

..
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou



Faculté de Génie Electrique et Informatique

Département d'AUTOMATIQUE

Mémoire de fin d'études

MASTER ACADEMIQUE

Spécialité : Génie Microélectronique

Présenté par :

BAGHDADI FARIDA

Thème :

Etude de graphène et de GrFET

Mémoire dirigé par : **Mr Benfdila Arezki**

2015/2016

Remerciement

Je tien a remercier dieu, de nous avoir mis sur le droit chemin et de nous avoir éclairé la voie du savoir.

Un grand merci à mon encadreur *Mr BENFDILA Arezki*, pour ses conseils, sa compréhension et sa gentillesse durant tout le long de mon mémoire, ainsi pour ses qualités humaines remarquable.

Mes remerciements vont aussi à *Mr LAKHLEF Ahcene*.

Je tien a exprimer mes sincères remerciements à tout les professeurs qui nous ont enseigné.

Je remercie les membres de jury qui mon fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail.

Enfin, je tien a remercier aussi tout les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travaille.

Farida.B

Dédicaces

A mes parents

A mes frères

A ma sœur

A mes amis

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure I-1: Structure de graphite	6
Figure I-2: Structure de diamant	7
Figure I-3: Le fullerene C60.....	8
Figure I-4: Structure d'un nanotube de carbone.....	8
Figure I-5: Structure d'un nanotube de carbone avec déferente fullerènes.....	9
Figure I-6: Définition de la chiralité des nanotubes (n,m), sur la base d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même en reliant les deux extrémités du vecteur C_h , le vecteur T est orienté le long de l'axe du tube, dont le module représente la plus petite maille répétition.....	10
Figure I-7: Structure atomique d'un empilement de trois couches de graphène. La distance entre les plans (distance inter plans), fixé par les forces de Van Der Waals, est expérimentalement de 0.334nm, Dû a cette faible force inter plan, il est possible de séparer les feuillets de graphène et d'isoler une couche de graphène	11
Figure I-8: a) Réseau en nid d'abeille du feuillet de graphène avec les vecteurs de base a_1 et a_2 (tous deux= 2.462Å), la maille primitive élémentaire est représentée en bleu. b)L'espace réciproque du graphène : Γ ,M et K, la première zone de Brillouin est colorée en noir, avec les vecteurs b_1 et b_2 de la maille réciproque en bleu.....	12
Figure I-9 : Illustration de la formation de liaison σ , l'orbitale d'un atome de carbone se recouvre axialement avec celui de son voisin, forme liaison σ . l'axe de symétrie (P_x) de l'orbitale ne change pas avant et après la formation de la liaison.....	13
Figure I-10 : Illustration de la formation de la liaison π (A), (B) et(C) entre deux atome de carbone. (D), (E) Dans une structure hexagonale de graphène.....	14
Figure I-11 : (a) Diagramme de bande le long de graphène Γ -M-K- Γ , avec en rouge la zone d'intersection des comportements linéaire, au niveau de fermi. A droite la densité d'état de graphène. b) Dispersion d'électron de graphène caractériser par l'intersection des bandes linéaire en K et K' , à droite un zoom aux points K montrant un cône de Dirac.....	15
Figure I-12 : A gauche : Les niveaux de landau du graphène apparaissent comme des pic dans la densité d'état en fonction de l'énergie. A droite : Sur le cône de Dirac sont représenté les orbitales syclotrons quantifié	17
Figure I-13 : Conductivité de Hall σ_{xy} et résistivité longitudinale ρ_{xx} dans le graphène en fonction de la concentration de porteur à $B = 14\text{T}$ et $T = 4\text{K}$	18

Figure I-14 : a) transistor à base de graphène. b) image par microscopie a balayage d'un transistor a base de graphène.....	20
Figure II-1 : A) Image optique du graphène reporté sur la surface de SiO ₂ , les différents couleurs correspondent à des nombre des couches différentes. B) Image MEB du graphène. C) Image AFM du graphène monocouche sur surface SiO ₂	24
Figure II-2 : Graphène synthétisé par la méthode CVD, A) Image optique du graphène sur Ni, les flèche marquent des zones couvertes par graphène. B) Image TEM du graphène sur Ni.	25
Figure II-3 : Bicouche de carbure de silicium composé d'une couche d'atome de silicium et une couche d'atome de carbone intercalée.....	26
Figure II-4 : Croissance de graphène sur un substrat de SiC, il suffit de chauffé à haut température le SiC pour voir quelque couche de graphène se former, ici quatre couche de graphène on été formées (en voir sur le zoom.....	26
Figure II-5 : Plaquette de SiC totalement recouvert de graphène obtenue par sublimation. Ensuite la fabrication des dispositifs est faite directement sur le substrat de SiC car celui-ci est semi conducteur a bande interdit autour de 3 eV	27
Figure II-6 : Technique d'exfoliation chimique en voie liquide	27
Figure II-7 : Technique d'assemblage par synthèse moléculaire	28
Figure II-8 : Représentation de l'ouverture d'un nanotube de carbone mono feuillet (droite) et mécanisme d'ouverture de nanotube proposé (gauche.....	28
Figure II-9 : a) Définition des deux directions principales dans le plan de graphène. (b) Trois axes possibles de coupe d'un feuillet de graphène (ou de dézipping d'un nanotube de carbone vers un nano-ruban de graphène) pour créer des bords purs en «Armchair» (rouge), «Zigzag» (bleu) ou «Klein» (vert). Les configurations de bords obtenues sont marquées par des lignes pointillées blanches à la droite de chaque axe de coupe	29
Figure II-10 : a) Un nanoruban de graphène armchair hydrogéné en bord. b) Un nanoruban de graphène Zigzag	30

Figure II-11 : NTC armchair (ACNTs) et NTC zigzag (ZCNTs) avec leurs transformations en nanorubans de graphène (GNRs) après dézippage le long de l'axe du tube : ACNT → ZGNR and ZCNT → AGNR	31
Figure II-12 : a) Schéma d'une bicouche de graphène. b) relation de dispersion pour la bicouche de graphène	31
Figure II-13 : Illustration du schéma de bande du transistor n-MOSFET en régime de bande plate : $V_G=V_{FB}$	33
Figure II-14 : Caractéristique $I_d(V_{DS})$ typiques à différents V_{GS} d'un transistor n MOS.....	34
Figure II-15 : caractéristique $I_d(V_{GS})$ à $V_{ds}=V_{DD}$, typique d'un NMOS, I_{on} , g_m et V_T sont indiqués	36
Figure II-16 : caractéristique $\log [I_d(V_{GS})]$ à $V_{DS}=V_{DD}$ typique d'un NMOS. I_{on} , I_{off} et S sont indiqués.	36
Figure II-17 : schéma d'une structure pseudo MOS mettant en évidence l'effet de champ dans le graphène, le substrat silicium dopé sert de grille de transistor.....	37
Figure II-18 : Transistor de type pseudo MOS avec canal en graphène CVD, le graphène est obtenue ici sur feuille de cuivre puis transféré sur oxyde a l'aide de PMMA	38
Figure II-19 : $I_d(V_G)$ à $V_d = 100\text{mv}$ pour $L_G=2\mu\text{m}$, $W=5\mu\text{m}$. le rapport I_{on}/I_{off} est assez faible.....	38
Figure II-20 : a) photographie SEM d'un transistor avec graphène exfolié et grille supérieur. b) caractéristique $I_d(V_G)$ d'un transistor avec et sans grille supérieur, la grille impacte les performances du dispositif	39
Figure II-21 : $G_m(V_G)$ et $I_d(V_G)$ mesurés pour différentes valeurs de V_d	40
Figure II-22 : Schéma de fabrication du transistor l'oxyde de grille encapsule totalement le graphène ce qui permet de le protéger	41
Figure II-23 :(à gauche) Structure de transistor MOS SOI. (À droite) Structure de transistor MOS SOI double grille	42
Figure II-24 : (à gauche) structure de transistor à graphène GFET. (À droite) configuration de transistor GFET double grille.....	42
Figure III-1 : Conductivité en fonction de la tension de grille V_G	47

Figure III-2 : A gauche : Les niveaux de Landau du graphène apparaissent comme des pics dans la densité d'état en fonction de l'énergie. A droite : Sur le cône de Dirac sont représentés les orbitales cyclotrons quantifiés	48
Figure III-3 : Conductivité de Hall σ_{xy} et résistivité longitudinale ρ_{xx} dans le graphène en fonction de la concentration de porteur à $B = 14\text{T}$ et $T = 4\text{K}$	49
Figure III-4 : Conductance thermique des phonons en fonction de la température pour un 8, 16, 17 et 32-AGNR. En insert, la conductance en fonction de n calculée à 300K	50
Figure III-5: (a) Conductance électronique, (b) coefficient de Seebeck et (d) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ pour un 8, 16, 17 et 32-AGNR.....	52
Figure III-6: (a) Contribution phononique à la conductance thermique en fonction de la température, (b) conductance électronique G_e , (c) coefficient de Seebeck et (d) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ pour un 16-AGNR, 17-AGNR, 16-ZGNR, 16-MGNR avec chiralité (1,1) et 16-MGNR avec chiralité (5,1)	54
Figure III-7 : (a) Structure des AGNR avec différents degrés de désordre : 5%, 10%, 15%. (b) Conductance thermique en fonction de la température, (c) conductance électronique, (d) coefficient de Seebeck et (d) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ pour les AGNR parfaits et avec désordre de bord comme montré dans (a)	56
Figure III-8 : (a) Réseau cristallin des structures simulées : 16-AGNR avec lacunes atomiques périodiques ou aléatoires. (b) Conductance thermique en fonction de la température, (c) conductance électronique, (d) coefficient de Seebeck et (e) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ	58
Figure III-9: Caractéristique I-V pour le MGNR γ (avec potentiel chimique $\mu = 180\text{ MeV}$) pour différents gradients de température.....	59

Sommaire

Introduction générale.....	2
Chapitre 1 : généralité sur le graphène.	
I-1-Introduction	5
I-2-Le carbone	5
I-3-les formes allotropiques classiques de carbone.....	6
I-3-1Graphite.....	6
I-3-2-Diamant.....	7
I-4-Les nouvelles formes de carbone	7
I-4-1-Fullerènes	7
I-4-2-Les nanotubes de carbone	8
I-5-Le Graphène	11
I-5-1-Structure atomique	11
I-5-2-Structure électronique	13
I-5-2-1-Hybridation SP^2	13
I-5-2-2-Structure de bande d'énergie de graphène.....	15
I-5-3-propriétés de graphène	17
I-5-3-1-Propriétés de conduction électrique.....	17
I-5-3-2 propriété de résistance mécanique	17
I-5-3-3-propriété de transparence optique.....	18
I-5-3-4- conductivité thermique	18
I-6-Applications	19
I-7-conclusion.....	20

Chapitre2 : transistor FET à base de graphène : Gr FET

II-1-Introduction.....	23
II-2-Techniques de synthèse de graphène	23
II-2-1-Synthèse de graphène par exfoliation.....	23
II-2-2-Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	24
II-2-3-Ségrégation et croissance épitaxie sur SiC	25
II-2-4-quelque autre méthode de synthèse	27
II-3-comment rendre le graphène semi conducteur.....	29
II-3-1-nano ruban de graphène	29
II-3-2 : Bicouche de graphène.....	31
II-3-3 : Dopage de graphène.....	32
II-3-4 : Graphène sur le carbure de silicium	32
II-4-Transistor a base de graphène	33
II-4-1-Généralité sur les transistors MOSFET	33
II-4-2-Différents type de transistor à graphène	37
II-4-2-1 : Transistor avec substrat comme grille.....	37
II-4-2-2 : Transistor avec grille supérieure... ..	39
II-4-2-3 : Transistor a double grille.....	42
II-5 : Conclusion.....	44

Chapitre3 : Modélisation et simulation d'un GNR

III-1-Introduction	45
III-2 : La mobilité du graphène	45

III-3- Transport dans le graphène	45
III-3-1-Transport dans le graphène intrinsèque.....	45
III-3-2-Transport à haute densité de porteurs.....	46
III-3-3-Transport à faible densité de porteurs	46
III-4-Densité d'états	47
III-5-niveau de l'andau et effet hall quantique.....	47
III-6 : Effet de nanoruban de graphène sur les propriétés électrique	49
III-6-1 : Influence de la largeur du ruban et de la bande d'énergie interdite	49
III-6-2 : Influence du profil des bords.....	52
III-6-3 : Influence des défauts cristallins.....	54
III-7 : Caractéristique I-V.....	58
III-8 : Conclusion	59
Conclusion générale	61
Références	64



Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE.

L'industrie de la microélectronique recherche toujours à répondre aux besoins de marché, qui demande des composants de plus en plus performant, en terme de leur vitesse, d'économie d'énergie.....L'un des éléments clés pour réaliser cette innovation est de pouvoir fabriquer des transistors réponds a ces besoins.

Dans le secteur de la microélectronique, environ 95% des composants électronique sont basés sur le silicium. L'évolution de la technologie est basée sur la loi de Moore, en se basant sur des lois d'échelle, les dimensions des composants sont sans cesse réduites pour améliorer les performances. Il est évident qu'on ne peut pas miniaturiser des composants à l'infini. Pour franchir cette limite, des études explorent de nouvelles architecteur de composants de nouveaux concepts ou mode de fonctionnement, de nouveaux matériaux.... Parmi les matériaux potentiels, les perspectives ouverts par l'électronique de carbone.

Le graphène est le point de départ de tout les calcule sur le graphite, les nanotubes de carbone et les fullerènes, ce matériaux étai présumé ne pas exister à l'état libre, car selon le point de vue commun les cristaux de deux dimensions ne peuvent pas exister .en 2004 la découvert de graphène à l'état libre par les chercheur A.GEIM et K.NOVOSELOV, a déclencher immédiatement de nombreuse recherche, les propriétés électrique de ce nouveau matériaux en font un candidat potentiel pour les application électronique, tels que des transistors à effet de champ(FET) ,par rapport aux nanotube de carbone le graphène a tout les propriété fantastique de ce dernier mais il présente l'avantage d'être plan donc plus facilement intégrable .

Ce manuscrit s'articule autour de 3 chapitres.

Le premier chapitre présent le graphène de manière générale, nous verrons donc la structure cristallographie du graphène, sa structure électronique puis quelque propriété qui font de ce matériau un matériau remarquable, pour mieux comprendre l'origine et l'intérêt d'utilisation de graphène dans les transistors.

Dans le deuxième chapitre-nous verrons les différente façons d'obtenir de graphène avec a chaque fois les avantages et les inconvénients de la méthode. on parlera aussi de quelque méthode exploiter pour avoir une bande interdit. On vira aussi quelque type de

transistor au graphène. Le troisième chapitre contient la modélisation et simulation d'un GNR. Enfin, nous finissons par une conclusion et perspectives.

Chapitre 1



*Généralité sur le
graphène.*

I-1-Introduction.

Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeille. Il constitue la brique élémentaire de nombreuses autres formes (allotropies) du carbone : ainsi le graphite de nos mines de crayon, fullerènes et les nanotubes de carbone découverts respectivement en 1985 et 1991 sont obtenus en refermant une feuille de graphène comme un ballon de football ou en l'enroulant sur elle-même.

Konstantin Novoselov et Andrei Geim ont réussi, en 2004, à fabriquer et à observer une unique feuille de graphène suffisamment isolée de son environnement pour pouvoir être considérée comme libre. Pour ces travaux, ces deux chercheurs de l'université de Manchester ont reçu le prix Nobel de physique en 2010. Le graphène s'est vite avéré être un matériau fascinant, aux propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. Depuis 2004, il suscite un engouement extraordinaire et donne lieu à des recherches variées, des plus fondamentales aux plus appliquées. [13]

Ce premier chapitre présente le graphène de manière générale, nous verrons donc les différentes formes de carbone, ainsi que la structure cristallographique du graphène, sa structure électronique puis quelque propriété qui font de ce matériau un matériau remarquable, puis quelque application.

I-2-Le carbone.

Le quatrième élément le plus abondant dans notre système solaire, après l'hydrogène, l'hélium et l'oxygène, le carbone possède la particularité d'exister sous différentes structures physiques (polymorphisme) appelées allotropies. Le carbone est un élément chimique de symbole C, de la famille des cristallogènes, de numéro atomique 6, de masse volumique 2.2 g. cm^{-3} et de masse molaire de $12,0107 \text{ g. mol}^{-1}$, comporte quatre électrons sur sa couche externe ($2s^2 2p^2$), il peut former de multiples liaisons carbone-carbone par hybridation de ses orbitales : sp , sp^2 (graphite) ou sp^3 (diamant). [1,2]

I-3- Formes allotropiques classiques de carbone.

I-3-1-Graphite.

La forme la plus stable de carbone pur à pression atmosphérique et à température ambiante est le graphite, bien qu'elle soit en générale trouvée sous une forme moins pure le charbon. Le graphite possède une structure lamellaire dont chacun des plans espace de 0.334 nm est constituée d'un réseau hexagonale (en nid d'abeille) d'atome de carbone.

Les liaisons au sein des plans sont covalent, tandis que les liaisons inter planaire sont de type de Van Der Waals, donc faible, C'est pourquoi le graphite est facile à feuiller, chaque atome est lie a trois voisins les orbitales moléculaire de ses liaisons sont de type SP^2 c'est-a dire que chaque électron lié se trouve dans un état combinés une orbitale atomique S^2 et deux orbitales P^2 , le quatrième électron de valence ,initialement dans l'orbitale atomique Pz^2 qui est orthogonal aux plans graphitiques forme alors des liaisons faiblement localisées avec ses voisin du même plan ,Ce dernier électron peut participé a la conduction électrique de graphite.[1,2].

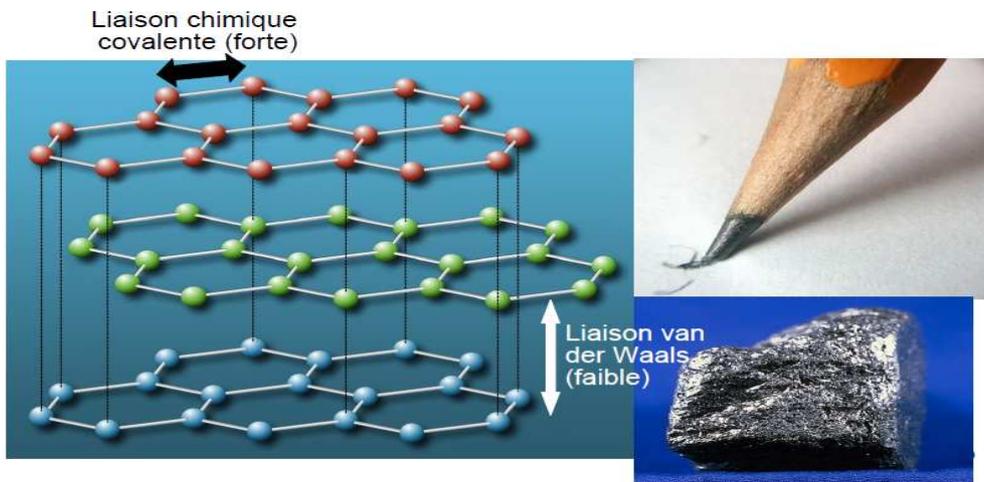


Figure I.1-Structure de graphite [2].

I-3-2-Diamant.

Le diamant est la forme la plus stable de carbone à haut pression et à haut température. Il possède une structure cubique à face centrées avec un paramètre de maille de $a_0=0.357$ nm, et une distance interatomique de $a_{cc}=0.154$ nm, chaque atome est lié par quatre voisins par des liaisons hybridées SP^3 . contrairement au cas de graphite ,tout les électrons de valence sont impliquées dans des liaisons covalente, donc le diamant est isolant électriquement .En revanche , C'est le meilleur conducteur thermique connu, avec une conductivité thermique cinq foi supérieur a celle du cuivre ,grâce a ca structure et à ce type de liaison chimique le diamant est aussi le matériaux le plus dur que l'on connaisse. [1].[2]

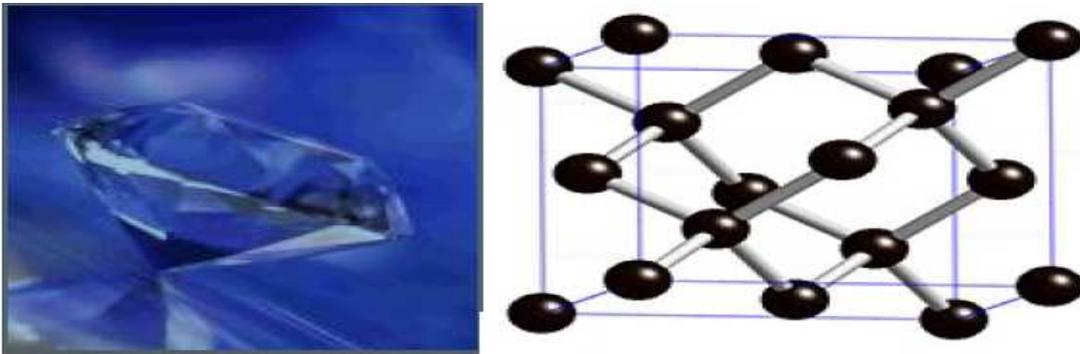


Figure I-2 : Structure de diamant [2].

I-4- Nouvelles formes de carbone.

I-4-1-Fullerènes.

Les fullerènes font aussi partie des allotropies de carbone, ces dernier ont été découverte en 1985 par les chercheurs kroto, curl et smalley, Ils sont composés de 60 atomes de carbone formant 12 pentagones et sont séparés par un hexagone de soccer (C60).C'est la forme la plus stable des fullerènes. Dans ces structure chaque atome à trois voisins comme dans le graphite, mais du faite de la courbure les liaisons ne sont pas de type SP^2 , elles sont en faite un mélange SP^2 et SP^3 , grâce a leur symétrie, les fullerènes C60ont un module d'incompressibilité supérieur à celui de diamant. [1,3]

Avec les fullerènes on entre dans le domaine des nanomatériaux, puisque leur taille est de l'ordre de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. Les fullerènes les plus connus sont les C60, et les C70, mais il existe également les C76, C78, C82, C84..... [1]

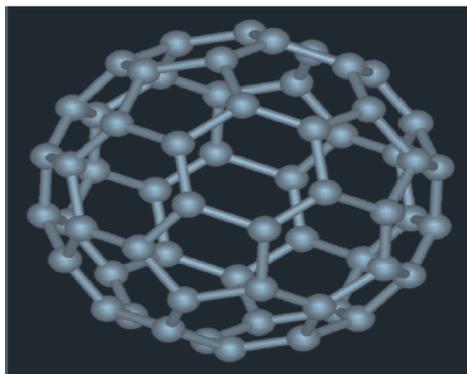


Figure I-3: Le fullerene C60 [1]

I-4-2- Nanotubes de carbone.

L'existence des nanotubes de carbone a été révélée en 1991 par l'observation de structures tubulaires de dimension nanométrique dans les résidus générés par l'ablation de graphite. Ces structures sont en fait constituées d'un ou plusieurs cylindres coaxiaux composés chacun d'une monocouche d'atomes de carbone organisés en réseau hexagonal. Ces nanotubes, comme on les appellera, ont une géométrie quasi-unidimensionnelle remarquable, avec un diamètre de l'ordre du nanomètre et une longueur pouvant atteindre facilement plusieurs micromètres. On peut même aujourd'hui atteindre des longueurs allant jusqu'à quelques centimètres (La Figure I-4) présente les premières images de nanotubes de carbone obtenues par microscopie électronique, ainsi qu'une représentation schématique de leur structure atomique.

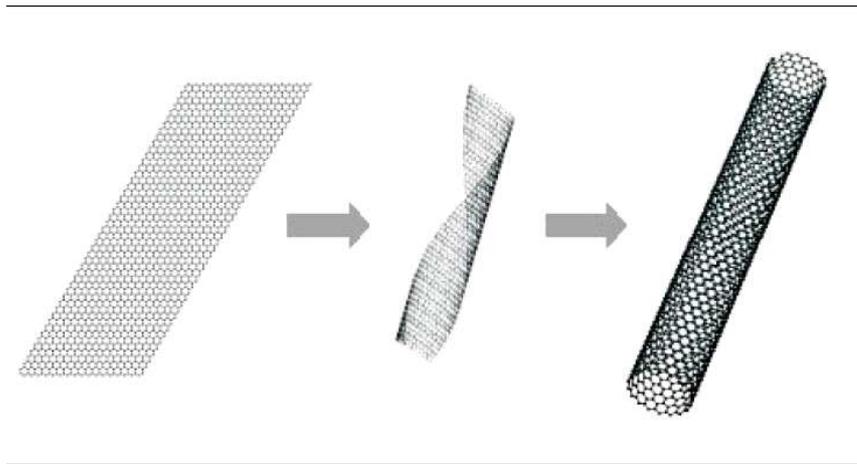


Figure I-4 : Structure d'un nanotube de carbone.

Une autre manière de concevoir un nanotube est de considérer un fullerène que l'on allonge en y insérant toujours la même ceinture d'atome de carbone, de manière à créer une paroi composée uniquement d'hexagones. (Figure I-5).

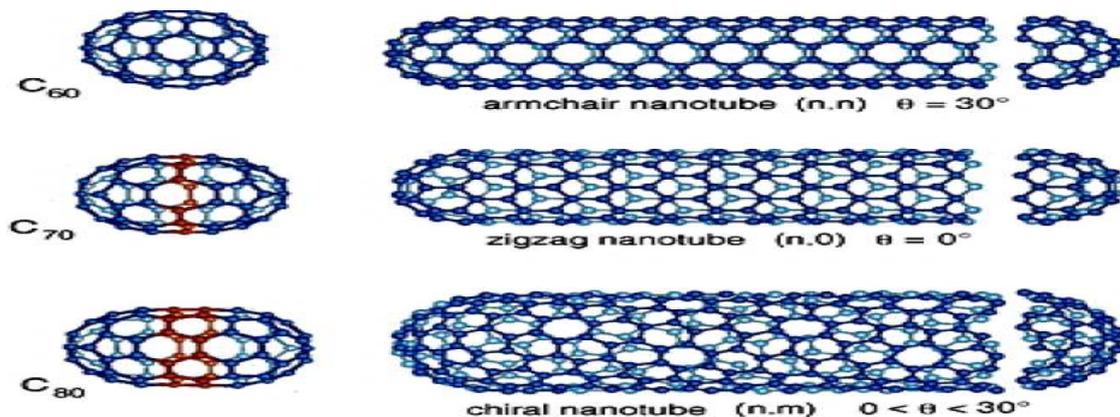


Figure I-5 : Structure d'un nanotube de carbone avec différents fullerènes.

Au-delà de leur géométrie, les nanotubes de carbone ont rapidement suscité l'intérêt de la communauté scientifique pour leurs propriétés physiques remarquables. D'abord, leur caractère électrique peut changer dramatiquement de métallique à semi-conducteur en fonction de leur chiralité, c'est-à-dire de l'orientation du réseau atomique qui les compose, Ils s'avèrent de plus être d'excellents conducteurs électriques : ils supportent une densité de courant bien supérieure aux métaux classiques tels que le cuivre et peuvent atteindre la limite

Quantique du transport balistique dans certaines conditions. Leur structure entièrement formée de liens covalents conjugués leur donne également une grande stabilité mécanique et chimique. L'ensemble de ces propriétés exceptionnelles a rapidement laissé envisager leur potentiel pour une variété d'applications, incluant l'électronique.

La caractéristique de la structure d'un NTC s'explique à partir du plan du feuillet de graphène, comme il est montré en figure, les vecteurs a_1 et a_2 définissent une cellule unitaire de base hexagonale du plan contenant 2 atomes (voir la figure). Ensuite sur la base de vecteur $C_h = na_1 + ma_2$, obtenue comme la somme de n fois le vecteur a_1 et m fois le vecteur a_2 . Avec $n, m = 0, 1, 2, \dots$ on définit l'enroulement du feuillet en connectant les deux extrémités de ce vecteur C_h , formant ainsi un tube, la circonférence du tube est ainsi $L = |C_h| = a\sqrt{n}$, et le diamètre $d = \frac{L}{\pi}$, les deux paramètres (n, m) définissent exactement la symétrie du tube, et donc sa chiralité. Dans le cas de $n=m$ le vecteur C_h donne la direction armchair, pour $m=0 \neq n$, le vecteur C_h est suivant la direction Zigzag et dans ce cas les nanotubes sont appelés Zigzag. Le vecteur de translation T , définit la largeur d'une maille unitaire le long de l'axe du tube. [12]

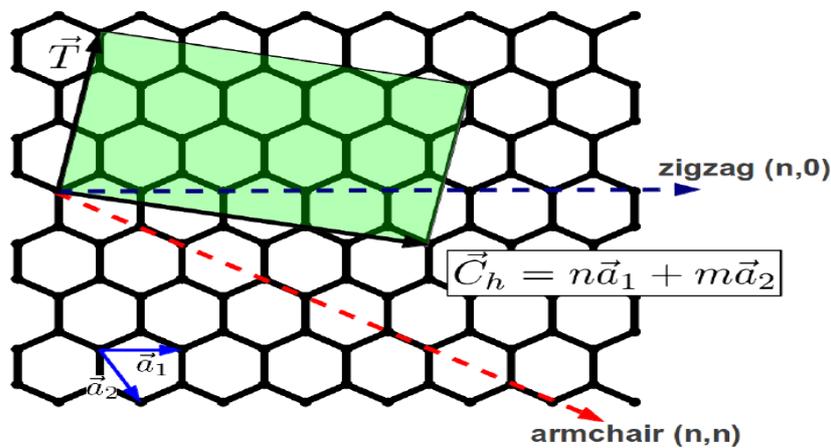


Figure I-6: Définition de la chiralité des nanotubes (n,m) , sur la base d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même en reliant les deux extrémités du vecteur C_h , le vecteur T est orienté le long de l'axe du tube, dont le module représente la plus petite maille répétition. [12]

I-5- Graphène.

I-5-1-Structure atomique.

Dans le graphite, chaque atome de carbone est lié à trois atomes de carbone par des liaisons covalentes, la distance entre deux atomes de carbone voisins appelée a , est approximativement de 1.42 \AA . Entre les plans les liaisons sont plus faibles et donc la distance plus grande, cette distance fixée par les forces de Van Der Waals est de 3.35 \AA .

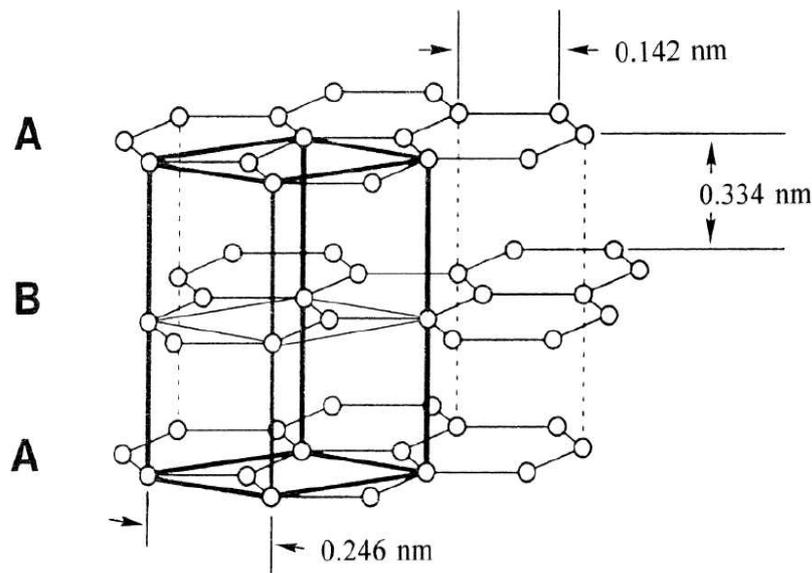


Figure I-7: Structure atomique d'un empilement de trois couches de graphène. La distance entre les plans (distance inter plans), fixée par les forces de Van Der Waals, est expérimentalement de 0.334 nm , Dû à cette faible force inter plan, il est possible de séparer les feuillets de graphène et d'isoler une couche de graphène. [12]

Le réseau de Bravais de graphène est hexagonale avec un motif de deux atomes A et B par maille élémentaire, les deux vecteurs de base du réseau sont définis comme.

$$a_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3) \quad , \quad a_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3)$$

Le paramètre de maille de graphène est de :

$$|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a = 2.46 \text{ \AA}$$

Les atomes de cristal ne sont pas tous équivalents, ils ne voient pas le même environnement, il y a en réalité deux entériement différents ce qui conduit à considérer deux atomes appelés A et B visible sur la figure, ainsi si on considère uniquement les atomes de

type A ils forment un réseau de Bravais hexagonal mais décalé, C'est pourquoi on parle de deux sous réseaux A et B, cette différence entre les deux types d'atomes est importante à considérer car le théorème de Bloch qui régit la propagation des ondes dans un réseaux cristallin, s'applique uniquement dans les réseaux de Bravais, la première zone de Brillouin, elle aussi hexagonale, est définie par les deux vecteurs de base suivants :

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

Un atome de type A est ainsi relié à ses 3 atomes plus proches voisins (de type B) par les vecteurs $\delta_1, \delta_2, \delta_3$.

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1) \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 1) \quad \delta_3 = \frac{a}{2}(0, 1).$$

Les points K et k' (appelés points de Dirac) ont une importance particulière pour étudier les propriétés du graphène. les coordonnées de ces points de Dirac sont définies par les expressions

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

La figure I-8 : présente le réseau de Bravais et la première zone de Brillouin du graphène.

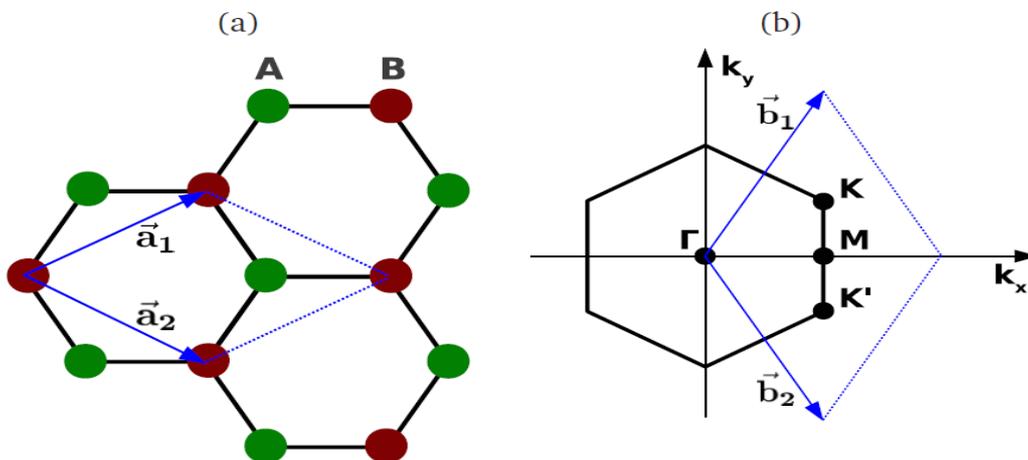


Figure I-8: a) Réseau en nid d'abeille du feuillet de graphène avec les vecteurs de base a_1 et a_2 (tous deux= 2.462\AA), la maille primitive élémentaire est représentée en bleu. b) L'espace réciproque du graphène : Γ , M et K, la première zone de Brillouin est colorée en noir, avec les vecteurs b_1 et b_2 de la maille réciproque en bleu. [12]

I-5-2-Structure électronique.

I-5-2-1-Hybridation SP^2 .

Chaque atome de carbone possède six électrons autour du noyau, ces électrons occupent les orbitales $1S^2 2S^2 2P^2$. Les deux électrons $1S^2$ sont fortement liés au noyau, les 4 autres, ce sont l'électron de valence. Ces électrons interviennent dans la liaison chimique et jouent un rôle important d'une part, dans les propriétés chimiques du matériau et d'autre part dans ces propriétés électriques. Un électron d'orbitale $2S$ et deux électrons d'orbitale $2P$ forment l'hybridation SP^2 responsable des liaisons dans le plan.

Liaison σ .

Une combinaison linéaire des trois orbitales de valence $2S$, $2P_x$ et $2P_y$ va donner trois orbitales hybrides notées SP^2 pointant dans les trois directions du triangle équilatéral, ces trois orbitales hybrides vont ensuite former les trois liaisons σ par recouvrement axial avec les orbitales atomiques des trois atomes voisins. (Figure I-8), ces liaisons sont dites fortes ce qui assure une bonne stabilité mécanique du graphène dans le plan. [9]

La liaison formée par le recouvrement axial d'orbitales est très énergétique ($> 348 \text{ KJ/mol}$). De ce fait, il est difficile de la dissocier, ce qui implique que le graphène est chimiquement inerte.

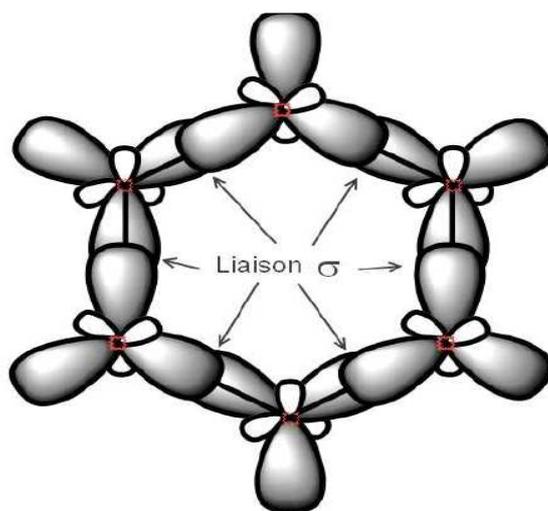


Figure I-9 : Illustration de la formation de liaison σ , l'orbitale d'un atome de carbone se recouvre axialement avec celui de son voisin, forme liaison σ . L'axe de symétrie (P_x) de l'orbitale ne change pas avant et après la formation de la liaison.[9]

Liaison π .

L'orbitale $2P_z$ non utilisé pour former les orbitales SP^2 assure la formation de la liaison π supplémentaire. Cette orbitale π est perpendiculaire au plans des trois orbitales SP^2 et est responsable de la conduction électrique dans le plan et des liaisons faible entre plans, pour chaque atome de carbone présente dans la feuille de graphène il ya un électron libre impliqué dans la conduction.[9]

Le faible recouvrement de ces orbitales implique que la liaison formée est moins énergétique (250 KJ/mol). de fait elle est plus facile à casser, c'est grâce à ce phénomène que les électrons de cette orbitale sont quasiment libres de se déplacer, c'est pourquoi le graphène est un matériau de type gaz d'électron 2D naturel, qui rend la possibilité de fabriquer des transistors fonctionnant à haute fréquence. (Figure I-9).

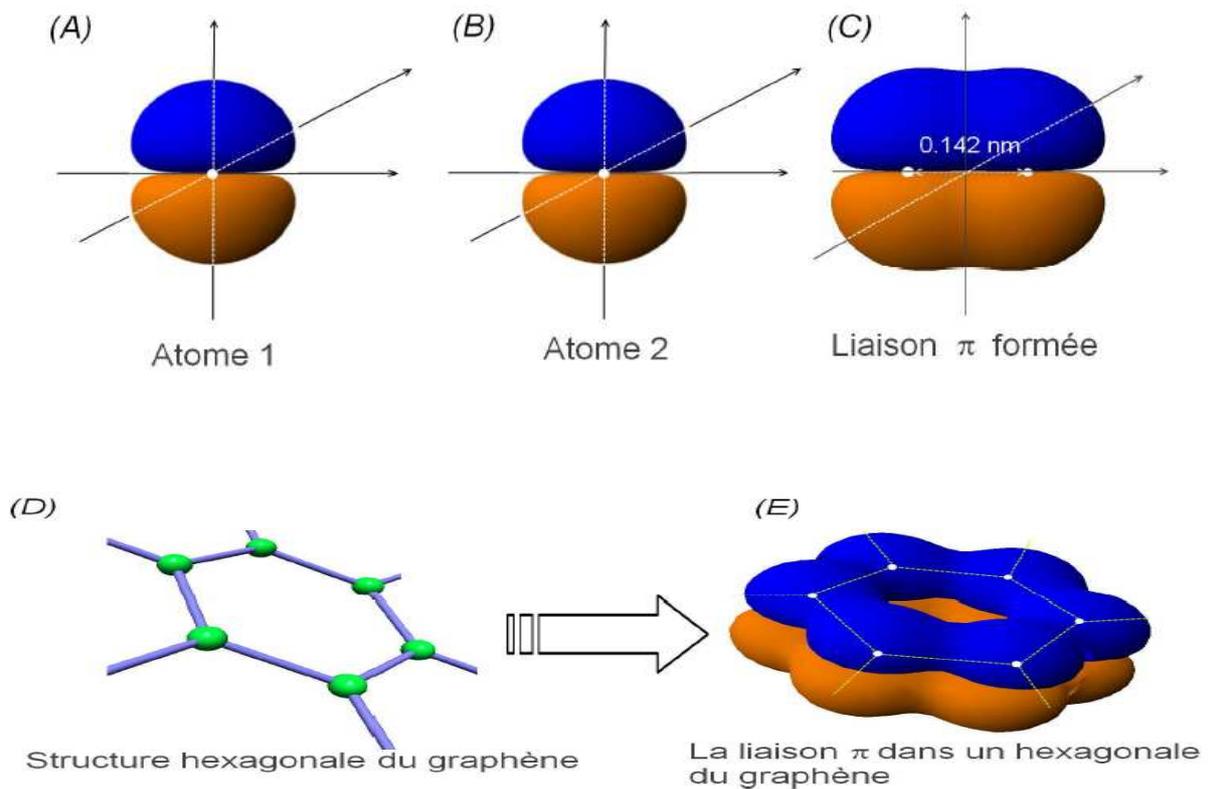


Figure I-10 : illustration de la formation de la liaison π (A), (B) et (C) entre deux atomes de carbone. (D), (E) Dans une structure hexagonale de graphène.[9]

I-5-2-2-Structure de bande d'énergie de graphène.

L'étude théorique de la structure de bande d'énergie du graphène remonte au 1946 par P.R. wallace, par une méthode dite « liaisons forte » l'approche de cette méthode considère que l'électron d'un atome dans la liaison π ne peut sauter que vers ses plus proche voisins. Cette étude reportait une inhabituelle relation de dispersion linéaire près de point K (figure) avec des électrons dite de Dirac. Le graphène a des bandes de conduction et de valence qui se touchent à des points bien particuliers de la première zone de Brillouin. Ces points sont les points K et K'. Autrement dit la bande interdite entre bande de valence et bande de conduction est nulle. De plus, le niveau de Fermi tombe juste aux points de contact entre ces deux bandes à énergie nulle. Le graphène peut donc être pris pour un semi-conducteur (densité électronique nulle au niveau de Fermi) ou comme un semi métal (point de contact entre la bande de valence et la bande de conduction). En fait, le graphène est souvent nommé semi-conducteur à bande interdite nulle. (Figure I-10).

De plus, au voisinage du point K et K', la relation de dispersion n'est pas quadratique comme pour le silicium mais linéaire, l'énergie est proportionnelle au vecteur d'onde k , $\varepsilon = a |k|$. La relation de dispersion dans le graphène ressemble donc à celle des particules relativistes comme les photons ou les neutrinos. C'est pourquoi on parle d'électrons relativistes dans le graphène. La relation de dispersion s'écrit de la façon suivante:

$$\varepsilon = \pm \sqrt{(p^2 c^{*2} + m^{*2} c^{*2})} = \pm c^* p \quad (\text{I-1})$$

Avec une masse effective nulle $m^* = 0$ et une vitesse $C^* = \sqrt{\frac{3ta}{2}}$ reliée au pas du réseau a et à l'intégrale de saut $t = 3\text{eV}$. Cette vitesse c^* n'est pas la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 300\,000\text{ km/s}$) mais une vitesse de la lumière effective c^* ou vitesse de Fermi. Les électrons ne sont pas vraiment relativistes au sens où leurs vitesses $c^* = 1\,000\text{ km/s}$ est 300 plus petite que celle de la lumière. La présence d'un signe \pm dans la relation de dispersion a une signification très importante. Comme les bandes de valence et de conduction se touchent à énergie nulle, les électrons appartiennent simultanément aux deux bandes.

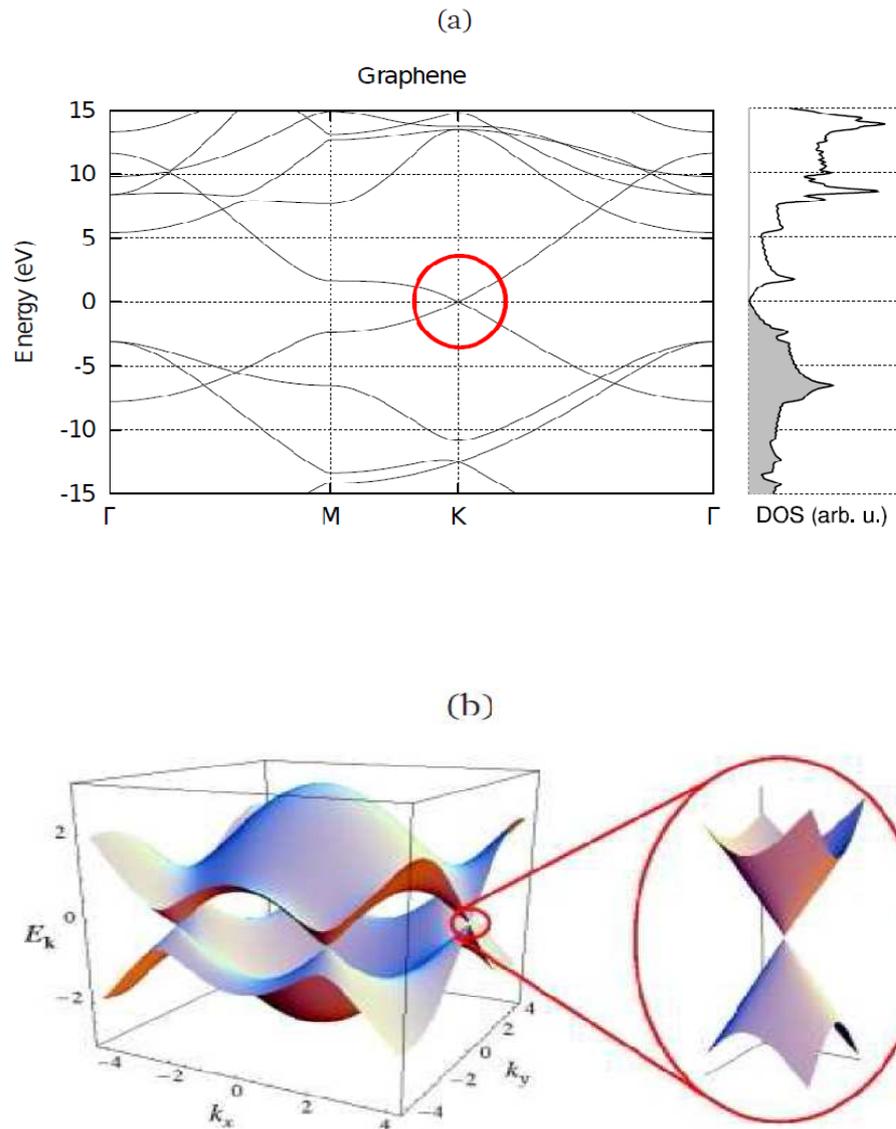


Figure I-11 : (a) Diagramme de bande le long de graphène Γ -M-K- Γ , avec en rouge la zone d'intersection des comportements linéaire, au niveau de fermi. A droite la densité d'état de graphène. b) Dispersion d'électron de graphène caractériser par l'intersection des bandes linéaire en K et K', à droite un zoom aux points K montrant un cône de Dirac. [12]

On remarque également que la structure de bande proche des points de dirac varie linéairement en fonction du vecteur d'onde traduit par le fait que la masse d'électrons est nulle dans cette zone.

Près de niveau de fermi les électron se déplace comme des particules sans masse avec une vitesse de $v_F=10^6$ m/s(vitesse de Fermi)dans les réseau de graphène.Ces propriétés de graphène ont été confirmée théoriquement près de 60 ans après leur prédiction théorique en

2004 par Novoselov et al. la mobilité électronique de valeur μ plus de $200\,000\text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ ont été mesurées pour une feuille de graphène suspendue. [12]

I-5-3-propriétés de graphène.

Le graphène présente des propriétés inhabituelles, le bon point est que ces propriétés viennent répondre à un certain nombre de défauts présents dans les autres matériaux, comme les nanotubes, le graphite.....

Parmi ces propriétés on a :

I-5-3-1-Propriétés de conduction électrique.

Les orbitales hybride SP^2 qui lient les atomes de carbone permet d'obtenir un transport électronique quasiment balistique dans le graphène, avec des distance de libre parcours moyen pouvant excéder le micromètre à température ambiante, la mobilité électronique peut parfois atteindre les $\mu=200\,000\text{ cm}^2\text{ v}^{-1}\text{s}^{-1}$. si le graphène est suspendu entre deux électrodes, un tel mode de transport conférerait aux dispositifs électronique en graphène, tels que transistors et autre, vitesse de fonctionnement très supérieur à celle des transistors à semi conducteurs.

La conductivité électrique intrinsèque de graphène est très basse mais pas nulle, cependant le niveau de fermi peut être modifié par l'application d'un champ électrique, de sorte à ce que le matériau soit dopé p ou n suivant la polarisation appliquée. Donc la conductivité électronique de graphène devenu très élevé, à température ambiante, il peut même dépasser celle de cuivre. [8]

I-5-3-2 propriété de résistance mécanique.

Le graphène a présenté un grand intérêt en raison de ces propriétés électronique, mais il est aussi tout à fait remarquable en ce qui concerne ses propriétés mécanique, ces propriétés découlent des liaisons covalente qui sont formées entre les atomes de carbone,

Les premier mesure sur les propriétés mécanique en été publier en 2008, elles parlent d'une force de rupture de l'ordre de 40 Nm^{-1} , le graphène a une excellente stabilité cèle à été montré par la réalisation d'une membrane de graphène suspendu (sans la présence d'un substrat, ce qui affirme la stabilité de ce dernier, ce matériau est 100 fois plus résistant que

l'acier. En plus de sa résistance mécanique il a la particularité d'être le matériau le plus élastique avec une élasticité égale à 0.5 téra-pascal (Tpa) donc il peut se plier puis déplier. [3,8]

I-5-3-3-propriété de transparence optique.

Les propriétés optiques du graphène sont tout aussi fascinantes que les propriétés électroniques desquelles elles découlent, car autant répondent-elles remarquablement bien aux lois fondamentales, autant réservent-elles un potentiel de découverte de phénomènes nouveaux. D'une part, la physique du système fait en sorte que l'absorption de la lumière sur

une large gamme d'énergie peut être décrite en termes de constantes fondamentales. Des mesures ont montré que le graphène atténue la lumière visible d'environ 2.3%, c'est une diminution substantielle pour une seule couche atomique de matériau, la propriété de bonne transparence optique laisse entrevoir une application électro-optique importante. Il s'agit de la combiner avec la haute conductivité électrique de type métallique de graphène, on envisage en effet de remplacer le matériau semi-conducteur ITO (Indium tin Oxyde), utilisé en film mince de moins bonne transparence (80%), par le graphène pour réaliser la fonction de transparence contrôlable électriquement dans les affichages par cristaux liquides. [14]

I-5-3-4- conductivité thermique.

Le graphène est connu comme un cristal bidimensionnel, il est doté d'une conductivité thermique qui dépasse celle du diamant. L'absence des interactions avec les autres couches fait augmenter la conductivité thermique à $5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Récemment une étude a montré qu'une monocouche de graphène exfoliée sur du silicium peut maintenir une conductivité thermique supérieure à celle de cuivre, il est le meilleur conducteur thermique connu à ce jour, cette particularité ouvre de nombreuses opportunités pour les applications en électronique, où la chaleur est l'un des problèmes majeurs rencontrés lorsqu'on diminue la taille des composants et qu'on augmente leur densité. On peut cependant prévoir que les propriétés thermiques remarquables du graphène permettront de mieux contrôler et optimiser les flux thermiques dans les Gr FET. [3]

I-6-Applications.

On peut envisager d'exploiter les propriétés de graphène pour différents types de système ou applications. Le domaine de l'aviation et du satellite restent particulièrement intéressés par ce type de matériau, l'intérêt va aussi croissant pour l'utilisation de graphène dans les dispositifs électromécanique de taille nanométriques (NEMS), ainsi que ces propriétés de conductivité, de transparence et de souplesse peut être utilisé dans les écrans tactiles, les panneaux solaire et les écrans flexibles.

D'autres possibilités est d'introduire le graphène dans la technologie basés sur silicium talque transistor à effet de champ. Le graphène peut utiliser comme canal de conduction de transistor Gr FET (figure I-11), l'absence de gap d'énergie dans le graphène limite fortement

le domaine d'application et oblige à trouver une alternative technologique nouvelle comme l'utilisation de graphène sous forme de nano ruban (GNR). le graphène peut utiliser comme interconnexions dans les circuits intégrés pour sa bonne conductivité électronique mais également pour sa bonne conductivité thermique, D'ailleurs, en 2010 des chercheur de laboratoire IBM a New York ont annoncé la fabrication d'un transistor de graphène pouvant fonctionner à 100GHZ, Alor que la performance maximale d'un transistor de silicium de même dimension est d'environ 40 GHZ. [6,3]

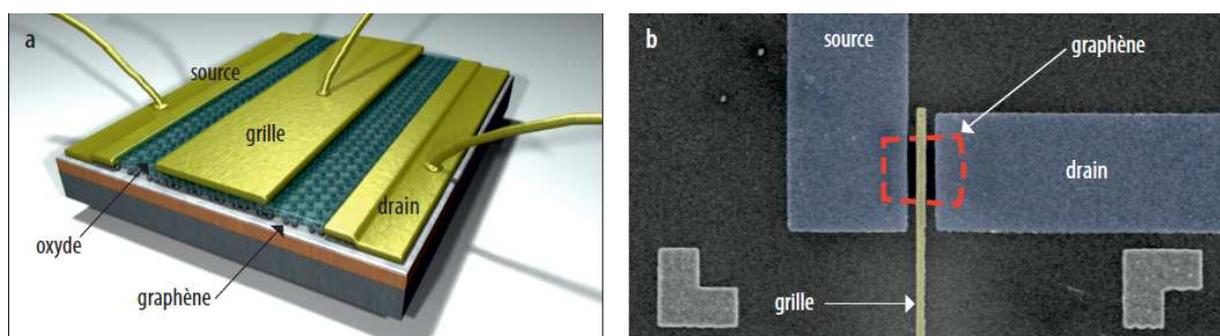


Figure-14 : a) transistor à base de graphène. b) image par microscopie a balayage d'un transistor a base de graphène [11].

Dans le transistor à base de graphène la conduction électrique entre le drain et la source peut être contrôlée en appliquant une tension sur la grille qui modifie la densité de porteur mobile du graphène.

I-7-conclusion.

Ce chapitre constitue une revue bibliographique sur le graphène, ses dimensions nanométrique ainsi que ses propriétés divers, ouvrent à l'industrie des perspectives d'innovation nombreuses, ces caractéristique a des dimensions aussi réduit font de graphène le matériau de substitution du silicium le plus calcifier dans le domaine électronique.

Chapitre 2

*Transistor FET à base
de graphène : Gr FET*

II-1-Introduction.

En raison de ses propriétés fascinantes, le graphène apparaît comme un matériau très prometteur pour de nombreuses applications technologiques. Sa grande conductivité électrique pourrait être exploitée dans la fabrication de futurs dispositifs nanoélectroniques comme les transistors à effet de champ à haute vitesse qui remplaceraient l'actuelle technologie du silicium qui arrive à ses limites physiques en termes de réduction de taille, de courant de fuite et de dissipation thermique.

Les transistors à base de graphène pâtissent de la nature semi-métallique de ce dernier, qui conduit à des courants de fuite élevés, pour y remédier ; il est nécessaire de créer une bande interdite dans la structure électronique du graphène afin de le rendre semi-conducteur, cette bande interdite peut être obtenue par la fabrication de nano rubans, le dopage ou l'utilisation de certaines bicouches de graphène.

II-2-Techniques de synthèse de graphène.

II-2-1-Synthèse de graphène par exfoliation.

Cette méthode de synthèse de graphène est évidente, elle ne requiert pas d'équipements spéciaux, elle est simple et rapide à mettre en œuvre. Elle consiste à prendre un graphite pyrolytique hyper orienté (HOPG), on le pose sur un substrat silicium recouvert préalablement d'une couche de SiO_2 , par simple force d'attraction micrométrique, de petits bouts de graphène (monocouche ou quelques monocouches) ont été reportés sur la surface de SiO_2 après le retrait de graphite HOPG.

L'identification du nombre de couches dans l'échantillon se fait par un microscope optique, en profitant des différents indices optiques entre le graphène et le SiO_2 , la figure II montre les images acquises par différentes méthodes de caractérisation de surface (optique, MEB, AFM respectivement) d'une monocouche isolée par cette méthode. [9]

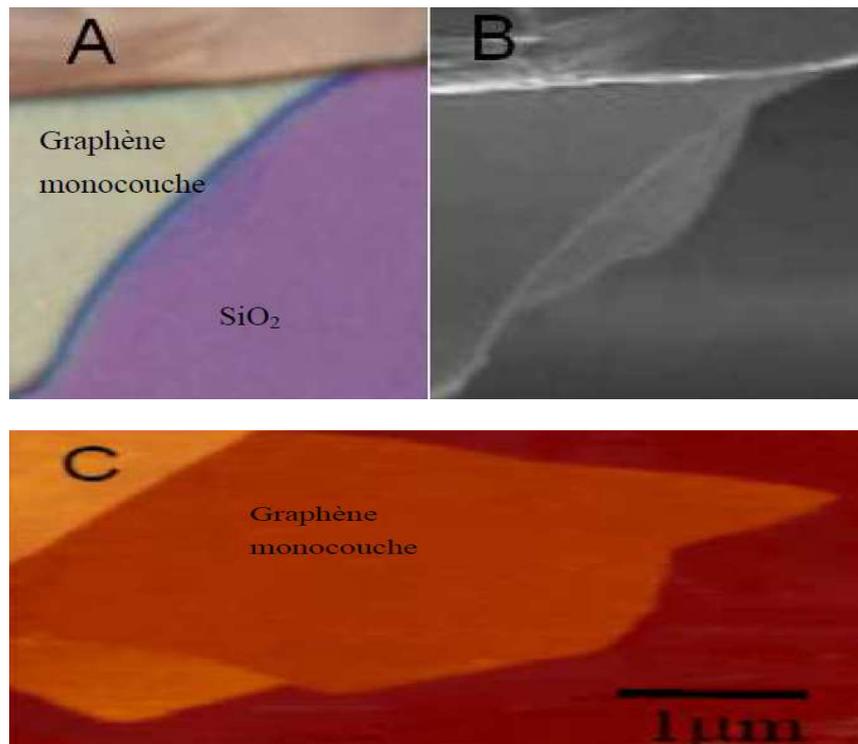


Figure II-1 :A) Image optique du graphène reporté sur la surface de SiO₂, les différents couleurs correspondent à des nombre des couches différentes. B) Image MEB du graphène. C) Image AFM du graphène monocouche sur surface SiO₂. [9]

La qualité de la couche de graphène ne dépend que de la qualité de HOPG. L'estimation de nombre de couches par vois optique facilite la préparation d'échantillon (figure II).

Cette approche présente également des inconvénients, l'homogénéité du nombre de couche de graphène est quasiment incontrôlable, due à une non uniformité de la force mécanique appliquer sur la HOPG. De plus le nombre de couche de graphène extraite par cette force est aléatoire et non reproductible, la surface de graphène synthétisé par cette méthode est de l'ordre de quelque μm^2 .

II-2-2-Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

La deuxième méthode consiste à réaliser la couche de graphène par dépôt chimique en phase vapeur, à partir d'un hydrocarbure comme le méthane, l'acétylène ou l'éthylène, qu'on chauffe à des températures typiquement entre 700 et 900 C° sur un surface d'un métal comme le cobalt(Co),le platine(pt),l'iridium(Ir),le ruthénium(Ru),le nickel (NI) et le cuivre.

Ces métaux ont les propriétés d'idées ces molécules (hydrocarbure à se décomposer, donc conduit aux dépôts de carbone atomique à la surface de métal, ce carbone se recristallise pour former le graphène. [9]

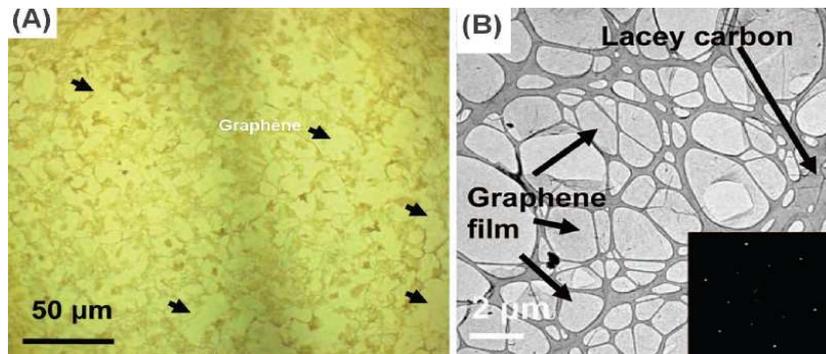


Figure II-2 : Graphène synthétisé par la méthode CVD, A) Image optique du graphène sur Ni, les flèches marquent des zones couvertes par graphène. B) Image TEM du graphène sur Ni. [9]

L'avantage de cette méthode est lié à son coût de fabrication relativement faible et sa reproductivité. Cette méthode est l'un des méthodes les plus prometteuses pour faire de graphène à grande échelle, en effet il dépend de la dimension de film métallique utilisé. La température et la pression sont des éléments clés de la croissance.

Pour utiliser le graphène synthétisé par cette méthode dans la fabrication du composant, une étape supplémentaire de transfert du graphène sur un substrat isolant est nécessaire.

II-2-3-Ségrégation et croissance épitaxiale sur SiC.

Le carbure de silicium est un cristal covalent composé d'atomes de Si ($3S^23P^2$) et de C ($2S^22P^2$). Dans le cristal, les orbitales S et P de chaque type d'atome s'hybrident pour former quatre orbitales de type SP^3 . Ainsi, chaque atome de Si forme quatre liaisons avec ses atomes de C voisins, de sorte que l'atome de Si se situe au centre du tétraèdre formé par ses voisins C (et réciproquement). D'un point de vue électronique, le SiC est un semi-conducteur à large bande variant de 2.4 eV à 3.3 eV selon le polytype. D'abord utilisé pour sa grande dureté, et sa grande résistance à l'oxydation, ce cristal a fait l'objet de nombreuses études en raison de ses propriétés physico-chimiques et électroniques, qui ont fait un matériau adapté à la fabrication de composants innovants d'où son utilisation pour la production de graphène.

Le mode de croissance de graphène est très différent suivant qu'il croît sur la face silicium ou sur la face carbone du SiC. L'empilement des couches de graphène sur la face silicium est graphitique, les couches sur la face carbone présente un empilement rotationnel particulier non graphitique. Ceci leur confère des propriétés originales, similaire à celle de couche de graphène isolées, comme nous l'avons en effet observé de manière directe, par photoémission à haute résolution.

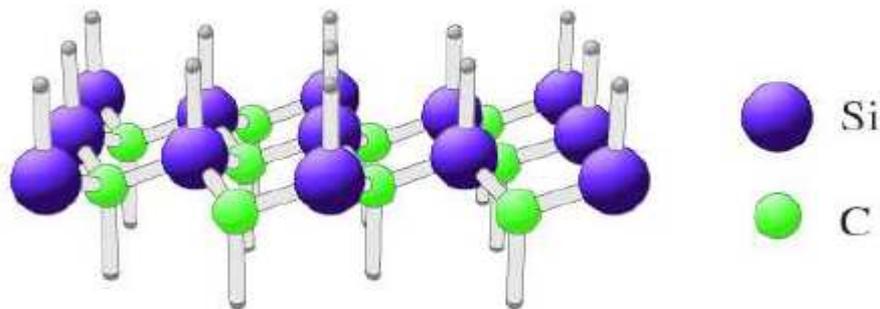


Figure II-3 : Bicouche de carbure de silicium composé d'une couche d'atome de silicium et une couche d'atome de carbone intercalée.

La troisième méthode de synthèse de graphène consiste à chauffer la surface d'un substrat en carbure de silicium (SiC). Le principe de cette méthode est de chauffer un substrat SiC dans un bâti sous ultra vide (UHV) à une certaine température de manière à faire sublimer le silicium. La formation de graphène est observée par RHEED in situ.

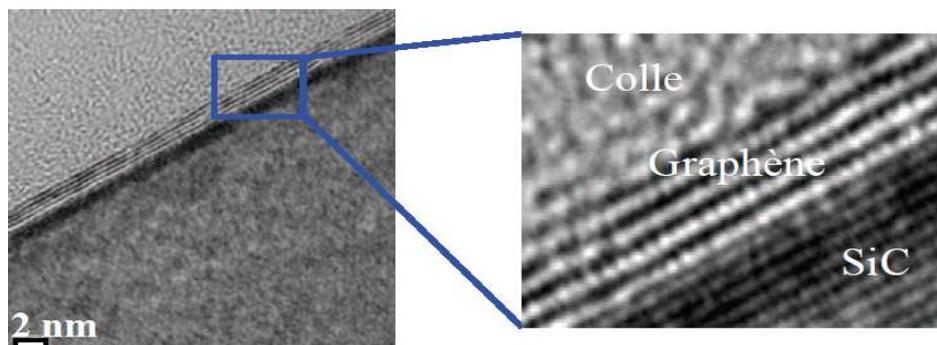


Figure II-4 : Croissance de graphène sur un substrat de SiC, il suffit de chauffer à haute température le SiC pour voir quelques couches de graphène se former, ici quatre couches de graphène ont été formées (en voir sur le zoom).

La raison principale d'utilisation de SiC comme base de croissance de graphène s'appuie sur ses propriétés uniques. SiC est formé par l'empilement de bicouche Si-C, la différence de température de sublimation d'atome de silicium et de carbone dans SiC constitue la base de la méthode de graphitisation. On cherche à sublimer les atomes de silicium dans la bicouche par échauffement de SiC à la température de sublimation de silicium.

Les avantages de cette méthode de synthèse sont similaires à ceux de la CVD, la possibilité de synthèse de graphène à grande échelle, cette méthode est reproductible. La croissance de graphène est maîtrisable en ajustant le temps et la température dans le bâti.

Le graphène obtenu par cette méthode est plus homogène que celui obtenu par CVD, la surface de carbure de silicium est recouverte totalement par le graphène, grâce à la multiple reconstruction de surface. De plus, on utilise des substrats SiC isolants, il n'est pas nécessaire de transférer les couches de graphène sur un autre support, la fabrication de graphène par cette méthode est extrêmement coûteuse car le SiC est cher.



Figure II-5 : Plaquette de SiC totalement recouverte de graphène obtenue par sublimation. Ensuite la fabrication des dispositifs est faite directement sur le substrat de SiC car celui-ci est semi conducteur à bande interdite autour de 3 eV.

II-2-4-quelque autre méthode de synthèse.

a)Exfoliation chimique en voie liquide.

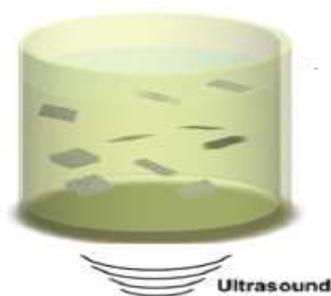


Figure II-6 : Technique d'exfoliation chimique en voie liquide.

b) Assemblage par synthèse moléculaire :

On parle de molécule organique à base de benzène puis par assemblage successive on peut former des grandes plages des rubans de graphène.

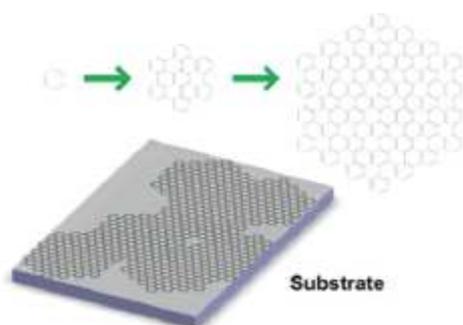


Figure II-7 : Technique d'assemblage par synthèse moléculaire.

c)Ouverture de nanotube de carbone.

L'obtention de graphène la plus spectaculaire est l'ouverture de nanotube de carbone. L'ouverture se fait en fonctionnalisant les bords, en fait des nanotubes de carbone sont plongés dans une solution de permanganate (oxydant puissant) en milieu acide(H_2SO_4).il se forme alors un ester de manganèse puis un double composé carbonyle, les double liaisons carbone les plus proche (en rouge dans 3) sont affaiblies et donc sont également oxydés, tout les liaisons double réagissent et le nanotube s'ouvre.

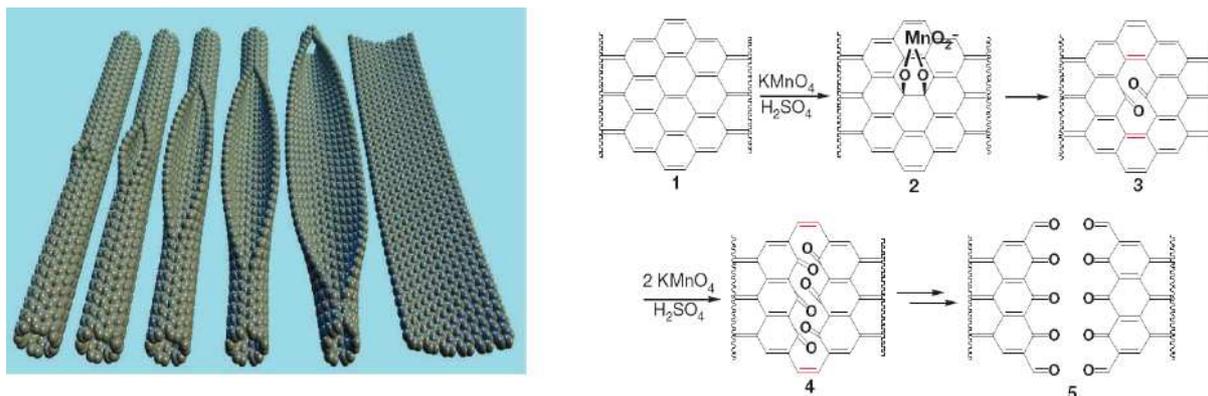


Figure II-8 : Représentation de l'ouverture d'un nanotube de carbone mono feuillet (droite) et mécanisme d'ouverture de nanotube proposé (gauche). [6]

II-3-comment rendre le graphène semi conducteur.

II-3-1-nano ruban de graphène.

Bords de feuillet du graphène.

Le feuillet de la structure graphène peut présenter trois types de bords, appelés «Armchair», «zigzag» et «Klein», Ces trois types de bords peuvent être obtenus en coupant un feuillet de graphène suivant deux familles principales de directions, le $\langle 1100 \rangle$ et le $\langle 2110 \rangle$, comme schématisé dans la Figure, dans une vue du dessus. Ce découpage donne toujours deux bords, sur chacune des deux parties du feuillet, exactement similaires.

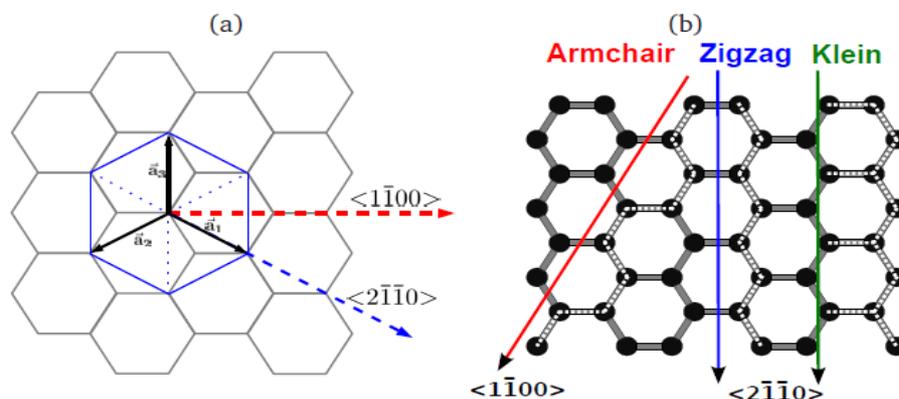


Figure II- 9: a) Définition des deux directions principales dans le plan de graphène. (b) Trois axes possibles de coupe d'un feuillet de graphène (ou de dézippage d'un nanotube de carbone vers un nano-ruban de graphène) pour créer des bords purs en «Armchair» (rouge), «Zigzag» (bleu) ou «Klein» (vert). Les configurations de bords obtenues sont marquées par des lignes pointillées blanches à la droite de chaque axe de coupe.

Nanoruban de graphène.

En raison de la difficulté à générer une bande interdite dans le graphène 2D, les gens se tournent vers le matériau quasi-1 dimension GNR. En pratique le feuillet de graphène n'est pas un plan infini, mais est limité par des bords. En coupant une feuille de graphène à deux reprises suivant la même direction, on obtient des structures appelées nanorubans de graphène (graphene nanoribbon : GNR). Par exemple, si on considère les bords armchair et zigzag, deux types de rubans rectilignes peuvent être construits, appelés respectivement, nanorubans de graphène armchair (armchair graphene nanoribbon : AGNR) et nanorubans de graphène zigzag (zigzag graphene nanoribbon : ZGNR), illustrés en Figure. Évidemment des mélanges des deux types de bord sont possibles, conduisant à ce qu'on appelle des nanorubans de graphène chiral. Si la feuille de graphène est coupée deux fois en parallèle le long d'une direction définie avec un angle d'orientation α , des bords chiraux sont obtenus. Dans le cas de nanorubans de graphène chiral, les mailles cristallographiques de répétition sont complexes et contiennent un grand nombre d'atomes et sont donc l'objet de relativement peu d'études théoriques, bien que ces bords soient observés expérimentalement.

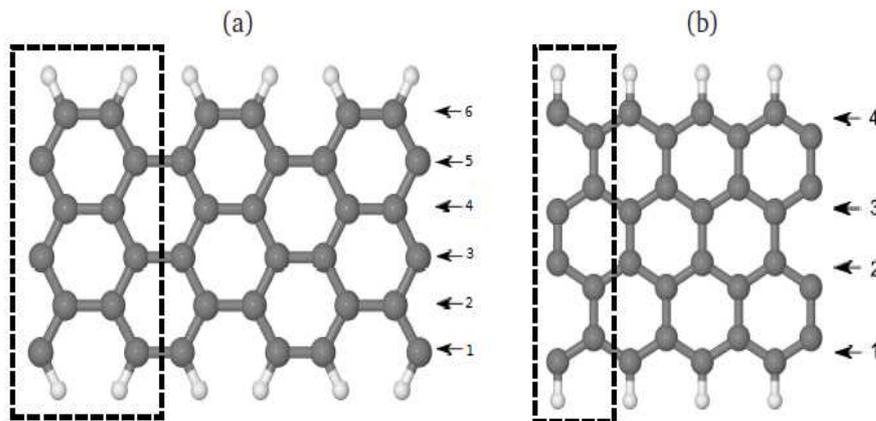


Figure II-10 : a) Un nanoruban de graphène armchair hydrogéné en bord. b) Un nanoruban de graphène Zigzag.

La cellule de répétition la plus petite possible dans l'axe du ruban est représentée par des lignes en pointillés.

Les nanorubans de graphène possèdent des propriétés différentes de celle de matériau infini, en particulier ils sont caractérisés par une zone interdite de bande finie en fonction de la largeur du ruban et de l'orientation. Donc la bande interdite d'un ruban de graphène est en fonction de sa largeur, il se crée une quantification d'énergie dans le ruban de graphène, cette

Quantification n'est obtenue qu'à de très faible largeur, la difficulté réside dans la largeur, il faut descendre à très faible largeur de ruban pour ouvrir une bande interdite conséquente.

Notons que la définition de la chiralité pour des nanorubans de graphène (graphene nanoribbon : GNR) peut prêter à confusion par rapport à celle adoptée pour les NTC, car ici la définition se fonde sur les bords parallèles à l'axe du ruban. Ainsi deux définitions basées sur des orientations orthogonales les unes aux autres sont utilisées dans la description des deux types de systèmes. Ainsi un NTC zigzag dézippé donne un GNR armchair et un NTC armchair un GNR zigzag. Figure II-

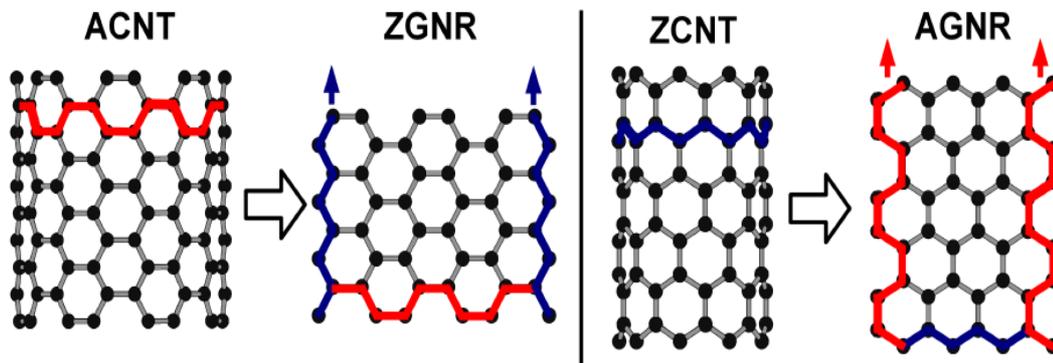


Figure II-11 : NTC armchair (ACNTs) et NTC zigzag (ZCNTs) avec leurs transformations en nanorubans de graphène (GNRs) après dézippage le long de l'axe du tube : ACNT → ZGNR and ZCNT → AGNR.

II-3-2 : Bicouche de graphène.

Une autre voie possible pour obtenir une bande interdite dans le graphène est d'utiliser un graphène bicouche en empilement Bernal dopé par dopage électrostatique. En appliquant un champ électrique perpendiculairement au film de graphène, il y a relation d'auto-cohérence entre la densité de charge sur les deux couches et la bande interdite induite, les atomes A1 et B2 (figure) ne sont plus équivalents, la symétrie du biplan est brisée. Une différence de potentiel est alors observée entre les deux feuillets, une bande interdite est créée. Pour réaliser ce dopage électrostatique de la bicouche, il suffit de fabriquer des transistors avec grille avant et grille arrière, la grille arrière créant la bande interdite dans la bicouche de graphène.

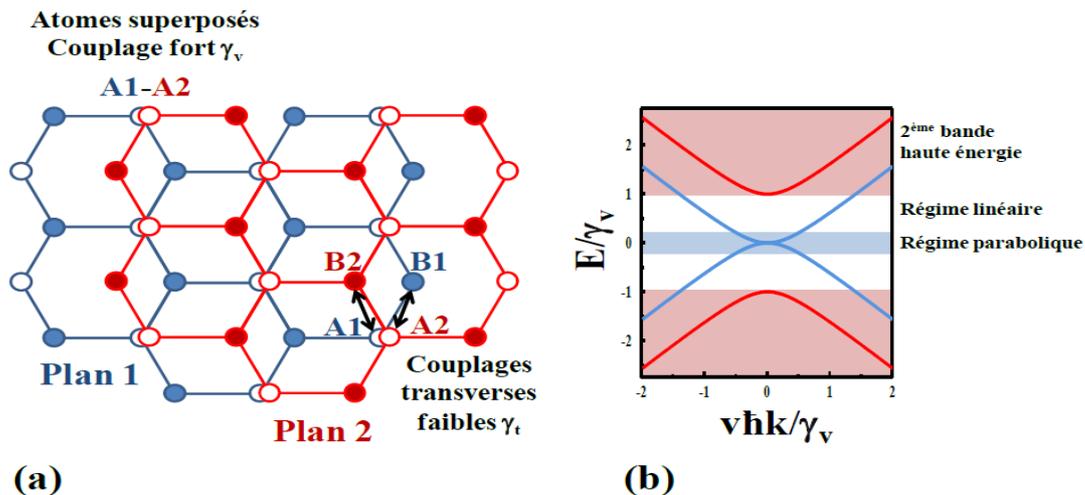


Figure II- 12: a) Schéma d'une bicouche de graphène. b) relation de dispersion pour la bicouche de graphène.

Différents couplages lient ces deux plans suivant la position relative des atomes, un couplage verticale fort pour les atomes superposées A_1 et A_2 , un couplage transversal faible pour les atomes A_1 - B_2 et B_1 - A_2 .

Cette technique est vraiment simple à mettre en place pour du graphène sur SiO_2 comme le graphène exfolié ou le graphène CVD.

II-3-3 : Dopage de graphène.

L'ouverture d'une bande interdite semble être possible en fonctionnalisant la couche de graphène, c'est-à-dire en griffant aux atomes de carbone de la couche des atomes d'hydrogène, d'oxygène ou de fluor. Plusieurs études révèlent que l'hydrogénation de graphène permet l'ouverture d'une bande interdite. Par exemple une hydrogénation totale de graphène (formation de graphane) montre un comportement de type semi conducteur grand gap. Une demi-hydrogénation de graphène ouvre une bande interdite de 0.43 eV. [6]

II-3-4 : Graphène sur le carbure de silicium.

Des études montrent que le graphène sur SiC présente naturellement une bande interdite due au substrat SiC. En effet, la rupture de symétrie entre le graphène et le substrat SiC crée une bande interdite observée en ARPES2. Cette bande interdite varie en fonction du nombre de couches de graphène créées. Une bande interdite de 0,26 eV est mesurée pour une monocouche, cette bande interdite s'annule lorsque le nombre de couche dépasse quatre. Ce résultat reste tout de même largement débattu. [6]

II-4-Transistor a base de graphène.

II-4-1-Généralité sur les transistors MOSFET.

Dans l'idéal, un transistor MOSFET peut être vu comme un simple interrupteur. Comme tous les transistors, il suffit d'un signal électrique appliqué à son entrée, l'électrode de grille, pour fortement moduler le courant qui le traverse. Cependant, contrairement à ses homologues tels que le transistor bipolaire, il a deux particularités. Tout d'abord, il est constitué d'une capacité MOS correspondant à l'empilement de trois matériaux, un métal, une couche isolante comportant très peu de charges libres et un semi-conducteur. Deuxièmement, il repose sur l'effet de champ électrique qui consiste à moduler la densité de charges présentes à l'interface isolant/semi-conducteur sous l'influence d'un champ électrique.

Ce champ est créé par la capacité MOS polarisée à une tension V_G . En appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes de source et de drain, les charges accumulées dans le canal ainsi formé, sont mises en mouvement et créent le courant I_d . Le principe de fonctionnement d'un transistor MOSFET est donc de moduler la conductivité de ce canal par la tension de grille. Qui suit, la tension de bande plate VFB est la tension qu'il faut appliquer sur la grille pour que le potentiel reste plat de l'interface isolant/semi-conducteur au fond du substrat tel que cela est représenté sur la Figure II-.

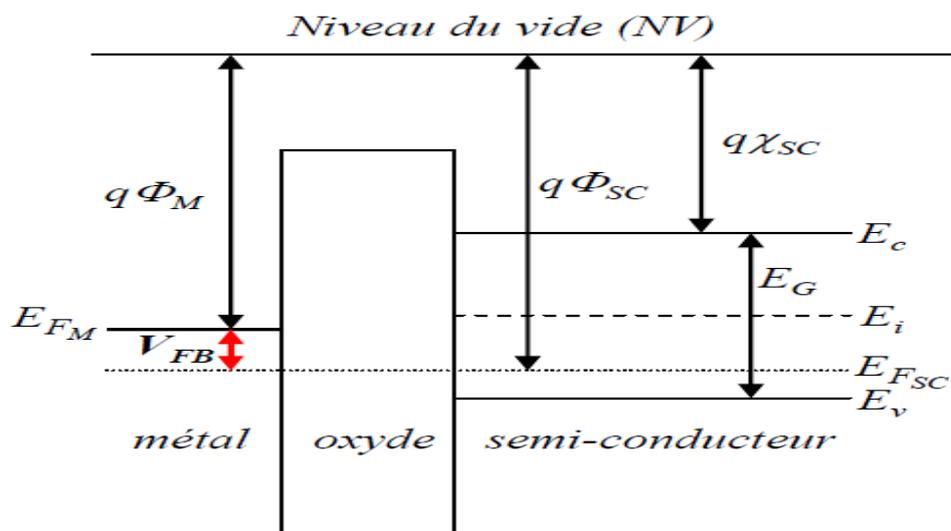


Figure II-13 : Illustration du schéma de bande du transistor n-MOSFET en régime de bande plate : $V_G=V_{FB}$. [16]

On peut distinguer les différents régimes de fonctionnement d'un transistor :

$V_G < V_{FB}$: les porteurs majoritaires (ici les trous) du canal sont attirés à l'interface isolant/semi-conducteur; en ce régime d'accumulation, aucun courant ne peut circuler et le transistor est dans l'état bloqué (état OFF).

$V_{FB} < V_G < V_T$: les porteurs libres majoritaires sont repoussés de la surface par la grille; le canal n'est pas considéré comme formé. Cependant le blocage n'est pas parfait et le phénomène de diffusion entre la source et le drain donne lieu à un courant. Ce courant de diffusion varie exponentiellement par rapport à la tension V_G tel que

Où S est la pente sous le seuil et I_{D0} dépend des dimensions du canal, de la capacité d'oxyde et de la mobilité des porteurs.

$V_G > V_T$: A partir d'une certaine valeur de la tension de grille appelée tension de seuil V_T , la concentration des porteurs minoritaires à la surface isolant/semi-conducteur équivaut à celle des porteurs majoritaires dans le volume, il y a suffisamment de porteurs minoritaires pour permettre de former un canal de conduction entre les deux caissons source et drain, le transistor est dans l'état passant (état ON).

Si on regarde la caractéristique de sortie I_D (V_{DS}) de la Figure II-, on remarque la présence de deux zones distinctes (on notera $V_{GS} - V_T = V_{DSsat}$) :

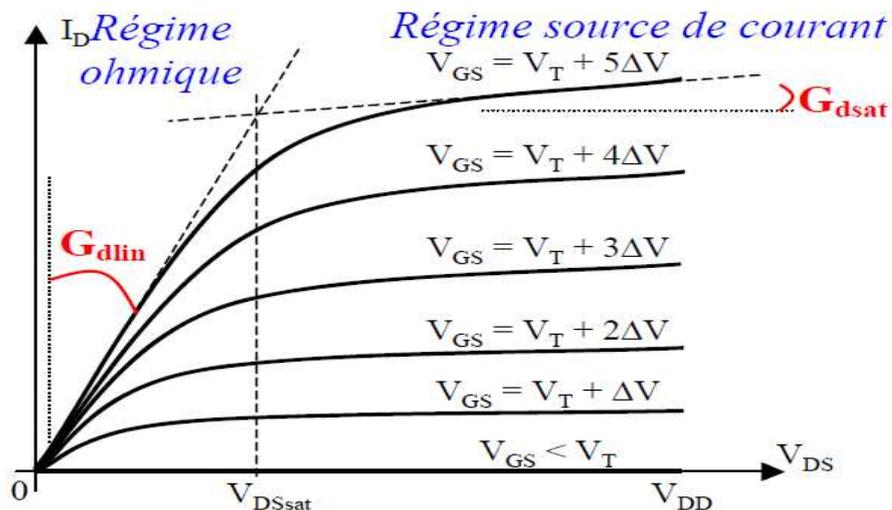


Figure II-14 : Caractéristique I_D (V_{DS}) typiques à différents V_{GS} d'un transistor n MOS. [16]

- Zone ohmique $V_{DS} < V_{DSAT}$: dans ce régime, la tension V_{ds} appliquée est faible. Les porteurs évoluent entre la source et le drain sous l'influence d'un champ électrique

longitudinal E peu intense, avec une vitesse de dérive v définie par $v=\mu E$. Le courant évolue linéairement avec V_{DS} : on a comportement ohmique et le canal du transistor dans ce régime peut être associé à une résistance commandée en tension V_{GS} .

- Zone source de courant $V_{DS}>V_{DSAT}$: le courant I_d sature et devient indépendant de la tension V_{ds} . Le transistor dans cette zone est équivalent à une source de courant commandée en tension V_{GS} .

Maintenant que nous avons décrit les bases du fonctionnement d'un transistor nous proposons de présenter les paramètres importants qui caractérisent les différents régimes d'utilisation du transistor :

Pente sous le seuil S : elle définit la pente d'évolution du courant en régime sous le seuil (c'est-à-dire pour $V_{GS} < V_T$, voir Figure II-). Elle correspond à la tension V_{GS} à appliquer pour augmenter I_d d'une décade et est définie par :

$$S = (\delta(I_d) / \delta V_{GS})^{-1} \quad (\text{II-1})$$

A partir de l'équation de courant sous le seuil donnée en II- on obtient une pente définie par :

$$S = (K_B T/q) \ln(10) (1 + C_{DEP}/C_{OX}) \quad (\text{II-2})$$

Avec k_B est la constante de Boltzmann, T la température, q la charge élémentaire, C_{DEP} la capacité de déplétion de la charge à l'interface et C_{OX} la capacité d'oxyde. A une température de 300K et pour $C_{OX} \gg C_{DEP}$, la pente sous le seuil S est égale à la valeur limite théorique bien connue de 60mV/décade. Le but est d'atteindre cette limite afin d'augmenter la rapidité de commutation entre l'état bloqué et l'état passant du transistor sur une faible plage de tension, ce qui peut s'avérer particulièrement intéressant et nécessaire pour des circuits basse consommation.

Tension de seuil V_T : c'est la tension de grille à partir de laquelle la densité de porteurs minoritaires en surface (les électrons dans un N-MOS) est égale à la concentration de porteurs majoritaires en volume (les trous pour un N-MOS). Dans l'absolu, le but est de régler précisément cette tension de seuil, ce qui devient particulièrement difficile à mesure que la tension d'alimentation V_{DD} du dispositif est réduite, tel que cela est le cas dans les composants à faible consommation.

Courant de saturation I_{on} : il est défini comme le courant débité par le transistor lorsque $V_{GS}=V_{DS}=V_{DD}$, où V_{DD} correspond à la tension d'alimentation. Il doit être le plus élevé possible, notamment pour améliorer la vitesse de commutation des portes en logique CMOS.

Courant de drain I_{off} : il est défini comme le courant à l'état bloqué du transistor lorsque $V_{DS} = V_{DD}$ et $V_{GS} = 0V$. Il doit être le plus faible possible afin de limiter la consommation statique $P_s = V_{DD} \cdot I_{off}$ dissipée par le transistor.

Transconductance g_m : c'est la réponse en courant du transistor à l'augmentation de la charge du canal induite par V_{GS} . Elle est définie par :

$$g_m = \left[\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right], \text{ avec } V_{DS} \text{ constant} \quad (\text{II-3})$$

Le transistor est d'autant meilleur que la transconductance g_m est élevée.

Conductance g_d : c'est la réponse en courant de transistor à la variation de V_{DS} talque.

$$G_d = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{DS}}, \text{ avec } V_{GS} \text{ constant.} \quad (\text{II-4})$$

On distingue plus particulièrement g_{dlin} et g_{dsat} les conductances en régime ohmique et saturé respectivement.

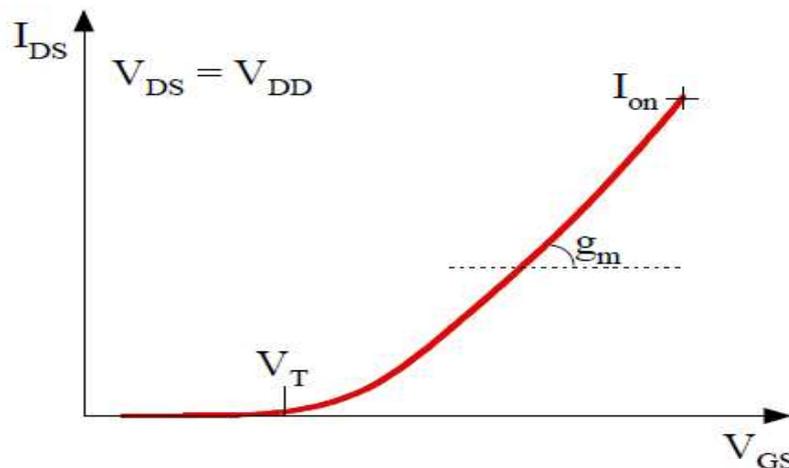


Figure II-15 : Caractéristique $I_d(V_{GS})$ à $V_{ds}=V_{DD}$, typique d'un NMOS, I_{on} , g_m et V_T sont indiqués. [16]

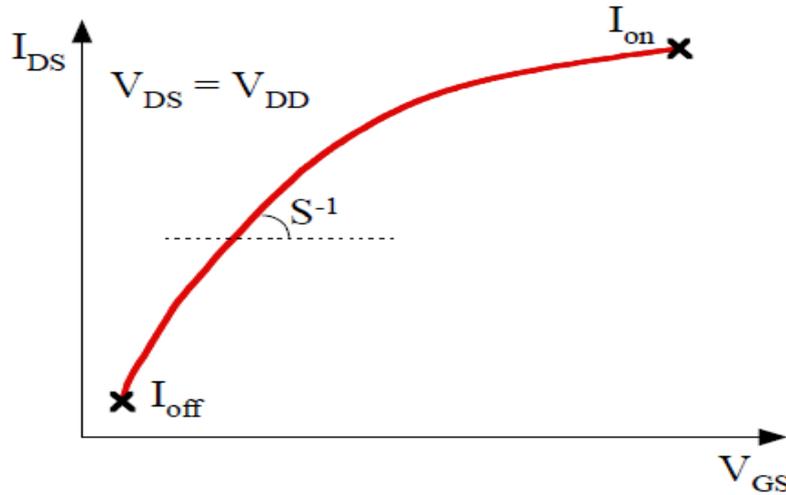


Figure II-16 : Caractéristique log [Id(V_{GS})] à V_{DS}=V_{DD} typique d'un NMOS. I_{on}, I_{off} et S sont indiqués. [16]

II-4-2-Différents type de transistor à graphène.

II-4-2-1 : Transistor avec substrat comme grille.

Graphène exfolié :

La technique dite du graphène exfolié est sans aucun doute la méthode de synthèse qui donne les résultats physiques les plus proches du graphène idéal. Dès 2004, le graphène a montré de très bonnes performances statiques. En effet, le premier article publié en 2004 par Novoselov présente une mobilité électronique de 10 000 cm²/(V.s) bien supérieure à la mobilité mesurée dans le silicium. Avec le graphène exfolié, il est possible d'extraire la mobilité électronique du film par deux moyens sans trop impacter le résultat. La mobilité peut être extraite par des mesures de Hall ou par mesure d'effet de champ en utilisant le substrat silicium comme grille arrière. Dans les deux cas, le graphène n'est pas recouvert et donc les performances ne sont affectées. Le graphène exfolié sur une plaque de silicium oxydée permet d'avoir une structure type MOS et donc de doper par effet de champ le film de graphène. Les équipes de Manchester et de Columbia ont montré un effet de champ ambipolaire. Ainsi, il est possible de moduler la densité de porteurs dans le graphène avec une tension de grille mais aussi de changer le type de porteurs selon le signe de la tension VG. Dès 2004, les mesures de transport de Novoselov et Zhang montrent que l'on peut doper l'échantillon de graphène en électrons et en trous jusqu'à des densités de 10¹³ cm⁻² et que la mobilité électronique du graphène exfolié peut atteindre 15000 cm²/(V.s).

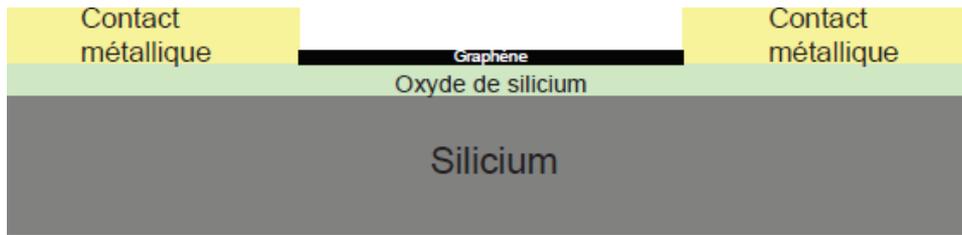


Figure II-17 : schéma d'une structure pseudo MOS mettant en évidence l'effet de champ dans le graphène, le substrat silicium dopé sert de grille de transistor.

Graphène CVD.

Comme pour le graphène exfolié, il est possible d'extraire la mobilité des porteurs dans le film de graphène avec une barre de Hall ou en utilisant la face arrière en silicium comme grille de transistor. Le graphène appelé graphène CVD est obtenu sur film métallique. Ainsi aucune mesure directe après croissance n'est possible à cause de la conduction dans le métal. Il est nécessaire de reporter le graphène obtenu sur isolant. On se retrouve donc avec un morceau de graphène sur SiO₂/Si comme c'est le cas pour le graphène exfolié. Le substrat silicium peut être utilisé comme grille de transistor. La fabrication du transistor se fait comme pour le graphène exfolié, des contacts métalliques sont dessinés par lithographie puis un empilement Titane/Or est déposé. La longueur de la grille est donc définie par l'espace laissée entre les deux contacts. La lithographie électronique permet de créer une grille aux dimensions agressives.



Figure II-18 : Transistor de type pseudo MOS avec canal en graphène CVD, le graphène est obtenue ici sur feuille de cuivre puis transféré sur oxyde a l'aide de PMMA.[6]

La figure II-19, présente une courbe $I_d(V_G)$ pour une longueur de grille de $2 \mu\text{m}$ à $V_d=100 \text{ mV}$. Le graphène est ambipolaire comme dans le graphène exfolié puisque la courbe est presque symétrique. Par contre, le point de Dirac est décalé vers les valeurs de tension de grille négative ce qui indique un dopage du film de graphène.

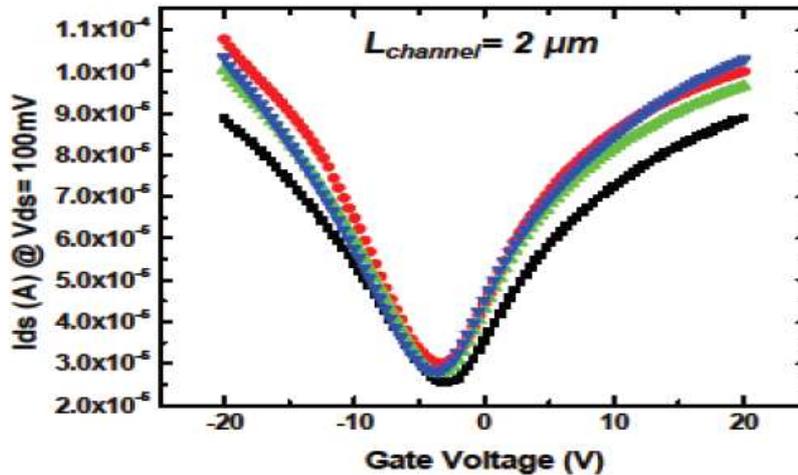


Figure II-19 : $I_d(V_G)$ à $V_d = 100 \text{ mV}$ pour $L_G=2 \mu\text{m}$, $W=5 \mu\text{m}$. le rapport I_{on}/I_{off} est assez faible.[6]

II-4-2-2 : Transistor avec grille supérieure.

Graphène exfolié.

La première fabrication de transistor en graphène avec une grille supérieure a été démontrée en 2007. Habituellement, la grille avant est faite en utilisant le procédé lift off. Une ouverture aux dimensions de la grille est d'abord dessinée dans la résine par lithographie électronique puis le diélectrique et le métal de grille sont déposés. Ensuite la résine est éliminée dans l'acétone laissant uniquement la grille. Les performances de ce type de transistor sont moins bonnes que celles obtenues avec grille arrière. Les mobilités sont autour de $500 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Ainsi, le fait de recouvrir le film de graphène semble impacter les performances des dispositifs. Des travaux récents montrent que des améliorations peuvent être faites à ce sujet notamment en intercalant une couche de polymère entre le graphène et le diélectrique ou en se servant d'une couche d'aluminium pour initier le dépôt par ALD. En 2009, Liao et al démontrent une mobilité de $23\,000 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ et Farmer et al obtiennent la même mobilité dans leur dispositif avant et après dépôt de la grille supérieure.

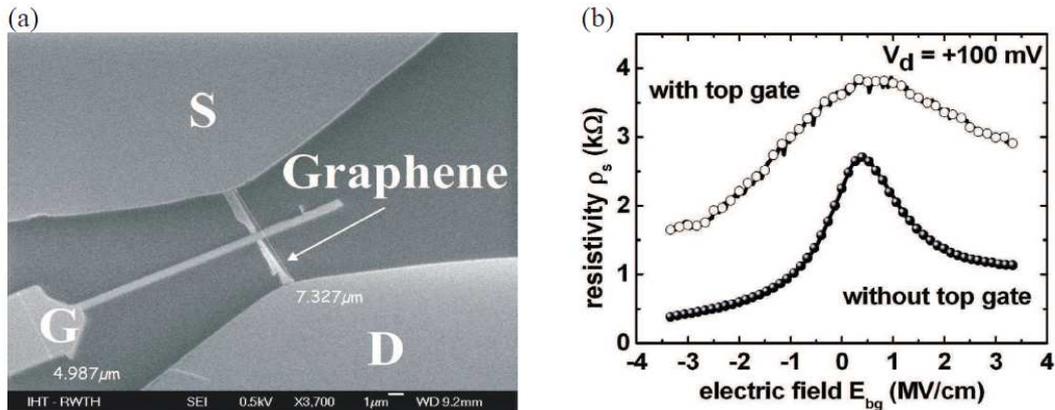


Figure II-20 : a) photographie SEM d'un transistor avec graphène exfolié et grille supérieure. b) caractéristique $I_d(V_G)$ d'un transistor avec et sans grille supérieure, la grille impacte les performances du dispositif. [6]

Graphène épitaxie

C'est en 2004, simultanément aux premières études sur le graphène exfolié, que l'équipe de Walt De Heer à Atlanta effectue les mesures de Hall pour un système composé de quelques plans de graphène (de 3 à 5 plans de graphène) obtenus sur la face première silicium du substrat SiC. Leurs travaux mettent en évidence un comportement de type « gaz d'électrons bidimensionnel » avec comme caractéristiques principales une mobilité électronique de $1100 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ et une densité de porteurs de charges de 10^{12} cm^{-2} mesurées avec une barre de Hall. Contrairement au graphène exfolié, l'absence de SiO_2 en dessous du graphène empêche l'utilisation d'une grille arrière, pour moduler la densité de porteurs du système. Ainsi il est ici obligatoire de construire une grille supérieure. Les dispositifs sont réalisés directement sur le substrat SiC. Celui-ci est un semi-conducteur dit « grand gap » donc le transport dans le film de graphène peut être découplé du transport dans le SiC. Les auteurs démontrent la possibilité de doper le système 2D par effet de champ, ouvrant aussi la voie à de futurs dispositifs basés sur le graphène épitaxie. Dès 2004, les travaux de l'équipe de Georgia Tech montre qu'une modulation du courant par une grille supérieure est possible même sur du graphène multicouches. Cependant, la mobilité électronique observée en mesure de Hall ou effet de champ est bien plus basse que celle mesurée sur le graphène exfolié. Pour ce graphène aussi la modulation est très faible. A ce jour, la meilleure mobilité mesurée par Moon en 2010 est de $6000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

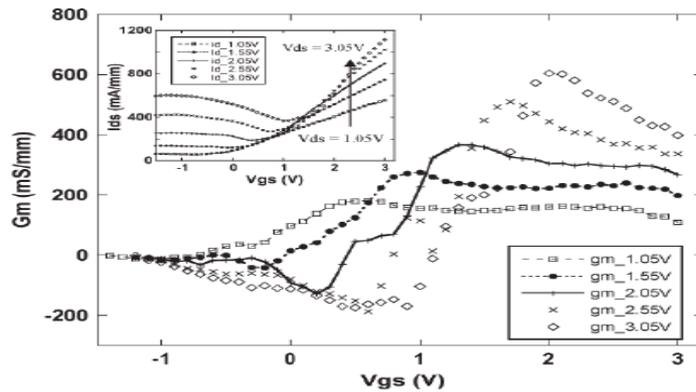


Figure II-21 : $G_m(V_G)$ et $I_d(V_G)$ mesurés pour différentes valeurs de V_d .

La transconductance atteint une valeur de 600 mS/mm pour $V_d=3.05V$. Le ratio I_{on}/I_{off} est de 19 pour $V_d=0.5$.

Graphène CVD.

Le graphène CVD avec grille supérieure peut être intégré de la même manière que le graphène exfolié. La grille est généralement fabriquée via un procédé lift-off. De bonnes mobilités électroniques ont été obtenues sur cuivre ($4\,000\text{ cm}^2/(\text{Vs})$) et sur nickel ($2000\text{ cm}^2/(\text{Vs})$). Une autre intégration intéressante a été publiée en 2010. Les auteurs utilisent une couche de fer préalablement structurée pour obtenir du graphène. Après le dépôt de graphène et la définition des contacts source/drain, cette couche de fer est gravée chimiquement. Ensuite une grille supérieure est dessinée et déposée. L'utilisation d'un dépôt de l'oxyde de grille par ALD encapsule totalement le film de graphène. Cette intégration a l'avantage de ne pas nécessiter d'étape de transfert ce qui pourrait améliorer les performances des transistors fabriqués. Pourtant ici la mobilité obtenue est basse, autour de $200\text{ cm}^2/(\text{Vs})$.

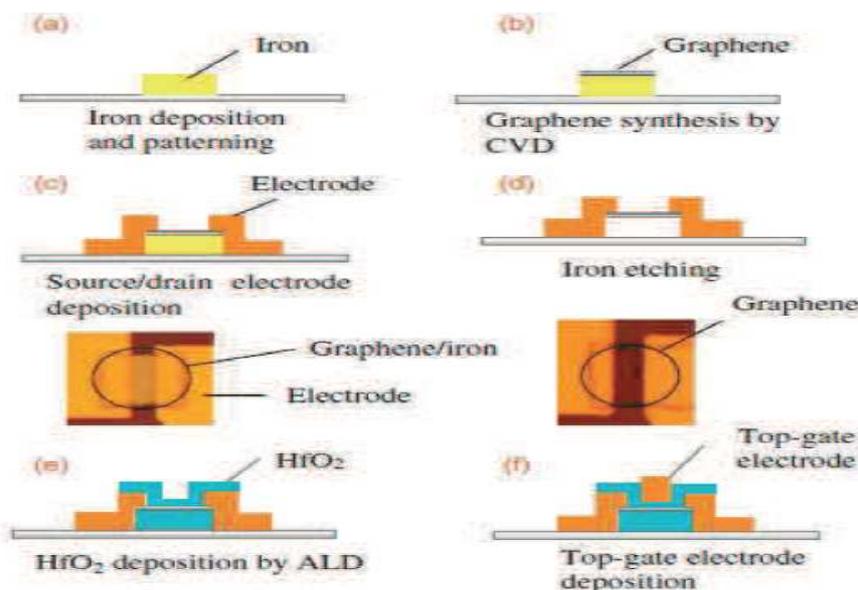


Figure II-22 : Schéma de fabrication du transistor l'oxyde de grille encapsule totalement le graphène ce qui permet de le protéger.

II-4-2-3 : Transistor a double grille.

Afin d'étudier l'GFET, nous allons considérer la Silicon NanoMOSFET sous la forme de SOI (Silicon On Insulator). La couche active est déposée sur le dioxyde de silicium (SiO₂) entre le drain et la source fortement dopée par rapport à la couche active, comme représenté sur la figure 1. Si la porte arrière est utilisé, le SOI est alors considéré comme double grille SOIMOSFET comme le montre la Fig.2. Le courant circule de drain à la source par la couche active mince de silicium si la longueur de la couche active est de l'ordre du nanomètre; le flux de courant obéit à la forme quasi balistique. Courant circulerait uniquement sur la feuille superficielle de silicium en dessous du dioxyde de silicium.

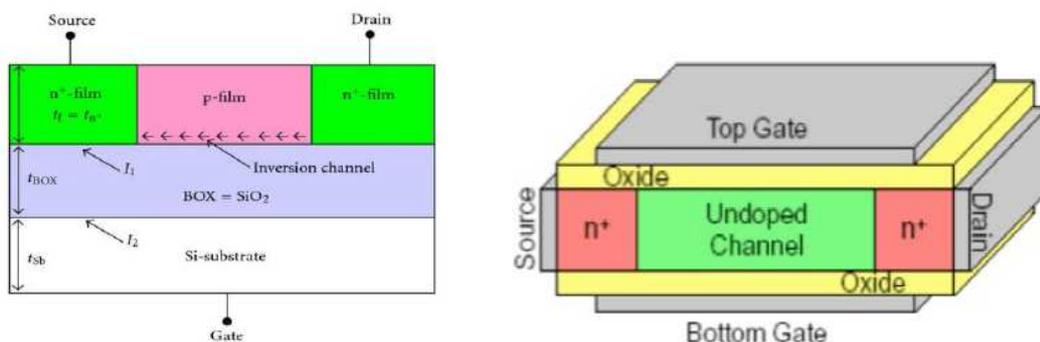


Figure II-23 :(à gauche) Structure de transistor MOS SOI. (À droite) Structure de transistor MOS SOI double grille.[15]

La Structure de transistor de graphène est similaire à la structure SOI, dans lequel la couche active de silicium est remplacé par une monocouche de graphène. Comme le dispositif

devient plus petit vers la taille du nanomètre, le transport de support devient balistique et le déplacement de support sera régi par les variations du niveau de Fermi dans les régions de drain et de source. La structure de base est représentée sur les figures 3. Si la couche de graphène est recouverte par une couche de diélectrique sur laquelle est déposé un métal, nous avons configuration DG GFET comme représenté sur la Fig.4. Cette configuration permet un contrôle adéquat et rapide du flux de courant MOSFET de silicium. On croit que ce sera le cas dans FET de graphène. Les transistors présentent des similitudes dans les principes de base du flux de courant. Le courant est commandé par la porte par une tension de polarisation qui module la conductivité de la région active (Si ou Gr).



Figure II-24 : (à gauche) structure de transistor à graphène GFET. (À droite) configuration de transistor GFET double grille.[15]

Dans le FET SOI classique, la tension de grille commande la conduction du canal et mobilité de support au niveau du drain et la source respectivement. Cependant, dans le cas de graphène FET, la tension de grille est divisée par deux parties de grille / source de la tension grille / drain. Cela est d'ailleurs la polarisation du drain et la source conventionnelle. Dans le nouveau modèle de l'appareil, le transport de porteuse est modulée par les variations du niveau de Fermi à drain et la source causant "remplissage" de région à faible niveau de Fermi. Carrier flux de drain et la source si la fuite niveau de Fermi (DFL) est supérieure à celle de la Source (SFL), d'où le dispositif est symétrique en fonctionnement. Le drain et de source réservoirs échangent des supports en fonction de la position et des variations de DFL et SFL. Le courant qui est exprimée en termes de densités de probabilité. Les caractéristiques de commutation sont considérées comme étant supérieure à celle du dispositif classique. Cela donne une question clé pour la commutation de fréquence très élevée, à savoir, des circuits intégrés de performance plus élevés.

Comme la feuille de graphène a une bande interdite zéro, une bande à effet tunnel est susceptible de se produire et d'augmenter la vitesse de commutation. Un modèle semi classique, y compris la bande à la bande à effet tunnel (BTBT). Il est important de souligner

que la diffusion qui se produit dans la couche de graphène a un effet négatif sur les performances des transistors. Principalement, il diminue le courant de drain et abaisse la conductance de sortie. Des efforts devraient être orientés à la compréhension et plus tard sur la réduction de ces effets afin de venir avec un dispositif approprié pour l'intégration.

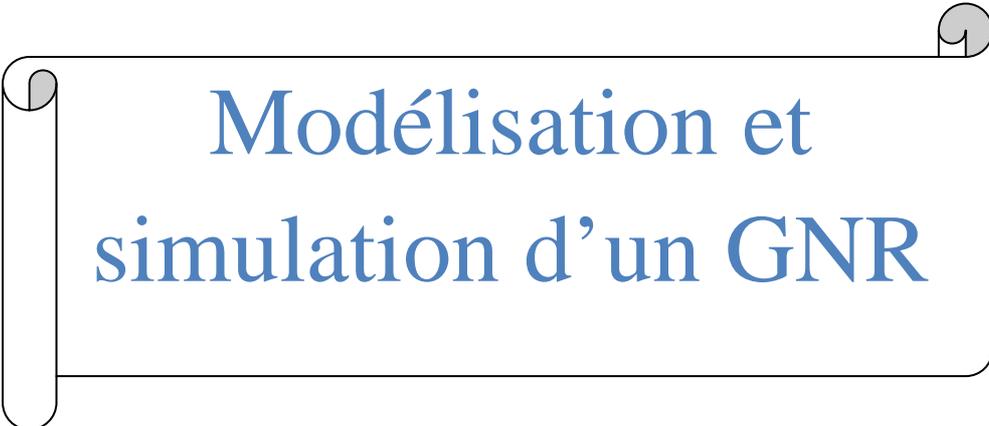
Les FETs de graphène sont généralement fabriquées par synthèse graphène épitaxiale développée sur le matériau de base de SiC. Des Pistes métalliques sont déposées pour servir de drain et de source. Le graphène peut être monocouche (MLG) ou bicouche (BLG) ou nanoruban(GNR) et peut être dopée par du nitrure de bore (BN).

II-5 : Conclusion.

Les trois principales méthodes de synthèse sont le graphène exfolié, le graphène sur SiC et le graphène sur métal. Le graphène exfolié permet d'avoir du graphène extrêmement pur et donc de vérifier expérimentalement les propriétés exceptionnelles du graphène. Le graphène sur SiC et le graphène sur métal ouvrent la voie à une électronique carbone grâce aux grandes surfaces de graphène obtenu. Le graphène sur métal nécessite un transfert ce qui impacte les propriétés de transport.

Les transistors à canal en graphène sont prometteurs et sont intégrables dans une technologie type CMOS. Les mobilités mesurées dépassent largement les mobilités du silicium. Par contre, la difficulté d'ouvrir une bande interdite rend difficile l'utilisation de ces transistors pour des applications logiques. Ainsi les applications radio-fréquence sont les applications à viser pour le graphène.

Chapitre 3



Modélisation et
simulation d'un GNR

III-1 : Introduction.

L'ouverture d'un gap dans la structure électronique du graphène est tout de même possible. Une des méthodes existante consiste à découper le graphène en bandes pour former des nanorubans de graphène. La valeur du gap énergétique qui apparaît dans la structure de bande est alors contrôlable par la largeur du ruban. Cette méthode présente pourtant un inconvénient, la découpe n'étant pas précise à l'échelle atomique, une rugosité apparaît aux bords des rubans, ce caractère désordonné des bords entraîne une forte chute de la mobilité et une modification de la valeur du gap de confinement. Les phénomènes responsables de ces modifications restent encore à étudier.

III-2 : La mobilité du graphène.

La mobilité est la conductance par la charge élémentaire, il détermine la vitesse de déplacement des porteurs dans le semi conducteur, le graphène est un semi-conducteur à bande interdite nulle. En appliquant une tension de grille VG, il est possible de moduler le nombre de porteurs dans le graphène mais également de changer le type de porteurs. Dans la théorie, les porteurs dans le graphène ont une mobilité électronique intrinsèque exceptionnelle, c'est pourquoi le graphène semble être un candidat intéressant pour les futurs transistors. D'après le tableau récapitulatif ci dessous, le graphène a une bien meilleure mobilité que le silicium et le germanium, matériaux les plus utilisés en microélectronique.

Matériau	Mobilité en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à $T=300\text{K}$
Silicium	1450
Germanium	3800
Graphène exfolié	15000
InSb	77000
GaAlAs/GaAs hétérojonction	100000
Graphène suspendu	200000

III-3- Transport dans le graphène.

III-3-1-Transport dans le graphène intrinsèque.

Le graphène "pur" est un réseau hexagonal d'atomes de carbone, au sein duquel la relation de dispersion est linéaire. Dans le cas non dopé et sans l'application d'un potentiel de grille, la bande de conduction, totalement vide, et la bande de valence, pleine, sont en contact aux points de Dirac. Ce graphène intrinsèque ne possède donc pas de porteur libre. Pour un

métal usuel, la conductance est nulle quand la densité de porteurs devient nulle. Pourtant, dans le cas des porteurs de Dirac présents dans le graphène la conductance n'est pas nulle. Si on considère un échantillon de graphène sans désordre de longueur L et de largeur W , relié à deux contacts constitués de graphène dopé au potentiel V , des études théoriques montrent qu'en résolvant l'équation de Dirac la transmission au point de neutralité de charge prend la valeur.

$$T_n = 1 / (\cosh^2 [\pi (n + 1/2) L/W]). \quad \text{III-1.}$$

Ce coefficient de transmission non nul est dû à l'effet tunnel des ondes évanescentes. Ce résultat contraste avec les électrons non relativistes pour lesquels la probabilité de transmission pour une bande n donnée est inversement proportionnelle à la hauteur de la barrière de potentiel $T_n \approx 1/V$.

III-3-2-Transport à haute densité de porteurs.

Lorsque la densité de porteurs de charge est très supérieure à la densité d'impuretés présentes dans le système ($n \gg n_i$ avec n_i la densité d'impuretés dans le système), il a été montré, en faisant l'hypothèse d'un système homogène, que l'approche semi classique de Boltzmann peut être appliquée. Cette approche donne la conductivité en fonction du temps de diffusion τ :

$$\sigma = \frac{e^2}{2} \int \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D_oS(E) v_F^2 \tau(E) dE \quad \text{III-2}$$

Où $D_oS(E)$ est la densité d'états, et $f(E)$ la fonction de Fermi Dirac.

III-3-3-Transport à faible densité de porteurs.

Quand la densité de porteurs diminue, l'écrantage devient plus faible et la présence d'impuretés chargées induit une modification du potentiel électrostatique local. Près du point de neutralité de charge, la densité de porteurs induite par l'application d'une tension de grille.

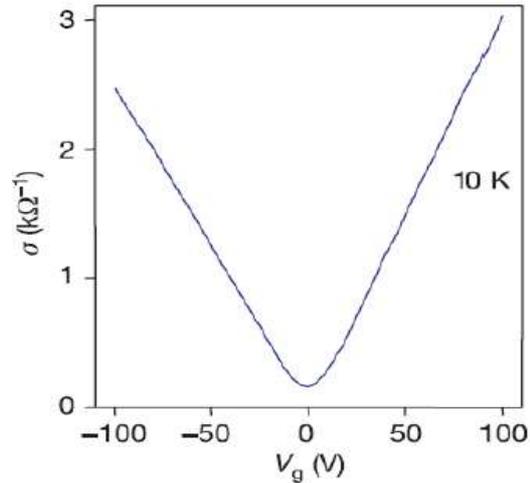


Figure III-1 : Conductivité en fonction de la tension de grille VG.

III-4-Densité d'états.

En physique de la matière condensée, la densité d'états (DOS) d'un système peut s'avérer très instructive. Par contre, les calculs DFT sur des systèmes finis comme celui qui nous intéresse ici ne permettent pas de connaître directement la DOS. En effet, on ne peut parler ici de structure de bande, mais uniquement de niveaux d'énergie discrets. Pour représenter cette structure électronique sous la forme d'une densité d'états :

$$DOS(E) = \sum_i \delta(E - \epsilon_i^{KS}) G(E - \epsilon_i^{KS})$$

$$G(E - \epsilon_i^{KS}) = \frac{\sqrt{2/\pi}}{\sigma} \exp\left(-2 \frac{(E - \epsilon_i^{KS})^2}{\sigma^2}\right) + \frac{2\sigma}{\pi(\sigma^2 + 4(E - \epsilon_i^{KS})^2)}; \quad \text{III-3}$$

III-5-niveau de l'andau et effet hall quantique.

On rappelle ici quelques propriétés des électrons confinés dans un plan de surface S et soumis à un champ magnétique B perpendiculaire au plan. Classiquement, sous l'effet de la force de Lorentz magnétique, un électron suit une trajectoire circulaire appelée orbite cyclotron. Le rayon de cette orbite est quelconque et dépend continûment de l'énergie de l'électron. La mécanique quantique lève cet arbitraire en imposant des valeurs discrètes à ce rayon, comme c'est le cas pour les orbites fermées des électrons autour du noyau d'un atome. De même que pour ces derniers, les orbites cyclotrons quantifiées donnent lieu à des énergies discrètes, dites niveaux de Landau. Ces niveaux c'est une particularité du système – sont

hautement dégénérés, c'est-à-dire qu'ils peuvent abriter un très grand nombre d'électrons (NB) qui équivaut au flux magnétique total BS traversant l'échantillon occupant une surface S , compté en unités du « quantum de flux » h/e . Pour des électrons ayant une relation de dispersion parabolique (électrons massifs usuels), les énergies des niveaux de Landau sont proportionnelles au champ magnétique. Pour des fermions de Dirac de masse nulle, la relation de dispersion est linéaire et les niveaux de Landau varient comme la racine carrée du champ magnétique et de l'indice n du niveau. Ceci se traduit par une densité d'états montrant des pics qui ne sont pas équidistants, mais dont l'espacement varie comme la racine carrée de leur indice (voir la figure ci-contre).

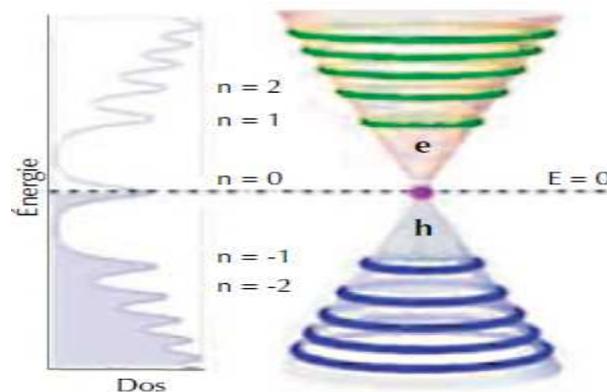


Figure III-2 : A gauche : Les niveaux de Landau du graphène apparaissent comme des pics dans la densité d'état en fonction de l'énergie. A droite : Sur le cône de Dirac sont représenté les orbitales cyclotrons quantifié.

Une manifestation particulièrement spectaculaire de l'existence de niveaux de Landau est l'effet Hall quantique. Commençons par rappeler l'effet Hall classique. Lorsqu'on fait passer un courant dans une plaque conductrice exposée à un champ magnétique perpendiculaire, on détecte une accumulation de charges électriques sur les bords latéraux de l'échantillon. Expérimentalement, on mesure une tension transverse (dite de Hall), fonction du rapport entre le champ magnétique B et le nombre N de porteurs de charge (électrons ou trous) dans le système. Correctement normalisé, l'inverse de ce rapport donne le facteur de remplissage des bandes ($1/\text{facteur de remplissage} = NB/N \sim B$). Classiquement, la tension de Hall est proportionnelle à B : on mesure alors une droite qui passe par l'origine. Lorsqu'on place l'échantillon à très basse température (disons les 4 kelvins de l'hélium liquide) et sous un fort champ magnétique (quelques teslas), on peut voir un effet quantique dans l'expérience de Hall. Des plateaux dans la tension de Hall peuvent apparaître en fonction du facteur de

remplissage (inverse) : plutôt qu'une droite, on observe un escalier montant (qui, en moyenne, reproduit la droite de l'effet Hall classique). Les plateaux correspondent à des facteurs de remplissage entiers et à des tensions de Hall quantifiées. On parle d'effet Hall quantique.

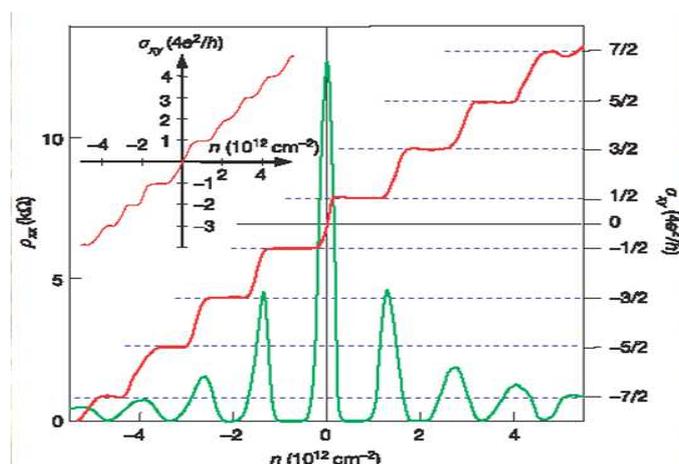


Figure III-3 : Conductivité de Hall σ_{xy} et résistivité longitudinale ρ_{xx} dans le graphène en fonction de la concentration de porteur à $B = 14\text{T}$ et $T = 4\text{K}$.

III-6 : Effet de nanoruban de graphène sur les propriétés électrique.

III-6-1 : Influence de la largeur du ruban et de la bande d'énergie interdite.

La manière la plus simple de réduire la conductance thermique dans un GNR parfait est de réduire sa largeur. la conductance thermique à 300 K décroît linéairement avec la réduction du nombre de dimères n de la maille élémentaire. Cette tendance est retrouvée ici pour les nanorubans 8, 16, 17, 32-AGNR en Figure III-2. La conductance thermique des phonons KPH est réduite d'environ 4,8 nW K⁻¹ pour le 32-AGNR à 1 nW K⁻¹ pour le 8-AGNR. Mais la largeur n des GNR a également une influence importante sur les propriétés électroniques et donc sur les propriétés thermoélectriques.

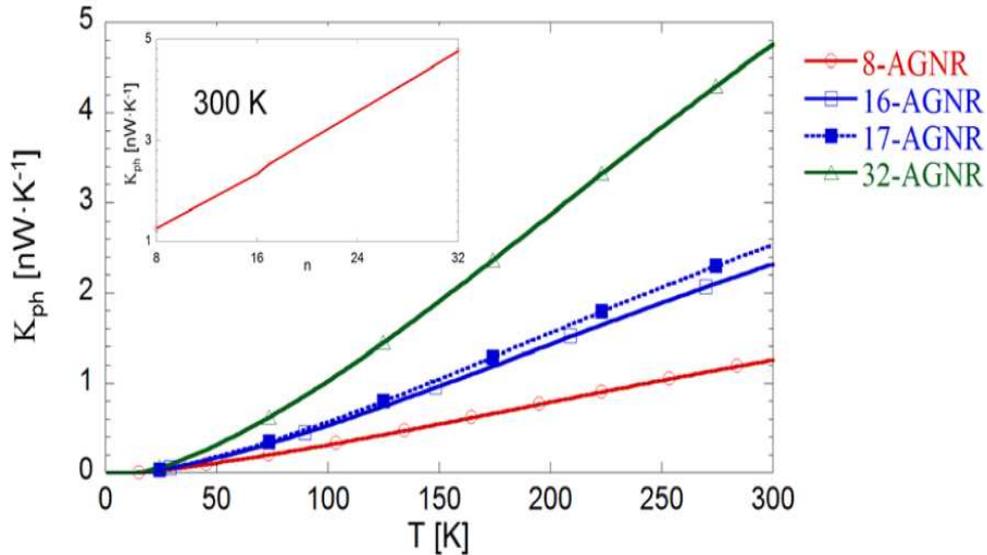


Figure III-4 : Conductance thermique des phonons en fonction de la température pour un 8, 16, 17 et 32-AGNR. En insert, la conductance en fonction de n calculée à 300K.

Pour comprendre l'effet de la réduction de la largeur et, plus généralement, la dépendance des propriétés électroniques et thermoélectriques avec le nombre de dimères n , on a calculé la conductance électronique Ge , le coefficient de Seebeck S et la figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ pour les mêmes AGNR. Dans les calculs, l'origine du potentiel chimique est prise au milieu de la bande interdite (BI). Les résultats sont montrés en Figure III-3. Les AGNR présentent soit un comportement quasi-métallique c'est-à-dire une faible largeur de BI (c'est le cas de $n = 8, 17$ et 32), soit un comportement semi-conducteur ($n = 16$) avec une largeur de BI plus importante de 0,8 eV. La BI est identifiable en Figure III-3(a) comme la zone à conductance électrique nulle. Le caractère quasi-métallique ou semi-conducteur dépend du nombre de dimères de la maille élémentaire. En particulier, on définira quasi-métalliques, les AGNR avec : $n = 3m + 2$ $m = 1, 2, 3, \dots$

Où n est le nombre de dimères et m un entier. Les autres AGNR de type $n=3m$ et $n=3m+1$ présentent tous un caractère clairement semi-conducteur, mais avec des structures de bandes électroniques sensiblement différentes. La réduction de largeur du ruban a alors l'effet d'élargir la BI, tant pour les quasi métalliques que pour les semi-conducteurs. Par exemple, pour les AGNR quasi métalliques, la BI augmente de 70 MeV pour le 32-AGNR à 200 MeV pour le 8- AGNR.

Il a été prédit théoriquement que la valeur maximale du coefficient de Seebeck dépendait linéairement de la largeur de bande interdite d'un semi-conducteur. Ce comportement est effectivement retrouvé ici, comme indiqué à l'intérieur du graphe de la Figure III-3(b). Cette tendance donne un fort avantage aux AGNR semi-conducteurs en termes de pouvoir thermoélectrique, mais cet avantage n'est pas suffisant pour obtenir des valeurs élevées de ZT. En effet, bien que le 8- AGNR soit quasi-métallique, par rapport au 16-AGNR il bénéficie d'une conductance thermique inférieure, d'un produit $S^2 \times Ge$ supérieur et finalement d'une figure de mérite supérieure.

Les différentes courbes de ZT pour les quatre AGNR sont présentées en Figure III-3(c). On peut remarquer que le pic de ZT pour des AGNR quasi-métalliques augmente avec l'augmentation de S et donc indirectement avec l'augmentation de la largeur de bande interdite. De plus, il est intéressant de noter que les positions des pics ZT correspondent exactement aux transitions de la conductance électronique. Bien que ces résultats soient obtenus à température ambiante.

Comme montré clairement en Figure III-3(c) la valeur de ZT varie fortement en fonction du potentiel chimique. Pour exploiter les GNR en tant que matériau thermoélectrique, il est nécessaire de pouvoir ajuster le potentiel chimique du matériau pour se placer autour des valeurs qui maximisent le ZT. Des travaux récents montrent qu'il est possible aujourd'hui de moduler le potentiel chimique en dopant les nanostructures basées sur graphène. En particulier, le dopage peut être de nature électrostatique ou de nature chimique.

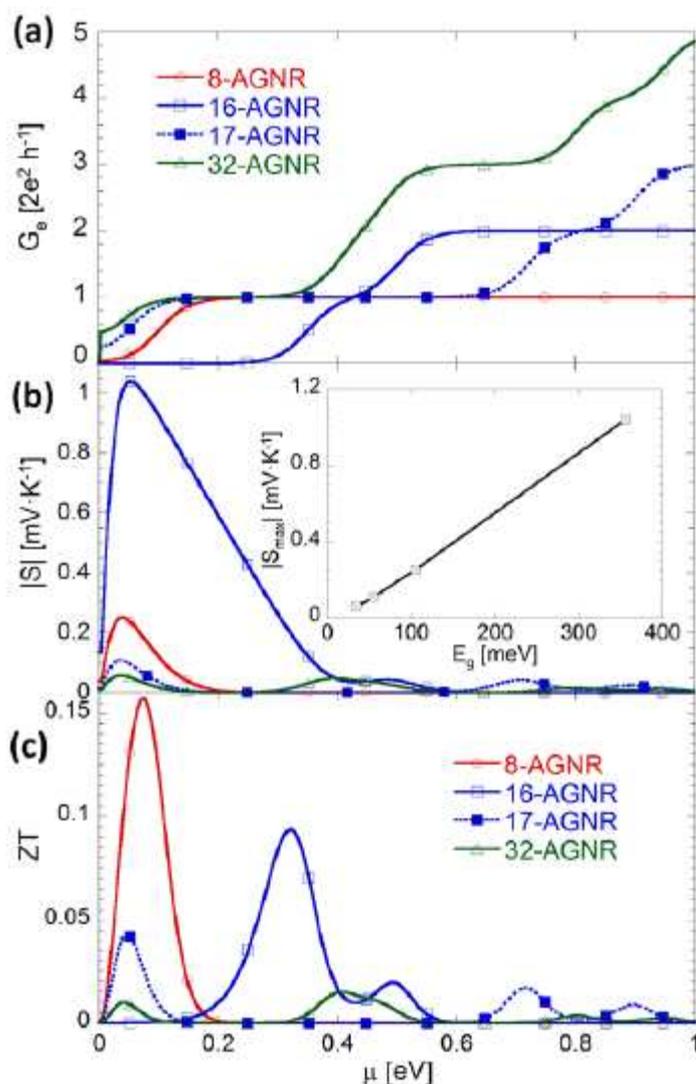


Figure III-5: (a) Conductance électronique, (b) coefficient de Seebeck et (d) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ pour un 8, 16, 17 et 32-AGNR.

Pour conclure, la réduction de la largeur des GNR augmente fortement la valeur des pics de ZT. En particulier, ici le pic de ZT augmente d'un ordre de grandeur lorsque la largeur du ruban est divisée seulement par 4.

III-6-2 : Influence du profil des bords.

Nous nous intéresserons ici à l'influence de l'orientation des bords sur les propriétés électroniques et thermoélectriques de différents GNR de largeurs comparables. Dans la Figure III-4 on a tracé KPH en fonction de la température, G_e , S et ZT en fonction du potentiel chimique pour un 16-AGNR, 17-AGNR, 16-ZGNR et pour deux 16-MGNR de différentes chiralités. Tout d'abord, il faut noter que les ZGNR sont toujours sans bande interdite et que les AGNR ont une largeur de bande interdite dépendant de n . Comme montré dans le chapitre

précédent et repris ici en Figure III-4, malgré leur différence structurale, les AGNR et ZGNR parfaits avec le même nombre de dimères dans la maille élémentaire ont une conductance thermique similaire. Cependant, leur caractère électronique diffère : métallique pour les ZGNR, quasi-métallique ou semi-conducteur pour les AGNR.

Cette différence conduit à des propriétés thermoélectriques distinctes, même à conductance thermique équivalente, comme on peut le voir en Figure III-4(c) et Figure III-4(d). Alors que le 16-ZGNR métallique présente un coefficient de Seebeck et un maximum de ZT faibles (même pas visible dans la Figure III-4(d)), la présence d'une bande interdite non nulle dans le 16-AGNR semi-conducteur conduit à des valeurs de ZT supérieures de plus d'un ordre de grandeur à celles du 16-ZGNR (respectivement $ZT \sim 0.1$ et $ZT < 0.01$). Ce résultat était encore une fois attendu si on considère la relation entre largeur de BI et coefficient de Seebeck. Les résultats thermoélectriques obtenus pour les MGNR de différentes "chiralités" doivent être interprétés différemment. On a discuté dans le chapitre précédent qu'à nombre égal de dimères dans la cellule unité, les MGNR présentent une conductance thermique inférieure à celles des AGNR et ZGNR parfaits. L'écart de conductance thermique entre les MGNR, d'une part, et les AGNR ou ZGNR parfaits, d'autre part, est à nouveau reporté en Figure III-4(a).

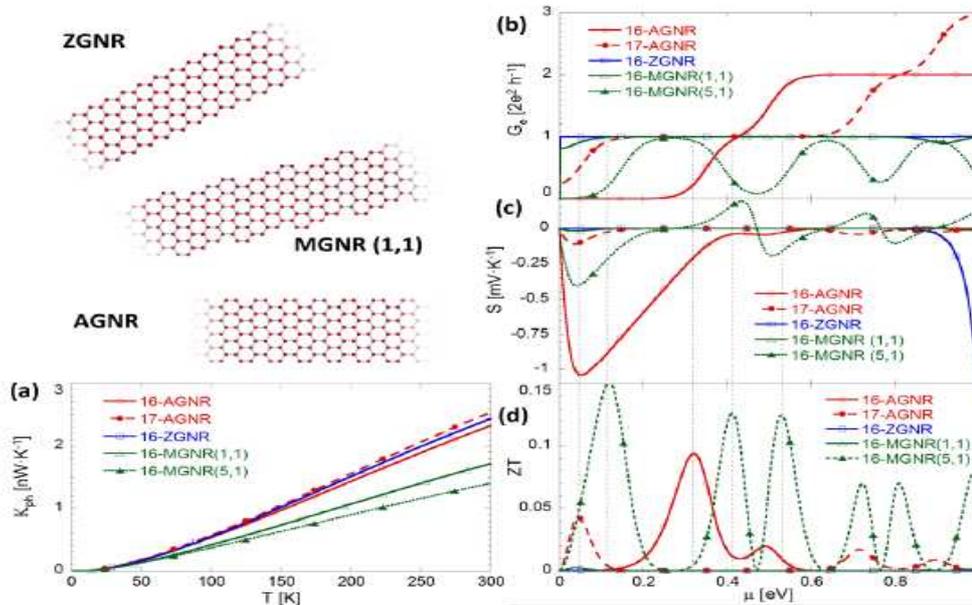


Figure III-6: (a) Contribution phononique à la conductance thermique en fonction de la température, (b) conductance électronique G_e , (c) coefficient de Seebeck et (d) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ pour un 16-AGNR, 17-AGNR, 16-ZGNR, 16-MGNR avec chiralité (1,1) et 16-MGNR avec chiralité (5,1).

III-6-3 : Influence des défauts cristallins

On a déjà montré qu'un défaut du réseau cristallin, en particulier une lacune atomique, affecte sensiblement la transmission des phonons et aussi par conséquent la conductance thermique. On pourrait alors penser que cette technique améliore naturellement les propriétés thermoélectriques. On montrera ici que ce n'est pas toujours le cas, et que la figure de mérite a plutôt tendance à diminuer à cause des défauts, sauf dans un cas particulier. On analysera ici l'effet sur les propriétés électroniques et thermoélectriques de deux types de défaut : la rugosité des bords et la présence de lacunes atomiques dans le réseau cristallin.

Désordre des bords.

On commence par analyser l'effet du désordre de bord sur les propriétés thermoélectriques. Pour ce faire, on a comparé la conductance thermique, la conductance électronique, le coefficient de Seebeck et la figure de mérite ZT entre le 16-AGNR parfait et quelques cas de 16-AGNR rugueux. Comme expliqué dans le chapitre précédent, le désordre est exprimé ici par une valeur en pourcentage qui représente la probabilité pour chaque dimère de bord de maille élémentaire qu'il soit détaché du ruban. On a analysé ici quatre cas : AGNR parfait (ou AGNR 0%), AGNR 5%, AGNR 10%, AGNR 15% comme montré en Figure III-5(a).

Les résultats sont présentés en Figure III-5. Si on considère uniquement la conductance thermique qui, comme expliqué dans le chapitre précédent et confirmé en Figure III-5(b), décroît avec l'augmentation de la rugosité des bords, on s'attendrait à une augmentation de la figure de mérite ZT pour des GNR à bords rugueux. En réalité, les effets de rugosité des bords sur le transport électronique sont fortement défavorables. On peut plus précisément identifier deux effets principaux :

- **Un effet positif** : l'augmentation de la largeur de bande interdite. L'effet est visible directement sur la conductance électronique de la Figure III-5(c) ou indirectement sur le coefficient de Seebeck de la Figure III-5(d). La largeur de bande interdite augmente de plus de 100 MeV par rapport à celle de l'AGNR parfait pour tous les AGNR avec des bords rugueux, ce qui entraîne une augmentation de S . De plus, on peut constater que l'augmentation du coefficient de Seebeck est proportionnelle au degré de rugosité des bords. Le résultat est à mettre en relation avec la légère augmentation (imperceptible si on observe la Figure III-5(c)) de la largeur de BI avec le niveau de rugosité des bords.
- **Un effet négatif** : la réduction de la conductance électronique. Cela est évident pour tous les degrés de rugosité. De plus, les différents profils de bord aléatoires ont une influence sur les oscillations de conductance à haute énergie.

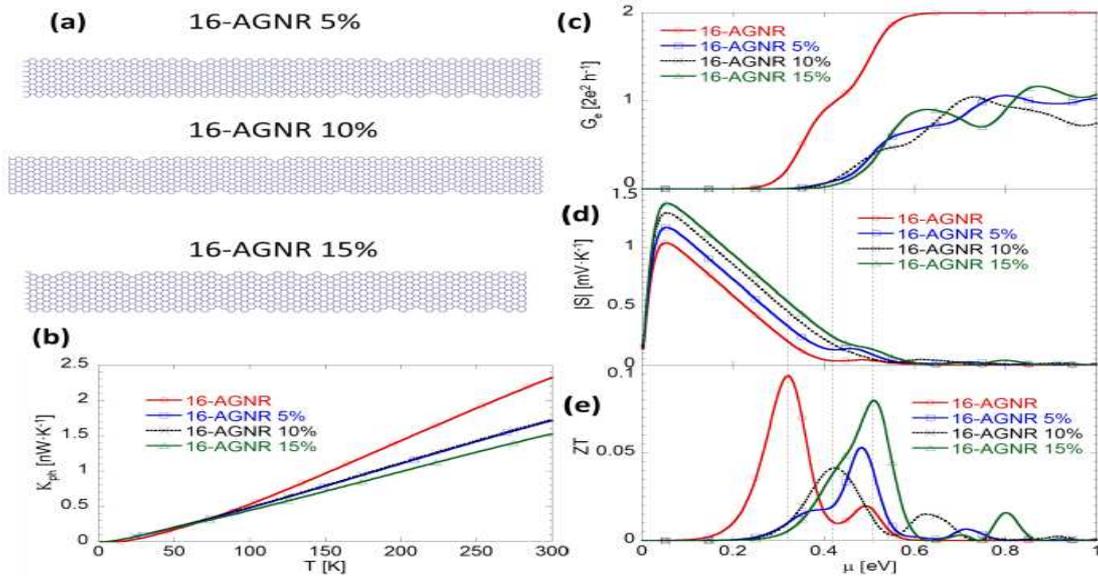


Figure III-7 : (a) Structure des AGNR avec différents degrés de désordre : 5%, 10%, 15%. (b) Conductance thermique en fonction de la température, (c) conductance électronique, (d) coefficient de Seebeck et (d) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ pour les AGNR parfaits et avec désordre de bord comme montré dans (a).

Lacunes atomiques.

L'analyse est sensiblement différente si les lacunes atomiques se trouvent dans n'importe quel site du réseau cristallin et pas uniquement sur les bords comme dans le cas des GNR rugueux. Dans ce cas, on peut distinguer deux situations possibles. Les lacunes atomiques sont distribuées de manière complètement aléatoire, ou générées intentionnellement avec une périodicité donnée. Dans la suite, on comparera alors trois GNR : un 16-AGNR parfait, un 16-AGNR avec des lacunes distribuées périodiquement sur le réseau, et enfin un autre avec des lacunes distribuées de manière aléatoire. Pour permettre la comparaison, on a utilisé la même densité de lacunes dans les deux rubans : environ 1 lacune sur 100 atomes. On peut alors analyser la conductance thermique, la conductance électronique, le coefficient de Seebeck et la figure de mérite pour les trois rubans.

Pour ce qui concerne la conductance thermique, on a déjà démontré que plus le réseau cristallin s'éloigne du réseau du GNR parfait, plus la conductance thermique décroît. La conductance thermique des trois GNR, montrée en Figure III-6(b), confirme cette interprétation avec une réduction de moitié de la conductance thermique à 300 K lorsque des lacunes atomiques sont introduites aléatoirement dans un AGNR parfait, comme montré en

Figure III-6(a). L'introduction de lacunes périodiques a un effet similaire, avec une réduction de la conductance thermique. Cependant, la conductance thermique est alors quantitativement supérieure par rapport au cas des lacunes aléatoires. La différence en terme de conductance thermique est quand même faible (moins de 2,5 nW / K).

D'un point de vue électronique, l'effet des lacunes atomiques aléatoires dans le réseau est similaire à l'effet du désordre de bord décrit dans la section précédente. On peut clairement identifier sur la courbe de la conductance électronique de la Figure III-6(c) l'augmentation de la largeur de BI et une réduction de conductance à haute énergie par rapport à la conductance du 16-AGNR parfait. L'effet de l'augmentation de la largeur de BI est confirmé par l'augmentation du pic du coefficient de Seebeck montré en Figure III-6(d). Le bilan global sur les propriétés thermoélectriques obtenues en introduisant des lacunes aléatoires est cependant négatif : encore une fois, les bénéfices obtenus avec la réduction de la conductance thermique sont rendus vains par la réduction de la conductance électronique qui fait décroître le ZT, comme montré en Figure III-6(e).

L'introduction de lacunes périodiques est plutôt assimilable à une réduction de la largeur effective du GNR. Cette stratégie permet, en d'autres termes, de réduire la dimension effective de la zone de transport électronique et phononique. Cette interprétation est confirmée si on compare ces résultats à ceux d'un 13-AGNR parfait (GNR de type $n=3m+1$ comme le 16-AGNR). La réduction de largeur de 16 à 13 dimères a augmenté sensiblement la BI et par conséquent le coefficient de Seebeck et réduit la conductance thermique. L'introduction de lacunes périodiques dans le 16-AGNR a le même effet. Par rapport aux aspects thermoélectriques, l'introduction de lacunes périodiques produit une augmentation de largeur de BI sans dégrader la conductance. Si à ce phénomène on rajoute la réduction de conductance thermique, on peut comprendre la raison pour laquelle la figure de mérite augmente dans des structures de ce type.

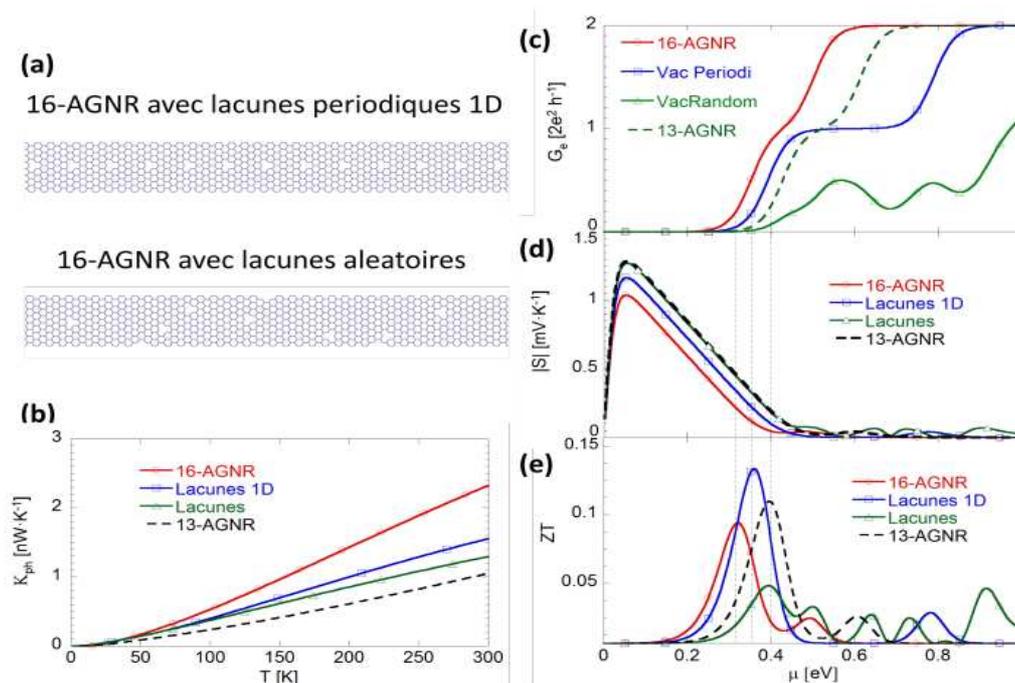


Figure III-8 : (a) Réseau cristallin des structures simulées : 16-AGNR avec lacunes atomiques périodiques ou aléatoires. (b) Conductance thermique en fonction de la température, (c) conductance électronique, (d) coefficient de Seebeck et (e) figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique μ .

III-7 : Caractéristique I-V.

Le premier résultat que l'on peut extraire est le courant électrique I en fonction de la différence de potentiel ΔV appliquée entre les contacts, comme présenté dans le schéma de la Figure III-7. On a calculé la caractéristique $I(V)$ pour différents gradients de température et pour un potentiel chimique fixe dans tout le ruban c'est-à-dire $\mu = 180$ MeV, valeur correspondant au premier pic de ZT . Les courbes $I(V)$ obtenues pour un gradient de température de 0 K, 100 K, 200 K et 300 K, sont montrées en Figure III-7. Ces courbes sont encore un résultat de simulations basées sur le formalisme des NEGF. La relation linéaire entre courant et tension observable en régime thermoélectrique, c'est à dire à faible tension de polarisation, permet de valider l'approximation linéaire pour des simulations macroscopiques. Cette linéarité reste valable également à fort gradient de température.

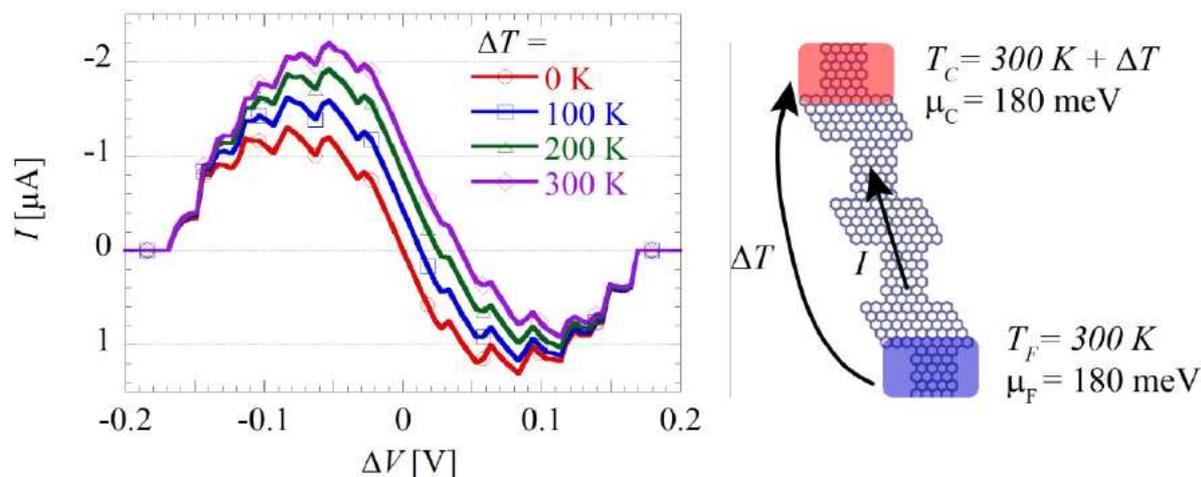


Figure III-9: Caractéristique I-V pour le MGNR γ (avec potentiel chimique $\mu = 180$ MeV) pour différents gradients de température.

Au-delà du régime thermoélectrique, c'est-à-dire à plus haute tension appliquée, il est intéressant de noter que le courant s'annule. Ce comportement est lié à la conductance différentielle négative et à la formation de mini-bandes et de mini-gaps d'énergie observés dans le GNR γ (voir Figure 57). Pour quantifier ce phénomène, le rapport pic sur vallée dépasse 500. Il s'agit d'un résultat remarquable que l'on peut comparer à des travaux récents qui utilisent les GNR avec des hétéro structures similaires mais au sein de jonctions PN, et qui pourrait avoir des applications électroniques.

III-8-conclusion

La coexistence d'une conductance électronique élevée et d'une conductance thermique dégradée par nano structuration suggère d'explorer les potentialités des GNR en tant que matériau thermoélectrique. Pour ce faire, on a repropoé la liste des principales techniques de nano structuration permettant de dégrader la conductance thermique. Pour chaque technique, l'évolution des propriétés électroniques et thermoélectriques a été explorée afin de pouvoir distinguer les stratégies les plus efficaces pour maximiser la figure de mérite ZT. Dans cette optique, la réduction de la largeur, l'alternance de fractions de GNR de différents types de bords (armchair et zigzag) ou de différentes largeurs sont les techniques les plus efficaces. L'introduction de lacunes atomique périodiques dans le réseau peut également augmenter le ZT. Une structure, synthèse de ces techniques et qui permet d'atteindre des valeurs de ZT supérieures à l'unité à température ambiante est proposée.



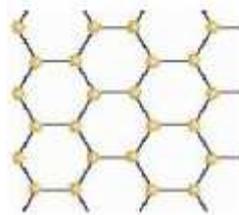
Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

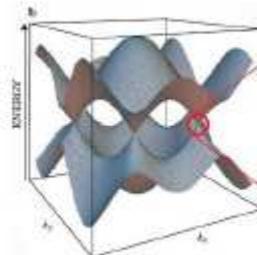
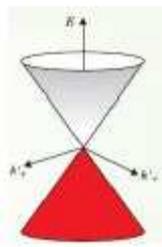
Les propriétés structurales, électroniques et chimiques de feuillets infinis de graphène ont déjà été modélisées et décrites théoriquement dans la littérature depuis les années 1940, en commençant par l'étude d'un seul feuillet de l'empilement donnant le graphite. Après la première obtention expérimentale très médiatisée de feuillets isolés de graphène en 2004, ce nouveau matériau bidimensionnel (2D) a rapidement inspiré une grande communauté de chercheurs dans le monde entier. Peu de temps après, d'autres nanostructures de graphène comme les nanorubans (1D) ou les points quantiques «semblables à des paillettes» (0D) sont devenus des sujets d'actualité. Plus les nanostructures de graphène 2D sont petites et délimitées, plus le ratio bord/surface augmente et plus les bords et les effets de confinement quantique gagnent en importance. En changeant la terminaison des bords des feuillets de graphène, les propriétés de ces nano-objets peuvent être radicalement modifiées, ouvrant de nouveaux moyens d'agir sur la conception et la manipulation de ces matériaux, notamment sur leur bande interdite. Une connaissance approfondie de l'effet de structure de bord sur les propriétés du graphène se révèle par conséquent très opportune. En particulier aujourd'hui, où de nouvelles voies expérimentales pour produire des nanostructures de graphène via la chimie de synthèse «bottomup » sont en plein essor permettant l'élaboration précise à l'échelle atomique de nanorubans de graphène.

A retenir :

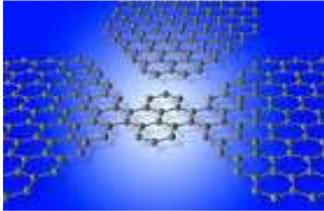
- Le graphène est un cristal de carbone 2D en forme de nid d'abeille, une molécule géante plane (mais gondolée).

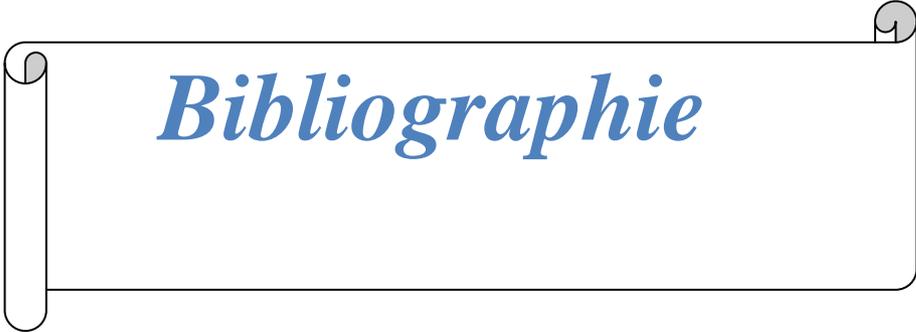


- Ses propriétés de conduction électronique le rendent exceptionnel (différent de presque tous les autres matériaux): électrons de masse nulle.



- L'application la plus prometteuse: miniaturisation de l'électronique.





Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Thèse de doctorat par Mr : MOUATSI ABDELMALEK, Sujet : composants à hétéro structure (application en nanoélectronique et nano photonique) Soutenu le 03/10/2013 à l'université de Constantine 1.
- [2] Jean-Noël Fuchs LPS, Univ, paris-sud et CNRS, Sujet : l'électronique de demain sera –telle au graphène ? Le 09 mars 2009.
- [3] Mémoire par MANSOURIA ZIDI, Sujet : Etude Electrochimique et fonctionnalisation du graphène (Inhibition contre la corrosion).Décembre 2014 à université du QUEBEC à MONTREAL.
- [4] Thèse de doctorat par Mourad BERD, Sujet : Synthèse, comportement, et caractérisation de nanostructures carbonées composites nanotubes Fullerènes (« peapods »).soutenu le 30 /05/2013 à UMMTO.
- [5] Delphine Bouilly,
- [6] thèse de doctorat par Milène Clavel, Sujet : Etude de l'intégration de transistors à canal en graphène épitaxié par une technologie compatible CMOS.30juil 2012 à l'université de Grenoble.
- [7] thèse de doctorat par Salim Berrada, Sujet : Etude théorique de nouveaux concepts de nano-transistors en graphène.16 mai 2014 à l'université de pari-sud.
- [8] thèse de doctorat par Adrien Allard. Sujet : Etude ab-initio des phonons du graphène sur substrat métalliques. Soutenu le 8 décembre 2011.
- [9] thèse de doctorat par nan Meng, Sujet : fabrication et caractérisation de transistor à base de graphène nano ruban en vue d'application haut fréquence. Le 14/02/2011.
- [10] thèse de doctorat par José Antonio MORAN MEZA. Sujet : propriétés structurelles et électroniques du graphéne sur SiC (001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM. Le 16 /10/2013 à université paris-sud.
- [11] document : le graphène quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un traits de crayon ; Jean-Noël Fuchs, Marke Oliver Goerbig et Bernard plaçais.
- [12] thèse de doctorat par Philip Wagner. Sujet : Ab initio modelling of graphene, le 19 avril 2013 université de NANTES.

- [13] document : Science des matériaux (le graphène un matériau prometteur), Jean-Marc Berrair : Professeur à l'école normal supérieur, directeur de laboratoire pierre Aigrain. Bernard plaçais : Directeur de recherche C.N.R.S au laboratoire pierre Aigrain.
- [14] thèse de doctorat par François Lapointe. Sujet : propriétés optiques dans l'infrarouge des nanotubes de carbone et du graphène. Mars 2014, université de Montréal.
- [15] Document 'Graphene material and perspectives for nanoelectronics' A. Benfdila and A. lakhlef
- [16] thèse de doctorat par Hugues CAZIN d'HONINCTHUN Sujet : des propriétés de transport dans les nanotubes de carbones au transistor : étude par simulation Monte Carlo. Soutenue le 10 mars 2008.université de paris sud.
- [17] thèse de doctorat par Philip WAGNER, sujet : Modélisation du graphène avec les techniques *ab initio* (*Ab initio* modelling of graphene) :2013