

## Caractérisation du phosphore noir pour des applications optoélectroniques hyperfréquences

Anne Penillard

#### ▶ To cite this version:

Anne Penillard. Caractérisation du phosphore noir pour des applications optoélectroniques hyper-fréquences. Physique [physics]. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT: 2018SORUS019. tel-02136799

### HAL Id: tel-02136799 https://theses.hal.science/tel-02136799

Submitted on 22 May 2019  $\,$ 

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.







## Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

École Doctorale 130 : Informatique, Télécommunication & Électronique de Paris Réalisée au Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux présentée par Anne Penillard pour obtenir le grade de Docteur de L'Université Pierre et Marie Curie

ayant pour titre

# "Caractérisation du phosphore noir pour des applications optoélectroniques hyperfréquences"

Soutenue le 09 mars 2018

devant le jury composé de

Rapporteur	M. Jean-Pierre Vilcot	IEMN, Lille
Rapporteur	M. Gilles Lérondel	UTT, Troyes
Examinateur	M. Jérôme Tignon	LPA, Paris
Examinateur	M. Pierre Legagneux	Thalès TRT, Palaiseau
Directeur de thèse	M. Emmanuel Géron	LPEM, Paris
Examinateur	Mme. Sandrine Ithurria-Lhuillier	LPEM, Paris







# Résumé

Les dispositifs à base de silicium, industrialisés aujourd'hui pour les systèmes électroniques, atteignent leurs limites en termes de miniaturisation et de performances. C'est la fin de la loi de Moore. La course à l'innovation et à la miniaturisation vise aujourd'hui à dépasser cette limite en intégrant de nouveaux matériaux dans les dispositifs, en couplant d'autres phénomènes physiques de l'optique à l'électronique haute fréquence. Ainsi, le travail conduit pendant cette thèse porte sur la caractérisation du phosphore noir pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique hyperfréquence avec une application spécifique aux interrupteurs microondes pilotés optiquement à 1,55 µm. La caractérisation du phosphore noir (bP) pour cette application passe par le développement de techniques de fabrication de couches bidimensionnelles de phosphore noir et de techniques de fabrication de dispositifs de caractérisation, et également par la détermination de l'influence des matériaux annexes utilisés sur les propriétés de la couche.

Le développement technologique a été couplé à une étude optique pour connaitre la réponse du bP à une excitation laser à 1,55  $\mu$ m. La détermination de paramètres intrinsèques spécifiques du matériau tels que le temps de vie des photoporteurs, la résistivité, la mobilité et la permittivité a été conduite par l'intermédiaire d'expériences de caractérisation dans le domaine optique, radiofréquence et électronique (DC).

Les résultats obtenus confirment l'intérêt du bP pour ce genre d'application et ont permis l'intégration du matériau dans le dispositif hyperfréquence visé, l'interrupteur microonde piloté optiquement à 1,55 µm. Les résultats obtenus lors de tests préliminaires présentés dans ce mémoire sont très encourageants et ouvrent la voie à de nombreuses applications ultrarapides à hautes fréquences.

**Mots-clés** : phosphore noir, phosphorène, exfoliation, matériau bidimensionnel, guides d'onde coplanaires, interrupteur microonde, radiofréquence, caractérisation optique, caractérisation DC.

# Abstract

The research project conducted focuses on the optoelectronic and high frequency characterization of black phosphorus. The context of this project is the trend of downscaling and multi-physical coupling seen today in industrial electronics. The characterization carried out is directed for a specific application : the realisation of microwave photoswitch controlled by a laser optical excitation at 1.55  $\mu$ m.

For this purpose, during this PhD a production process of thin and large bi-dimensional layers of black phosphorus has been performed, along with the fabrication of characterization devices, and a discussion to determine suitable appendices for substrate, capping layer and metallization.

The technological development is coupled with optical, electronic (DC) and radiofrequency characterizations of the bi-dimensional layers for the determination of inherent black phosphorus properties like the photogenerated carrier lifetime, the material permittivity, the resistivity and the mobility of the carriers. Those parameters are essential to understanding design and simulate high frequency optoelectronic devices on black phosphorus such as the microwave photoswitch controlled at  $1.55 \,\mu\text{m}$ .

The obtained results assert black phosphorus as a promising material for this kind of application. The first performances obtained with the use of bP as an active material for photoconductive switching are very encouraging and open the way for high frequency and high speed applications.

**Key words** : black phosphorus, 2D material, exfoliation, coplanar waveguide, microwave photoswitch, radiofrequency, optical caracterization, electrical caracterisation.

## Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au sein du groupe Instrumentation du Laboratoire de Physique et Étude des matériaux (LPEM), unité de recherche mixte de l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la ville de Paris, et de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC).

Je souhaite en premier lieu remercier vivement Emmanuel Géron, mon directeur de thèse, pour ses précieux conseils mais aussi pour son soutien et sa grande disponibilité tout au long de la thèse. Je souhaite également remercier Stéphane Holé, responsable de groupe Instrumentation, pour sa disponibilité et son accompagnement scientifique. Je remercie aussi Charlotte Tripon-Canseliet sans qui cette thèse n'aurait pas eu lieu.

Je voudrais aussi exprimer mes sincères remerciements à Ivan Maksimovic du LPEM pour le temps investi dans certaines expériences conduites dans le cadre de ce projet, et Michael Rosticher et José Palomo du Laboratoire Pierre Aigrain pour leur disponibilité en salle blanche et le temps qu'ils ont pu m'accorder.

Au terme de ce parcours je souhaite remercier chaleureusement messieurs Jean-Pierre Vilcot, directeur de recherches de l'IEMN, et Gilles Lérondel, professeur des universités à l'UTT, d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse. Je souhaite aussi remercier monsieur Pierre Legagneux d'avoir accepté d'examiner mon travail. Je remercie aussi Sandrine Ithurria-Lhuillier pour sa présence en tant que membre du jury lors de la soutenance. J'adresse de très vifs remerciement à monsieur Jérôme Tignon, examinateur, pour ses précieux conseils tout au long de mon parcours académique, et pour sa présence lors de mon comité de suivi de thèse à mi-parcours.

Je tiens à remercier le personnel du LPEM pour leur bonne humeur quotidienne et leur accueil lors de mon arrivée dans ce laboratoire, et aussi pour l'aide scientifique qu'ils ont pu m'apporter. Un grand merci à Ricardo Lobo, directeur du laboratoire, à Christine Boué, Thierry Ditchi, Jérôme Lucas, Céline Corbrion-Filloy, Yacine Oussar, Lionel Aiguy et Laurent Billot. Je souhaite ensuite remercier les thésards et anciens thésards du groupe Instrumentation, pour avoir rendu mon expérience au sein du LPEM aussi agréable : Nathalie Morette, Louiza Hamidouche, Ibrahim Mohsen, Julien Haffner, Maria Melan, Binqin Mei, Sofia De Sousa Coutinho, Lorenzo Beccacce et Raphaël Guffond. Je tiens également à remercier Hela Daassi, ancienne post-doctorante du LPEM, pour sa bienveillance, sa gentillesse et ses précieux conseils.

Enfin, je souhaite remercier mes parents, ma famille et mes amis, pour leur soutien infaillible tout au long de cette thèse, leurs encouragements et leur patience. Je souhaite tout particulièrement remercier mon père pour le temps consacré à la relecture de ce mémoire et les conseils prodigués.

# Table des matières

1	État de l'art			19	
	1.1	Interru	pteurs rad	iofréquences	19
		1.1.1	Transisto	ors électroniques radiofréquences	19
		1.1.2	Interrupt	eurs optoélectroniques radiofréquences	24
			1.1.2.1	Vers un pilotage optique en utilisant la photoconductivité .	24
			1.1.2.2	Interrupteurs réalisés et performances obtenues	29
			1.1.2.3	Limitations actuelles et solutions possibles	33
	1.2	Matéri	aux bidim	ensionnels (2D)	33
		1.2.1	Le graph	ène	34
		1.2.2	Les semi	conducteurs	35
			1.2.2.1	Matériaux élémentaires et leurs hétérostructures	35
			1.2.2.2	TMDs (Transition Metal Dichalcogenides)	38
			1.2.2.3	Phosphore noir	39
2	Réal	lisation	de dispos	itifs basés sur phosphore noir	43
	2.1	Du pho	osphore au	ix couches 2D de phosphore noir	43
	2.1	2 1 1	Cánánati	$a_{1}$ and $a_{2}$ and $a_{2}$ and $a_{2}$	13
		2.1.1	Generati	on du phosphore holf $3D$	43
		2.1.2	Techniqu	nes usuelles de fabrication de couches minces	44
			2.1.2.1	Exfoliation mécanique	44
			2.1.2.2	L'exfoliation en phase liquide	46

			2.1.2.3	L'épitaxie	46
		2.1.3	L'exfolia	tion du phosphore noir avec de l'or	47
	2.2	Choix	du suppor	t et de la méthode de conservation	53
		2.2.1	Influence	e du substrat	53
		2.2.2	Nécessité	é d'isoler le bP de l'air et influence de l'encapsulation	59
	2.3	Réalis	ation des d	lispositifs en salle blanche	62
		2.3.1	Préparati	on des couches de bP	62
			2.3.1.1	Préparation du substrat	62
			2.3.1.2	Encapsulation du bP	63
			2.3.1.3	Sélection et mise en forme des couches de bP	65
		2.3.2	Fabricati	on des dispositifs de caractérisation électronique	67
			2.3.2.1	Étapes de fabrication	67
			2.3.2.2	Choix des métaux	69
3	Cara	actérisa	tion optiq	ue et propriétés structurelles	73
	3.1	Détern	nination de	e l'épaisseur de la couche	73
	3.1	Détern 3.1.1	nination de Étude du	e l'épaisseur de la couche	73 73
	3.1	Déterm 3.1.1 3.1.2	nination de Étude du Spectrose	e l'épaisseur de la couche $\ldots$	73 73 76
	3.1	Déterm 3.1.1 3.1.2 3.1.3	nination de Étude du Spectrose Étude de	e l'épaisseur de la couche $\ldots$	73 73 76 79
	<ul><li>3.1</li><li>3.2</li></ul>	Déterm 3.1.1 3.1.2 3.1.3 Anisot	nination de Étude du Spectrose Étude de ropie des c	e l'épaisseur de la couche $\dots \dots \dots$	<ul> <li>73</li> <li>73</li> <li>76</li> <li>79</li> <li>86</li> </ul>
	3.1	Déterm 3.1.1 3.1.2 3.1.3 Anisot 3.2.1	nination de Étude du Spectrose Étude de ropie des c	e l'épaisseur de la couche $\ldots$	<ul> <li>73</li> <li>73</li> <li>76</li> <li>79</li> <li>86</li> <li>86</li> </ul>
	3.1	Déterm 3.1.1 3.1.2 3.1.3 Anisot 3.2.1 3.2.2	nination de Étude du Spectrose Étude de ropie des c Spectrose Mesures	e l'épaisseur de la couche $\dots \dots \dots$	<ul> <li>73</li> <li>73</li> <li>76</li> <li>79</li> <li>86</li> <li>86</li> <li>89</li> </ul>
	3.1	Déterm 3.1.1 3.1.2 3.1.3 Anisot 3.2.1 3.2.2 3.2.3	nination de Étude du Spectrose Étude de ropie des o Spectrose Mesures Réflectiv	e l'épaisseur de la couche $\dots \dots \dots$ contraste optique d'image de la couche $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$ copie Raman, étude du phonon $A_g^1 \dots \dots$	<ul> <li>73</li> <li>73</li> <li>76</li> <li>79</li> <li>86</li> <li>86</li> <li>89</li> <li>91</li> </ul>
	3.1	Déterm 3.1.1 3.1.2 3.1.3 Anisot 3.2.1 3.2.2 3.2.3	nination de Étude du Spectrose Étude de ropie des o Spectrose Mesures Réflectiv 3.2.3.1	e l'épaisseur de la couche $\dots \dots \dots$	<ul> <li>73</li> <li>73</li> <li>76</li> <li>79</li> <li>86</li> <li>86</li> <li>89</li> <li>91</li> <li>93</li> </ul>
	3.1	Déterm 3.1.1 3.1.2 3.1.3 Anisot 3.2.1 3.2.2 3.2.3	nination de Étude du Spectrose Étude de ropie des o Spectrose Mesures Réflectiv 3.2.3.1 3.2.3.2	e l'épaisseur de la couche $\dots \dots \dots$	<ul> <li>73</li> <li>73</li> <li>76</li> <li>79</li> <li>86</li> <li>86</li> <li>89</li> <li>91</li> <li>93</li> <li>96</li> </ul>

4	Le p	hospho	re noir en	optoélectronique hyperfréquence	105
	4.1	Temps	de vie des	photoporteurs	105
	4.2	Permit	tivité		106
		4.2.1	État de l'	art	106
		4.2.2	Mesures	de réflectivité pour la permittivité relative	107
			4.2.2.1	Principe	107
			4.2.2.2	Résultats obtenus	108
		4.2.3	Lignes d	e transmission à haute fréquence	109
			4.2.3.1	Propagation le long de la ligne de transmission	109
			4.2.3.2	Transformé conforme de la permittivité effective	111
			4.2.3.3	Réduction de la ligne	113
		4.2.4	Résultats	obtenus à haute fréquence	116
			4.2.4.1	Simulation de la réduction de la ligne	116
			4.2.4.2	Réduction des lignes fabriquées	118
			4.2.4.3	Résultats obtenus	122
	4.3	Proprie	été de tran	sport dans le bP et techniques de mesures	126
		4.3.1	État de l'	art	126
		4.3.2	Mesures	RF de la résistivité	127
		4.3.3	Mesures	DC de la résistivité et de la mobilité	128
			4.3.3.1	Principe	128
			4.3.3.2	Résultats obtenus	133
		4.3.4	Mesures	DC de la densité de porteurs	144
			4.3.4.1	Principe	144
			4.3.4.2	Résultats obtenus	144
	4.4	Synthè	ese		145

5	Inte	rrupteu	rs micro-ondes contro	ôlés optiquement	147
	5.1	Princip	e général		. 147
	5.2	Cahier	des charges à respecte	r	. 151
		5.2.1	Choix de la couche de	e bP et orientation	. 151
		5.2.2	Choix des matériaux	annexes	. 152
	5.3	Fabric	tion des interrupteurs		. 153
	5.4	Résult	ts obtenus		. 157
		5.4.1	Interrupteurs étalons		. 157
			5.4.1.1 Validité de	la simulation	. 157
			5.4.1.2 Dimension	s des interrupteurs	. 161
			5.4.1.3 Capacitanc	e et taille de la discontinuité	. 162
		5.4.2	Interrupteur à électro	des symétriques	. 165
		5.4.3	Interrupteur à électro	des asymétriques	. 171
		5.4.4	Exploration de l'aniso	otropie	. 174
	5.5	Discus	sion		. 176

# Liste des symboles

#### Acronymes

AFM	Microscope à force atomique	
ALD	Atomic Layer Deposition	
BC	Bande de conduction	
bP	Phosphore noir	
BV	Bande de valence	
DFT	Density Functionnal Theory	
DUT	Device Under Test	
FET	Transistor à effet de champ	
HMET	High Electron Mobility Transistor	
IL	Pertes d'insertion	
IR	Infrarouge	
MEB	Microscope électonique à balayage	
MOSFET	Métal-Oxyde-Semiconducteur Transistor à effet de champ	
PD	Retard de phase	
SC	Semi-conducteur	
SRH	Schokley-Read-Hall	
TLM	Transmission Line Measurement	
TMD	Transition Metal Dichalcogenide	

TPAAbsorption à deux photons

Notations

α	Coefficient d'absorption	$\mathrm{cm}^{-1}$
$\mu_e$	Mobilité des électrons	${ m cm}^2{ m V}^{-1}{ m s}^{-1}$
$\mu_{fe}$	Mobilité à effet de champ	${ m cm}^2{ m V}^{-1}{ m s}^{-1}$
$\mu_p$	Mobilité des trous	${ m cm}^2{ m V}^{-1}{ m s}^{-1}$
ω	Fréquence angulaire	$rad s^{-1}$
ρ	Résistivité	$\Omega \mathrm{cm}$
σ	Conductivité	$\mathrm{S}\mathrm{m}^{-1}$
$\sigma_{ph}$	Photoconductivité	$\mathrm{S}\mathrm{m}^{-1}$
au	Temps de vie des photoporteurs	S
ε	Permittivité	$\mathrm{F}\mathrm{m}^{-1}$
$\varepsilon_0$	Permittivité du vide	$\mathrm{F}\mathrm{m}^{-1}$
$\varepsilon_{reff}$	Permittivité relative effective	
$\varepsilon_r$	Permittivité relative	
$C_g$	Capacité entre deux électrodes	F
$E_c$	Énergie de la bande de conduction	eV
$E_g$	Énergie de la bande interdite	eV
$E_v$	Énergie de la bande de valence	eV
$f_c$	Fréquence de coupure	Hz
$G_g$	Photoconductance	S
$I_D$	Courant sur le drain	А
n	Densité de porteurs	$\mathrm{cm}^{-3}$
R	Résistance	Ω
$R_C$	Résistance de contact	Ω

$R_g$	Photorésistance	$\Omega$
$R_S$	Résistance surfacique	$\Omega/\Box$
$V_{DS}$	Tension entre la source et le drain	V
$V_D$	Tension sur le drain	V
$V_{GS}$	Tension entre la grille et le substrat	V
$V_g$	Tension sur la grille	V
$V_S$	Tension sur la source	V
$V_{TH}$	Tension seuil	V

## **Introduction générale**

En 1965, Gordon Moore, co-fondateur d'Intel et ingénieur chez Fairchild Semiconductor prédit que le nombre des transistors en silicium doublerait tous les deux ans sur une même puce et cela pour un coût invariable [1]. Plus de 50 ans après, cette prédiction devenue la *loi* de Moore s'applique toujours sur des systèmes microélectroniques toujours plus complexes et performants. Une conséquence directe de cette loi est l'essor technologique phénoménal observé notamment dans les ordinateurs, les smartphones et les télécommunications. Aujourd'hui, la *loi de Moore* se heurte à des barrières physiques dont la plus notable est l'épaisseur de l'oxyde de silicium, isolant utilisé dans la plupart des composants (industrialisés). En effet, plus celle-ci diminue, plus les caractéristiques diélectriques de l'oxyde changent et son comportement est alors régi par une physique beaucoup plus complexe, relevant de plusieurs disciplines. Par exemple, pour une épaisseur d'oxyde de grille en dessous de 1,2 nm, le courant de fuite du transistor devient trop grand devant ses performances, le rendant inefficace. À cette limite physique s'ajoute une limite temporelle : la durée des signaux électriques transitoires dans les processeurs basés sur une technologie silicium limite les cadences et donc la vitesse de calcul [2]. Afin de dépasser les limites de la loi de Moore, la course à l'innovation et à la miniaturisation vise le More than Moore. Cela se traduit par une mutation des circuits traditionnels à basse fréquence vers trois grands axes [3, 4] :

- L'optimisation de la bande passante vers les hautes fréquences, de 50 MHz à 300 GHz, afin d'augmenter le débit de données;
- L'amélioration des architectures des composants microélectroniques permettant le couplage d'autres phénomènes physiques comme l'optique afin de diminuer les pertes électriques et l'atténuation des signaux;
- Le remplacement du silicium par des matériaux plus performants et plus adéquats pour réduire encore la taille des composants et diminuer les coûts.

Ainsi, parmi les dispositifs à haute fréquence les plus étudiés aujourd'hui et possédant des débits importants, se trouvent les guides d'ondes coplanaires pour la propagation des ondes gigahertz, les commutateurs radiofréquences (MEMS-RF), et encore plus haut dans le spectre, les antennes émettrices et réceptrices térahertz [5, 6, 7]. Une solution tangible et très étudiée afin d'améliorer les performances des circuits est de doter ces types de dispositifs d'un contrôle optique par laser qui permettrait de simplifier fortement l'architecture des circuits pour l'accomplissement d'une tâche, de créer des commandes de commutation plus rapides, des échantillonnages extrêmement précis, et d'induire une meilleure stabilité temporelle [8, 9, 10]. Le contrôle optique par laser ouvre la porte au pilotage ultra-rapide des composants avec l'utilisation de lasers pulsés avec des durées de pulsation descendant jusqu'à la dizaine de femtosecondes [11, 12]. Le laser le plus utilisé aujourd'hui dans les télécommunications suite à l'essor du réseau de fibres optiques présente une longueur d'onde de 1,55 µm. Il est donc primordial d'étudier les couplages optiques avec l'électronique à haute fréquence à cette longueur d'onde afin d'exploiter les systèmes optiques déjà existants.

L'amélioration des systèmes optoélectroniques et leurs utilisations avec un contrôle optique à 1,55 µm à hautes fréquences nécessitent le remplacement du silicium actuellement utilisé. En effet, l'interaction entre un laser et le matériau d'un composant dépend de la longueur d'onde du laser et de la réponse du matériau à cette longueur d'onde. Sans prendre en compte le caractère indirect de sa bande d'énergie interdite, le silicium peut être utilisé pour des longueurs d'ondes variant entre 0,4  $\mu$ m et 1,1  $\mu$ m, et est de ce fait peu efficace à 1,55  $\mu$ m. Cette limite physique montre la nécessité de substituer le silicium par des matériaux plus adaptés, avec une réponse optique optimale pour la longueur d'onde de 1,55 µm. Un matériau largement étudié et aujourd'hui utilisé comme alternative au silicium pour la création de composant à haute fréquence est l'Arséniure de Gallium (AsGa), matériau III-V. L'AsGa possède des caractéristiques électroniques permettant de créer des dispositifs à hautes fréquences tels que les transistors [13], et un couplage optique fort, bien que limité en longueur d'onde avec une absorption maximale à 0,8 µm. Cependant, le coût élevé de l'AsGa et sa nature optique et électronique très rigide laissent peu de marges de manœuvre lors de la conception des composants. Un autre matériau très étudié est le graphène, découvert en 2004 par A. Geim et K. Novoselov [14, 15, 16]. L'étude de ses propriétés électriques et mécaniques extraordinaires en termes de conduction, de rapidité électrique et de stabilité à l'échelle nanométrique, a suscité un grand intérêt de la part de la communauté scientifique et a été un premier pas significatif pour dépasser les limites des technologies à base de silicium et d'AsGa. Le graphène peut permettre la création de composants plus performants, traitant l'information bien plus rapidement et fonctionnant avec des signaux hyperfréquences. Cependant le graphène possède une importante limitation technologique du fait de sa nature semi-métallique : la commutation par pilotage optique devient impossible. Une solution existe afin de structurer le graphène en nanotubes de carbone pour générer un couplage optique [17], mais elle n'est pas mature et semble dégrader fortement ses propriétés. La communauté scientifique s'est de ce fait orientée en parallèle vers l'étude de feuillets bidimensionnels (2D) d'autres matériaux de type semiconducteurs, de la monocouche à quelques couches atomiques d'épaisseur. Le plus marquant est le phosphore noir (black Phosphorus bP), ou phosphorène, allotrope du phosphore, dont les paramètres intrinsèques répondent aux problématiques évoquées précédemment : l'utilisation d'une bande passante à haute fréquence, un fort couplage optique à 1,55 µm tout en conservant des performances satisfaisantes dans le domaine de l'électronique. Plus particulièrement, le bP se distingue des autres matériaux 2D par ses propriétés optoélectroniques permettant un pilotage optique important dans une très large gamme de longueur d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, ce qui n'a jamais été observé avec un matériau 2D auparavant. Le phosphore noir est aujourd'hui présenté comme le nouveau matériau miracle de la micro-électronique et présente un fort potentiel pour l'optoélectronique du futur. Cependant, ses propriétés sont peu étudiées et il reste essentiel de caractériser ce matériau afin de développer les dispositifs les plus performants possible. Cette caractérisation est l'objet de cette thèse.

Le premier chapitre de ce mémoire porte sur l'état de l'art des dispositifs de commutation à hautes fréquences électriques et optiques, avec un accent sur les interrupteurs pilotés optiquement et sur la physique qui les régit. Ce chapitre répertorie les performances obtenues en termes de rapidité de commutation, de bande passante, et de gain. Cela permet de définir un point de comparaison pour les résultats obtenus lors de la création d'interrupteurs pilotés optiquement sur phosphore noir. Cet état de l'art s'accompagne d'un descriptif sur les matériaux 2D utilisables et utilisés pour des applications optoélectroniques, avec leur propriétés et leurs domaines d'utilisation. Le phosphore noir et certaines de ses propriétés déjà étudiées sont particulièrement détaillés.

Le deuxième chapitre traite des méthodes de fabrication connues de feuillets 2D à partir du matériau 3D, et de la réalisation technologique de dispositifs sur phosphore noir en salle blanche. Cela passe par l'amélioration de la méthode d'obtention et de mise en forme de couche 2D de bP, mais aussi par le choix souvent crucial du support du bP, des méthodes de fabrication, des appareils utilisés et des métaux choisis. Ce chapitre traite aussi de la sensibilité du phosphore noir à l'air et des méthodes pour contrer sa dégradation.

Le troisième chapitre se concentre sur la caractérisation du bP pour des applications en optoélectronique. Ainsi, il détaille la caractérisation optique du matériau, ainsi que les propriétés structurelles, d'absorption, et de photoconductivité déduites de diverses expérimentations.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation électrique et hyperfréquence du bP à travers diverses expériences menées en régime de courant continu (DC) et de radio-fréquence (RF). Ce chapitre fait ressortir l'importance de plusieurs paramètres clés du bP pour la fabrication de composants hyperfréquences.

Le cinquième chapitre détaille les résultats expérimentaux obtenus lors de la fabrication d'interrupteurs micro-ondes contrôlés optiquement à 1,55 µm, sur bP.

## Chapitre 1

# État de l'art

#### 1.1 Interrupteurs radiofréquences

#### 1.1.1 Transistors électroniques radiofréquences

Un transistor à effet de champ (FET) est composé d'un substrat, d'une grille, d'un canal connectant source et drain, et d'une barrière séparant le canal de la grille. Cette barrière est appelée oxyde de grille, et dans les composants actuels, elle est souvent composée d'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>). Une différence de potentiel appliquée entre le substrat souvent connecté à la source, et la grille permet de contrôler la conductivité du canal, et donc le courant récupéré sur le drain. Ainsi le transistor simule un interrupteur : celui-ci est dans un état passant (ON) lorsque la tension appliquée entre la grille et le substrat permet de récupérer un courant maximal sur le drain, et qu'il atteint la saturation. Ce courant  $I_D$ , selon le modèle du FET en petits signaux (*small-signal model*) couramment utilisé, dépend non seulement de la tension appliquée mais aussi de la largeur du canal W et de sa longueur L, de la mobilité des porteurs dans le canal  $\mu$  (ici des électrons), de la capacitance de l'oxyde de grille et donc de son épaisseur  $d_{ox}$  ainsi que sa permittivité relative  $\varepsilon_r$  avec

$$I_D = \frac{1}{2}\mu C_{ox} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_{TH})^2$$
(1.1)

$$C_{ox} = \frac{\varepsilon_r \times LW}{d_{ox}} \tag{1.2}$$

Ce modèle en petits signaux se base sur l'étude du transistor dans des zones réduites de son domaine de fonctionnement où le signal est linéaire.

Le transistor est dans un état bloqué (OFF) lorsqu'aucune différence de potentiel n'est appliquée entre la grille et la source (voir Figure 1.1), et que peu voire pas de courant peut traverser le canal. Le courant traversant le canal dans l'état OFF peut être assimilé à des fuites et dépend de la résistivité du matériau. Plus le canal est court et les électrons rapides, plus les commutations du transistor entre un état ON et un état OFF peuvent être rapides, tout en restant limitées par la vitesse de commutation de la tension appliquée sur la grille.



FIGURE 1.1 – (a) Schéma en coupe d'un transistor métal-oxide-semiconducteur (MOSFET) classique en silicium de canal de longueur L. Le courant récupéré sur l'électrode drain dépend de la tension imposée sur la grille. Si celle-ci dépasse une valeur seuil, le canal devient conducteur de type n et le transistor permet la traversée d'un courant plus important. La longueur du canal est définie par la longueur de l'électrode de grille. L'interrupteur est contrôlé par la tension appliquée sur la grille. (b) Graphique de l'évolution du courant mesuré sur le drain du transistor, pour une tension entre la grille et la source variable. Sous la tension de grille seuil  $V_{TH}$ , le canal ne conduit pas de courant. Lorsque la tension seuil est atteinte, le canal devient conducteur (dans cet exemple, la conductivité est de type n). L'état passant ON est atteint lorsque la tension appliquée à la grille atteint sa valeur d'alimentation maximale ( $V_{GS} = V_{DD}$ ). La transconductance du dispositifs  $g_{mt}$  est définie par la pente de la courbe, c'est-à-dire le rapport du changement en courant obtenu sur le drain lorsqu'un changement en tension dans la grille est appliqué [18].

Les figures de mérite les plus utilisées pour les transistors à hautes fréquences sont la valeur de la fréquence de coupure, indiquant jusqu'à quelle fréquence le transistor fournit une amplification de courant dans l'état ON par rapport à l'état OFF, et le gain ON/OFF, indiquant

l'amplification de transmission du signal en décibel (dB) entre l'état ON et l'état OFF [19]. L'équivalent électrique du transistor à effet de champ représenté Figure 1.2 permet de déterminer la fréquence de coupure à l'aide de la transconductance intrinsèque  $g_m$ , définie sur la Figure 1.1 :

$$f_t = \frac{g_m}{2\pi (C_{GS} + C_{GD})}$$
(1.3)



FIGURE 1.2 – Tiré de la référence [18]. Équivalent électrique d'un FET micro-onde dans le modèle en petits signaux (*small-signal model*). Le FET intrinsèque est caractérisé par une transconductance  $g_m$ , des capacitances dues au drain et à la source  $C_{GD}$  et  $C_{GS}$  et une résistance drain-source  $r_{DS}$  qui diminue lors de l'application d'une tension  $V_{GS}$ . Des résistances dues à la source  $R_S$  et au drain  $R_D$  peuvent perturber le signal.

Le graphique de la Figure 1.3 montre les résultats obtenus en terme de fréquence de coupure pour différents transistors avec des longueurs de grille, et donc de canal, différentes. Les transistors à base de graphène présentent des caractéristiques assez prometteuses du fait de la très grande mobilité  $\mu_e$  des électrons dans le graphène, mais leurs capacités de commutation restent assez mauvaises à cause de la nature semi-métallique du graphène : en raison de sa faible résistivité électrique, l'état OFF laisse passer beaucoup de signal. Ainsi un transistor radiofréquence en graphène est plus souvent utilisé comme amplificateur de petits signaux radiofréquences que comme interrupteur. Les transistors à base d'arséniure de gallium (AsGa) et de phosphure d'indium (InP) restent de bons candidats pour la commutation du fait de leur bonne résistivité en état OFF (le signal ne passe pas), cependant le gain obtenu ne dépasse pas la vingtaine de décibels (voir table 1.1).



FIGURE 1.3 – Tiré de la référence [18]. Fréquences de coupure de différents transistors en fonction de la longueur de la grille. Les points sont des résultats expérimentaux, et les lignes des indications de tendance pour trois types de FET : le FET A (HEMT ou *High-electron-mobilty transistor* en InP et mHEMT en AsGa), le FET B (MOSFET en Si) [20], et le FET C (pHEMT en AsGa) [21]. Les triangles noirs indiquent les résultats expérimentaux obtenus pour des transistors en nanotubes de carbone (CNT) [22] et les étoiles rouges ceux obtenus pour les transistors métal-oxyde-semiconducteur (MOSFET) en graphène.

Type de transistor	CMOS	MESFET	HEMT
Semiconducteur utilisé	Si	AsGa	AsGa
Fréquence (GHz)	4	10	12
Gain typique en dB	10-20	5-20	10-20
Bruit typique en dB	1	1	0,5

TABLE 1.1 – Performances obtenues pour des transistors micro-ondes classiques à une fréquence donnée. Données tirées de la référence [19]. Le bruit typique correspond à la variation de signal transmis à l'état OFF.

Les transistors peuvent être utilisés de nombreuses façons différentes dans le domaines des micro-ondes : comme amplificateurs de petits signaux, comme interrupteurs, mais aussi comme

oscillateurs pour convertir des signaux continus (DC) en signaux sinusoïdaux, comme mélangeurs pour convertir deux signaux incidents de fréquences différentes en un signal d'une troisième fréquence, etc [19]. Plus le canal est court, c'est-à-dire plus la longueur de la grille L est petite, plus la résistance du canal est faible avec  $R \propto \frac{L}{W\mu C_{ox}(V_{GS}-V_{TH})}$  [23]. La réduction du canal induit aussi une augmentation de la fréquence de coupure du dispositif puisque celle-ci est proportionnelle à la transconductance, donc à la variation de courant sur le drain pour une tension appliquée, et donc inversement proportionnelle à la longueur du canal. Ce phénomène a été observé expérimentalement pour plusieurs transistors avec des longueurs de grille différentes et les résultats sont présentés sur le graphique de la Figure 1.3. La réduction de cette longueur permet aussi d'augmenter la vitesse d'opération du FET en réduisant sa capacitance.

Néanmoins lorsqu'on diminue la longueur de la grille jusqu'à un certain point, des effets dits de canal court (short-channel effects) apparaîssent [18, 24], pouvant annuler voir dépasser les bienfaits de la réduction du canal. Parmi ces effets, on peut citer l'effet de Drain-induced Barrier Lowering (DIBL) où la réduction de la longueur de la grille, donc de la longueur du canal p, entraine une diminution de la barrière de potentiel à franchir pour les électrons lorsque le transistor est dans l'état OFF. Dès lors, une forte tension sur le drain peut suffire à activer l'état ON du transistor, provoquant un fort courant de fuite et diminuant le gain. La réduction de la longueur du canal entraine une augmentation du champ électrique entre la source et le drain  $V_{DS}$ , une diminution de la taille de l'oxyde afin de conserver une capacitance constante, ce qui peut augmenter les fuites dans l'oxyde par effet tunnel. La réduction de la taille de l'oxyde renforce également le champ électrique généré par la grille. Ce renforcement de  $V_{GS}$  perpendiculairement à  $V_{DS}$  dévie les électrons de leur trajectoire longitudinale dans le canal et augmente leur diffusion en surface, diminuant ainsi leur mobilité  $\mu$ . Une réduction de la mobilité diminue le courant total récupéré sur le drain. L'augmentation du champ longitudinal V<sub>DS</sub> augmente aussi la rapidité des électrons leur permettant de gagner assez d'énergie pour ioniser les atomes de silicium, libérer des électrons liés qui peuvent migrer jusqu'à l'oxyde de grille, et des trous contribuant au courant dans le substrat et augmentant les fuites.

Dès lors, il est important de trouver une architecture permettant un bon compromis entre les effets positifs et négatifs induits par la diminution du canal et la diminution de l'épaisseur de l'oxyde. Une piste explorée est l'introduction d'oxyde *high-k* où la permittivité relative est bien plus grande que celle du SiO<sub>2</sub> couramment employé ( $\varepsilon_r = 3, 9$ ). Une plus grande permittivité, permet de conserver une grande capacitance sans diminuer l'épaisseur de l'oxyde de

grille. Néanmoins il a été observé dans les diélectriques, que lorsque la permittivité relative augmente, la hauteur de la bande d'énergie interdite du matériau définissant son caractère isolant, diminue (Figure 1.4). Plus celle ci est petite, plus les fuites augmentent. Cette nouvelle limitation réduit la possibilité d'utilisation des diélectriques *high-k*.



FIGURE 1.4 – Tiré de la référence [25]. Graphique de l'énergie de la bande interdite de matériaux diélectriques en fonction de leur permittivité relative.

#### **1.1.2** Interrupteurs optoélectroniques radiofréquences

L'introduction d'un pilotage optique par laser à la place de la grille de l'interrupteur électrique permettrait de se débarrasser des limites imposées par la grille que se soit en terme de résistance, d'épaisseur, ou de rapidité de commutation, en supprimant l'oxyde de grille. Un interrupteur radiofréquence piloté optiquement, lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse spécifique, permet de contrôler l'amplitude d'un signal micro-onde le traversant (comme un interrupteur électrique) et de changer la phase du signal le traversant. Ce phénomène est basé sur l'effet photo-conducteur où l'excitation lumineuse d'un matériau semiconducteur augmente sa conductivité.

#### 1.1.2.1 Vers un pilotage optique en utilisant la photoconductivité

Le comportement classique des semiconducteurs (SCs) est généralement représenté par le modèle de la théorie des bandes : Lorsqu'il sont libres de tout potentiel, les électrons ont des

niveaux d'énergie ${\cal E}$ 

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$
(1.4)

avec *p* la quantité de mouvement et *k* le vecteur d'onde. Pour un système comportant plusieurs atomes identiques mais très éloignés, le potentiel local qu'ils imposent sur les électrons ne modifie pas significativement la répartition énergétique. Dans un cristal, les distances interatomiques entre les atomes identiques sont faibles et un couplage apparaît entre les électrons et le potentiel cristallin périodique auquel ils sont soumis. Cette interaction entre les atomes donne ainsi naissance à des niveaux d'énergie autorisés et d'autres interdits. Ainsi, le spectre d'énergie des électrons dans un cristal est une alternance de bandes permises et interdites. À température nulle, la plus haute bande d'énergie occupée par les électrons est appelée la



FIGURE 1.5 – Schéma de la répartition énergétique des bandes d'énergie pour un métal, un semiconducteur et un isolant. Le niveau de Fermi décrit la répartition électronique des électrons et des trous dans un matériau. S'il se trouve au milieu de la bande d'énergie interdite, la concentration en électron et en trou du matériau est égale. Si ce niveau est plus haut (bas), les électrons (trous) sont majoritaires.

bande de valence, d'énergie maximale  $E_v$ , les électrons assurent les liaisons atomiques et ne sont pas libres de se déplacer. La bande d'énergie permise suivante, vide à température nulle, est appelée bande de conduction, d'énergie minimale  $E_c$ . Dans cette bande, les électrons permettent la conduction électronique. Lorsque la température augmente, l'énergie thermique apportée permet dans certains cas de délocaliser un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Cet électron participe ainsi à la conduction électronique en laissant une place libre dans la bande de valence, appelée un trou. Ce trou permet aux électrons localisés dans la bande de valence de se déplacer de proche en proche donnant naissance à un courant appelé courant de trous. La bande d'énergie interdite entre ces deux bandes est définie comme  $E_g = E_c - E_v$  et elle se mesure en électron-volt (eV). La taille de cette bande interdite, ou gap, définit la nature d'un matériau : isolant, semiconducteur ou conducteur (Figure 1.5). Dans un matériau isolant, elle est si grande qu'aucun électron de la bande de valence ne peut la franchir spontanément ( $E_g > 5 \text{ eV}$ ). Dans un conducteur, la bande de valence n'est pas complètement pleine ou recouvre partiellement la bande de conduction. Dans les deux cas les électrons peuvent facilement se déplacer. Dans un semiconducteur, la bande d'énergie interdite n'est pas très grande. Un semiconducteur au repos se comporte comme un isolant, mais un apport d'énergie sous forme d'une excitation lumineuse avec une énergie supérieure à celle de la bande interdire, permet d'arracher un électron de la bande de valence pour l'amener dans la bande de conduction : le semiconducteur devient conducteur.

La dispersion énergétique d'un semiconducteur, ou structure de bande, est représentée sous forme d'un diagramme d'énergie électronique en fonction du vecteur d'onde k. Ce diagramme, schématisé sur la Figure 1.6, permet de représenter spatialement les minimas et maximas des bandes de conductions et de valence, et ainsi de définir la nature de la bande interdite. Le vecteur d'onde est rattaché à la quantité de mouvement d'un électron tel que  $\vec{p} = m\vec{v} = \hbar\vec{k}$  avec v sa vitesse et m sa masse. Si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même vecteur d'onde (gap direct), la quantité de mouvement nécessaire à l'électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction est nulle et l'énergie requise est faible, de même quantité que la hauteur en énergie de la bande interdite. L'énergie apportée par un photon d'une excitation lumineuse peut être suffisante pour permettre cette transition. Si le gap est indirect, la transition nécessite un changement de vecteur d'onde et donc une énergie bien supérieure à celle apportée par le photon, rendant cette transition plus rare. En effet pour qu'un électron soit arraché de la bande de valence vers la bande de conduction, il faut qu'une troisième particule, le phonon, soit absorbé afin de conserver le moment d'inertie global.

Pour un gap direct, si l'énergie de l'excitation lumineuse incidente  $E_{ph}$  est supérieure à celle de la bande interdite  $E_g$ , un électron de la bande de valence peut s'exciter dans un niveau de la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. L'électron et le trou deviennent des porteurs libres de participer à la conduction. L'énergie du photon incident est définie par

$$E_{ph} = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \approx \frac{1,24\,(\text{eV})}{\lambda\,(\mu\text{m})} \tag{1.5}$$

avec h la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence du photon, c sa célérité et  $\lambda$  sa longueur d'onde.



Vecteur d'onde k

FIGURE 1.6 – Schéma représentatif de l'absorption et génération de porteurs libres dans un semiconducteur à gap direct et indirect. Pour le gap direct, un photon incident d'énergie supérieure à celle de la bande permet l'excitation d'un électron de la bande de valence (BV) à un état haut de la bande de conduction (BC). L'électron se thermalise vers l'état bas de la BC en cédant de l'énergie à la maille cristalline sous forme d'un phonon. Dans le cas du gap indirect, afin d'être arraché de la BV jusqu'à la BC, l'électron doit absorber l'énergie d'un phonon en plus de celle du photon.

L'électron se désexcite ensuite vers le minima de la bande de conduction en produisant un phonon (cela prend quelques picosecondes  $10^{-13}$  s), c'est le processus de thermalisation (Figure 1.6). De la même façon, le trou créé relaxe vers le haut de la bande de valence. La résistivité du matériau diminue, un signal peut être modulé en amplitude. Ce processus direct est majoritaire dans les semiconducteurs à bande interdite directe tel que l'arséniure de gallium (AsGa). La génération de porteurs libres peut aussi s'effectuer selon le processus

de Schokley-Read-Hall (SRH). La présence d'impuretés dans le cristal semiconducteur, de défauts cristallins ou de liaisons pendantes à sa surface, c'est-à-dire non reliées à un atome voisin, génère des pièges dans la bande interdite, créant un ou plusieurs paliers d'énergie  $(E_t)$ . Les électrons ont ainsi besoin d'un apport d'énergie moins important pour pouvoir s'arracher de la bande de valence vers un palier, puis du palier à la bande de conduction. Ce processus SRH est très présent dans les semiconducteurs à bande interdite indirecte tel que le silicium, mais se trouve aussi dans ceux avec une bande interdite directe. Il peut être accentué par le dopage du matériau.

Les électrons et trous photogénérés se recombinent au bout d'un certain temps, appelé le temps de vie. Au bout de ce temps de vie, les électrons libèrent de l'énergie en se désexcitant et retombent dans la bande de valence pour se recombiner avec des trous. Différents processus de recombinaison existe dans les semiconducteurs, et sont représentés Figure 1.7 :

- La recombinaison radiative, où la désexcitation de l'électron vers le trous de la bande de valence libère de l'énergie sous forme lumineuse. Le photon produit une énergie de l'ordre de  $E_g$ , il est faiblement absorbé et peut sortir du semiconducteur. Cette recombinaison est majoritaire dans les semiconducteurs à bande interdite directe et elle est très efficace et très rapide, de quelques nanosecondes, puisqu'elle ne fait intervenir que l'électron et le trou.
- La recombinaison de Schokley-Read-Hall (SRH), recombinaison non radiative, où l'électron se désexcite en passant par les paliers de la bande interdite. L'énergie est restituée sous forme d'émission d'un phonon, ou de vibration du réseau cristallin.
- La recombinaison de Auger, où l'électron, lorsqu'il se recombine avec un trou, cède son énergie à un autre électron de la bande de conduction, hissant celui-ci vers un état supérieur de la bande de conduction (Figure 1.7). Cet électron redescend rapidement vers le bas de la bande de conduction, par thermalisation.

Ainsi, lors du choix du matériau semiconducteur pour des applications photoconductrices, il est important d'étudier la nature de sa bande interdite (directe ou indirecte), sa hauteur afin d'utiliser l'excitation optique avec la longueur d'onde la plus adaptée, et le temps de vie des électrons photogénérés [26]. Le temps de vie des électrons est un critère crucial pour définir la rapidité de commutation des interrupteur radiofréquences pilotés optiquement : une excitation lumineuse pulsée très rapide, générant des électrons associés à un temps de vie très court de quelques picosecondes, permet à l'interrupteur d'alterner entre un état ON, où les électrons sont photogénérés et participe au courant, et un état OFF, où les électrons se sont recombinés, très rapidement. Cela permet des applications dans le domaine de l'échantillonnage rapide de signaux par exemple.



FIGURE 1.7 – Recombinaison de photoporteurs dans un semiconducteur suite à une excitation. La recombinaison radiative à lieu directement du minimum de la BC vers la BV, et l'énergie est restituée sous forme d'un photon dont l'énergie équivaut à celle de la bande interdite. La recombinaison de Schokley-Read-Hall (SRH) est assistée par des pièges présents dans le matériau qui génèrent un palier dans la bande interdite. Les porteurs libres peuvent se reconstituer au niveau du palier, où un électron peut se désexciter d'abord dans le palier, avant de se recombiner dans la BV. L'énergie est restituée par émission de phonons. Lors de la recombinaison Auger, l'électron se recombine avec un trou de la BV en cédant son énergie à un électron de la BC. Celui-ci monte alors dans un état supérieur de la BC, où il va rapidement se thermaliser en émettant un phonon, pour redescendre dans le bas de la BC.

#### 1.1.2.2 Interrupteurs réalisés et performances obtenues

Un interrupteur micro-onde piloté optiquement est constitué d'une ligne de transmission dessinée sur un matériau actif (le semiconducteur) et présentant une discontinuité en son centre, de quelques centaines de nm à quelques centaines de µm de long. La ligne peut être par exemple de type *microstrip* ou bien de type guide d'onde coplanaire. Le pilotage optique s'effectue au niveau de la discontinuité où un faisceau laser, continu ou pulsé selon les applications, et d'une longueur d'onde spécifique, vient stimuler le matériau actif, générant un gain électrique et permettant l'amplification de l'amplitude et le changement de la phase du signal micro-onde traversant la ligne. Le dispositif est schématisé Figure 1.8. Les schémas de la Figure 1.9 représentent les circuits équivalents simplifiés de l'état passant et bloquant d'un interrupteur de type guide d'onde coplanaire.



FIGURE 1.8 - (a) Schéma en coupe de la ligne centrale d'un interrupteur micro-onde piloté optiquement de type guide d'onde coplanaire, tracé sur un matériau actif. L'excitation optique s'effectue au niveau de la discontinuité centrale. (b) Schéma vu du dessus du même interrupteur.

Dans l'état bloquant OFF, sans illumination, le signal est interrompu par la discontinuité de la ligne, assimilable à une capacité en série  $C_g$  entre les deux électrodes. Le signal est interrompu à basse fréquence où la capacité se comporte comme un circuit ouvert, et laisse passer le signal à haute fréquence. Les capacités  $C_p$  en parallèle sont dues au couplage des électrodes au plan de masse du guide d'onde coplanaire. Dans l'état ON, pendant l'excitation lumineuse, la génération d'électrons libres sous forme de plasma au niveau de la discontinuité baisse localement la résistivité du matériau et augmente sa conductivité, permettant au signal de se propager. Cette baisse de résistivité est représentée par l'ajout d'une résistance  $R_g$  en parallèle. Cette photorésistance est associée à une photoconductance  $G_g = 1/R_g$ . À basse fréquence, le courant passe par la résistance, le signal est amplifié par rapport à l'état OFF, la phase change. Plus la fréquence augmente, plus le courant se partage entre la résistance et la capacité, diminuant l'amplitude d'amplification du signal, et plus la phase retourne vers sa valeur initiale. Les paramètres les plus importants d'un interrupteur micro-onde sont ainsi :

- Le temps de vie des photoporteurs générés par l'excitation lumineuse, qui définit la rapidité de récupération de l'interrupteur lors d'une utilisation avec un laser pulsé, et ainsi sa rapidité de commutation entre l'état ON et l'état OFF. Pour des applications telles que l'échantillonnage de signaux, ce paramètre définit la qualité du débit d'information obtenu;
- La valeur de la bande d'énergie interdite du matériau actif, qui définit la longueur

d'onde à laquelle l'interrupteur peut être piloté optiquement. Il faut

$$E_{ph}(eV) = \frac{1,24\,(eV)}{\lambda\,(\mu m)} > E_g(eV)$$
(1.6)

- Le gain, ou rapport ON/OFF. Ce rapport se mesure en décibel (dB) et est défini par le rapport du paramètre de transmission du signal dans l'état ON sur celui dans l'état OFF. Il s'agit du gain du signal par rapport à l'état bloquant. Ce paramètre dépend fortement de la résistivité intrinsèque du matériau, qui définit la qualité de coupure du signal dans l'état OFF;
- La fréquence de coupure de l'interrupteur, qui définit jusqu'à quelle fréquence l'illumination du dispositif génère une amplification du signal.

En 1984, le premier interrupteur micro-onde piloté optiquement a été créé par Auston et al. sur de l'arséniure de gallium (AsGa) [27, 7]. Plusieurs années après, Smith et al. [28] ont développé de nouveaux interrupteurs sur de l'AsGa épitaxié à basse température (AsGa-BT), permettant un pilotage optique à 0,8 µm et présentant des temps de vie bien plus courts, de l'ordre de la picoseconde. Plus récemment, un interrupteur micro-onde basé sur AsGa-BT et piloté à 0,8 µm a permis un rapport ON/OFF de 13 dB à 20 GHz pour une puissance optique de 100 mW [29] et avec des temps de vie de 200 ps. La filière AsGa est très prometteuse mais il est difficile de dépasser la limite imposée par la bande d'énergie interdite du matériau.



FIGURE 1.9 – Tiré de la référence [30]. Circuits équivalents au niveau de la discontinuité de l'interrupteur optoélectronique micro-onde de type guide d'onde coplanaire dans son état bloquant OFF sans illumination, et dans son état passant ON avec illumination.

L'absorption à deux photons dans le matériau a été étudiée afin d'utiliser celle-ci pour un pilotage optique à 1,55  $\mu$ m, mais la photoréponse obtenue est plutôt faible [31]. Ce principe se base sur l'absorption simultanée de deux photons de faible énergie, ici 0,8 eV pour exciter un électron nécessitant une énergie supérieure à  $E_g$  pour passer dans la bande de conduction,

ici  $E_g = 1,43$  eV. L'énergie des deux photons s'additionne. Cette réponse du matériau est non linéaire à l'intensité de la lumière et peu fréquente.

En 2008-2010, un interrupteur micro-onde fonctionnant à 1,55 µm suivant un modèle de guide d'onde coplanaire et dessiné sur un composé III-V à base d'AsGa, l'GaNAsSb, a été décrit [32, 33], avec un rapport ON/OFF de 9 dB à 1,5 GHz avec une illumination impulsionnelle de puissance moyenne de 80 mW et des temps de vie descendant jusqu'à 73 ps.

D'autres matériaux tels que le silicium ou l'InP sont aussi utilisés pour la réalisation d'interrupteurs micro-ondes, avec notamment un interrupteur basé sur de l'InP dopé avec du fer (InP : Fe) permettant un pilotage à 0,8 µm et un gain de 23 dB à 1 GHz pour une puissance de 50 mW. Le choix du matériau ainsi que le choix de l'architecture de l'interrupteur sont critiques afin d'obtenir des performances satisfaisantes pour les interrupteurs.



FIGURE 1.10 – Tiré de la référence [29]. Graphique de photoconductance, en échelle logarithmique, obtenu pour des interrupteurs micro-ondes réalisés sur AsGa et pilotés à 0,8  $\mu$ m en fonction du diamètre du faisceau optique, et pour différentes longueurs de discontinuité  $L_g$ .

Ainsi, il a été calculé que sur des interrupteurs en AsGa pilotés à 0,8 µm la réduction de la taille de la discontinuité de la ligne de transmission  $L_g$  permet d'obtenir une meilleure photoconductance  $G_g$  et donc une photorésistance  $R_g$  plus faible (Figure 1.10). La réduction de la discontinuité nécessite une réduction du diamètre du faisceau optique, afin d'illuminer seulement la discontinuité et de ne pas générer de courants parasites. Par ailleurs, la réduction de la longueur de la discontinuité augmente la capacité  $C_g$  et augmente ainsi la transmission du signal dans l'état OFF. Ainsi, un compromis doit être trouvé pour obtenir le meilleur rapport ON/OFF.

#### **1.1.2.3** Limitations actuelles et solutions possibles

Les limitations actuelles pour les interrupteurs micro-ondes pilotés optiquement découlent majoritairement des matériaux utilisés pour la base de l'interrupteur et pour les électrodes métalliques, mais aussi de l'architecture de l'interrupteur. Le choix du matériau actif définit la longueur d'onde de pilotage, la rapidité de récupération de l'interrupteur, l'intensité des fuites dans l'état OFF. De ce fait, il est important de sélectionner le matériau présentant les meilleurs paramètres. Ainsi par exemple, les meilleurs rapports ON/OFF sont obtenus pour des matériaux possédant la plus grande résistivité intrinsèque, et donc l'état OFF le plus bloquant. Ensuite le choix du métal des électrodes de l'interrupteur est un paramètre à ne pas négliger. En effet la nature du contact aux électrodes dépend du métal, et définit la facilité avec laquelle le courant circule à l'interface entre le métal et le semiconducteur. Les différents métaux et leurs impacts seront discutés dans le chapitre suivant.

Une troisième limitation concerne l'aspect technique de la réalisation des dispositifs, c'est à dire la résolution nanométrique des appareils de fabrication des dispositifs, définissant jusqu'à quelle taille un dispositif peut-être miniaturisé. Cette limitation ne sera pas discutée dans ce mémoire.

#### **1.2** Matériaux bidimensionnels (2D)

Les matériaux bidimensionnels (2D) sont des matériaux cristallins réduits à un empilement de seulement quelques couches atomiques, où les forces reliant les atomes dans deux directions (x et y) dans le plan sont bien plus fortes que celle reliant les atomes dans la troisième direction (z) hors du plan. Pour certains matériaux, la force faible est celle de Van der Waals. La réduction des matériaux bruts en couches 2D permet de transformer complètement certaines de leurs propriétés, électriques notamment, les rendant prometteurs pour des applications en électronique à haute fréquence. Cette section décrit quelques-uns de ces matériaux, particulièrement le graphène et les matériaux semiconducteurs, ainsi que leurs propriétés les plus intéressantes pour des applications optoélectroniques.

#### 1.2.1 Le graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel composé d'une seule couche d'atomes de carbone arrangés de façon hexagonale et d'une épaisseur de 0,142 nm. Le graphène peut être produit sur des surfaces très larges et présente d'excellentes mobilités électroniques pour les électrons et les trous, en faisant le candidat parfait pour des applications ultra-rapides et à haute fréquence. Ainsi, pour le graphène exfolié sur substrat de silicium avec une couche de silicium oxydé (Si/SiO<sub>2</sub>), une mobilité d'électrons à température ambiante allant jusqu'à 10 000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> a été mesurée expérimentalement [14], et pour le graphène suspendu ou entouré de nitride de bore, une mobilité d'électron allant jusqu'à 230 000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> a été mesurée à température ambiante [34, 35]. Le graphène présente cependant un inconvénient majeur du fait de sa nature semi-métallique : il ne possède pas de bande d'énergie interdite. Sa structure de bande est très particulière puisque sa bande de conduction et sa bande de valence ont une forme de cône et se touchent en un point à leur extrémité dans le diagramme de dispersion d'énergie en fonction du vecteur d'onde présenté précédemment [36].



FIGURE 1.11 – Tiré de la référence [18]. Structure de bande pour (i) le graphène, (ii) les nanorubans de graphène, (iii) le graphène bicouche, (iv) le graphène bicouche soumis à un champ électrique.

Comme la bande d'énergie interdite est nulle, et la résistivité du matériau faible, il laisse passer beaucoup de courant dans son état OFF. Ainsi, le graphène peut être utilisé comme amplificateur de faible signaux RF, mais pas comme interrupteur [37]. Néanmoins, il est possible de modifier la structure du graphène afin de générer une bande d'énergie interdite, par exemple en créent des nanotubes de carbone [17], des nanorubans [38], ou en superposant deux couches de graphènes et en lui appliquant un champ électrique [39]. Cependant, chacune
de ses solutions s'accompagnent d'une forte baisse de la mobilité des électrons, inversement proportionnelle à la taille de la bande interdite (Figure 1.11). Ainsi le graphène est très intéressant pour des applications ultra-rapides, mais son absence de bande d'énergie interdite limite les applications optoélectroniques à des fonctions amplificatrices.

## **1.2.2** Les semiconducteurs

Les matériaux 2D semiconducteurs sont ici présentés en premier lieu comme des matériaux semiconducteurs basiques avec leurs hétéro-structures ainsi que certaines de leurs propriétés intrinsèques les plus importantes pour des applications à haute fréquence de commutation tels que l'énergie de leur bande interdite, leurs mobilités, leur résistivité et les temps de vie des porteurs photogénérés. Cette section détaille aussi les propriétés de matériaux 2D moins étudiés par le passé mais qui intéressent fortement la communauté scientifique aujourd'hui, tels que les *transition metal dichalcogenides* (TMDs), et le matériau qui fait le sujet de ce mémoire, le phosphore noir.

## 1.2.2.1 Matériaux élémentaires et leurs hétérostructures

Dans le Tableau 1.2 sont répertoriées quelques propriétés des principaux matériaux semiconducteurs à T = 300 K [40, 41]. Leur coefficient d'absorption  $\alpha$  vaut :

$$\alpha \approx 4.10^4 \sqrt{(h\nu - E_g)} \tag{1.7}$$

il est représenté sur la Figure 1.12. Le germanium (Ge) ou l'arséniure d'indium (AsIn) présentent par exemple des énergies de bande interdite très intéressantes pour des applications dans l'infrarouge, mais des résistivités électroniques intrinsèques très faibles. Dans le domaine des interrupteurs micro-ondes, pour obtenir de bonnes capacités de commutation, il est préférable d'utiliser un matériau semiconducteur de forte résistivité, supérieure à  $10^7 \Omega$ cm [30], orientant la recherche vers des matériaux à base d'AsGa et de phosphure d'indium (InP).

L'AsGa a une forte résistivité intrinsèque mais aussi de fortes mobilités électroniques, ce qui en fait un candidat très intéressant pour des applications optoélectroniques. La croissance à basse température de ce matériau (AsGa-BT) a permis l'obtention de propriétés similaires à l'AsGa classique, mais avec des temps de vie des photoporteurs extrêmement courts, descendant jusqu'à 90 fs [42]. En effet la croissance à basse température de l'AsGa génère une

SC	$E_g(eV)$	Mobilité µ		Résistivité	
sc	$\dot{a} 300 \text{ K} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$		intrinsèque		
		$\mu_n$	$\mu_p$	$(\Omega.cm)$	
Si	1,12 (i)	1400	500	$3,2.10^5$	12
Ge	0,66 (i)	4000	1900	46	16
AsGa	1,43 (d)	8500	400	3,3.10 <sup>8</sup>	11,5
InP	1,27 (d)	4500	100	8,6.10 <sup>7</sup>	12,1
AsIn	0,36 (d)	<40000	<500	0,16	12,5
GaSb	0,68 (d)	5000	1000	10 <sup>3</sup>	14,8

TABLE 1.2 – Propriétés de matériaux semiconducteurs.  $E_g$  concerne la valeur de la bande d'énergie interdite. (i) signifie que cette bande est indirecte, et (d) signifie que cette bande est directe.  $\mu_n$  et  $\mu_p$  désignent respectivement la mobilité des électrons et la mobilité des trous.  $\epsilon_r$  désigne la permittivité relative du matériau.

forte concentration de défauts structuraux, qui forment des centres de recombinaison de type Schockley-Read-Hall vers le milieu de la bande interdite. Ces états d'énergie intermédiaires diminuent le temps nécessaire aux photoporteurs générés pour se recombiner avec les trous, soit le temps de vie.

Matériau	Temps de vie des	Résistivité	Mobilité de Hall	Référence
	porteurs (ps)	$(\Omega.cm)$	$(cm^2V^{-1}s^{-1})$	
InGaAs	>1000	0,1	10 000	[42]
InGaAs-BT	0,35	100-700	100	[43]
InGaAsP	0,3-3	1200-2500	400	[44]
implementé				
Fe+ à froid				
GaNAsSb	60	1500		[32, 33]

TABLE 1.3 – Matériaux pour la photocommutation à 1,55 µm.

Pour autant cela ne règle pas le problème de la valeur de la bande interdite de 1,43 eV. Pour une application optimale à 1,55 µm, il faudrait une valeur de bande interdite d'environ 0,8 eV ou moins. La recherche s'est de ce fait orientée vers la filière  $In_{0,53}Ga_{0,47}As$  sur substrat InP du fait de ses qualités de mobilité et d'absorption à 1,55 µm, mais a vite été ralentie par sa très faible résistivité (0,1  $\Omega$ cm [42]) et par la trop grande durée de vie des porteurs photogénérés

(>1 ns) [42]. Pour résoudre ce problème, plusieurs solutions ont été envisagées comme la croissance à froid du matériau pour rajouter des défauts structuraux, ou l'utilisation d'ion Fe+ (voir Tableau 1.3).



FIGURE 1.12 – Tiré de la référence [30]. Graphique du coefficient d'absorption de la lumière par différents matériaux semiconducteurs en fonction de la longueur d'onde des photons incidents (a) ou de leur énergie (b).

Plus récemment, un autre matériau à base d'AsGa, le GaNAsSb, a été étudié pour ses bonnes propriétés (évoquées dans le Tableau 1.3) et pour les performances obtenues lors de la réalisation d'interrupteurs RF pilotés optiquement jusqu'à 1,6 µm.

#### **1.2.2.2** TMDs (*Transition Metal Dichalcogenides*)

Les matériaux *Transition Metal Dichalcogenides* (TMDs), tel que le  $MoS_2$  (Disulfure de molybdène),  $MoSe_2$ ,  $WSe_2$ ... sont de forme  $MX_2$ , c'est-à-dire composés d'atomes de métal (M = Mo, W, Sn) et d'atomes chalcogènes (X = S, Se, Te...). Une couche de TMD est composé d'un atome métal en sandwich entre deux atomes chalcogènes. Les propriétés des TMDs dans leurs états 3D sont étudiées depuis des années [45, 46, 47], notamment du fait de leur large énergie de bande interdite comprise entre 1 eV et 2,5 eV. Plus récemment, les recherches se sont concentrées sur leurs propriétés lorsque leurs épaisseurs sont réduites à quelques couches atomiques (2D).

Matériaux	$E_g$	$E_g$	Mobilités	
	indirect	direct	$cm^2.v^{-1}.s^{-1}$	
	(eV)	(eV)	à 300 K	
WS <sub>2</sub>	1,3	2,1	100-1200	
MoS <sub>2</sub>	1,2	1,78	200-500	
WSe <sub>2</sub>	1,2	1,7	800-1000	
MoSe <sub>2</sub>	1,1	1,42	100-400	
MoTe <sub>2</sub>	1	1,1	2500	

TABLE 1.4 – Propriétés de quelques TMDs [48, 49]

Les couches sont liées entre elles par des forces de Van der Waals, permettant la réduction des matériaux en couches bidimensionnelles. Si un TMD est réduit à une seule couche atomique, sa bande d'énergie interdite jusqu'alors indirecte devient directe, provoquant une réponse optique importante, et ouvrant la possibilité à des applications optoélectroniques plus efficaces [46]. Le Tableau 1.4 donne les propriétés optiques et électriques mesurées expérimentalement pour quelques TMDs. Les valeurs des bandes d'énergie interdites sont trop élevées pour des applications à 1,55 µm. Certains laboratoires se sont néanmoins consacrés à la fabrication d'hétérostructures à base de matériaux TMDs [50]. En empilant des monocouches de TMDs (majoritairement WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>), une modification de la valeur de la bande d'énergie interdite a été observée. Ainsi par exemple, une bande interdite directe de 0,79 eV a été atteinte pour un empilement d'une couche de  $MoS_2$  avec une couche de  $WSe_2$ , ce qui est prometteur pour des applications à 1,55 µm, mais les propriétés électroniques de ces empilements restent à déterminer.

## **1.2.2.3** Phosphore noir



FIGURE 1.13 – Tiré de la référence [51]. Structure de bande du phosphore noir calculée avec la *density function theory* (DFT) pour du phosphore noir monocouche, bicouche, tricouche et enfin tridimensionnel. La structure de bande est représentée en terme d'énergie en fonction du vecteur d'onde ici décrit par des points de symétrie de la zone de Brillouin qui correspond à la maille élementaire de la structure décrite dans l'espace réciproque où la distance est assimilée à un vecteur d'onde. La bande d'énergie interdite calculée est directe en  $\Gamma$ , centre de la zone de Brillouin.

Un intérêt marqué s'est manifesté récemment pour le phosphore noir (*black Phosphorus*, bP ou phosphorène pour le phosphore noir monocouche). C'est un matériau 2D avec des propriétés égalant voir dépassant celles des matériaux conventionnels. La mobilité de porteurs égale théoriquement celle du graphène par exemple. Cependant le bP est encore plus intéressant d'un point de vue optique. La bande interdite du bP décroit lorsque le nombre de couches atomiques croît, avec une bande interdite optique d'environ 1,77 à 2 eV pour le monocouche, 1,3 à 1,45 eV pour le bicouche, et 0,33 eV pour des couches très épaisses (>100 couches atomiques) [52]. Cela permet ainsi de couvrir une grande partie du spectre électromagnétique, et tout particulièrement le domaine de l'infrarouge (IR) proche et lointain, jusqu'alors peu couvert par les matériaux 2D habituels. La structure de bande électronique du bP calculée théoriquement est représentée sur la Figure 1.13.



FIGURE 1.14 – Tiré de la référence [53]. Spectre de photoluminescence de couches de phosphore noir exfoliées sur un substrat  $Si/SiO_2$ . Les pics d'intensité observés correspondent aux bandes interdites optiques du matériau. Les mesures sont faites ici pour des épaisseurs entre deux et cinq couches atomiques (2L et 5L avec L=*Layer*). L'intensité de la recombinaison radiative est bien plus forte pour le bicouche que pour les autres.

Des mesures de photoluminescence effectuée dans l'infrarouge (Figure 1.14) ont permis de vérifier la valeur de la bande interdite optique du bP. Ces mesures se basent sur le phénomène de photoconductivité expliqué précédemment. Différentes couches sont excitées avec un laser à 532 nm, et donc d'une énergie de 2,3 eV. Les électrons sont arrachés de la bande de valence vers la bande de conduction, puis thermalisés avant d'être réémis radiativement. Cette recombinaison radiative des électrons avec les trous s'accompagne d'une émission de photons d'énergie correspondant à celle de la bande interdite de la couche. Un détecteur de photons permet de mesurer cette énergie et l'intensité des photons émis, et ainsi la valeur de la bande d'énergie interdite optique. La différence de valeur entre la bande interdite électronique et optique correspond à l'énergie de liaison des excitons, c'est-à-dire l'énergie qui lie un électron et un trou ensemble (exciton binding energy). Ainsi, pour participer au courant, un électron nécessite une énergie égale à celle de la liaison avec un trou plus celle de la bande interdite optique. Cette distinction est importante pour les matériaux possédant une large énergie de liaison (> 0.5 eV). Dans le bP, elle est inférieure à 0.5 eV. Elle a peu d'influence mais permet d'expliquer la différence souvent observée entre la bande interdite électronique calculée et le bande interdite optique observée [51].

À partir de quelques couches atomiques (3, 4, où 5 selon les calculs et les mesures), le bP peut être utilisé pour de l'absorption directe à 1,55  $\mu$ m qui correspond à une énergie de 0,8 eV. De plus, selon une expérience de caractérisation, il semblerait que le temps de vie des porteurs photogénérés soit de l'ordre de la centaine de picoseconde [54], ce qui en fait un candidat très prometteur pour la création d'interrupteurs ultra-rapides pilotés optiquement et fonctionnant à 1,55  $\mu$ m.



FIGURE 1.15 – Tiré de la référence [51]. Schéma de la structure de deux couches atomiques de bP. (a) Représentation 3D. (b) Représentation latérale. (c) Représentation du dessus. La longueur des liens entre les atomes et les angles sont indiqués.

La structure cristalline du bP permet son exfoliation en fines couches 2D d'épaisseurs différentes. Il a une structure orthorhombique où chaque atome de phosphore possède un lien dans la direction *armchair* (Figure 1.15, direction x) et deux liens dans la direction *zigzag* (Figure 1.15, direction y) avec des longueurs et des angles différents, provoquant une forte anisotropie dans le matériau pour la plupart de ses propriétés mécaniques, optiques et électriques [55]. Les liens selon x et y sont forts, contrairement aux liens selon z reliés par l'interaction de Van der Waals, et permettant le retrait du matériau, couche atomique par couche atomique.

Dans le domaine électrique et dans sa forme 3D, le phosphore noir possède une mobilité allant théoriquement jusqu'à 20 000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> [51, 56]. Expérimentalement, des mobilités allant jusqu'à 984 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> ont été mesurées sur une couche de bP de 10 nm d'épaisseur [57]. La Figure 1.16 décrit des mobilités obtenues expérimentalement en fonction de l'épaisseur de la couche. L'anisotropie du bP se répercute sur les valeurs de mobilités : La masse effective des porteurs le long de la direction *zigzag* (*y*) est bien plus grande que celle dans la direction *armchair* (*x*). Cette masse effective, selon le modèle de l'électron presque libre (*nearly free electron model*), dépend de l'interaction entre l'électron et le potentiel périodique du cristal. Cette masse est inversement proportionnelle à la mobilité  $\mu_n$  des électrons et à celle  $\mu_p$  des trous avec  $\mu_n = e\tau/m_e$ . Les trous sont plus mobiles que les électrons et la plus grande conductivité se trouve dans la direction x.



FIGURE 1.16 – Tiré de la référence [57]. Mobilités mesurées (cercles) et modulation du courant sur le *drain* (triangle) en fonction de l'épaisseur pour différents transistors avec des techniques de mesures différentes. Les points avec des cercles rouges correspondent à des mesures électriques à quatres électrodes, où les résistances dues aux contacts métalliques sont annulées. Les cercles noirs correspondent à des mobilitées mesurées avec deux électrodes, ce qui a tendance à sousestimer leur valeur du fait de la présence de résistances de contact. Un pic de mobilité et de modulation de courant est atteint pour des épaisseurs entre 5 et 15 nm [58].

Ces mesures de mobilités ont été associées à des mesures de densités de porteurs n dans le bP (concentration d'électrons/trous libres) avec  $n = 2,5 \text{ à } 5,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Dans le domaine des hautes fréquences, un transistor électrique créé sur phosphore noir a montré une fréquence de coupure de 12 GHz et un gain de 20 dB à 2 GHz [59].

Dans le cadre de ce travail, le bP a été particulièrement étudié pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique hyperfréquence. Le bP a été choisi parmi les autres candidats présentés ci-dessus pour ses paramètres inhabituels et innovants en termes d'énergie de bande interdite et de comportement électrique. Ce matériau est très étudié en ce moment mais majoritairement pour ses propriétés électriques ou de photoluminescence, et moins pour des applications à haute fréquence. Ce travail passe par le développement d'une technique de réduction du phosphore noir brut à quelques couches atomiques, conservant la qualité cristallographique du matériau et de ses propriétés, mais permettant aussi d'obtenir de larges surfaces d'échantillons pour la réalisation de circuits.

## Chapitre 2

# Réalisation de dispositifs basés sur phosphore noir

## 2.1 Du phosphore aux couches 2D de phosphore noir

## 2.1.1 Génération du phosphore noir 3D

Le phosphore se décline en trois allotropes, le phosphore rouge, le phosphore blanc, et le phosphore noir. Le phosphore noir a été synthétisé pour la première fois en 1914 par M.Bridgman à partir de phosphore sous haute pression et forte température [60]. Le phosphore blanc est du groupe P<sub>4</sub> où une maille est composée de quatre atomes. Ainsi, il a une forme de tétraèdre avec six liens simples où chaque atome de phosphore possède trois liens covalents simples avec ses voisins. Les angles entre les liaisons atomiques du phosphore blanc sont faibles, de 60°, ce qui entraîne une forte contrainte physique sur la structure, rendant l'allotrope très instable et dangereux lorsqu'il est exposé à l'air. Lorsque le phosphore blanc est chauffé aux alentours de 250°C, il se transforme en phosphore rouge, plus stable et moins inflammable. Lorsque le phosphore blanc est soumis à une très forte pression, trois des six liens cassent, les angles entre les liens atomiques restant s'élargissent et la structure se stabilise, devenant du phosphore noir (voir Figure 2.1) [61, 62]. Plus tard, Brown et Rundqvist réussirent à synthétiser du phosphore noir avec une forme orthorhombique, créant la méthode *bismuth-flux* [63]. Cette méthode consiste à diluer du phosphore blanc dans de l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) puis à le mélanger avec un solvant, le bismuth liquide. Le tout est chauffé, conservé et refroidit, produisant du phosphore noir de très bonne qualité. Cette méthode est aussi utilisée pour doper le phosphore noir avec du silicium ou du germanium.



FIGURE 2.1 – Schéma de la structure atomique d'une molécule de phosphore blanc et de phosphore noir et photographie d'une ampoule contenant du phosphore noir.

La conductivité électrique du phosphore noir ainsi créé a été mesurée expérimentalement par Brigman et d'autres chercheurs. Le phosphore noir non dopé est de type-p, c'est-à-dire que sa conductivité est dominée par des trous, et la résistivité mesurée est aux alentours de 0,5  $\Omega$  cm à 30 °C. Les mobilités des électrons et des trous ont été mesurées comme étant respectivement de 220 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> et de 350 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, et leurs concentrations autour de 5 × 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> et 3 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> [64] à température ambiante. La structure de bande du phosphore noir 3D a été simulée selon différentes méthodes de simulation telles que la *density functionnal theory* (DFT) ou la *tight-binding theory* [65], et une bande d'énergie interdite de 0,35 eV a été prédite et vérifiée expérimentalement.

Le phosphore noir tridimensionnel utilisé pour la réduction et l'étude du phosphore noir bidimensionnel a été synthétisé et fourni par un laboratoire de l'université *Nanyang Technological University* à Singapour. Plusieurs techniques de réduction d'un matériau cristallin 3D en couches 2D existent et sont détaillées dans la section suivante.

## 2.1.2 Techniques usuelles de fabrication de couches minces

## 2.1.2.1 Exfoliation mécanique

L'isolation de couche atomique unique de matériau est possible lorsque l'adhésion de la couche atomique au substrat devient supérieure à la force de Van der Waals la reliant à la couche atomique supérieure. Ainsi, le graphène par exemple possède une très forte adhésion au Si/SiO<sub>2</sub> qui facilite l'exfoliation de monocouches de grandes surfaces [66].

La méthode la plus commune utilisée en laboratoire pour obtenir des couches bidimensionnelles à partir d'un matériau cristallin tridimensionnel tels que le graphite, les *Transition Metal Dichalcognides* (TMDs) ou le bP, est la méthode d'exfoliation mécanique illustrée sur la Figure 2.2 [14]. Des morceaux fins du matériau tridimensionnel sont déposés sur du scotch qui est ensuite déplié et replié plusieurs fois rapidement afin d'étaler les couches sur le scotch. Ce morceau de scotch est ensuite appliqué sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> en général, puis arraché, laissant sur le substrat de fines couches bidimensionnelles d'épaisseurs et de tailles aléatoires.



FIGURE 2.2 – Schéma de la technique de base d'exfoliation mécanique. Lors d'une première étape (a) et (b), un morceau de scotch est appliqué sur des miettes de matériau 3D, et arraché rapidement afin de prélever quelques couches 2D. Dans une deuxième étape (c) et (d), le scotch est reporté sur un substrat et retiré rapidement, afin de laisser quelques couches 2D sur ce substrat [67].

Les techniques d'exfoliation mécanique varient : certains chauffent le substrat pendant quelques minutes à 100° afin de diminuer l'adhésion du scotch, d'autres utilisent un morceau de film polydiméthylsiloxane (PDMS) pour transférer le matériau du scotch au substrat, afin de se débarrasser des résidus de colle et d'améliorer l'adhésion entre le substrat et les couches 2D. Avec cette méthode d'exfoliation, les morceaux obtenus sont d'épaisseurs variables, majoritairement supérieures à 10 nm. Les très fines couches (monocouches, bicouches) sont en général contigües à de plus grosses épaisseurs, et ne dépassent pas les 2-3 µm de large. La Figure 2.3 montre des morceaux exfoliés de bP avec cette technique d'exfoliation mécanique. Les couches générées par l'exfoliation mécanique ont des petites aires et des épaisseurs très aléatoires. Cela pose un problème pour certaines techniques de caractérisation telles que les mesures pompe-sonde, ou bien pour les mesures à effet Hall et mesures 4 pointes. Non utilisable industriellement, cette technique d'exfoliation reste très utilisée en laboratoire car elle est rapide et produit des couches d'excellente qualité cristallographique. Aujourd'hui, les

couches 2D de bP et de TMDs sont produites essentiellement par exfoliation mécanique.



FIGURE 2.3 – Image optique de couches de bP exfoliées sur un substrat  $Si/SiO_2$  avec du scotch. Les deux couches sont assez épaisses (> 50 nm), et les couleurs correspondent à des épaisseurs différentes.

#### 2.1.2.2 L'exfoliation en phase liquide

Cette méthode d'exfoliation requiert en général trois étapes : (1) la dispersion du matériau dans un solvant (ex : le graphite pour le graphène), (2) l'exfoliation et (3) la purification. Lors de la première étape, l'immersion du matériau dans un solvant permet de réduire la force des interactions de Van der Waals entre les couches, afin de pouvoir les séparer lors de la deuxième étape. L'exfoliation s'effectue à l'aide d'une méthode de sonication : des ultrasons, où ondes mécaniques, cassent les interactions intermoléculaires et accélèrent la dissolution. Le choix du solvant est particulièrement important et définit la qualité de la couche obtenue. La dernière étape, la centrifugation, permet de séparer les petits flocons de matériau des gros. Les morceaux ciblés sont ensuite déposés sur un substrat. Cette méthode a été utilisée pour le graphène et pour les matériaux TMDs et produit des couches bidimensionnelles plus larges que celle obtenues avec l'exfoliation mécanique, mais dont la qualité reste souvent inférieure [68][69]. Récemment, cette technique a été testée avec du phosphore noir, et une monocouche a été obtenue [70]. Les mesures électriques effectuées sur une couche de bP de 7,4 nm d'épaisseur exfoliée en phase liquide ont cependant montré une mobilité très basse de  $0.58 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . La mobilité aurait diminué d'un facteur cent par rapport à des mobilités mesurées sur des couches similaires exfoliées mécaniquement.

#### 2.1.2.3 L'épitaxie

L'épitaxie est une technique permettant de faire croître un cristal sur un autre cristal utilisé comme substrat. Il existe plusieurs types d'épitaxies : l'homo-épitaxie où les deux cristaux

sont identiques mais le dopage peut être modifié afin de générer par exemple une jonction PN, et l'hétéro-épitaxie où les deux cristaux sont différents. L'hétéro-épitaxie permet la fabrication de super réseaux, de puits quantiques, de couches à fortes mobilités pour les transistors (HEMT), mais la croissance n'est possible que si l'accord de maille entre les deux cristaux est fort, 98% minimum, et si les réseaux cristallins sont de même type, hexagonal par exemple. La croissance s'effectue couche atomique par couche atomique. Deux méthodes expérimentales ont été particulièrement développées :

- L'épitaxie par jet moléculaire (MBE *Molecular Beam Epitaxy*) : Des molécules sont projetées sur la surface d'un substrat chauffé dans un vide très poussé. Les molécules se déposent sur la surface du substrat et petit à petit forment une couche atomique. Cette technique permet d'obtenir des couches de très bonnes qualités avec une grande précision de croissance, mais cependant elle est très lente, laborieuse et coûteuse.
- L'épitaxie en phase vapeur (CVD *Chemical Vapour Deposition*) : Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique de croissance de matériau basée sur l'interaction entre des gaz chargés de molécules, appelés précurseurs, et un substrat dans une chambre à réaction où la température, l'atmosphère et la pression sont contrôlées. L'interaction génère un film à la surface du substrat, et les gaz restant sont pompés hors de la chambre. Cette technique de croissance a été développée majoritairement pour le graphène et est effectuée sur un support métallique [71]. Le transfert du graphène sur un autre type de support se relève malheureusement laborieux [72]. Récemment cette technique a été adaptée pour la croissance de MoS<sub>2</sub> sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> [73].

## 2.1.3 L'exfoliation du phosphore noir avec de l'or

La méthode d'utilisation la plus commune pour obtenir des couches 2D à partir de morceaux de bP est la méthode d'exfoliation mécanique, utilisée aussi couramment pour d'autres matériaux cristallins tels que le graphène ou les TMDs. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle produit des couches de petites dimensions (<10  $\mu$ m) et des épaisseurs variables et peu homogènes. Un des objectifs est d'améliorer cette technique d'exfoliation afin de produire des couches plus grandes et plus fines. Avec une nouvelle méthode d'exfoliation inspirée de celle développée par Desai et al. [74], les couches obtenues pendant cette thèse sont jusqu'à dix fois plus larges et plus homogènes.

Cette méthode est basée sur l'exfoliation mécanique et ajoute de l'or comme support d'exfo-

liation intermédiaire en supposant que l'adhésion des atomes en surface d'un matériau 2D aux atomes de l'or est supérieure à l'interaction de Van der Waals entre les couches atomiques du matériau 2D, et surtout est supérieure à celle du bP avec un substrat classique. Cette méthode a été majoritairement testée sur des matériaux TMDs du fait de l'affinité forte entre les atomes chalcogènes du groupe 16 (O, S, Se, Te) et l'or [66, 74]. Plus particulièrement, l'affinité entre le sulfure S et l'or est très grande, d'environ 45 kcal.mol<sup>-1</sup>, et supérieure à celle de Van der Waals qui relie les couches du matériaux 2D entres elles, d'environ 0,1 à 1 kcal mol<sup>-1</sup>, et plus forte que celle du sulfure avec d'autres matériaux classiques. Un lien semi-covalent se forme entre les différents atomes (d'or et de sulfure), et un complexe *gold-thiolate* se forme. L'utilité de cette méthode a été vérifiée expérimentalement avec l'exfoliation mécanique et assistée par de l'or de WTe<sub>2</sub> ou tungsten ditelluride, autre matériau TMD. Pour ce matériau, les couches obtenues sont bien plus fines et bien plus grandes, on obtient de nombreuses monocouches (voir Figure 2.4).



FIGURE 2.4 – (a) Image optique de WTe<sub>2</sub> exfolié avec de l'or sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>. Obtention d'une large bicouche (deux couches atomiques d'épaisseur), ici en bleu. (b) Image optique de WTe<sub>2</sub> exfolié mécaniquement avec la méthode classique sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>. Les couches obtenues se présentent sous forme de miettes et sont très épaisses. On trouve aussi beaucoup de résidus de scotch.

Lors de l'exposition, même très brève, du bP à l'air, les couches en surface s'oxydent en formant un complexe  $P_xO_y$ . Cette méthode a donc été testée sur bP en supposant qu'un lien fort sera généré entre les atomes d'oxygène O et les atomes d'or déposés sur la surface [75, 76], permettant ainsi l'exfoliation de fines et larges couches 2D. Les étapes de fabrication sont énumérées ci-dessous, et représentées sur le schéma de la Figure 2.5 :



FIGURE 2.5 – Schéma explicatif des étapes de la méthode d'exfoliation assistée par or.

- Le bP est d'abord exfolié sur du scotch bleu NITTO comme pour le processus d'exfoliation mécanique. Le scotch est replié et déplié très rapidement seulement deux à trois fois afin de ne pas trop réduire la taille des couches;
- Environ 100 à 150 nm d'or est ensuite évaporé sous vide sur le scotch, tout en chauffant celui-ci afin de permettre une adhésion de l'or sur le bP plus uniforme et de meilleure qualité [77]. L'évaporation s'effectue par effet Joule : un courant électrique parcourt un creuset métallique contenant de l'or. Celui-ci chauffe, et s'évapore sur le substrat. La propreté et la qualité de l'adhésion obtenue par évaporation entre l'or et le bP et bien plus importante que celle obtenue entre le bP et un substrat classique;
- Après refroidissement pendant une vingtaine de minutes à l'air libre, les couches d'or et de phosphore noir sont ensuite exfoliées de leur support (scotch+porte-échantillon) à l'aide d'un scotch à relâche thermique. L'adhésion du bP à l'or est plus importante que celle avec un substrat classique et les couches arrachées avec l'or sont plus grandes. Il est important de presser le scotch à relâche thermique longtemps et fortement afin de favoriser l'adhésion de l'or au scotch, et de l'enlever rapidement afin d'arracher un maximum de couches;
- Le scotch à relâche thermique est ensuite pressé fortement sur un substrat choisi et

préalablement nettoyé, puis libéré au bout de quelques secondes lorsque le substrat est chauffé sur une plaque à 100 °C. Reste sur le substrat des couches de bP recouvertes d'or, et des résidus de scotch. Afin de se débarrasser des résidus de scotch, il est utile de soumettre le substrat à un léger plasma  $O_2$  pendant deux minutes dans une machine de gravure ionique réactive décrite section 2.3. La couche d'or protège les couches de bP du plasma  $O_2$ ;

 La dernière étape consiste à enlever l'or sur le substrat par gravure chimique avec un mélange liquide KI + I<sub>2</sub> (Potassium Iodide + Iodine) pendant deux minutes. Restent sur le substrat des couches bidimensionnelles de bP.

Avec cette méthode, les couches de bP obtenues sont beaucoup plus grandes, jusqu'à 25  $\mu$ m<sup>2</sup> à 100  $\mu$ m<sup>2</sup> pour certaines, et plus homogènes qu'avec l'exfoliation mécanique (voir Figure 2.6). Le substrat est plus propre et il est plus facile de se débarrasser des résidus de scotch sans abîmer les couches de bP. La conservation de la qualité cristallographique des couches entre l'exfoliation mécanique et l'exfoliation avec de l'or est vérifiée à l'aide de la spectroscopie Raman. Cette technique de spectroscopie non invasive se base sur l'étude de la vibration de la maille cristalline du matériau lorsque celui-ci est soumis à une excitation lumineuse. Elle est décrite sur le schéma de la Figure 2.7. Chaque matériau 2D possède un spectre Raman qui lui est propre, avec des pics d'intensité dont la position et la forme dépendent de sa structure cristalline, et de sa composition moléculaire.

Les spectres Raman des couches obtenues avec les deux types d'exfoliation et sur un même substrat  $Si/SiO_2$  ne varient pas en position et en forme. La qualité cristallographique est la même. Le léger décalage observé sur la Figure 2.8 entre le spectre obtenu sur du bP exfolié mécaniquement et le bP exfolié par évaporation d'or est dû à la présence de résidus de scotch sur le substrat.

La plupart des couches étudiées par la suite ont été obtenues avec cette méthode, dans la salle blanche du Laboratoire Pierre Aigrain (LPA) de l'École Normale Supérieure (ENS). La salle blanche est une plate-forme spécialisée dans la nanofabrication où la température ambiante, l'humidité, la pression et la concentration de particules en suspension dans l'air sont contrôlées, dans le but de fabriquer des matériaux et composants les plus propres possibles.

Avant de procéder à l'exfoliation du bP et à la fabrication de dispositifs dessus, il est important de sélectionner avec attention les matériaux annexes utilisés pour le substrat, pour la fabrication d'électrode et pour son encapsulation. La suite de ce chapitre décrit l'impact de ces matériaux et la méthode de fabrication des dispositifs.



FIGURE 2.6 – (a) Image optique de couches bidimensionnelles de bP exfoliées par or sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>. Les épaisseurs varient entre le bicouche (1 nm d'épaisseur environ) pour la couche bleue de longueur 30,71  $\mu$ m (a) jusqu'à environ 30 nm d'épaisseur (où 56 couches atomiques) pour la couche jaune de longueur 45  $\mu$ m. (b) Image optique de bP exfolié mécaniquement sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>. Les couches obtenues sont très petites, et la présence de couches en dessous de 5 nm d'épaisseur est rare. La couche bleue fait environ 7 nm d'épaisseur.



FIGURE 2.7 – Schéma descriptif de la spectroscopie Raman en rétrodiffusion. Un faisceau laser continu à 532 nm frappe un morceau de bP ciblé et céde une partie de son énergie à la maille avant d'être diffusé inélastiquement. Cette énergie excite les modes de vibration du bP. La lumière diffusée est collectée, et traitée pour obtenir un spectre de l'intensité des pics Raman détectés en fonction de leur nombre d'onde, c'est à dire de l'énergie cédée.



FIGURE 2.8 – Spectre de spectroscopie Raman à 532 nm pour des couches de bP de tailles légèrement différentes mais obtenues avec des méthodes d'exfoliation différentes. En noir le bP est obtenu avec la méthode d'exfoliation assistée par or développée pendant la thèse, et en rouge le bP est obtenu par exfoliation mécanique classique. Les pics représentent les vibrations cristallines des couches et du substrat. Leurs positions et formes ne varient pas, ce qui indique que la qualité cristalline est conservée.

## 2.2 Choix du support et de la méthode de conservation

## 2.2.1 Influence du substrat

Longtemps, l'impact du substrat sur les couches fines de matériaux bidimensionnels a été négligé. Aujourd'hui, de nombreuses études conduites majoritairement sur graphène et sur  $MoS_2$  montrent que cet impact est loin d'être négligeable, et peut avoir des conséquences assez importantes sur certaines performances, notamment électriques, des matériaux bidimensionnels. L'association d'une couche fine 2D à un substrat possédant une polarisation électrique différente peut entraîner des échanges de porteurs à la jonction entre les deux, modifiant ainsi le dopage de la couche par exemple. Plus la couche 2D posée sur le substrat est fine, plus cet effet est fort. Par exemple, le SiO<sub>2</sub> présent en surface sur les substrats de Si/SiO<sub>2</sub> est réputé pour posséder de nombreuses liaisons pendantes, ou défauts cristallins, qui ont tendance à modifier la structure et les performances électroniques des couches bidimensionnelles posées dessus [78]. Les liaisons pendantes créent cependant des liens forts avec le matériau, qui peuvent aussi favoriser l'exfoliation de larges couches.

Au contraire, un substrat composé de nitrure de bore hexagonal (h-BN), ne possède pas ou très peu de liaisons pendantes, et ne modifie donc pas la structure du matériau exfolié dessus. Les liaisons formées entre le substrat et le matériau sont de type Van der Waals. Cependant l'utilisation du h-BN comme substrat nécessite une technique de transfert fastidieuse qui expose le bP à l'air si le laboratoire ne possède pas de boîte à gant adaptée.

Le Tableau 2.1 résume les propriétés de différents substrats en plusieurs catégories : La facilité de caractérisation optique permise par le substrat, la facilité d'obtention de celui-ci, l'impact sur la structure du matériau, avec la rugosité de surface des substrats, et l'impact sur le dopage.

Le contraste optique entre le substrat et le matériau est très utile afin de repérer rapidement les couches de bP les plus fines. Ainsi, sur un substrat  $Si/SiO_2$ , la couleur du substrat confère une couleur aux couches de bP facilitant le repérage des couches les plus fines. Sur un substrat transparent tel que le quartz ou l'alumine, le repérage des couches fines devient plus compliqué, elles se confondent avec le substrat. Une solution pour améliorer le contraste optique lors du repérage des couches est de recouvrir le tout d'une résine optique. Pour l'utilisation de h-BN comme substrat, l'exfoliation préalable du bP sur un autre substrat est nécessaire, avant de transférer la couche d'intérêt sur un morceau de h-BN. Le repérage de la couche se fait donc avec un autre substrat. Il est aussi important de noter qu'il est difficile de se procu-

Substrat	Contraste	Facilité	$R_{RMS}$	$R_a$ (nm)	Résistivité	$E_g$	Permittivité
	optique	de fabri-	(nm)		$(\Omega.cm)$	(en	relative $\varepsilon_r$
		cation				eV)	à 10 GHz
Si/SiO <sub>2</sub>	Fort	Bonne	$1.7\pm0.2$	$0.9 \pm 0.2$	Isolant	Pour	11,9/3,8
(270 nm)						le Si :	
						1,11	
$Al_2O_3$	Mauvais	Bonne	$1.25 \pm 0.2$	$1.03 \pm 0.15$	Isolant	>4 eV	9,9
(alu-							
mine)							
SiO <sub>2</sub>	Mauvais	Bonne	$0.75 \pm 0.2$	$0.9 \pm 0.2$	Isolant	8,9	3,8
(quartz)							
Si -hR	Moyen	Bonne	$0.093 \pm$	$0.070 \pm$	10	1,11	11,9
			0.006	0.006	000-12		
					000		
AsGa	Moyen	Bonne	$0.300 \pm$	$0.250 \pm$	>17	1,43	12,85
semi-			0.045	0.03			
isolant							
h-BN		Mauvaise			Isolant	6	4,4

rer des substrats de h-BN larges et de bonne qualité, contrairement aux autres matériaux cités dans le Tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Paramètres de différents substrats couramment utilisés lors de la caractérisation de matériaux bidimensionnels. les substrats étudiés sont isolants ou de très haute résistivité, afin d'éviter toute fuite de courant dans ceux-ci.

L'étude du profil topographique du substrat est aussi intéressante pour appréhender la qualité de l'exfoliation de couches bidimensionnelles sur le substrat. Pour cela, des mesures de microscopie à force atomique ont été effectuées sur différents matériaux, avec un mode *tapping* : une pointe très fine positionnée sur un levier dans un microscope vibre au dessus du substrat avec une fréquence de résonance et une certaine amplitude. Lorsque la topographie de la surface change, la fréquence de résonance change et l'amplitude de vibration décroît. Cette amplitude de vibration est mesurée à l'aide d'un laser, et permet d'analyser la surface d'un échantillon. Cette méthode de caractérisation est schématisée sur le Figure 2.9. Avec cette technique, on mesure la moyenne quadratique ( $R_{RMS}$ ) de la rugosité de surface du substrat ainsi que la moyenne de rugosité ( $R_a$ ), en nanomètre. Il est intéressant de regarder les deux valeurs puisque un pic ou un trou présent dans le substrat peut fortement augmenter  $R_{RMS}$ . Les mesures ont été effectuées sur des zones d'environ  $20 \times 20$  µm de substrats polis. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 2.1. L'épaisseur d'une couche atomique de bP est de 0,53 nm, une grande monocouche homogène est plus rare à obtenir sur des substrats où la rugosité moyenne dépasse l'épaisseur de la couche atomique tels que le Si/SiO<sub>2</sub>  $(R_{RMS} = 1.7 \pm 0.2)$ , le quartz  $(R_{RMS} = 0.75 \pm 0.2)$  et l'alumine  $(R_{RMS} = 1.25 \pm 0.2)$ . Pour des substrats comme le Si-HR, l'AsGa ou le h-BN, la topographie du substrat n'est pas un obstacle à l'homogénéité de la monocouche. Plus la couche est épaisse, moins les effets de rugosité du substrat se font sentir.



FIGURE 2.9 – Schéma de fonctionnement d'un AFM en mode *tapping*.

L'effet du substrat sur un matériau 2D a été extensivement étudié récemment à l'aide de la spectroscopie Raman, plus particulièrement sur graphène et MoS<sub>2</sub>. Pour le phosphore noir, elle permet d'obtenir des informations sur l'orientation de la structure cristalline, sur l'empilement des couches. Le bP possède six modes actifs Raman et parmi ces six modes, trois sont proéminents et peuvent être observés lors de la spectroscopie. Les modes  $A_g^1$  et  $A_g^2$  correspondent à des vibrations respectivement hors du plan selon z et dans le plan selon l'axe *armchair*, et le mode  $B_{2g}$  correspond à une vibration dans le plan selon l'axe *zigzag*. Le mode  $A_g^1$  est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche de bP, et le mode  $A_g^2$  pour déterminer son orientation cristalline, selon des méthodes qui seront décrites dans la partie suivante.

Des études faites sur graphène et  $MoS_2$  permettent de relier l'intensité des pics, leur position et leur largeur à mi-hauteur (FWHM) au dopage des couches, à la tension appliquée, et à l'effet du substrat [79, 80, 81]. Dans le graphène, l'effet du dopage et de la contrainte sur la position et sur la FWHM des pics Raman (D, G et 2D) a été observé et compris, il est dû au couplage électron-phonon. Par exemple, Banszerus et son équipe ont déduit que des substrats de Si/SiO<sub>2</sub> et d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induisent un dopage et une contrainte dans le graphène monocouche, contrairement aux substrats WSe<sub>2</sub> et MoS<sub>2</sub>. La variation de contrainte dans le graphène due au substrat a aussi été étudiée en fonction de la rugosité  $R_{RMS}$  des substrats : Plus  $R_{RMS}$  est petit, plus la variation de contrainte est faible. Dans le MoS<sub>2</sub>, le pic Raman  $A_g^1$  est modifié par le type de substrat présent du fait d'un très fort couplage électron-phonon. Une équipe a mesuré la dépendance du phonon  $A_g^1$  dans le MoS<sub>2</sub> en fonction du dopage en électrons induit : quand le MoS<sub>2</sub> est dopé, la fréquence du mode diminue, jusqu'à 4 cm<sup>-1</sup> de décalage, pour une augmentation de concentration d'électrons maximale de  $1, 8 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> [82]. Une autre équipe a montré que lorsque l'épaisseur du MoS<sub>2</sub> diminue, la fréquence de  $A_q^1$  diminue aussi.



FIGURE 2.10 – Spectre Raman obtenu pour une couche de bP sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> avec un laser à 532 nm, et schéma des vibrations de phonons correspondantes.

Le bP ne possède aucun pic Raman en commun avec le graphène mais il possède un pic  $A_g^1$  comme pour le MoS<sub>2</sub>, qui devrait donc se comporter de la même façon. Ainsi l'étude réalisée de l'évolution des pics Raman du bP en fonction de différents substrats montre que le dopage et la tension sur la maille varient généralement avec l'épaisseur de la couche. Une première étude permet de déterminer si tous les pics sont sensibles à ces paramètres. Les graphiques de la Figure 2.11, obtenus par des mesures Raman à 532 nm et avec une puissance laser faible de 117 µW afin de ne pas endommager/chauffer la couche, décrivent la position relative des pics du bP sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> en fonction de leurs épaisseurs. En dessous de 10 nm d'épaisseur, la position relative des pics  $A_g$  et  $B_{2g}$  par rapport au pic du silicium se décale majoritairement vers la droite (flèche en pointillé). Une saturation du changement de position

des pics a lieu à partir de 10 à 15 nm d'épaisseur. Il semble donc que ce changement soit dû à l'influence du substrat sur les fines couches de bP, plus qu'à l'influence de la structure induite par l'augmentation en épaisseur des couches, du moins pour  $A_g^1$  car la position de  $A_g^1$  devrait diminuer avec l'épaisseur.



FIGURE 2.11 – Graphique de la variation de position des pics de phonon Raman du bP  $(A_g^1, A_g^2, B_{2g})$  par rapport au phonon du substrat en silicium Si. La flèche pleine sur le spectre Raman indique la direction de décalage des pics Raman vers la gauche, et la flèche en pointillé vers la droite. Sur les trois graphiques, on constate que la différence de position entre le pic du substrat (valeur du décalage Raman) et les pics du bP diminue, particulièrement en dessous de 10 nm.

La résolution du spectre Raman étant de 1 cm<sup>-2</sup>, ces résultats sont à prendre avec précautions. Cependant la tendance générale des nuages de points semble indiquer une variation de la position des pics plus intense en dessous de 10 nm. Expérimentalement, le transfert de charges du substrat Si/SiO<sub>2</sub> vers les couches 2D se traduit par une baisse de mobilité dans les couches dont l'épaisseur est inférieure à 10 nm [57]. Cette baisse est due aux échanges de porteurs à l'interface substrat/semiconducteur et à la diminution de concentration des porteurs majoritaires, les trous, dans le bP. Une corrélation entre le changement de mobilité dans les couches de bP et le décalage des pics Raman n'a pas été décrite pour le moment dans la littérature.



FIGURE 2.12 – Graphique de l'évolution de la position entre le pic Raman  $A_g^1$  et le pic  $A_g^2$ en fonction de l'épaisseur de couches de bP exfoliées sur un substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le substrat ne présente pas de pic Raman, un point de repérage pour la position est donc sélectionné aux alentour de 260 cm<sup>-1</sup>. Le pic  $A_g^2$  ne montre pas de variation de position marquée en fonction de l'épaisseur, par contre le pic  $B_{2g}$  se décale vers la gauche, vers le point de repérage, et le pic  $A_g^1$  vers la droite.

Dans un deuxième temps, la position des pics Raman du bP sur substrat  $Al_2O_3$  en fonction de l'épaisseur a été étudiée (Figure 2.12). Comme pour le substrat  $Si/SiO_2$ , en dessous de 10 nm, le changement de position relative des pics Raman  $A_g^1$  et  $B_{2g}$  par rapport à une position de

référence devient plus important. Le pic  $A_g^2$  ne montre pas de variation nette. La variation du pic  $A_g^1$  est la même que dans le substrat Si/SiO<sub>2</sub>, dans les deux cas il se décale vers la droite. En considérant les résultats obtenus sur MoS<sub>2</sub> rapportés dans la référence [82] et décrits plus haut, ce décalage traduit une diminution de la concentration des porteurs dans le bP.

Ainsi, le choix du substrat détermine la facilité de caractérisation des couches de bP, mais aussi l'effet induit. Parmi les substrats testés, la variation des pics Raman pour des épaisseurs très fines est assez similaire. Le substrat privilégié pour des applications optoélectroniques est donc un substrat avec peu de pertes électriques (isolant), permettant un contraste optique fort, donc un repérage plus aisé des fines couches, et possédant une rugosité  $R_{RMS}$  faible. Par exemple, le Si-HR présente un bon compromis entre sa facilité de caractérisation optique, sa conductivité, et son  $R_{RMS}$ . De plus, la dispersion des pics Raman est moins intense que dans les autres substrats.

## 2.2.2 Nécessité d'isoler le bP de l'air et influence de l'encapsulation

Une fois réduit à quelques couches bidimensionnelles, le bP devient hydrophile et très sensible à l'air, avec des conséquences désastreuses sur ses propriétés électroniques. En présence d'air ambiant, de nombreuses gouttelettes se forment à sa surface et détruisent le bP couche par couche, comme le montrent les images optiques de la Figure 2.14. De nombreuses études ont été conduites afin de déterminer si l'hydrophilie du bP est intrinsèque ou générée par l'oxydation due à l'oxygène de l'air, mais les résultats semblent peu tranchés [51, 83]. La même incertitude existe quant à la nature des gouttelettes qui se forment à la surface. Une étude examinant la dégradation du phosphore noir sous plusieurs atmosphères (air ambiant, vide et eau) conclut cependant que le bP est particulièrement sensible à l'oxygène de l'air [84]. Celui-ci oxyde la surface par adsorption physique, générant une couche de  $P_xO_y$ . L'humidité de l'air permettrait de détruire cette couche oxydée en la condensant sous forme de goutte accumulant plusieurs espèces (PxOy et eau en majorité), permettant aux couches inférieures de s'oxyder, et ainsi de continuer la réaction. Certains groupes ont essayé d'utiliser cette sensibilité du bP à l'air afin de le graver couche par couche, jusqu'à obtenir une monocouche [83]. Une autre étude avance la lumière comme troisième facteur responsable de la dégradation des couches de bP [85]. Cependant si ces études ne permettent pas de définir exactement le même processus, elles aboutissent toutes au même résultat : l'exposition à l'air ambiant favorise la génération de gouttelettes à la surface de la couche, qui laissent des dommages structurels et électroniques, et cette réaction se produit plus rapidement sur les couches les plus fines.

L'adsorption induite par une courte exposition est cependant réversible dans les heures suivant l'exposition. Des liens covalents ne se sont pas encore formés entre les particules d'eau et le phosphore noir. Les échantillons peuvent être traités en les chauffant et en pompant sous vide simultanément. Cependant si l'exposition à l'air est trop longue, de quelques heures à deux jours environ, des liens covalents se forment, une couche d'oxyde de phosphore  $P_xO_y$ se forme, et les dommages deviennent irréversibles [55, 86]. Les dommages structurels de l'exposition à l'air se répercutent sur le spectre Raman des couches de bP, où l'intensité de certains pics de phonons diminue fortement. Les dommages électroniques induit par l'exposition à l'air du bP ont été étudiés avec la création de transistors à effets de champs (FET) testés sous vide et à l'air. Il a été observé que dans le vide, le FET a un comportement ambipolaire, ou la densité d'électrons et de trous est la même. Lorsqu'il est exposé à l'air et que la couche se dégrade, la tension seuil diminue et la conductance diminue [83]. Ce comportement a été prédit théoriquement par DFT et découle de l'adsorption physique de l'O<sub>2</sub> sur le bP [87].

Afin de préserver la structure et les propriétés électroniques du bP, il est nécessaire de réduire au maximum son exposition à l'air ambiant. Une solution à long terme est d'encapsuler le bP avec une couche protectrice. Les méthodes les plus utilisées pour l'encapsulation sont l'évaporation d'une couche diélectrique d' $Al_2O_3$  par exemple, ou l'encapsulation par transfert de nitrure de bore hexagonal (hBN).



FIGURE 2.13 – Schéma de l'effet du dépot d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le niveau de Fermi du bP. BV correspond à la bande de valence, BC à la bande de conduction,  $N_v$  au niveau du vide,  $E_c$ ,  $E_v$  et  $E_F$  aux énergies de la bande de conduction, de valence et du niveau de Fermi.

L'évaporation d'une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se présente comme une solution satisfaisante. Plus la

couche est épaisse, et plus la protection est longue. Ainsi, une couche de 25 nm suffit à conserver le matériau pendant des semaines [88], tandis qu'une couche plus fine ne le conservera que quelques jours. Cette méthode possède néanmoins un impact majeur : des impuretés de charges sont générées à l'interface entre le diélectrique et le bP, pouvant limiter les mobilités des charges, et pouvant changer son comportement électrique comme à l'interface substrat/bP vue précédemment. Ainsi, le comportement électrique d'un transistor à effet de champ basé sur du bP sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> a été étudié avant et après encapsulation du dispositif par une couche de 16 nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [89] : avant encapsulation, le dispositif montre une conduction de type p, et après encapsulation, des courants de type p et n sont observés, signature d'un comportement ambipolaire. Cette transition est probablement due à un transfert de charges de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la surface du matériau : des charges fixes négatives sont générées dans l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de sa synthèse [90], et plus précisément à cause de la température de croissance du composé. Buckley et son équipe ont mesuré la densité de charges négatives présente à l'interface  $SiO_2/Al_2O_3$  et ont observé que celle-ci augmente avec la température de croissance de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec une concentration d'environ  $3, 5 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> pour une croissance à 175°C jusqu'à  $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  pour une croissance à 350°C. À l'interface entre le bP et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ces charges comblent des trous de la bande de valence du bP initialement dopé p, remontant ainsi localement le niveau de Fermi du bP vers la bande de conduction, et diminuant ainsi la barrière de Schottky initialement très large pour les électrons (Figure 2.13). Une fois que la barrière de Schottky est similaire pour les électrons et les trous, un comportement ambipolaire est fortement susceptible d'être observé.

L'utilisation de h-BN est une autre solution pour protéger le bP. Le h-BN possède très peu d'impuretés et sa surface est assez lisse, limitant les effets de charges aux interfaces. Cependant la technique de transfert de h-BN sur un autre matériau bidimensionnel est longue et laborieuse, doit être répétée pour chaque couche de bP (contrairement à l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui recouvre toutes les couches de bP d'un coup) et exige que le phosphore noir passe du temps à l'air libre sans protection. De plus une encapsulation avec du h-BN ne protège pas les couches de bP des effets de dégradation sur la tranche [84].

Afin d'améliorer la qualité de conservation du bP pendant de longue période quelle que soit la méthode d'encapsulation choisie, une couche de résine PMMA est ajoutée sur le phosphore noir encapsulé et le tout est conservé sous vide et dans le noir. De plus, après chaque exposition à l'air, le bP est chauffé et pompé afin de diminuer les dommages possiblement induits par l'exposition.



FIGURE 2.14 – (a) Image optique d'un morceau de bP exfolié après une nuit passée à air ambiant. (b) Image au microscope électronique à balayage (MEB) d'une couche de phosphore noir exfolié exposée à l'air, avec deux électrodes en or dessus. On observe la formation de gouttes, plus particulièrement le long des électrodes. En effet la présence d'or, possédant un effet catalytique plus fort que le substrat amplifie la dégradation.

## 2.3 Réalisation des dispositifs en salle blanche

## 2.3.1 Préparation des couches de bP

## 2.3.1.1 Préparation du substrat

Afin de favoriser l'adhésion des couches de bP au substrat et ainsi obtenir de plus grandes et de plus fines couches lors de l'exfoliation, il est important d'utiliser un substrat propre, sans défauts et sans adsorbats de surface. Pour cela, le substrat sélectionné est d'abord soumis à un bain d'acétone dans un sonicateur pendant cinq minutes, suivi d'un bain d'isopropanol (IPA) dans un sonicateur pendant cinq minutes. Les ondes mécaniques émises par le sonicateur nettoient la surface du substrat. Le substrat est ensuite soumis à un plasma d'O<sub>2</sub> généré par un procédé de gravure ionique réactive (RIE) afin de se débarrasser des adsorbant les plus résistants. Ce procédé de gravure à sec ionise des atomes et molécules d'O<sub>2</sub> avec des électrons générés par un champ électrique alternatif. Le substrat est nettoyé juste avant l'exfoliation, et il est conservé en salle blanche.

Après exfoliation assistée par or et encapsulation du bP, une matrice de croix de marquage en or est dessinée sur le substrat afin de simplifier le repérage des couches d'intérêt et afin de simplifier le processus de fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques sur le bP. Pour cela, une résine photosensible AZ 5214 est déposée sur le substrat avec du bP et une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'aide d'un spincoater. Cette résine est négative, donc son exposition à un flux de photon UV permet de la consolider. Les zones non exposées aux UV peuvent être retirées avec un solvant spécifique. Ainsi, le schéma d'un masque de matrice de croix de marquage est reproduit sur le substrat. Les zones d'ombre correspondant aux croix sont retirées suite au développement du substrat dans du MIF 726. Si un peu de résine demeure dans les croix de marquage malgré le développement, elle peut être nettoyée en soumettant le substrat à un léger plasma O<sub>2</sub>, pendant environ 30 s. Le bP étant protégé par la couche d'ALD et par la résine, il n'est pas affecté par cette opération. Une évaporation de 5 nm de chrome suivi de 50 nm d'or ou plus est effectuée sur le substrat avec la résine. Dans les trous, la couche métallique se pose sur le substrat, et elle se trouve sur la résine partout ailleurs. Enfin, la résine est dissoute dans un bain d'acétone chaude, entraînant avec elle les couches de chrome et d'or, et laissant celles accrochées au substrat. L'utilisation du chrome en premier permet une meilleure accroche du métal sur le substrat. L'utilisation de l'or permet de repérer les croix de marquage efficacement lors de différents processus de fabrication comme la lithographie électronique.



FIGURE 2.15 – Images optiques de croix de marquage sur un substrat d'AsGa recouvert d'une résine avec des couches de bP exfolié dessus.

#### 2.3.1.2 Encapsulation du bP

L'encapsulation par une couche d' $Al_2O_3$  pour la protection du phosphore noir peut s'effectuer de deux façons. La première méthode consiste à déposer sur le matériau une fine couche d'aluminium, puis de l'oxyder avec un plasma d'oxygène. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à obtention de l'épaisseur voulue. Une grande partie des échantillons étudiés dans ce mémoire ont été encapsulés de cette manière, dans la salle blanche de l'université Paris-Diderot.

Ainsi, les couches de bP sont exfoliées sur un substrat et celui-ci est déposé dans un évaporateur à canon à électrons. Dans ce type d'évaporateur, un courant électrique chauffe un filament de tungstène qui génère un faisceau d'électrons. Ce faisceau d'électrons est dirigé vers le matériau à évaporer, ici l'aluminium, à l'aide de champ électrique et magnétique. L'aluminium chauffé par cet apport d'énergie s'évapore sur le substrat dans la chambre vide. Une couche de 2 nm d'aluminium est déposée sous vide sur le phosphore noir à très basse vitesse de dépôt (taux de 0,02 nm/sec) puis oxydée statiquement avec un mélange d'O<sub>2</sub> et d'Argon dans l'évaporateur, pendant sept minutes. L'opération est recommencée cinq fois pour obtenir une couche d'environ 20 nm d'épaisseur. Cette méthode est assez délicate : il est crucial de ne pas oxyder la couche de bP sous l'aluminium avec le plasma, mais il faut aussi suffisamment oxyder l'aluminium afin de ne pas générer de court-circuit lors de mesures électriques. De plus, l'évaporation est directionnelle : les couches de bP dont l'épaisseur dépasse l'épaisseur d'oxydation peuvent se retrouver avec des zones exposées à l'air sur leur tranche.

L'autre méthode d'encapsulation utilisée est celle de dépôt de couches atomiques (Atomic Layer Deposition ou ALD) effectuée dans la salle blanche du Laboratoire Pierre Aigrain à l'ENS avec un système ANRIC AT-400. Cette technique de dépôt est inspirée de la méthode de croissance de matériau d'épitaxie en phase vapeur évoquée dans le chapitre précédant. La surface à encapsuler est exposée à deux précurseurs chimiques : d'abord du trimethaluminium (TMA), puis de l'H<sub>2</sub>O. Le TMA est purgé pendant dix secondes avant l'envoi de l'H<sub>2</sub>O, et celui-ci est purgé pendant quatorze secondes avant qu'un cycle ne recommence. La réaction s'effectue à 175° et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> croît couche par couche. Avec cette technique d'encapsulation, la croissance s'effectue sur toute la surface de la couche, ainsi que sur les bords. Aucun morceau de bP n'est laissé à l'air. Il semblerait cependant que l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposé par ALD ne soit pas très stable sur les couches de matériaux bidimensionnels, et puisse être enlevé, notamment suite à l'exposition à certaines résines de fabrication. Une technique pour contrer cet effet consiste à combiner les deux méthodes en évaporant tout d'abord une très fine couche (environ 0,8 nm) d'aluminium oxydé à l'air qui sert ensuite de couche d'accroche pour l'ALD [88].

#### 2.3.1.3 Sélection et mise en forme des couches de bP

La sélection des couches de bP s'effectue d'abord par caractérisation optique. Les couches les plus fines, larges et homogènes sont repérées au microscope optique. Une fois les couches d'intérêt sélectionnées, leur épaisseur est confirmée par une mesure de microscopie à force atomique (AFM) avec une précision nanométrique.



FIGURE 2.16 – Schéma du procédé de mise en forme des couches de bP. (a) La couche de bP sur le substrat est recouvert d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'une couche de résine électro-sensible, le PMMA. Les zones en rouges représentent les zones à exposer, définies préalablement avec le logiciel e-line. Le bP présent dans ces zones sera gravé. (b) La couche de PMMA présente dans les pointillés rouges est exposée lors de la lithograhie électronique, et disparaît lors du développement. (c) la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est retirée par un bain de KOH ou de MIF 726, puis le bP est gravé par un plasma O<sub>2</sub> et SF<sub>6</sub> par RIE. La couche de PMMA est également gravée et diminue en épaisseur. (d) la couche de PMMA est retirée dans un bain d'acétone chaude.

Il est ensuite possible de leurs donner une forme déterminée préalablement en les modifiant avec un procédé de gravure sèche. Transformer la forme d'une couche de bP permet d'obtenir des résultats plus précis lors de certaines mesures de caractérisation. Par exemple, pour effectuer une mesure de courant dans le matériau, il est préférable d'avoir une couche rectangulaire avec une électrode de chaque coté, plutôt qu'une couche avec une forme aléatoire, où les électrodes et la distance entre les électrodes ne sont pas égales et symétriques. Une couche rectangulaire et régulière permet par exemple de réduire les fuites de courant dans le matériau et d'obtenir des mesures plus nettes. La technique de gravure décrite est aussi utilisée afin de nettoyer le substrat autour de la couche de bP choisie des couches de bP non utilisées qui peuvent générer des résistances parasites et perturber les mesures électriques si elles se trouvent sur le chemin d'une électrode. La mise en forme des couches requiert deux étapes : une première étape pour définir la forme des couches par lithographie électronique, et une deuxième étape pour graver les morceaux en trop par RIE. Cette procédure est illustrée Figure 2.16 :

La lithographie électronique utilisée pour la première étape utilise le même principe que la lithographie optique utilisée pour définir les croix de marquage, mais avec un faisceau d'électrons à la place d'un faisceau de photons. Le substrat avec le bP et la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est recouvert d'une résine électro-sensible, le PMMA (poly-méthacrylate de méthyle). L'irradiation électronique permet de briser les chaînes de polymère de la résine, selon un motif précis. Contrairement à la résine utilisée pour la lithographie optique, celle-ci est positive : les zones exposées partent lors de l'immersion du substrat dans un solvant composé de Méthyl Isobutyl Cétone et d'Isopropanol (MIBK+IPA). Le motif d'exposition est préalablement dessiné avec le logiciel e-line, et après développement, il n'est plus protégé par la résine (Figure 2.16, (a) et (b)). Cette résine est aussi utilisée pour protéger le bP de l'air entre chaque étape de fabrication. La lithographie électronique a été effectuée dans la salle blanche de l'ENS et de l'université Paris-Diderot.



FIGURE 2.17 – Image optique des trois étapes de mise en forme des couches de bP. (a) Repérage de la couche de bP à isoler, ici dans le rectangle rouge. (b) Dessin du masque de lithographie avec le logiciel e-line, les zones vertes sont les zones exposées. (c) Couche de bP rectangulaire obtenue après lithographie électronique, développement et gravure

— Avant la gravure des zones exposées, la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les trous sans résine est

retirée par gravure humide, à l'aide d'un bain de KOH ou de développeur MIF 726. Le retrait de cette couche est nécessaire afin que les couches de bP sous-jacentes puissent être en contact direct avec le plasma. Ensuite, la gravure sèche s'effectue à l'aide d'un plasma composé de  $O_2$  et de  $SF_6$  dans l'appareil décrit précédemment (RIE). Ce plasma détruit les couches de bP exposées et diminue aussi l'épaisseur de résine de quelques centaines de nanomètres. Les couches sous la résine sont protégées, cependant il est important de contrôler le temps de gravure afin de conserver une couche de résine protectrice. Ce plasma peut aussi graver le substrat, il est donc crucial de surveiller l'épaisseur de substrat gravée, particulièrement si le substrat est recouvert d'une fine couche d'oxyde comme pour les substrats en  $Si/SiO_2$ , où le silicium est recouvert d'une couche de l'épaisseur de 90 à 270 nm d'oxyde de silicium. De plus, la gravure du substrat et la réduction de l'épaisseur de résine sont à prendre en compte lors de la création de composants électroniques sur le substrat, plus particulièrement pour les épaisseurs d'électrodes (Figure 2.16 et Figure 2.17).

## 2.3.2 Fabrication des dispositifs de caractérisation électronique

#### 2.3.2.1 Étapes de fabrication

Après l'exfoliation, l'encapsulation, le choix des couches de bP, et la mise en forme des couches si nécessaire, la fabrication de dispositifs de caractérisation électronique sur bP peut démarrer. Le masque des dispositifs à fabriquer est dessiné préalablement avec le logiciel e-line, et aligné sur les images optiques de la couche sélectionnée à l'aide des croix de marquage réalisées sur substrat. De la même façon que pour la mise en forme des couches de bP, la lithographie électronique permet d'exposer des zones sur le substrat. Une évaporation métallique par évaporateur à effet Joule ou bien par canon à électrons permet ensuite de déposer les contacts métalliques dans les zones exposées, c'est-à-dire sans résine. La couche de métal sur la résine sur le reste du substrat est retirée lors d'un bain d'acétone chauffée à 50°C (Figure 2.18).

La fabrication des dispositifs a été scindée en deux étapes : une première étape, afin de créer des blocs d'électrodes, ou *pads*, qui servent aux mesures de caractérisation électroniques (mesures sous pointes essentiellement) et comme repère d'alignement lors du dessin des électrodes dites de contact (en contact avec le bP) réalisées lors d'une deuxième étape de lithographie. La deuxième étape permet de dessiner un masque plus précis en s'aidant des

blocs déjà dessinés. Cette étape d'alignement est la plus délicate et s'accompagne de réglages optiques du faisceau d'électrons afin d'obtenir le dessin le plus net possible. Les deux étapes sont représentées Figure 2.18. Les électrodes carrées (ou *pads*) sont fabriquées lors d'une première étape de lithographie électronique. Avant évaporation métallique, les zones exposées sont soumises à un bain de KOH ou MIF 726 afin de retirer la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puis à un plasma de gravure sèche dans la machine de RIE afin de se débarrasser de morceau de bP parasites pouvant générer des capacitances supplémentaires durant les mesures. Après évaporation métallique, la couche de résine avec métal est retirée lors d'un bain d'acétone chaude à 50°C. Restent sur le substrat les *pads* autour de la couche de bP.



Première étape de lithographie électronique, dessins des grosses électrodes et évaporation métallique.



Deuxième étape de lithographie électronique, dessins des électrodes de contact et évaporation métallique.

FIGURE 2.18 – Schéma du processus de fabrication de dispositifs de caractérisation sur bP utilisé. Ici le dispositif de mesure est un dispositif TLM ou *Transmission Line Measurement*.

Lors de la deuxième étape de lithographie électronique, l'alignement du faisceau d'électrons s'effectue pour chaque dispositif à l'aide de ces *pads*, afin d'augmenter la précision du des-

sin. Les zones exposées sont ensuite développées,  $l'Al_2O_3$  est retiré et le substrat est chargé dans l'évaporateur. Avant évaporation, le substrat est soumis à un léger décapage ionique permettant de retirer environ 0,5 nm de matériau, c'est à dire la couche de  $P_xO_y$  en surface du bP qui s'est créée suite à l'exposition rapide du matériau à l'air. Ce décapage permet d'améliorer le contact entre le matériau et l'électrode métallique. Comme pour la première étape, l'évaporation est suivie d'un bain d'acétone chaude, et le dispositifs est alors prêt à être utilisé.

Lors de l'utilisation d'un substrat non conducteur tel que le quartz ou l'alumine, il est nécessaire d'évaporer une fine couche d'aluminium, d'environ 17 nm d'épaisseur, sur le PMMA avant lithographie, afin de permettre la conduction du faisceau d'électrons par cette couche lors de l'irradiation. Si aucun moyen de conduction des électrons n'est mis en place, ceux-ci vont charger la surface et produire un contre-champ qui stoppe la lithographie.

#### 2.3.2.2 Choix des métaux

Lorsqu'un métal est déposé sur un semiconducteur, les niveaux de Fermi s'alignent à l'équilibre thermodynamique. Selon la nature du métal et du semiconducteur, cet alignement génère soit un contact dit de Schottky où une barrière de potentiel apparaît à l'interface entre le métal et le semiconducteur et limite le courant; soit un contact dit ohmique où le courant circule avec peu de pertes à l'interface. Dans les deux cas, une résistance de contact apparaît à l'interface. Elle est supérieure dans le contact de Schottky, et diminue lorsque la hauteur de la barrière de potentiel diminue. De manière générale, elle diminue lorsque la concentration de porteurs dans le semiconducteur augmente.

Métal	Au	Cr	Pd	Ti	Al
Travail de sortie (eV)	5,1	4,5	5,12	4,3	4,28

TABLE 2.2 – Travail de sortie en eV de métaux couramment utilisés pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques [91].

Le contact dépend de la nature du semiconducteur, n ou p, de son affinité électronique, c'està-dire de la différence d'énergie entre la bande de conduction et le niveau de vide, et du travail de sortie du métal composant l'électrode  $(e\phi_m)$  et de celui du semiconducteur  $(e\phi_s)$ , soit la différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de Fermi. Le travail de sortie correspond en effet à l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour l'arracher au métal ou au semiconducteur. Pour un semiconducteur comme le bP de type p où  $e\phi_s > e\phi_m$ , le contact est de type Schottky (Figure 2.19). Si  $e\phi_s < e\phi_m$ , le contact est ohmique. Le Tableau 2.2 et la Figure 2.20 répertorient les travaux de sorties de métaux souvent utilisés comme électrodes, et celui du bP en fonction de l'épaisseur de celui-ci. Ainsi, au dessus de cinq couches atomiques, le travail de sortie du bP tend vers 4,5 eV. Pour obtenir un contact ohmique au niveau des trous, les meilleurs candidats pour les électrodes sont le palladium et l'or. Le Tableau 2.3 répertorie les contacts créés sur bP et les résultats obtenus.



FIGURE 2.19 – (a) Schéma des bandes énergétiques du métal et du semiconducteur de type-p dans le cas ou  $e\phi_s > e\phi_m$ , avant contact et alignement des bandes.  $N_v$  correspond au niveau du vide, d'énergie 0 eV. (b) Au moment du contact, les électrons du métal diffusent vers le semiconducteur, abaîssant le niveau de Fermi du métal, jusqu'à l'alignement avec celui du semiconducteur. Ce phénomène entraîne une courbure de bande à l'interface. Les électrons du métal se recombinent avec les trous à l'interface, une zone de déplétion de taille W est générée, dépourvue de porteurs majoritaires. Pour circuler du semiconducteur vers le métal (métal vers semiconducteur), les trous (électrons) doivent traverser une barrière de potentiel  $e\phi_s - e\phi_m$ . Le contact est dit de Schottky.

Type de métal	Substrat	Туре с	Publication	
Type de metal	Substrat	Électrons	Trous	I ublication
Au	Si/SiO <sub>2</sub>	Schottky	Ohmique	[57]
Ti	Si/SiO <sub>2</sub>	Schottky		[92][93]
Al	Si/SiO <sub>2</sub>	Schottky		[04]
Pd	Si/SiO <sub>2</sub>	Ohmique		[74]

TABLE 2.3 – Tableau récapitulatif des types de contacts obtenus entre bP et différents métaux mesurés par différentes équipes lors de la réalisation de FETs sur bP.

Ce chapitre résume les matériaux annexes utilisés pour le substrat, l'encapsulation et les
électrodes, ainsi que les méthodes de fabrication employées pour la fabrication de dispositifs et leurs impacts sur les propriétés du bP. Une fois les matériaux externes choisis et les étapes de fabrication définies, la prochaine étape pour la création de composants optoélectroniques à haute fréquence est la connaissance des propriétés optiques, structurelles, électroniques et radiofréquences du bP, afin de les exploiter au mieux.



FIGURE 2.20 – Tiré de [52]. Valeur du travail de sortie du bP de la monocouche à 5 couches atomiques, calculé selon le modèle HSE06 de la théorie DFT (*Density Functional Theory*). Au-dessus de cinq couches, cette valeur tend vers 4,5 eV. En effet, plus le nombre de couches augmente, plus le dopage en trous augmente, montant ainsi la valeur du niveau de Fermi du bP, diminuant donc son travail de sortie.

### **Chapitre 3**

# Caractérisation optique et propriétés structurelles

#### 3.1 Détermination de l'épaisseur de la couche

Les mesures faites au microscope à force atomique en mode *tapping* (AFM) nécessitent le retrait de la couche de PMMA encapsulant le bP, et donc son exposition à l'air. Lorsque le bP est encapsulé par de l' $Al_2O_3$  les mesures avec l'AFM sont possibles, mais le profil de la couche est modifié, ce qui peut gêner la détermination de l'épaisseur. De nouvelles méthodes plus rapides et non invasives de détermination de l'épaisseur des couches ont été étudiées et sont présentées ci-après.

#### 3.1.1 Étude du contraste optique d'image de la couche

Le bP est un semiconducteur dont la bande d'énergie interdite varie avec l'épaisseur. De ce fait, la couleur des couches observées au microscope optique varie selon l'épaisseur. En étudiant le contraste optique des images optiques des couches, il est possible de déterminer l'épaisseur du bP. Cette technique d'analyse rapide a été vérifiée sur graphène et TMDs [95]. Ainsi, les images optiques de couches sélectionnées dont l'épaisseur a été préalablement mesurée à l'AFM, sont séparées en valeurs de couleurs primaires selon le code RVB (Rouge, Vert, Bleu). Ce système de codage informatique permet de quantifier la couleur primaire d'une image en octet, de 0 à 255. Ainsi le rouge correspond à RVB (255,0,0), le vert à RVB (0,255,0) et le bleu à RVB (0,0,255).



FIGURE 3.1 – Image optique d'une couche de bP sur substrat de  $Si/SiO_2$  et recouverte de PMMA. La moyenne RVB de la couche est acquise pour chaque pixel dans la zone rouge et vaut RVB(136.5, 233.4, 55.8). De la même façon, la moyenne RVB du substrat est calculée pour chaque pixel dans la zone verte avec RVB(153.2, 206.3, 77.5).

La moyenne  $C_{b,v,r}$  de la valeur de chaque canal (bleu, vert, rouge) sur une surface de la couche (Figure 3.1) est mesurée, et comparée à celle du substrat ( $C_{sb,sv,sr}$ ), avec un rapport entre les canaux bleu, vert et rouge de la couche (b, v, r) et du substrat (sb, sv, sr) normalisé par rapport à la valeur maximale pour faciliter la comparaison entre les différents canaux :

$$R_{b,v,r} = \frac{C_{b,v,r} - C_{sb,sv,sr}}{max(C_{b,v,r} - C_{sb,sv,sr})}$$
(3.1)

Les graphiques de la Figure 3.2 permettent d'établir la dépendance entre les rapports R des différents canaux et l'épaisseur des couches et cela pour deux substrats, le Si/SiO<sub>2</sub> et le quartz. L'erreur sur R est de 0,15, elle a été calculée à partir des différences de valeur des canaux RGB sur la surface du substrat ou sur la surface d'une couche de même épaisseur, sur plus de 400 mesures. Cette technique de caractérisation est très rapide et fonctionne pour plusieurs substrats. Elle est donc une très bonne alternative aux mesures AFM. Afin de faire ressortir le contraste entre la couche et le substrat, il peut être utile de rajouter une couche de résine de couleur sur le matériau.

Une autre méthode largement utilisée pour déterminer l'épaisseur des matériaux 2D est la spectroscopie Raman.



FIGURE 3.2 - (a) Graphique de la différence normalisée des valeurs des canaux rouge, vert, et bleu pour plusieurs images optiques de couches de bP sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> en fonction de leurs épaisseurs. Le canal bleu est celui pour lequel la distribution est la plus nette. (b) Graphique de la différence normalisée des valeurs du canal bleu pour différentes couches de bP sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> et substrat de quartz (SiO<sub>2</sub>), pour des valeurs inférieures à 30 nm d'épaisseur.

#### **3.1.2** Spectroscopie Raman, étude du phonon $A_g^1$

La spectroscopie Raman est un outil de caractérisation du matériau fournissant des informations sur la structure de la couche de bP, sur ses propriétés électroniques et sur sa pureté. Cette technique a été décrite dans le chapitre précédant, et le spectre Raman du bP présenté. Dans cette sous-section, l'évolution du pic  $A_g^1$  du spectre Raman en fonction de l'épaisseur est décrite. Ce pic correspond à une vibration de phonons hors du plan, selon la direction z, et se situe autour de  $361 \text{ cm}^{-1}$ . Lorsque le nombre de couches atomiques de bP étudiées augmente, l'intensité de ce pic croît [51]. Ce pic correspondant à une vibration hors du plan, il ne dépend pas de l'orientation de la couche de bP. La position varie aussi avec l'épaisseur, mais de façon tellement faible qu'il est difficile de l'observer avec la résolution du système Raman utilisé (résolution d'environ  $1 \text{ cm}^{-1}$ ). Ainsi, l'étude du rapport R d'intensité du phonon  $A_g^1$ sur le phonon dû au substrat permet de définir la relation linéaire le liant à son épaisseur :

$$R = \frac{I_{A_g^1}}{I_{Substrat}} \tag{3.2}$$



FIGURE 3.3 – Graphique du rapport R d'intensité entre le pic  $A_g^1$  et le pic Raman du Si/SiO<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur de la couche de bP. Les mesures sont faites à 532 nm avec une puissance du laser de 117 µW et sont représentées par les points bleus. La droite rouge correspond à l'ajustement linéaire  $y = 0,064 \times x + 0,64$ .

Le pic de vibration présent à  $521 \text{ cm}^{-1}$  correspond au substrat en silicium. Lorsque l'épaisseur du bP croît, l'intensité du signal laser arrivant jusqu'au substrat diminue, entraînant une diminution de l'intensité du pic du silicium. Lors du calcul du rapport, il est important de prendre en compte l'évolution angulaire de l'intensité des pics. Ainsi, l'intensité de  $A_g^1$  ne varie pas avec l'orientation de la couche, mais celui du silicium, matériau anisotrope, varie. Le graphique de la Figure 3.3 traduit l'évolution du rapport d'intensité pour des couches de bP sur Si/SiO<sub>2</sub> en fonction de l'épaisseur de la couche de bP, pour des orientations de silicium identiques. Il correspond bien à l'évolution décrite dans la littérature. L'erreur a été calculée sur la variation du rapport *R* sur une surface large de bP ou du substrat avec soixante acquisitions de la même surface, et vaut 0,2. Si l'orientation du silicium n'est pas prise en compte, l'erreur est alors calculée à partir de l'écart de valeur obtenu lors de l'évolution angulaire du rapport *R*, dû à l'évolution angulaire du pic phonon du silicium. Cette erreur devient énorme et vaut environ 1. Il est donc nécessaire de prendre en compte l'anisotropie Raman du phonon du substrat pour l'étude angulaire.



FIGURE 3.4 – Graphique de la relation linéaire entre le rapport d'intensité des pics phonons Ag du bP en fonction de l'épaisseur de la couche, pour du bP exfolié sur un substrat en AsGa et encapsulé avec de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les mesures sont faites à 532 nm avec une puissance de 117  $\mu$ W et sont représentées par les points bleus, ainsi que leurs erreurs, de 0,1. La droite rouge correspond à l'ajustement linéaire  $y = -0,012 \times x + 0,56$ .

Pour certains substrats tel que le quartz, il n'existe pas de pic Raman visible à 532 nm. Il est alors possible de comparer l'intensité du pic  $A_g^1$  avec celle du pic  $A_g^2$  ou  $B_{2g}$  mais avec un inconvénient majeur : cela nécessite la caractérisation Raman angulaire de la couche afin de sélectionner un pic d'intensité maximale pour  $A_g^2$  ou  $B_{2g}$  pour une série de mesures. Pour du bP exfolié sur un substrat en AsGa, l'évolution est représentée sur la Figure 3.4, et pour du bP exfolié sur un substrat en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la Figure 3.5. Pour le substrat en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la variation entre les rapports pour des épaisseurs similaires est grande, il est préférable d'associer cette mesure avec une étude du contraste de couche.



FIGURE 3.5 – Graphique de la relation linéaire entre le rapport d'intensité des pics phonons  $Ag_1$  du bP en fonction de l'épaisseur de la couche, pour du bP exfolié sur un substrat en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et encapsulé avec de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les mesures sont faites à 532 nm avec une puissance de 117  $\mu$ W et sont représentées par les points noirs. La droite noire correspond à l'ajustement linéaire.

Une comparaison entre l'évolution avec l'épaisseur du contraste du canal bleu et du rapport Raman R a été conduite et montre la même linéarité (Figure 3.6). Les valeurs des rapports de contraste et d'intensité Raman ont été prises pour les mêmes couches de bP, et normalisées par la valeur maximale obtenue pour la même couche de 80 nm d'épaisseur.

La combinaison de l'étude du contraste et de l'étude des pics Raman est un très bon moyen pour déterminer l'épaisseur de la couche. La technique du contraste est particulièrement pratique si l'utilisateur possède des couches différentes sur un substrat anisotrope ou bien sans phonons actifs à 532 nm.



FIGURE 3.6 – Comparaison de l'évolution des rapports de contraste du canal bleu  $R_b$  (croix noires) et de l'intensité Raman R (losanges noirs) en fonction de l'épaisseur de couche de bP sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>. Les relations suivent la même tendance linéaire.

#### 3.1.3 Étude de la monocouche du bP

La spectroscopie Raman est particulièrement utile pour déterminer si la couche de bP observée sur un substrat est réellement une monocouche. En effet, celle-ci est difficile à obtenir et difficile à conserver. Lorsque la couche devient très fine, l'intensité des pics Raman diminue drastiquement. La Figure 3.7 montre l'image optique d'une monocouche de bP exfoliée sur un substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi que la mesure AFM de son épaisseur. Son épaisseur est vérifiée par spectroscopie Raman, dont le spectre est représenté Figure 3.8. Le bruit dû au substrat et à la couche d'encapsulation est fort sur le graphique, il est cependant possible de repérer les trois pics Raman. Le rapport d'intensité du pic  $A_g^1$  de la monocouche sur celui du substrat vaut environ 1, et la différence de position entre le pic  $B_{2g}$  et  $A_g^1$  vaut environ 70. Cela correspond bien à une variation de position de phonon d'une couche très fine par rapport à une couche épaisse discutée dans le chapitre précédant.

Afin de vérifier l'épaisseur de la supposée monocouche, des mesures d'absorption ont été effectuées avec Laurent Billot du LPEM. La couche d'intérêt est éclairée avec un faisceau



FIGURE 3.7 – Image optique d'une couche de bP exfoliée sur un substrat  $Al_2O_3$ . Au niveau du cercle rouge, la couche est une monocouche. La figure montre aussi la mesure AFM faite sur cette couche, avec une hauteur d'environ 0,5 nm au niveau du cercle rouge, ce qui correspond bien à la monocouche de 0,53 nm d'épaisseur.

halogène, la transmission du signal est étudiée et la gamme de longueur d'onde voulue est sélectionnée avec un spectromètre. La transmission de la couche est ainsi étudiée, et en supposant la réflectivité négligeable, son absorption est déduite selon la loi A + T = 1 avec A l'absorbance de la couche et T sa transmittance. La lumière est polarisée horizontalement. Le substrat couvert de la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est pris comme référence, afin d'obtenir l'absorption de la couche de bP uniquement.

Selon la loi de Beer-Lambert, le coefficient d'absorption  $\alpha$  (en cm<sup>-1</sup>) pour une couche fine est relié à l'absorbance A (en %) par

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \tag{3.3}$$

$$A = \log_{10}(\frac{I}{I_0}) \tag{3.4}$$

$$\alpha(\mathrm{cm}^{-1}) = \frac{A}{\log_{10}(e) \times l} = 2,3026 \times \frac{A}{l}$$
(3.5)

avec  $I_0$  l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité de la lumière transmise et l l'épaisseur de la couche. Considérons la relation de Tauc utilisée pour déterminer la valeur de la bande



FIGURE 3.8 – Spectre raman d'une monocouche de bP sur un substrat d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenu à 532 nm avec une puissance laser de 117  $\mu$ W. On retrouve bien les trois pics de vibration du bP, ainsi que le pic dû au substrat. Les courbes rouges correspondent à des ajustements fait avec une fonction de Lorentz.

d'énergie interdite dans les semiconducteurs [96] :

$$\alpha h\nu = \alpha_0 (h\nu - E_q)^n \tag{3.6}$$

Avec  $\alpha_0$  une constante,  $h\nu = 1, 24/\lambda(\mu m)$  l'énergie en eV du faisceau incident, et  $E_g$  l'énergie de la bande d'énergie interdite. Le facteur n décrit la transition mise en place : pour n = 1/2 il s'agit de la transition directe autorisée, et pour n = 2 la transition indirecte autorisée. Considérons la transition directe ayant lieu dans le bP

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g) \tag{3.7}$$

À certains endroits de la courbe  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  le régime est linéaire. L'extrapolation de cette droite jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  permet d'obtenir la valeur de la bande d'énergie interdite [97, 98]. Ainsi pour la fine couche éclairée, deux zones linéaires apparaîssent (Figure 3.9), une correspondant à une bande d'énergie interdite de 1,5 eV assimilable à la monocouche, et une d'environ 0,8 eV assimilable à la bicouche adjacente observée sur le profil AFM de la monocouche. L'absorbance de la couche est assez faible, d'environ 1,5 %. Les valeurs d'énergies interdites obtenues correspondent à la prédiction faite par Cai et son équipe selon le modèle HSE06 de la *Density Functional Theory* (DFT) [52] pour la monocouche et la bicouche. Selon cette équipe, l'énergie de bande interdite évolue selon :

$$E_g = E_0 + C/n^\beta \tag{3.8}$$

*n* le nombre de couches,  $E_0$  étant la hauteur de la bande interdite du matériau brut (0,39 pour Cai et al.), et enfin *C* et  $\beta$  valant respectivement 1,62 eV et 1,4 eV. Le coefficient d'absorption mesuré présente donc un mélange du coefficient d'absorption de la monocouche, et de la bicouche. Il est d'environ  $2 \times 10^5$  cm<sup>-1</sup> à 1,55 µm.



FIGURE 3.9 – Détermination de l'énergie de la bande interdite à partir de la loi de Tauc, pour la couche fine de bP. Les droites correspondent à l'extrapolation des parties linéaires de la courbe pour la détermination de la bande d'énergie interdite.

Cette étude a aussi été faite sur des couches avec des épaisseurs supérieures à 50 nm. Le coefficient d'absorption observé est plus faible, de l'ordre de  $3 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> à 1,55 µm (Figure 3.11). En comparaison, le quaternaire GaNAsSb montre un coefficient d'absorption de 700 cm<sup>-1</sup> à 1,55 µm pour une couche de 0,5 µm d'épaisseur [32]. Les autres matériaux 2D usuels tels que l'AsGa ou le silicium n'absorbent quasiment pas dans l'infrarouge, et présentent des coefficients d'absorption autour de  $10^4$  cm<sup>-1</sup> dans le visible [99]. Le coefficient d'absorption observé dans le bP est donc assez prometteur pour des applications de pilotage optique à 1,55 µm.

La loi de Tauc permet l'observation d'une bande d'énergie interdite d'environ 0,62 eV (Figure 3.12), ce qui est supérieur aux prédictions de 0,31 eV faites par Cai et d'autres groupes, mais qui se rapproche de la valeur obtenue pour le bP brut avec des expériences de photoluminescence, de 0,5 eV [100, 92, 51, 53]. Dans la littérature, la bande d'énergie interdite est essentiellement mesurée par des expériences de photoluminescence.



FIGURE 3.10 – Coefficient d'absorption  $\alpha$  en cm<sup>-1</sup> de la monocouche/bicouche de bP éclairée en fonction de la longueur d'onde d'illumination.



FIGURE 3.11 – Graphique du coefficient d'absorption d'un couche de bP de 91,7 nm d'épaisseur en fonction de la longueur d'onde utilisée.

L'absorbance mesurée varie fortement selon l'épaisseur de la couche étudiée. Ainsi, à 1,55  $\mu$ m elle passe d'environ 2 % pour la monocouche/bicouche à 20 % au maximum pour une couche de 91,7 nm d'épaisseur. Cette dépendance en fonction de l'épaisseur a été vérifiée et prédite [101, 102].

Ce type d'étude optique rapide et non invasive est très pratique afin de connaître la valeur de la bande interdite de la couche, donc son épaisseur réelle, et enfin la qualité de l'absorption.



FIGURE 3.12 – Détermination de l'énergie de la bande interdite à l'aide de la loi de Tauc, pour une couche de bP d'environ 91,7 nm d'épaisseur.

J'ai aussi étudié l'absorption de la couche d' $Al_2O_3$  sans bP d'environ 17 nm d'épaisseur ainsi que sa transmission, pour une longueur d'onde variant entre 0,4 µm à 2,1 µm, afin d'observer l'impact de cette encapsulation sur le pilotage optique du bP, notamment à 1,55 µm (Figure 3.13). L'absorption de la couche est assez faible à 1,55 µm, environ 5 à 7 % du signal. Le spectre de transmittance mesuré de la couche d' $Al_2O_3$  est présenté Figure 3.14. Il s'arrête à 1 µm, mais en considérant sa tendance générale et aussi l'évolution du spectre d'absorbance, on peut en déduire que la transmittance de la couche est supérieure à 75 % dans l'infrarouge. Cela fait de l'encapsulation par une couche d' $Al_2O_3$  une bonne solution pour conserver le bP et le protéger de l'air ambiant, tout en autorisant un pilotage optique.



FIGURE 3.13 – Spectres d'absorption en % de la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les spectres correspondent à deux mesures différentes : une dans le visible ( $x < 1 \mu m$ ) et une dans l'IR ( $x > 1 \mu m$ ). À 1,55  $\mu m$ , l'absorption de la couche d'encapsulation est d'environ 5 %



FIGURE 3.14 – Évolution de la transmittance de la couche d'encapsulation en fonction de la longueur d'onde utilisée.

L'encapsulation avec une fine couche d' $Al_2O_3$  a ainsi été utilisée pour la plupart des dispositifs présentés dans ce mémoire.

#### 3.2 Anisotropie des couches 2D de bP

Le bP possède une très forte anisotropie qui découle de sa structure atomique. Les paramètres de mailles du bP varient selon les directions x et y (*armchair* et *zigzag*) de la couche atomique et cette différence se répercute sur ses propriétés optiques et électriques [100]. Cette section présente l'étude de l'anisotropie optique à l'aide de différentes expériences de caractérisation permettant de déterminer l'orientation de la maille cristalline, l'impact de l'anisotropie sur l'absorption, la transmission et la réflectivité d'un signal optique incident, et également sur l'évolution dans le temps du courant photoémis lors de l'excitation optique de la couche à 1, 55 µm.

#### **3.2.1** Spectroscopie angulaire Raman

L'orientation de la structure cristalline du bP est détectable à l'aide de la spectroscopie Raman. Les phonons  $A_g^2$  et  $B_{2g}$  correspondent théoriquement à des vibrations de la maille respectivement selon x et selon y. La Figure 3.15 rappelle la structure atomique du bP ainsi que le sens de vibration des phonons.



FIGURE 3.15 – Tirée de la référence [103] (a) Structure cristalline de quatre couches atomiques de bP. La distance entre deux couches de bP est de 5,35 Å. La direction x correspond à l'axe *armchair*, et la direction y à l'axe *zigzag*. (b) Les trois phonons Raman du bP, représentés sur 3 couches de bP, avec leur direction de vibration (flèches noires).

Lors de l'excitation Raman, le laser incident est polarisé horizontalement. Lorsqu'il frappe la couche de bP, le laser excite particulièrement les phonons dans la direction de sa polarisation. En tournant la polarisation du laser, il est donc possible d'étudier l'évolution de l'excitation des phonons selon plusieurs directions cristallographiques. Lorsque l'intensité du phonon

 $A_g^2$  est maximale (minimale) et celle du phonon  $B_{2g}$  minimale (maximale), la polarisation du laser est alignée avec la direction *armchair* (*zigzag*) de la couche. Les mesures ont été conduites majoritairement avec le système Raman de la salle blanche de l'École Normale Supérieure (ENS), et celui de *Thalès Research and Technology* (TRT) avec Bernard Servet.



FIGURE 3.16 – (a) L'évolution angulaire des pics Raman  $Ag_2$  et  $B_{2g}$  d'une monocouche de bP exfoliée sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>. Sur l'image optique de la monocouche, la mesure est faite au niveau du cercle rouge, à 0° la polarisation du laser est alignée avec la direction arbitraire horizontale H, et à 90° avec la direction V. (b) L'évolution du spectre Raman de la même monocouche lorsque l'on tourne la polarisation de 80°. Les mesures ont été effectuées avec un laser à 530 nm et une puissance de 117  $\mu$ W à l'ENS.

Chaque mesure s'effectue sur la même zone de la couche dans la mesure du possible. La focalisation du laser est réajustée entre chaque mesure, et sa puissance est gardée basse afin de ne pas endommager la couche. Le graphique de la Figure 3.16 montre l'évolution obtenue lors de l'étude d'une monocouche sur Si/SiO<sub>2</sub>, avec un rapport d'intensité du Raman R = 0, 289, et celui de la Figure 3.17 d'une couche de 60 nm d'épaisseur sur Si/SiO<sub>2</sub>, avec un rapport d'intensité Raman R = 4, 1, à 532 nm et en fonction de l'angle d'orientation, pour un signal récupéré sur le détecteur non polarisé. L'intensité des pics Raman due aux phonons  $A_g^2$  et  $B_{2g}$  du bP varie en général avec l'angle d'orientation de la couche de bP par rapport à la polarisation du laser suivant une série de Fourier de niveau un :

$$f(x) = a_0 + a_1 \cos(x \times c) + b_1 \sin(x \times c)$$
(3.9)

avec  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $b_1$  et c des facteurs correctifs, et x l'angle en degré.  $B_{2g}$  évolue cependant avec une fréquence deux fois plus grande que  $A_q^2$ .



FIGURE 3.17 – Image optique de la couche de bP étudiée de 60 nm d'épaisseur et exfoliée sur substrat Si/SiO<sub>2</sub>, et graphique de l'évolution angulaire de l'intensité des pics Raman  $Ag_2$  et  $B_{2g}$ . Sur l'image optique, la direction H correspond au moment où la polarisation du laser est alignée avec l'angle 0°, et V avec l'angle 90°. Les mesures ont été effectuées avec un laser à 530 nm et une puissance de 117  $\mu$ W à l'ENS.

#### 3.2.2 Mesures d'absorption angulaire

L'anisotropie d'une couche de bP a également été étudiée en terme d'absorption de la lumière. Ainsi des mesures d'absorption angulaire ont été conduites sur une couche de 91,7 nm d'épaisseur. Dans cette configuration, la lumière de la source halogène est polarisée selon une direction arbitraire appelée horizontale, ou 0°. La couche est pivotée par rapport à la source par pas de 5° afin de simuler une rotation de la polarisation dans le sens contre-horaire, et toutes les directions cristallographiques dans le bP sont étudiées. Le graphique de la Figure 3.18 montre l'absorbance d'une couche de bP de 91,7 nm d'épaisseur en fonction de l'orientation de la polarisation. Selon la direction cristallographique observée, l'absorbance peut doubler. Elle est de 10% pour un angle de 115° par rapport à la direction originale arbitraire, et de 20% pour un angle de 25°. Au dessus de 2,06 µm, la couche ne devrait pas absorber de lumière. La faible absorption observée peut être due à de l'absorption de Schottky dans le matériau par l'intermédiaire de palier d'énergie dans la bande interdite.



FIGURE 3.18 – Spectre de l'absorbance d'une couche de bP en fonction de la longueur d'onde pour différentes directions cristallographiques dans le bP.

La valeur de bande interdite d'énergie mesurée avec la loi de Tauc pour cette couche est d'environ 0,6 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 2,06 µm environ selon  $E = \frac{1,24}{\lambda}$ . Pour cette couche, l'absorbance augmente lorsque la longueur d'onde diminue (l'énergie du photon augmente) sous 2,06 µm, avec un pic d'absorbance à 1,55 µm pour des longueurs d'onde variant entre 0,9 µm et 2,1 µm.



FIGURE 3.19 – Évolution angulaire de l'absorbance d'une couche de bP de 91,7 nm d'épaisseur et image optique de la couche. Les points correspondent aux données expérimentales et la courbe noire à l'ajustement selon une série de Fourier d'ordre un. La lumière est polarisée à 0° selon la direction arbitraire H.

La Figure 3.19 montre une image optique de la couche de bP étudiée avec l'axe de polarisation de la lumière (H) ainsi que l'évolution de l'absorbance de la couche à 1,55 µm en fonction de la direction cristallographique. À 0°, la polarisation est alignée avec l'axe H de la couche et à 90° avec l'axe V. L'absorbance varie entre 5 et 20% selon la direction observée, et selon la même loi de Fourier que pour le phonon  $A_g^2$  excité à 532 nm. La Figure 3.20 montre l'évolution angulaire de l'intensité du pic Raman  $A_g^2$  pour la même couche. L'absorbance et l'intensité du pic Raman  $A_g^2$  évoluent selon la même loi. Lorsque le laser est polarisé selon la direction *armchair* de la couche, l'absorption est maximale. Lorsqu'elle est alignée avec la direction *zigzag*, elle est minimale. La même dépendance angulaire a été observée dans le visible [102]. L'absorption optique (ainsi que la conductivité optique) dans le bP a été étudiée théoriquement dans l'infrarouge avec la formule de Kubo [103] et simulée à l'aide d'un modèle à deux bandes [54], le même comportement a été observé.



FIGURE 3.20 – Spectre de l'évolution angulaire de l'intensité du pic Raman  $A_g^2$  pour une couche de bP de 91,7 nm d'épaisseur. À 0°, la polarisation est alignée avec l'axe H de la couche. Les croix noires correspondent aux données expérimentales et la courbe noire à un ajustement linéaire selon la loi de Fourier observée précèdemment. Un maximum secondaire apparaît aux alentours de 110°, dû au dichroïsme linéaire dans le bP.

Sur le graphique de l'évolution angulaire de  $A_g^2$  de la Figure 3.20, un maximum secondaire apparaît entre les maximums primaires. Ce maximum est dû au dichroïsme linéaire du bP, décomposant l'onde lumineuse en deux axes perpendiculaires et absorbant une partie de l'énergie d'un des axes [104, 103]. La réponse Raman devient complexe, et a été particulièrement étudiée par d'autres équipes de recherche. Ce phénomène ne sera pas décrit dans ce mémoire, et n'altère pas la détermination de l'orientation cristalline du bP à l'aide du phonon  $A_g^2$ .

#### 3.2.3 Réflectivité

Des mesures de spectroscopie pompe-sonde résolues dans le temps et effectuées avec l'équipe de Alfredo De Rossi et de Sylvain Combrié à *Thalès Research and Technology* (TRT) ont permis d'observer le changement de réflectivité des couches de bP, lorsque celles-ci sont illu-

minées par un faisceau optique incident. Cette mesure permet ainsi d'étudier les phénomènes ultra-rapides se déroulant localement sur une couche de bP lorsque celle-ci est soumise à une excitation lumineuse spécifique.



FIGURE 3.21 – Schéma de l'expérience de spectroscopie pompe-sonde effectuée à TRT sur plusieurs couches de bP. Les impulsions laser de largeur inférieure à 100 fs parcourent le même chemin optique avec des longueurs d'onde de 1,54 µm pour le signal de pompe, et de 1,57 µm pour le signal de sonde. Les deux signaux sont synchrones et polarisés horizontalement. Un retard est induit dans le signal de sonde avec l'ajout d'une ligne à retard, permettant d'introduire un décalage temporel variant entre les deux impulsions jusqu'à 240 ps. Le signal réfléchi de la sonde est collecté sur un détecteur. Une lame demi-onde présente dans le chemin optique permet de tourner la polarisation des signaux lasers, et ainsi d'étudier plusieurs directions cristallographiques de la couche de bP.

Dans cette expérience, un premier faisceau laser femtoseconde à 1,540  $\mu$ m, dit faisceau de pompe, avec des impulsions inférieures à la centaine de picosecondes et une puissance de l'ordre du milliwatt, est envoyé sur une couche de bP exfoliée sur substrat de quartz afin de simuler l'environnement ciblé pour les applications optoélectroniques à température ambiante. L'énergie du signal de pompe est de 0,8 eV et sa fluence, ou énergie délivrée, est environ 57  $\mu$ J/cm<sup>2</sup>. Un second faisceau laser à 1,57  $\mu$ m, dit faisceau de sonde, avec une puissance de l'ordre du microwatt vient frapper le matériau au même endroit. Dans la configuration utilisée et illustrée sur la Figure 3.21, les deux faisceaux parcourent le même chemin optique et sont parfaitement synchronisés. Le signal réfléchi permet l'étude des phénomènes ultra-rapides induits par la pompe dans le bP : l'absorption locale du signal de pompe dans la couche génère des photoporteurs qui entraînent un changement de l'indice de réfraction de

la couche, et ainsi de sa réflectivité. Le changement en réflectivité est étudié par la sonde. Un léger retard  $\Delta t$  allant de quelques picosecondes à 240 ps est imposé à la sonde à l'aide d'une ligne à retard, afin d'explorer l'évolution dans le temps du changement de réflectivité.

#### 3.2.3.1 Résultats

Plusieurs échantillons de bP ont été étudiés :

- Un de 78,5 nm d'épaisseur sans couche protectrice d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, associé à une hauteur de bande d'énergie interdite entre 0,6 eV, valeur obtenue lors des mesures d'absorption précédentes;
- Un échantillon de 28 nm d'épaisseur avec une couche protectrice de 19 nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de hauteur de bande interdite aussi comprise entre 0,6 eV;
- Un dernier échantillon correspondant à une épaisseur entre 1,5 nm et 2 nm, soit entre trois et quatre couches atomiques, de hauteur de bande interdite autour de 0,8 eV.

Les épaisseurs ont été mesurées à l'AFM et vérifiées avec des mesures Raman et des mesures de contraste sur les canaux RGB. Le substrat de quartz possède une bande d'énergie interdite assez large pour ne pas affecter la réponse du bP au faisceau laser. L'orientation cristalline de chaque couche est d'abord déterminée à l'aide de la spectroscopie Raman. Ainsi, pour la couche de 78,5 nm dont l'image optique avec des axes arbitraires se trouve Figure 3.22, la direction *zigzag* est alignée avec la direction H ou  $0^\circ$  de l'image, et la direction *armchair* avec la direction V ou 90° de l'image. La direction V possède donc l'absorption la plus forte.

La Figure 3.22 montre la réflectivité obtenue en fonction du temps en picoseconde pour la couche de 78,5 nm d'épaisseur. Le graphique (a) correspond à la réflection  $R_{OFF}$  pour deux polarisations de la sonde, lorsque la pompe est éteinte et lorsqu'aucun photoporteur n'est généré dans la couche de bP.  $R_{OFF}$  est normalisée par rapport au signal de référence  $R_0$ , ou réflection maximale, pour la sonde. Pour cette couche de 78,5 nm d'épaisseur, la réflection de la sonde est de  $R_{OFF} = 0,062\%$ , le signal est quasiment identique pour les deux polarisations. La puissance de la sonde est trop faible pour permettre de constater un changement de réflectivité marquant.Le graphique (b) représente la variation de la réflectance normalisée mesurée lorsque la pompe est allumée, par rapport à celle mesurée lorsque la pompe est éteinte :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_{ON} - R_{OFF}}{R_0} \tag{3.10}$$



FIGURE 3.22 – (a) Graphique de la réflectance normalisée de la sonde, hors illumination par la pompe, pour différentes polarisations de la sonde, en fonction du temps. Les deux axes de polarisation sont représentés sur l'image optique de la couche de bP étudiée. Le signal réfléchi de la sonde ne varie pas ou peu avec sa polarisation, il sert de zéro pour les mesures suivantes. (b) Graphique de la différence de réflectance entre l'état avec la pompe et l'état sans la pompe, normalisée par rapport au signal de référence pour différentes configurations de polarisation entre la pompe et la sonde et en fonction du temps. La pompe présente une puissance moyenne de 2,4 mW et la variation de réflectance normalisée est mesurée toute les picosecondes (240 points).

Le changement en réflectivité induit par la pompe varie avec la polarisation de la pompe et de la sonde l'une par rapport à l'autre et varie aussi selon l'orientation de la pompe et la sonde lorsque celles-ci sont alignées (V-V ou H-H). La polarisation alignée H-H est arbitrairement fixée comme polarisation initiale pour l'étude de cette couche de bP. La réflectance norma-

lisée sature vers une valeur positive et différente de zéro (flèche noir sur le graphique), qui est due à l'élévation de température de la couche suite à la génération de photoporteurs. La dissipation de la chaleur peut prendre jusqu'à 1 ns [54, 105].

Le graphique de la Figure 3.23 présente les variations de réflectance normalisée résolues dans le temps et obtenues pour différentes directions cristallographiques de la couche de bP de 78,5 nm. Les directions sont explorées en tournant simultanément les polarisations de la pompe et de la sonde avec la lame demi-onde. Ce graphique traduit la présence d'un état hors équilibre assez fort et différent pour toute les directions juste après l'impulsion de pompe à 0-10 ps. La ligne dessinée en pointillés gris à  $\frac{\Delta R}{R_0} = 0$  représente l'état de la variation de réflectance normalisée lorsque la pompe est éteinte ( $R_{ON} = R_{OFF}$ ). La réflectivité induite par la pompe varie fortement en fonction de l'angle de polarisation avec les directions cristallographique du bP.



FIGURE 3.23 – Mesures pompe-sonde sur une couche de 78,5 nm de bP sur un substrat de quartz, avec une puissance de pompe à 2,17 mW. Le changement de réflectivité au sein du bP est étudié en fonction du délai entre la pompe et la sonde, pour différents angles de polarisation dans le bP et la variation de réflectance normalisée est mesurée toute les picosecondes (240 points).. L'axe H sur l'image optique de la couche de bP correspond à un angle de 0°, et l'axe V à un angle de 90°.

La Figure 3.24 montre l'évolution angulaire de la réflectance normalisée prise à 10 ps lorsque la variation est la plus forte, ainsi que la résolution angulaire du phonon  $A_g^2$  de la même couche. La réflectivité suit la même loi que l'évolution du phonon  $A_g^2$ , et donc que l'absorbance. De plus, comme pour l'absorbance, elle diminue quand l'épaisseur de la couche

diminue. Ainsi, en considérant seulement la réflectivité de la sonde  $R_{OFF}$ , elle vaut environ 0,062 % pour 78,5 nm d'épaisseur. Elle est de 0,005 % Pour 28 nm d'épaisseur, et de 0,002 % pour 1,5 - 2 nm d'épaisseur. Absorption et réflexion varient de la même manière dans le bP, et celle évolution a été vérifiée théoriquement avec le modèle *tight-binding* par la référence [106].



FIGURE 3.24 – La courbe noire correspond à l'évolution angulaire de la réflectance normalisée par sa valeur maximale pour une couche de bP exfoliée de 78,5 nm d'épaisseur sur quartz. La courbe rouge correspond à l'évolution de l'intensité du pic Raman  $A_g^2$  correspondant. Les deux courbes suivent la même loi. Le maximum de réflectivité est obtenu lorsque la polarisation du laser est alignée avec la direction x ou *armchair* de la couche.

#### 3.2.3.2 Discussion

L'étude de l'évolution ultrarapide de la réflectivité dans le bP en fonction de la direction cristallographique donne des indices sur les phénomènes se déroulant localement lors de

l'excitation. La Figure 3.25 reprend les trois types de courbe observés pour la variation de réflectance normalisée en fonction du temps : Une à  $0^{\circ}$  où la variation à 10 ps est négative et où l'absorption est très faible, une à 280° où la variation de réflectance et d'absorption sont maximale, et une entre les deux, à 140°.



FIGURE 3.25 – Graphique des mesures pompe-sonde sur une couche de 78,5 nm de bP sur un substrat de quartz, avec une puissance de pompe à 2,17 mW, pour trois directions de polarisation. Trois tendances sont observées selon les trois angles de polarisation.

Pour la courbe rouge à 280°, deux phénomènes peuvent être responsables de l'augmentation de la réflectance normalisée. Ils sont représentés sur le schéma de la Figure 3.26. Un phénomène rapide où une très forte absorption des photons génère un gaz d'électrons et trous libres qui, en changeant localement l'indice de réfraction de la couche, augmente fortement la réflectivité de la couche (courbe noire). Au bout d'un certain temps  $\tau$ , les électrons libres du gaz d'électrons se recombinent avec les trous, diminuant la réflectivité de la couche. Un phénomène plus long se déroule en parallèle : une partie de l'énergie est transférée à la maille, augmentant sa température, générant des porteurs, et augmentant ainsi la réflectivité (courbe rouge). Les électrons se recombinent par absorption et émission de phonons au bout d'un temps  $\tau_d$  [107].



FIGURE 3.26 – Schéma des phénomènes responsables de l'augmentation de la réflectivité dans la couche de 78,5 nm d'épaisseur, pour des orientations cristallines où l'absorption est maximale. La variation de réflectance normalisée est mesurée toute les picosecondes (240 points).



FIGURE 3.27 – Schéma du processus de génération d'un gaz de trous lourd dans le bP dopé P soumis à une excitation lumineuse dans la direction *zigzag*.

La courbe à 0° correspond à une polarisation selon l'axe y de la couche où l'absorption est minimale. La réflectance de la couche diminue et devient plus petite que la référence juste après la pompe, avant d'augmenter pour tendre vers une valeur positive. Cette particularité a été observée également par une autre équipe [54], mais n'a pas été expliquée. Une interprétation possible de ce phénomène peut-être la combinaison de deux phénomènes représentés sur le schéma de la Figure 3.28. Un phénomène lent, en  $be^{-\frac{t}{\tau_d}}$ , correspondant à l'élévation de la température de la maille dans la couche, et un phénomène ultra-rapide, en  $ae^{-\frac{t}{\tau}}$ , juste après la pompe baissant fortement la réflectivité de la couche. Ce phénomène peut venir de l'anisotropie du bP au niveau des masses effectives des électrons et trous. La masse effective décrit le comportement dynamique des électrons sous l'effet d'un champ externe. Plus la masse est légère, plus le porteur libre est mobile. Plus le porteur est mobile, plus le champs électrique généré par son déplacement sera fort, et plus la variation de l'indice de réfraction sera importante.



FIGURE 3.28 – Schéma des phénomènes responsables de la diminution brute puis de l'augmentation de la réflectivité dans la couche de 78,5 nm d'épaisseur, pour des orientations de la couche où l'absorption est minimale. La variation de réflectance normalisée est mesurée toute les picosecondes (240 points).

Dans le bP, les masses effectives des électrons  $m_e^*$  et des trous  $m_p^*$  sont plus élevées dans la direction y ou zigzag, avec  $m_e^* = 1,027m_0$  et  $m_p^* = 0,648m_0$  ( $m_0$  la masse de l'électron dans le vide) que dans la direction x ou armchair, avec  $m_e^* = 0,0825m_0$  et  $m_p^* = 0,0761m_0$ 

[108]. Ainsi, les électrons et les trous dans la direction y sont plus lourds, leurs mobilités sont plus faibles, ils se déplacent moins facilement. Dans la direction x, les électrons sont légers, se déplacent facilement et génère un gaz d'électrons. Lorsque la pompe polarisée selon y frappe la couche de bP, elle génère des électrons lourds peu mobiles, ne permettant pas la génération d'un gaz d'électrons. Ces électrons (et trous) lourds se recombinent avec les trous (électrons) légers présent intrinsèquement dans le bP et à l'origine du signal  $R_{OFF}$  observé. La bande de valence est dépeuplée de ses porteurs, la réflectivité de la couche diminue ( $R_{ON} < R_{OFF}$ ). Ce processus est représenté sur le schéma de la Figure 3.27. Au bout d'un certain temps, les électrons sont regénérés, ramenant la réflectivité à sa valeur initiale. En parallèle, la température de la maille augmente, générant des photoporteurs et augmentant la réflectivité de la couche.



FIGURE 3.29 – Schéma des phénomènes responsables de l'augmentation de la réflectivité pour une direction de la couche de 78,5 nm d'épaisseur. La variation de réflectance normalisée est mesurée toute les picosecondes (240 points).

Pour la courbe à 140°, l'augmentation de la réflectance peut-être due aux deux effets : Juste après l'impulsion (aux alentours de 10 ps), la bande de valence est dépeuplée, la réflectivité diminue. Cette diminution est compensée par l'augmentation de la réflectivité dû au chauffage de la maille (voir Figure 3.29).



FIGURE 3.30 – Résolution angulaire de la réflectance normalisée d'une couche de bP de 78,5 nm d'épaisseur lorsqu'elle est soumise à un signal de pompe de 2,17 mW de puissance et pour plusieurs délais entre la pompe et la sonde. La courbe bleue représente une mesure faite 10 ps après la pompe, la noire correspond à 50 ps, la rouge à 100 ps et la verte à 200 ps.

L'anisotropie de la réflectivité se retrouve aussi sur des temps plus longs (Figure 3.30), elle suit la même loi pour des délais de 10 ps, 50 ps, 100 ps et 200 ps. La réflectivité maximale pour ce matériau ne diminue pas sur l'échelle de temps étudiée de 240 ps, démontrant ainsi la lenteur de la dissipation de la chaleur dans le matériau. L'augmentation exponentielle de la réflectivité avec le temps pour la direction cristallographique où l'absorption est minime est bien visible sur ce graphique : l'écart entre les minimas diminue.

La même expérience a été conduite sur les couches de 28 nm d'épaisseur et de 1,5 à 2 nm d'épaisseur. Les graphiques des évolutions des variations de réflectivité normalisées en fonction du délai entre la pompe et la sonde sont représentés Figure 3.31. Sur le graphique de la couche de 28 nm d'épaisseur et de 1,5 nm d'épaisseur, la variation de réflectance négative observée dans la couche de 78,5 nm n'est pas clairement visible. Elle est cependant présente et compensée par l'échauffement de la maille dans les directions ou l'absorption est la plus faible.

Une fois les différents phénomènes visibles dans les courbes repérés, il est possible de déterminer le temps de vie des photoporteurs générés par le signal de pompe par absorption qui se recombinent directement ( $\tau$ ), et de ceux qui refroidissent en interagissant avec les phonons ( $\tau_d$ ). Ces temps de vie sont déterminés avec un ajustement bi-exponentiel (Figure 3.32) :

$$\frac{\Delta R}{R} = a \times e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} + b \times e^{\left(-\frac{t}{\tau_d}\right)}$$
(3.11)

Le temps de vie moyen des interactions entre les porteurs est mesuré sur 25 mesures pour les trois échantillons et vaut  $\tau = 14,88$  ps. Le temps de refroidissement de la maille est aussi mesuré et vaut pour la couche de 1,5 nm d'épaisseur  $\tau_d = 0,64$  ns. Pour la couche de 28 nm d'épaisseur, il vaut  $\tau_d = 1,18$  ns. Pour la couche de 78,5 nm le temps de refroidissement de la maille n'est pas mesurable sur cette échelle de temps. Il est probablement supérieur à celui de la couche de 28 nm d'épaisseur. La maille refroidit plus vite pour les couches les plus fines.

L'encapsulation des couches par de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne change pas la valeur des temps de recombinaison, elle ne génère donc à priori pas de défauts structuraux dans les couches épaisses. Dans la littérature, les mesures pompe-sonde faites sur bP sont souvent traitées comme une décroissance exponentielle de la réflectivité, ne prenant pas en compte de composante plus lente. Le temps de vie  $\tau$  obtenu varie alors entre 100 ps et 180 ps [108, 54, 105]. Lorsque les résultats obtenus précédemment sont traités comme la décroissance d'un seul phénomène de recombinaison, le temps de vie obtenu est similaire, de  $\tau = 99, 6$  ps environ.



FIGURE 3.31 – Évolution de la réflectance normalisée de couche de bP en fonction du délai entre l'impulsion de pompe et de sonde, et cela pour différentes orientations cristallines dans la couche de (a) 28 nm d'épaisseur et (b) 1,5 nm d'épaisseur. La variation de réflectance normalisée est mesurée toute les picosecondes (240 points).



FIGURE 3.32 – Ajustement bi-exponentiel généré pour l'évolution de la réflectance normalisée en fonction du retard entre la pompe et la sonde de la couche de 1,5 nm d'épaisseur. La variation de réflectance normalisée est mesurée toute les picosecondes (240 points).

#### 3.2.4 Enjeu de l'anisotropie dans les couches de bP

L'étude de l'anisotropie au sein du bP est nécessaire afin d'exploiter au mieux ses propriétés directionnelles. L'anisotropie au sein du bP et son analyse Raman, ainsi que sa sensibilité à l'air, ont fait l'objet d'une présentation poster et d'une publication pour la conférence SPIE Photonics Europe [109]. Les résultats obtenus pour la réflectivité angulaire feront l'objet d'une prochaine publication.

Cette anisotropie peut être déterminée selon les trois méthodes tout-optiques définies précédemment (spectroscopie Raman, mesure d'absorption et mesure de réflectivité). Elle a une conséquence directe sur l'intensité de certains pics de vibrations de phonons lors de la spectroscopie Raman, sur l'absorption de la couche de bP et sur sa photoconductivité.

Le laser utilisé pour la génération de photoporteurs dans l'état ON pourra être polarisé selon la direction *armchair*, afin de maximiser l'absorption et la génération d'un gaz d'électrons.

## Chapitre 4

# Le phosphore noir en optoélectronique hyperfréquence

Une partie essentielle de ce travail est de déterminer certains paramètres optoélectroniques du phosphore noir (bP), afin de comprendre et simuler son comportement lorsqu'il est utilisé pour des composants dans le domaine des micro-ondes. Ces paramètres clés sont le temps de vie des photoporteurs générés par excitation lumineuse, sa résistivité, la mobilité de ses porteurs et la permittivité du matériau. Le temps de vie détermine la vitesse de commutation d'un interrupteur basé sur bP et activé avec un faisceau laser. Les propriétés de transports électrique tels que la résistivité du matériau, la mobilité et la densité de porteurs présents intrinsèquement, permettent de prédire la qualité de la commutation entre l'état passant (ON) et l'état bloquant (OFF) ainsi que la qualité de la conduction. Le dernier paramètre à prendre en compte et non discuté jusqu'ici dans ce mémoire est la permittivité du matériau, décrivant la réponse du matériau à la présence d'une onde électromagnétique.

#### 4.1 Temps de vie des photoporteurs

Les mesures de réflectivité faites à *Thalès Research and Technology* (TRT) décrites dans le chapitre précédant ont permis de mesurer le temps de vie moyen des porteurs photogénérés avant recombinaison :

$$\tau = 14,9\,\mathrm{ps}$$

Ce temps de vie est très prometteur pour des applications ultra-rapides, il est intrinsèquement

inférieur à celui d'autres matériaux 2D étudiés pour des applications optoélectroniques et cités tels que le GaNAsSb ou l'AsGa.

#### 4.2 Permittivité

#### 4.2.1 État de l'art

La permittivité diélectrique du bP décrit sa réponse lorsqu'il est soumis à un champ électrique  $\overrightarrow{E}$  avec  $\overrightarrow{D} = \varepsilon \overrightarrow{E}$  et  $\overrightarrow{D}$  le déplacement électrique. La permittivité est une grandeur complexe pour les milieux dispersifs. Elle est composée de la permittivité du vide  $\varepsilon_0$  et de la permittivité relative  $\varepsilon_r$ 

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_0 \varepsilon_r = \varepsilon_0 \varepsilon'_r - j\varepsilon_0 \varepsilon''_r \tag{4.1}$$

La partie réelle  $\varepsilon'_r$  est assimilable à la constante diélectrique du matériau et varie généralement avec la fréquence. La partie imaginaire  $\varepsilon''_r$  représente les pertes, ou la dispersion dans le matériau, et dépend de la pulsation  $\omega$ . Selon le modèle de Drude-Lorentz, lorsque la conductivité diminue ont peut écrire :

$$\varepsilon_r = \varepsilon'_r - j \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \tag{4.2}$$

Une onde électromagnétique  $\overrightarrow{E}$  qui se propage dans un milieu dispersif comme le bP subit un déphasage et des pertes décrites par la constante de propagation complexe de l'onde  $\gamma$ comme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{(j\omega t - \gamma x)} \tag{4.3}$$

$$\gamma = \sqrt{j\omega\mu(\sigma - j\omega\varepsilon)} = \alpha + j\beta \tag{4.4}$$

avec  $\mu = \mu_0 \mu_r$  la perméabilité du matériau et  $\mu_0$  celle du vide. Le bP est considéré non magnétique,  $\mu_r = 1$ .  $\alpha$  est la constante d'atténuation du signal (Np/m) et  $\beta$  la constante de propagation (rad/m). Les pertes sont aussi décrites par une tangente de perte tan  $\delta$  qui en général augmente avec la fréquence f en Hz [19, 110] :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r^{''}}{\varepsilon_r^{'}} \tag{4.5}$$
La conductivité dans le matériau est définie avec la partie imaginaire de la permittivité selon :

$$\sigma = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r^{''} \tag{4.6}$$

avec  $\sigma$  la conductivité du matériau, et  $\omega$  la pulsation à laquelle est soumis le matériau :  $\omega = 2\pi f$ . La permittivité peut ainsi s'exprimer en fonction de la tangente de perte avec :

$$\varepsilon = \varepsilon'_r \varepsilon_0 (1 - j \tan \delta) \tag{4.7}$$

Dans un milieu sans perte,  $\alpha = 0$ , tan  $\delta = 0$ , la permittivité est réelle et

$$\gamma = \beta = \omega \sqrt{\mu \varepsilon} \tag{4.8}$$

En étudiant la réaction du bP à différent signaux électromagnétiques, il est possible d'obtenir des informations sur les paramètres d'atténuation et de déphasage d'un signal traversant le bP, et ainsi sur sa permittivité.

# 4.2.2 Mesures de réflectivité pour la permittivité relative

#### 4.2.2.1 Principe

Les mesures de réflectivité pompe-sonde effectuées et décrites dans le chapitre précédant ont permis de déterminer le coefficient de réflection R en pourcentage et cela pour trois couches de bP. À partir de ce coefficient de réflection R et du coefficient d'absorption  $\alpha$  (cm<sup>-1</sup>) mesuré précédemment, l'indice de réfraction du matériau n est calculé, ainsi que la partie réelle de la permittivité relative  $\varepsilon_r$ , pour une longueur d'onde particulière de 1,55 µm selon [99] :

$$\tilde{n} = n - j\kappa = \sqrt{\varepsilon'_r} - j\frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$
(4.9)

$$R = \frac{(\sqrt{\varepsilon_r'} - 1)^2 + (\frac{\alpha\lambda}{4\pi})^2}{(\sqrt{\varepsilon_r'} + 1)^2 + (\frac{\alpha\lambda}{4\pi})^2}$$
(4.10)

Cette mesure permet d'obtenir la permittivité relative de la couche, mais seulement à une longueur d'onde précise, ici 1,55 µm. Afin d'étudier l'évolution de la permittivité complexe en hyperfréquence, des lignes de transmission sur bP ont été fabriquées.

#### 4.2.2.2 Résultats obtenus

À partir de la réflectance obtenue pour trois couches de bP caractérisées par réflectométrie pompe-sonde, et en considérant les coefficients d'absorption obtenus dans le chapitre précédant pour la couche de 91,7 nm et la monocouche, l'indice de réfraction n est calculé pour les trois couches d'épaisseur différentes, selon l'Équation (4.10). Cette équation donne deux solutions. Seule celle supérieure à 1 est conservée car la vitesse de propagation dans le milieu ne peut pas être supérieure à la vitesse de la lumière. La partie réelle de la permittivité relative à 1,55 µm est calculée telle que  $n = \sqrt{\varepsilon'_r}$ . Les résultats obtenus pour les trois couches sont présentés dans le Tableau 4.1.

Épaisseur (nm)	Orientation	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	Réflectance	n	$\varepsilon_{r}^{'}$
78,5	90° (zigzag)	$2 \times 10^4$	3,4%	1,7	2,9
28	20°	$2 \times 10^4$	3,07%	1,4	2,0
1,5	0° (armchair)	$2 \times 10^5$	1,98%	1,3	1,8

TABLE 4.1 – Permittivités relatives mesurées à 1,55 µm par réflectométrie pompe-sonde.

La permittivité relative du bP augmente avec l'épaisseur. Lorsque la couche de bP est soumise à une excitation lumineuse polarisée, la réflectivité change de façon anisotropique, et donc la permittivité relative aussi. Les graphiques de la Figure 4.1 montrent l'évolution de la permittivité relative lorsque la couche de 78,5 nm d'épaisseur et de 28 nm d'épaisseurs étudiées précédemment sont excitées avec un signal de pompe à 1,55 µm avec des puissances respectives de 2,17 mW et 2,25 mW. Pour les deux graphiques, la ligne noire représente la permittivité de la couche lorsqu'aucun signal de pompe n'est émis, seul le signal de sonde éclaire la couche avec une puissance moyenne de l'ordre du microwatt. Lorsque la polarisation du laser est alignée avec la direction cristallographique *armchair*, la réflectivité est maximale ainsi que la permittivité relative réelle.

Dans la littérature, la permittivité relative du bP en 3D a été extensivement étudiée dans le visible et vaut entre 6,1 et 16 selon les directions [111, 112]. Cette valeur est souvent considérée dans la littérature pour l'étude de couche de bP 2D [113]. Une équipe de recherche [114] a mesuré et simulé avec une méthode de la théorie DFT la permittivité du bP encapsulé par une résine PMMA en fonction du champ électrique appliqué et cela pour différentes épaisseurs. Les valeurs obtenues sont supérieures à celle obtenues ici : elles évoluent entre 3 pour deux couches de bP à 7 pour vingt couches, pour saturer aux alentours de 8,3 pour

le bP 3D. Une dernière équipe de recherche a étudié l'évolution de la constante diélectrique d'une couche de bP de 5 nm d'épaisseur encapsulé par du PMMA en fonction de la longueur d'onde dans le visible et en fonction de l'angle [115]. Dans les deux directions, la permittivité relative évolue de la même façon, elle est comprise entre 3 et 4.



FIGURE 4.1 – Évolution de la partie réelle de la permittivité relative en fonction de l'angle de polarisation du laser, pour différents délais entre l'impulsion et la mesure pour (a) une couche de 78,5 nm d'épaisseur, et (b) une couche de 28 nm d'épaisseur.

## 4.2.3 Lignes de transmission à haute fréquence

#### 4.2.3.1 Propagation le long de la ligne de transmission

En étudiant la propagation d'un signal micro-onde dans des guides d'onde coplanaires basés sur bP, il est possible d'étudier les paramètres relatifs à la transmission et à l'atténuation de l'onde électromagnétique micro-onde. Le schéma d'une ligne est donné Figure 4.2.

Cette ligne est étudiée à l'aide d'un analyseur de réseau permettant de considérer la ligne comme un réseau à deux ports, où deux ondes transmises  $(a_1, a_2)$  et réfléchies  $(b_1, b_2)$  sont étudiées.

$$a_1 = \frac{V_1 + Z_0 I_1}{2\sqrt{Z_0}} \tag{4.11}$$



FIGURE 4.2 - (a) Schéma d'une ligne de transmission. (b) Schéma du réseau à deux ports équivalent

$$a_2 = \frac{V_2 + Z_0 I_2}{2\sqrt{Z_0}} \tag{4.12}$$

La transmission et la réflection des ondes incidentes a et réfléchies b traversant le guide d'onde sont décrites par la matrice de paramètres S

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix}$$
(4.13)

$$S_{ij} = \frac{b_i}{a_j} \tag{4.14}$$

Parmi les paramètres S,  $S_{11}$  et  $S_{22}$  sont assimilables à la réflection de l'onde  $a_1$  et  $a_2$ , et  $S_{12}$  et  $S_{21}$  décrivent la transmission du port deux (un) au port un (deux). Pour un segment de ligne de longueur x,  $S_{21_x} = e^{\gamma x}$ .

D'un point de vue électronique, la ligne de transmission peut être décrite par quatre paramètres : la résistance R (en Ohm/m) et la conductance G (en Siemens/m) qui dépendent des pertes ohmiques et diélectriques, l'inductance L (en Henry/m) et la capacitance C (en Farad/m) qui ne dépendent pas des pertes. Le schéma électrique équivalent de la ligne de transmission est représenté sur la Figure 4.3. L'impédance caractéristique de la ligne  $Z_0$  et la



FIGURE 4.3 – Schéma du circuit équivalent d'un guide d'onde coplanaire

constante de propagation s'expriment en fonction de ses paramètres selon :

$$Z_0 = \sqrt{\frac{(R+j\omega L)}{(G+j\omega C)}}$$
(4.15)

$$\gamma = \alpha + j\beta = \sqrt{(R + j\omega L)(G + j\omega C)}$$
(4.16)

Ainsi,  $C = Im\{\gamma/Z_0\}/\omega$ ,  $G = Re\{\gamma/Z_0\}$ ,  $R = Re\{Z_0,\gamma\}$  et  $L = Im\{\gamma, Z_0\}/\omega$ .

$$\tan \delta = \frac{G}{C\omega} \tag{4.17}$$

Pour une ligne à très haute fréquence considérée sans pertes diélectriques (R = 0 et G = 0) soit avec  $\alpha = 0$ , on obtient  $Z_0 = \sqrt{L/C}$  et

$$\gamma = \beta = j\omega\sqrt{LC} = \omega\sqrt{\mu\varepsilon} \tag{4.18}$$

 $n = \sqrt{\varepsilon_r}$  et  $\mu_0 \varepsilon_0 = 1/c^2$ . La permittivité mesurée sur la ligne est effective, elle dépend notamment des diélectriques comme le substrat et l'air entourant la ligne et des dimensions de celle-ci. Sans pertes, la permittivité relative effective de la ligne est réelle et s'obtient selon :

$$\varepsilon_{reff} = \beta^2 c^2 / \omega^2 \tag{4.19}$$

#### 4.2.3.2 Transformé conforme de la permittivité effective

La permittivité mesurée à l'aide d'une ligne de transmission dépend des dimensions de la ligne et de la permittivité de tout les matériaux diélectriques qui l'entoure. Ainsi, par exemple, la mesure de permittivité grâce à une ligne de transmission dessinée sur un substrat Si et mesurée à l'air, dépend de la permittivité du substrat Si et de la permittivité de l'air. Afin de

séparer les permittivités mesurées lors de la caractérisation à hautes fréquences de lignes de transmission, une technique dite de transformé conforme (*conformal mapping*) est utilisée, avec une approximation quasi-statique valable jusqu'à 100 GHz. Cette technique fut déterminée par Veyres et Fouad Hanna [116] et est largement utilisée pour la caractérisation de guide d'onde coplanaire [117, 118, 38]. Ainsi en considérant une ligne coplanaire entourée de deux matériaux S1 et S2 (voir Figure 4.4), encapsulée par un troisième matériau S3 et à l'air, il est possible de considérer la capacitance totale comme la somme des capacitances dues aux différents matériaux et à la capacitance de la ligne sans aucun diélectrique  $C_0$ .

$$C_{tot} = C_0 + C_{S1} + C_{S2} + C_{S3} \tag{4.20}$$

$$C_0 = 4\varepsilon_0 \frac{K'(k)}{K(k)} \tag{4.21}$$

Avec

$$k = \frac{x_c}{x_b} \sqrt{\frac{x_b^2 - x_a^2}{x_c^2 - x_a^2}} \text{ et } k' = \sqrt{1 - k^2}$$
(4.22)

$$k_{i} = \frac{\sinh(\frac{\pi x_{c}}{2h_{i}})}{\sinh(\frac{\pi x_{b}}{2h_{i}})} \sqrt{\frac{\sinh^{2}(\frac{\pi x_{b}}{2h_{i}}) - \sinh^{2}(\frac{\pi x_{a}}{2h_{i}})}{\sinh^{2}(\frac{\pi x_{c}}{2h_{i}}) - \sinh^{2}(\frac{\pi x_{a}}{2h_{i}})}} \operatorname{et} k_{i}' = \sqrt{1 - k_{i}^{2}}$$
(4.23)

et K'(k) = K(k') l'intégrale complète elliptique de premier ordre.

$$C_1 = 2\varepsilon_0(\varepsilon_{S1} - 1)\frac{K'(k_1)}{K(k_1)}$$
(4.24)

$$C_2 = 2\varepsilon_0(\varepsilon_{S2} - \varepsilon_{S3})\frac{K'(k_2)}{K(k_2)}$$
(4.25)

$$C_3 = 2\varepsilon_0(\varepsilon_{S3} - 1)\frac{K'(k_3)}{K(k_3)}$$
(4.26)

Le rapport des intégrales peut-être simplifié pour  $\frac{1}{\sqrt{2}} \leq k \leq 1$  comme :

$$\frac{K(k)}{K'(k)} \approx \frac{2}{\pi} \ln(2\sqrt{\frac{1+k}{1-k}})$$
 (4.27)

Cette technique est valable pour des épaisseurs de couche supérieure à  $10 \,\mu$ m. En dessous de cette épaisseur, les intégrales elliptiques et donc la capacitance obtenue tendent vers l'infini. Cette technique n'est donc pas utilisable pour le bP exfolié étudié.



FIGURE 4.4 – Schéma d'un guide d'onde coplanaire basé sur un substrat multicouche avec deux couches S1 et S2, et encapsulé par une couche S3 et à l'air.

#### 4.2.3.3 Réduction de la ligne



FIGURE 4.5 – Schéma des différentes lignes de transmission fabriquées sur le substrat. La ligne PDUTP comporte une couche de bP en son centre.

La ligne de transmission utilisée pour mesurer les paramètres du bP n'est pas entièrement basée sur bP, les couches de bP exfoliées étant très réduites. La couche de bP se trouve donc au centre de la ligne de transmission et les paramètres S obtenus pour cette ligne correspondent à un mélange de paramètres de propagation de la ligne sur le substrat ainsi que ceux sur la zone avec du bP appelée le DUT. Ainsi, le DUT possède sa propre longueur  $l_{DUT}$ , sa propre constante de propagation  $\gamma_{DUT}$ , sa propre impédance caractéristique  $Z_{DUT}$ , et il est entouré de deux lignes de transmission identiques P sans bP de longueur  $l_P$ , de constante de propagation  $\gamma_P$ , et de d'impédance caractéristique  $Z_0$ . Cette ligne est appelée PDUTP et elle est représentée sur la Figure 4.5. La ligne PDUTP est aussi entourée d'impédances parasites dues à la capacitance générée par le changement de substrat au niveau du DUT (l'ajout de la couche de bP), aux résistances de contact induites causées par les différents métaux entre les pointes RF de la mesure et la ligne de transmission et aux pertes résistives et de réactance dans le substrat [119, 120].

La propagation du signal dans la section de ligne DUT seulement est étudiée à l'aide d'une deuxième ligne coplanaire de type Thru de longueur  $2 \times l_P$ , de constante de propagation  $\gamma_P$ et d'impédance caractéristique  $Z_0$ , basée sur le même substrat sans bP. Elle est représentée Figure 4.5. Une manipulation des paramètres S de transmission et de réflection de la ligne PDUTP avec celle de la ligne Thru permet d'étudier la transmission dans la ligne DUT seule. Ce procédé de réduction de la ligne est appelé *de-embedding*.



FIGURE 4.6 – Schéma de la ligne de transmission de longueur  $2l_P + l_{DUT}$ , avec ses impédances.  $Z_t$  correspond à l'impédance de charge de la ligne de transmission, en général 50  $\Omega$ .  $Z_0$  et  $Z_{DUT}$  correspondent aux impédances caractéristiques de la section de ligne P de longueur  $l_P$  et de constante de propagation  $\gamma_P$  et DUT de longueur  $l_{DUT}$  et de constante de propagation  $\gamma_{DUT}$ , et dépendent des dimensions ainsi que des diélectriques qui les entourent.  $Z_1$ ,  $Z_2$  et  $Z_m$  correspondant aux impédances mesurées à la position  $x = l_P$ ,  $x = l_P + l_{DUT}$  et  $x = 2l_P + l_{DUT}$ .

La décomposition de la transmission de l'onde micro-onde du port deux au port un  $S_{21}$  dans la ligne PDUTP et dans la ligne PP en terme de constante d'atténuation  $\alpha$  et constante de propagation  $\beta$  permet la reconstruction de la constante de propagation du guide d'onde sur le DUT  $\gamma_{DUT}$  (Figure 4.6).

$$S_{21_{PDUTP}} = \exp(\gamma_{PDUTP} l_{PDUTP}) \tag{4.28}$$

$$S_{21_{PDUTP}} = \exp(\alpha_{PDUTP} l_{PDUTP}) \times \exp(j\beta_{PDUTP} l_{PDUTP})$$
(4.29)

$$S_{21_{PDUTP}} = \exp(\alpha_P 2l_P) \times \exp(\alpha_{DUT} l_{DUT}) \times \exp(j\beta_P 2l_P) \times \exp(j\beta_{DUT} l_{DUT})$$
(4.30)

$$S_{21_{PP}} = \exp(\gamma_P 2l_P) = \exp(\alpha_P 2l_P) \times \exp(j\beta_P 2l_P)$$
(4.31)

Afin d'extraire la constante de propagation  $\beta_{DUT}$  pour la ligne DUT, la variation entre les phases des paramètres  $S_{21}$  des lignes PDUTP et PP est considérée :

$$\arg(S_{21_{PDUTP}}) = \beta_P 2l_P + \beta_{DUT} l_{DUT}$$

$$(4.32)$$

$$\arg(S_{21_{PP}}) = \beta_P 2l_P \tag{4.33}$$

$$\beta_{DUT} = \frac{1}{l_{DUT}} [\arg(S_{21_{PDUTP}}) - \arg(S_{21_{PP}})] = \frac{1}{l_{DUT}} \Delta \varphi$$
(4.34)

Afin d'extraire la constante d'atténuation  $\alpha_{DUT}$  pour la ligne PDUTP et la ligne PP, la variation entre les amplitudes des paramètres  $S_{21}$  des lignes PDUTP et PP est considérée :

$$|S_{21_{PDUTP}}| = e^{\alpha_P 2l_P} e^{\alpha_{DUT} l_{DUT}}$$
(4.35)

$$|S_{21_{PP}}| = e^{\alpha_P 2l_P} \tag{4.36}$$

$$\alpha_{DUT} = \frac{1}{l_{DUT}} [\ln(|S_{21_{PDUTP}}|) - \ln(|S_{21_{PP}}|)]$$
(4.37)

Une fois  $\beta_{DUT}$  et  $\alpha_{DUT}$  déterminés, la constante de propagation complexe du DUT  $\gamma_{DUT}$  est :

$$\gamma_{DUT} = \alpha_{DUT} + j\beta_{DUT} \tag{4.38}$$

De la même façon, l'impédance caractéristique  $Z_{DUT}$  de la zone avec le DUT peut-être reconstruite à l'aide de l'impédance caractéristique de la ligne PP  $Z_0$ , de l'impédance totale de la ligne  $Z_m$ , et de l'impédance de charge de l'analyseur de réseau  $Z_t$ , ici 50  $\Omega$ . L'impédance  $Z_1$  en  $x = l_p$  sur le Figure 4.6 est l'impédance équivalente de ce qui se trouve à droite de  $Z_1$ . Il s'agit de l'impédance ramenée en  $x = l_p$  de  $Z_t$  le long de de la ligne de transmission d'impédance caractéristique  $Z_0$ .

$$Z_1 = Z_0 \times \frac{Z_t + Z_0 \tanh(\gamma_P l_P)}{Z_0 + Z_t \tanh(\gamma_P l_P)}$$
(4.39)

Si la ligne est parfaitement adaptée à l'appareil de mesure, alors  $Z_0 = Z_t = Z_1$ . Considérons ensuite l'impédance ramenée de  $Z_1$  à  $Z_2$ , et de  $Z_2$  à  $Z_m$ :

$$Z_{2} = Z_{DUT} \times \frac{Z_{1} + Z_{DUT} \tanh(\gamma_{DUT} l_{DUT})}{Z_{DUT} + Z_{1} \tanh(\gamma_{DUT} l_{DUT})}$$
(4.40)

$$Z_m = Z_0 \times \frac{Z_2 + Z_0 \tanh(\gamma_P l_P)}{Z_0 + Z_2 \tanh(\gamma_P l_P)}$$
(4.41)

 $Z_m$  et  $Z_0$  sont mesurés à partir des coefficients de réflection obtenus pour la ligne PDUTP et la ligne Thru selon :

$$z_m = \frac{Z_m}{Z_t} = \frac{1 + S_{11_{PDUTP}}}{1 - S_{11_{PDUTP}}} \text{ et } z_0 = \frac{Z_0}{Z_t} = \frac{1 + S_{11_P}}{1 - S_{11_P}}$$
(4.42)

Ainsi,  $\gamma_{DUT}$  et  $Z_{DUT}$  sont extraits, la permittivité effective du DUT, ses paramètres RLCG et la tangente de perte peuvent être calculés.

# 4.2.4 Résultats obtenus à haute fréquence

#### 4.2.4.1 Simulation de la réduction de la ligne



FIGURE 4.7 – Circuits utilisés pour la simulation de la technique de réduction de la ligne avec des guides d'onde coplanaires de type Thru sous ADS.  $Z = 50 \ \Omega$  équivaut à l'impédance de charge de l'appareil de mesure  $Z_t$ . W, G, et L aux dimensions du guide d'onde coplanaire. (a) Circuit équivalent de la ligne simulée PDUTP. Les lignes P de longueur  $L = l_P = 200 \ \mu m$ sont composées d'un substrat "CPWSub1" différent de la ligne P de substrat "CPWSub2" et de longueur  $L = l_{DUT} = 50 \ \mu m$ . (b) Circuit équivalent de la ligne simulée Thru où PP de longueur  $L = 2l_P = 400 \ \mu m$ , et de substrat "CPWSub1". (c) Circuit équivalent de la ligne simulée DUT de longueur  $L = l_{DUT} = 50 \ \mu m$ , et de substrat "CPWSub2".

La technique de réduction de la ligne décrite précédemment, ou *de-embedding*, a été vérifiée à l'aide de simulations de guides d'onde coplanaires avec pertes sous ADS. Ainsi, afin de vérifier la technique avec Thru, les paramètres S de trois lignes Thru avec pertes ayant des

longueurs L différentes ont été simulées pour des fréquences allant de 100 MHz à 65 GHz. Les circuits de simulation sont représentés sur la Figure 4.7 et différents substrats sont utilisés. Le substrat CPWSub1 correspond au substrat de la ligne PP, il est simulé sans pertes. Le substrat CPWSub2 est le substrat du DUT, simulé avec des pertes. Les substrats sont décrits en terme de hauteur H de permittivité relative Er, de perméabilité relative Mur, de conductivité dans la ligne Cond, d'épaisseur de la métallisation T et de tangente de pertes TanD. Zcorrespond à l'impédance au niveau des pointes de mesures, W à la largeur du guide d'onde central, G à la largueur de l'espace entre le guide d'onde central et les lignes de terre, et L à la longueur de la ligne.

Après réduction de la ligne PDUTP par la ligne PP selon le procédé décrit précédemment, les constantes de phase  $\beta$  et d'atténuation  $\alpha$  ainsi que l'impédance  $Z_{DUT}$  calculées sont identiques en phase et en amplitude à celles observées pour la ligne DUT directement simulée (voir Figure 4.8). Ainsi, la réduction de la ligne par Thru présentée est particulièrement adaptée pour ramener la ligne PDUTP à sa seule composante avec le bP (DUT).



FIGURE 4.8 – Constantes d'atténuation  $\alpha$  et de phase  $\beta$ , ainsi que l'impédance caractéristique  $Z_{DUT}$  obtenues en fonction de la fréquence pour la ligne PDUTP après réduction par PP (ligne bleu), et pour la ligne DUT (cercle rouge).

L'effet de la réduction de la ligne par Thru sur le calcul de la permittivité relative effective a été vérifié avec les valeurs simulées sous ADS précédemment, en considérant les deux substrats comme étant du silicium avec  $\varepsilon_r = 11,7$  et les pertes nulles avec TanD = 0. La permittivité relative effective obtenue pour une ligne après réduction par Thru et la même que celle obtenue sans réduction (Figure 4.9). La permittivité relative effective mesurée vaut 6,5 à 15 GHz et 6,4 à 40 GHz. Ces valeurs sont vérifiées à l'aide du calcul de transformé conforme décrit précédemment prenant en compte la permittivité relative du substrat ( $\varepsilon_{rSi} = 11,7$ ) et de l'air ( $\varepsilon_r = 1$ ), ainsi que des dimensions de la ligne. La valeur obtenue est environ  $\varepsilon_{reff} = 6, 4$ . Les résultats sont très proches, et une combinaison des deux techniques devraient permettre de mesurer la permittivité relative du bP.



FIGURE 4.9 – Calcul de la permittivité relative effective de la ligne coplanaire DUT obtenue après réduction de PDUTP par PP et permittivité relative effective de la ligne DUT simulée. Toutes les lignes sont basées sur Si.

#### 4.2.4.2 Réduction des lignes fabriquées

Trois lignes de transmission sur bP, S1, S2 et S3, ont été fabriquées, ainsi que leurs circuits Thru correspondant. Les épaisseurs des couches de bP sont de 30 nm pour S1, 50 nm pour S2 et 81 nm pour S3. Les trois lignes de transmission suivent la direction cristallographique *armchair*. Le substrat est en silicium avec une résistivité très haute (de 10 000 à 12 000  $\Omega$ .cm) afin de limiter les pertes diélectriques dans le substrat. Chaque ligne est recouverte d'une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 20 nm d'épaisseur. La Figure 4.10 montre l'image optique d'une ligne de transmission coplanaire tracée sur substrat Si-HR avec une couche de bP en son centre, ainsi qu'une ligne coplanaire de type Thru utilisée pour la réduction.



FIGURE 4.10 – (a) Image optique de la ligne de transmission PDUTP avec une couche de bP de 81 nm d'épaisseur en son centre. Les rectangles noirs représentent les pointes RF. (b) Image optique de la ligne de transmission Thru ou PP correspondante. Les rectangles noires représentent les pointes RF.

Les matrices S des lignes de transmission ont été mesurées sur le banc de mesure sous pointes de C. Tripon-Canseliet avec I. Maksimovic au LPEM, avec un analyseur de réseau Rohde & Schwartz 0,04-67 GHz, après calibration avec un kit 101-190 CASCADE de type SOLT (Short-Open-Load-Thru). Le kit de calibration utilisé permet de retirer les éléments parasites dus aux équipements de mesures, aux câbles et aux pointes RF. L'impédance de l'appareil de mesure est  $Z_t = 50 \Omega$ . Les matrices S sont ensuite traitées avec le logiciel Advanced Design System (ADS).

La première étape lors de l'étude des lignes de transmission basées sur bP, est d'analyser la qualité des lignes fabriquées, et de la mesure. La Figure 4.11 montre les paramètres  $S_{21}$ de transmission en amplitude et en phase obtenus pour chaque lignes tracées sur le substrat en Si-HR. Les trois lignes du PDUTP ne présentent pas d'anomalies. La phase des lignes PDUTP et Thru est linéaire et part de zéro. Pour les lignes Thru, la ligne S1 présente un décalage par rapport aux autres. Cela peut-être dû à la présence de couches de bP parasites sur le chemin de la ligne de transmission. Cette ligne Thru ne sera donc pas utilisée pour la caractérisation du bP par la suite. Au dessus de 40 GHz, les variations de  $S_{21}(dB)$  sont importantes pour tout les dispositifs. Les oscillations observées sont assimilées à un bruit de calibration. En dessous de 10 GHz, la longueur de la ligne rend l'incertitude sur la mesure de la phase très grande. En effet en considérant la vitesse de phase  $v_{\varphi} = c/\sqrt{\varepsilon_{reff}}$  du dispositif Thru basé sur silicium telle que  $\nu_{\varphi} = 1, 2 \times 10^8$ m/s, avec  $\varepsilon_{reff} = 6, 4$ , et la dimension du guide d'onde comme l = 450 µm, la variation de phase obtenue est calculée selon l'Équation 4.43 :

$$\Delta \varphi = \frac{\omega \times l}{v_{\varphi}} \tag{4.43}$$

En dessous de 10 GHz la variation de phase passe de 10° à 10 GHz à 1° à 1 GHz. La résolution en phase de l'analyseur de réseau étant d'environ 1°, l'erreur est très grande en dessous de 10 GHz. Les paramètres obtenus sont donc considérés valides entre 10 GHz et 40 GHz.



FIGURE 4.11 – Paramètres de transmission  $S_{21}$  en amplitude (dB) et en phase (°) des lignes de transmission PDUTP et Thru, basées sur bP et substrat silicium à haute résistivité.

L'impédance caractéristique  $Z_0$  des lignes Thru est définie par les dimensions des lignes et les diélectriques l'entourant avec l'outil Line-Calc de ADS comme étant proche de 50 Ohms. Elle est ensuite mesurée selon la méthode décrite précédemment à l'aide du coefficient de réflection  $S_{11}$  du Thru et varie avec la fréquence entre 54,6 à 10 GHz et 50 à 50 GHz. Cette impédance  $Z_0$  mesurée en fonction de la fréquence sera utilisée pour la détermination de l'impédance caractéristique de la ligne DUT.



FIGURE 4.12 – Correction du paramètre de phase obtenu  $\Delta \varphi$  pour la ligne S3 après réduction de la ligne par Thru. La courbe bleu correspond à la courbe brut obtenue, et la courbe noire à celle décalée après ajout d'un terme correctif.

La deuxième étape correspond à la réduction de chaque ligne S1, S2 et S3 par une ligne Thru. La variation de phase  $\Delta \varphi$  (Équation (4.34)) permet l'extraction de la constante de phase de la permittivité et enfin de l'impédance caractéristique  $Z_{DUT}$ . Pour chaque dispositif, la constante de phase obtenue présente un léger décalage vers des valeurs négatives. Ce décalage ne dépend pas de la fréquence et peut être attribué à une mesure parasite. Il est corrigé et la courbe décalée afin de calculer la permittivité. Un exemple de la correction de  $\Delta \varphi$  est donné Figure 4.12. La Figure 4.13 montre les constantes de phase obtenues pour chacune des courbes, après décalage pour ramener l'origine à zéro, ainsi que l'impédance caractéristique  $Z_{DUT}$  calculée. La courbe de constante de phase S1 obtenue n'est pas vraiment linéaire, et présente très peu de variation de phase en comparaison des deux autres courbes. L'impédance caractéristique de S1 varie énormément par rapport à celles des autres lignes. Les courbes S2 et S3 seront donc privilégiées pour l'étude des paramètres du bP.



FIGURE 4.13 – Constante de phase  $\beta$  et impédance caractéristique  $Z_{DUT}$  obtenues pour les échantillons S1, S2, S3 après réduction de la ligne par Thru, en fonction de la fréquence.

Dans la littérature, la technique de réduction de ligne de transmission majoritairement utilisée traite la ligne comme une cascade de réseau à deux ports et effectue des opérations matricielles sur les paramètres ABCD [120]. Cette technique peut gêner le repérage des décalages parasites dans les courbes de phase du bP qui modifient les résultats, et implique aussi une conversion des paramètres S vers les paramètres ABCD pouvant générer des approximations de calculs qui faussent les résultats.

#### 4.2.4.3 Résultats obtenus

La permittivité relative effective et la tangente de perte sont calculées pour la ligne Thru basée sur le substrat de silicium à partir de la mesure de la constante de propagation et de l'impédance caractéristique  $Z_0$  de la ligne (graphiques de la Figure 4.14). Le dispositif est

recouvert d'une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 20 nm d'épaisseur déposée par ALD dont la permittivité relative est  $\varepsilon_r = 9, 1$ . Les pertes dans le guide d'onde coplanaire Thru sont relativement faibles. À 20 GHz, la permittivité relative effective mesurée vaut 6,4. Cette valeur est similaire à celle obtenue avec la simulation et sans couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'effet de celle-ci est donc très faible et sera négligé par la suite.



FIGURE 4.14 – Mesure de la permittivité pour une ligne Thru de 20 nm d'épaisseur basée sur substrat Si-HR et encapsulée avec une couche d' $Al_2O_3$  déposée par ALD.

La permittivité relative effective est ensuite calculée pour les lignes DUT S2 et S3. Son évolution en fonction de la fréquence du signal micro-onde est décrite Figure 4.15. La permittivité relative effective varie avec l'épaisseur de la couche de bP. L'erreur sur la permittivité relative effective calculée après réduction est d'environ 11%. Cette erreur est obtenue en effectuant la même mesure avec deux circuits Thru aux dimensions identiques.

La technique de transformé conforme utilisée précédemment n'est plus valable lorsque l'épaisseur du matériau sous-jacent étudié est plus petite que les dimensions du guide d'onde. Aujourd'hui, aucune variation de la transformé conforme sur guide d'onde coplanaire n'est décrite dans la littérature pour permettre l'extraction de la permittivité de couche ultra-fine [118, 121]. La permittivité relative du bP pour des hautes fréquences n'a pas encore été décrite dans la littérature. Elle est cependant primordiale pour comprendre le comportement du matériau lorsqu'il est soumis à un signal à haute fréquence.



FIGURE 4.15 – Graphique de l'évolution des permittivités relatives effectives du DUT des échantillons S2, S3. S2 correspond à un guide d'onde coplanaire tracé sur une couche de 50 nm d'épaisseur, et S3 à un guide d'onde coplanaire tracé sur une couche de 81 nm d'épaisseur.

Les paramètres de pertes diélectriques C et G de la ligne sont mesurés et comparés à ceux obtenus pour le Thru, Figure 4.16. Les capacitances sont similaires mais les conductances G augmentent fortement au niveau de la couche de bP. Elle est à environ 1 S/m pour le Thru et passe à 75 S/m et 125 S/m pour les dispositifs S2 et S3 après réduction de la ligne. La tangente de perte de la ligne au niveau de la couche et la permittivité relative effective imaginaire  $\varepsilon''_{reff}$  sont mesurées et représentées Figure 4.17.

L'ajout d'une couche de bP semblent avoir une influence importante sur la propagation des ondes micro-ondes. La résistivité intrinsèque dans le bP est plus basse que dans le substrat silicium à haute résistivité utilisé, la conductance dans le bP est donc plus grande et les pertes plus importantes.



FIGURE 4.16 – Paramètre de conductance G et de capacitance C obtenues pour les lignes S2 et S3 après réduction et pour la ligne Thru.



FIGURE 4.17 – Tangente de perte tan  $\delta$  et permittivité  $\varepsilon_{reff}^{''}$  obtenues pour les dispositifs S2 et S3 après réduction de la ligne en fonction de la fréquence.

# 4.3 Propriété de transport dans le bP et techniques de mesures

Afin de vérifier la résistivité du bP, des mesures de transport ont été effectuées dans le bP. Les propriétés de transport d'un signal DC et d'un signal RF dans le bP sont majoritairement caractérisées par la mobilité des porteurs correspondant aux électrons et aux trous, la résistivité intrinsèque du matériau au signal et la densité des porteurs. Ces trois paramètres sont liés selon l'Équation 4.44.

$$\frac{1}{\rho} = q(n\mu_n + p\mu_p) \tag{4.44}$$

Avec  $\rho$  la résistivité ( $\Omega$ .cm), q la charge élémentaire (C), n et p la densité d'électrons et de trous (cm<sup>-3</sup>), et  $\mu_n$  et  $\mu_p$  la mobilité des électrons et des trous (cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Pour un matériau dopé p comme le bP, on obtient l'Équation 4.45.

$$\rho = \frac{1}{q\mu_p p} \tag{4.45}$$

# 4.3.1 État de l'art

Lors de l'évaporation métallique d'électrodes sur une couche de matériau semiconducteur pour effectuer des mesures DC ou RF, une résistance de contact  $R_C$  due à la différence de potentiel électrique apparaît à l'interface métal/semiconducteur. Cette résistance augmente fortement la résistance totale  $R_{tot}$  du dispositif.

Cette résistance totale comprend la résistance de surface  $R_s$  due à la résistivité intrinsèque du matériau et la résistance de contact  $R_C$  due à l'interface métal/semiconducteur selon la relation :

$$R_{tot} = R_{DUT} + 2R_C \tag{4.46}$$

$$R_{tot} = R_s \frac{L}{W} + 2R_C \tag{4.47}$$

Avec  $R_{DUT}$  (en  $\Omega$ ) la résistance du dispositif testé sur bP, ou DUT (Device Under Test),  $R_s$  la résistance de surface de la couche de bP (en  $\Omega/\Box$ ), L la longueur entre les électrodes et W la largueur du contact. La résistance de surface est reliée à la résistivité  $\rho$  de la couche de bP par :

$$\rho = R_S \times d \tag{4.48}$$

Avec d l'épaisseur de la couche.

La résistivité de la couche et les résistances de contact peuvent être mesurées par l'étude de la propagation d'un signal électrique continu (DC) et par la propagation d'un signal RF. Les résistances de contact varient fortement selon les méthodes de fabrication employées (nettoyage, méthodes de dépôt de l'électrode), selon les métaux utilisés présentant différents travaux de sortie, mais aussi selon le substrat utilisé. Les différents types de métaux utilisés pour la fabrication d'électrodes sur bP exfolié sur Si/SiO<sub>2</sub>, ainsi que le type de contact induit ont été décrits dans le Chapitre 2.

La mobilité des porteurs est très fortement liée à la résistance de la couche. Une grande mobilité des porteurs peut être préférable pour des applications optoélectroniques afin d'améliorer la qualité de la conduction du signal.

### 4.3.2 Mesures RF de la résistivité

La résistivité intrinsèque du bP est mesurable à partir de l'étude de la propagation d'un signal micro-onde dans un guide d'onde coplanaire déposé sur bP. La partie imaginaire de la permittivité relative  $\varepsilon_r''$  décrit les pertes diélectriques dans le substrat, et dépend donc de sa conductivité. La résistivité du substrat peut ainsi être calculée comme

$$\rho = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r'' \omega} \tag{4.49}$$

Les pertes diélectriques observées précédemment dans le substrat Si-HR sont très faibles (tangente de perte du Thru), ainsi la conductivité et la résistance mesurée sur les lignes DUT sont donc assimilées à celle du bP. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 4.2. Les valeurs mesurées à hautes fréquences peuvent contenir d'autres contributions à la résistivité en plus de celles dues au déplacement des porteurs libres, et qui peuvent augmenter sa valeur, telles que de la résistivité due à l'orientation des dipôles, à la polarisation ionique et aux charges d'espaces [122].

Épaisseur (nm)	81	50
$\rho(\Omega.\mathbf{m})$	20	38

TABLE 4.2 – Récapitulatif des résistivités obtenues pour les couches de bP sur substrat Si-HR et recouverte d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 10 GHz par mesure en transmission sur guide d'onde coplanaire.

# 4.3.3 Mesures DC de la résistivité et de la mobilité

#### 4.3.3.1 Principe

La résistance et la résistivité d'une couche de bP peuvent être obtenues grâce à différentes techniques de caractérisation DC. La couche de bP doit être isolée électriquement du substrat, afin d'éviter les fuites de courant dans celui-ci.

La mesure dite **deux pointes** (voir Figure 4.19) permet d'étudier l'évolution d'un courant I traversant une couche de bP en fonction d'une tension continue V et ainsi mesurer la résistance totale  $R_{tot}$  de la couche selon :

$$V = R_{tot}I \tag{4.50}$$

Les résistances  $R_W$  présentes sur la Figure 4.19 sont très faibles par rapport à la résistance due aux contacts et au matériau, elles sont donc négligées.



FIGURE 4.18 – (a) Graphique de la résistivité totale obtenue en mesure deux pointes en fonction de l'espacement L entre les électrodes. Les points correspondent aux données expérimentales et la droite à l'extrapolation. (b) Image optique d'un dispositif de mesure TLM fabriqué sur une couche de bP.

Seule, la résistance totale donne peu d'information sur la résistivité de la couche de bP. Mesurée plusieurs fois sur une même couche avec des longueurs entre les électrodes différentes, elle permet d'obtenir la valeur de la résistivité et de la résistance de contact. Cette technique s'appelle la caractérisation **TLM** (*Transmission Line Measurement*) : Plusieurs électrodes avec un espacement variable L sont fabriquées sur une même couche de bP, au même moment et de la même façon afin d'obtenir des résistances de contact similaires. Des mesures deux pointes du courant et de la tension I(V) permettent d'obtenir la résistance  $R_{tot}$  entre chaque électrodes adjacentes. La relation entre les valeurs  $R_{tot}$  obtenues et l'espacement entre les électrodes est linéaire, et en extrapolant la droite pour un espacement L nul, la valeur de la résistance de contact est déduite (Figure 4.18). Une fois cette valeur déduite, la résistance de la couche puis sa résistivité peuvent être calculées.



FIGURE 4.19 – Tiré de la référence [123]. (a) Mesure à deux pointes de la résistivité.  $R_W$  correspond à la résistance de la pointe,  $R_C$  à la résistance de contact,  $R_{DUT}$  à la résistance du bP. (b) Configuration pour la mesure à quatres pointes.



FIGURE 4.20 – Images optiques des types de dispositifs de mesure quatres pointes fabriqués sur bP. Le courant I est appliqué entre les électrodes externes, et la différence de tension V est mesurée entre les électrodes internes.

La mesure dite **quatre pointes** (Figure 4.19) est utilisée pour déterminer directement la résistivité d'une couche de bP à partir de la mesure d'une différence de potentiel V entre deux électrodes lorsque le dispositif est soumis à un courant continu *I*. Le dispositif est composé de quatre électrodes équidistantes sur une couche de bP. Un courant *I* circule entre les électrodes externes, et la tension *V* est mesurée entre les électrodes internes. La Figure 4.20 montre les images optiques de deux types de dispositifs sur bP fabriqués pendant ma thèse.  $l_1$ ,  $l_2$  et  $l_3$ correspondent aux distances entre les électrodes.

Si les distances entre les électrodes ne sont pas égales, un facteur correctif c doit être appliqué à la mesure de la résistance de la couche  $R_{DUT}$  afin d'obtenir  $\rho$ :

$$c = \frac{2\pi}{\frac{1}{l_1} - \frac{1}{l_1 + l_2} - \frac{1}{l_2 + l_3} + \frac{1}{l_3}}$$
(4.51)

Si la largeur W des contacts sur la couche n'est pas égale, un autre facteur correctif peut être appliqué [124] :

$$R_{tot} = 2R_C + R_{DUT} = 2R_C + R_{sh} \int_0^L \frac{dx}{W_1 + (W_2 - W_1)x/L} = 2R_C + R_{sh} \frac{\ln(W_2/W_1)}{W_2 - W_1}L$$
(4.52)

L'association de la mesure quatre pointes et de la mesure deux pointes sur un même dispositif permet d'obtenir  $R_{DUT}$  et  $R_{tot}$ , et donc  $R_C$ 

$$R_C = (R_{tot} - R_{DUT})/2$$
(4.53)

Enfin, l'ajout d'une tension de grille par le substrat dans les dispositifs de mesure deux pointes étudiés précédemment crée **un transistor** qui permet de déterminer la mobilité des porteurs dans la couche sous l'effet du champ de la grille  $\mu_{FE}$  (où *Field-Effect mobility*). Ce dispositif est représenté sur le schéma de la Figure 4.22.

$$\mu_{FE} = \frac{dI_d}{dV_q} \times \frac{L}{WCV_d} \tag{4.54}$$

avec  $I_d$  le courant appliqué sur l'une des électrodes,  $V_g$  la tension de grille appliquée,  $V_d$  la tension mesurée sur l'autre électrode et C la capacitance entre le canal et le substrat par unité de surface [125, 57, 126]

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \tag{4.55}$$

On prend  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  la permittivité du vide,  $\varepsilon_r = 3,9$  la permittivité relative de l'isolant et d son épaisseur, en général de 270 nm.



FIGURE 4.21 – Schéma représentatif des courbes  $I_d$  vs  $V_d$  obtenues pour des contacts ohmiques et de Schottky à l'interface métal/semiconducteur.

Les courbes  $I_d(V_d)$  et  $I_d(V_g)$  obtenues permettent l'analyse du type de mobilité mesurée et du type de contact présent à l'interface entre le semiconducteur et le métal. Ainsi, si l'évolution de  $I_d$  en fonction de  $V_d$  est linéaire, le contact est ohmique (Figure 4.21). Si cette évolution est non linéaire, le contact est de type Schottky et une barrière de potentiel est présente à l'interface. Le graphe (a) de la Figure 4.22 montre l'évolution du courant pour un semiconducteur de type p. Le niveau de Fermi  $E_F$  est bas dans la bande de valence et la conduction est dominée par les trous. Le graphe (b) montre la variation du type de conduction pour un semiconducteur ambipolaire. Au niveau de la tension seuil appelée  $V_{TH}$ , le niveau de Fermi  $E_F$  se situe entre la bande de valence et bande de conduction, au centre de la bande interdite, aux alentours de  $V_g = -1V$  sur le graphe. La densité d'électrons et de trous est la même. Sous cette tension seuil, la conductivité est dominée par les trous. Au-dessus elle est dominée par les électrons.

L'ajout d'une tension de grille permet donc de mesurer la mobilité à effet de champs pour les deux types de porteurs dans un semiconducteur.



FIGURE 4.22 – Évolution du courant en fonction de la tension appliquée sur la grille pour (a) un semiconducteur dopé p, (b) un semiconducteur avec un comportement ambipolaire. La structure de bande avec le niveau de Fermi est représenté avec en vert les porteurs majoritaires. le schéma du dispositif est représenté avec la tension de grille sur le substrat.

#### 4.3.3.2 Résultats obtenus

Les mesures sous-pointes en DC ont été effectuées majoritairement avec le banc de mesure sous pointes DC du Laboratoire Pierre Aigrain (LPA-ENS), et avec Alberto Montanaro, Pierre Seneor et Bruno Dlubak chez *Thalès Research and Technology* (TRT). Le substrat choisi pour les mesures DC est le Si/SiO<sub>2</sub> afin de pouvoir rajouter une grille par l'oxyde du silicium. Le Tableau 4.3 récapitule les résultats obtenus.

Les dispositifs mesurés sont répartis sur deux substrats de Si/SiO<sub>2</sub> différents. Les résultats sont regroupés par dispositifs possédant le même substrat, fabriqués au même moment, avec les mêmes étapes, et la même évaporation métallique. Seule l'architecture du dispositif varie. Ainsi, les résistances de contact sur un même substrat sont similaires.



FIGURE 4.23 – Image optique du dispositif de mesure TLM dessiné sur une couche de bP de 28,4 nm d'épaisseur.

Le premier échantillon étudié est composé de quatre dispositifs différents recouvert d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposé par ALD. Deux dispositifs TLM sont fabriqués sur des couches de 28,4 nm et 119 nm d'épaisseur, et deux dispositifs de mesures quatre pointes avec grille sont fabriqués sur des couches de 27 nm d'épaisseur et de 15 nm d'épaisseur. Pour les quatre dispositifs, les couches sont préalablement gravées afin d'obtenir une forme rectangulaire, selon le procédé de fabrication décrit Chapitre 2. Les électrodes sont composées de 80 nm de palladium (Pd) et de 270 nm d'or (Au). La Figure 4.23 montre deux images optiques du dispositif TLM fabriqué sur la couche de bP de 28,4 nm d'épaisseur. La première image montre le dispositif dans son ensemble, avec les *pads* d'or où les mesures sous-pointes sont effectuées. La deuxième image

montre un agrandissement de la zone avec la couche de bP préalablement mise en forme et les électrodes en or dessus. L'espacement entre les électrodes adjacentes est, de gauche à droite, 1, 2, 4, 6 et 7  $\mu$ m.



FIGURE 4.24 – Graphe du courant mesuré en fonction de la tension appliquée pour différents espacements entre les électrodes adjacentes, pour le dispositif TLM basé sur la couche de bP de 28,4 nm d'épaisseur et représenté sur l'image optique.

Le graphe I(V) de la Figure 4.24 montre l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée sur le dispositif TLM, pour chaque espacement entre les électrodes. Pour les espacements de 1, 2 et 4 µm, le signal est linéaire, le contact est ohmique, ou de Schottky mais avec une barrière de Schottky très faible. Pour les espacements de 6 et 7 µm, le signal est un peu moins linéaire, le contact est de type Schottky avec une barrière de potentiel légèrement plus élevée. Le signal semble saturer lorsque la distance entre les électrodes devient trop grande. Les points bleus du graphe de la Figure 4.25 montrent l'évolution de  $R_{tot}$  en fonction de l'espacement entre les électrodes. Deux ajustements linéaires sont fais afin de déterminer la résistance de contact  $R_c$  de la courbe. Un ajustement comprenant tout les points (la courbe bleue), y compris les valeurs des canaux de 6 µm et 7 µm, et un deuxième ajustement comprenant seulement les trois premiers canaux avec des contacts presque ohmiques (la courbe noire). Les ajustements linéaires extrapolés à un espacement de 0 µm permettent de déterminer deux résistances de contact :  $R_{C1} = 0,5 \times 10^7 \Omega$  et  $R_{C2} = 1,7 \times 10^7 \Omega$ . La pente de la droite équivaut à  $R_S \times \frac{W}{L}$  et permet d'obtenir un encadrement pour la résistivité de la couche avec  $\rho_1 = 4,3 \Omega$ .m et  $\rho_2 = 13,0 \Omega$ .m. Les courbes I(V) des espacements de 6 µm et 7 µm étant moins linéaires, la résistivité totale mesurée est influencée par les barrières de Schottky présentes aux interfaces. Il est probable que  $\rho_1$  se rapproche le plus de la valeur de résistivité intrinsèque du bP.



FIGURE 4.25 – Évolution de la résistance totale en fonction de l'espacement entre les électrodes (points bleus). Les droites correspondent à des ajustements linéaires pour, en bleu toutes les électrodes, et en noir les électrodes avec des espacements de 1 à 4  $\mu$ m.

La même méthode est employée pour un dispositif TLM sur la couche de 119 nm d'épaisseur. Pour certaines électrodes, la présence de morceaux de bP sur le trajet des électrodes génèrent des résistances parasites gênant le signal. Ces mesures ne sont pas prises en compte dans le calcul des résistances de contact et de la résistivité. Pour la couche de 119 nm d'épaisseur,  $R_C = 1, 1 \times 10^7 \Omega$  et  $\rho = 1, 38 \pm 0, 99 \Omega$ .m. La résistance de contact est similaire à celle observée précédemment. En effet les dispositifs ont été fabriqués au même moment et de la même façon. La Figure 4.26 montre la courbe I(V) obtenue pour différents espacements entre les électrodes. Comme pour le dispositif précédant, plus les espacements sont faibles, plus la résistance est faible et plus la transmission est efficace. En effet plus les électrodes sont éloignées, plus les porteurs libres ont du chemin à parcourir avant d'atteindre l'autre électrode. Ils ont plus de chance de se recombiner, le courant mesuré sur l'autre électrode est moins fort. De plus, la courbure de bande générée par le contact Pd/bP et par l'application d'un courant commence à se rétablir au bout d'une certaine longueur entre les électrodes, créant une barrière de potentiel à traverser pour les porteurs libres au niveau de l'anode [127]. Ce phénomène est représenté sur le schéma de la Figure 4.27.



FIGURE 4.26 – Graphe du courant mesuré en fonction de la tension appliquée pour différents espacements entre les électrodes adjacentes, pour le dispositif TLM basé sur la couche de bP de 110 nm d'épaisseur et représenté sur l'image optique.



FIGURE 4.27 – Schéma des structures de bande au niveau des interfaces Pd/bP. L'électrode 1 représente la cathode et l'électrode 2 représente l'anode. (a) Courbure de bande due au contact métal/SC sans courant  $I_d$  appliqué. Le contact est ohmique pour les électrons du métal vers le semiconducteur, et de Schottky pour les électrons du semiconducteur vers le métal, et cela de chaque coté. (b) Modification de la structure de bande pour un canal court lorsque le courant est positif. La courbe I(V) obtenue est ohmique. (c) Courbure de bande pour un canal long lorsque le courant est positif. La courbe I(V) obtenue est de type Schottky.

Les dispositifs quatre pointes avec grille sont représentés Figure 4.28 et leurs électrodes sont numérotées. Dans un premier temps, une mesure deux pointes est effectuée entre chaque électrode des dispositifs afin de vérifier la qualité des contacts. Dans un second temps, une mesure quatre pointes est effectuée sans tension sur la grille afin de déterminer la résistivité des couches de 27 nm et 15 nm d'épaisseur. Considérons le dispositif sur la couche de 27 nm. Un courant est envoyé entre les électrodes 5 et 6 du dispositifs, et la différence de potentiel

générée est mesurée entre les électrodes 1 et 2. La résistance de la couche de bP est ainsi mesurée entre les électrodes 1 et 2, en supposant les résistances de contact égales au niveau des deux électrodes :  $R_{bP} = 3, 9 \times 10^5 \Omega$ . Les dimensions entre les électrodes pour les mesures quatre pointes n'étant pas homogènes, les deux facteurs correctifs détaillés précédemment sont appliqués, et la résistivité obtenue entre les électrodes 1 et 2 vaut  $\rho_{12} = 0,05 \Omega$ .m. La résistance de contact est calculée à partir des valeurs de  $R_{bP}$  et de  $R_{tot}$  obtenues, et vaut  $R_C = 1,9 \times 10^6 \Omega$ . En supposant  $R_C$  constante pour tout le dispositif, il est possible de calculer la résistivité entre d'autres électrodes du dispositif : entre les électrodes 2 et 4,  $\rho_{24} = 0,12\Omega$ .m et entre les électrode 1 et 3,  $\rho_{13} = 0,08\Omega$ .m. Des mesures Raman ont permis de déterminer la direction cristallographique au sein du bP. La direction de l'électrode 1 vers l'électrode 2 correspond à la direction *armchair* de la couche, et celle de l'électrode 2 à 4 où 1 à 3 correspond à la direction *zigzag*. Cette particularité a été observée par d'autres groupes, elle est à prendre en compte lors de la réalisation de dispositif sur bP afin d'exploiter la direction de la couche avec la résistivité la plus intéressante pour l'application voulue.



FIGURE 4.28 – Images optiques des dispositifs MOSFET fabriqués sur des couches de bP de respectivement 27 nm d'épaisseur de 15 nm d'épaisseur.

Dans un troisième temps, une tension est appliquée sur l'oxyde du substrat. La Figure 4.29 montre la variation de courant mesurée sur l'électrode drain (électrode 5) en fonction de la tension de grille appliquée sur le substrat, et cela pour des tensions de source (électrode 6) variant entre 0,5 V et 2 V. Le comportement du bP est ambipolaire.Pour chaque tension de source appliquée, en-dessous d'une tension de grille seuil, la conduction est dominée par les

trous, et au-dessus elle est dominée par les électrons. Ainsi, les mobilités à effet de champs des électrons et des trous peuvent être estimées pour chaque tensions de source imposées. La mobilité mesurée moyenne sur toute les tensions de grille pour les trous est  $\mu_{FEp} =$  $5,26 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  et pour les électrons elle est  $\mu_{FEn} = 4,28 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . À tension de grille nulle, la conductivité de la couche est légèrement dominée par les électrons. L'évolution des mobilités à effet de champ obtenues pour une variation de tension de grille quasiment nulle en fonction de la tension de source appliquée est linéaire avec  $\mu_{FE} \propto \frac{1}{V_d}$  (voir Figure 4.30). En extrapolant cette relation linéaire pour une tension de source nulle, on mesure la mobilité des électrons intrinsèque à la couche dans la direction de l'électrode 1 vers l'électrode 2 :  $\mu_{FEn} = 3, 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .



FIGURE 4.29 – Évolution du courant de drain  $I_d$  en fonction de la tension appliquée sur la grille  $V_g$ , pour différentes tensions appliquées sur la source, pour la couche de 27 nm d'épaisseur.

Le même raisonnement est suivi pour l'échantillon de 15 nm d'épaisseur. Le courant circulant entre les électrodes 3 et 6 et la différence de potentiel mesurée entre les électrodes 1 et 2 montre une résistivité  $\rho_{12} = 3,74 \pm 0,19 \Omega$ .m. La résistance de contact obtenue est  $R_{C12} = 4,83 \times 10^7 \Omega$ . Malheureusement les autres contacts présentent des résistances très élevées, très différentes les unes des autres. La résistivité n'a donc pas été calculée à l'aide des autres électrodes. En étudiant l'évolution des mobilités à effet de champ pour une tension de grille quasi-nulle en fonction de la tension de source (Figure 4.31), on obtient une mobilité intrinsèque à la couche (à  $V_s = 0$  V et  $V_d = 0$  V) de  $\mu_{FE} = 4,28 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . L'application d'une tension de source et de drain change fortement la mobilité (Figure 4.32), il est important de prendre en compte cette variation lors de l'utilisation du bP pour la création de dispositifs optoélectroniques, et pour la détermination de paramètres électroniques du bP tel que la densité de porteurs.



FIGURE 4.30 – Évolution de la mobilité à effet de champs mesurée en fonction de la tension de drain appliquée.



FIGURE 4.31 – Évolution du courant de drain  $I_d$  en fonction de la tension appliquée sur la grille  $V_g$ , pour différentes tensions appliquées sur la source, pour la couche de 15 nm d'épaisseur.

Le deuxième substrat  $Si/SiO_2$  comprend six dispositifs de mesure. Le procédé de mesure et d'analyse de résultats est le même que pour les dispositifs décrits ci-dessus. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 4.3. Pour la couche de 25 nm d'épaisseur, le comportement observé en deux pointes montre une conduction par les trous. Pour tout les autres dispositifs, le contact observé est de type Schottky.

Les dispositifs mesurés avec une grille présentent tous une résistivité plus faible que les dispositifs sans grille. En effet l'ajout d'une grille sur le substrat, même si la tension est nulle, génère des charges dans le substrat qui modifient le comportement de tous les dispositifs et peuvent faire varier la résistivité. Les mesures les plus justes en termes de résistivité sont donc celles sans grille. Ainsi les valeurs de résistivité mesurées sans grille se rapprochent des

valeurs mesurées à haute fréquence.



FIGURE 4.32 – Évolution de la mobilité à effet de champs  $\mu_{\text{FE}}$  en fonction de la tension appliquée sur la grille  $V_g$ , pour différentes tensions appliquées sur la source  $V_s$ .

L'orientation de la couche cristalline de bP par rapport aux électrodes qui sont posées dessus, par rapport aux lignes de transmissions fabriquées, ou par rapport au signal laser, est crucial pour le fonctionnement de composants optoélectroniques. Ainsi, différentes mesures DC effectuées par d'autres groupes de recherche sur bP ont montré la dépendance de certaines performances électroniques avec la direction cristallographique du bP. La masse effective des porteurs le long de la direction *zigzag* (*y*) est bien plus grande que celle dans la direction *armchair* (*x*), ce qui fait que la plus grande conductivité (et la plus basse résistivité) se trouve dans la direction *armchair*. La mobilité des trous dépend de l'épaisseur du matériau, et peut atteindre 1000 cm<sup>2</sup>(V.s)<sup>-1</sup> pour une épaisseur de 10 nm [57]. En dessous de 5 à 10 nm, la mobilité chute drastiquement, probablement à cause de l'influence du substrat sur la couche.
Une des mesures DC faite précédemment en quatre pointes et avec une grille montre cependant la direction *armchair* comme celle avec la plus grande résistivité. Ce résultat diffère de la littérature, mais lors du calcul, l'hypothèse a été faite que la résistance de contact était la même dans tout le dispositif. De ce fait, l'erreur sur l'estimation de la résistivité dans la direction *zigzag* est non négligeable et peut fausser le résultat.

Épaisseur	Substrat					
de la	Encapsulation	$\rho \left( \Omega.m \right)$	$\mu_{FE}$	$R_C(\Omega)$	Méthode	
couche	Metaux et		$(\mathrm{cm}^2\mathrm{V}^{-1}\mathrm{s}^{-1})$		employee	
(nm)	epaisseur					
	Si/SiO <sub>2</sub>					
5	$Al_2O_3$	2.89			4P	
	Ti/Au	_,				
	(10/250)					
10	5:/5:0	2,88		$1,85 \times 10^{9}$	2P + 4P	
	$31/310_2$					
15	$Al_2O_3$ Ti/Au	7,78		$3,26 \times 10^8$	2P + 4P	
	(10/250)					
18	(10/250)	11, 13			4P	
25						
25			$28,5 \pm 19$		2P + G	
110		15.4			2P	
110		10,4			21	
15	Si/SiO <sub>2</sub>	3,74	4,28	$4,83 \times 10^{7}$	4P + G	
	$Al_2O_3$	0,05(1,2)				
27	Pd/Au	0,08(2,4)	3, 1	$1,92 \times 10^{6}$	4P + G	
	(80/170)	0, 12(1, 3)				
<b>2</b> 0 4		1.00		$0.5 \times 10^{7}$		
28,4		4,36		$1.7 \times 10^{7}$	TLM	
		19		,		
		10				
119		1,38		$1, 1 \times 10^{7}$	TLM	

TABLE 4.3 – Tableau récapitulatif des résistivités, mobilités et résistances de contact obtenues pour des dispositifs sur bP en DC, ainsi que les méthodes de caractérisations employées. 2P et 4P correspondant à la méthode deux pointes et quatre pointes, G à l'ajout de la grille, TLM à méthode *Transmission Line Measurement*.

## 4.3.4 Mesures DC de la densité de porteurs

#### 4.3.4.1 Principe

L'ajout d'une tension de grille lors de la mesure quatre pointes permet de mesurer l'évolution de la résistivité intrinsèque de la couche en fonction de la tension de grille imposée, et ainsi de retrouver la résistivité de la couche de semiconducteur lorsqu'une tension nulle est appliquée. Associé à l'évolution de la mobilité à effet de champ, la densité de porteurs peut être calculée.

Selon le modèle du MOSFET (Métal-Oxyde-Semiconducteur *Field Effect Transistor*), la densité de charges dans le canal entre les électrodes au moment de l'inversion du type de porteurs du canal suite à l'effet de la tension de grille est

$$Q_{inv} = C_{ox}(V_{TH} - V_g) \tag{4.56}$$

$$Q_{inv} = q \times n \times d \tag{4.57}$$

Avec  $V_G$  la tension de la grille. Lorsque  $V_g = V_{TH}$ , la densité de charges est nulle, la résistance est maximale. Pour ce problème, le MOSFET est considéré comme une résistance contrôlée à l'aide d'une grille, et la couche comme un semiconducteur dopé.

$$\rho = \frac{1}{q.n.\mu} = \frac{1}{\mu} \frac{d}{C_{ox}(V_{TH} - V_g)}$$
(4.58)

Avec q la charge, n la densité de porteurs, d l'épaisseur de la couche.

La résistivité varie et elle est mesurée en fonction de la tension de grille pour différentes tensions appliquées sur le drain. Associée à une mesure de la mobilité des porteurs, elle permet d'obtenir la densité de porteurs pour chaque tension appliquée sur le drain. En sélectionnant les mobilités et résistivités obtenues à  $V_g = 0$ , et en étudiant l'évolution de ces paramètres en fonction de  $V_d$ , il est possible d'extrapoler leurs valeurs pour une tension de drain nulle avant de calculer la densité. La densité retrouvée correspond à la densité intrinsèque du semiconducteur.

#### 4.3.4.2 Résultats obtenus

La densité des photoporteurs peut-être déduite de la combinaison des mesures quatre pointes et des mesures avec grilles. Pour le dispositif de 27 nm d'épaisseur étudié précédemment, la

mobilité est égale à  $\mu = 3, 1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  à  $V_g \simeq 0V$  et  $V_d = 0 V$ . La résistivité obtenue lors des mesures quatre pointes vaut environ  $\rho_{12} = 0,05 \,\Omega.\text{m}$ . Cela correspond à une densité de porteurs de  $n = 6,5 \times 10^9 \,\text{cm}^{-2}$ .

Pour la courbe de 15 nm d'épaisseur, la densité de porteur calculée vaut  $n = 5, 9 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Ces résultats sont à prendre avec précaution parce que la présence de la grille semble fortement influencer la mesure. Ainsi pour l'échantillon de 27 nm d'épaisseur, sans la grille  $\rho_{12} = 0,05 \Omega$ .m, et avec la grille il vaut  $\rho_{12} = 2,2 \Omega$ .m pour la même mesure.

Ces valeurs sont inférieures à celles observées dans la littérature : ainsi une densité de porteurs dans le vide telles que  $n = 4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [54] et  $n = 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  [57] ont été mesurées pour des couches de bP non recouvertes d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 25 et 6,5 nm d'épaisseur. L'ajout de la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par ALD sur les dispositifs testés ici dope en charges négatives la couche originalement dopé positivement. Le comportement ambipolaire observé est témoin de ce dopage [89]. En comparaison, le graphène a une densité de porteurs  $n = 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

## 4.4 Synthèse

Les différents paramètres nécessaires pour caractériser le comportement en optoélectronique hyperfréquence du bP ont été mesurés : le temps de vie, la permittivité relative effective, et les paramètres de transport : la résistivité et la mobilité. Le temps de vie ultra court obtenu de  $\tau = 14,9$  ps pour les porteurs photogénérés est très intéressant pour des applications ultra-rapides. La permittivité effective relative mesurée à l'aide des guides d'onde coplanaire réduit à leur DUT semblent indiquer une permittivité relative effective du bP proche de celle du silicium, les valeurs obtenues n'étant pas très éloignées de celle-ci et l'épaisseur des couches de bP utilisées étant assez faible.

Les mobilités et résistivités mesurées en DC sur bP recouvert d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont similaires à celles mesurées avec des dispositifs équivalents dans la littérature [128, 129, 89]. La mobilité mesurée par plusieurs autres équipes de recherche sur des substrats sans encapsulation varient entre 100 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> et 1000 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> [126, 57, 130, 131]. Le dépôt d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par ALD change le dopage des couches en apportant des charges négatives, et ainsi diminue la mobilité et augmente la résistivité [126]. Ce phénomène s'observe sur les courbes I(V) des couches qui montrent une conduction de type p pour du bP non encapsulé par ALD, et une conduction ambipolaire pour du bP encapsulé. Les résistivités obtenues sont tout de même supérieures à celles mesurées sur un matériau utilisé pour la photo-commutation à 1,55 µm, l'InGaAs (de  $0, 1 \Omega.$ cm), et elles sont du même ordre que celle mesurées sur l'InGaAs-BT (de  $1 a 7 \Omega.$ m), sur l'InGaAsP dopé avec des ions Fe+ (de  $12 a 25 \Omega.$ m) et sur le GaNAsSb (de  $15 \Omega.$ m) [42, 32]. La mobilité mesurée est bien inférieure à celles mesurées sur ses autres matériaux, mais elle a été mesurée avec des mesures à effet de champ électrique et non magnétique, ou de Hall, qui ont tendance à sous-estimer la mesure.

De plus, la densité de porteurs mesurée en DC pour des couches encapsulées varie entre  $n = 5, 9 \times 10^7$  et  $3, 9 \times 10^9$  cm<sup>-2</sup> pour des couches de 15 nm d'épaisseur et 27 nm d'épaisseur, contre  $n = 4 \times 10^{11}$  à  $4 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> pour des couches non encapsulées de 25 et 6,5 nm d'épaisseur respectivement. Sur le substrat où l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été déposé par évaporation à température ambiante, les couches sont dopées p et non ambipolaires, et la mobilité mesurée est plus grande.

Ainsi, le choix de l'encapsulation, de l'orientation du dispositif influence fortement les performances optoélectroniques obtenues. Par exemple, lors de la création d'un interrupteur piloté optiquement, il est souhaitable de préserver une bonne résistivité à l'état OFF dans le bP. Les électrodes de la ligne de transmission peuvent donc être orientées selon la direction *zigzag* de la couche, et celle-ci peut être encapsulée par une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afin d'augmenter la résistivité, mais au détriment de la conductivité. À l'inverse, les électrodes peuvent être orientées dans la direction *armchair* afin de conserver une mobilité maximale.

## Chapitre 5

# Interrupteurs micro-ondes contrôlés optiquement

Les interrupteurs micro-ondes sont des dispositifs couramment utilisés dans les circuits RF sans fils pour bloquer ou rediriger un signal RF dans l'état OFF, ou le laisser passer dans l'état ON, sur une large bande de fréquence. Dans l'état OFF, le signal RF incident peut être absorbé et/ou réfléchi. Dans l'état ON, un maximum d'amplitude est transmis. L'état ON est généré par l'excitation d'un matériau actif présent au centre de l'interrupteur, avec un faisceau laser de longueur d'onde et de fréquence de répétition choisie. L'excitation laser génère un plasma d'électrons et de trous à la surface du matériau, changeant localement certaines de ses propriétés comme la permittivité et la résistivité, et permettant au signal RF de se propager. Dans ce travail, des interrupteurs basés sur bP suivant un modèle d'interrupteur coplanaire fourni par C. Tripon-Canseliet à fort taux d'isolation RF développé sur GaAs-BT, ont été fabriqués et testés. Dans ce chapitre, les propriétés définissant un interrupteur efficace sont décrites, et les performances obtenues sont discutées.

## 5.1 Principe général

Les schémas de ce type d'interrupteurs en coupe et vus du dessus sont représentés Figure 5.1 : c'est un guide d'onde coplanaire présentant une discontinuité au milieu de la ligne de transmission. Le matériau actif (bP), se situe au centre de la ligne de transmission, au niveau de la discontinuité. Ce type de guide d'onde coplanaire ainsi que son circuit électrique

équivalent au niveau de la discontinuité ont été décrits dans le Chapitre 1 de ce mémoire et sont rappelés Figure 5.2.



FIGURE 5.1 – (a) Schéma en coupe d'un interrupteur tracé sur bP fonctionnant à 1,55  $\mu$ m. L'interrupteur est une ligne de transmission tracée sur un matériau "actif" (ici le bP), et possédant une fente en son centre. Le matériau est stimulé par une excitation lumineuse à 1,55  $\mu$ m au niveau de la fente. (b) Schéma d'un interrupteur micro-onde piloté optiquement vu du dessus. La mesure sous pointes s'effectue à l'aide de pointes RF triples, une pointe centrale pour le signal, et deux pointes latérales pour la masse. L'excitation lumineuse s'effectue au niveau du point rouge où se trouve le bP.

Le plasma généré par l'excitation laser est caractérisé par la photorésistance  $R_g$  liée à la photoconductance  $G_g$  par  $R_g = 1/G_g$ . Cette photoconductance est définie par Platte en fonction de différents paramètres [29, 132, 133] :

$$G_g = \frac{\Delta \sigma_{ph} W_{eff}}{L_g (1 - \alpha^2 L_d^2)} \left( \frac{1}{\alpha} - \frac{L_d (\alpha L_d^2 + \nu_s \tau)}{L_d + \nu_s \tau} \right)$$
(5.1)

$$\Delta \sigma_{ph} = \frac{e}{h\nu} (\mu_n + \mu_p) \eta \alpha \tau (1 - \Gamma) \frac{P_{opt}}{A}$$
(5.2)

avec  $\tau$  le temps de vie des porteurs,  $\alpha$  le coefficient d'absorption,  $L_d$  la longueur de diffusion, e la charge électronique élémentaire, h la constante de Planck,  $\nu_s$  la vitesse de recombinaison surfacique, c la vitesse de la lumière,  $P_{opt}$  la puissance optique, A l'aire effective illuminée,  $\mu_e$  et  $\mu_p$  les mobilités des électrons et des trous,  $\Gamma$  le coefficient de réflexion  $S_{11}$ ,  $\eta$  l'efficacité quantique,  $L_g$  l'espacement entre les électrodes et  $W_{eff}$  la largeur des électrodes. Cette for-



FIGURE 5.2 – Circuit équivalent de l'interrupteur dans l'état OFF, assimilable à un réseau en Pi.

mule est valable pour une concentration de porteurs allant jusqu'à environ  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>, et pour une illumination continue. Au dessus de cette valeur, les recombinaisons majoritaires dans la couche 2D ne sont plus radiatives mais de Auger, avec un temps de recombinaison différent et un profil de photoconductivité différent.

L'étude des paramètres S de transmission permet d'étudier les performances des interrupteurs par la déduction de leur rapport ON/OFF ( $R_{ON/OFF}$ ) et des pertes d'insertions  $IL(dB) = 20 \log(|S_{21}|)$  et le décalage en phase  $PD = \arg(S_{21})$ .

$$R_{ON/OFF} = S_{21ON} S_{21OFF} = R_{ON/OFF} e^{i\Delta\varphi_{ON/OFF}}$$
(5.3)

Les impédances  $C_p$  de couplage entre la ligne et le substrat à haute fréquence sont bien plus grandes que l'impédance d'entrée de la ligne 50  $\Omega$  et sont donc négligées.  $S_{21}$  est alors exprimé en fonction de  $C_g$  et  $G_g$ :

$$S_{21OFF} = \frac{j2\omega Z_0 C_g}{1 + j2\omega Z_0 C_g}$$
(5.4)

$$S_{21ON} = \frac{2Z_0 G_g + j2Z_0 \omega C_g}{1 + 2Z_0 G_g + j\omega 2Z_0 C_g}$$
(5.5)

avec  $C_g$  la capacitance induite par la discontinuité,  $Z_0 = 50 \Omega$  l'impédance de l'analyseur de réseau. La capacitance dépend de la permittivité du matériau, de la longueur de la discontinuité et des dimensions des électrodes. Afin de maximiser le rapport  $R_{ON/OFF}$ , la capacitance  $C_g$  doit être réduite, et la photoconductance  $G_g$  maximisée. Capacitance et photoconductance sont extraites pour l'état OFF et l'état ON des parties réelles et imaginaires des paramètres  $S_{21OFF}$  et  $S_{21ON}$ .

Afin de simplifier les calculs, les capacitances et conductances des états OFF et ON peuvent être calculées au niveau de la discontinuité après conversion des paramètres S en paramètres ABCD, et en assimilant celles-ci à un réseau en Pi si les capacitances  $Z_p$  sont comprises, ou à une impédance en série  $Z_g$  si les impédances  $Z_p$  sont négligées. La matrice ABCD considère le système à deux ports comme une cascade de plusieurs systèmes à deux ports avec

$$\begin{bmatrix} V_1 \\ I_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_2 \\ I_2 \end{bmatrix}$$
(5.6)

Ainsi les paramètres S sont convertis en paramètre ABCD selon :

$$A = \frac{(1+S_{11})(1-S_{22}) + S_{12}S_{21}}{2S_{21}}$$
(5.7)

$$B = Z_0 \frac{(1+S_{11})(1+S_{22}) - S_{12}S_{21}}{2S_{21}}$$
(5.8)

$$C = \frac{1}{Z_0} \frac{(1 - S_{11})(1 - S_{22}) - S_{12}S_{21}}{2S_{21}}$$
(5.9)

$$D = \frac{(1 - S_{11})(1 + S_{22}) + S_{12}S_{21}}{2S_{21}}$$
(5.10)

La matrice ABCD du réseau en Pi au niveau de la discontinuité est [19] :

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{Z_g}{Z_p} & Z_g \\ \frac{2}{Z_p} + \frac{Z_g}{Z_p^2} & 1 + \frac{Z_g}{Z_p} \end{bmatrix}$$
(5.11)

Alors  $Z_{gOFF} = \frac{1}{j\omega C_g}$  dans l'état OFF et

$$Y_{gON} = \frac{1}{Z_{gON}} = \frac{1}{R_g} + j\omega C_g = G_g + j\omega C_g$$
(5.12)

$$C_g = Im\{1/B\}/\omega \tag{5.13}$$

$$G_g = Re\{1/B\}\tag{5.14}$$

## 5.2 Cahier des charges à respecter

### 5.2.1 Choix de la couche de bP et orientation

Afin de maximiser les performances de l'interrupteur, la couche de bP sélectionnée doit présenter de nombreuses propriétés qui dépendent de l'épaisseur de la couche et de son orientation. L'épaisseur visée pour la couche de bP est la plus petite possible afin de continuer à miniaturiser les composants. Le Tableau 5.1 résume les propriétés du bP en fonction de son orientation pour une épaisseur donnée. Les propriétés sont décrites ci-dessous :

- L'énergie de bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction du bP définit à quelle longueur d'onde pourra s'effectuer le pilotage optique pour une épaisseur donnée. Afin d'être active à 1,55 µm, la bande interdite de la couche de bP doit être inférieure ou égale à 0,8 eV, et doit donc avoir une épaisseur supérieure à 1,6 nm, ce qui correspond à trois couches atomiques.
- Les performances optiques de la couche dépendent de son absorption et son épaisseur. Plus la couche est fine, plus le coefficient d'absorption est élevé. De plus, la direction *armchair* est celle avec l'absorption la plus forte. Le taux de porteurs libres générés dans cette direction est plus important, et le plasma généré plus intense.
- Le temps de vie des porteurs photogénérés doit être le plus faible possible afin d'améliorer la vitesse de commutation de l'interrupteur si celui-ci est soumis à une excitation lumineuse pulsée. Dans le bP, le temps de vie des photoporteurs pour des recombinaisons radiatives rapides ne dépend pas de l'orientation ou de l'épaisseur de la couche, il vaut τ = 14,9 ps. Un deuxième temps de vie, de l'ordre de la nanoseconde, dû au transfert de chaleur dans la maille est susceptible d'augmenter la conductivité de la couche. Il peut être responsable d'une diminution rémanente de la résistivité entre deux impulsions lumineuses si l'interrupteur est utilisé avec un laser pulsé. Cette diminution de la résistivité est plus intense dans la direction *armchair*. Ce phénomène est à prendre en compte lors du choix de la fréquence de répétition du laser pulsé pour le pilotage optique.
- La permittivité de la couche doit être gardée basse afin d'obtenir une capacitance faible sur la ligne dans l'état OFF. La permittivité change lorsqu'un gaz d'électrons est généré. De plus, il est nécessaire d'accorder la permittivité du matériau dans l'état ON à celle du substrat afin d'obtenir un accord d'impédance lors du passage de la ligne sur le bP, et ainsi limiter les pertes de transmission du signal.
- La résistivité de la couche dans l'état OFF doit être élevée, afin de limiter la transmis-

sion du signal. Aujourd'hui, les interrupteurs avec les meilleurs performances présentent des résistivités dans le noir  $\rho_{dark} > 10^5 \Omega$ .m [30]. La résistivité du bP varie avec son orientation et son épaisseur : la résistivité la plus grande est observée dans la direction *zigzag* du matériau. Lorsque l'épaisseur diminue en dessous de 10 nm, l'influence du substrat et de l'encapsulation peuvent augmenter fortement la résistivité en diminuant la densité de porteur de la couche. La mobilité du matériau évolue comme l'inverse de la résistivité.

Direction	Armchair	Zigzag	
Absorption	+	-	
Reflection	+	-	
Génération d'un plasma	+	-	
Résistivité	-	+	
Mobilité	+	-	
Permittivité	+	-	

TABLE 5.1 – Récapitulatif de l'évolution des propriétés du bP entre les deux directions cristallographiques principales *amrchair* et *zigzag*. Le signal + indique une valeur de paramètre maximale, et le signal - une valeur minimale.

## 5.2.2 Choix des matériaux annexes

Pour des couches avec une épaisseur en dessous de 10 nm environ, le substrat utilisé et l'encapsulation ont un fort effet sur les propriétés de la couche de bP. Ainsi, le choix du matériau adéquat peut permettre de modifier certaines des propriétés intrinsèques du bP. Par exemple, l'encapsulation avec une couche d' $Al_2O_3$  semble augmenter considérablement la résistivité du matériau en diminuant le nombre de porteurs libres présents. La transmission du signal RF à l'état OFF diminue donc et l'isolation augmente.

Le substrat utilisé pour ce type d'application doit aussi être choisi avec attention. Le substrat doit être isolant afin de permettre une transmission du signal RF sans pertes dans le substrat. Si le substrat choisi est un semiconducteur avec une forte résistivité, il faut faire attention à ne pas l'exciter avec le faisceau laser lors de l'excitation lumineuse du bP. De plus, le choix du substrat définit les dimensions du guide d'onde coplanaire. En effet l'impédance vue par le signal micro-onde se propageant dans le guide d'onde coplanaire dépend de la permittivité effective du dispositif, c'est-à-dire des dimensions du guide d'onde et de la permittivité des matériaux diélectriques qui l'entourent. Afin d'obtenir une transmission faible dans l'état

OFF, il faut que le changement d'impédance vu par le signal lorsqu'il passe du substrat à la discontinuité soit très fort. Il faut donc que la permittivité effective soit assez différente entre le substrat et la couche de bP. Inversement dans l'état ON, les pertes doivent être minimisées, les impédances doivent être similaires, et donc la différence de permittivité entre le bP excité et le substrat doit être faible. En général l'impédance des lignes de transmissions basées sur un substrat est de 50  $\Omega$  afin de correspondre à celle de l'appareil de mesure. Dans l'état ON, lorsque la couche est éclairée, les photoporteurs générés induisent un changement de permittivité. Si le laser est polarisé selon la direction *armchair* de la couche, la permittivité relative du bP augmente, et la permittivité relative effective du dispositif augmente aussi. Afin d'assurer un bon rapport ON/OFF, il faut idéalement que la permittivité du substrat soit supérieure à celle du bP non excité, et proche du bP excité.

Le choix des métaux qui composent les électrodes est également important lors de la réalisation d'un interrupteur micro-onde piloté optiquement. Ainsi, des métaux permettant d'obtenir un contact ohmique et une résistance de contact réduite sont privilégiés. Afin de créer une polarisation naturelle dans la couche active, il est possible de fabriquer des électrodes asymétriques, avec des travaux de sortie différents, inférieurs et supérieurs à celui du bP. Les électrons et les trous photogénérés pourront alors naturellement se diriger vers la cathode ou vers l'anode, diminuant la barrière de potentiel à franchir [134].

## 5.3 Fabrication des interrupteurs

Plusieurs interrupteurs ont été fabriqués et testés. Le substrat utilisé, l'encapsulation choisie, les dimensions du guide d'onde coplanaire, l'épaisseur de la couche et le type d'électrodes fabriqués sont répertoriées dans le Tableau 5.2. Chaque interrupteur possède son double étalon avec les mêmes dimensions et le même substrat, mais sans couche de bP au niveau de la discontinuité. Les interrupteurs ont été fabriqués suivant les étapes de fabrication décrites au Chapitre 2. Les interrupteurs de même lettre (J1, J2, J3) ont été fabriqués au même moment. La Figure 5.3 montre une image prise au microscope électronique à balayage (MEB) d'un interrupteur ainsi qu'un zoom sur la partie centrale, avec des électrodes en palladium qui connectent le bP. Les espacements entre les électrodes sont mesurés à l'aide de l'image MEB, comme sur la Figure 5.4 de l'interrupteur J1.

Nom	Substrat et encapsulation	Épaisseur (nm)	W×L (µm)	Type d'électrodes
J1	Si/SiO <sub>2</sub> + PMMA	1,6	0,5×0,140	S, Pd
J2	Si/SiO <sub>2</sub> + PMMA	12	0,583×0,20	S, Pd
J3	Si/SiO <sub>2</sub> + PMMA	20	1×0,08	S, Pd
R2	Si/SiO <sub>2</sub> + PMMA	23	0,9×0,66	A (Al/Pd)
<b>R</b> 1	Si/SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	1×0,650	A (Ti/Pd)
S5	Si/SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	0,5×0,73	A (Al/Pd)
			0,5×1,5	
C11	Si/SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	0,5×1,4	A (Al/Pd)

TABLE 5.2 – Répertoire des paramètres des différents interrupteurs fabriqués. Dans la colonne "Type d'électrodes", S signifie symétrique et A asymétrique.



FIGURE 5.3 – Images prises au microscope électronique à balayage d'un interrupteur microonde basé sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> avec une couche de bP au niveau de la discontinuité centrale.



FIGURE 5.4 – Image prise au MEB de l'interrupteur J1, et espacement entre les électrodes.



FIGURE 5.5 – Schéma des dispositifs d'interrupteurs micro-ondes pilotés optiquement créés pour l'exploration de l'anisotropie dans le bP. (a) De type carré (b) De type circulaire.

Afin d'explorer l'impact de l'anisotropie du bP sur la transmission du signal micro-onde, de nouvelles architectures d'interrupteurs ont été crées et testées (Figure 5.5). L'interrupteur carré (S5) permet d'étudier la transmission du signal dans deux directions tournées d'un angle de 90°, et l'interrupteur circulaire (C11) dans trois directions tournées d'un angle de 45°. Les paires d'électrodes au niveau de la discontinuité sont asymétriques. Des images prises au microscope électronique à balayage (MEB) des interrupteurs sont représentées Figure 5.6 et

Figure 5.7. Ces images ont permis de déterminer la distance réelle entre les électrodes, et d'avoir d'une idée de la qualité des électrodes. Ainsi, pour les deux dispositifs, l'électrode en aluminium semble être de moins bonne qualité que celle en palladium.



FIGURE 5.6 – Images prises au MEB de l'interrupteur micro-onde carré. (a) Image des électrodes internes assymétriques. (b) Zoom sur les électrodes internes assymétriques et de la couche de bP de 50 nm d'épaisseur, et longueurs entre les électrodes.



FIGURE 5.7 – Images prises au MEB de l'interrupteur micro-onde circulaire. (a) Image de l'interrupteur. (b) Zoom sur les électrodes internes asymétriques en aluminium (Al) et en palladium (Pd), et sur la couche de bP de 15 nm d'épaisseur.

## 5.4 Résultats obtenus

Le banc expérimental pour l'excitation et la mesure d'interrupteurs micro-ondes pilotés optiquement monté par C. Tripon-Canseliet et I. Maksimovic au LPEM (Figure 5.8) se compose d'un laser à 1,55  $\mu$ m avec une fibre microlentillée permettant une illumination sur un spot d'environ 2  $\mu$ m de diamètre au niveau du trou entre les électrodes. Le signal micro-onde est injecté à l'aide de pointes RF. Les paramètres S sont extraits à température et atmosphère ambiante avec et sans illumination, via les pointes RF, avec un analyseur de réseau vectoriel ZVA Rohde & Schwarz 67 GHz.



 

 Table de mesure sous pointes RF et fibre optique pour l'excitation laser

FIGURE 5.8 – Banc expérimental de mesures sous-pointes RF combiné à une excitation laser à  $1,55 \mu m$  par une fibre micro-lentillée.

## 5.4.1 Interrupteurs étalons

#### 5.4.1.1 Validité de la simulation

Enfin de vérifier l'effet de la réduction de la longueur de la discontinuité sur la capacitance du dispositif, différents interrupteurs sur un substrat de  $Si/SiO_2$  sans bP au milieu ont été fabriqués, avec des dimensions latérales identiques, et donc une impédance caractéristique identique, et de longueurs de discontinuités variant entre 650 nm et 100 nm. Les dimensions

des interrupteurs ont été calculées avec l'outil LineCalc du logiciel Advanced Design System (ADS) afin de préserver une impédance d'entrée d'environ  $50 \Omega$  sur la ligne.



FIGURE 5.9 – Circuit équivalent pour la simulation avec ADS de l'interrupteur basé sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> dans l'état OFF.



FIGURE 5.10 – Paramètres  $S_{21}$  en module et en phase obtenus pour un signal micro-onde se propageant dans l'interrupteur avec une discontinuité de 650 nm de long (courbes rouges), et dans l'interrupteur simulé avec ADS (droites bleues).

Les interrupteurs ont été simulés sous ADS comme un réseau en Pi de capacitance  $C_p$  et  $C_g$ entouré de deux lignes de transmission. Le circuit utilisé pour la simulation est représenté Figure 5.9. La capacitance  $C_g = C1 = 3, 2$  fF a été mesurée pour l'interrupteur basé sur Si/SiO<sub>2</sub> avec une discontinuité l de 650 nm et à 10 GHz, avant d'être injectée dans la simulation. Les capacitances  $C_2$  et  $C_3$  correspondent aux capacitances  $C_P$  et sont très faibles. Les dimensions de la lignes (W, G) assure une impédance d'entrée de 50  $\Omega$  et sont identiques à celles des interrupteurs fabriqués sur Si/SiO<sub>2</sub>. L représente la longueur de la ligne avant la discontinuité, elle est identique à celle des interrupteurs fabriqués. La Figure 5.10 montre le paramètre  $S_{21}$ obtenu en termes de phase et de module pour l'interrupteur avec une discontinuité de 650 nm et la simulation. Au dessus de 40 GHz, les paramètres obtenus commence à diverger de la simulation. La divergence entre le modèle et le paramètre  $S_{21}$  en phase et à basse fréquence est attribué à la qualité de la calibration à haute fréquence, et à la résolution de l'analyseur de réseau à basse fréquence, comme vu dans le Chapitre 4. Les résultats obtenus pour les capacitances et les photoconductances sont donc comme précédemment considérés valides sur une plage de fréquence entre 10 GHz et 40 GHz environ. Le décalage en phase de 90° du paramètre  $S_{21}$  est dû à la capacitance induite par la discontinuité de la ligne.



FIGURE 5.11 – (a) Pertes d'insertion en décibel (IL) et (b) retard de phase en degré (PD) en fonction de la fréquence en gigahertz pour l'interrupteur étalon basé sur Si/SiO<sub>2</sub> avec une longueur de discontinuité de 250 nm, dans l'état OFF et soumis à une excitation laser de puissance moyenne de 50 mW dans l'état ON.

Les étalons sur silicium ont été ensuite soumis à des excitations laser à 1,55 µm pulsées et continues afin d'étudier la réponse du substrat. Celui-ci ayant une énergie de bande interdite indirecte de  $E_g = 1, 12 \,\text{eV}$ , il ne devrait pas réagir à l'excitation à 1,55 µm. Le laser utilisé pour l'excitation impulsionnelle est un laser femtoseconde TOPTICA avec un taux de répétition de 81,8 MHz et des largeurs d'impulsion de 300 fs. Lorsque l'excitation laser est impulsionnelle, avec une puissance crête incidente très intense, jusqu'à 4 MW, un photocourant est généré dans le silicium, diminuant les pertes d'insertions du signal et décalant la phase (Figure 5.11). Ce photocourant est dû au phénomène d'absorption à deux photons TPA décrit au Chapitre 1, ayant lieu dans le silicium de coefficient  $\beta_{TPA} = 0, 45 \,\text{cm G W}^{-1}$ [85]. La génération d'un photocourant au niveau de la discontinuité de l'interrupteur peut être simulée par l'ajout d'une résistance en parallèle à la capacitance. Le circuit équivalent correspondant est représenté Figure 5.12 et le module et la phase du paramètre  $S_{21}$  obtenue avec la simulation pour l'interrupteur avec une discontinuité de 200 nm de long sont représentés Figure

5.13. La valeur de la capacitance injectée dans la simulation est calculée avec l'Équation (5.13) et la valeur de la résistance est calculée comme l'inverse de la photoconductance  $G_g$ , calculée avec l'Équation (5.14). L'ajout d'une résistance en parallèle a pour effet de décaler la phase de  $S_{21}$  de 90° vers 0°. Plus la résistance est faible, plus le courant peut circuler, et plus la phase se décale vers 0°. Comme pour le circuit équivalent précédent, les résultats sont considérés valides entre 10 GHz et 40 GHz.



FIGURE 5.12 – Circuit équivalent pour la simulation avec ADS de l'interrupteur basé sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> dans l'état ON, soumis à une impulsion lumineuse à 1,55  $\mu$ m avec une puissance moyenne de 50 mW.



FIGURE 5.13 – Paramètres  $S_{21}$  en module et en phase obtenus pour un signal micro-onde se propageant dans l'interrupteur avec une discontinuité de 200 nm de long (courbes rouges) et soumis à une impulsion laser à 1,55 µm de puissance moyenne de 50 mW, et dans l'interrupteur simulé avec ADS (courbes bleues).

#### 5.4.1.2 Dimensions des interrupteurs

La variation en phase d'un circuit étalon dans l'état ON a ensuite été comparée aux mesures de paramètres S effectuées sur une des lignes de transmission de type Thru décrites dans le Chapitre 4. En effet la variation en phase permet d'obtenir des informations sur certains paramètres de la ligne comme la permittivité relative effective. La pente obtenue entre l'interrupteur étalon dans l'état ON vaut  $p = 6,5 \times 10^{-10\circ}$ /Hz, elle est différente de celle obtenue pour la ligne Thru, de valeur  $p = 1,5 \times 10^{-9\circ}$ /Hz. Ce phénomène peut être expliqué par la différence de géométrie entre la ligne Thru étudiée précédemment et l'interrupteur étalon.



FIGURE 5.14 – Schémas des structures de la ligne Thru basée sur silicium et étudiée dans le Chapitre 4 et de l'interrupteur étalon. Le paramètre W décrit la largeur de la ligne de transmission centrale et le paramètre G décrit l'espace entre la ligne de transmission centrale et les plans de masse.

Dans la ligne Thru, l'impédance caractéristique est constante tout au long de la ligne et proche de 50  $\Omega$ . Cette impédance est définie par le substrat et par les dimensions de la lignes W, G et L, décrites sur le schéma de la Figure 5.14. Dans l'interrupteur, la longueur L est conservée, mais la largeur W de la ligne de transmission centrale diminue symétriquement par rapport à la discontinuité. Réciproquement, la largeur G augmente. Ce changement de dimension fait varier l'impédance caractéristique entre 50  $\Omega$  en début et fin de ligne, jusqu'à 158  $\Omega$  au niveau de la discontinuité. Cette variation d'impédance fait aussi varier la phase du signal transmit, et a été simulée sous ADS à l'aide de plusieurs guides d'onde coplanaires en série avec des dimensions variables. Le graphique de la Figure 5.15 montre l'évolution de la phase du paramètre  $S_{21}$  pour le circuit Thru, l'interrupteur étalon dans l'état ON et le circuit simulé. En faisant varier l'impédance sur la longueur de la ligne, la pente d'une ligne de transmission Thru tend peu à peu vers celle de l'interrupteur (sur le graphe  $p_{simulé} = 1, 3 \times 10^{-9}$ °/Hz). Cette simulation de la variation d'impédance due aux dimensions du guide d'onde peut permettre d'éliminer cet effet pour l'étude et la caractérisation des interrupteurs. Cette correction n'a pas été effectuée dans ce mémoire.



FIGURE 5.15 – Évolution de la phase avec la fréquence pour le dispositif Thru présenté dans le Chapitre 4, pour le dispositif étalon (longueur de discontinuité de 250 nm de long et dans l'état ON, avec  $P_{moy} = 50$  mW) et pour la simulation sous ADS de la structure en pente de l'interrupteur.

#### 5.4.1.3 Capacitance et taille de la discontinuité

Les capacitances des interrupteurs dans l'état OFF ont été calculées selon (5.4) à partir de la mesure des paramètres  $S_{21}$  des interrupteurs basés sur Si/SiO<sub>2</sub>. Les modules des paramètres  $S_{21}$  en dB de ces interrupteurs sont représentés sur le graphique de la Figure 5.16.



FIGURE 5.16 – Évolution du module du paramètre  $S_{21}$  en dB des interrupteurs dans l'état OFF basés sur Si/SiO<sub>2</sub> avec des longueurs de discontinuités de 150 nm, 250 nm, 350 nm et 650 nm en fonction de la fréquence .

L'atténuation de la transmission du signal est plus forte lorsque la longueur de la discontinuité est plus grande,  $C_g$  diminue, ce qui est attendu. Le graphique de la Figure 5.17 montre l'évolution des capacitances  $C_g$  en fF des interrupteurs dans l'état OFF avec différentes discontinuités en fonction de la fréquence. Cependant la variation du rapport  $R_{ON/OFF}$  sous illumination de puissance moyenne de 50 mW semble évoluer aléatoirement (Figure 5.18), ce qui est probablement dû à l'impact de la réduction de la discontinuité sur le confinement de la lumière, et donc sur la qualité de la transmission dans l'état ON. Un compromis doit être trouvé entre réduction de  $S_{21OFF}$  et augmentation de  $S_{21ON}$  [99].

Pour éviter la génération de TPA dans le silicium, les étalons sont excités avec un laser continu LEA photonics CW à 1,55  $\mu$ m dont la puissance maximale ne dépasse pas les 62 mW. Ainsi, les paramètres  $S_{21}$  en dB pour l'état OFF et ON de l'interrupteur étalon de R2 soumis à une excitation lumineuse continue de puissance de 47 mW sont représentés Figure 5.19, la transmission ne change pas, le substrat ne réagit pas à l'excitation lumineuse.



FIGURE 5.17 – Évolution des capacitances  $C_g$  en fF des interrupteurs dans l'état OFF basés sur Si/SiO<sub>2</sub> avec des discontinuités de 150 nm, 250 nm, 350 nm et 650 nm en fonction de la fréquence.



FIGURE 5.18 – (a) Évolution de la capacitance  $C_g$  dans l'état OFF des échantillons étalons basés sur Si/SiO<sub>2</sub> en fonction de la longueur L de la discontinuité et à 10 GHz. (b) Évolution du rapport  $R_{ON/OFF}$  obtenu pour les échantillons étalons basés sur Si/SiO<sub>2</sub> soumis à une impulsion laser à 1,55 µm de puissance moyenne de 50 mW en fonction de la longueur L de la discontinuité et à 10 GHz.



FIGURE 5.19 – Évolution du module du paramètre  $S_{21}$  en dB de l'interrupteur étalon de R2 basés sur Si/SiO<sub>2</sub> dans l'état OFF (cercles rouges) et soumis à une illumination continu à 1,55 µm de puissance de 47 mW (courbe bleue) en fonction de la fréquence.

#### 5.4.2 Interrupteur à électrodes symétriques

Les paramètres S des échantillons J ont été mesurés quelques minutes après le retrait de la résine de passivation (PMMA), afin de limiter l'exposition des couches à l'atmosphère ambiante. Le laser utilisé est un laser impulsionnel femtoseconde TOPTICA. Les paramètres ont été mesurés pour différentes puissances moyennes d'excitation à 1,55 µm, jusqu'à 50 mW. La puissance crête du laser à 50 mW est d'environ 4 MW. Chaque interrupteur J est comparé à son interrupteur étalon basé sur Si/SiO<sub>2</sub> avec une longueur de discontinuité similaire. Ainsi, l'interrupteur J1 est associé à celui avec une discontinuité de 150 nm, J2 avec la discontinuité de 200 nm et J3 avec la discontinuité de 100 nm. Les interrupteurs ne sont pas associés à des lignes Thru de dimensions similaires, de ce fait la réduction de la ligne à sa seule discontinuité selon le modèle établi dans le Chapitre 4 n'est pas possible.

Pour chaque interrupteur, les pertes d'insertion et le retard de phase induit par la discontinuité sont mesurés dans l'état OFF et pour des puissances de laser moyennes de 20 mW et 50 mW dans l'état ON. La Figure 5.20 montre l'évolution de ces paramètres en fonction de la fréquence pour l'interrupteur J3 dans l'état OFF et soumis à une excitation lumineuse de 50 mW. Les pertes sont fortement atténuées par l'excitation du bP, confirmant l'apparition d'une photoconductance dans celui-ci avec l'impulsion laser.



FIGURE 5.20 - (a) Pertes d'insertion en décibel (IL) et (b) retard de phase en degré (PD) en fonction de la fréquence en gigahertz pour l'interrupteur J3 dans l'état OFF et soumis à une excitation laser de puissance moyenne de 50 mW.

		J1		J2		J3		Si-étalon (100 nm)		
f (GHz)		10	40	10	40	10	40	10	40	
П	OFF	34,3	22,4	34,3	22,3	29,6	22,7	33,3	21,2	
(dB)	20	34,2	22,4	29,5	22,5	29,5	22,7	33,2	21,4	
	mW									
	50	27,8	22,6	25,3	22,3	24	21,6	31	22	
	mW									
PD	OFF	78	40	77,5	38	61	13	80,3	38	
(°)	20	72,5	38	53	11,7	50	10	74,3	34,4	
	mW									
	50	28	3,2	15,4	-7	15	-12	42,5	21,4	
	mW									

TABLE 5.3 – Pertes d'insertion en décibel (IL) et retard de phase en degré (PD) pour chaque interrupteur (J1, J2, J3, Si-étalon avec une longueur de discontinuité de 100 nm) dans l'état OFF et avec une excitation laser de puissance moyenne de 20 mW et 50 mW dans l'état ON, pour différentes fréquences (5 GHz, 25 GHz, 60 GHz).

Afin de vérifier l'effet du bP sur le changement de transmission de l'interrupteur, les interrupteurs étalons sans bP et basés sur le substrat de Si/SiO<sub>2</sub> ont été soumis à la même excitation lumineuse. Les paramètres IL et PD pour chaque interrupteur (J1, J2, J3, et étalon) à différentes puissances moyennes d'excitation et à différentes fréquences sont répertoriés dans le Tableau 5.3. Lorsque la puissance d'excitation augmente, la photorésistance générée diminue, les pertes d'insertion diminuent aussi, et la phase se décale peu à peu vers la valeur d'une ligne de transmission sans discontinuité (0° à 0 GHz). La diminution des pertes d'insertion et le décalage de la phase vers 0° induite par l'illumination impulsionnelle dans le substrat étalon sont moins importantes que celles induites dans les interrupteurs avec bP.



FIGURE 5.21 – Évolution du rapport  $R_{ON/OFF}$  pour les interrupteurs J basés sur bP et pour les interrupteurs étalons correspondant basés sur Si/SiO<sub>2</sub>, pour une excitation lumineuse de puissance moyenne de 50 mW.

La Figure 5.21 montre l'amplitude du rapport  $R_{ON/OFF}$  obtenue pour les différents interrupteurs basés sur bP + Si/SiO<sub>2</sub>, ainsi que sur l'interrupteur étalon sur Si/SiO<sub>2</sub> de longueur de discontinuité L = 150 nm (correspondant à J1), L = 200 nm correspondant à J2 et L = 100 nm correspondant à J3. Malgré la TPA générée dans le substrat, le rapport  $R_{ON/OFF}$  est clairement influencé par la couche de bP. Ainsi, pour l'échantillon J3, le gain de rapport  $R_{ON/OFF}$ obtenu à 10 GHz entre le dispositif et son étalon et de 9 dB environ.



FIGURE 5.22 – Évolution de la capacitance  $C_g$  de l'interrupteur J3 en fonction de la fréquence dans l'état OFF et soumis à une excitation impulsionnelle de puissance moyenne 50 mW.

Dispositif		J1		J2		J3	
Fréquence		10	40	10	40	10	40
	OFF	3,1		3,1		2,95	
$C_g(\mathbf{fF})$	20 mW	3,4	4,8	5,6	4,9	5,5	4,8
	50 mW	5,7	4,7	6,2	4,4	7,3	4,3

TABLE 5.4 – Capacitances mesurées (fF) pour les échantillons J dans l'état OFF et pour des puissances moyennes de 20 mW et 50 mW.

La capacitance des interrupteurs augmente avec la puissance moyenne d'illumination. La Figure 5.22 montre cette évolution en fonction de la fréquence pour l'interrupteur J3 dans l'état OFF et soumis à une illumination de puissance moyenne de 50 mW. La capacitance est mesurée dans l'état OFF selon l'Équation (5.4), ainsi que dans l'état ON selon l'Équation (5.13). La capacitance obtenue pour chaque dispositif est résumée dans le Tableau 5.4. La capacitance dans l'état OFF varie peu selon l'épaisseur de la couche et selon l'écart entre les électrodes. La capacitance augmente avec la puissance de l'illumination, traduisant l'augmentation de la permittivité relative effective du milieu avec l'illumination.



FIGURE 5.23 – Évolution de la photoconductance de la couche de bP de l'interrupteur J3 en fonction de la fréquence et de la puissance moyenne de l'excitation du laser.



FIGURE 5.24 – Évolution de la photoconductance du bP  $G_{gbP}$  (mS) en fonction de la fréquence (GHz) pour les trois couches de bp composants les interrupteurs J1, J2, et J3 excités avec une illumination de 50 mW.

En considérant la conductance totale  $(G_g)$  mesurée à partir de la partie réelle du paramètre

 $S_{21}$  comme la somme des conductances du bP ( $G_{gbP}$ ) et du silicium ( $G_{gSi}$ ), il est possible d'extraire celle du bP avec  $G_{gbP} = G_{gtot} - G_{gSi}$ . La conductance totale pour les interrupteurs et la conductance des étalons correspondant sur silicium sont calculées selon l'Équation (5.14). La simulation est précise jusqu'à 40 GHz. Lorsque la puissance du laser augmente, le nombre de porteurs photogénérés et ainsi la photoconductance augmente (Figure 5.23). Au dessus d'une certaine puissance moyenne, la photoconductance semble augmenter fortement. Plus la couche est épaisse, plus l'absorbance est forte et plus la photoconductance est élevée (Figure 5.24). La photoconductance augmente linéairement avec l'épaisseur de la couche (Figure 5.25).



FIGURE 5.25 – Évolution de la photoconductance  $G_{gbP}$  à 20 GHz des couches de bP des interrupteurs J1, J2 et J3 en fonction de l'épaisseur de la couche.

Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication dans le Journal of Applied Physics [135].

## 5.4.3 Interrupteur à électrodes asymétriques

Les dispositifs R1 et R2 présentant des électrodes asymétriques ont été testés avec un faisceau laser continu à 1,55 µm afin d'éviter l'absorption à deux photons parasite dans le silicium (TPA), avec une puissance allant jusqu'à 62 mW. Les pertes d'insertion et le retard de phase induit pour le dispositif R2 et son étalon sont décrites dans le Tableau 5.5, ainsi que leurs capacitances mesurées dans l'état OFF et avec illumination. Les interrupteurs ne sont pas associés à des lignes Thru de dimensions similaires, de ce fait la réduction de la ligne à sa seule discontinuité selon le modèle établi dans le Chapitre 4 n'est pas possible.

		IL (dB)		PI	<b>)</b> (°)	$C_g(\mathbf{fF})$	
	f (GHz)	10	40	10	40	10 40	
étalon	OFF	34,1	24,4	69	14,3	3,1	
R2	OFF	33,8	24,1	69	14,3	3	,1
	62 mW	31,5	22,3	59	7,9	6,8	3,4

TABLE 5.5 – Pertes d'insertion en décibel (IL), retard de phase en degré (PD) et capacitance en femtofarad ( $C_g$ ) pour l'interrupteur R2 dans l'état OFF et avec une excitation laser de puissance 62 mW, pour différentes fréquences (5 GHz, 25 GHz, 60 GHz).



FIGURE 5.26 – Pour le dispositif R1 (a) Rapport  $R_{ON/OFF}$  en décibel obtenu pour une excitation par un laser continu à 1,55 µm avec des puissances de 47 mW et 26 mW dans l'état ON, en fonction de la fréquence, jusqu'à 10 GHz. (b) Photoconductance  $G_{gbP}$  obtenu en fonction de la fréquence, pour une illumination avec des puissances de 47 mW et 26 mW.



FIGURE 5.27 – Pour le dispositif R2 (a) Rapport  $R_{ON/OFF}$  en décibel obtenu pour une excitation par un laser continu à 1,55 µm avec une puissance de 62 mW, en fonction de la fréquence. (b) Photoconductance  $G_{gbP}$  obtenue en fonction de la fréquence, pour une illumination de 62 mW.

Les rapports  $R_{ON/OFF}$  et les photoconductances obtenues pour les dispositifs R1 et R2 sont représentés Figure 5.26 et Figure 5.27. Les performances obtenues sont assez faibles, en effet la puissance du laser est très basse comparée aux interrupteurs étudiés avec le laser impulsionnel (62 mW pour le laser continu contre 4 MW pour le laser impulsionnel). Pour le dispositif R1, la qualité des électrodes est bonne, cependant la couche de bP semble s'être dégradée autour de l'électrode en palladium, diminuant potentiellement la transmission du signal. Le rapport  $R_{ON/OFF}$  est représenté jusqu'à 10 GHz seulement, en effet l'amplification du signal est très faible voire nulle au dessus de 10 GHz. La qualité de l'électrode du dispositif R2 en aluminium posé sur le bP est très mauvaise (Figure 5.28), pouvant générer ainsi une forte résistance de contact, gênant la transmission du signal. Ces résultats ont fait l'objet d'une présentation poster et d'une publication lors de la conférence SPIE Photonics Europe [109].

Avec les Équations (5.1) et (5.2) définit par Platte pour exprimer la photoconductance et la variation de conductivité générée dans un matériau soumis à une excitation lumineuse continue, il est possible d'extraire la somme des mobilités  $\mu_n + \mu_p$  des porteurs photogénérés pour les dispositifs R1 et R2 éclairés par un faisceau laser à 1,55 µm. Les résultats obtenus entre 10 GHz et 25 GHz sont présentés Figure 5.29.

Le coefficient de diffusion des porteurs photogénérés dans une couche de bP en fonction de l'orientation a été mesuré par la référence [108] et vaut  $D_{ac} = 1300 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$  dans la direction *armchair* et  $D_{zz} = 80 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$  dans la direction *zigzag*. En considérant  $L_d = \sqrt{(D\tau)}$  et

 $\tau = 14,9$  ps, la longueur de diffusion est extraite :  $L_{dac} = 1, 4 \times 10^{-4}$  cm et  $L_{dzz} = 3, 5 \times 10^{-5}$  cm [136]. L'orientation de la couche est inconnue, la longueur de diffusion est donc prise comme étant égale à celle à 45° :  $L_{d45} = 8, 7 \times 10^{-5}$  cm. L'erreur induite est d'environ 19%.



FIGURE 5.28 – (a) Image optique de la discontinuité centrale de l'interrupteur R1 avec des électrodes asymétriques sur une couche de bP de 7 nm d'épaisseur. (b) Image prise au MEB du dispositif R2. Les électrodes sont asymétriques avec une électrode en palladium et l'autre en aluminium.



FIGURE 5.29 – Mobilité des photoporteurs générés dans le dispositif R1 avec une puissance de 47 mW à 1,55  $\mu$ m et R2 avec une puissance de 62 mW à 1,55  $\mu$ m

L'efficacité quantique est considéré comme égale à 1 pour des interrupteurs similaire basé sur AsGa ([29]). Ici, elle a été prise arbitrairement à 0,8, du fait de la qualité des électrodes. Pour un interrupteur micro-onde basé sur AsGa, . La vitesse de recombinaison des porteurs est inconnue dans le bP, elle a ici été choisie comme égale à celle du silicium avec  $\nu_s = 2 \times 10^5$  cm/s. Le coefficient de réflection est le coefficient  $S_{11}$ . L'aire de la surface illuminée est  $A = \pi \times r^2$  avec  $r = 1 \,\mu$ m. Les mobilités obtenues en RF sont largement supérieures à celles observées en DC, de valeur maximale de  $28 \,\mathrm{cm}^2 \mathrm{V}^{-1} \mathrm{s}^{-1}$ , et à basse fréquence, elles se rapprochent de celles observées en DC dans la littérature, entre 100 cm<sup>2</sup> \mathrm{V}^{-1} \mathrm{s}^{-1} et 1000 cm<sup>2</sup> \mathrm{V}^{-1} \mathrm{s}^{-1}. Ces résultats sont cependant à prendre avec précaution du fait de l'approximation faite sur la valeur de l'efficacité quantique et sur la valeur de la vitesse de recombinaison des porteurs.

### 5.4.4 Exploration de l'anisotropie

Le circuit équivalent décrit précédemment permettant l'extraction de la capacitance et de la photoconductance n'est plus valide pour décrire la transmission de l'onde micro-onde dans le dispositif carré. Les pertes d'insertions et le retard de phase présentent de nombreuses fluctuations comparées au modèle simulé (Figure 5.30). Ces fluctuations sont probablement dues à la très mauvaise qualité des électrodes en aluminium.



FIGURE 5.30 – Pertes d'insertion en décibels et retard de phase en degré pour le dispositif S5 dans l'état OFF et avec une illumination de 58 mW pour les deux directions.

L'illumination de la discontinuité a cependant pour effet de diminuer les pertes d'insertion

au dessus de 1 GHz, et de décaler légèrement la phase au dessus de 30 GHz. Au dessus de 10 GHz, dans l'état OFF, la transmission du signal est meilleure dans la direction perpendiculaire, ou 90°, que dans la direction parallèle, ou 0°. La capacitance dans l'état OFF est plus grande dans cette direction de la couche.



FIGURE 5.31 – Pertes d'insertion et retard de phase en fonction de la fréquence du dispostif C11 dans la direction perpendiculaire et à 45° ainsi que du circuit simulé dans l'état OFF.



FIGURE 5.32 – Capacitance dans l'état OFF pour deux directions du dispositif C11 circulaire basé sur bP.

Le dispositif circulaire C11 a des électrodes de meilleures qualités, les pertes d'insertions et le retard de phase obtenus pour les directions perpendiculaire et à 45° sont représentés Figure

5.31. L'approximation avec le circuit équivalent est valable entre 2 GHz et 30 GHz, les pertes d'insertion et le retard de phase simulés sont représentés par la courbe bleu. L'évolution de la capacitance en fonction de la fréquence obtenue pour les deux directions, 45° et perpendiculaire (90°) est présentée Figure 5.32. Elle est plus élevée dans la direction perpendiculaire, ce qui correspond aux pertes d'insertion plus faibles.

## 5.5 Discussion

De façon générale, les interrupteurs avec des électrodes asymétriques présentent de mauvaises performances, qui peuvent avoir différentes origines. La fabrication d'une deuxième électrode sur la couche de bP rajoute une étape de lithographie électronique pouvant augmenter la dégradation de la couche. De plus, l'interaction entre les métaux de travaux de sortie différents, voire de potentiels chimiques différents, peut fortement dégrader la couche de bP. Ainsi, par exemple, des électrodes asymétriques en aluminium et or fabriquées sur bP peuvent générer un phénomène d'électro-migration détruisant la couche (Figure 5.33).



FIGURE 5.33 – Image MEB du phénomène d'électromigration à l'origine de la destruction d'une couche de bP avec une électrode en or et une électrode en aluminium.

Enfin, les électrodes asymétriques polarisent le matériau, rendant la distribution locale des porteurs non uniforme, pouvant dégrader la transmission du signal micro-onde.

Les dispositifs avec les électrodes symétriques présentent des résultats très encourageants, avec un rapport  $R_{ON/OFF}$  jusqu'à 9 dB à 10 GHz et 4 dB à 20 GHz pour la couche la plus épaisse sous excitation impulsionnelle à 1,55 µm avec une puissance moyenne de 50 mW. En comparaison, un interrupteur fabriqué récemment sur AsGa-BT présente un rapport

 $R_{ON/OFF}$  de 13 dB à 20 GHz [29], avec une puissance de 100 mW à 0,8 µm, et un interrupteur basé sur GaNAsSb présente un rapport  $R_{ON/OFF}$  de 9 dB à 1,5 GHz sous illumination lumineuse pulsée à 0,79 µm avec une puissance moyenne de 80 mW [32]. De plus, les dispositifs fabriqués pour cette étude ne prennent pas en compte l'orientation de la couche, et ne sont pas encapsulés. Les résultats peuvent donc être maximisés en choisissant avec attention l'orientation de la couche, et en encapsulant le matériau afin d'augmenter sa résistivité. En effet des mesures effectuées sur des interrupteurs tournés de 45° sur la même couche de bP (dispositif C11) ont montré une variation de la capacitance de quelques fF selon l'orientation de la ligne. L'utilisation du bP comme composant actif de l'interrupteur permet aussi de décaler la phase jusqu'à 60° à 5 GHz et 40° à 60 GHz pour la couche la plus épaisse, avec une puissance moyenne de 50 mW.

La fréquence de coupure des interrupteurs est limitée par la fréquence de coupure due au niveau de la discontinuité. Celle ci est assimilable à un circuit RC avec une fréquence de coupure  $f_c = \frac{1}{R_g C_g}$ . Dans l'état ON, lorsque la puissance de l'illumination laser augmente, la capacitance augmente et la résistance  $R_g$  diminue.  $R_g$  diminue plus rapidement, de ce fait la fréquence de coupure du dispositif augmente avec la puissance du laser. Ainsi, par exemple pour le dispositif J3 la fréquence de coupure passe de  $4, 6 \times 10^{10}$  Hz pour une puissance moyenne incidente de 20 mW à  $1, 6 \times 10^{11}$  Hz pour une puissance moyenne de 50 mW.
## **Conclusion et perspective**

L'objectif de cette thèse était d'obtenir une caractérisation complète du phosphore noir dans le domaine de l'optoélectronique hyperfréquence, et notamment pour la création d'interrupteurs micro-ondes pilotés optiquement à 1,55 µm. Pour cela, le travail a été divisé en trois axes d'études :

- Un axe d'étude portant sur la réduction du phosphore noir en couches bidimensionnelles les plus fines possibles et sur la fabrication de dispositifs de caractérisation;
- Un axe portant sur sa caractérisation dans le domaine optoélectronique afin de connaître certains paramètres indispensables pour la création de composants performants. Ces paramètres sont le temps de vie des photoporteurs générés à 1,55 µm, la permittivité du matériau, sa résistivité à un signal incident, et la mobilités des porteurs présents intrinsèquement;
- Un axe portant sur la fabrication d'interrupteurs micro-ondes pilotés optiquement à 1,55 μm.

Ses axes d'étude rejoignent les axes majeurs du *More Than Moore* comme le remplacement du silicium par des matériaux plus performants, l'optimisation de la bande passante actuelle vers les hautes fréquences, et l'amélioration et la miniaturisation des architectures des composants pour le couplage vers l'optique.

Ainsi la méthode de réduction du phosphore noir 3D à des couches 2D a d'abord été approfondie et une technique d'exfoliation assistée par de l'or permettant d'obtenir des couches bidimensionnelles bien plus fines et bien plus grandes que celles obtenues par les techniques habituelles comme l'exfoliation mécanique, tout en conservant la qualité cristallographique a été mise en place. Cette technique s'est accompagnée d'une étude structurelle des couches 2D par spectroscopie Raman pour connaître leurs orientations cristallographiques par l'étude de l'évolution angulaire du phonon  $A_g^2$  et leurs épaisseurs par l'étude de l'évolution du phonon  $A_g^1$ , mais aussi pour connaître l'impact du substrat, des métaux employés et de l'encapsulation sur les couches les plus fines. La méthode d'encapsulation de la couche de bP afin d'éviter sa dégradation lorsqu'elle est exposée à l'air et ses effets ont aussi été discutés. Pour les couches très fines, d'épaisseur inférieure à 10 nm, le substrat et l'encapsulation ont un effet important. Les pics Raman sont décalés, et le dopage change.

Cette étude structurelle a été accompagnée d'une caractérisation optique des couches obtenues à 1,55 µm, longueur d'onde retenue pour les applications hautes fréquences de type interrupteurs micro-onde pilotés optiquement. Cette analyse a été menée sur l'effet photoconducteur au sein des couches de bP, permettant l'absorption et la génération de photoporteurs lorsqu'une couche est excitée avec un signal laser incident à 1,55 µm. La hauteur de la bande d'énergie interdite et la réponse à une excitation à 1,55 µm pour une bicouche, une tricouche et une couche d'épaisseur supérieure à 90 nm ont été vérifiées. La direction cristallographique x, ou *armchair*, a été identifiée comme celle avec les meilleurs paramètres optiques en terme d'absorption et de génération d'un plasma d'électrons suite à une excitation optique. Des mesures de réflectométrie temporelle ont aussi permis de déterminer le temps de vie des porteurs photogénérés se recombinant de façon radiative. La valeur obtenue est  $\tau = 14,9$  ps. Ce temps est très court et très encourageant pour des applications optoélectroniques de commutation de signaux et d'échantillonnage. Il permet d'obtenir un temps de recouvrement assez court pour l'interrupteur. Cette étude a cependant révélé la présence d'un gaz d'électrons rémanent, changeant légèrement les propriétés locale de la couche utilisée, avec un temps de vie de l'ordre de la nanoseconde. Ce gaz est à prendre en compte lors de l'utilisation du bP pour des dispositifs ultra-rapides.

Le bP a ensuite été intégré dans la fabrication de ligne de transmission coplanaire à haute fréquence pour la détermination de la permittivité relative effective. Connaître la permittivité de la couche permet de choisir un substrat adapté et ainsi d'améliorer l'architecture de l'interrupteur afin de limiter les pertes de propagation dues à la désadaptation d'impédance. La mesure de permittivité de différents guides d'onde coplanaires a été associée à une technique de réduction de la ligne à sa composante avec le bP, pour déterminer la permittivité effective du bP en fonction de la fréquence. Ainsi, entre 1 GHz et 65 GHz, elle varie entre 4 et 10 pour une couche de 81 nm d'épaisseur et entre 12 et 16 pour une couche de 50 nm d'épaisseur. Ce résultat n'a jusqu'à maintenant jamais été présenté dans la littérature.

Les mesures RF ont aussi permis de déterminer la résistivité intrinsèque de la couche de bP à partir de la mesure de la constante de propagation et de l'impédance caractéristique de la ligne de transmission coplanaire basée sur bP. Cette mesure a été couplée à des études en DC. La résistivité du bP varie selon la taille de la couche et selon son orientation. Plus la couche diminue en épaisseur, plus celle-ci devrait être grande, mais les résultats obtenus ex-

périmentalement sont assez variables. La résistivité pour des couches de bP encapsulées par une couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposée par ALD se situe entre 0,12  $\Omega$ m et 38  $\Omega$ m. Les mesures DC ont permis de confirmer le dopage négatif induit par l'encapsulation sur les couches, celles-ci deviennent ambipolaires. La concentration d'électrons et de trous est similaire. La meilleure résistivité est trouvée dans la direction y de la couche, ou direction zigzag. La plus grande mobilité est trouvée dans la direction x, ou direction armchair. La mobilité mesurée en DC atteint une valeur maximale de 28,5 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> pour une conduction dominée par les trous dans une couche de 25 nm d'épaisseur et une valeur maximale de 4,3 cm $^2V^{-1}s^{-1}$  pour une couche ambipolaire de 15 nm d'épaisseur. La résistivité mesurée est assez faible pour bloquer de façon efficace le signal incident dans un interrupteur micro-onde piloté optiquement. La direction x du matériau semble ainsi être celle avec la meilleure réponse optique pour la réalisation d'interrupteurs micro-ondes hyperfréquences, et la direction y comme celle avec la meilleure réponse résistive. Ainsi la création d'un interrupteur micro-onde piloté optiquement nécessite de faire un compromis entre les points positifs et négatifs apportés par chaque direction. Il est à noter que le changement de résistivité observé en DC entre les deux directions principales est assez faible, la direction x peut donc être privilégiée.

Le bP a été utilisé pour la fabrication d'interrupteur micro-onde avec un pilotage optique à 1,55 µm. Plusieurs types d'interrupteur ont été fabriqués et ceux présentant les meilleurs performances ont été réalisés sur un substrat de silicium, avec des couches non encapsulées et des électrodes symétriques en palladium. Des rapports ON/OFF de transmission jusqu'à 9 dB à 10 GHz ont été obtenus et jusqu'à 3 dB à 30 GHz avec une impulsion laser à 1,55 µm de puissance moyenne 50 mW. De plus, un déphasage du signal transmis jusqu'à 50° à 30 GHz a été observé, ouvrant la porte aux applications dans le domaine des réseaux d'antennes à commande de phase. La phase du signal incident varie avec la fréquence et avec la puissance du signal optique de pilotage.

Les résultats obtenus confirment le potentiel du bP pour ce type d'application. Les matériaux 2D couramment employés aujourd'hui ne permettent pas de pilotage optique à 1,55 µm, ou bien avec un rapport ON/OFF plus faible. De plus, le temps de vie des porteurs extrêmement court obtenu indique que ce matériau est très prometteur pour la création d'antennes photo-conductrices émettrices ou détectrices de rayonnement à très haute fréquence, de l'ordre du térahertz. Le domaine du térahertz intéresse aujourd'hui énormément chercheurs et industriels pour des applications dans les télécommunications et dans le spatiale par exemple, et a été intensivement étudié pour des antennes fonctionnant à 800 nm. L'utilisation de la longueur d'onde de 1,55 µm permet d'utiliser la technologie aujourd'hui mature du réseau de

fibre optique et de laser impulsionnel à 1,55 µm. Ce temps de vie de porteurs ouvre aussi un porte à l'utilisation du bP en circuit alternatif, avec un signal optique incident impulsionnel pour des applications dans le domaine de l'échantillonnage par exemple pour la création de convertisseurs analogique - numérique (CAN) permettant de convertir un signal analogique à haute fréquence incident en signal numérique.

Afin de caractériser le bP plus précisement, la technique de transformée conforme appliquée au guide d'onde coplanaire devra être adaptée afin de prendre en compte les faibles épaisseurs du bP sur substrat et afin de déduire la valeur de la permittivité intrinsèque de la couche de bP. De plus, des guides d'onde coplanaires de type Open ont été fabriqués avec du bP dans la discontinuité. Associés à une mesure des paramètres S et des capacitances, et une réduction des lignes au DUT ainsi qu'une technique de transformée conforme appliquée pour ces cas, la valeur intrinsèque de la permittivité relative pour le bP pourra être obtenue.

Par la suite, la piste d'amélioration principale de ce matériau semble technologique. La technique de réduction du matériau en couche 2D doit être affinée afin de pouvoir maîtriser l'épaisseur des couches obtenues. Une voie étudiée par une autre équipe de recherche consiste à réduire à l'aide d'un plasma un morceau de bP couche atomique par couche atomique jusqu'à obtenir une monocouche, cependant la qualité des couches ainsi obtenues est médiocre. Pour des applications industrielles, il semble nécessaire de mettre au point une technique de croissance du bP, ou quantité, épaisseur et qualité seront contrôlés. La caractérisation de la couche reste aussi à compléter afin d'étudier l'évolution de la résistivité du matériau selon les substrats ou techniques d'encapsulation employés. Augmenter la résistivité intrinsèque du bP permettrait d'améliorer les performances des interrupteurs. Enfin l'architecture des interrupteurs micro-ondes doit aussi être améliorée afin de conserver une impédance régulière le long de la ligne et ainsi limiter les pertes. La discontinuité doit également être revue afin de jouer sur la capacitance générée qui limite actuellement la fréquence de coupure du dispositif.

## **Bibliographie**

- [1] G. E Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Proceedings of the IEEE*, 86(1) :82–85, 1998.
- [2] Robert A Street. Thin-Film Transistors. Advanced Materials, 21(20) :2007–2022, 2009.
- [3] J E Pedersen, V G Lyssenko, J M Hvam, P Uhd Jepsen, S R Keiding, C B So/rensen, and P E Lindelof. Ultrafast local field dynamics in photoconductive THz antennas. *Applied Physics Letters*, 62(11):1265–1267, mar 1993.
- [4] J. Coutaz. *Optoelectronique terahertz*. Edition EDP Sciences, 2008.
- [5] F Martin, J Bonache, F Falcone, M Sorolla, and R Marqués. Split ring resonator-based left-handed coplanar waveguide. *Applied Physics Letters*, 83(22) :4652–4654, nov 2003.
- [6] C. L. Goldsmith, Z. Yao, S. Eshelman, and D. Denniston. Performance of low-loss RF MEMS capacitive switches. *IEEE Microwave and Guided Wave Letters*, 8 :269–271, 1998.
- [7] D.H. Auston, K. P. Cheung, and P. R. Smith. Picosecond photoconducting Hertzian dipoles. *Applied Physics Letters*, 45(3):284–286, aug 1984.
- [8] K.J Weingarten, M.J.W Rodwel, and D.M Bloom. Picosecond optical sampling of GaAs integrated circuits. *IEE journal of Quantum Electronics*, 24(2):198–200, 1988.
- [9] J. Roux, J. Delord, and J. Coutaz. RF Frequency Response of Photoconductive Samplers. *IEE journal of Quantum Electronics*, 47(2) :223–229, 2011.
- [10] L. Goldberg, H.F. Taylor, J.F. Weller, and D.M. Bloom. Microwave signal generation with injection-locked laser diodes. *Electronics Letters*, 19(13) :491–493, 1983.

- [11] C. H. Lee. Picosecond optics and microwave technology. *IEE Transactions on Micro-wave Theory and Techniques*, 38(5):596–607, 1990.
- [12] W. Zhang, T. Li, M. Lours, S. Seidelin, G. Santarelli, and Y. Le Coq. Amplitude to phase conversion of InGaAs pin photo-diodes for femtosecond lasers microwave signal generation. *Applied Physics B*, 106(2) :301–308, 2012.
- [13] Robert A Pucel, Hermann A Haus, and Hermann Statz. Signal and Noise Properties of Gallium Arsenide Microwave Field-Effect Transistors. *Advances in Electronics and Electron Physics*, 38(195-265), 1975.
- [14] Konstantin S Novoselov, a.K. Geim, S V Morozov, D Jiang, Y Zhang, S V Dubonos, I V Grigorieva, and a a Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(2004) :666–669, 2004.
- [15] K S Novoselov, A K Geim, S V Morozov, D Jiang, M I Katsnelson, I V Grigorieva, S V Dubonos, and A A Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, nov 2005.
- [16] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L Stormer, and Philip Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065):201–204, nov 2005.
- [17] Michael J O'Connell, Sergei M Bachilo, Chad B Huffman, Valerie C Moore, Michael S Strano, Erik H Haroz, Kristy L Rialon, Peter J Boul, William H Noon, Carter Kittrell, Jianpeng Ma, Robert H Hauge, R Bruce Weisman, and Richard E Smalley. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 297(5581) :593 LP – 596, jul 2002.
- [18] F. Schwierz. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 5(7):487–496, 2010.
- [19] David.M Pozar. Microwave Engineering, 4th Edition. 2012.
- [20] S Lee, B Jagannathan, S Narasimha, a Chou, N Zamdmer, J Johnson, R Williams, L Wagner, J Kim, and J O Plouchart. Record RF performance of 45 nm SOI CMOS Technology. *IEDM Digest*, pages 255–258, 2007.
- [21] Loi D Nguyen, David C Radulescu, Paul J Tasker, and Lester F Eastman. Characterization of Ultra-High-Speed Pseudomorphic AlGaAs/InGaAs (on GaAs) MODFET's. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 36(10) :2243–2248, 1989.

- [22] L Nougaret, H Happy, G Dambrine, V Derycke, J P Bourgoin, a. a. Green, and M C Hersam. 80 GHz field-effect transistors produced using high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 94(24) :2007–2010, 2009.
- [23] F. Schwierz and J. Liou. RF transistors : Recent developments and roadmap toward terahertz applications. *Solid-State Electronics*, 51(8) :1079–1091, 2007.
- [24] K. Young. Short-channel effect in fully depleted SOI MOSFETs. *Electron Devices*, *IEEE Transactions on*, 36(2):2–5, 1989.
- [25] Théodore Nguyen. Caractérisation, modélisation et fiabilité des diélectriques de grille à base de HfO2 pour les futures technologies CMOS. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), 2009.
- [26] Albert Rose. Performance of Photoconductors. *Proceedings of the IRE*, 43(12):1850–1869, 1955.
- [27] D. H Auston. Impulse Response of Photoconductors in Transmission Lines. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 19(4):639–648, 1983.
- [28] F W Smith, H Q Le, V Diadiuk, M a. Hollis, a. R Calawa, S Gupta, M Frankel, D R Dykaar, G a. Mourou, and T Y Hsiang. Picosecond GaAs-based photoconductive optoelectronic detectors. *Applied Physics Letters*, 54(1989):890–892, 1989.
- [29] C Tripon-Canseliet, S Faci, A Pagies, V Magnin, S Formont, D Decoster, and J Chazelas. Microwave On/Off Ratio Enhancement of GaAs Photoconductive Switches at Nanometer Scale. *Journal of Lightwave Technology*, 30(23):3576–3579, 2012.
- [30] Charlotte Tripon-Canseliet and Jean Chazelas. *Nanoscale Microwave Engineering : Optical Control of Nanodevices*. Wiley, 2014.
- [31] H. Erlig, S. Wang, T. Azfar, H.R. Fetterman, and D.C. Streit. LT-GaAs detector with 451 fs response at 1.55  $\mu$ m via two-photon absorption. *Electronics Letters*, 35(2):173–174, 1999.
- [32] K H Tan, S F Yoon, C Tripon-Canseliet, W K Loke, S Wicaksono, S Faci, N Saadsaoud, J F Lampin, D Decoster, and J Chazelas. GaNAsSb material for ultrafast microwave photoconductive switching application. *Applied Physics Letters*, 93 :4–6, 2008.

- [33] Kian Hua Tan, Charlotte Tripon-canseliet, Salim Faci, Antoine Pagies, Malek Zegaoui, Wan Khai Loke, Satrio Wicaksono, Soon Fatt Yoon, Vincent Magnin, Didier Decoster, and Jean Chazelas. 1.55  $\mu$ m GaNAsSb-based photoconductive switch for Microwave Switching. *IEEE photonics technology letters*, 22(15) :1105–1107, 2010.
- [34] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10) :351–355, 2008.
- [35] Alexander S. Mayorov, Roman V. Gorbachev, Sergey V. Morozov, Liam Britnell, Rashid Jalil, Leonid A. Ponomarenko, Peter Blake, Kostya S. Novoselov, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and A. K. Geim. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano Letters*, 11(6) :2396–2399, 2011.
- [36] Max C Lemme, Lain-jong Li, Tomás Palacios, and Frank Schwierz. Two-dimensional materials for electronic applications. *Materials Research Society*, 39(August) :711– 718, 2014.
- [37] S. Han, A. V. Garcia, S. Oida, K. A. Jenkins, and W. Haensch. Graphene radio frequency receiver integrated circuit. *Nature Communications*, 5 :1–6, 2014.
- [38] Jingjing Zhang and Thomas Y Hsiang. Extraction of Subterahertz Transmission-line Parameters of Coplanar Waveguides. *PIERS Online*, 3(7):1102–1106, 2007.
- [39] Yuanbo Zhang, T Tang, C Girit, Z Hao, M C Martin, A Zettl, M F Crommie, Y Ron Shen, and F Wang. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 459 :820, 2009.
- [40] Henry Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Ed. dunod edition, 2004.
- [41] Charles Kittel. Introduction to solid state physics 8th Edition. 2007.
- [42] Benjamin Patin. Matériaux et Dispositifs optoélectroniques pour la génération et la détection de signaux THz impulsionnels par photocommutation à 1,55 μm. 2014.
- [43] a. Takazato, M Kamakura, T Matsui, J Kitagawa, and Y Kadoya. Detection of terahertz waves using low-temperature-grown InGaAs with 1.56 μm pulse excitation. *Applied Physics Letters*, 90(10) :101119, 2007.

- [44] A. Fekecs, M. Bernier, D. Morris, M. Chicoine, F. Schiettekatte, P. Charette, and R. Arès. Fabrication of high resistivity cold-implanted InGaAsP photoconductors for efficient pulsed terahertz devices. *Optical Society of America*, 1(7), 2011.
- [45] W Zhang and Z Huang. Two-dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility. "Two dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility," preprint arXiv : 1403.3872, 2014.
- [46] Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N Coleman, and Michael S Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11):699–712, 2012.
- [47] M. Dragoman, A. Cismaru, M. Aldrigo, A. Radoi, A. Dinescu, and D. Dragoman. MoS2 thin films as electrically tunable materials for microwave applications. *Applied Physics Letters*, 107(24) :4–8, 2015.
- [48] Jian Zheng, Han Zhang, Shaohua Dong, Yanpeng Liu, Chang Tai Nai, Hyeon Suk Shin, Hu Young Jeong, Bo Liu, and Kian Ping Loh. High yield exfoliation of twodimensional chalcogenides using sodium naphthalenide. *Nature communications*, 5 :2995, 2014.
- [49] Claudia Ruppert, Ozgur Burak Aslan, and Tony F Heinz. Optical Properties and Band Gap of Single- and Few-Layer MoTe2 Crystals. *Nano Letters*, 14:6231–6236, 2014.
- [50] Humberto Terrones, Florentino López-Urbias, and Mauricio Terrones. Novel heterolayered materials with tunable direct band gaps by sandwiching different metal disulfides and diselenides. *Scientific reports*, 3 :1549, 2013.
- [51] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. Island, K. Narasimha-Acharya, S. Blanter, D. Groenendijk, M. Buscema, G. Steele, J V Alvarez, Henny W Zandbergen, J J Palacios, and Herre S J van der Zant. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. 2D Materials, 1:25001, 2014.
- [52] Y. Cai, G. Zhang, and Y. Zhang. Layer-dependent Band Alignment and Work Function of Few-Layer Phosphorene. *Scientific Reports*, 4:6677, 2014.
- [53] Shuang Zhang, Jiong Yang, Renjing Xu, Fan Wang, Weifeng Li, Muhammad Ghufran, Yong-Wei Zhang, Zongfu Yu, Gang Zhang, Qinghua Qin, and Yuerui Lu. Extraordinary Photoluminescence and Strong Temperature Angle Dependent Raman Responses in Few Layer Phosphorene. ACS Nano, 8(9) :9590–9596, 2014.

- [54] S. Ge, C. Li, Z. Zhang, C. Zhang, Y. Zhang, J. Qiu, Q. Wang, J. Liu, S. Jia, J. Feng, and D. Sun. Dynamical Evolution of Anisotropic Response in Black Phosphorus under Ultrafast Photoexcitation. *Nano letters*, 15(7):4650–6, 2015.
- [55] Christopher R Ryder, Joshua D Wood, Spencer a. Wells, and Mark C Hersam. Chemically Tailoring Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Black Phosphorus. ACS Nano, 10(4):3900–3917, 2016.
- [56] A Morita. Semiconducting black phosphorus. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 39(4) :227–242, 1986.
- [57] Likai Li, Yijun Yu, Guo Jun Ye, Qingqin Ge, Xuedong Ou, Hua Wu, Donglai Feng, Xian Hui Chen, and Yuanbo Zhang. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, 9(5):372–377, 2014.
- [58] Fengnian Xia, Han Wang, and Yichen Jia. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nature communications*, 5 :4458, 2014.
- [59] Han Wang, Xiaomu Wang, Fengnian Xia, Luhao Wang, Hao Jiang, Qiangfei Xia, Matthew L Chin, Madan Dubey, and Shu-jen Han. Black Phosphorus Radio-Frequency Transistors. pages 10–15, 2014.
- [60] P. W. Bridgman. Two new modification of Black Phosphorus. *Journal of the American Chemical Society*, 36(7) :1344–1363, 1914.
- [61] H Asahina and a Morita. Band structure and optical properties of black phosphorus. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 17(11) :1839–1852, 2000.
- [62] A S Rodin, A Carvalho, and A H Castro Neto. Strain-induced gap modification in black phosphorus. *Physical Review Letters*, 112(17):1–5, 2014.
- [63] A. Brown and S. Rundqvist. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Crystallographica*, 19(4) :684–685, oct 1965.
- [64] Fei Liu, Yanglong Hou, and Song Gao. Semiconducting Black Phosphorus : synthesis, transport properties and electronic applications. *Chemical Society Reviews*, 2014.

- [65] Yukihiro Takao, Hideo Asahina, and Akira Morita. Electronic Structure of Black Phosphorus in Tight Binding Approach. *Journal of the Physical Society of Japan*, 50(10):3362–3369, 1981.
- [66] Gabor Zsolt Magda, Janos Peto, Gergely Dobrik, Chanyong Hwang, Laszlo P Biro, and Levente Tapaszto. Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers. *Scientific Reports*, 5(1):14714, 2015.
- [67] K S Novoselov and a H Castro Neto. Two-dimensional crystals-based heterostructures : materials with tailored properties. *Physica Scripta*, T146 :14006, 2012.
- [68] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, Vittorio Scardaci, A. Ferrari, and J. Coleman. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3(9) :563–8, sep 2008.
- [69] W. I Milne and Matt Cole. Carbon Nanotechnology. One Central Press, 2014.
- [70] Shenghuang Lin, Yingsan Chui, Yanyong Li, and Shu Ping Lau. Liquid-phase exfoliation of black phosphorus and its applications. *FlatChem*, 2:15–37, 2017.
- [71] Cecilia Mattevi, Hokwon Kim, and Manish Chhowalla. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.*, 21(10):3324–3334, 2011.
- [72] K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim. A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419) :192–200, 2012.
- [73] Ayberk Ozden, Feridun Ay, Cem Sevik, and Nihan Kosku Perkgöz. CVD growth of monolayer MoS2 : Role of growth zone configuration and precursors ratio. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(6), 2017.
- [74] S. Desai, S. Madhvapathy, M. Amani, D. Kiriya, M. Hettick, M. Tosun, Y. Zhou, M. Dubey, J. Ager, D. Chrzan, and A. Javey. Gold-Mediated Exfoliation of Ultralarge Optoelectronically-Perfect Monolayers. *Advanced Materials*, 28(21):4053– 4058, 2016.
- [75] Antonio Laguna. Modern Supramolecular Gold Chemistry. 2008.

- [76] T. A. Baker, X. Liu, and C. M. Friend. The mystery of gold's chemical activity : local bonding, morphology and reactivity of atomic oxygen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(1):34–46, 2011.
- [77] Yuan Huang, Eli Sutter, Norman N Shi, Jiabao Zheng, Tianzhong Yang, Dirk Englund, Jun Gao, and Peter Sutter. Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials Supplementary Figures and Tables. ACS Nano, (d) :1–4, 2015.
- [78] Li Shao, Honggang Ye, Yelong Wu, Du Yinxiao, Pei Ding, Fanguang Zeng, and Qingxin Yuan. Interaction between phosphorene and the surface of a substrate. *Materials Research Express*, 3(2):25013, 2016.
- [79] Yumeng Shi, Xiaochen Dong, Peng Chen, Junling Wang, and Lain Jong Li. Effective doping of single-layer graphene from underlying SiO2 substrates. *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics*, 79(11) :1–4, 2009.
- [80] Qing Hua Wang, Zhong Jin, Ki Kang Kim, Andrew J Hilmer, Geraldine L C Paulus, Chih-Jen Shih, Moon-Ho Ham, Javier D Sanchez-Yamagishi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Jing Kong, Pablo Jarillo-Herrero, and Michael S Strano. Understanding and controlling the substrate effect on graphene electron-transfer chemistry via reactivity imprint lithography. *Nature chemistry*, 4(9) :724–732, 2012.
- [81] L. Banszerus, H. Janssen, M. Otto, A. Epping, T. Taniguchi, K. Watanabe, B. Beschoten, D. Neumaier, and C. Stampfer. Identifying suitable substrates for high-quality graphene-based heterostructures. pages 1–6, 2016.
- [82] B. Chakraborty, A. Bera, D. V. S. Muthu, S. Bhowmick, U. V. Waghmare, and A. K. Sood. Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer MoS2 transistor. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(16):1–5, 2012.
- [83] Joshua O Island, Gary a Steele, Herre S J Van Der Zant, and Andres Castellanosgomez. Environmental instability of few-layer black phosphorus. *2D Materials*.
- [84] Yuan Huang, Kai He, Stoyan Bliznakov, Eli Sutter, Fanke Meng, Dong Su, and Peter Sutter. Degradation of black phosphorus (BP) : The role of oxygen and water. *Chem. Mater.*, 28(22) :8330–8339, 2016.

- [85] A. Favron, E. Gaufrès, F. Fossard, A. Phaneuf-L'Heureux, N. Y-W. Tang, P. Lévesque, A. Loiseau, R. Leonelli, S. Francoeur, and R. Martel. Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus. *Nature Materials*, 14(8) :826– 832, 2015.
- [86] Joshua D Wood, Spencer A Wells, Deep Jariwala, Kan-sheng Chen, Eunkyung Cho, Vinod K Sangwan, Xiaolong Liu, Lincoln J Lauhon, Tobin J Marks, and Mark C Hersam. Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors against Ambient Degradation. *Nano letters*, pages 1–7, 2014.
- [87] A Ziletti, A Carvalho, P E Trevisanutto, D K Campbell, D F Coker, and A H Castro Neto. Phosphorene oxides : bandgap engineering of phosphorene by oxidation. pages 1–12.
- [88] Xi Luo, Yaghoob Rahbarihagh, James C M Hwang, Han Liu, Yuchen Du, and Peide D Ye. Temporal and Thermal Stability of Al2O3-Passivated Phosphorene MOSFETs. *IEEE Electron Device Letters*, 35(12):1314–1316, 2014.
- [89] Han Liu, Adam T Neal, Mengwei Si, Yuchen Du, and Peide D Ye. The Effect of Dielectric Capping on Few-Layer Phosphorene Transistors : Tuning the Schottky Barrier Heights. *IEEE Electron Device Letters*, 35(7) :795–797, 2014.
- [90] J. Buckley, B. De Salvo, D. Deleruyelle, M. Gely, G. Nicotra, S. Lombardo, J. F. Damlencourt, Ph Hollinger, F. Martin, and S. Deleonibus. Reduction of fixed charges in atomic layer deposited Al2O3 dielectrics. *Microelectronic Engineering*, 80(SUPPL.) :210–213, 2005.
- [91] A. Kiejna and K. F. Wojciechowski. Metal Surface Electron Physics. 1996.
- [92] Peide D Ye, Han Liu, Adam T Neal, Zhen Zhu, Zhe Luo, Xianfan Xu, Computer Engineering, West Lafayette, United States, East Lansing, and Mechanical Engineering. Phosphorene : An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole mobility. (4) :4033–4041, 2014.
- [93] S. Das, M. Demarteau, and A. Roelofs. Ambipolar phosphorene field effect transistor. *ACS Nano*, 8(11):11730–11738, 2014.
- [94] David J. Perello, Sang Hoon Chae, Seunghyun Song, and Young Hee Lee. Highperformance n-type black phosphorus transistors with type control via thickness and contact-metal engineering. *Nature Communications*, 6 :7809, 2015.

- [95] Hai Li, Jumiati Wu, Xiao Huang, Gang Lu, Jian Yang, Xin Lu, and Qihua Xiong. Rapid and reliable thickness identification of two- dimensional nanosheets using optical microscopy. (Xx), 2013.
- [96] S. Kasap and P. Capper. *Electronic and Photonic Materials*. 2017.
- [97] A. Hassanien and A. Akl. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures*, 89(November 2015) :153–169, 2016.
- [98] A. S Hassanien and A. Akl. Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd50/S50-xSex thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 648(August) :280–290, 2015.
- [99] Charlotte Tripon-Canseliet. Opto-électronique hyperfréquence Contrôle optique de fonctions électroniques. *Techniques de L'ingénieur*, 2015.
- [100] Jingsi Qiao, Xianghua Kong, Zhi-Xin Hu, Feng Yang, and Wei Ji. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature communications*, 5 :4475, 2014.
- [101] M. Fukuda. Optical Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, 1999.
- [102] Diao Li, Henri Jussila, Lasse Karvonen, Guojun Ye, Harri Lipsanen, Xianhui Chen, and Zhipei Sun. Polarization and Thickness Dependent Absorption Properties of Black Phosphorus : New Saturable Absorber for Ultrafast Pulse Generation. *Scientific reports*, 5(August) :15899, 2015.
- [103] Tony Low, a S Rodin, A Carvalho, Yongjin Jiang, Han Wang, Fengnian Xia, and a H Castro Neto. Tunable optical properties of multilayers black phosphorus thin films. *arXiv*, 075434 :1–5, 2014.
- [104] Henrique B. Ribeiro, Marcos A. Pimenta, Christiano J.S. De Matos, Roberto Luiz Moreira, Aleksandr S. Rodin, Juan D. Zapata, Eunézio A.T. De Souza, and Antonio H. Castro Neto. Unusual angular dependence of the Raman response in black phosphorus. *ACS Nano*, 9(4) :4270–4276, 2015.
- [105] Ryan J. Suess, Mohammad M. Jadidi, Thomas E. Murphy, and Martin Mittendorff. Carrier dynamics and transient photobleaching in thin layers of black phosphorus. *Applied Physics Letters*, 107(8) :1–9, 2015.

- [106] VI a Margulis, E E Muryumin, and E a Gaiduk. Optical reflection, transmission and absorption properties of single-layer black phosphorus from a model calculation. *Journal of Optics*, 18(5) :55102, 2016.
- [107] Tsen Kong-Thon. Ultrafast Phenomena in Semiconductors. Springer, 2012.
- [108] J. He, D. He, Y. Wang, Q. Cui, M. Z. Bellus, H. Chiu, and H. Zhao. Exceptional and Anisotropic Transport Properties of Photocarriers in Black Phosphorus. ACS Nano, 0(0) :null.
- [109] A. Penillard, C. Tripon-Canseliet, I. Maksimovic, M. Rosticher, B. Servet, Z. Liu, and E. Géron. Exploring the promising properties of 2D exfoliated black phosphorus for optoelectronic applications under 1.55  $\mu$ m optical excitation. In *Proceedings of SPIE*, volume 9885, page 988514, 2016.
- [110] Peter A Rizzi. Microwave engineering : passive circuits., 1988.
- [111] L. I. Berger. Semiconductor Materials. 1997.
- [112] T. Nagahama, M. Kobayashi, Y. Akahama, S. Endo, and S. Narita. Optical Determination of Dielectric Constant in Black Phosphorus. *Journal of the Physical Society of Japan*, 54(6) :2096–2099, 1985.
- [113] V Tayari, N Hemsworth, I Fakih, a Favron, E. Gaufrès, G Gervais, R Martel, and T Szkopek. Two-dimensional magnetotransport in a black phosphorus naked quantum well. *Nature communications*, 6 :7702, 2015.
- [114] Piyush Kumar, B S Bhadoria, Sanjay Kumar, Somnath Bhowmick, Yogesh Singh Chauhan, and Amit Agarwal. Thickness and electric-field-dependent polarizability and dielectric constant in phosphorene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 93(19) :1–8, 2016.
- [115] Nannan Mao, Jingyi Tang, Liming Xie, Juanxia Wu, Bowen Han, Jingjing Lin, Shibin Deng, Wei Ji, Hua Xu, Kaihui Liu, Lianming Tong, and Jin Zhang. Optical Anisotropy of Black Phosphorus in the Visible Regime. *Journal of the American Chemical Society*, 138(1):300–305, 2016.
- [116] C. Veyres and V. Fouad Hanna. Extension of the application of conformal mapping techniques to coplanar lines with finite dimensions. *Int. J. Electron*, 48:47–56, 1980.

- [117] E. Chen and S.Y. Chou. Characteristics of coplanar transmission lines on multilayer substrates : modeling and experiments. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 45(6) :939–945, 1997.
- [118] B Nataraj and K Porkumaran. Conformal Mapping Analysis of Various Coplanar Waveguide Structures. *ICTACT*, 03(02):532–535, 2012.
- [119] M.P.J Tiggelman. Low series resistance structures for gate dielectrics with a high leakage current. PhD thesis, University of Twente, 2005.
- [120] Giancarlo Vincenzi, Georgios Deligeorgis, Fabio Coccetti, and Patrick Pons. Open-Thru de-embedding for Graphene RF devices. *International Microwave Symposium* (IMS), 2014.
- [121] G. Ghione and C. Naldi. Analytical formulas for coplanar lines in hybrid and monolithic MICs. *Electronics Letters*, 20(4) :179, 1984.
- [122] C. R. Dorf. Electronics, Power Electronics, Optoelectronics, Microwaves, Electromagnetics, and Radar. 2006.
- [123] D K Schroder. Semiconductor Material and Device Characterization. Wiley, 2006.
- [124] A. Di Bartolomeo, S. Santandrea, F. Giubileo, F. Romeo, M. Petrosino, R. Citro, P. Barbara, G. Lupina, T. Schroeder, and A. Rubino. Effect of back-gate on contact resistance and on channel conductance in graphene-based field-effect transistors. *Diamond and Related Materials*, 38 :19–23, 2013.
- [125] Fucai Liu, Chao Zhu, Lu You, Shi Jun Liang, Shoujun Zheng, Jiadong Zhou, Qundong Fu, Yongmin He, Qingsheng Zeng, Hong Jin Fan, Lay Kee Ang, Junling Wang, and Zheng Liu. 2D Black Phosphorus/SrTiO3-Based Programmable Photoconductive Switch. Advanced Materials, pages 7768–7773, 2016.
- [126] N. Haratipour and S. J. Koester. Ambipolar Black Phosphorus MOSFETs with Record n-Channel Transconductance. *IEEE Electron Device Letters*, 37(1):103–106, 2016.
- [127] Nathan Youngblood, Che Chen, Steven J Koester, and Mo Li. Waveguide-integrated black phosphorus photodetector with high responsivity and low dark current. *Nature Photonics*, pages 1–17.

- [128] T. Hong, B. Chamlagain, W. Lin, H. Chuang, M. Pan, Z. Zhou, and Y. Xu. Polarized photocurrent response in black phosphorus field-effect transistors. *Nanoscale*, 6:8978–83, 2014.
- [129] Joon-Seok Kim, Yingnan Liu, Weinan Zhu, Seohee Kim, Di Wu, Li Tao, Ananth Dodabalapur, Keji Lai, and Deji Akinwande. Toward air-stable multilayer phosphorene thin-films and transistors. *Scientific Reports*, 5:8989, 2015.
- [130] M. Buscema, D. Groenendijk, S. Blanter, G. Steele, H. Van Der Zant, and A. Castellanos-Gomez. Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors. *Nano Letters*, 14:3347–3352, 2014.
- [131] Jingyuan Jia, Sung Kyu Jang, Shen Lai, Jiao Xu, Young Jin Choi, and Jin-hong Park. Two-dimensional black phosphorus and its electronic transport properties. ACS Applied Materials and Interfaces, (9) :8729–8736, 2015.
- [132] I. Andersson and S. Eng. Phase and Amplitude Characteristics of InP : Fe Modified Interdigitated Gap Photoconductive Microwave Switches. *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, 37(4) :729–733, 1989.
- [133] C Tripon-Canseliet, S Faci, F. Deshours, C. Algani, G Alquié, S Formont, and J Chazelas. Electromagnetic modeling and characterization of an optically-controlled microwave phase shifter in GaAs integrated technology. In *Gallium Arsenide and Other Semiconductor Application Symposium*, number 1, pages 125–128. IEEE, 2005.
- [134] H. Chen, N. Xi, K. Lai, C. Fung, and R. Yans. Development of infrared detectors using single carbon-nanotube-based field-effect transistors. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 9(5):582–589, 2010.
- [135] A. Penillard, C. Tripon-Canseliet, M. Rosticher, I. Maksimovic, Z. Liu, and E. Géron. Effective photoconductivity of exfoliated black phosphorus for optoelectronic switching under 1.55 μm optical excitation. *Journal of Applied Physics*, 119(2), 2016.
- [136] G. Hodes and P. V. Kamat. Understanding the Implication of Carrier Diffusion Length in Photovoltaic Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(20) :4090–4092, 2015.