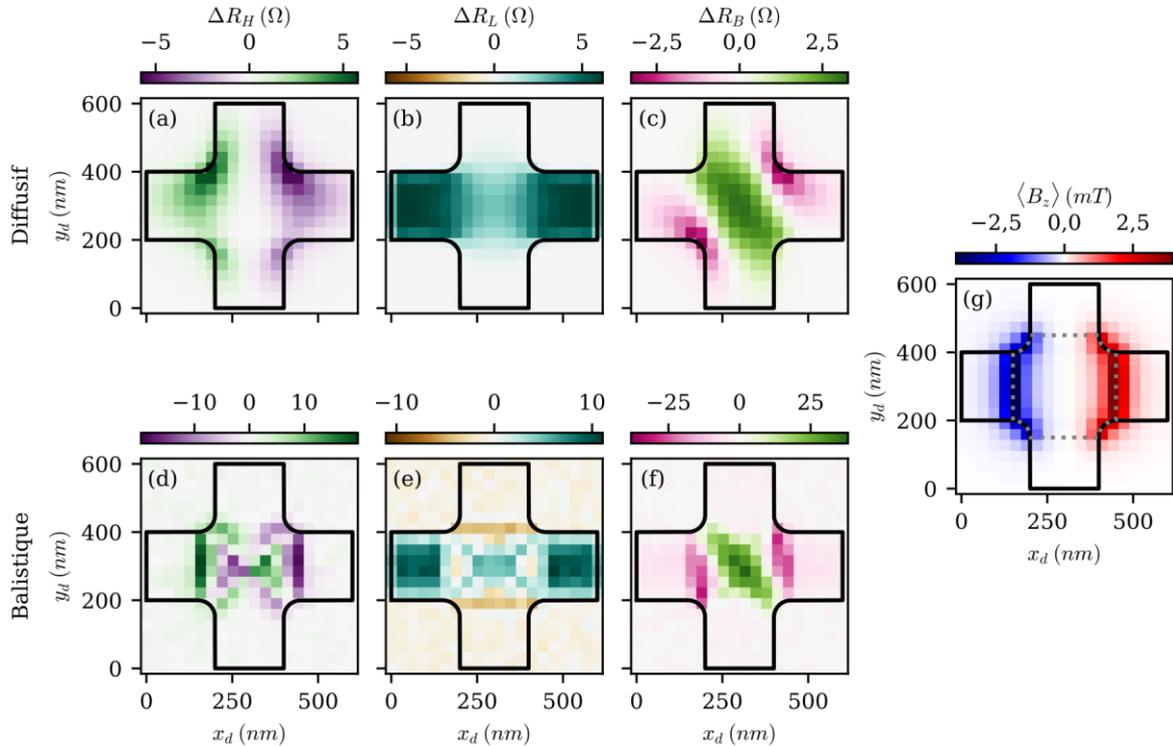


Figure 4.9 : Différentes résistances en fonction de la position d'un dipôle situé à 25 nm d'altitude et où $\vec{m} = \|\vec{m}_0\| \vec{e}_x$. (a-c) Calcul réalisé en régime diffusif. (d-f) Calcul réalisé en régime balistique. (g) Champ magnétique moyen traversant la zone active (représentée en pointillés gris) en fonction de la position du dipôle.

Dans les mêmes conditions que précédemment ont été calculés en Figure 4.9 et Figure 4.10 les signaux mesurés pour des dipôles orientés selon l'axe x et y respectivement. Dans ces deux cas, les variations de résistances sont supérieures en régime balistique et ce, au-delà de la

différence observée sous champ uniforme. De même, le caractère complexe des zones sensibles à la présence du dipôle en régime balistique reste vérifié. Il est intéressant de noter que la résistance de Hall et la résistance coudée sont essentiellement sensibles à la présence du dipôle lorsque celui-ci est situé dans la zone centrale. Or ce n'est pas le cas de la résistance longitudinale où dès lors qu'un courant net non nul subit le champ non uniforme, cela se traduit par l'augmentation de la résistance. Dans la suite, nous étudierons l'influence des paramètres géométriques sur l'amplitude de ces signaux, puis nous observerons l'effet que peut avoir l'application d'un champ magnétique uniforme ajouté à celui généré localement par le dipôle et enfin, nous étudierons la linéarité des signaux vis-à-vis de la norme du dipôle.

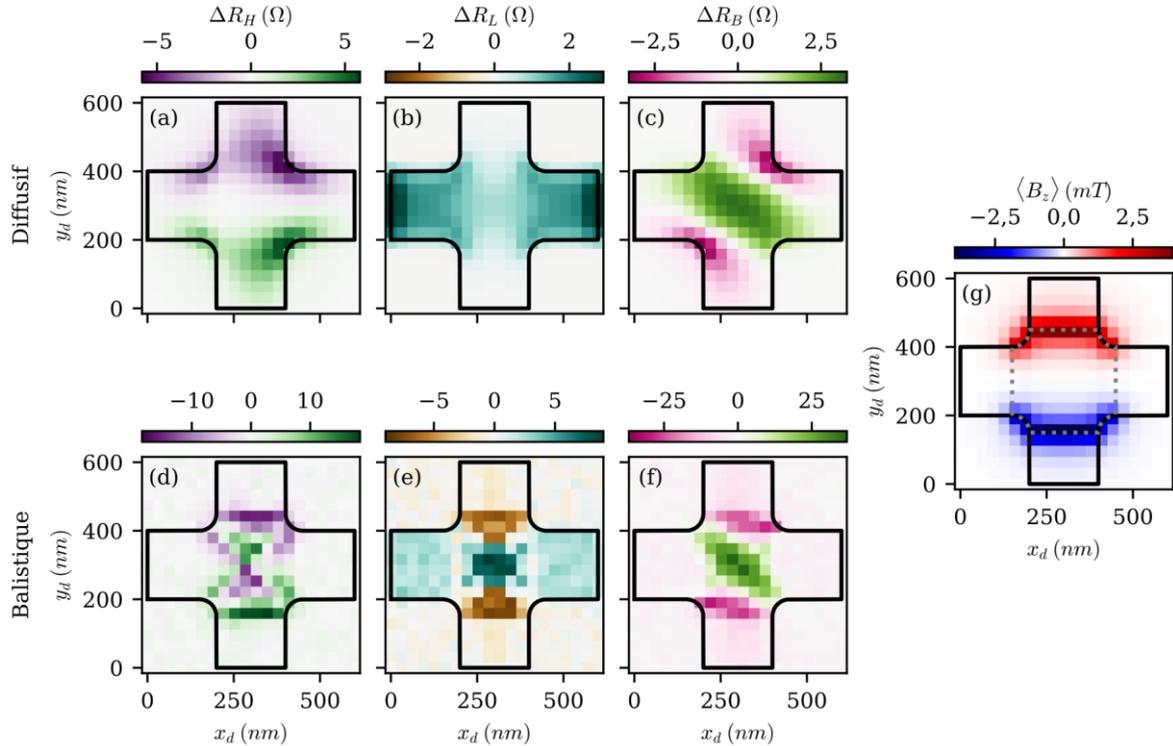


Figure 4.10 : Différentes résistances en fonction de la position d'un dipôle situé à 25 nm d'altitude et où $\vec{m} = \|\vec{m}_0\| \vec{e}_y$. (a-c) Calcul réalisé en régime diffusif. (d-f) Calcul réalisé en régime balistique. (g) Champ magnétique moyen traversant la zone active (représentée en pointillés gris) en fonction de la position du dipôle.

4.2.4 Influence de la géométrie

Sous champ magnétique uniforme, en régime diffusif et pour une contribution de l'effet Corbino négligeable, la résistance de Hall R_H est égale à la résistivité transverse ρ_{xy} et ce sans faire apparaître les dimensions du dispositif. Cette relation n'est vraie que dans des cas idéalisés, souvent éloignés des dispositifs réels. De par les modèles utilisés, les dimensions ainsi que la forme des dispositifs sont prises en compte. En effet, le modèle diffusif est en mesure de reproduire l'effet Corbino ainsi que les effets de taille (paragraphe 3.3.2 et 3.3.4.2) tandis que le régime balistique est en mesure de reproduire les « anomalies » dues à la géométrie sous champ magnétique et propres à ce régime de conduction (paragraphe 1.1.1.3b). En plus de ces effets géométriques identifiés sous champ magnétique uniforme, l'utilisation de magnétomètres locaux nécessite l'évaluation de l'influence de ces paramètres sous champ magnétique non-uniforme. En effet, les travaux de Kanda ont déjà mis en évidence l'importance du choix de la géométrie dans l'utilisation de capteurs locaux basés sur la résistance coudée [35]. Afin de choisir des géométries réalistes permettant de maximiser l'amplitude des signaux, nous ferons

varier les paramètres géométriques présentés Figure 4.5. Dans un premier temps sera observée l'influence des rayons de courbures au niveau de la zone active r_{ZA} . Puis, dans un second temps, pour différentes tailles de croix standards, caractérisées par la longueur W , sera déterminée celle maximisant les signaux. Par la suite, nous testerons des géométries complexes composées de deux croix de Hall juxtaposées permettant idéalement de soustraire une contribution d'un champ uniforme. Enfin, nous nous intéresserons à l'influence de la distance z_d séparant le dipôle du plan de graphène.

4.2.4.1 Rayon de courbure

En régime balistique, les rayons de courbure définissant la zone active du dispositif jouent un rôle crucial dans l'explication des « anomalies » du régime balistique sous champ. Il est donc important d'observer l'influence d'un tel paramètre sur les grandeurs observées. Le rayon de courbure de 50 nm préalablement choisi correspond à une résolution atteignable et contrôlable en lithographie électronique. Nous allons cependant étudier les cas limites où la croix serait parfaitement définie avec un rayon de courbure nul et également le cas où le rayon de courbure serait égal à la largeur du contact soit $r_{ZA} = W = 200 \text{ nm}$. Les résultats présentés ici correspondent au cas où le dipôle est orienté selon l'axe z . Les orientations selon les axes x et y sont disponibles en annexe (Figure annexe B-1 et Figure annexe B-2).

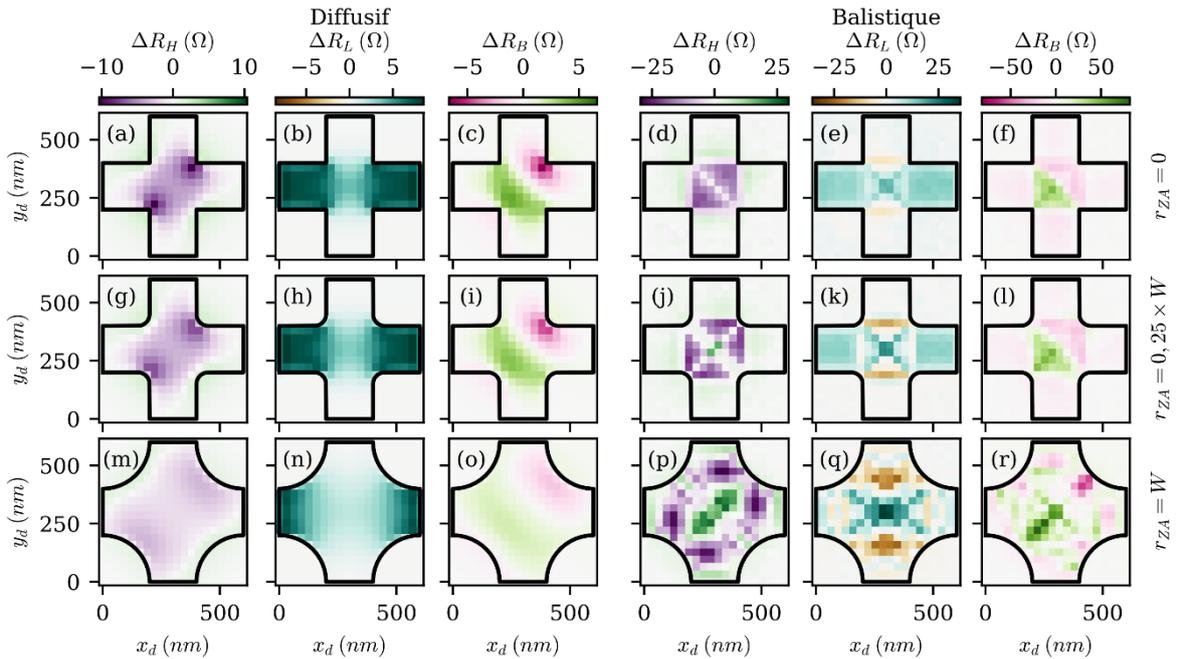


Figure 4.11 : Résistances caractéristiques en fonction de la position d'un dipôle magnétique où $\vec{m} = \|\vec{m}_0\| \vec{e}_z$ et $z_d = 25 \text{ nm}$. Le capteur simulé est une croix de Hall possédant une largeur de canal de 200 nm et dont le rayon de courbure varie.

La Figure 4.11 met en évidence les changements observés face à la variation du rayon de courbure de la croix. En régime diffusif, les signaux ont tendance à diminuer en amplitude à mesure que le rayon de courbure augmente. Cela peut être attribué à une augmentation de la zone active du dispositif, menant de ce fait à une diminution du champ moyen dans cette zone. De plus, il semblerait que dans le cas de la résistance de Hall, le signal soit exalté à proximité des angles (Figure 4.11(a,g)). Or, lorsque ceux-ci sont adoucis l'exaltation est moindre (Figure 4.11(m)). Pour ce qui est du régime balistique, la variation des amplitudes des signaux est moins marquée et a même tendance à favoriser les importants rayons de courbure. Cela peut

être rapproché des « anomalies » propres à ce régime et notamment le dernier plateau de Hall. Pour ce qui est de l'évolution des positions des zones plus ou moins sensibles, il apparaît une importante dépendance de celles-ci vis-à-vis du rayon de courbure (Figure 4.11(p-r)). En particulier, dans le cas de la résistance de Hall (Figure 4.11(d,j,p)), on observe le développement de la zone où son signe est opposé à celui attendu dans le cas où le champ serait uniforme. Les résultats obtenus avec les autres orientations du dipôle suivent ces mêmes tendances, tant sur l'amplitude des résistances en régime diffusif que sur la complexité de la distribution des zones sensibles en régime balistique. Dans la suite des simulations, c'est le rayon de courbure de **50 nm** qui sera retenu, permettant de façon réaliste de maximiser les signaux dans le régime diffusif tout en minimisant les effets non linéaires du régime balistique en présence de larges rayons de courbure (paragraphe 1.1.1.3b).

4.2.4.2 Taille du dispositif

La taille des dispositifs est certainement le paramètre le plus important à considérer dans le choix de capteurs de champs magnétiques non uniformes. Dans le cadre d'un microscope à sonde de Hall, c'est cette dimension qui va déterminer la résolution spatiale du système. Mais dans le cadre de l'étude de nanoparticules individuelles de tailles inférieures à celle du capteur, cette dimension va jouer sur le flux magnétique traversant la zone active. En se référant à l'analyse de Peeters s'appuyant sur des simulations en régime balistique, à faible champ et pour un profil de champ correspondant à celui obtenu sous un disque supraconducteur baignant dans un champ orienté selon son axe, le signal de Hall est supposé être proportionnel au champ magnétique moyen traversant la zone active [54]. Ainsi, plus la zone active est petite, plus il devient possible de maximiser le champ moyen donnant lieu de ce fait à un signal plus ou moins important. Cependant, la littérature montre que la limite basse actuelle des dispositifs à effet Hall est de **50 nm** pour les capteurs en bismuth [7], et de **85 nm** pour les capteurs en graphène [40]. Ces limites en taille sont dues à une importante dégradation des propriétés de transport induites par les diffusions sur les bords [95] ainsi qu'à l'augmentation du bruit en $1/f$, inversement proportionnel à la surface du capteur [40]. Dans notre étude, la plus petite croix de Hall possèdera une largeur de canal de **200 nm** afin de limiter l'influence des diffusions sur les bords [40,95]. Pour déterminer l'effet de la taille du canal, cette croix de **200 nm** sera comparée à une croix de **500 nm** et une de **1000 nm**. Toutes possèderont un rayon de courbure au niveau de la zone active de **50 nm**.

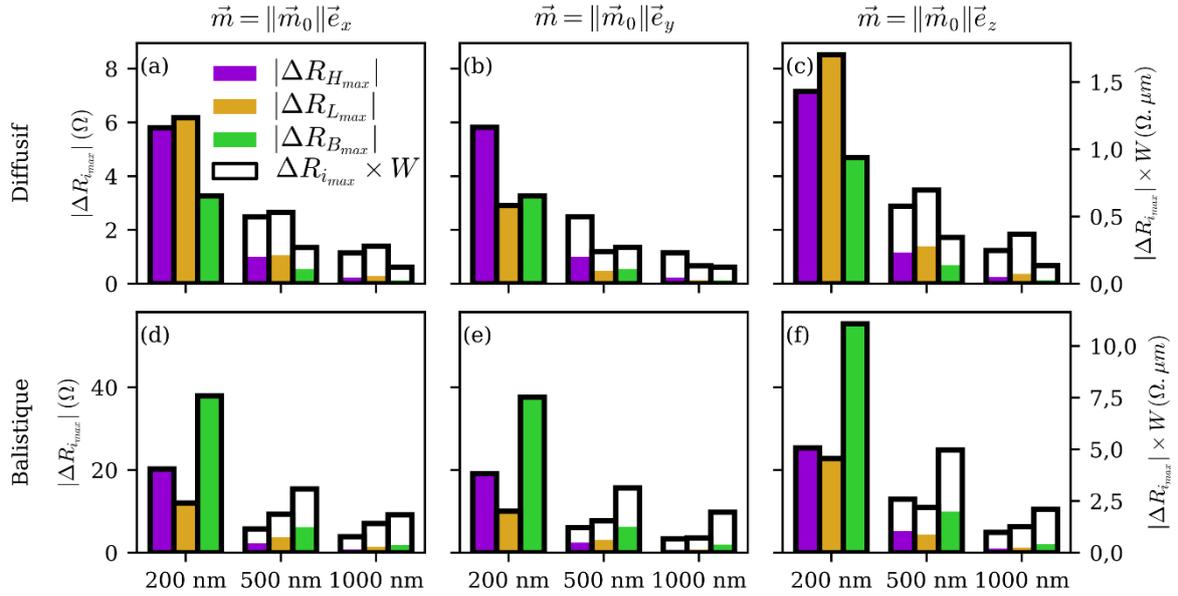


Figure 4.12 : Résistances maximales simulées pour différentes croix de Hall à la largeur de canal comprise entre 200 nm et 1 000 nm et ce pour les trois principales orientations du dipôle. Sur l'axe secondaire est représenté avec des contours noirs le produit de la résistance par la largeur du canal. (a-c) Résistances maximales en régime diffusif. (d,f) Résistances maximales en régime balistique.

Sur l'axe de gauche de la Figure 4.12, sont représentées les amplitudes maximales des résistances de Hall (violet), longitudinales (jaunes) et coudées (vert) en fonction de la taille du capteur. Ces amplitudes maximales ont été obtenues en déplaçant le dipôle sur 20 positions en x et en y , indépendamment de la taille de la croix. Les résultats montrent qu'indépendamment de la résistance observée, le signal le plus ample est toujours délivré par la croix la plus petite et ce, dans les deux régimes de conduction et quelle que soit l'orientation du dipôle. Sur l'axe secondaire (à droite) est représenté avec des barres aux contours noirs, le produit de la résistance par la largeur du canal. En effet, bien que la résistance soit un bon indicateur de la sensibilité du capteur, c'est une tension qui est expérimentalement lue. Or, le courant maximum pouvant être supporté par un dispositif est fonction de sa largeur (voir paragraphe 2.2.1.1). On constate ainsi que même dans le cas d'une densité de courant constante, la Figure 4.12 met une nouvelle fois en évidence que c'est la croix de petite dimension qui favorise l'amplitude des signaux. Cependant, cette analyse ne tient pas compte du niveau de bruit dont la puissance spectrale à basse fréquence augmente avec la diminution de la surface de la zone active (voir paragraphe 1.1.1.4b). En pratique, à température ambiante et pour les dopages étudiés, le régime balistique est de toutes les façons peu probable dans les croix de $1 \mu\text{m}$ de largeur de canal. Cependant, il reste envisageable à plus basse température où les diffusions dues aux phonons sont moins nombreuses ainsi que pour un dopage plus important augmentant ainsi le libre parcours moyen.

En contrôlant mieux la qualité des bords du graphène, il pourrait être envisageable de diminuer encore davantage la taille du dispositif, augmentant potentiellement par cette occasion l'amplitude des résistances. Dans cette optique, le développement de matériaux isolants permettant la réalisation de jonction dans le plan est souhaitable. C'est notamment le cas du graphane, forme hydrogénée du graphène dont les propriétés d'interface prédites avec ce dernier permettraient une diminution de la taille des canaux conducteurs tout en conservant de bonnes propriétés de transport [182] (voir paragraphe 1.2.1.4d).

4.2.4.3 Géométrie double

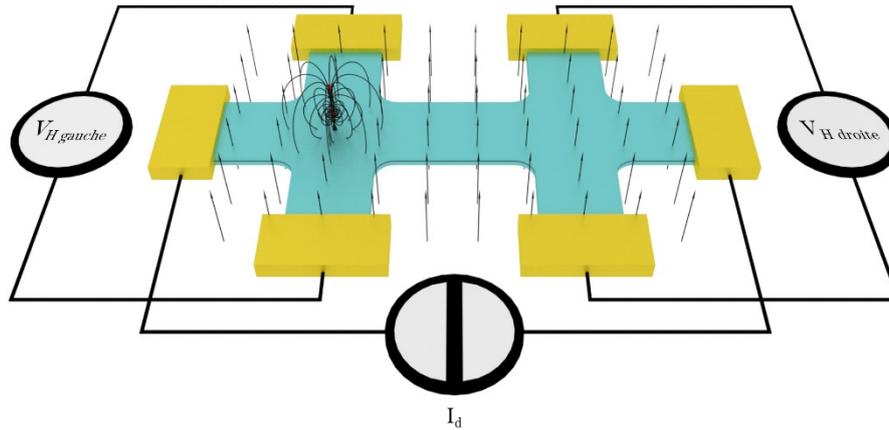


Figure 4.13 : Barre de Hall permettant la mesure des propriétés d'un nano-objet sur une jonction tandis que l'autre sert de référence, mesurant le champ appliqué.

En se basant sur les dispositifs réalisés dans la littérature, ceux destinés à la magnétométrie sont parfois composés de multiples croix de Hall mises en série [43,55,175]. L'objectif étant de déposer l'objet magnétique d'intérêt sur l'une des jonctions tout en utilisant une des autres comme référence permettant ainsi de soustraire un éventuel champ magnétique uniforme (Figure 4.13). Il est donc intéressant de voir l'influence d'une telle modification par rapport à une croix seule. Nous avons donc simulé comme précédemment les résistances caractéristiques du dispositif en fonction de la position du dipôle pour différentes orientations du moment magnétique et dans les deux régimes de conduction. La barre de Hall simulée correspond à la mise en série de deux croix similaires à celles présentées en Figure 4.7, c'est à dire avec une largeur de canal $W = 200 \text{ nm}$, ainsi qu'un rayon de courbure au niveau de la zone centrale de $R = 50 \text{ nm}$. Les autres paramètres de simulations sont identiques à ceux utilisés précédemment.

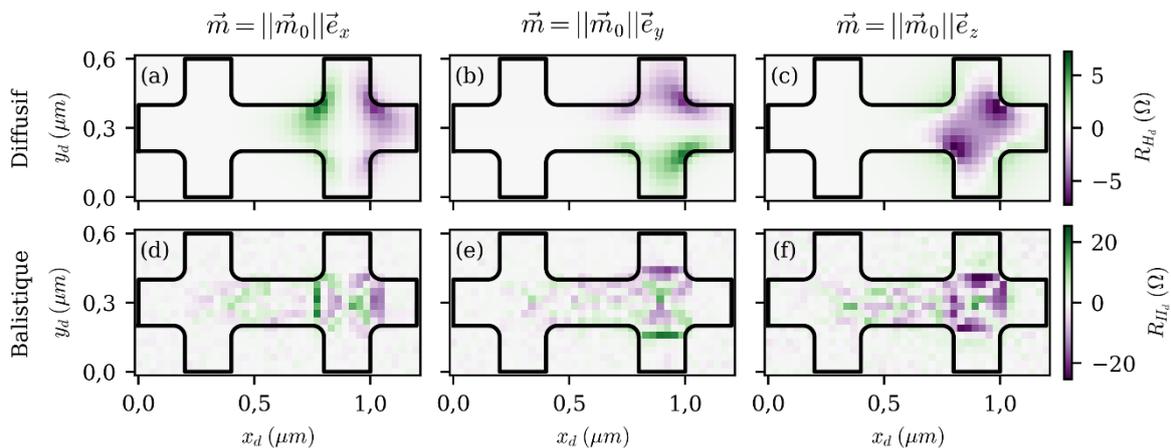


Figure 4.14 : Signal de Hall mesuré dans une géométrie de croix double, sur la jonction de droite. La simulation est effectuée dans les deux régimes de conduction et pour les trois principales orientations de l'espace.

La Figure 4.14, représente le signal de Hall lu sur la croix de droite, en fonction de la position du dipôle. Dans les deux régimes de conduction étudiés et indépendamment de l'orientation du dipôle, c'est logiquement lorsque celui-ci est au-dessus de la jonction que l'amplitude de la résistance de Hall est la plus importante. Le motif observé ainsi que les amplitudes sont globalement proches de ceux obtenus en simulant une croix simple (voir la

Figure 4.7, la Figure 4.9 et la Figure 4.10). Cependant, dans le cadre de la croix en régime balistique (Figure 4.14(d,f)), nous observons un étalement de la zone sensible et ce jusqu'au niveau de la zone active de la croix de gauche. Ainsi, pour ces dispositifs, un objet magnétique déposé sur la croix de gauche aurait un impact sur le signal lu sur la croix de droite. L'amplitude de ces variations de résistances, bien qu'assez faible, est tout de même significative au regard du niveau de bruit de la simulation. Cette singularité est observée quelle que soit l'orientation du dipôle et l'est également sur la résistance coudée (bien que sa définition soit plus ambiguë dans une géométrie double comme celle-ci). Ce que démontre cette simulation, c'est que la présence d'un dipôle magnétique au niveau de la zone active de la croix de gauche modifie la distribution angulaire des électrons allant vers la croix de droite. Cette modification de distribution angulaire provoque au niveau de la croix de droite une dissymétrie de probabilité entre les électrons allant vers le contact supérieur et celui inférieur. Dans un dispositif réel cependant, le libre parcours moyen est peut-être suffisant pour traverser la zone active sans diffusion, mais si la longueur entre les croix est suffisamment grande, il se peut que des diffusions rééquilibrent la fonction de distribution. C'est sous cette condition que l'une des croix peut servir de référence, comme dans le cas diffusif (Figure 4.14(a,c)) où le découplage entre les croix est bien réalisé. En régime balistique, une méthode de découplage peut consister à réaliser la jonction entre les deux croix avec un métal. Dans ce dernier, le temps de relaxation y est très faible si bien que les électrons retrouvent une distribution proche de l'équilibre. Il est cependant à noter que l'ajout de jonctions métal/graphène peut nuire à la résolution du capteur du fait de l'augmentation de la résistance de celui-ci, entraînant de ce fait un bruit thermique plus important.

4.2.4.4 Altitude du dipôle

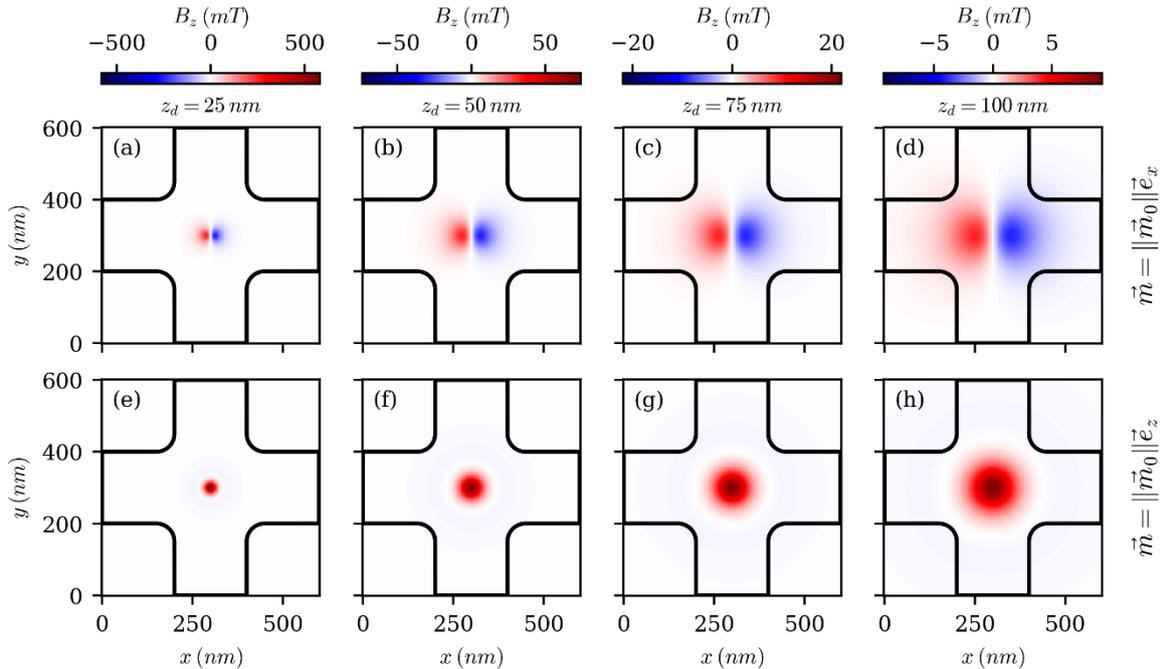


Figure 4.15 : Evolution du champ magnétique rayonné par un dipôle placé au centre de la croix au niveau de celle-ci pour différentes altitudes et orientations. (a-d) Dipôle orienté selon l'axe x . Les cartographies pour un dipole orienté selon l'axe y sont identiques mais tournées de 90° . (e-h) Dipole orienté selon l'axe z .

Chapitre 4 Magnétométrie sous champ non-uniformes

Le dernier point d'analyse sur les géométries que nous souhaitons explorer est l'altitude à laquelle placer le dipôle magnétique. Ce paramètre est d'autant plus important à tester que, de par sa nature bidimensionnelle ainsi que la qualité d'interface que permettent les matériaux de van der Waals, il est possible de placer des objets magnétiques très près du gaz bidimensionnel d'électrons ($\sim 10 \text{ nm}$). Cette distance pourrait être encore réduite jusqu'à la monocouche de hBN, cependant, dans de telles conditions, d'autres phénomènes pourraient apparaître à l'image de courants tunnels [183] entre l'objet porté à un potentiel flottant et le graphène dont le potentiel dépend des conditions de polarisation. De plus il a été montré qu'isoler le graphène par une épaisseur supérieure à 10 nm , notamment vis-à-vis du substrat en SiO_2 permettait d'améliorer les propriétés de transport [12]. En supposant que le dépôt de nano-objets peut entraîner des contaminations analogues au potentiel généré par le dioxyde de silicium, il paraît cohérent de fixer $z_d = 10 \text{ nm}$ comme limite basse de l'altitude. Dans de telles conditions, l'intensité du champ magnétique sous l'objet est maximisée car peu de lignes de champ bouclent avant d'avoir coupé le plan du capteur. Cependant, pour de petits objets assimilables à des dipôles dont le moment est perpendiculaire à ce plan, ces conditions de proximité maximisent aussi la surface pour laquelle le champ normal traversant le capteur est de signe opposé au lobe central (Figure 4.15). Pour une croix simple de 200 nm au rayon de courbure de 50 nm , nous avons donc fait varier la position du dipôle dans les directions x et y afin d'acquérir des cartographies de signal, et ce à différentes altitudes allant de 25 nm à 100 nm au-dessus du plan du graphène.

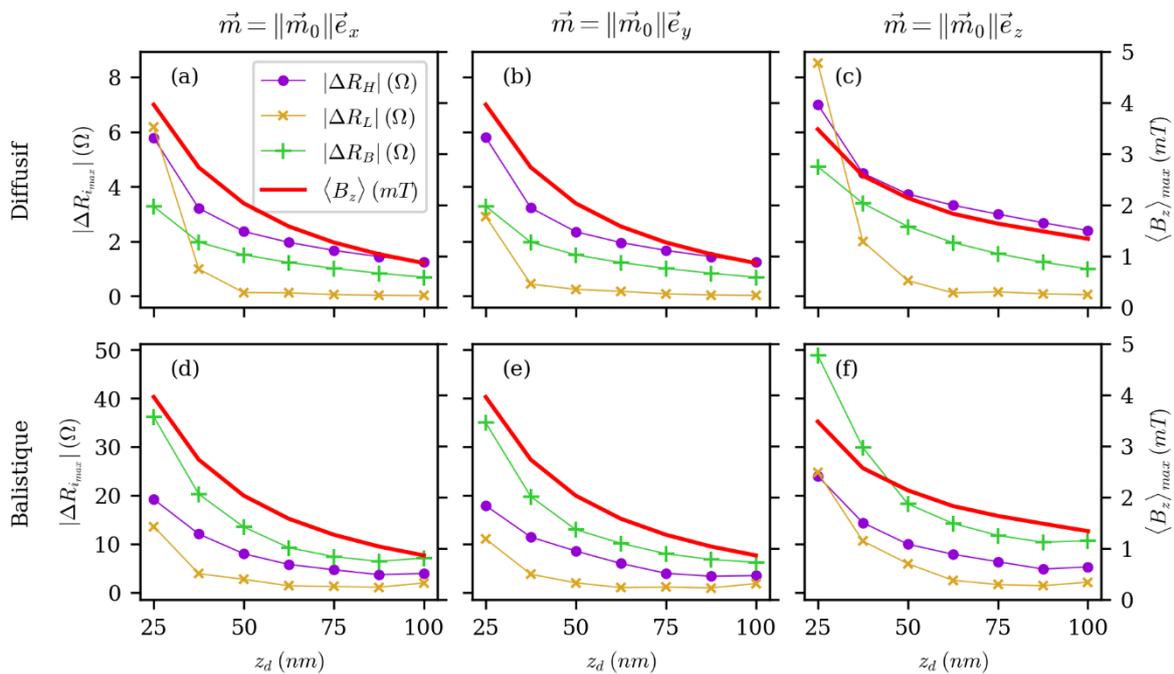


Figure 4.16 : Dépendance des résistances aux positions optimales en fonction de l'altitude du dipôle pour différentes orientations du moment magnétique ainsi que pour les différents régimes de conduction. L'axe secondaire représente le champ magnétique moyen traversant la zone active pour la position du dipôle maximisant celui-ci.

La Figure 4.16 montre sur l'axe principal, l'évolution du signal maximal relevé sur chaque cartographie en fonction de l'altitude du dipôle. La position de ce dipôle étant différente pour toutes les résistances, c'est le maximum du champ magnétique moyen traversant la zone active, en fonction de la position du dipôle qui est tracé sur l'axe secondaire. On constate assez logiquement sur l'échelle de couleur des cartographies de la Figure 4.15 que c'est en diminuant

l'altitude du dipôle que sont maximisés le champ maximal ainsi que le champ magnétique moyen. Cependant, l'importante localisation spatiale du champ magnétique ne garantit pas que les résistances caractéristiques suivent cette tendance. Or, au bruit statistique près lié au mode de calcul, les résistances caractéristiques de la croix montrent invariablement une décroissance de leur amplitude lorsque l'altitude du dipôle augmente. Ce résultat, commun aux deux régimes de conduction, confirme l'intérêt des matériaux de van der Waals pour ce genre de mesure où la proximité entre l'objet et le capteur s'avère cruciale pour augmenter le signal. Il est cependant intéressant de noter que, selon le régime considéré, l'amplitude des signaux décroît différemment. C'est notamment le cas de la résistance longitudinale qui, en régime diffusif est particulièrement sensible à la présence d'un dipôle magnétique (surtout orienté selon les axes x et z) lorsque celui-ci est proche du gaz bidimensionnel d'électrons (Figure 4.16(a,c)), mais ne l'est pratiquement plus dès lors que l'altitude dépasse les 50 nm . En régime balistique cependant, cette variation de résistance est toujours la plus faible comparée aux autres (Figure 4.16(d-f)).

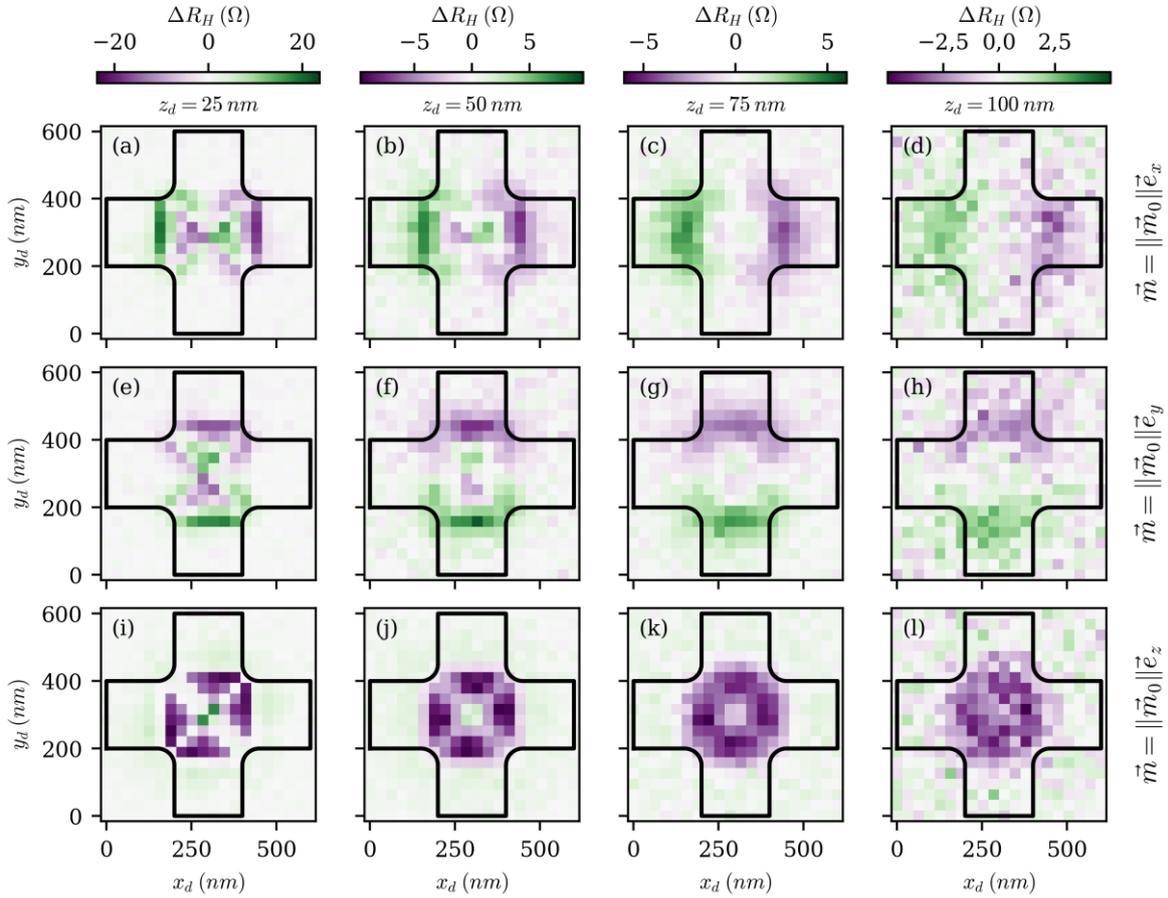


Figure 4.17 : Influence de l'altitude sur la répartition des zones sensibles dans le dispositif en régime balistique. Chaque colonne correspond à une altitude du dipôle allant de 25 nm à 100 nm . (a-d), (e-h), (i-l) Cartographies correspondant aux dipôles magnétiques orientés selon les axes x , y et z respectivement.

Un autre point important à souligner est que l'augmentation de l'altitude du dipôle va de pair avec une diminution de la dépendance en position des zones sensibles dans le cas balistique. La Figure 4.17 montre en effet l'évolution de R_H en fonction de la position du dipôle en x et y et ce, pour différentes altitudes z_d . Plus le dipôle est éloigné du plan du graphène, plus les cartographies de signal sont homogènes et se rapprochent de celles obtenues avec le modèle

diffusif tant au niveau de la forme que de l'amplitude des signaux. De plus, en augmentant la distance z_d , la forme des zones sensibles devient plus proche du champ moyen représenté en Figure 4.18.

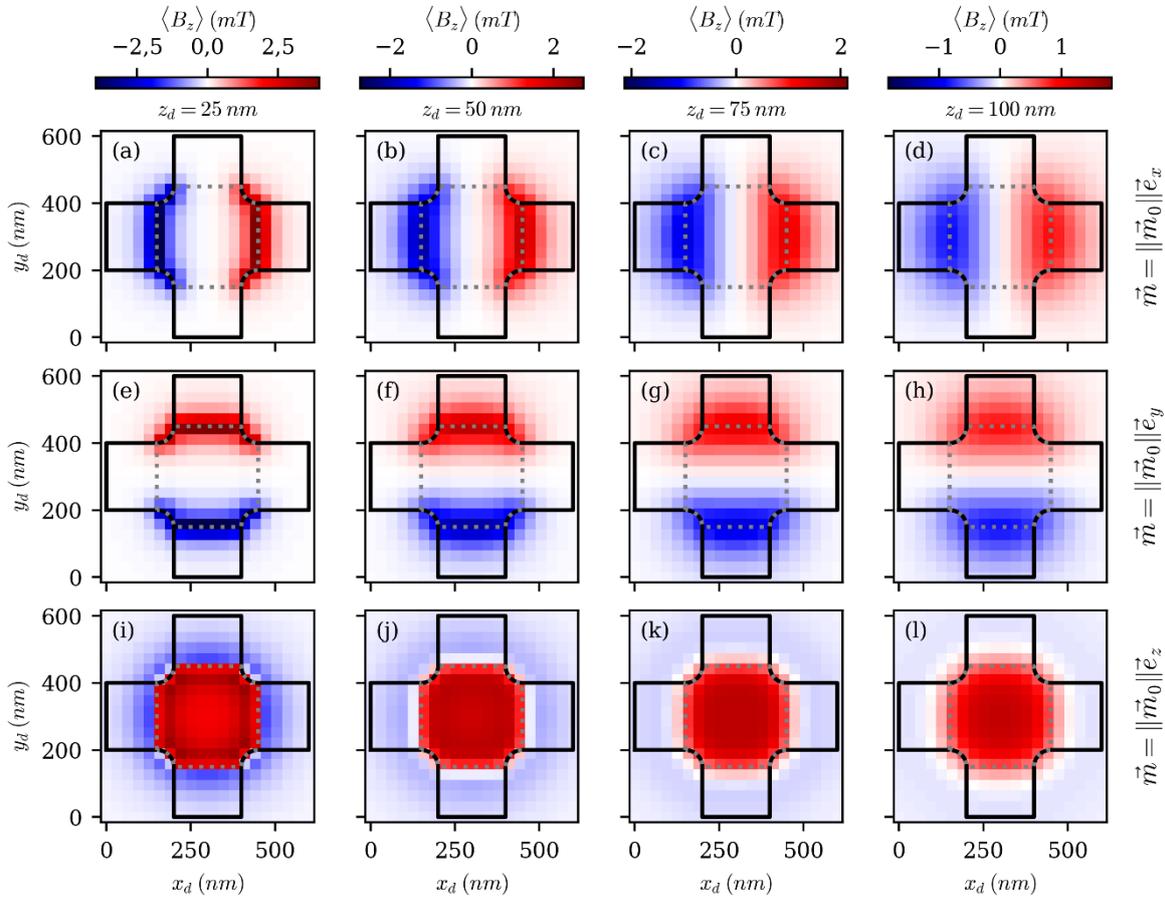


Figure 4.18 : Influence de l'altitude sur le champ moyen normal traversant la zone active du capteur représentée en pointillés gris. Chaque colonne correspond à une altitude allant de 25 nm à 100 nm. Les lignes correspondent aux trois principales orientations du dipôle.

Cette observation permet de retrouver les résultats de Peeters pour les grandes altitudes de dipôle. Cette réduction de l'inhomogénéité des zones sensibles au dipôle est également partagée par les résistances longitudinales et coudées dont les cartographies sont présentées en annexe (Figure annexe C-1 à Figure annexe C-6). Cependant, pour la première, l'amplitude du signal diminuant drastiquement avec l'altitude Figure 4.16(d-f) il est difficile de suivre cette évolution. Pour le cas de la résistance coudée, dès $z_d = 25 \text{ nm}$ sa dépendance en position est moins marquée que pour les autres résistances. Cette plus faible dépendance spatiale des différents signaux est expliquée par le fait que le champ magnétique est lui-même moins dépendant de la position dans le plan (x, y) à 100 nm qu'il ne l'est à 25 nm comme l'illustre la Figure 4.15. En effet, pour $\vec{m} = \|\vec{m}_0\| \vec{e}_z$, alors que le lobe concentrant le champ magnétique positif recouvre une toute petite partie de la zone active lorsque $z_d = 25 \text{ nm}$ (Figure 4.15(e)), celui-ci s'étend jusqu'à recouvrir toute la zone active pour $z_d = 100 \text{ nm}$ (Figure 4.15(h)). Dans ce cas, la situation se rapproche de celle étudiée en champ uniforme. Or, sous champ magnétique uniforme, l'amplitude de la résistance de Hall est proche pour les deux régimes (Figure 4.6). Ainsi, alors que sous champ magnétique uniforme, les deux régimes donnent des amplitudes de signaux de Hall proches, les capteurs opérant en régime balistique montrent une bien plus grande sensibilité aux inhomogénéités que les capteurs opérant en régime diffusif. Ainsi, les

capteurs à effet Hall en graphène apparaissent comme de sérieux candidats pour la réalisation de magnétomètres locaux ultrasensibles.

4.2.5 Influence de l'application d'un champ magnétique uniforme

Que ce soit dans le cadre de la caractérisation ou bien de la détection, il est parfois nécessaire d'appliquer un champ magnétique extérieur afin de modifier l'état magnétique de l'objet d'intérêt. Dans les deux cas, c'est la réponse magnétique de l'objet au champ magnétique extérieur qui va être étudiée. Ainsi, la détection de nano billes pour des applications médicales, est réalisée grâce à des techniques de susceptométrie magnétique [9,44–48], tandis que la caractérisation des propriétés magnétiques d'un nano-objet, telles que son anisotropie, son aimantation à saturation ou les mécanismes de retournement de l'aimantation sont sondées grâce à des mesure de cycle d'hystérésis. Quelle que soit l'étude effectuée, il est important de quantifier le changement de réponse d'un capteur à un champ magnétique hautement non uniforme lors de l'application d'un champ magnétique uniforme selon son axe normal. Nous avons donc simulé les mêmes capteurs que précédemment, où $W = 200 \text{ nm}$ et $R = 50 \text{ nm}$, en considérant une altitude de dipôle de 25 nm , sous différents champs magnétiques B_{uni} compris entre $-0,3 \text{ T}$ et $0,3 \text{ T}$. Ces limites en champ magnétique correspondent à une limite haute des champs appliqués pour la caractérisation de nano-objets magnétiques avec des capteurs à effet Hall [6,43,55,175].

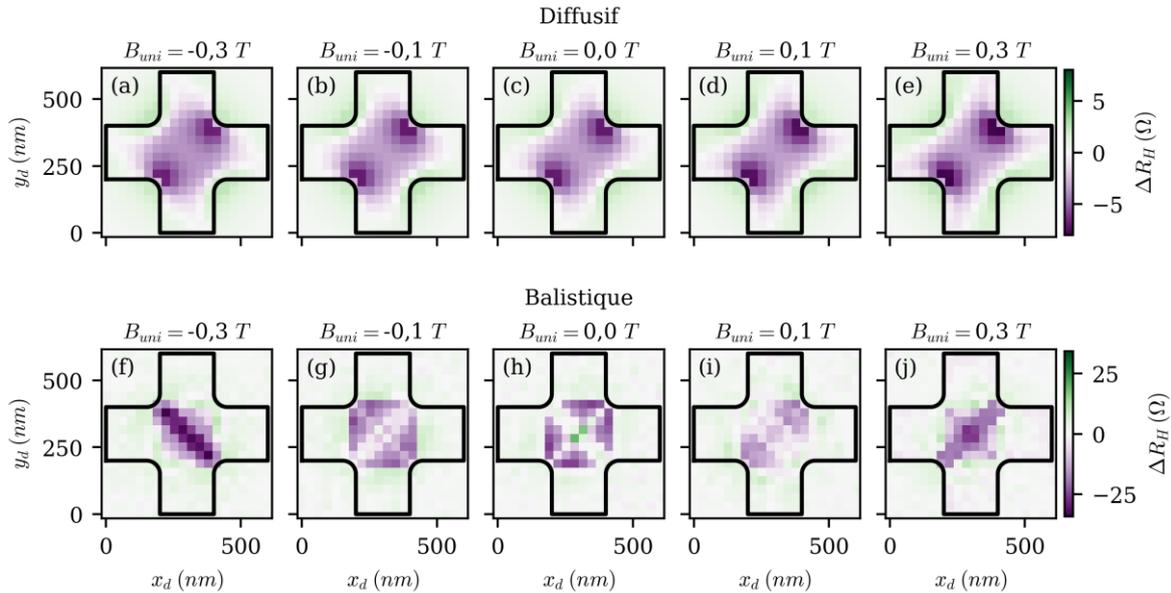


Figure 4.19 : Modification des zones sensibles à la présence d'un dipôle de moment $\vec{m} = \|\vec{m}_0\|\vec{e}_z$ sous l'application d'un champ magnétique uniforme B_{uni} . La grandeur observée est $\Delta R_H = R_H - R_{H0}$ avec R_{H0} , la résistance de Hall en l'absence de dipôle. (a-e) Résultat en régime diffusif. (f-j) Résultat en régime balistique.

La Figure 4.19 met en évidence l'influence de l'application d'un champ magnétique uniforme s'ajoutant à celui du dipôle orienté selon l'axe z . En régime diffusif (Figure 4.19(a-e)), une fois la contribution du champ magnétique uniforme retirée, ΔR_H est pratiquement identique pour tous les champs B_{uni} présentés. Cette similitude est présente tant sur l'amplitude que sur la distribution des zones sensibles à la présence du dipôle. En régime balistique cependant, la Figure 4.19(f-j) montre un tout autre comportement. En effet, l'application d'un champ magnétique uniforme modifie drastiquement les cartographies. Bien que les amplitudes de ΔR_H restent globalement du même ordre de grandeur, une profonde

modification de la dépendance de celles-ci vis-à-vis de la position du dipôle est observée. En effet, en fonction du signe du champ uniforme appliqué, une paire d'angles opposés de la zone active du capteur se voit devenir sensible à la présence du dipôle tandis que l'autre paire ne l'est pas, puis les rôles s'inversent en changeant la polarité de B_{uni} .

Afin de quantifier ces différences et d'étendre cette analyse à la fois sur les autres résistances caractéristiques ainsi qu'aux autres orientations du dipôle (dont les cartographies sont disponibles en annexe (Figure annexe D-1 à Figure annexe D-3)), la fonction $Err_{R_i}(B_{uni})$ a été définie. Elle permet de moyennner sur l'ensemble des points de la zone active notée Z_A , les différences d'amplitude de signal ΔR_i avec et sans le champ uniforme appliqué.

$$Err_{R_i}(B_{uni}) = \frac{1}{card(Z_A)} \sum_{(x,y) \in Z_A} |\Delta R_i(x,y,B_{uni}) - \Delta R_i(x,y,B_{uni} = 0)| \quad \text{Eq 4.18}$$

Avec la fonction $card(E)$ retournant le nombre d'éléments de l'ensemble E . Les couples de (x,y) appartenant à la zone active Z_A suivent la définition de la Figure 4.18. En traçant l'évolution d'une telle fonction vis-à-vis du champ magnétique, il apparait que la tendance observée sur la résistance de Hall et pour un dipôle dont le moment associé est orienté selon l'axe z est vérifiée.

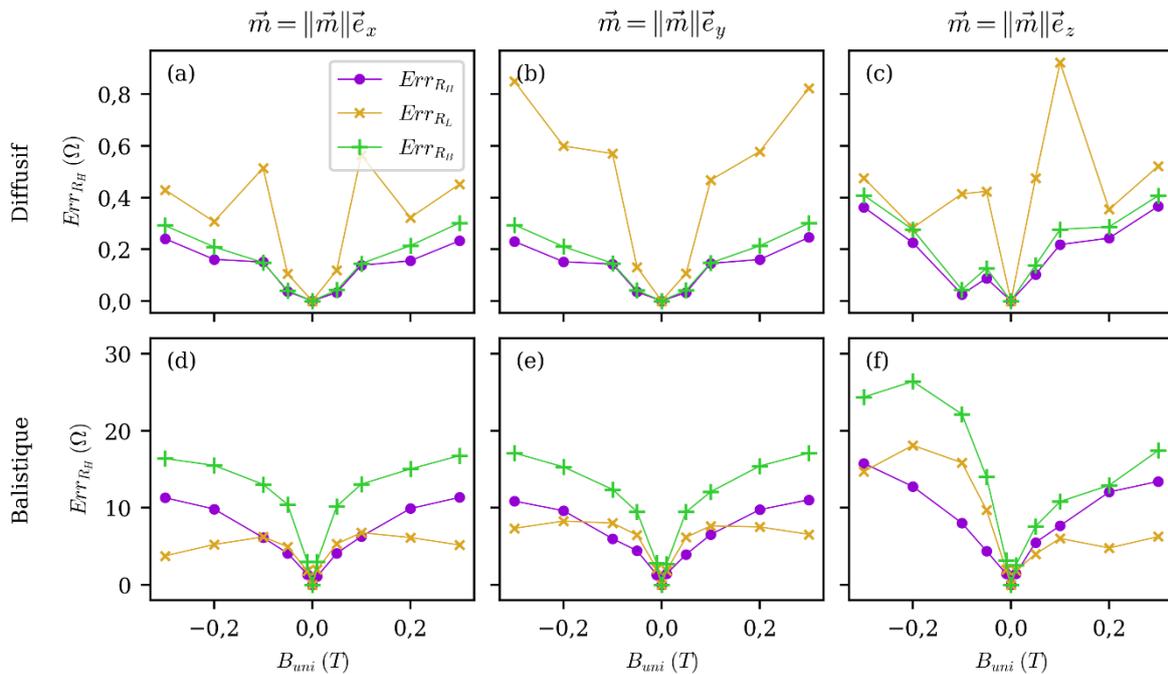


Figure 4.20 : Evolution de la fonction $Err_{R_i}(B_{uni})$ en fonction du champ magnétique pour différentes orientations du dipôle et pour les deux régimes de conduction étudiés.

La Figure 4.20 montre en effet que globalement, les modifications des zones sensibles liées à l'application du champ uniforme sont bien plus faibles en régime diffusif qu'en régime balistique. Dans le premier cas (Figure 4.20(a-c)), il apparait que les différences moyennes sont inférieures à l'ohm, alors que le signal peut quant à lui atteindre des valeurs supérieures à 5Ω (Figure 4.16(a-c)). Si l'on s'intéresse aux résistances de Hall et coudée, pour lesquelles la fonction $Err_{R_i}(B_{uni})$ est plus faible, l'erreur moyenne liée à l'application d'un champ ne dépasse donc pas les 10 %. En revanche, en régime balistique, les différences sont plus marquées, en particulier sur la résistance coudée dont la différence moyenne peut atteindre 25Ω lorsque le

dipôle est orienté selon l'axe z (Figure 4.16(f)). Ces importantes différences dues à l'application du champ uniforme entachent donc profondément les mesures en régime balistique.

Cette étude, conduite pour de faibles champs magnétiques uniformes montre qu'en régime balistique, la modification des trajectoires des porteurs affecte la sensibilité à la présence d'un dipôle. Cependant, pour des champs magnétiques uniformes plus importants, d'autres effets apparaissent. C'est le cas des phénomènes de guidage, évoqués au paragraphe 1.1.1.3b liés au rapport entre le rayon cyclotron r_c (Eq 1.34) et la largeur du canal W . Dans de telles conditions, les trajectoires sont non seulement fortement affectées par le champ uniforme, mais sont également confinées à la périphérie du dispositif. Une telle situation illustrée Figure 4.21(b), montre que la partie centrale du capteur n'est jamais sondée par les électrons sous $0,8 T$ et devient de ce fait insensible à la présence du dipôle magnétique. Ce genre de phénomène a lieu d'autant plus tôt en champ magnétique que le dispositif est large et que le dopage est faible.

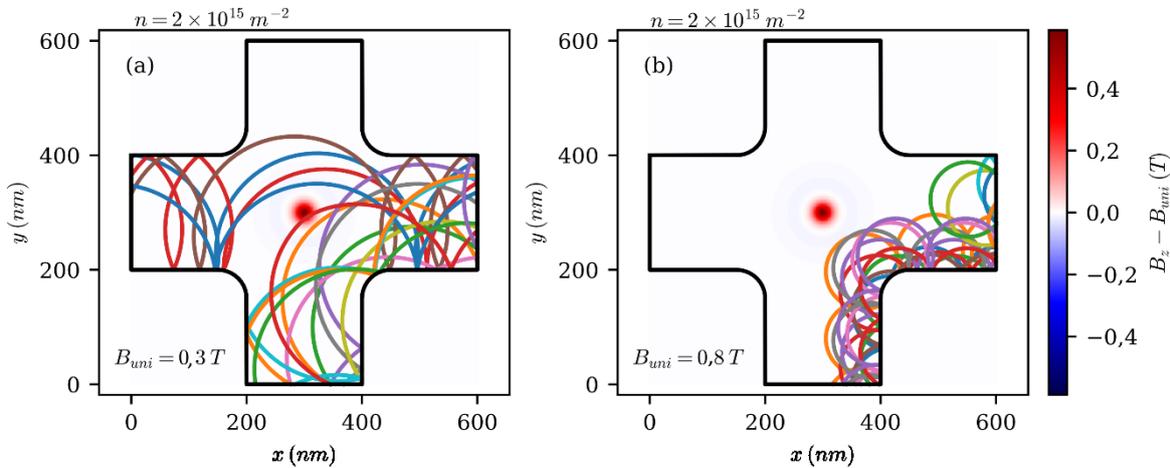


Figure 4.21 : Illustration des modifications des zones sondées sous champ magnétique uniforme.

4.2.6 Influence de l'amplitude du dipôle

Dans le but de caractériser quantitativement l'état magnétique d'un objet, il est souhaitable que le capteur soit sensible à ses différents changements d'états. Ainsi, si l'orientation de l'aimantation dans l'objet change, cela doit être perçu par le capteur. De même, si l'amplitude de cette aimantation est modifiée, la grandeur observée sur le capteur doit elle aussi être modifiée. Il est même souhaitable que la relation entre l'aimantation et le signal délivré soit simplement linéaire, permettant ainsi une lecture directe de l'état magnétique. Dans cette dernière partie consacrée à l'étude de la réponse d'un capteur à effet Hall face au champ généré par un dipôle magnétique, nous étudierons la sensibilité ainsi que la linéarité du signal vis-à-vis de l'amplitude du moment magnétique et ce pour ces différentes orientations du moment magnétique. Pour ce faire, les simulations sont conduites dans une croix de Hall telle que $W = 200 nm$ et $r_{ZA} = 50 nm$ et dont le dopage optimise le signal de Hall sous champ uniforme. Un dipôle associé à un moment magnétique d'amplitude variable $f_A \|\vec{m}_0\|$ avec $f_A \in [-1,1]$ situé à une altitude de $z_d = 25 nm$ est déplacé sur la surface du capteur. Pour chaque position et chaque orientation du dipôle, les résistances caractéristiques ont été calculées pour 21 valeurs de f_A dans le cas balistique et diffusif.

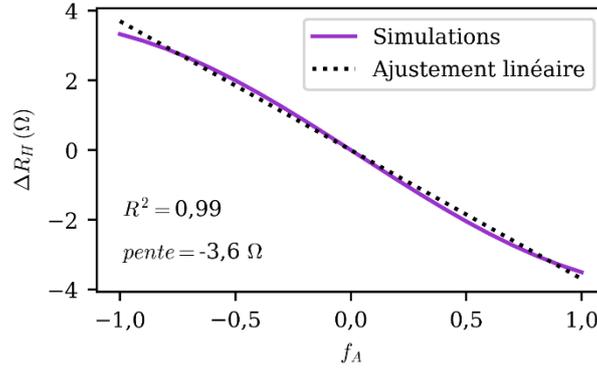


Figure 4.22 : Exemple d'évolution de la résistance de Hall en régime diffusif en fonction de l'amplitude du moment magnétique pour un dipôle orienté selon l'axe z . L'ajustement linéaire associé est représenté en pointillés.

Pour chaque position du dipôle sur le capteur, des courbes analogues à celle présentée en Figure 4.22 peuvent être tracées. Afin de rechercher les zones les plus sensibles ainsi que celles les plus linéaires, un ajustement de courbe simple est considéré tel que :

$$\Delta\hat{R}_i = \text{pente} \times f_A \quad \text{Eq 4.19}$$

Avec $\Delta\hat{R}_i$ la différence de résistance entre la présence et l'absence de dipôle prédite par le modèle linéaire. La valeur du paramètre *pente* est déterminée par la méthode des moindres carrés et la qualité de l'ajustement est quantifiée au travers du coefficient de détermination R^2 défini comme :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_m (\Delta R_{i_m} - \Delta\hat{R}_{i_m})^2}{\sum_m (\Delta R_{i_m} - \langle \Delta R_i \rangle)^2} \quad \text{Eq 4.20}$$

Où ΔR_{i_m} est la valeur d'indice m de la différence de résistance ΔR_i . $\langle \Delta R_i \rangle$ est la moyenne de la série des acquisitions. Une valeur de R^2 proche de l'unité témoigne d'une bonne prédiction du modèle tandis que lorsque ce coefficient est inférieur à zéro, cela signifie que la valeur moyenne $\langle \Delta R_i \rangle$ propose une meilleure description que le modèle considéré.

4.2.6.1 Linéarité

Dans un premier temps, de ce jeu de données seront déterminées les zones proposant les meilleures linéarités du signal ΔR_i vis-à-vis de l'amplitude du dipôle représentée par f_A . En tous les points du système considéré sera donc évalué le coefficient de détermination R^2 . Sa valeur sera affichée en fonction de sa position sur la croix et, afin de mettre en évidence les zones pour lesquelles le signal est vraiment linéaire avec l'amplitude du dipôle, la valeur minimale de l'échelle de couleurs sera fixée à $R^2 = 0,7$, bien que dépendant des cas, sa valeur puisse être inférieure à cette valeur et même inférieure à zéro. En effet, l'absence d'ordonnée à l'origine dans l'ajustement linéaire Eq 4.19 peut mener dans certains cas à des prédictions moins précises que la valeur moyenne.

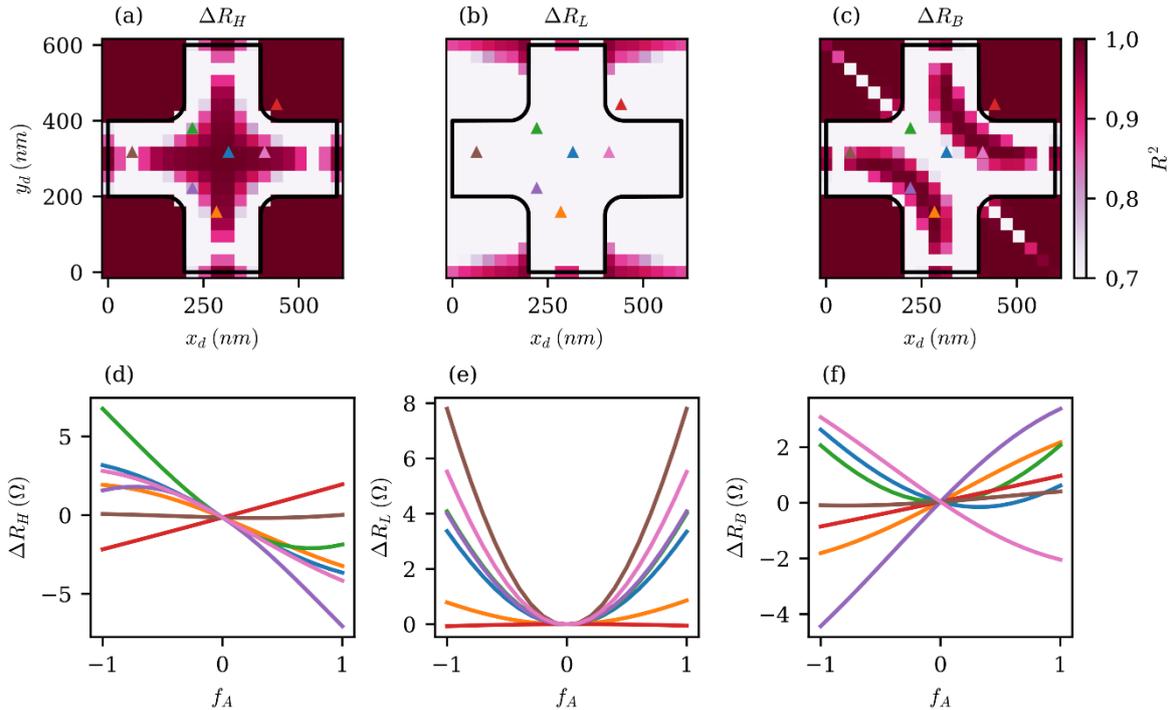


Figure 4.23 : Linéarité d'un capteur en régime diffusif face à l'amplitude d'un dipôle magnétique orienté selon l'axe z. (a-c) Coefficient de détermination R^2 pour une modélisation du type $\Delta\hat{R}_i = \text{pente}f_A$ sur l'intervalle $f_A \in [-1,1]$ en fonction de la position. (d-f) Evolution des résistances caractéristiques en fonction de f_A pour différentes positions du dipôle représentées en (a-c).

Pour le régime diffusif, un tel traitement de données effectué sur l'ensemble des positions du dispositif pour un dipôle de moment orienté selon l'axe z est représenté en Figure 4.23(a-c). Il apparaît que globalement, sur l'intervalle $f_A \in [-1, 1]$, la réponse du capteur n'est pas toujours linéaire avec l'amplitude du dipôle (et donc le champ traversant le capteur) et dépend de la position ainsi que de la résistance considérée. Pour les résistances de Hall et coudées (Figure 4.23(a,c)), lorsque le dipôle se trouve en périphérie du capteur, le champ de fuite vu par celui-ci est pratiquement uniforme donnant lieu à une bonne linéarité de la résistance. Il peut être intéressant de noter que cette façon de traiter les données ne met pas en valeur l'intérêt de la résistance longitudinale, apparaissant comme complètement non linéaire dans la partie centrale du capteur. Cependant, le tracé des courbes de résistances longitudinales en fonction de f_A pour différentes positions représentées en Figure 4.23(e) montre une parité de celle-ci vis-à-vis de l'amplitude, et ce indépendamment de la position du dipôle. Il serait donc plus judicieux dans ce cas de restreindre le domaine d'étude à des valeurs de f_A de même signe. La résistance de Hall quant à elle, supposée être une fonction impaire du champ magnétique lorsque celui-ci est uniforme, ne l'est plus nécessairement en présence de champ magnétique non uniforme comme en témoigne la Figure 4.23(d). L'important signal qui pouvait être observé lorsque le dipôle était situé dans le coin inférieur gauche de la zone active (Figure 4.7(a)) n'est pas reproduit lorsque la polarité du dipôle s'inverse (Figure 4.23(d) courbe violette). Cependant quand le moment magnétique est orienté vers le bas, c'est le coin supérieur gauche qui est le plus sensible à la présence du dipôle (Figure 4.23(d) courbe verte). Il est intéressant de noter que pour de faibles valeurs de f_A , les courbes de ΔR_H restent globalement linéaires et ont des pentes de même signe dès lors que le dipôle est au-dessus de la zone active. Cette dernière caractéristique n'est pas partagée par la résistance coudée ΔR_B , pour laquelle une très grande variété de comportements est observée.

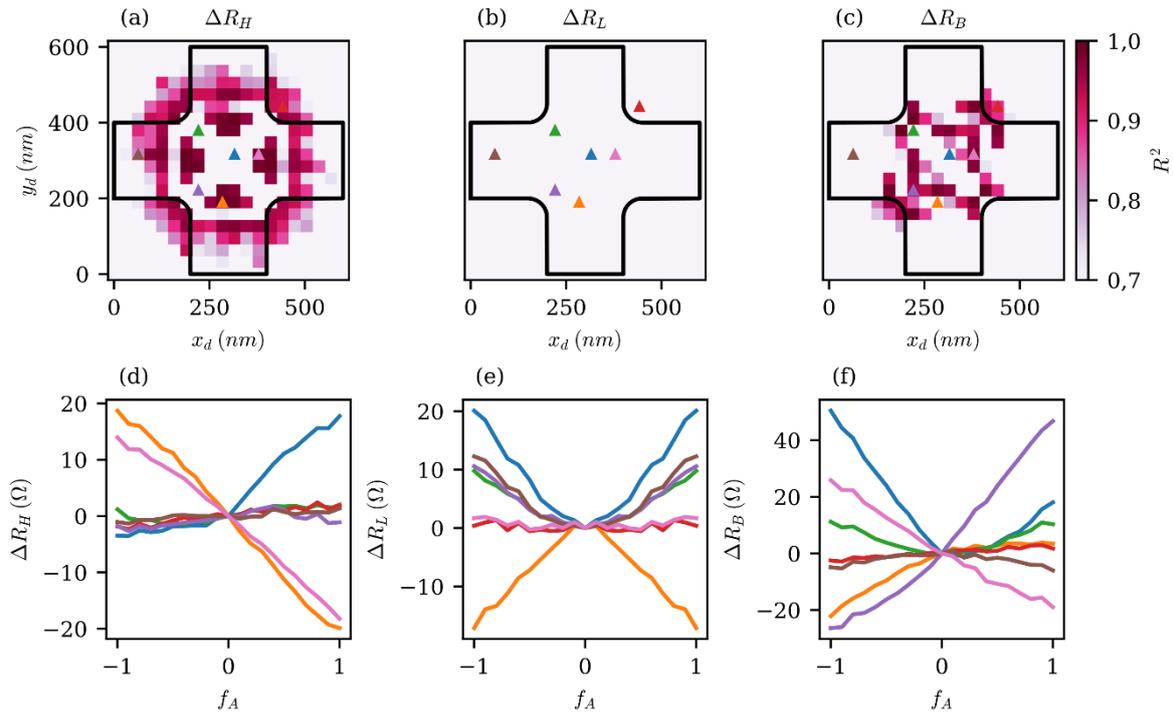


Figure 4.24 : Linéarité d'un capteur en régime balistique face à l'amplitude d'un dipôle magnétique orienté selon l'axe z. (a-c) Coefficient de détermination R^2 pour une modélisation du type $\Delta R_i = pente f_A$ sur l'intervalle $f_A \in [-1, 1]$ en fonction de la position. (d-f) Evolution des résistances caractéristiques en fonction de f_A pour différentes positions du dipôle représentées en (a-c). Certaines positions sont légèrement différentes de celles choisies en Figure 4.24.

En régime balistique et pour les mêmes conditions, une étude similaire permet l'obtention des résultats présentés en Figure 4.24. De façon plus marquée que pour le régime diffusif, la linéarité est très dépendante de la position du dipôle. Pour le signal de Hall, les régions les plus linéaires sont celles situées à l'interface entre les bras de la croix et la zone active. Cependant, contrairement au cas précédent, la zone centrale propose une faible valeur de R^2 . Pour la résistance longitudinale, le comportement reste proche dans les deux régimes, avec une parité par rapport à f_A rendant l'ajustement linéaire inadapté. Il est cependant remarquable que dans le cas balistique certaines positions comme celle représentée en orange Figure 4.24(b,e) présentent une augmentation de la résistance lorsque l'amplitude du dipôle diminue en valeur absolue. Enfin, comme dans le cas diffusif, l'évolution de la différence de résistance coudée est très dépendante de la position avec des comportements dépendant fortement du signe de f_A . Certaines zones offrant un signal globalement linéaire existent tout de même.

Grâce aux observations réalisées en Figure 4.23 et Figure 4.24, il est possible d'étendre cette analyse aux autres orientations du dipôle et ce de façon plus pertinente. Si l'objectif est de mesurer quantitativement l'état magnétique d'un système, rechercher une linéarité du signal paraît cohérent. Cependant, dans le cas de la résistance longitudinale où le signal est indépendant du sens de l'aimantation, et ce pour toutes les positions du dipôle, il est plus adapté de réaliser des ajustements du type :

$$\Delta \hat{R}_L = pente \times |f_A| \quad \text{Eq 4.21}$$

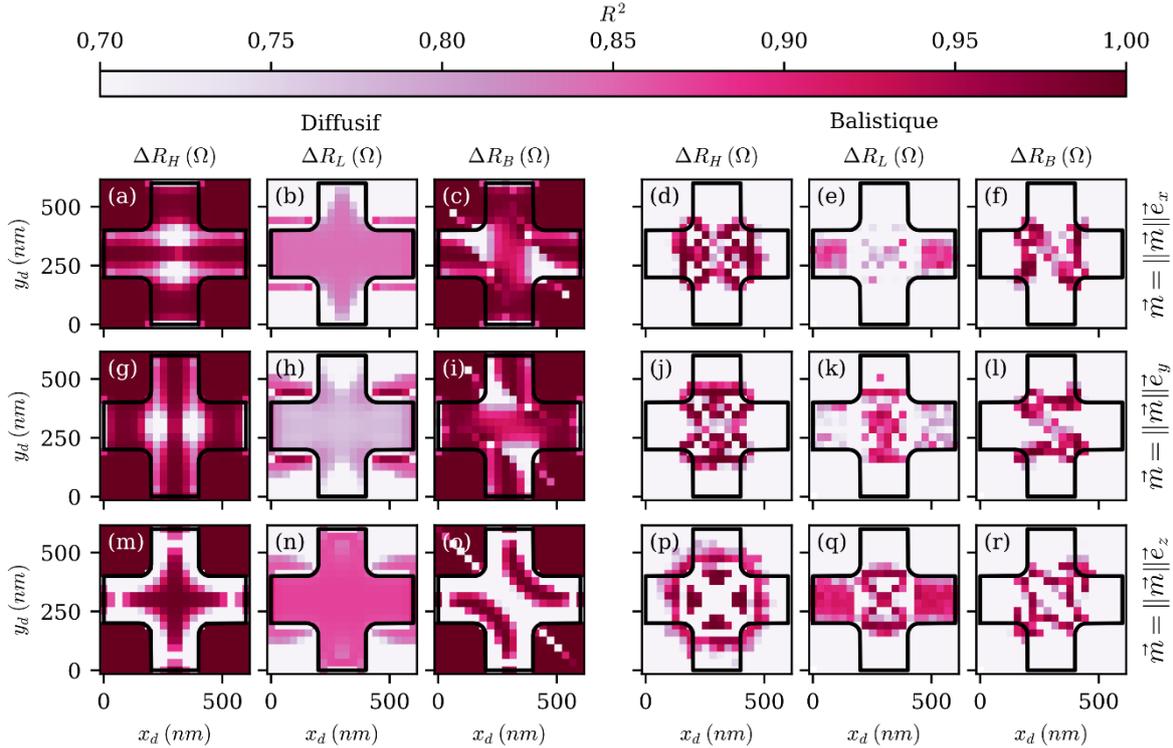


Figure 4.25 : Linéarité du signal sur l'intervalle $[-f_A, f_A]$ en fonction de la position du dipôle pour différentes orientations du moment magnétique et ce pour les deux régimes de conduction étudiés.

Les cartographies représentées en Figure 4.25 montrent que globalement dans les deux régimes de conduction, le signal n'est pas partout simplement proportionnel au moment du dipôle et donc au champ appliqué. Dépendant du régime de conduction ainsi que de la résistance observée, les zones où placer l'objet doivent être choisies avec précision afin de réaliser des mesures quantitatives d'aimantation.

Nous avons conduit une étude similaire sur l'intervalle $[-2f_A, 2f_A]$ avec 41 valeurs. Les résultats obtenus ont été placés en annexe (Figure annexe E-1 à Figure annexe E-3). En régime diffusif, l'extension de cette gamme de moments a tendance à réduire la linéarité, en particulier sur la résistance de Hall et celle coudée. En régime balistique cependant, les résistances de Hall et longitudinales présentent un comportement légèrement plus linéaire que dans le cas présenté ici. Cela peut être attribué à un meilleur rapport signal sur bruit dans le cas $[-2f_A, 2f_A]$.

4.2.6.2 Sensibilité

Au-delà de la linéarité, le paramètre crucial à optimiser pour la réalisation de mesures quantitatives est la sensibilité à l'amplitude du dipôle notée S_{Di} , avec l'indice i faisant référence à la configuration de mesure. Ce paramètre correspond à la pente obtenue lors de la régression linéaire (Eq 4.19 et Eq 4.21). Nous exprimerons celle-ci en $\Omega \cdot \mu_B^{-1}$ en considérant un courant de polarisation assez faible pour que les tensions mesurées soit proportionnelles à ce dernier. Dans l'optique de trouver l'ensemble des positions maximisant la dépendance du signal mesuré vis-à-vis de l'amplitude du moment, et ce indépendamment de son sens de variation, c'est la valeur absolue de cette sensibilité qui sera étudiée. Ainsi, pour un dipôle magnétique de moment compris entre $-5,00 \times 10^6 \mu_B$ et $5,00 \times 10^6 \mu_B$, correspondant à des facteurs f_A compris entre -1 et 1 , la sensibilité à l'amplitude du dipôle a été évaluée. Comme dans les autres études, c'est une croix de Hall simple de 200 nm de largeur de canal pourvue de rayon de courbure de 50 nm qui est considérée à 300 K et pour un dopage maximisant l'effet Hall sous champ

uniforme. Avec ces paramètres, identiques à ceux de la Figure 4.25, les différentes S_{Di} ont été calculées pour chaque position et orientation du dipôle.

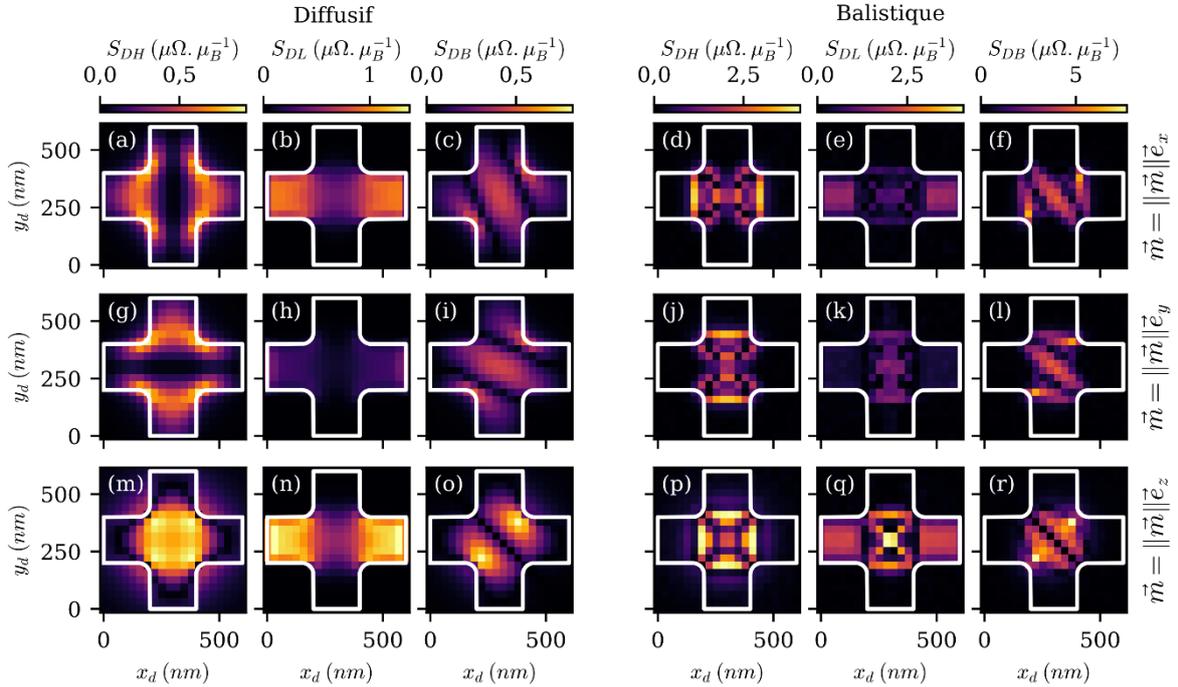


Figure 4.26 : Sensibilité du signal sur l'intervalle $[-5,00 \times 10^6 \mu_B, 5,00 \times 10^6 \mu_B]$ en fonction de la position du dipôle pour différentes orientations du moment magnétique et ce pour les deux régimes de conduction étudiés.

La Figure 4.26 présente les résultats d'une telle simulation. A l'image de ce qui avait été observé pour une unique valeur de moment magnétique, les sensibilités de Hall et coudés sont proches tant sur la forme des zones sensibles que sur leur amplitude pour des orientations selon les axes x et y . Cependant dans les deux régimes, la résistance longitudinale est moins affectée par la présence du dipôle lorsque celui-ci est orienté selon l'axe y . Pour ce qui est de l'amplitude maximale de la sensibilité, c'est toujours l'orientation selon l'axe z qui permet de maximiser le signal. La Figure 4.26 est à mettre en parallèle et à comparer avec la Figure 4.25 afin de déterminer les positions alliant à la fois linéarité et sensibilité vis-à-vis de l'amplitude du dipôle. Cependant comme l'illustrent la Figure 4.26(m) et la Figure 4.25(m), ce ne sont pas toujours les zones les plus sensibles qui proposent les meilleures linéarités. Inversement, les positions hors de la croix de Hall particulièrement linéaires en régime diffusif pour les résistances de Hall et coudées sont des zones proposant de très faibles sensibilités et sont de ce fait difficilement exploitables. En régime balistique cependant, hormis pour le cas de la résistance coudée, une correspondance entre les zones sensibles et linéaires peut être remarquée.

Enfin, un point crucial à prendre en compte lors de l'étude de la sensibilité est sa capacité à discriminer les signaux provenant des différentes orientations du moment magnétique. En effet, considérons le cas où un objet magnétique serait placé sur le contact de gauche d'une croix de Hall, et que la résistance longitudinale soit mesurée. Puisque cette zone est sensible à la présence d'un dipôle aimanté selon l'axe x mais également selon l'axe z (et dans une moindre mesure selon l'axe y), il devient difficile de connaître l'état magnétique du système en le considérant au premier ordre comme une combinaison linéaire des trois dipôles. Il est donc intéressant de rechercher les zones du capteur présentant non seulement une importante

sensibilité pour faciliter la mesure, mais également une bonne linéarité ainsi qu'une sélectivité vis-à-vis d'une orientation du dipôle afin de faciliter l'interprétation.

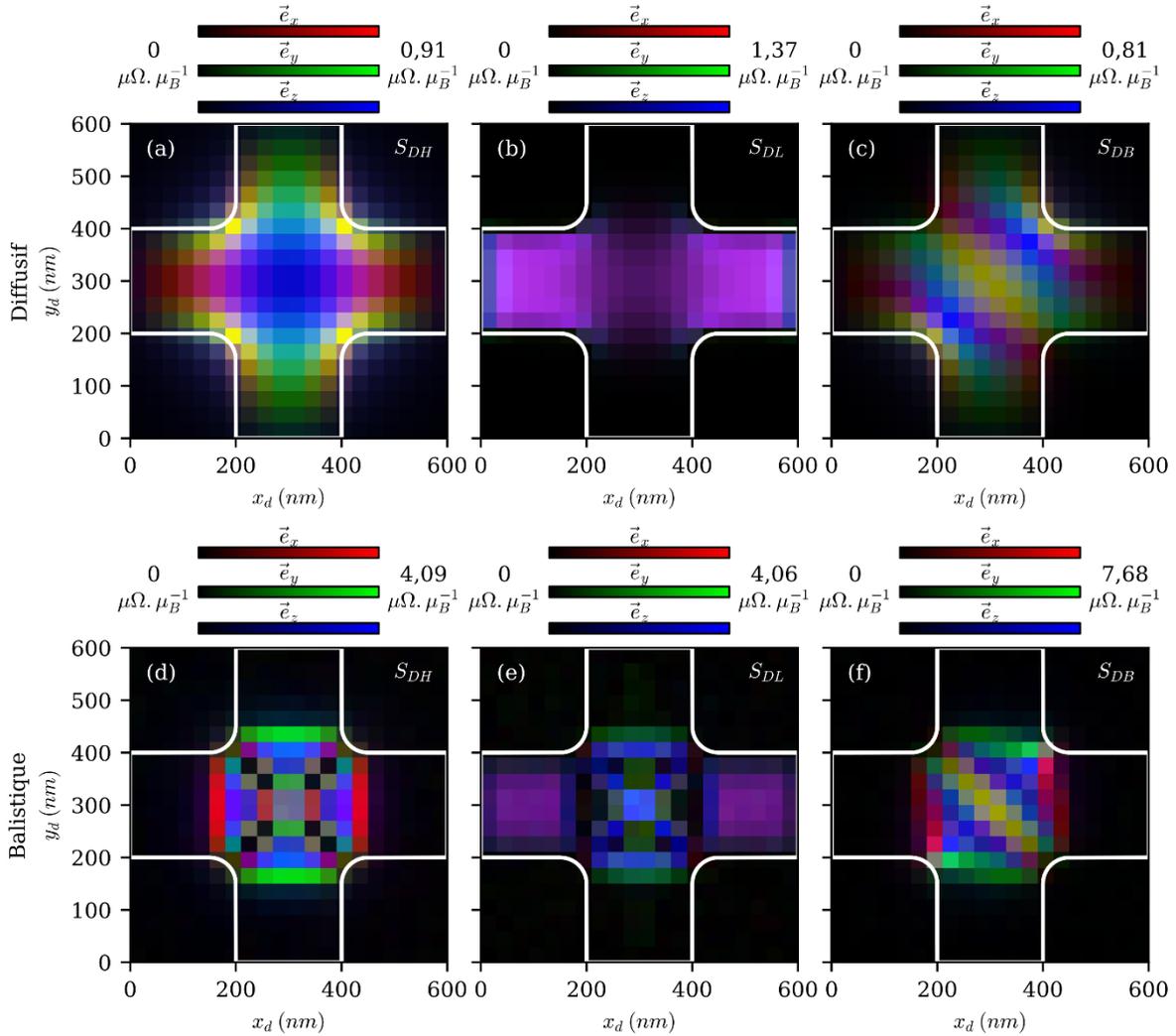


Figure 4.27 : Cartographie de sensibilité à l'orientation du dipôle pour les deux régimes de conduction étudiés.

Cette sélectivité face à l'orientation du dipôle est illustrée en Figure 4.27 où les sensibilités selon les trois directions de l'espace sont représentées dans des intensités de couleurs différentes. La sensibilité à la composante x est tracée en rouge, celle selon y en vert et celle selon z en bleu. Ainsi, suivant la règle des synthèses additives de couleurs, une zone colorée en nuances de gris est sensible à toutes les orientations du dipôle, tandis qu'une autre présentant seulement l'une des couleurs primaires est uniquement sensible à une seule orientation. Cette analyse met en évidence les difficultés d'utiliser la croix de Hall en configuration longitudinale où la majeure partie de la surface est sensible à plusieurs orientations du dipôle et ce dans les deux régimes de conduction (Figure 4.27(b,e)). Un ensemble de zones sensibles simplement à la composante y du dipôle est tout de même présent dans le cas balistique, zones présentant d'ailleurs une bonne linéarité (Figure 4.25(k)). Pour le cas de la résistance coudée, celle-ci paraît difficilement exploitable en régime diffusif où les sensibilités aux différentes orientations du dipôle sont à la fois peu séparées spatialement et de faible amplitude. En régime balistique cependant, l'amplitude est plus importante et la séparation des zones sensibles selon la direction du dipôle est plus marquée. La configuration de Hall enfin semble intéressante du fait de la bonne

sélectivité à l'orientation du dipôle. Les cartographies présentées dans ce paragraphe ont été reproduites en annexe (Figure annexe E-1 à Figure annexe E-3) en élargissant la plage d'amplitude de moment. Globalement, les sélectivités ainsi que les zones sensibles restent inchangées. Cependant, l'amplitude des sensibilités évolue. Dans le cas des résistances de Hall et coudée, elles ont tendance à augmenter ce qui correspond à une saturation des signaux face à d'importantes amplitudes de dipôle.

4.3 Analyse et application

Dans cette dernière partie, les résultats présentés au paragraphe 4.2 seront analysés dans l'optique de trouver les meilleures conditions d'utilisation d'une part pour la détection de nano-objets et d'autre part pour leur caractérisation magnétique. De par les conditions de l'étude, les champs magnétiques générés par les objets étudiés doivent pouvoir être assimilables à celui généré par un dipôle magnétique.

4.3.1 Application à la détection

Dans un certain nombre de cas, les capteurs à effet Hall sont utilisés pour réaliser une simple détection d'une variation de champ magnétique. C'est notamment le cas lors de certaines analyses biochimiques où la présence d'un analyte est testée via la mesure du champ magnétique rayonné par un marqueur auquel il est accroché (voir paragraphe 1.1.2.4). La majeure partie du temps, il est nécessaire de réaliser cette mesure alors qu'un champ magnétique est appliqué du fait de l'absence de champ magnétique rémanent.

4.3.1.1 Caractéristiques requises

Parmi les qualités que doivent posséder les capteurs optimisés pour la détection vient en premier lieu leur grande sensibilité. En effet, malgré la potentielle faible amplitude du champ rayonné par l'objet, il est souhaitable que la réponse générée par le capteur soit la plus importante possible pour faciliter la détection. De ce fait et en regard des observations réalisées plus haut, d'un point de vue géométrique, il est intéressant de réduire la taille du capteur au maximum de ce qui est technologiquement atteignable afin de minimiser l'inhomogénéité du champ vu par celui-ci. Il est également souhaitable de réduire autant que possible l'altitude de l'objet. En effet, même si cela a tendance à augmenter les inhomogénéités de champ vues par le capteur, l'amplitude de celles-ci est également amplifiée menant ainsi à un signal plus important. Outre les caractéristiques géométriques du capteur, il est souhaitable de choisir le régime de conduction dans lequel opérer celui-ci. Dans la littérature, la détection de nano-objet en vue d'application en biochimie est réalisée exclusivement en régime diffusif [9,44,44–47,126] car réalisée à 300 K avec des matériaux standards. Cependant, avec l'avènement du graphène, l'usage de petits capteurs balistiques devient possible à température ambiante. Toutefois, au vu des simulations réalisées, il apparaît que le régime balistique, bien que proposant des sensibilités plus importantes que le régime diffusif, présente une dépendance en position pouvant fortement nuire à la détection. De ce fait, en fonction de la position sur la zone active où apparaît l'inhomogénéité dans le champ, il est possible que cela ne soit pas détecté. Cette observation est d'autant plus vraie lorsqu'un champ magnétique normal au plan et uniforme est appliqué, ce qui est souvent le cas lors de la détection par susceptométrie par exemple. En effet, alors que sous ces conditions, les zones sensibles évoluent globalement peu en régime diffusif, celles des capteurs opérant en régime balistique sont beaucoup plus affectées et là encore peuvent conduire à de mauvais résultats. En régime diffusif, la résistance coudée est

celle qui présente la plus faible amplitude de sensibilité à la présence d'un dipôle. Pour ce qui est des autres résistances, elles possèdent toutes les deux des avantages et des inconvénients. La résistance de Hall a l'avantage de présenter un signal nul en l'absence de champ et de dipôle, ce qui permet d'amplifier aisément ce signal. Cependant l'amplitude de ses variations est plus faible que celle proposée par la résistance longitudinale qui de son côté possède une importante valeur en l'absence de tout champ magnétique rendant compliquée l'amplification du signal. De plus cette dernière résistance est essentiellement sensible dans les bras de la croix parcourus par un courant et pas forcément dans la zone active.

4.3.1.2 Exemple de la détection d'ondes de spin

Au-delà de la détection à température ambiante de nano-objets magnétiques en vue d'applications biologiques démontrée à plusieurs reprises [9,44–48], nous avons souhaité étudier la possibilité d'utiliser les capteurs à effet Hall pour détecter d'autres inhomogénéités. L'un des domaines nécessitant la détection de faibles variations de champs magnétiques dont les dépendances spatiales sont submicrométriques est la détection d'ondes de spin. En effet, la magnonique qui repose sur la manipulation d'ondes de spin, pouvant être utilisées comme vectrices d'information à des fins de calculs logiques [184], compte parmi les pistes envisagées pour aller au-delà de la technologie CMOS. A l'échelle supérieure au micromètre, la conversion de magnons en signal électrique est assurée avec des antennes inductives, mais aux échelles submicrométriques voire nanométriques, la sensibilité de ces convertisseurs diminue fortement car directement liée à la surface de l'antenne. Nous avons donc envisagé l'utilisation de capteurs à effet Hall en graphène en vue de la réalisation d'une telle conversion. En effet, dans ces capteurs, la sensibilité normalisée en courant est indépendante de la taille du dispositif qui peut donc être diminuée. De plus, les méthodes de fabrication de dispositifs à effet Hall en graphène sont tout à fait prometteuses pour des technologies hybrides de par la possibilité d'ajout de couches de matériaux à basse température [128].

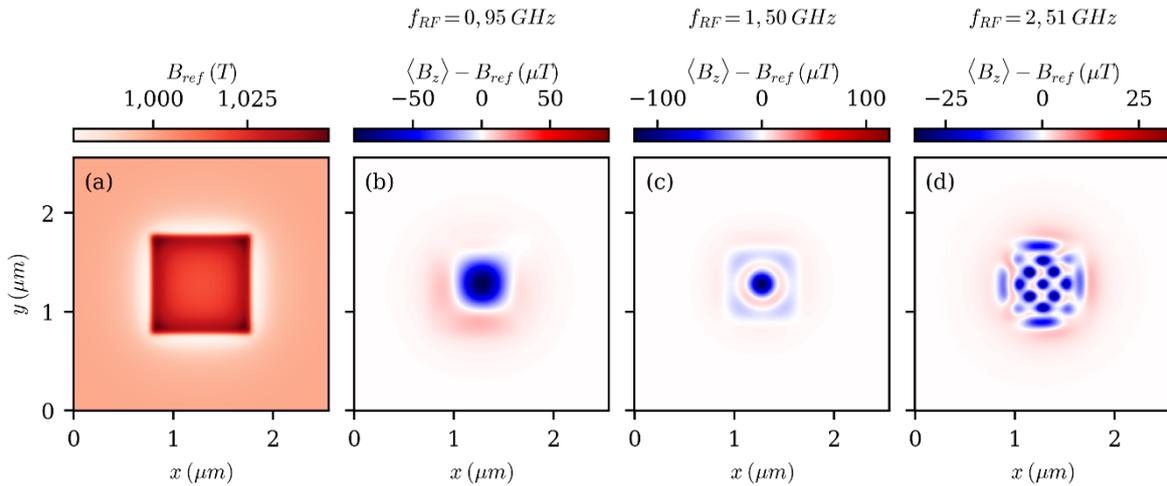


Figure 4.28 : Champs magnétiques étudiés en résonance ferromagnétique. (a) Champ en l'absence de résonance ferromagnétique. (b-c) Moyennes temporelles des champs magnétiques B_z des différents modes de résonance ferromagnétiques auxquelles a été retiré le champ magnétique de référence B_{ref} .

Afin de déterminer la faisabilité de détecter une onde de spin via l'utilisation d'un capteur à effet Hall, nous avons dans un premier temps souhaité simplifier le système en nous focalisant sur des ondes stationnaires. C'est donc la résonance ferromagnétique d'un plot magnétique carré en alliage NiFe de $1 \mu\text{m}$ de côté et 20 nm d'épaisseur, saturé sous un champ

Chapitre 4 Magnétométrie sous champ non-uniformes

perpendiculaire de $1 T$, qui sera étudié. En l'absence de résonance, le champ rayonné au-dessus du plot est non uniforme. Nous le noterons B_{ref} . Sous l'effet d'une excitation radiofréquence (de l'ordre du gigahertz) générée par une antenne dont le champ exciteur est perpendiculaire au champ de saturation, différents modes propres apparaissent dans le plot de NiFe, correspondant à une précession locale de son aimantation. A cette précession est associée une diminution de l'aimantation selon l'axe z . Il en résulte des variations locales de la moyenne temporelle du champ magnétique total orienté selon z noté $\langle B_z \rangle$. Les cartographies de tels champs sont représentées Figure 4.28 et montrent des variations de champ magnétique de l'ordre de $\sim 10 \mu T$. Ces simulations micromagnétiques ont été réalisées par Nicolas Biziere, chargé de recherche au CEMES à Toulouse avec le logiciel Mumax³.

Le principe de détection de ces résonances avec un capteur en graphène est représenté en Figure 4.29. Une antenne métallique est avant tout déposée sur un substrat puis recouverte d'un isolant électrique type SiO_2 . Le plot ferromagnétique saturé à $1 T$ est quant à lui placé au-dessus de l'antenne afin de favoriser le couplage magnétique avec cette dernière. Ce plot est ensuite connecté électriquement et recouvert à son tour d'une couche de SiO_2 afin de servir d'électrode de grille et permettre le dopage électrostatique du graphène. Enfin, le capteur à effet Hall en graphène encapsulé dans du nitrure de bore est déposé à la verticale du plot. Technologiquement, une telle réalisation est envisageable à l'aide de la technique d'empilement par ramassage à chaud permettant de déposer aisément une hétérostructure de van der Waals sur n'importe quel substrat (voir paragraphe 2.1.4.2).

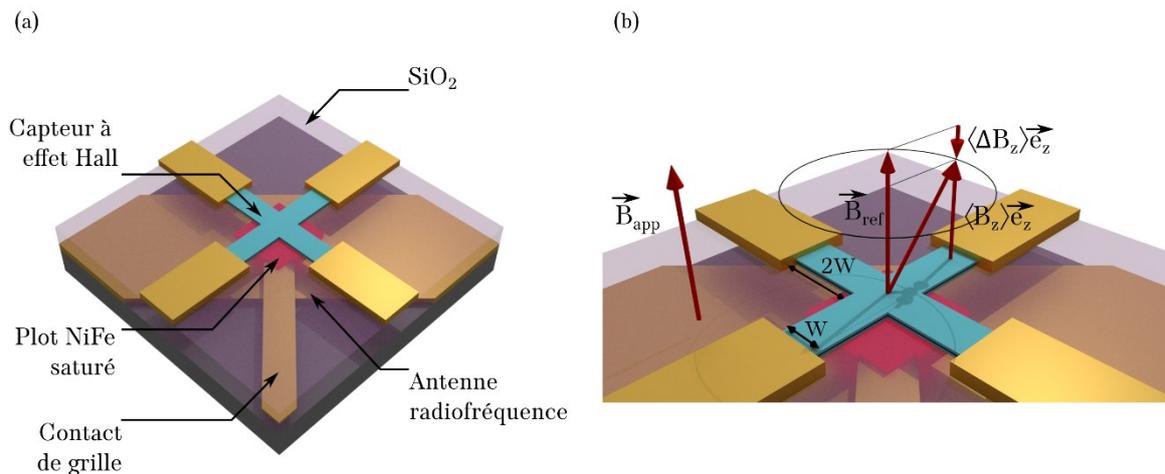


Figure 4.29 : Schéma du système de résonnance ferromagnétique étudié. (a) Vue globale. (b) Détail sur le capteur à effet Hall.

Nous avons simulé un tel dispositif avec une distance entre le plot ferromagnétique et le capteur de $50 nm$ répartie en une couche de SiO_2 protégeant le plot et une couche de nitrure de bore permettant une bonne qualité de surface et garantissant un graphène de qualité. Cette distance correspond à un compromis entre une proximité permettant de maximiser le champ traversant le capteur et une épaisseur d'oxyde suffisante pour minimiser les modulations du dopage lors de l'application de la polarisation longitudinale. Nous envisagerons des capteurs de Hall composés d'une unique croix dont les dimensions sont données en Figure 4.29(b), caractérisées par la largeur du canal W .

Pour les simulations nous nous sommes placés dans un cas idéal. Ainsi, nous avons considéré un graphène dont la mobilité est indépendante du dopage et donc caractérisée par une résistivité due aux diffuseurs à courte portée nulle $\rho_{cptot} = 0 \Omega$ ainsi qu'une mobilité due aux diffuseurs à longue portée $\mu_{lr} = 5 m^2.V^{-1}.s^{-1}$. Conformément à nos observations (paragraphe 3.3.4.3b)

ainsi qu'aux mesures réalisées dans la littérature [63], la vitesse de Fermi a été fixée à $1,4 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ permettant ainsi de maximiser la sensibilité. Nous négligerons les poches d'électrons et de trous, leur densité étant faible pour des capteurs de bonnes qualités (paragraphe 3.3.4.3b) et les taux de génération et recombinaison seront évalués d'après les travaux de Rana [161,162] (équations Eq 3.27 et Eq 3.28) à température ambiante. Avec de tels dispositifs, l'objectif est de trouver les conditions de mesure donnant lieu à un rapport signal sur bruit permettant la mesure à basse fréquence de la résonance. Conformément à l'analyse réalisée en régime diffusif avec une inhomogénéité à symétrie de révolution, à 50 nm de hauteur, il est préférable que celle-ci soit placée au centre de la croix (Figure annexe C-2). En considérant une bande passante de 10 Hz , correspondant à un temps de mesure de 100 ms , nous avons tracé le niveau de bruit généré par le capteur ainsi que le signal $|V_H(\langle B_z \rangle) - V_H(B_{ref})|$ en fonction de la tension de grille (donc du dopage). Le bruit a été calculé en considérant le bruit en $1/f$ (Eq 1.42) avec un facteur de Hooge de 10^{-5} , correspondant à l'ordre de grandeur de ce qui est mesuré dans des transistors en graphène encapsulé dans du hBN avec une mobilité de $5 \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [140]. Nous avons également pris en compte le bruit blanc d'origine thermique, exprimé via l'équation (Eq 1.43). La valeur de résistance prise est celle du dispositif simulé, omettant de ce fait la résistance de contact.

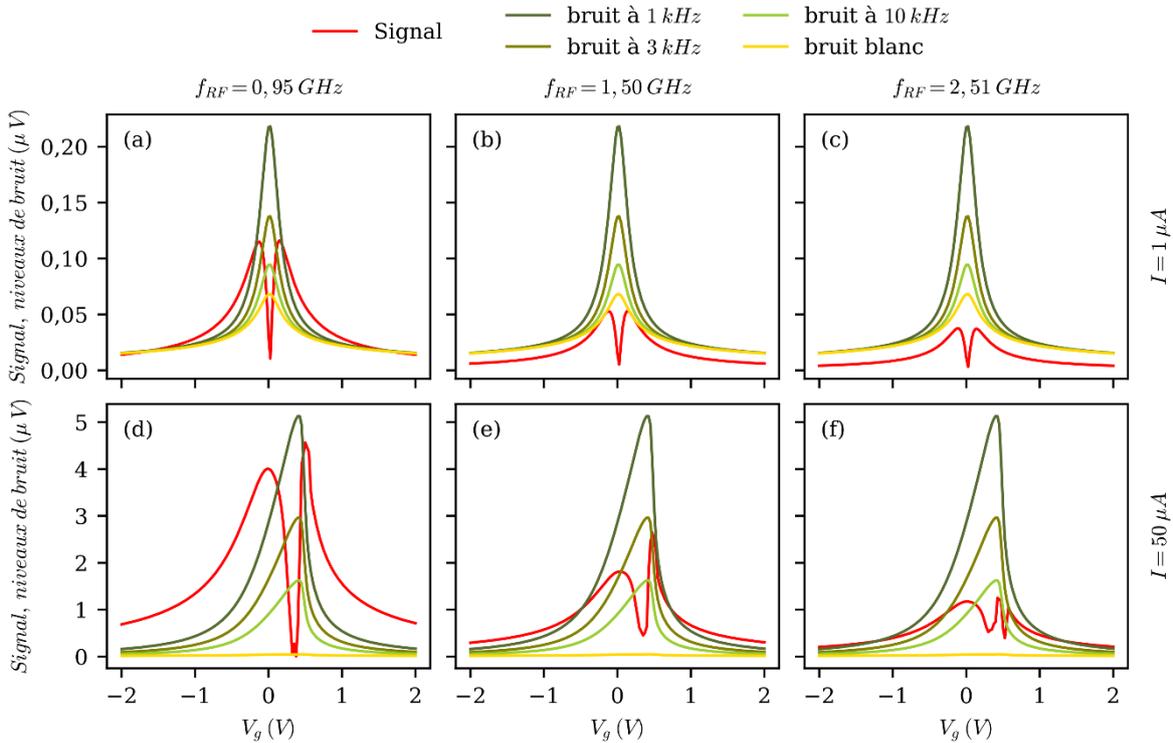


Figure 4.30 : Représentation du signal $|V_H(\langle B_z \rangle) - V_H(B_{ref})|$ ainsi que du niveau de bruit en fonction du dopage pour les différents modes et différents courants de polarisation dans une croix où $W = 500 \text{ nm}$.

La Figure 4.30 représente en fonction de la tension de grille le signal d'intérêt (courbe rouge) et les niveaux de bruits à différentes fréquences de mesure et ce pour les trois fréquences de résonances étudiées pour un capteur de 500 nm de large. Nous avons considéré deux courants de polarisation : $1 \mu\text{A}$ (Figure 4.30(a-c)) et $50 \mu\text{A}$ (Figure 4.30(d-f)). En jaune est représenté le bruit blanc, correspondant à la limite théorique basse du bruit. Sa contribution diminue fortement en augmentant le courant puisque ne dépendant que de la température et de la résistance du dispositif. En nuances de vert est représenté le bruit total en considérant

Chapitre 4 Magnétométrie sous champ non-uniformes

différentes fréquences de mesure (1 kHz, 3 kHz et 10 kHz) en accord avec les fréquences auxquelles sont généralement opérés les capteurs à effet Hall en graphène. Il apparaît que seul le premier mode ($f_{RF} = 0,95 \text{ GHz}$) est détectable à une fréquence de mesure de 1 kHz sous $1 \mu\text{A}$, puisque la courbe rouge de la Figure 4.30(a) est au-dessus des différents niveaux de bruit. Il est intéressant de noter que ce n'est pas lorsque l'amplitude du signal est maximale que celui-ci est le plus facilement détectable. Sous une polarisation de $50 \mu\text{A}$ (correspondant à la densité maximale de courant de 100 A.m^{-1} (voir paragraphe 2.2.1.1)), tous les signaux peuvent à une certaine fréquence de mesure être détectés. Ce résultat est tout à fait encourageant et signifie qu'avec une instrumentation adaptée, il devient possible de détecter la présence ou l'absence de la résonance ferromagnétique en choisissant des conditions de polarisation en courant et en grille favorables.

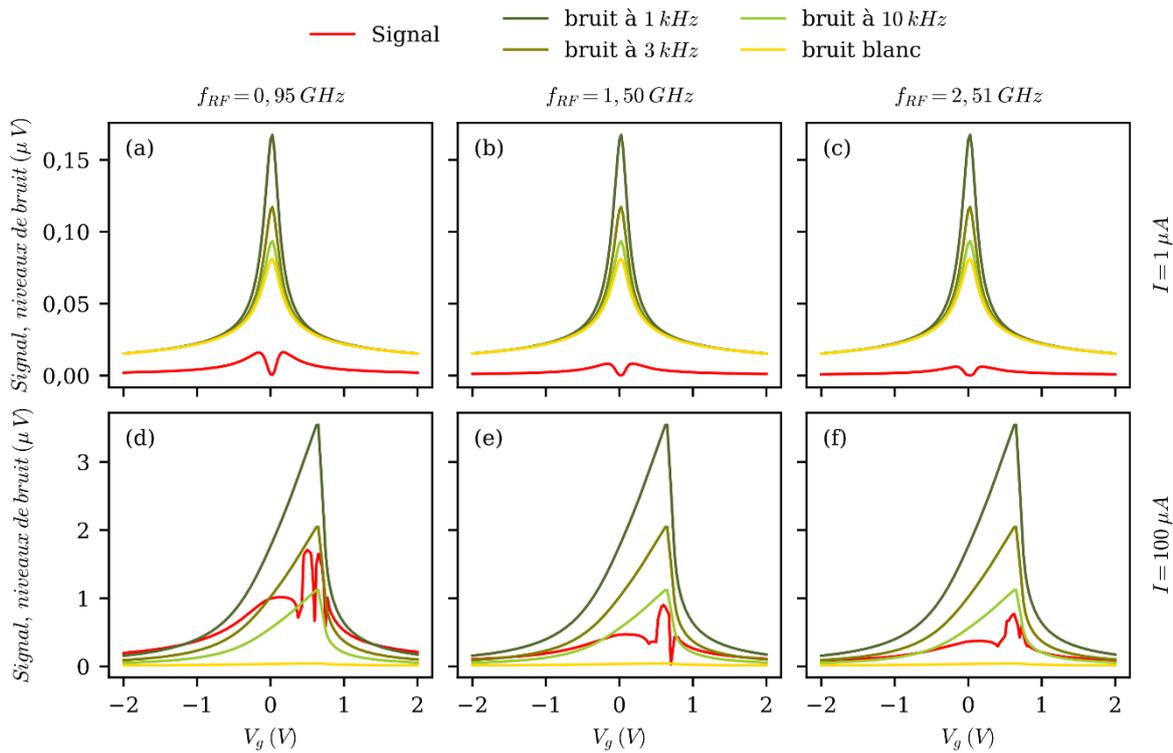


Figure 4.31 : Représentation du signal $|V_H(\langle B_z \rangle) - V_H(B_{ref})|$ ainsi que du niveau de bruit en fonction du dopage pour les différents modes et différents courants de polarisation dans une croix où $W = 1 \mu\text{m}$.

Puisque la densité spectrale de bruit en $1/f$ diminue en augmentant la surface du dispositif (Eq 1.42), il peut être pertinent de simuler une augmentation de la taille du capteur. Toutefois une telle modification de la géométrie conduit également à une augmentation de l'inhomogénéité dans la zone active. Nous avons donc simulé une croix où $W = 1 \mu\text{m}$ et avons réalisé le même traitement du bruit que précédemment. La Figure 4.31 montre en effet une réduction significative du bruit en $1/f$ à bas courant (Figure 4.31(a-c)), comparé au cas où $W = 500 \text{ nm}$ (Figure 4.30(a-c)), associée à une plus grande contribution du bruit blanc sur le bruit total. Toutefois, le signal $|V_H(\langle B_z \rangle) - V_H(B_{ref})|$ diminue lui aussi et ce de façon encore plus importante, rendant la détection avec ce dispositif et cette bande passante impossible à $1 \mu\text{A}$. L'augmentation de la taille du capteur peut également être mise à profit en augmentant le courant traversant celui-ci et ce, sans dépasser la limite en densité de courant. Ainsi, la Figure 4.31(d-f) compare le signal au niveau de bruit sous $100 \mu\text{A}$. Il apparaît que malgré le fait qu'il existe des couples de fréquences de mesure et de dopage permettant de détecter le

signal, le rapport signal sur bruit associé à cette croix de $W = 1 \mu\text{m}$ est inférieur à celui trouvé pour la croix où $W = 500 \text{ nm}$, plus adaptée à la taille de l'inhomogénéité.

4.3.2 Application à la caractérisation

Avec des objectifs différents de la détection, la caractérisation des propriétés magnétiques de nano-objets potentiellement individuels peut être réalisée avec des capteurs à effet Hall. La littérature scientifique propose de nombreux exemples de telles réalisations que ce soit sur des nano-objets magnétiques [6,43,55,175] ou supraconducteurs [43]. Mais la majeure partie de ces mesures ont été effectuées à des températures cryogéniques. Avec le graphène et ses formidables propriétés de transport, il est envisageable d'augmenter la température de caractérisation jusqu'à l'ambiante. Une telle augmentation de la température de caractérisation peut permettre de faciliter celle-ci mais également d'apprécier et de quantifier les dépendances en température de certains processus.

4.3.2.1 Caractéristiques requises

Les trois principales caractéristiques que doit posséder un capteur en vue de réaliser des caractérisations d'aimantation locales sont la sensibilité, la sélectivité ainsi que la linéarité du signal vis-à-vis des grandeurs mesurées. En effet, la première qualité est souhaitable afin d'être capable de discerner de faibles variations du champ magnétique rayonné. Comme dans le cas de l'application en détection, utiliser une croix la plus petite possible avec une distance au-dessus de celle-ci la plus faible possible permet de favoriser l'amplitude du signal et donc la sensibilité. La sélectivité quant à elle permet lors des mesures, de discriminer quantitativement le signal recherché de tous les signaux pouvant être mesurés. Cela signifie par exemple d'être en mesure de distinguer le signal dû à une aimantation selon l'un des axes alors que celle-ci peut être décomposée selon les trois axes. Dans cette optique, il est souhaitable de positionner l'objet sur une zone sensible à une seule composante de l'aimantation, représentée par une couleur primaire dans la Figure 4.27. La sélectivité suppose également d'être en mesure de distinguer le signal provenant du nano-objet à caractériser de celui provenant d'un potentiel champ magnétique appliqué. Dans le cas diffusif, une simple mesure de champ en l'absence d'objet permet de soustraire la contribution du champ normal uniforme. Cependant, dans le cas balistique, présentant l'avantage d'être plus sensible, la sélectivité en présence d'un champ uniforme perpendiculaire n'est pas observée comme en témoigne la Figure 4.20(d-f). Cependant, étant purement bidimensionnel, le graphène n'est sensible qu'à la composante du champ magnétique normale à son plan. Il est donc possible de modifier l'état magnétique du système via l'application d'un champ magnétique dans ce plan et ce, sans perturber la mesure. Enfin, le dernier critère devant être satisfait est la linéarité du signal vis-à-vis de l'amplitude du dipôle. C'est ce dernier critère qui permet de réaliser des mesures quantitatives de l'état magnétique du système. Pour ce point également, le choix de la position de l'objet sur le capteur est crucial.

Du fait de l'importance de la position de l'objet sur les trois paramètres que sont la sensibilité, la sélectivité ainsi que la linéarité, il convient de s'interroger sur les méthodes de positionnement. Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été proposées et employées pour déposer des nano-objets sur des zones spécifiques de capteurs. La plus directe est la fabrication de l'objet sur le capteur, réalisée suivant les techniques de micro fabrication. Elle présente l'avantage d'être aisément réalisable mais limite la variété des formes et des matériaux utilisés [43,52]. Pour les matériaux de van der Waals, la méthode utilisée est celle du dépôt par ramassage à chaud, présentant l'avantage du potentiel réemploi du capteur [55]. Ce cas de caractérisation de matériaux bidimensionnels est toutefois particulier dans la mesure où les

dimensions latérales de l'objet sont telles que le champ de fuite vu par le capteur est quasiment uniforme. De ce fait un positionnement fin de l'objet sur le capteur n'est pas nécessaire. De la même façon, pour des objets micrométriques voire plus petits, il est possible de les placer à l'aide de micro positionneurs [45] potentiellement sous microscope électronique à balayage [185]. Avec une approche similaire, le déplacement de nano objets préalablement fabriqués en solution peut être effectué via microscope à force atomique [6,46]. Une dernière technique pouvant être utilisée est la réalisation d'un masque en résine dont l'ouverture se trouve précisément au niveau de la zone souhaitée. Par la suite, les nano objets magnétiques à étudier, préalablement synthétisés en solution, peuvent être déposés par des techniques évitant leur agrégation comme par exemple à l'aide d'un électrospray [186]. Statistiquement, après une certaine durée de dépôt, un nano-objet unique ou un petit groupement se déposera dans l'orifice sur la zone souhaitée tandis que les autres objets seront suffisamment éloignés pour avoir une contribution négligeable sur le signal.

4.3.2.2 Exemple de la nanoparticule de fer de 30 nanomètres

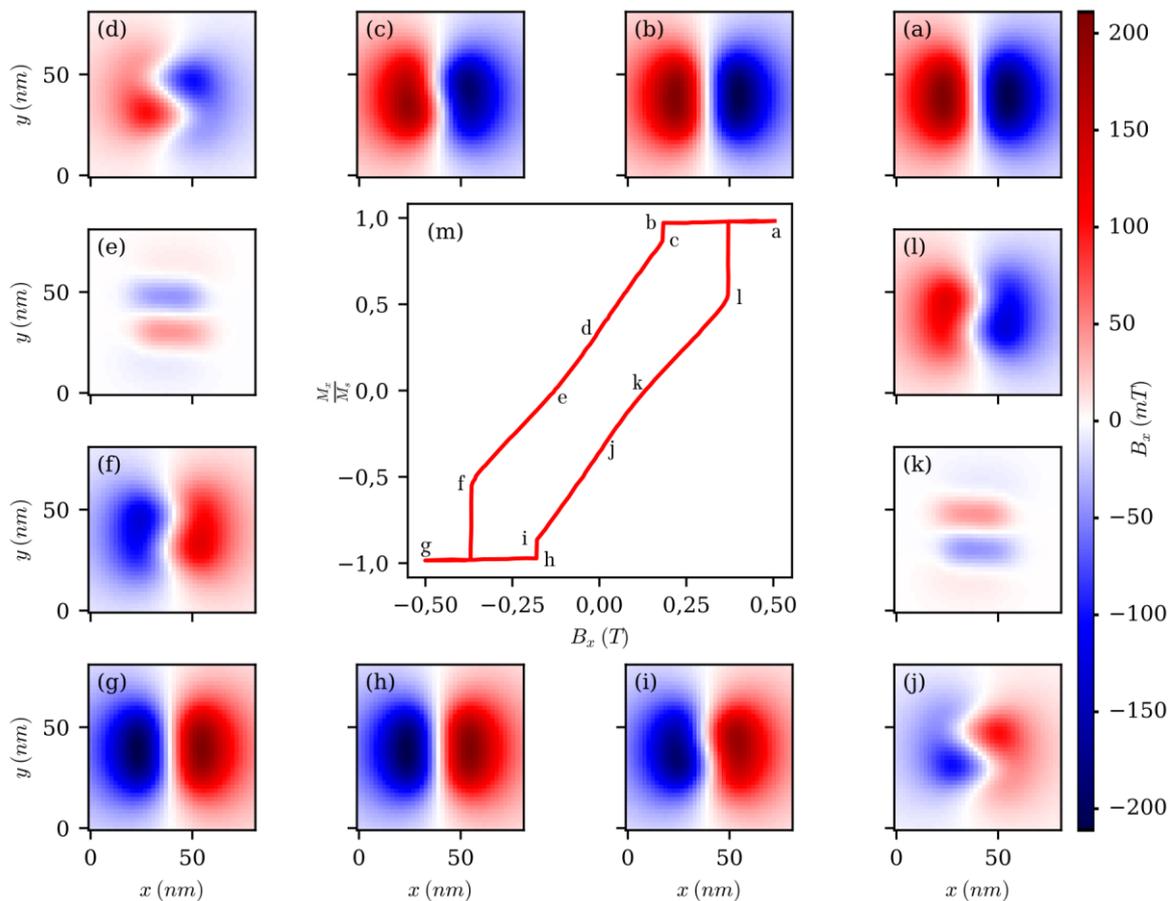


Figure 4.32 : Simulation micro magnétique réalisée sur le logiciel OOMMF. (a-l) cartographie du champ magnétique B_z rayonné 10 nm sous la nanoparticule avec un champ appliqué uniformément selon l'axe x . (m) Cycle d'hystérésis.

Afin de montrer la faisabilité de l'usage d'un capteur à effet Hall opérant en régime balistique à température ambiante, nous avons simulé le signal délivré par celui-ci lors de l'acquisition du cycle d'hystérésis d'une nanoparticule cubique de 30 nm de côté, composée de fer. Pour ce faire, l'état magnétique du système a été simulé avec le logiciel de simulation micro magnétique OOMMF par Thomas Blon, maître de conférences dans l'équipe Nanomagnétisme

du LPCNO. Les calculs ont été réalisés suivant les paramètres utilisés par E. Snoeck et son équipe [181], c'est-à-dire une aimantation à saturation de $M_s = 1,72 \times 10^6 \text{ A.m}^{-1}$, une constante d'anisotropie magnéto cristalline $K_1 = 4,8 \times 10^4 \text{ J.m}^{-3}$ ainsi qu'une interaction d'échange de $A = 2,1 \times 10^{-11} \text{ J.m}^{-1}$. L'espace de simulation est un cube de 80 nm de côté divisé en cellules cubiques unitaires de 2 nm de côté et au centre duquel est placée la nanoparticule. L'état magnétique du système a été calculé pour chaque valeur de champ magnétique parallèle à l'une des faces du cube entre $B = 500 \text{ mT}$ et $B = -500 \text{ mT}$ en réalisant un cycle avec un pas en champ magnétique fixé à 1 mT . De cette simulation ont été extraites des cartographies de champ magnétique représentatives de l'état du système 10 nm sous le cube de fer. Afin d'opérer le capteur d'une façon à maximiser sa sélectivité, le champ magnétique appliqué sera contenu dans le plan du capteur. Le cycle d'hystérésis ainsi obtenu avec un champ magnétique uniforme orienté selon l'axe x est présenté Figure 4.32 avec les cartographies correspondant aux points remarquables du cycle.

Le cycle d'hystérésis représente l'aimantation normalisée selon l'axe x en fonction du champ magnétique appliqué selon ce même axe, il paraît donc pertinent de simuler la réponse que proposerait un capteur à effet Hall mesurant l'aimantation selon l'axe x . En cohérence avec les simulations effectuées plus haut, le capteur considéré est une croix de Hall en graphène de haute qualité opérant en régime balistique. Cette croix grecque possède une largeur de canal de 200 nm pour une longueur totale de 600 nm . Afin de rendre vraisemblable la croix de Hall, est associée à celle-ci des congés au niveau de la zone active de rayon de courbure de 50 nm . Supposé recouvert d'une couche de nitrure de bore, le graphène est séparé de l'objet magnétique de 10 nm ce qui correspond à l'altitude auxquelles ont été évaluées les cartographies de champ. Le niveau de Fermi est choisi tel que l'effet Hall soit maximisé en amplitude à 300 K et sous champ magnétique uniforme pour un dispositif dopé en électrons. Une fois que le capteur devant être simulé est défini, les conditions d'utilisation doivent être déterminées. L'objectif étant de sonder l'aimantation selon l'axe x , il est souhaitable de trouver une position sur le capteur sensible uniquement à celle-ci et présentant à la fois une sensibilité importante et une bonne linéarité. Bien que les amplitudes soient plus modestes dans le cas de la configuration de Hall que dans celle coudée, c'est la première qui est retenue du fait de l'absence de signal à champ nul ainsi que de la plus grande linéarité des zones sensibles.

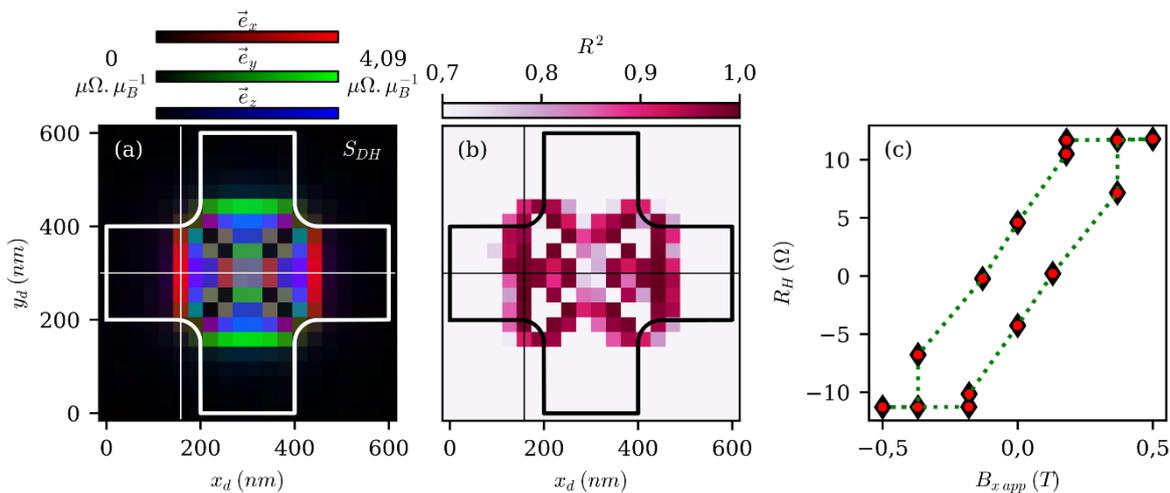


Figure 4.33 : Choix du positionnement du nano objet et simulation du cycle de la résistance de Hall en fonction des différentes cartographies de champ.

Chapitre 4 Magnétométrie sous champ non-uniformes

La Figure 4.33(a,b) reprend les résultats de la Figure 4.25 ainsi que de la Figure 4.27 en représentant par une intersection de deux segments la zone où placer la nanoparticule. Pour cette position, le signal de Hall simulé via le calcul des trajectoires balistiques est tracé en fonction des différentes cartographies de champ appliqué en Figure 4.33(c). Pour cette simulation, afin de gagner en précision par rapport à la partie précédente (paragraphe 4.2) cinquante fois plus de trajectoires électroniques ont été simulées. Ainsi, à chaque configuration de champ, ce sont les trajectoires de 5×10^6 électrons qui sont simulées pour chacune des 40 énergies considérées ainsi que chacun des 4 contacts de la croix. Ce processus est réalisé à dix reprises afin d'estimer une incertitude via le calcul d'un écart-type de résistance. Sur l'ensemble des positions, l'incertitude moyenne est de $0,33 \Omega$. Pour chaque point du cycle, cette incertitude est représentée par des flèches verticales. Avec des variations de résistances supérieures à l'ohm, la résistance de Hall montre l'ouverture d'un cycle similaire à celui représenté en Figure 4.32(m) montrant ainsi qu'en choisissant soigneusement l'endroit où placer l'objet, une mesure quantitative de ses propriétés peut être réalisée.

Il est difficile d'estimer la densité spectrale de bruit générée par un capteur en régime balistique du fait de l'absence de modèle adapté. Toutefois, en considérant un courant de polarisation de l'ordre de $10 \mu A$, l'amplitude des variations de tension sera de l'ordre de la centaine de microvolts, ce qui est supérieur au seuil de bruit généré par une instrumentation adaptée. Bien que son utilisation en tant que sonde locale d'aimantation puisse être difficile à mettre en place, notamment pour déposer l'objet sur la zone souhaitée, les capteurs à effet Hall en graphène peuvent être des outils de caractérisation intéressants car non invasifs et dotés d'une grande gamme de fonctionnement. Leur petite taille permet de réaliser ces mesures sur un faible nombre d'objets et même jusqu'à l'objet unique à température ambiante et sous fort champ uniforme.

4.4 Conclusion intermédiaire

Avec leurs performances rivalisant avec les nano-SQUID [13], leurs larges gammes de fonctionnement tant au niveau de la température que du champ appliqué, leur caractère peu invasif ainsi que leur potentiel de miniaturisation, les capteurs à effet Hall en graphène présentent de nombreux avantages pour des applications en magnétométrie locale. Cependant, leur fonctionnement sous champ magnétique non uniforme nécessite l'appui d'un modèle pour l'interprétation des mesures. Dans ce chapitre, nous avons utilisé deux modèles, décrivant deux régimes de conduction que sont le régime diffusif et le régime balistique. Après une optimisation des paramètres géométriques du capteur, il apparaît que bien que les deux régimes soient proches en champ uniforme, le régime balistique propose une plus grande sensibilité aux inhomogénéités. Cependant, cette meilleure sensibilité est accompagnée d'une importante dépendance à la forme de l'inhomogénéité. Cette observation, particulièrement marquée pour de fortes variations de champ est en désaccord avec les résultats de Peeters concluant que le signal de Hall est simplement proportionnel au champ magnétique moyen traversant la zone active. De plus, il apparaît que la présence d'un champ magnétique uniforme perturbe fortement la répartition des zones sensibles aux inhomogénéités d'un capteur à effet Hall en régime balistique. Nous avons également évalué la linéarité, la sensibilité ainsi que la sélectivité des capteurs en fonction de la position d'un dipôle. Avec les résultats obtenus, nous avons considéré deux types d'applications pour de tels magnétomètres. La première teste la faisabilité d'une détection basse fréquence de résonances ferromagnétiques à température ambiante tandis que la seconde envisage la caractérisation de nano-objets individuels.

Conclusion générale

Parmi la grande variété d'applications envisagées pour le graphène depuis sa découverte en 2004, la mesure de champ magnétique par effet Hall compte parmi les technologies les plus mûres. En effet, les propriétés disruptives du graphène couplées à sa relative simplicité d'intégration, font des capteurs à effet Hall en graphène de sérieux candidats pour la réalisation de magnétomètres ultrasensibles, peu énergivores, et potentiellement peu coûteux à fabriquer. L'objectif de ces travaux de thèse a été de proposer un modèle complet du fonctionnement des capteurs à effet Hall en graphène afin d'optimiser leur utilisation et lever les verrous technologiques permettant d'obtenir les performances ultimes des capteurs à base de graphène. En effet, certains effets clés de leur fonctionnement étaient jusqu'alors modélisés de façon non quantitatives ou n'étaient que partiellement expliqués voire incompris. Parmi eux, citons les effets sous forte polarisation et sous forts champs magnétiques. De même, l'importante amplitude des sensibilités normalisées en courant obtenues dans la littérature dans les dispositifs encapsulés notamment ne pouvait être expliquée de façon cohérente avec les modèles proposés.

Nous avons donc développé dans un premier temps des procédés de fabrication pour réaliser nos propres capteurs. Ainsi, de nombreux magnétomètres en graphène ont été réalisés, incluant de simples monocouches exfoliées directement sur dioxyde de silicium ou bien des couches commerciales crues par CVD. Des hétérostructures plus complexes combinant d'autres couches de matériaux de van der Waals ont également été réalisées. C'est le cas des dispositifs impliquant un substrat en nitrure de bore voire même une encapsulation complète du graphène dans ce matériau. Ces dispositifs, de tailles et de qualité différentes nous ont permis d'atteindre des sensibilités normalisées en courant allant jusqu'à $5\,000\ \Omega \cdot T^{-1}$ pour des capteurs encapsulés, ce qui rivalise avec les meilleurs capteurs de la littérature basés sur la même technologie [129]. Cependant, concernant la fabrication, une marge de progression reste envisageable, notamment via la fabrication d'hétérostructures plus complexes incluant des électrodes de grille supplémentaires en graphène multicouche permettant de protéger le capteur des éventuels champs électriques parasites [13]. De même, un meilleur contrôle de la qualité des interfaces entre les différents matériaux via l'utilisation de micropositionneurs motorisés permettrait de diminuer la formation de bulles ou de pliures et ainsi d'augmenter la mobilité des porteurs de charges et de réduire leur densité résiduelle d'origine extrinsèque [12]. Ces améliorations offriraient respectivement la possibilité d'atteindre le régime de conduction balistique à température ambiante et donneraient lieu à une augmentation considérable des performances à basse température. Enfin, il pourrait être pertinent de changer de résine électrosensible lors de l'étape de gravure. Par exemple, l'utilisation de résine négative permettrait de gagner en résolution lors de l'insolation du masque et pour ainsi réaliser des capteurs de tailles rivalisant avec l'état de l'art [7,40].

En parallèle nous avons développé un banc de caractérisation électrique permettant de réaliser des mesures statiques des propriétés de transport dans le graphène à la fois sous fort champ magnétique, basse température, sous un vide secondaire ou bien au contraire de façon très rapide dans des conditions ambiantes sous de faibles champs magnétiques. Ce caractère multi-usage de notre banc de mesure électrique offre la possibilité de réaliser des mesures sous diverses conditions. Nous n'avons cependant réalisé que peu de caractérisations en fonction de la température. Une analyse de la densité résiduelle de charge en fonction de la température sur de nombreux échantillons pourrait permettre une meilleure discrimination des dopages

Conclusion générale

thermiques et extrinsèques. En plus de ces mesures statiques, des mesures de bruit à différentes fréquences seront nécessaires dans le futur afin de déterminer les paramètres de Hooge de nos dispositifs et ainsi chercher à les optimiser.

Les données acquises, cohérentes avec celles proposées par la littérature ont permis d'identifier les manques du modèle à deux porteurs, couramment utilisé pour décrire les effets galvanomagnétiques dans le graphène. En nous basant sur le formalisme de Boltzmann et en considérant un dopage par effet de champ local, nous avons proposé un modèle amélioré permettant une reproduction quantitative des effets échappant jusqu'alors à leur interprétation. Cette modélisation complète a permis de tenir compte du facteur de Hall de façon rigoureuse permettant ainsi de disculper son influence sur l'amplitude de nos mesures. A l'opposé, la renormalisation de la vitesse de Fermi dans le graphène en présence d'un environnement diélectrique à faible permittivité a été identifiée comme responsable des importantes sensibilités observées dans la littérature et dans nos mesures. Le choix des substrats ainsi que l'état de contrainte du matériau peuvent donc être optimisés pour accroître les performances des capteurs. Sous conditions de forts champs magnétiques, l'influence du désordre, simulé de façon originale via l'introduction de fluctuations aléatoires dans la tension de grille, a permis d'expliquer et de reproduire les comportements de magnétorésistance au point de neutralité de charges. De même, l'évolution linéaire de la résistance de Hall sous forts champs magnétiques mesurée est également reproduite, contrairement aux prédictions du modèle à deux porteurs. Sous forte polarisation longitudinale également, le modèle que nous avons proposé est en mesure de décrire quantitativement la modulation des amplitudes de la résistance longitudinale et de la sensibilité normalisée en courant ainsi que leur décalage en tension de grille. Le point clé de cette modélisation est la distinction des potentiels électrochimiques des électrons et des trous, autorisant de ce fait l'apparition de régions hors équilibre sur les bords du dispositif en graphène. Cependant, bien que les résultats simulés correspondent aux mesures électriques, certains paramètres tels que la vitesse de Fermi, le paramètre de recombinaison ou bien encore les cartographies de désordre mériteraient d'être issues de mesures directes. Des mesures d'ARPES pourraient par exemple être réalisées pour quantifier avec précision la vitesse de Fermi [63] et ainsi distinguer clairement les contributions extrinsèques et intrinsèques du dopage. De même des mesures à température ambiante des poches d'électrons et de trous sont réalisables via des mesures de photo-courant assistées par microscope à champ proche [165]. Il pourrait également être intéressant de confronter notre modèle au cas de dispositifs submicrométriques dans lequel l'ensemble du canal de conduction serait fortement hors équilibre, permettant ainsi de raffiner l'expression des taux de recombinaison.

Enfin, nous avons utilisé le modèle développé ainsi que celui de Beenakker [25] adapté au cas du graphène pour simuler le comportement de capteurs à effet Hall en présence de champs inhomogènes en régime de conduction diffusif et balistique respectivement. Nous avons montré que lorsque les inhomogénéités de champ magnétique étaient très marquées, les signaux mesurés dépendaient fortement de la position de celles-ci. C'est cependant dans ces conditions que le régime balistique se distingue le plus du régime diffusif de par l'importante amplitude des signaux simulés. Nous avons également montré l'influence des paramètres géométriques des capteurs sur les mesures ainsi que l'influence de l'application d'un champ magnétique uniforme. Pour ce dernier paramètre, il s'avère qu'il affecte drastiquement la répartition des zones sensibles dans les capteurs balistiques, rendant l'interprétation des résultats particulièrement complexe, contrairement au cas diffusif où le comportement reste globalement linéaire. La sélectivité des capteurs vis-à-vis de l'orientation de l'aimantation d'un éventuel objet a également été calculée au même titre que la linéarité du signal vis-à-vis de l'amplitude de cette

aimantation. Finalement, nous avons appliqué les résultats obtenus pour simuler la détection de résonance ferromagnétique à l'aide de capteur à effet Hall en régime diffusif. La faisabilité d'une telle mesure a été montrée et nous souhaitons d'une part poursuivre cette étude afin d'envisager la détection de la propagation d'onde de spin, mais également réaliser les expériences validant les prédictions. Pour cela, une étude du bruit de nos dispositifs sera nécessaire afin d'adapter au mieux les paramètres de polarisation. Nous avons également simulé la caractérisation magnétique d'un nano-objet via l'utilisation d'un capteur à effet Hall en régime balistique à température ambiante. Les résultats, bien que ne permettant pas d'estimer le niveau de bruit dans le dispositif, montrent tout de même que le signal de Hall dépasse la centaine de microvolts. La forme du cycle d'hystérésis obtenu est tout à fait cohérente avec le cycle de la projection de l'aimantation dans une direction en fonction du champ appliqué. Cela permettrait donc une mesure qualitative et quantitative de l'état magnétique du système à l'échelle de l'objet individuel. La mesure envisagée repose sur la grande sensibilité des capteurs à effet Hall en régime balistique. Bien qu'à température ambiante, ce régime soit atteignable, nous n'avons jamais eu l'occasion de l'observer dans nos dispositifs. Cependant à plus basse température, une telle mesure devient envisageable. De même, pour des champs plus uniformes, le régime diffusif peut être tout à fait adapté. Ainsi, à l'image des travaux de Kim [55], des mesures sur matériaux de van der Waals ferromagnétiques pourraient être effectuées.

Globalement, ces travaux nés d'une nouvelle thématique de recherche dans le laboratoire nous ont permis de développer de nouvelles techniques de fabrication maintenant largement utilisées par d'autres équipes sur le campus Toulousain. Enfin, le modèle que nous avons développé propose une description quantitative des effets galvanomagnétiques dans le graphène et met en lumière les paramètres permettant d'optimiser la conception ainsi que le fonctionnement des capteurs, laissant envisager dans un futur proche l'atteinte des performances ultimes des capteurs en graphène. Il est à noter que ce modèle très général pourrait être utilisé pour décrire les propriétés galvanomagnétiques d'autres matériaux de van der Waals.

Bibliographie

- [1] D. Collomb, P. Li, and S. Bending, *Frontiers of Graphene-Based Hall-Effect Sensors*, J. Phys.: Condens. Matter 33, 243002 (2021).
- [2] N. Goel, A. Babuta, A. Kumar, and S. Ganguli, *Hall Effect Instruments, Evolution, Implications, and Future Prospects*, Review of Scientific Instruments 91, 071502 (2020).
- [3] J. Heremans, *Solid State Magnetic Field Sensors and Applications*, J. Phys. D: Appl. Phys. 26, 1149 (1993).
- [4] D. L. Graham, H. A. Ferreira, and P. P. Freitas, *Magnetoresistive-Based Biosensors and Biochips*, Trends in Biotechnology 22, 455 (2004).
- [5] J. van der Meer, F. Riedijk, K. Makinwa, and J. Huijsing, *Standard CMOS Hall-Sensor with Integrated Interface Electronics for a 3D Compass Sensor*, in *2007 IEEE Sensors* (IEEE, Atlanta, GA, USA, 2007), pp. 1101–1104.
- [6] L. Theil Kuhn, A. K. Geim, J. G. S. Lok, P. Hedegård, K. Ylänen, J. B. Jensen, E. Johnson, and P. E. Lindelof, *Magnetisation of Isolated Single Crystalline Fe-Nanoparticles Measured by a Ballistic Hall Micro-Magnetometer*, Eur. Phys. J. D 10, 259 (2000).
- [7] A. Sandhu, K. Kurosawa, M. Dede, and A. Oral, *50 Nm Hall Sensors for Room Temperature Scanning Hall Probe Microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. 43, 777 (2004).
- [8] R. S. Popović, *Hall Effect Devices*, 2. ed (Institute of Physics Publ, Bristol, 2004).
- [9] L. Di Michele, C. Shelly, J. Gallop, and O. Kazakova, *Single Particle Detection: Phase Control in Submicron Hall Sensors*, J. Appl. Phys. 108, 103918 (2010).
- [10] M. Bando, T. Ohashi, M. Dede, R. Akram, A. Oral, S. Y. Park, I. Shibusaki, H. Handa, and A. Sandhu, *High Sensitivity and Multifunctional Micro-Hall Sensors Fabricated Using InAlSb/InAsSb/InAlSb Heterostructures*, J. Appl. Phys. 105, 07E909 (2009).
- [11] K. S. Novoselov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science 306, 666 (2004).
- [12] D. G. Purdie, N. M. Pugno, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. C. Ferrari, and A. Lombardo, *Cleaning Interfaces in Layered Materials Heterostructures*, Nat Commun 9, 5387 (2018).
- [13] B. T. Schaefer, L. Wang, A. Jarjour, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. L. McEuen, and K. C. Nowack, *Magnetic Field Detection Limits for Ultraclean Graphene Hall Sensors*, Nat Commun 11, 4163 (2020).
- [14] J. Kim, J. Na, M.-K. Joo, and D. Suh, *Low-Voltage-Operated Highly Sensitive Graphene Hall Elements by Ionic Gating*, ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 4226 (2019).
- [15] 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).
- [16] G. Song, M. Ranjbar, and R. A. Kiehl, *Operation of Graphene Magnetic Field Sensors near the Charge Neutrality Point*, Commun Phys 2, 65 (2019).
- [17] B. Chen, L. Huang, X. Ma, L. Dong, Z. Zhang, and L.-M. Peng, *Exploration of Sensitivity Limit for Graphene Magnetic Sensors*, Carbon 94, 585 (2015).
- [18] M.-K. Joo, J. Kim, J.-H. Park, V. L. Nguyen, K. K. Kim, Y. H. Lee, and D. Suh, *Large-Scale Graphene on Hexagonal-BN Hall Elements: Prediction of Sensor Performance without Magnetic Field*, ACS Nano 10, 8803 (2016).
- [19] L. Huang, Z. Zhang, B. Chen, X. Ma, H. Zhong, and L.-M. Peng, *Ultra-Sensitive Graphene Hall Elements*, Appl. Phys. Lett. 104, 183106 (2014).

Bibliographie

- [20] K. Gopinadhan, Y. J. Shin, I. Yudhistira, J. Niu, and H. Yang, *Giant Magnetoresistance in Single-Layer Graphene Flakes with a Gate-Voltage-Tunable Weak Antilocalization*, Phys. Rev. B 88, 195429 (2013).
- [21] S. Cho and M. S. Fuhrer, *Charge Transport and Inhomogeneity near the Minimum Conductivity Point in Graphene*, Phys. Rev. B 77, 081402 (2008).
- [22] J. Ping, I. Yudhistira, N. Ramakrishnan, S. Cho, S. Adam, and M. S. Fuhrer, *Disorder-Induced Magnetoresistance in a Two-Dimensional Electron System*, Phys. Rev. Lett. 113, 047206 (2014).
- [23] A. Pezeshki, A. Hamdi, Z. Yang, A. Lubio, I. Shackery, A. Ruediger, L. Razzari, and E. Orgiu, *Effect of Extrinsic Disorder on the Magnetoresistance Response of Gated Single-Layer Graphene Devices*, ACS Appl. Mater. Interfaces 13, 26152 (2021).
- [24] M. Büttiker, *Four-Terminal Phase-Coherent Conductance*, Phys. Rev. Lett. 57, 1761 (1986).
- [25] C. W. J. Beenakker and H. van Houten, *Billiard Model of a Ballistic Multiprobe Conductor*, Phys. Rev. Lett. 63, 1857 (1989).
- [26] H. U. Baranger, *Multiprobe Electron Waveguides: Filtering and Bend Resistances*, Phys. Rev. B 42, 11479 (1990).
- [27] E. H. Hall, *On a New Action of the Magnet on Electric Currents*, American Journal of Mathematics 2, 287 (1879).
- [28] E. H. Hall, *On the New Action of Magnetism on a Permanent Electric Current*, American Journal of Science s3-20, 161 (1880).
- [29] O. W. Richardson, *The Electron Theory of Matter*, Cambridge: University Press (Cambridge University Press, London, 1914).
- [30] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge university press, Cambridge, 1995).
- [31] M. L. Roukes, A. Scherer, S. J. Allen, H. G. Craighead, R. M. Ruthen, E. D. Beebe, and J. P. Harbison, *Quenching of the Hall Effect in a One-Dimensional Wire*, Phys. Rev. Lett. 59, 3011 (1987).
- [32] C. J. B. Ford, T. J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmed, D. C. Peacock, D. A. Ritchie, J. E. F. Frost, and G. A. C. Jones, *Vanishing Hall Voltage in a Quasi-One-Dimensional GaAs - Al_xGa_{1-x}As Heterojunction*, Phys. Rev. B 38, 8518 (1988).
- [33] C. J. B. Ford, S. Washburn, M. Büttiker, C. M. Knoedler, and J. M. Hong, *Influence of Geometry on the Hall Effect in Ballistic Wires*, Phys. Rev. Lett. 62, 2724 (1989).
- [34] H. van Houten, C. W. J. Beenakker, P. H. M. van Loosdrecht, T. J. Thornton, H. Ahmed, M. Pepper, C. T. Foxon, and J. J. Harris, *Four-Terminal Magnetoresistance of a Two-Dimensional Electron-Gas Constriction in the Ballistic Regime*, Phys. Rev. B 37, 8534 (1988).
- [35] Y. Kanda, T. Nomura, T. Kimura, and M. Hara, *Geometrical Optimization of a Local Ballistic Magnetic Sensor*, Appl. Phys. Lett. 104, 142408 (2014).
- [36] A. S. Mayorov et al., *Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature*, Nano Lett. 11, 2396 (2011).
- [37] L. J. van der PAUW, *A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape*, Philips Res. Repts 13, 1 (1958).
- [38] M. L. Roukes, A. Scherer, and B. P. Van der Gaag, *Are Transport Anomalies in "Electron Waveguides" Classical?*, Phys. Rev. Lett. 64, 1154 (1990).
- [39] C.-C. Tang, M.-Y. Li, L. J. Li, C. C. Chi, and J. C. Chen, *Characteristics of a Sensitive Micro-Hall Probe Fabricated on Chemical Vapor Deposited Graphene over the*

- Temperature Range from Liquid-Helium to Room Temperature*, Appl. Phys. Lett. 99, 112107 (2011).
- [40] D. Collomb, P. Li, and S. J. Bending, *Nanoscale Graphene Hall Sensors for High-Resolution Ambient Magnetic Imaging*, Sci Rep 9, 14424 (2019).
- [41] V. Panchal, D. Cox, R. Yakimova, and O. Kazakova, *Epitaxial Graphene Sensors for Detection of Small Magnetic Moments*, IEEE Transactions on Magnetics 49, 97 (2013).
- [42] M. Kachniarz, O. Petruk, M. Oszwaldowski, T. Ciuk, W. Strupinski, J. Salach, A. Bienkowski, R. Szewczyk, and W. Winiarski, *FUNCTIONAL PROPERTIES OF MINIATURE GRAPHENE HALL-EFFECT SENSOR*, Journal of ELECTRICAL ENGINEERING 66, 149 (2015).
- [43] A. K. Geim, S. V. Dubonos, J. G. S. Lok, I. V. Grigorieva, J. C. Maan, L. T. Hansen, and P. E. Lindelof, *Ballistic Hall Micromagnetometry*, Appl. Phys. Lett. 71, 2379 (1997).
- [44] G. Mihajlović, P. Xiong, S. von Molnár, K. Ohtani, H. Ohno, M. Field, and G. J. Sullivan, *Detection of Single Magnetic Bead for Biological Applications Using an InAs Quantum-Well Micro-Hall Sensor*, Appl. Phys. Lett. 87, 112502 (2005).
- [45] P.-A. Besse, G. Boero, M. Demierre, V. Pott, and R. Popovic, *Detection of a Single Magnetic Microbead Using a Miniaturized Silicon Hall Sensor*, Appl. Phys. Lett. 80, 4199 (2002).
- [46] L. Di Michele, C. Shelly, P. de Marco, P. See, D. Cox, and O. Kazakova, *Detection and Susceptibility Measurements of a Single Dynal Bead*, J. Appl. Phys. 110, 063916 (2011).
- [47] O. Kazakova, V. Panchal, J. Gallop, P. See, D. C. Cox, M. Spasova, and L. F. Cohen, *Ultrasmall Particle Detection Using a Submicron Hall Sensor*, J. Appl. Phys. 107, 09E708 (2010).
- [48] G. Mihajlović, K. Aledealat, P. Xiong, S. von Molnár, M. Field, and G. J. Sullivan, *Magnetic Characterization of a Single Superparamagnetic Bead by Phase-Sensitive Micro-Hall Magnetometry*, Appl. Phys. Lett. 91, 172518 (2007).
- [49] J. Araujo, A. Reis, V. Oliveira, A. Santos, C. Luz-Lima, E. Yokoyama, L. Mendoza, J. Pereira, and A. Bruno, *Characterizing Complex Mineral Structures in Thin Sections of Geological Samples with a Scanning Hall Effect Microscope*, Sensors 19, 1636 (2019).
- [50] P. Li, D. Collomb, Z. J. Lim, S. Dale, P. Shepley, G. Burnell, and S. J. Bending, *High Resolution Magnetic Microscopy Based on Semi-Encapsulated Graphene Hall Sensors*, Appl. Phys. Lett. 121, 043502 (2022).
- [51] S. Pisana, P. M. Braganca, E. E. Marinero, and B. A. Gurney, *Tunable Nanoscale Graphene Magnetometers*, Nano Lett. 10, 341 (2010).
- [52] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, D. Mailly, B. Barbara, A. Benoit, L. Thomas, and G. Suran, *DC-SQUID Magnetization Measurements of Single Magnetic Particles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 145, 33 (1995).
- [53] M. Bode, O. Pietzsch, A. Kubetzka, and R. Wiesendanger, *Shape-Dependent Thermal Switching Behavior of Superparamagnetic Nanoislands*, Phys. Rev. Lett. 92, 067201 (2004).
- [54] F. M. Peeters and X. Q. Li, *Hall Magnetometer in the Ballistic Regime*, Appl. Phys. Lett. 72, 572 (1998).
- [55] M. Kim et al., *Hall Micromagnetometry of Individual Two-Dimensional Ferromagnets*, Nat Electron 2, 457 (2019).
- [56] A. K. Geim, *Graphene Prehistory*, Phys. Scr. T146, 014003 (2012).
- [57] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. 71, 622 (1947).
- [58] O. F. Namarvar, *Structure électronique et transport quantique dans les nanostructures de Graphène*, 2006.

Bibliographie

- [59] S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties* (Wiley-Vch, Berlin, 2004).
- [60] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique - Tome 1: Nouvelle édition* (EDP Sciences, Les Ulis, 2021).
- [61] D. C. Elias et al., *Dirac Cones Reshaped by Interaction Effects in Suspended Graphene*, *Nature Phys* 7, 701 (2011).
- [62] J. Chae et al., *Renormalization of the Graphene Dispersion Velocity Determined from Scanning Tunneling Spectroscopy*, *Phys. Rev. Lett.* 109, 116802 (2012).
- [63] 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).
- [64] M. Oliva-Leyva and G. G. Naumis, *Generalizing the Fermi Velocity of Strained Graphene from Uniform to Nonuniform Strain*, *Physics Letters A* 379, 2645 (2015).
- [65] M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010).
- [66] T. Ando, *Screening Effect and Impurity Scattering in Monolayer Graphene*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 074716 (2006).
- [67] T. Stauber, N. M. R. Peres, and F. Guinea, *Electronic Transport in Graphene: A Semi-Classical Approach Including Midgap States*, *Phys. Rev. B* 76, 205423 (2007).
- [68] J. Guignard, *Etude de l'effet Hall quantique dans le graphène exfolié en vue d'une application en métrologie quantique*, 2012.
- [69] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Two-Dimensional Atomic Crystals*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102, 10451 (2005).
- [70] C. R. Dean et al., *Boron Nitride Substrates for High-Quality Graphene Electronics*, *Nature Nanotech* 5, 722 (2010).
- [71] K. S. Novoselov and A. H. Castro Neto, *Two-Dimensional Crystals-Based Heterostructures: Materials with Tailored Properties*, *Phys. Scr.* T146, 014006 (2012).
- [72] L. Wang et al., *One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material*, *Science* 342, 614 (2013).
- [73] H. Wang, T. Taychatanapat, A. Hsu, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, and T. Palacios, *BN/Graphene/BN Transistors for RF Applications*, *IEEE Electron Device Lett.* 32, 1209 (2011).
- [74] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. S. J. van der Zant, and G. A. Steele, *Deterministic Transfer of Two-Dimensional Materials by All-Dry Viscoelastic Stamping*, *2D Mater.* 1, 011002 (2014).
- [75] R. S. Pease, *An X-Ray Study of Boron Nitride*, *Acta Cryst* 5, 356 (1952).
- [76] L. Sponza, H. Amara, C. Attaccalite, S. Latil, T. Galvani, F. Paleari, L. Wirtz, and F. Ducastelle, *Direct and Indirect Excitons in Boron Nitride Polymorphs: A Story of Atomic Configuration and Electronic Correlation*, *Phys. Rev. B* 98, 125206 (2018).
- [77] Y.-N. Xu and W. Y. Ching, *Calculation of Ground-State and Optical Properties of Boron Nitrides in the Hexagonal, Cubic, and Wurtzite Structures*, *Phys. Rev. B* 44, 7787 (1991).
- [78] J. Furthmüller, J. Hafner, and G. Kresse, *Ab Initio Calculation of the Structural and Electronic Properties of Carbon and Boron Nitride Using Ultrasoft Pseudopotentials*, *Phys. Rev. B* 50, 15606 (1994).
- [79] M. Topsakal, E. Aktürk, and S. Ciraci, *First-Principles Study of Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Boron Nitride*, *Phys. Rev. B* 79, 115442 (2009).

- [80] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, *Direct-Bandgap Properties and Evidence for Ultraviolet Lasing of Hexagonal Boron Nitride Single Crystal*, Nature Mater 3, 404 (2004).
- [81] G. Cassabois, P. Valvin, and B. Gil, *Hexagonal Boron Nitride Is an Indirect Bandgap Semiconductor*, Nature Photon 10, 262 (2016).
- [82] A. Zunger, A. Katzir, and A. Halperin, *Optical Properties of Hexagonal Boron Nitride*, Phys. Rev. B 13, 5560 (1976).
- [83] S. Das Sarma and E. H. Hwang, *Conductivity of Graphene on Boron Nitride Substrates*, Phys. Rev. B 83, 121405 (2011).
- [84] K. M. Burson, W. G. Cullen, S. Adam, C. R. Dean, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, and M. S. Fuhrer, *Direct Imaging of Charged Impurity Density in Common Graphene Substrates*, Nano Lett. 13, 3576 (2013).
- [85] I. Yakovkin, *Dirac Cones in Graphene, Interlayer Interaction in Layered Materials, and the Band Gap in MoS₂*, Crystals 6, 143 (2016).
- [86] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, *Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor*, Phys. Rev. Lett. 105, 136805 (2010).
- [87] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, and U. Schwingenschlögl, *Giant Spin-Orbit-Induced Spin Splitting in Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenide Semiconductors*, Phys. Rev. B 84, 153402 (2011).
- [88] A. Pospischil and T. Mueller, *Optoelectronic Devices Based on Atomically Thin Transition Metal Dichalcogenides*, Applied Sciences 6, 78 (2016).
- [89] D. Kufer and G. Konstantatos, *Highly Sensitive, Encapsulated MoS₂ Photodetector with Gate Controllable Gain and Speed*, Nano Lett. 15, 7307 (2015).
- [90] J. Klein et al., *Scalable Single-Photon Sources in Atomically Thin MoS₂*, in *Quantum Nanophotonic Materials, Devices, and Systems 2020*, edited by M. Agio, C. Soci, and M. T. Sheldon (SPIE, Online Only, United States, 2020), p. 16.
- [91] M.-K. Joo, J. Kim, G. Lee, H. Kim, Y. H. Lee, and D. Suh, *Feasibility of Ultra-Sensitive 2D Layered Hall Elements*, 2D Mater. 4, 021029 (2017).
- [92] M. Wang et al., *Prospects and Opportunities of 2D van Der Waals Magnetic Systems*, ANNALEN DER PHYSIK 532, 1900452 (2020).
- [93] N. D. Mermin and H. Wagner, *Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models*, Phys. Rev. Lett. 17, 1133 (1966).
- [94] K. S. Burch, D. Mandrus, and J.-G. Park, *Magnetism in Two-Dimensional van Der Waals Materials*, Nature 563, 47 (2018).
- [95] Yinxiao Yang and R. Murali, *Impact of Size Effect on Graphene Nanoribbon Transport*, IEEE Electron Device Lett. 31, 237 (2010).
- [96] L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, A. G. Kvashnin, and D. G. Kvashnin, *Diamond-like C₂H Nanolayer, Diamane: Simulation of the Structure and Properties*, Jetp Lett. 90, 134 (2009).
- [97] F. Piazza, Kelvin Cruz, M. Monthieux, P. Puech, and I. Gerber, *Raman Evidence for the Successful Synthesis of Diamane*, Carbon 169, 129 (2020).
- [98] L. Liu, S. Ryu, M. R. Tomasik, E. Stolyarova, N. Jung, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, and G. W. Flynn, *Graphene Oxidation: Thickness-Dependent Etching and Strong Chemical Doping*, Nano Lett. 8, 1965 (2008).
- [99] W. H. Lee, J. W. Suk, H. Chou, J. Lee, Y. Hao, Y. Wu, R. Piner, D. Akinwande, K. S. Kim, and R. S. Ruoff, *Selective-Area Fluorination of Graphene with Fluoropolymer and Laser Irradiation*, Nano Lett. 12, 2374 (2012).

Bibliographie

- [100] P. V. Bakharev et al., *Chemically Induced Transformation of Chemical Vapour Deposition Grown Bilayer Graphene into Fluorinated Single-Layer Diamond*, Nat. Nanotechnol. 15, 59 (2020).
- [101] Md. S. A. Bhuyan, Md. N. Uddin, Md. M. Islam, F. A. Bipasha, and S. S. Hossain, *Synthesis of Graphene*, Int Nano Lett 6, 65 (2016).
- [102] C. Chung, Y.-K. Kim, D. Shin, S.-R. Ryoo, B. H. Hong, and D.-H. Min, *Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide*, Acc. Chem. Res. 46, 2211 (2013).
- [103] Y. Huang, E. Sutter, N. N. Shi, J. Zheng, T. Yang, D. Englund, H.-J. Gao, and P. Sutter, *Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials*, ACS Nano 9, 10612 (2015).
- [104] J.-Y. Moon et al., *Layer-Engineered Large-Area Exfoliation of Graphene*, Sci. Adv. 6, eabc6601 (2020).
- [105] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S.-S. Pei, *Graphene Segregated on Ni Surfaces and Transferred to Insulators*, Appl. Phys. Lett. 93, 113103 (2008).
- [106] Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, *Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications*, Acc. Chem. Res. 46, 2329 (2013).
- [107] M. Wang, D. Luo, B. Wang, and R. S. Ruoff, *Synthesis of Large-Area Single-Crystal Graphene*, Trends in Chemistry 3, 15 (2021).
- [108] X. Li et al., *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, Science 324, 1312 (2009).
- [109] Y. Wang, Y. Zheng, X. Xu, E. Dubuisson, Q. Bao, J. Lu, and K. P. Loh, *Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst*, ACS Nano 5, 9927 (2011).
- [110] W. S. Leong et al., *Paraffin-Enabled Graphene Transfer*, Nat Commun 10, 867 (2019).
- [111] 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).
- [112] L. Banszerus, M. Schmitz, S. Engels, J. Dauber, M. Oellers, F. Haupt, K. Watanabe, T. Taniguchi, B. Beschoten, and C. Stampfer, *Ultrahigh-Mobility Graphene Devices from Chemical Vapor Deposition on Reusable Copper*, Sci. Adv. 1, e1500222 (2015).
- [113] G. Yazdi, T. Iakimov, and R. Yakimova, *Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization*, Crystals 6, 53 (2016).
- [114] M. Willander, M. Friesel, Q. Wahab, and B. Straumal, *Silicon Carbide and Diamond for High Temperature Device Applications*, J Mater Sci: Mater Electron 17, 1 (2006).
- [115] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke, *Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation*, Phys. Rev. Lett. 103, 246804 (2009).
- [116] E. Pallecchi, F. Lafont, V. Cavaliere, F. Schopfer, D. Mailly, W. Poirier, and A. Ouerghi, *High Electron Mobility in Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) via Post-Growth Annealing under Hydrogen*, Sci Rep 4, 4558 (2014).
- [117] P. Blake, K. S. Novoselov, A. H. C. Neto, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, and E. W. Hill, *Making Graphene Visible*, Appl. Phys. Lett. 91, 063124 (2007).
- [118] C. Casiraghi, A. Hartschuh, E. Lidorikis, H. Qian, H. Harutyunyan, T. Gokus, K. S. Novoselov, and A. C. Ferrari, *Rayleigh Imaging of Graphene and Graphene Layers*, Nano Lett. 7, 2711 (2007).
- [119] C. Wyman, P.-P. Sloan, and P. Shirley, *Simple Analytic Approximations to the CIE XYZ Color Matching Functions*, JCGT 2, (2013).

- [120] A. C. Ferrari and D. M. Basko, *Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene*, Nature Nanotech 8, 235 (2013).
- [121] M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz, and F. Mauri, *Impact of the Electron-Electron Correlation on Phonon Dispersion: Failure of LDA and GGA DFT Functionals in Graphene and Graphite*, Phys. Rev. B 78, 081406 (2008).
- [122] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, and K. L. Shepard, *Current Saturation in Zero-Bandgap, Top-Gated Graphene Field-Effect Transistors*, Nature Nanotech 3, 654 (2008).
- [123] 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).
- [124] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, *Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene*, Science 315, 1379 (2007).
- [125] M. O. Goerbig, *The Quantum Hall Effect in Graphene - a Theoretical Perspective*, Comptes Rendus Physique 12, 369 (2011).
- [126] V. Panchal, K. Cedergren, R. Yakimova, A. Tzalenchuk, S. Kubatkin, and O. Kazakova, *Small Epitaxial Graphene Devices for Magnetosensing Applications*, J. Appl. Phys. 111, 07E509 (2012).
- [127] R. Shi, H. Xu, B. Chen, Z. Zhang, and L.-M. Peng, *Scalable Fabrication of Graphene Devices through Photolithography*, Appl. Phys. Lett. 102, 113102 (2013).
- [128] L. Huang, H. Xu, Z. Zhang, C. Chen, J. Jiang, X. Ma, B. Chen, Z. Li, H. Zhong, and L.-M. Peng, *Graphene/Si CMOS Hybrid Hall Integrated Circuits*, Sci Rep 4, 5548 (2014).
- [129] J. Dauber, A. A. Sagade, M. Oellers, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Neumaier, and C. Stampfer, *Ultra-Sensitive Hall Sensors Based on Graphene Encapsulated in Hexagonal Boron Nitride*, Appl. Phys. Lett. 106, 193501 (2015).
- [130] A. Dankert, B. Karpiak, and S. P. Dash, *Hall Sensors Batch-Fabricated on All-CVD h-BN/Graphene/h-BN Heterostructures*, Sci Rep 7, 15231 (2017).
- [131] K. Vervaeke, E. Simoen, G. Borghs, and V. V. Moshchalkov, *Size Dependence of Microscopic Hall Sensor Detection Limits*, Review of Scientific Instruments 80, 074701 (2009).
- [132] Vas. P. Kunets, W. T. Black, Yu. I. Mazur, D. Guzun, G. J. Salamo, N. Goel, T. D. Mishima, D. A. Deen, S. Q. Murphy, and M. B. Santos, *Highly Sensitive Micro-Hall Devices Based on Al_{0.12}In_{0.88}Sb/InSb Heterostructures*, J. Appl. Phys. 98, 014506 (2005).
- [133] A. E. Mag-isa, J.-H. Kim, H.-J. Lee, and C.-S. Oh, *A Systematic Exfoliation Technique for Isolating Large and Pristine Samples of 2D Materials*, 2D Mater. 2, 034017 (2015).
- [134] F. Pizzocchero, L. Gammelgaard, B. S. Jessen, J. M. Caridad, L. Wang, J. Hone, P. Bøggild, and T. J. Booth, *The Hot Pick-up Technique for Batch Assembly of van Der Waals Heterostructures*, Nat Commun 7, 11894 (2016).
- [135] F. Xia, V. Perebeinos, Y. Lin, Y. Wu, and P. Avouris, *The Origins and Limits of Metal-Graphene Junction Resistance*, Nature Nanotech 6, 179 (2011).
- [136] S. Debroy, S. Sivasubramani, G. Vaidya, S. G. Acharyya, and A. Acharyya, *Temperature and Size Effect on the Electrical Properties of Monolayer Graphene Based Interconnects for Next Generation MQCA Based Nanoelectronics*, Sci Rep 10, 6240 (2020).
- [137] C.-W. Huang, J.-Y. Chen, C.-H. Chiu, C.-L. Hsin, T.-Y. Tseng, and W.-W. Wu, *Observing the Evolution of Graphene Layers at High Current Density*, Nano Res. 9, 3663 (2016).
- [138] R. Murali, Y. Yang, K. Brenner, T. Beck, and J. D. Meindl, *Breakdown Current Density of Graphene Nanoribbons*, Appl. Phys. Lett. 94, 243114 (2009).

Bibliographie

- [139] S. Karim, K. Maaz, G. Ali, and W. Ensinger, *Diameter Dependent Failure Current Density of Gold Nanowires*, J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 185403 (2009).
- [140] A. K. Behera et al., *High-Performance and Ultralow-Noise Two-Dimensional Heterostructure Field-Effect Transistors with One-Dimensional Electrical Contacts*, ACS Appl. Electron. Mater. 3, 4126 (2021).
- [141] H. Xu, L. Huang, Z. Zhang, B. Chen, H. Zhong, and L.-M. Peng, *Flicker Noise and Magnetic Resolution of Graphene Hall Sensors at Low Frequency*, Appl. Phys. Lett. 103, 112405 (2013).
- [142] S. A. Thiele, J. A. Schaefer, and F. Schwierz, *Modeling of Graphene Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors with Gapless Large-Area Graphene Channels*, J. Appl. Phys. 107, 094505 (2010).
- [143] J. G. Champlain, *A First Principles Theoretical Examination of Graphene-Based Field Effect Transistors*, J. Appl. Phys. 109, 084515 (2011).
- [144] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, and A. Yacoby, *Observation of Electron-Hole Puddles in Graphene Using a Scanning Single-Electron Transistor*, Nature Phys 4, 144 (2008).
- [145] S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski, and S. Das Sarma, *A Self-Consistent Theory for Graphene Transport*, Proceedings of the National Academy of Sciences 104, 18392 (2007).
- [146] F. Guinea, M. I. Katsnelson, and M. A. H. Vozmediano, *Midgap States and Charge Inhomogeneities in Corrugated Graphene*, Phys. Rev. B 77, 075422 (2008).
- [147] S. Kirkpatrick, *Percolation and Conduction*, Rev. Mod. Phys. 45, 574 (1973).
- [148] D. Stroud, *Generalized Effective-Medium Approach to the Conductivity of an Inhomogeneous Material*, Phys. Rev. B 12, 3368 (1975).
- [149] M. M. Parish and P. B. Littlewood, *Non-Saturating Magnetoresistance in Heavily Disordered Semiconductors*, Nature 426, 162 (2003).
- [150] V. Guttal and D. Stroud, *Model for a Macroscopically Disordered Conductor with an Exactly Linear High-Field Magnetoresistance*, Phys. Rev. B 71, 201304 (2005).
- [151] E. Rossi, S. Adam, and S. Das Sarma, *Effective Medium Theory for Disordered Two-Dimensional Graphene*, Phys. Rev. B 79, 245423 (2009).
- [152] R. P. Tiwari and D. Stroud, *Model for the Magnetoresistance and Hall Coefficient of Inhomogeneous Graphene*, Phys. Rev. B 79, 165408 (2009).
- [153] N. Ramakrishnan, Y. T. Lai, S. Lara, M. M. Parish, and S. Adam, *Equivalence of Effective Medium and Random Resistor Network Models for Disorder-Induced Unsaturating Linear Magnetoresistance*, Phys. Rev. B 96, 224203 (2017).
- [154] P. S. Alekseev, A. P. Dmitriev, I. V. Gornyi, V. Yu. Kachorovskii, B. N. Narozhny, M. Schütt, and M. Titov, *Magnetoresistance in Two-Component Systems*, Phys. Rev. Lett. 114, 156601 (2015).
- [155] F. A. Chaves, D. Jiménez, A. A. Sagade, W. Kim, J. Riihonen, H. Lipsanen, and D. Neumaier, *A Physics-Based Model of Gate-Tunable Metal-Graphene Contact Resistance Benchmarked against Experimental Data*, 2D Mater. 2, 025006 (2015).
- [156] F. A. Chaves, D. Jiménez, J. E. Santos, P. Bøggild, and J. M. Caridad, *Electrostatics of Metal-Graphene Interfaces: Sharp p-n Junctions for Electron-Optical Applications*, Nanoscale 11, 10273 (2019).
- [157] T. Mueller, F. Xia, M. Freitag, J. Tsang, and Ph. Avouris, *Role of Contacts in Graphene Transistors: A Scanning Photocurrent Study*, Phys. Rev. B 79, 245430 (2009).
- [158] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders college publ, Fort Worth Philadelphia San Diego [Etc.], 1976).

- [159] H. Pan, Q. Wang, X. Wu, T. Song, Q. Song, and J. Wang, *Thermal Annealing Effect on the Electrical Quality of Graphene/Hexagonal Boron Nitride Heterostructure Devices*, *Nanotechnology* 31, 355001 (2020).
- [160] F. Macheda, S. Ponc e, F. Giustino, and N. Bonini, *Theory and Computation of Hall Scattering Factor in Graphene*, *Nano Lett.* 20, 8861 (2020).
- [161] F. Rana, *Electron-Hole Generation and Recombination Rates for Coulomb Scattering in Graphene*, *Phys. Rev. B* 76, 155431 (2007).
- [162] F. Rana, P. A. George, J. H. Strait, J. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekar, and M. G. Spencer, *Carrier Recombination and Generation Rates for Intravalley and Intervalley Phonon Scattering in Graphene*, *Phys. Rev. B* 79, 115447 (2009).
- [163] Henry Mathieu and Herv e Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants  lectroniques* (Dunod, Paris, 2009).
- [164] S. Samaddar, I. Yudhistira, S. Adam, H. Courtois, and C. B. Winkelmann, *Charge Puddles in Graphene near the Dirac Point*, *Phys. Rev. Lett.* 116, 126804 (2016).
- [165] A. Woessner et al., *Near-Field Photocurrent Nanoscopy on Bare and Encapsulated Graphene*, *Nat Commun* 7, 10783 (2016).
- [166] E. Rossi and S. Das Sarma, *Ground State of Graphene in the Presence of Random Charged Impurities*, *Phys. Rev. Lett.* 101, 166803 (2008).
- [167] B. Huard, J. A. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang, and D. Goldhaber-Gordon, *Transport Measurements across a Tunable Potential Barrier in Graphene*, *Phys. Rev. Lett.* 98, 236803 (2007).
- [168] K. R. Knox, S. Wang, A. Morgante, D. Cvetko, A. Locatelli, T. O. Mendes, M. A. Ni o, P. Kim, and R. M. Osgood, *Spectromicroscopy of Single and Multilayer Graphene Supported by a Weakly Interacting Substrate*, *Phys. Rev. B* 78, 201408 (2008).
- [169] M. Sprinkle et al., *First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure*, *Phys. Rev. Lett.* 103, 226803 (2009).
- [170] P. R. Whelan et al., *Fermi Velocity Renormalization in Graphene Probed by Terahertz Time-Domain Spectroscopy*, *2D Mater.* 7, 035009 (2020).
- [171] R. Ribeiro-Palau, C. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, and C. R. Dean, *Twistable Electronics with Dynamically Rotatable Heterostructures*, *Science* 361, 690 (2018).
- [172] B. Hunt et al., *Massive Dirac Fermions and Hofstadter Butterfly in a van Der Waals Heterostructure*, *Science* 340, 1427 (2013).
- [173] B. Uzlu, Z. Wang, S. Lukas, M. Otto, M. C. Lemme, and D. Neumaier, *Gate-Tunable Graphene-Based Hall Sensors on Flexible Substrates with Increased Sensitivity*, *Sci Rep* 9, 18059 (2019).
- [174] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, J. G. S. Lok, J. C. Maan, A. E. Filippov, and F. M. Peeters, *Phase Transitions in Individual Sub-Micrometre Superconductors*, *Nature* 390, 259 (1997).
- [175] J. G. S. Lok, A. K. Geim, J. C. Maan, S. V. Dubonos, L. T. Kuhn, and P. E. Lindelof, *Memory Effects in Individual Submicrometer Ferromagnets*, *Phys. Rev. B* 58, 12201 (1998).
- [176] Y. G. Cornelissens and F. M. Peeters, *Response Function of a Hall Magnetosensor in the Diffusive Regime*, *J. Appl. Phys.* 92, 2006 (2002).
- [177] M. Pousthomis, E. Anagnostopoulou, I. Panagiotopoulos, R. Boubekri, W. Fang, F. Ott, K. A. Atmane, J.-Y. Piquemal, L.-M. Lacroix, and G. Viau, *Localized Magnetization Reversal Processes in Cobalt Nanorods with Different Aspect Ratios*, *Nano Res.* 8, 2231 (2015).

Bibliographie

- [178] G. Maties et al., *Ferromagnetic Ni Nanoparticle with Controlled Anisotropy: From Polyhedral to Planar Tetrapods*, J. Phys. Chem. C 126, 20668 (2022).
- [179] G. Viau, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, Y. Soumare, and J.-Y. Piquemal, *Highly Crystalline Cobalt Nanowires with High Coercivity Prepared by Soft Chemistry*, Phys. Status Solidi (a) 206, 663 (2009).
- [180] L.-M. Lacroix et al., *Ultrasmall Iron Nanoparticles: Effect of Size Reduction on Anisotropy and Magnetization*, Journal of Applied Physics 103, 07D521 (2008).
- [181] E. Snoeck, C. Gatel, L. M. Lacroix, T. Blon, S. Lachaize, J. Carrey, M. Respaud, and B. Chaudret, *Magnetic Configurations of 30 Nm Iron Nanocubes Studied by Electron Holography*, Nano Lett. 8, 4293 (2008).
- [182] A. K. Singh and B. I. Yakobson, *Electronics and Magnetism of Patterned Graphene Nanoroads*, Nano Lett. 9, 1540 (2009).
- [183] M. Gurram, S. Omar, and B. J. van Wees, *Bias Induced up to 100% Spin-Injection and Detection Polarizations in Ferromagnet/Bilayer-HBN/Graphene/HBN Heterostructures*, Nat Commun 8, 248 (2017).
- [184] A. V. Chumak, A. A. Serga, and B. Hillebrands, *Magnon Transistor for All-Magnon Data Processing*, Nat Commun 5, 4700 (2014).
- [185] L. Hao, D. Cox, P. See, J. Gallop, and O. Kazakova, *Magnetic Nanoparticle Detection Using Nano-SQUID Sensors*, J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 474004 (2010).
- [186] P. Agostini, A. Meffre, L.-M. Lacroix, D. Ugnati, T. Ondarçuhu, M. Respaud, and B. Lassagne, *Electrospray Deposition of Isolated Chemically Synthesized Magnetic Nanoparticles*, J Nanopart Res 18, 11 (2016).

Annexes

<i>Annexe A : Cartographies de dérivées secondes.....</i>	216
<i>Annexe B : Influence du rayon de courbure.....</i>	217
<i>Annexe C : Influence de l'altitude</i>	218
<i>Annexe D : Influence de l'application d'un champ magnétique</i>	221
<i>Annexe E : Influence de l'amplitude du dipole.....</i>	224

Annexe A : Cartographies de dérivées secondes

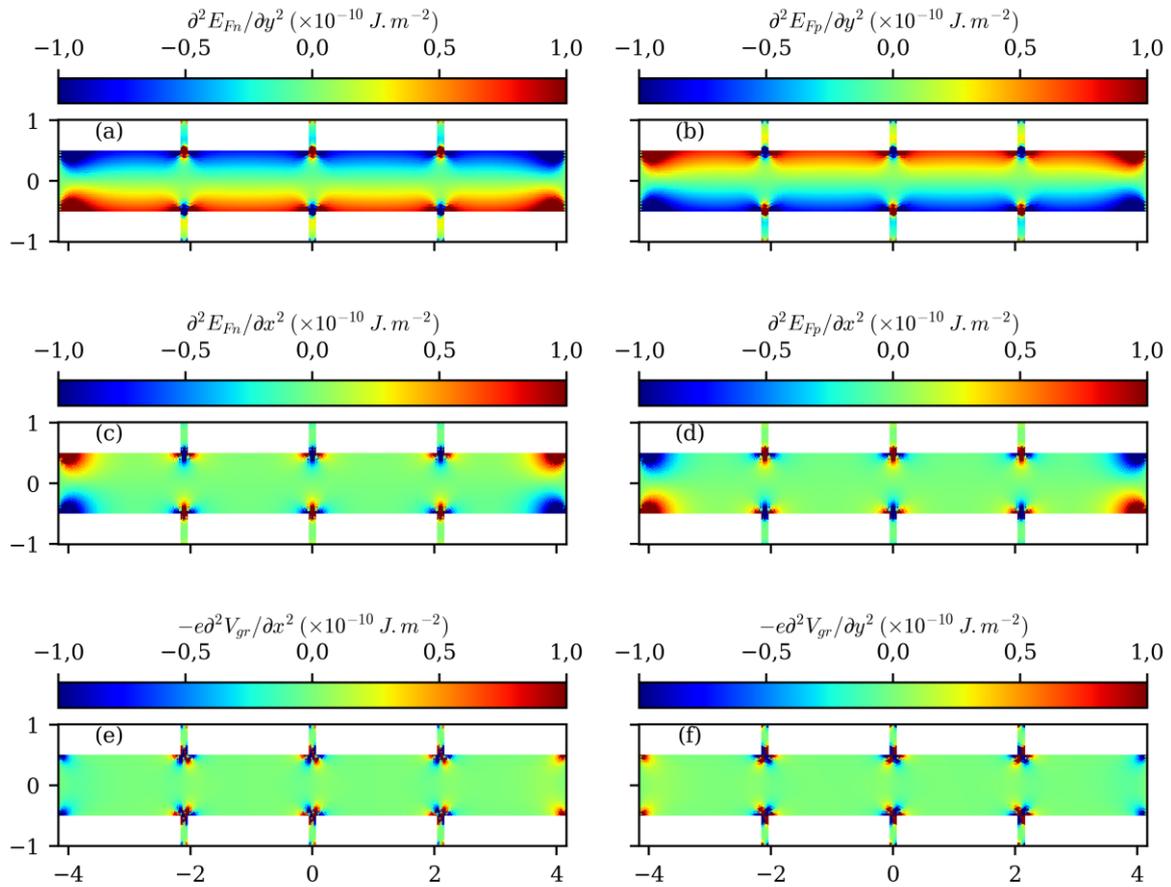


Figure annexe A-1 : Cartographies des dérivées secondes des décalages de niveau de Fermi et potentiels électrostatiques au point de neutralité de charge dans une barre de Hall de $1\ \mu\text{m}$. Les paramètres utilisés sont une polarisation en courant de $1\ \mu\text{A}$, un champ magnétique de $0,1\ \text{T}$, un paramètre de recombinaison générique de $10^{-4}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une mobilité de $2\ \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Annexe B : Influence du rayon de courbure

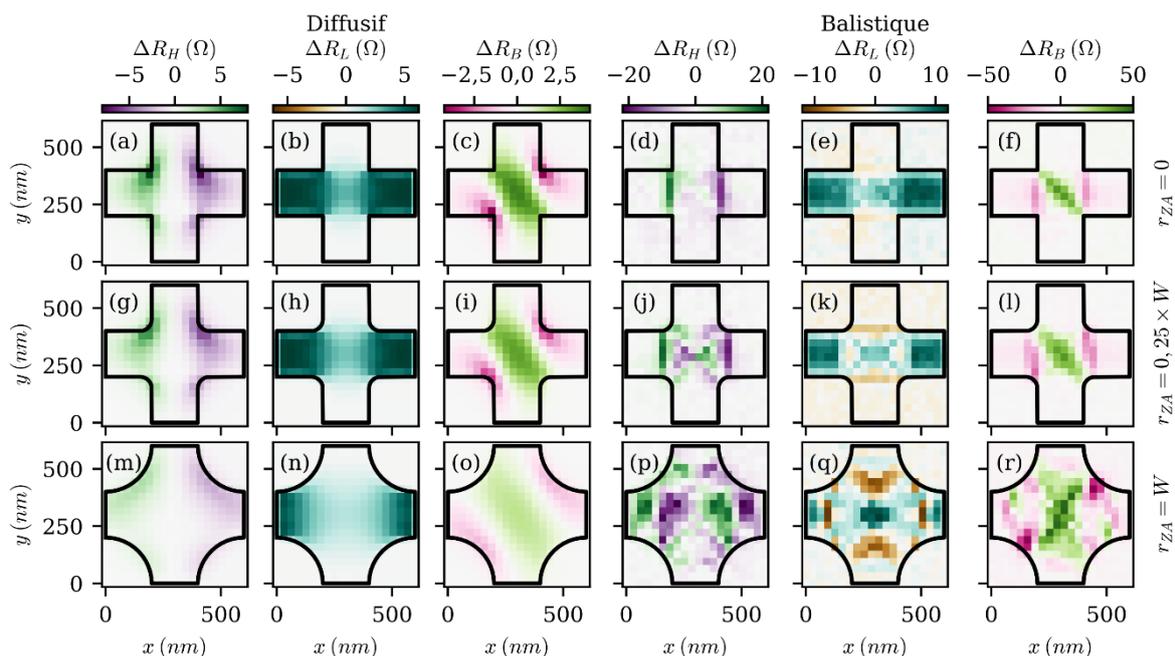


Figure annexe B-1 : Evolution des différents signaux en présence d'un dipôle orienté selon l'axe x en fonction du rayon de courbure de la croix.

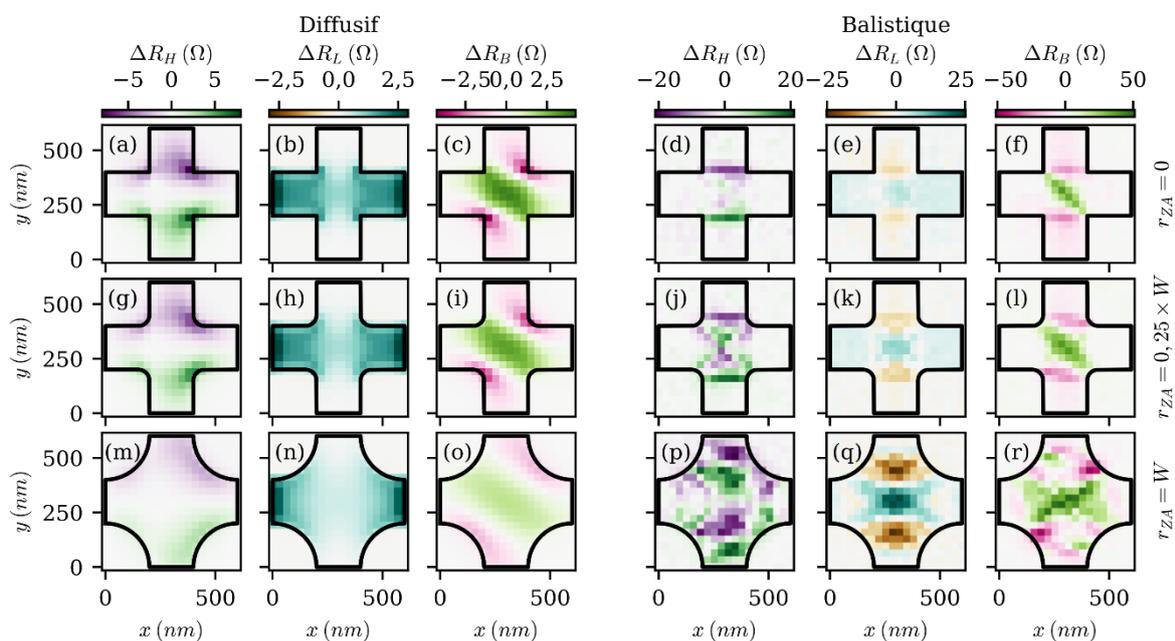


Figure annexe B-2 : Evolution des différents signaux en présence d'un dipôle orienté selon l'axe y en fonction du rayon de courbure de la croix.

Annexe C : Influence de l'altitude

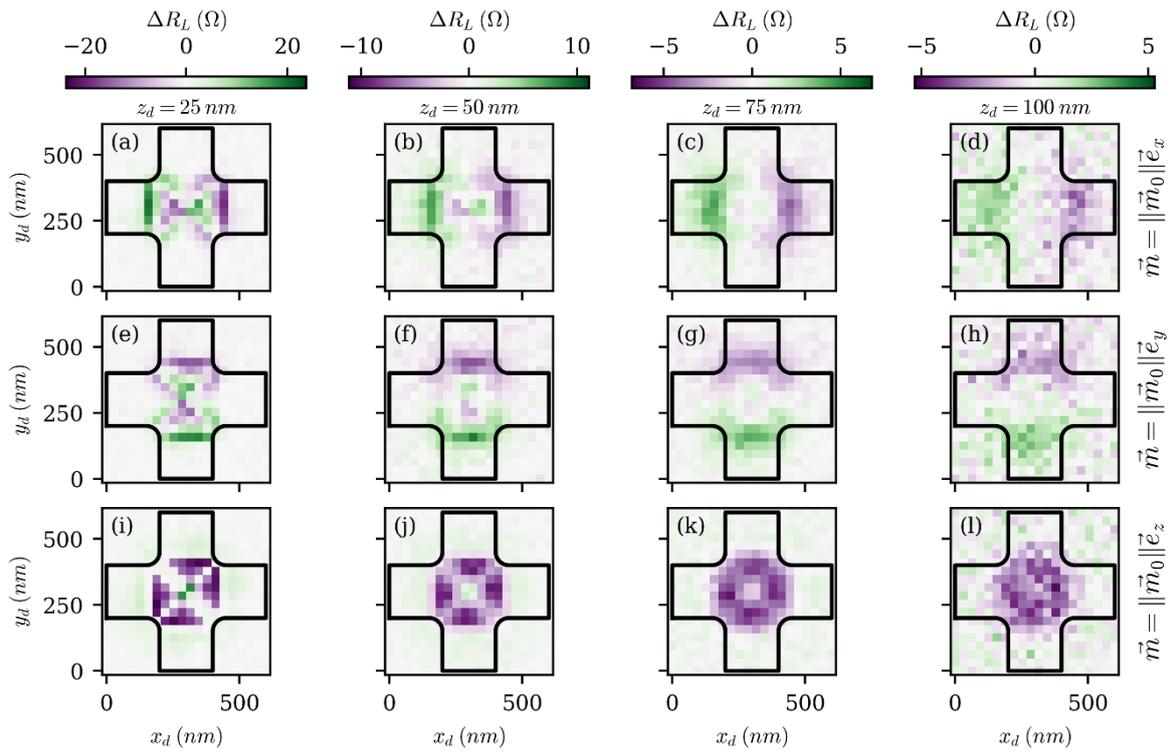


Figure annexe C-1 : Evolution du signal de Hall en fonction de l'altitude du dipôle en régime balistique.

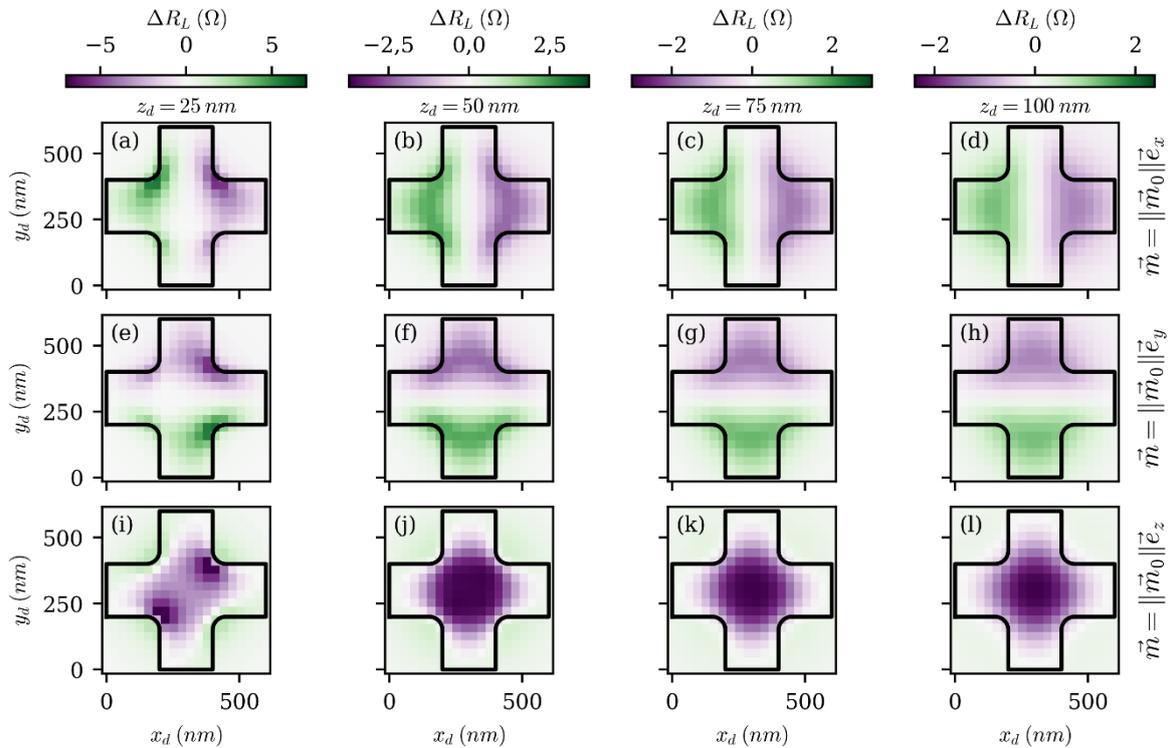


Figure annexe C-2 : Evolution du signal de Hall en fonction de l'altitude du dipôle en régime diffusif.

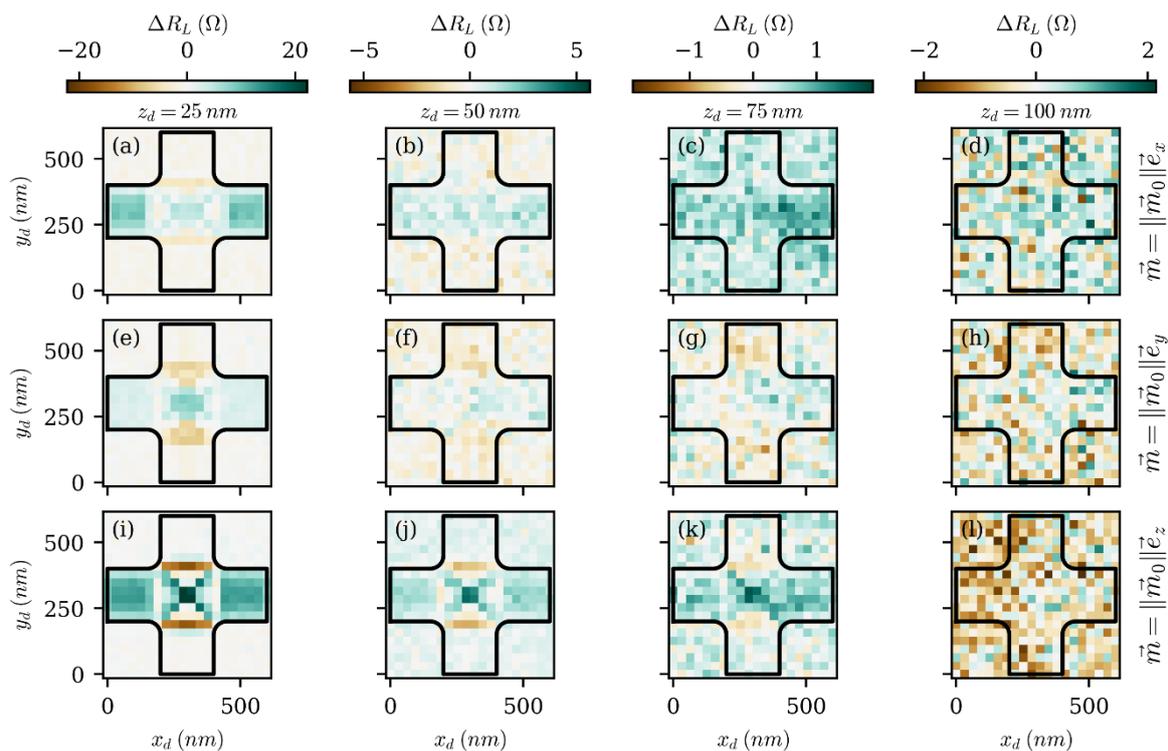


Figure annexe C-3 : Evolution du signal longitudinal en fonction de l'altitude du dipôle en régime balistique.

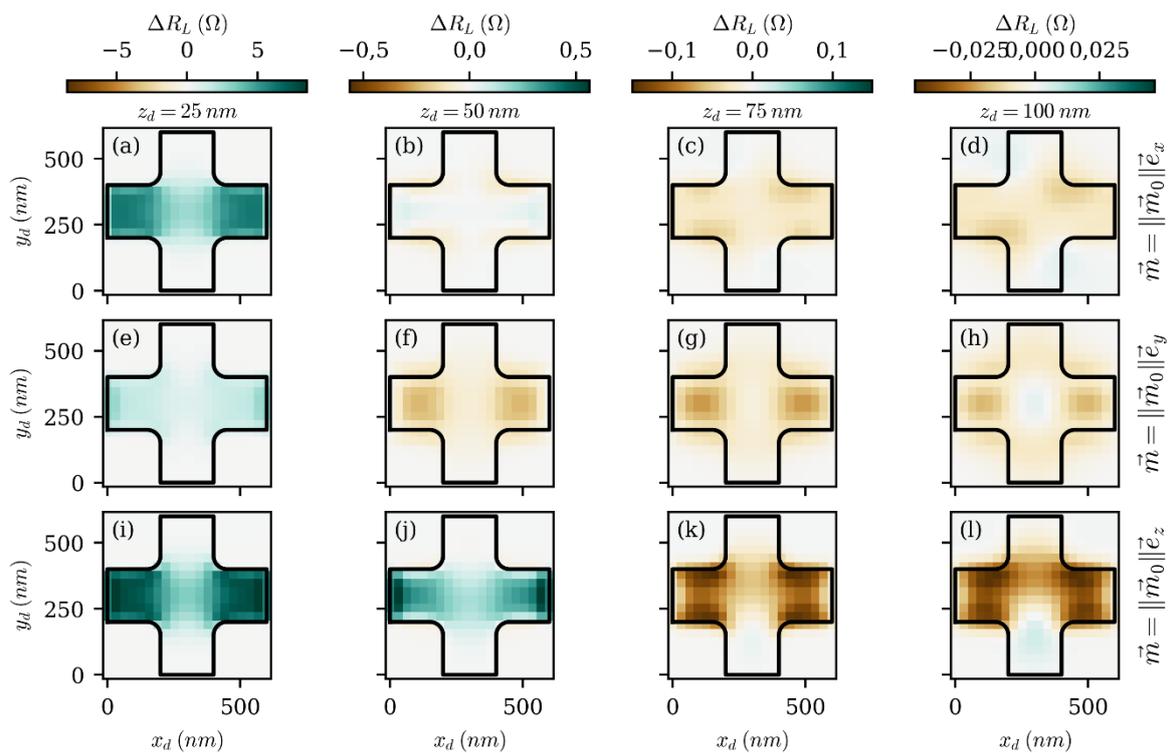


Figure annexe C-4 Evolution du signal longitudinal en fonction de l'altitude du dipôle en régime diffusif.

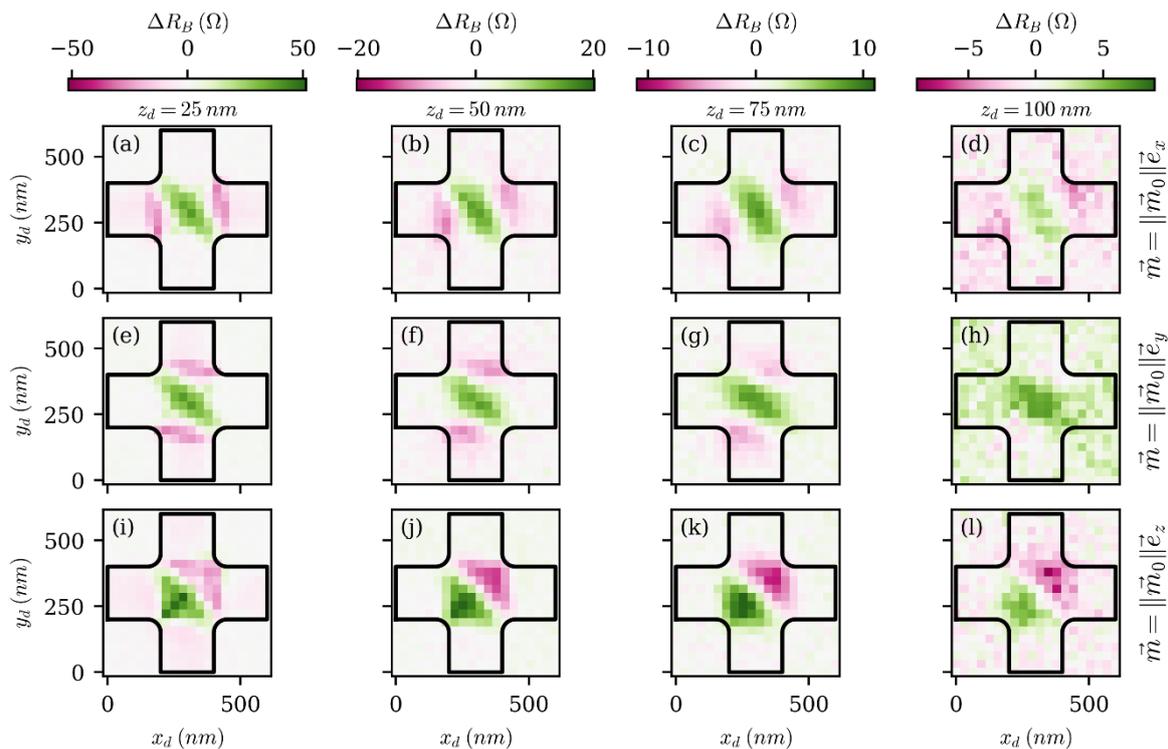


Figure annexe C-5 : Evolution du signal coudé en fonction de l'altitude du dipôle en régime balistique.

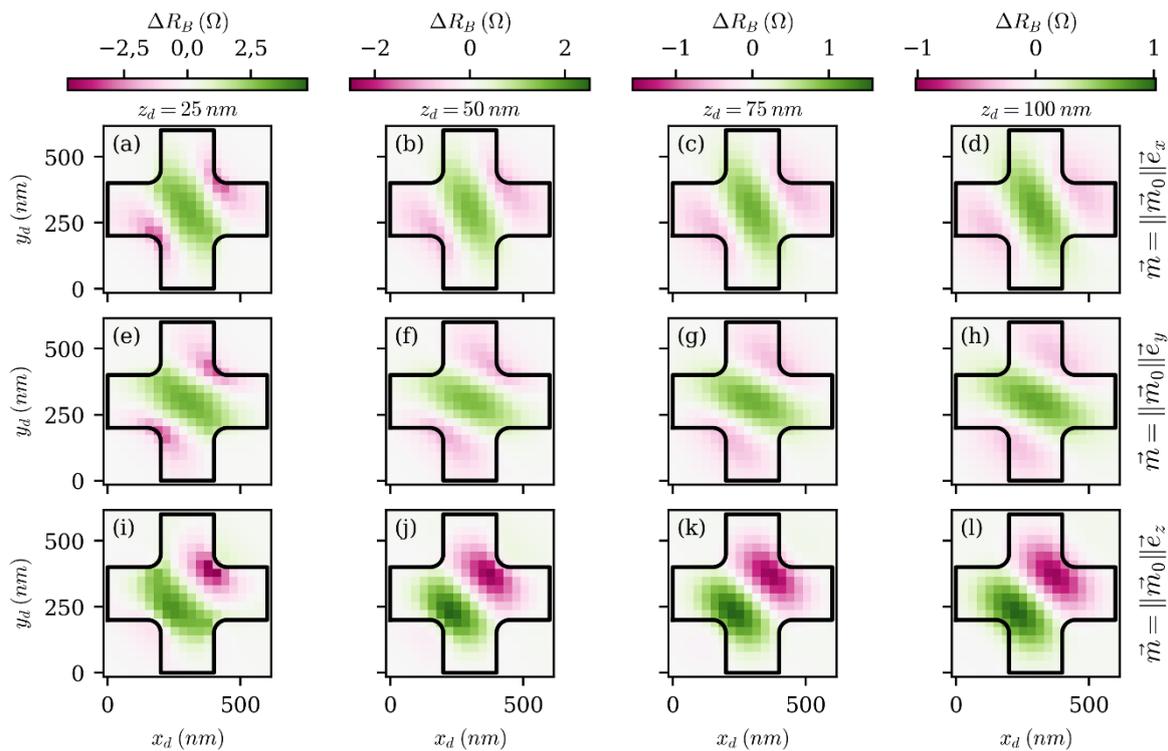
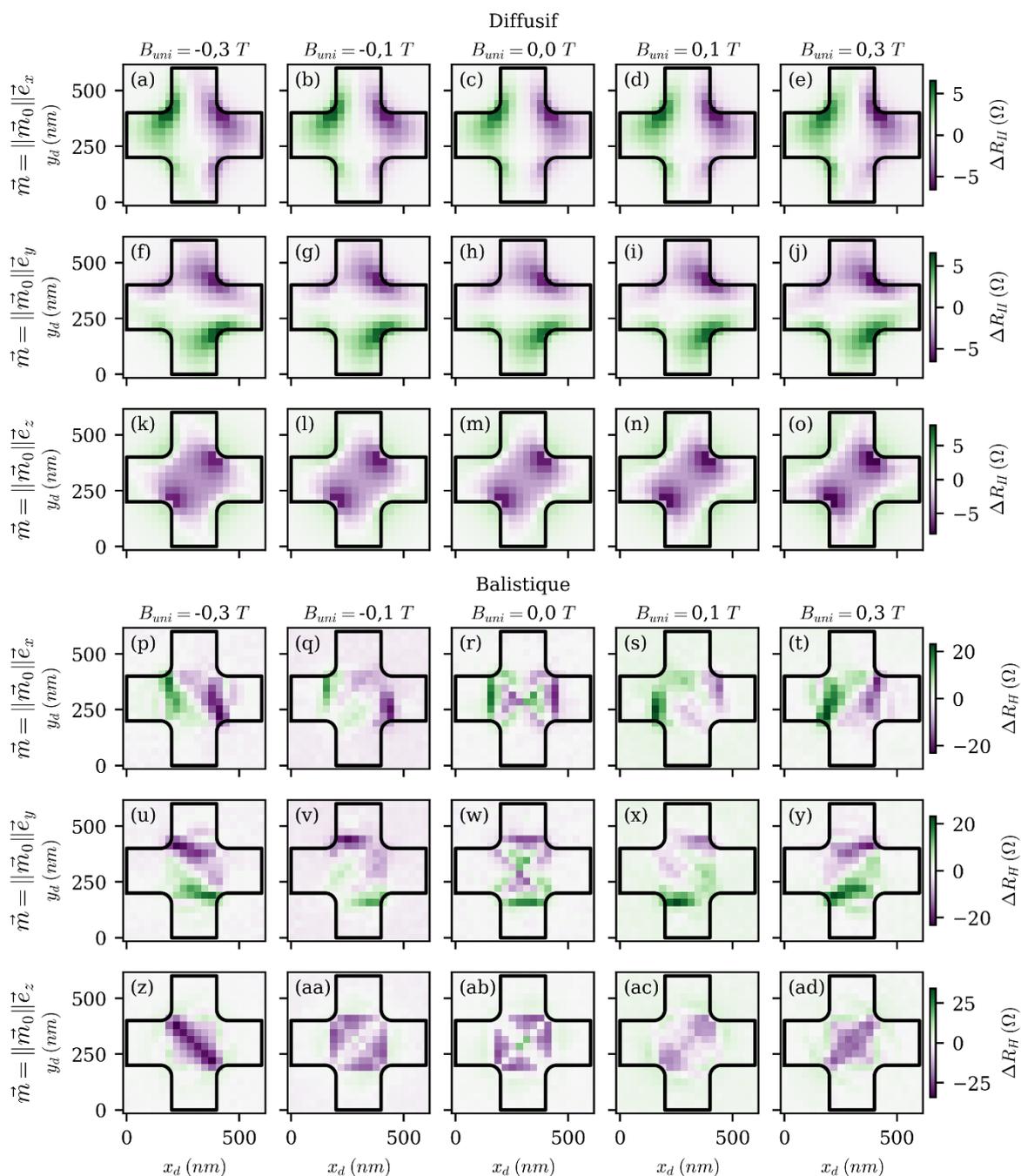


Figure annexe C-6 : Evolution du signal coudé en fonction de l'altitude du dipôle en régime diffusif.

Annexe D : Influence de l'application d'un champ magnétique



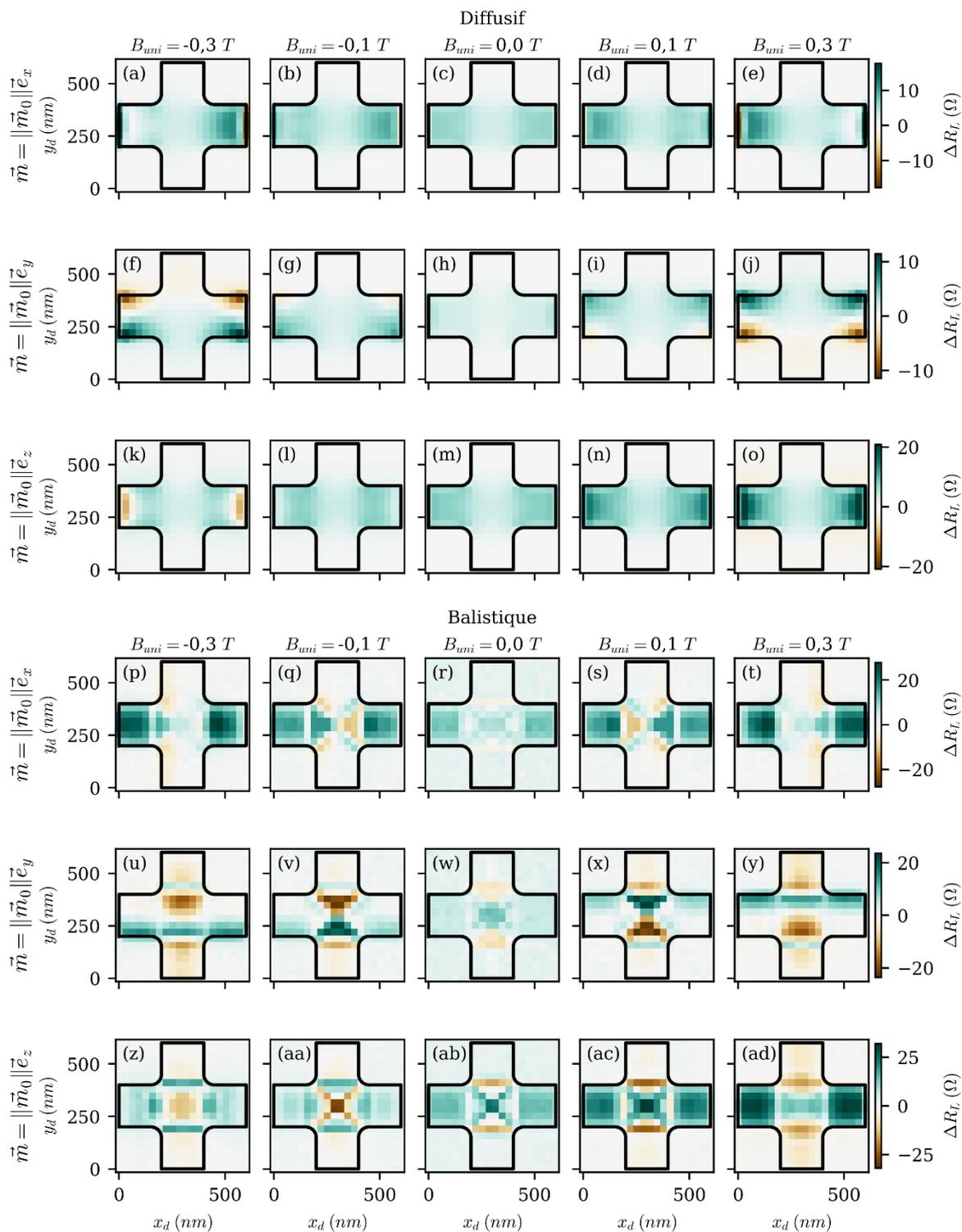
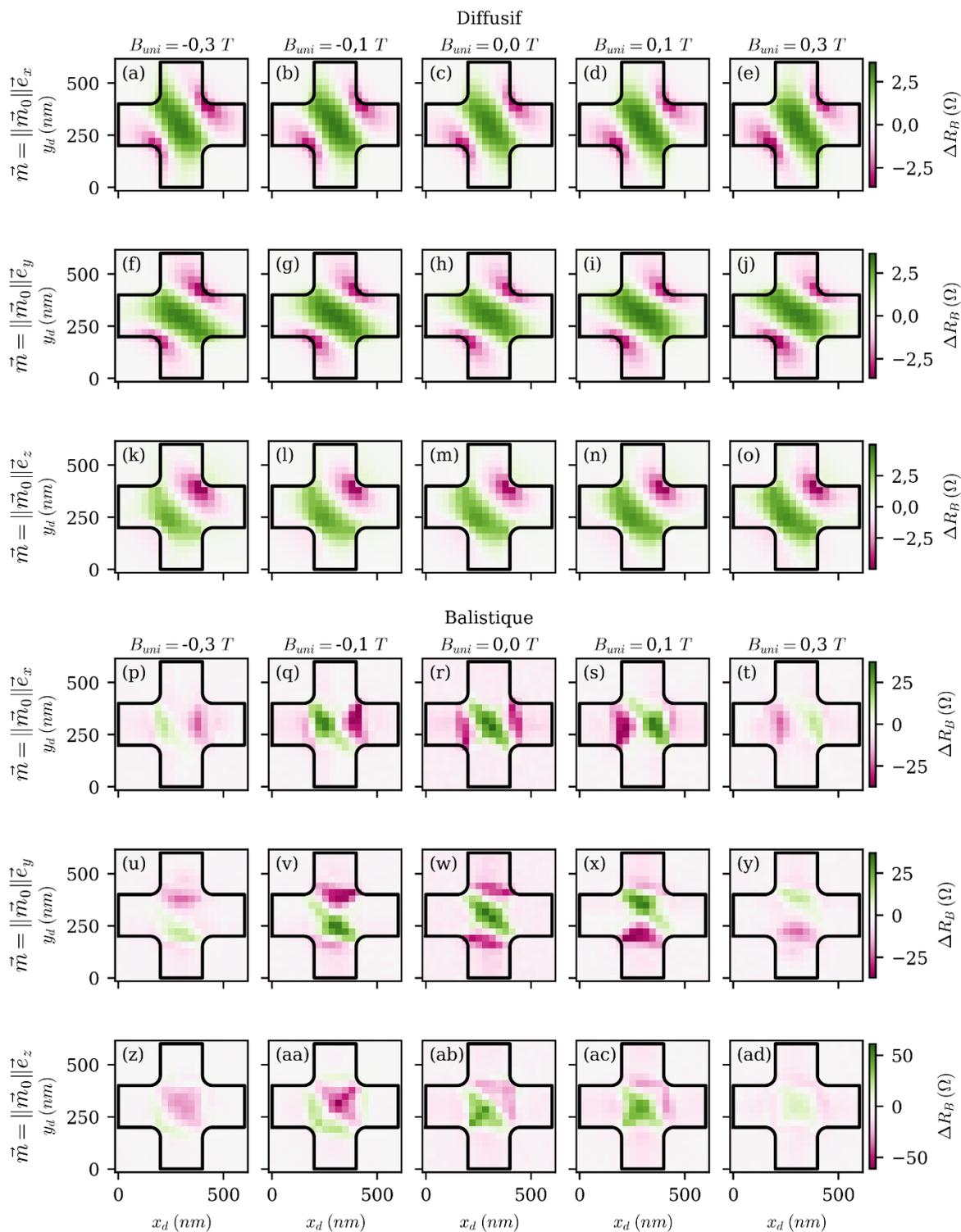


Figure annexe D-2 : Evolution de la différence de résistance de longitudinale sous l'application d'un champ uniforme



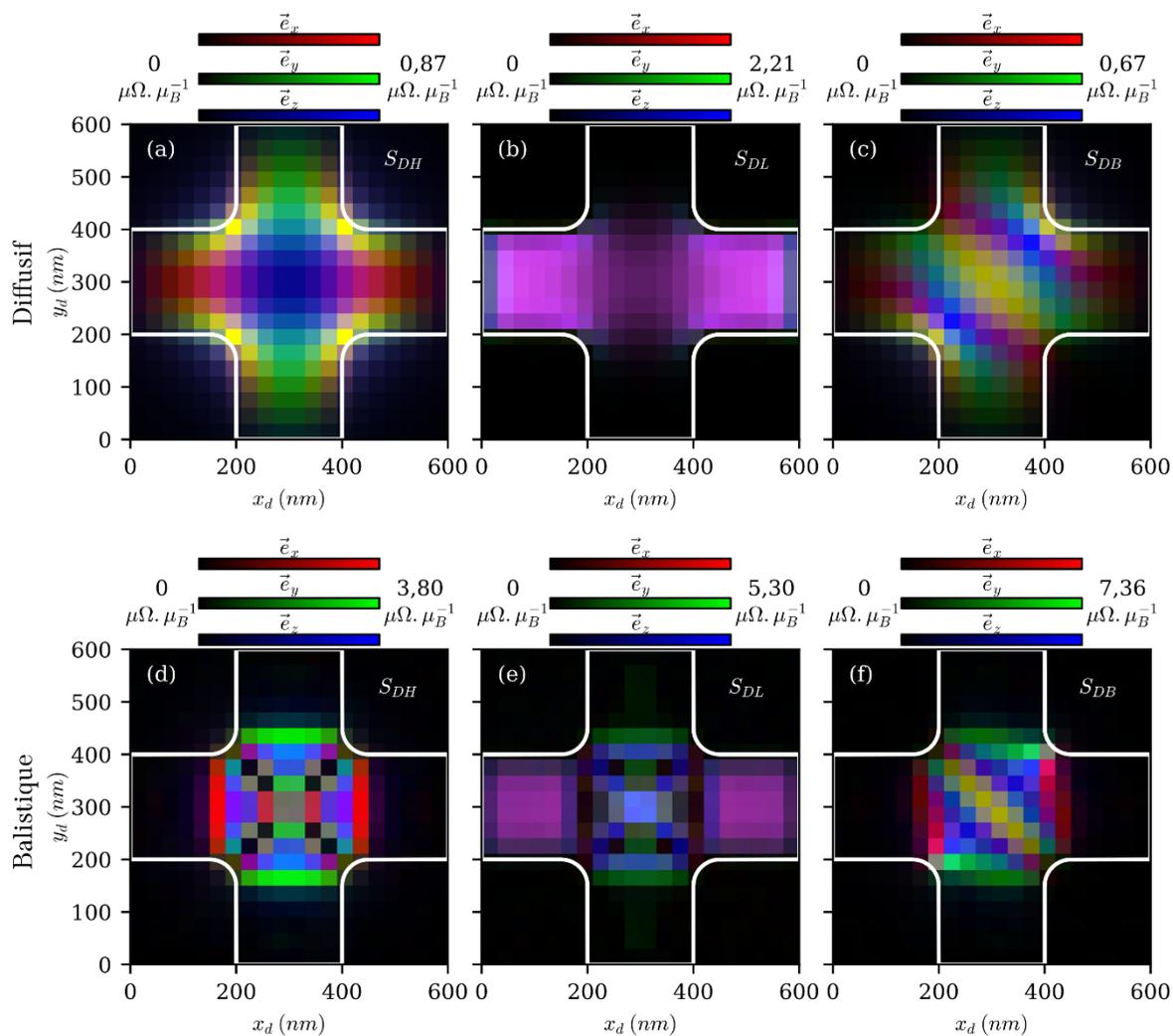


Figure annexe E-3 : Sélectivité sur le domaine $f_A \in [-2; 2]$ correspondant à des moments allant de $[-1 \times 10^7 \mu_B; 1 \times 10^7 \mu_B]$