THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : PHYS - Physique
Spécialité : Physique des matériaux
Unité de recherche : Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information (LETI)

Etude de l'intégration de matériaux 2D dans des commutateurs

Study of 2D materials integration in switching devices

Présentée par :

Clotilde LIGAUD

Direction de thèse :

Matthieu JAMET DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA CENTRE DE GRENOBLE	Directeur de thèse
Lucie LE VAN-JODIN CEA Grenoble	Co-encadrante de thèse
Bruno REIG CEA Grenoble	Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

HENRI HAPPY
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE DE LILLE
VINCENT DERYCKE
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA CENTRE DE PARIS-SACLAY

Thèse soutenue publiquement le **4 décembre 2023**, devant le jury composé de :

HENRI HAPPY PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE DE LILLE	Rapporteur
VINCENT DERYCKE DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA CENTRE DE PARIS-SACLAY	Rapporteur
CECILE DELACOUR CHARGEE DE RECHERCHE HDR , CNRS DELEGATION ALPES	Examinatrice
ISABELLE BERBEZIER DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION PROVENCE ET CORSE	Examinatrice
DAVID FERRAND PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES	Président

Invités :

GABRIEL MOLAS
INGENIEUR HDR, WEEBIT NANO FRANCE

Remerciements

Je souhaite dans ces quelques pages remercier et essayer de recenser toutes les personnes qui ont contribué à cette thèse qui est avant tout un travail collectif.

Cette thèse a pu être menée grâce au soutien financier des pouvoirs publics français dans le cadre du projet Nano2022 (IPCEI Microelectronics). Une partie de ce travail, réalisée sur la plateforme NanoCharacterization (PFNC) du CEA, est supportée par le programme "Recherche Technologique de Base" du Ministère de l'Enseignement et de la Recherche. Ce travail a également été partiellement effectué au sein de la Plateforme Technologique Amont de Grenoble, avec le soutien financier du réseau Renatech (CNRS).

Je tiens tout d'abord à remercier le jury pour avoir examiné mon travail : Mme Isabelle Berbezier, Mme Cécile Delacour, M. David Ferrand ainsi que Vincent Derycke et Henry Happy qui ont rapporté mon travail. Merci également à Gabriel Molas pour sa présence en tant qu'invité industriel.

Ensuite je veux remercier mes trois encadrants. Lucie Le Van-Jodin d'abord qui m'a suivie au quotidien dès mon stage de fin d'étude et m'a permis d'apprendre énormément pendant cette thèse. Merci infiniment pour ta patience, ton dynamisme, ton recul scientifique et humain qui m'ont appris beaucoup. Merci aussi d'avoir constitué au fur et à mesure des années une équipe projet nombreuse et riche au sein et à l'extérieur du labo ce qui a permis beaucoup d'échanges riches et produit de nombreux résultats. Bruno Reig ensuite, même si je n'ai pas exploité au maximum ton expertise RF avec un sujet qui s'est orienté plus vers l'intégration, merci pour ta présence tout au long de cette thèse et tes retours précieux. Matthieu Jamet, merci d'avoir dirigé cette thèse et complété cette équipe de choc, merci pour ton investissement sur le sujet.

Merci tous les trois pour votre accompagnement optimal et complémentaire pendant trois ans et même plus maintenant. Merci de m'avoir toujours fait confiance, parfois plus que moi-même.

Je veux également remercier Florence Servant et Yann Bogumilowicz, chefs successifs du laboratoire d'intégration par transfert de film (LIFT) pour m'avoir accueillie dans leur équipe. Je tiens aussi à remercier Luca Perniola, chef du service, et Olivier Faynot, chef du département, qui nous permettent de profiter quotidiennement de la richesse des infrastructures du CEA, ainsi que de l'expertise des personnes qui y travaillent.

Pour l'aspect plus administratif de ma thèse, je souhaite aussi remercier chaleureusement Estelle Brague, l'assistante du service. Merci pour ton aide immense et redoutablement efficace dans toutes les démarches administratives, nombreuses qui plus est (formations, missions, enseignement, etc.) que j'ai entreprises.

Merci aux équipes de la PFNC pour votre aide précieuse dans la réalisation et l'analyse d'un grand nombre de caractérisations : Nicolas Gauthier, Denis Mariolle, Van-Hoan Le, Denis Rouchon, Christophe Licitra, François Pierre et Hugo Dansas.

Merci aux équipes de la PTA pour la formation et l'aide aux équipements permettant la fabrication des circuits : Thomas Charvolin, Jean-Luc Thomassin, Victor Gaude, Guillaume Gay, Christophe Lemonias, Corinne Perret, Juliette Mignot, Nicolas Chaix et Martine Gri.

Merci aux équipes de l'IRIG : Hanako Okuno, Djordje Dosenovic, Kshipra Sharma pour l'obtention de superbes images TEM, Eric Delamadeleine, Pascal Gentile et Miguel Rubio Roy pour l'utilisation des équipements au bâtiment 10-05 (salle de chimie et fours de recuit), Céline Vergnaud pour ta collaboration et la fourniture de matériaux « exotiques ».

Merci aux équipes des mesures électriques et en radio fréquence pour l'aide dans la mise en place et l'exploitation de ces caractérisations : Alexis Krakovinsky, Julien Delprato, Jean Coignus et Niccolo Castellani.

Merci à tous les membres du projet Nano 2022 : Bérangère Hyot (merci infiniment pour ta détermination à mener et publier les travaux sur les photoFET), TaeJinn Yoo, Anindita Sahoo, Clémence Hellion, Rémy Gassilloud, Stéphane Cadot, Thomas Alava, Thijs Geurts, François Triozon, Benoît Sklenard, Jin Li, Julien Patouillard

Merci aussi aux multiples personnes qui se sont impliquées plus ou moins longtemps sur des tests qui n'ont pas fonctionnés mais qui m'ont aussi permis d'avancer : Sébastien Cavalaglio et Jérémy Moyaert pour l'utilisation très temporaire de la salle grise, Noélie Dusé et Anne-Lise Fabre pour l'implantation d'un équipement au BHT pour des tests de transferts, et à tous les autres personnels du CEA-Leti qui de près ou de loin ont pris part à ce travail.

Merci encore à vous tous ci-dessus pour votre l'intérêt que vous avez porté à mon travail !

Je passe maintenant à la Super Team 2D du LIFT.

Julien David-Vifflantzeff pour commencer, le pionner du transfert 2D au LIFT, merci à toi pour m'avoir formée à la méthode du transfert humide et mais aussi pour m'avoir accompagnée administrativement et humainement pendant mes débuts de stagiaire puis thésarde au LIFT.

Ensuite, chronologiquement vient Paul Brunet, merci pour ton aide importante et multidisciplinaire pendant plusieurs années avec une mention spéciale pour ta maîtrise d'OriginLab.

Pierre Trousset à ton tour, comme promis de nombreuses fois, tous les services rendus te valent d'être cité ici ! Alors merci pour les mesures électriques, les mesures RF, la fabrication des dispositifs, les transferts de données avec assistance 24/24 en fin de thèse et globalement notre collaboration quotidienne. Merci aussi de continuer le sujet et bon courage !

Michaël Bertucchi merci infiniment pour ton aide concernant la fabrication de dispositifs, la conduite d'études et toutes les caractérisations effectuées. Je veux te remercier tout particulièrement pour ta rigueur de travail qui enrichie cette thèse de superbes images de microscopie et de résultats techniques.

Merci également à Emmanuel Rolland pour la réalisation d'images non moins superbes et pour ton dynamisme dans le projet comme dans le laboratoire, mention spéciale pour ta créativité festive qui apporte beaucoup au labo.

Enfin, merci à Thibaut Meyer pour avoir complété cette dream team et pour ton aide pour l'obtention et la réalisation de certaines caractérisations.

Bonus : Merci à Quentin Frisson qui m'a gentiment laissé utiliser son poste de travail pour la préparation de ma soutenance.

Je veux maintenant remercier tous les collègues du laboratoire LIFT pour leur présence au quotidien, tous les échanges professionnels mais pas uniquement et pour les nombreuses dégustations culinaires tout cela m'a procuré un environnement idéal et nutritif pour ce qui a été aussi ma première expérience professionnelle. Merci aussi parmi ceux précédemment ou prochainement cités d'avoir assuré ma condition sportive lors des régulières sorties Bastille et piscine, ma vie sociale avec les nombreux afterworks au carré, p'tit labo, commun ou autre et pour votre aide en tant que déménageurs bénévoles (deux fois qui plus est pour certains).

Merci donc à Lucas Bénichou, mon co-bureau préféré et également recordman de cette discipline en longévité. Merci à Guillaume Gélineau, mon thésard hybride préféré toujours dispo et d'une grande aide pour toutes mes questions scientifiques, administratives ou autres merci pour ton écoute et tes réponses qui m'ont systématiquement rassurée. Merci à Alice Bond, ma consœur en termes de date d'arrivée partie trop rapidement vers d'autres horizons (ou plutôt bâtiments), ta présence fut courte mais pas sans importance. Merci à Éléonore Julien qui elle, est partie 1 semaine après moi, je suis très heureuse d'avoir eu ce timing commun avec toi au LIFT, ta présence était un must have ! Merci à Alexandre Moulin, mon ingénieur-apnéiste-circassien préféré. Merci à Capucine Delage, ma communicante psychorigide préférée (mention spéciale pour ta contribution à la figure III-39, et pour m'avoir appris que la perspective avait une couleur). Merci à Antoine Veau, le meilleur docteur/maraîcher que je connaisse. Merci Emma Borel notre petit pingouin expatrié pour ta bonne humeur continuelle. Merci Nicolas Troutot pour tes conseils toujours très formateurs qui ont su stimuler ma créativité. Merci à Thomas Lorne, Bastien Sailler et Paul Stewart les premiers « piliers » de la team précaire du LIFT à mon arrivée qui m'ont permis de me sentir rapidement à l'aise.

Je n'ai malheureusement pas un mot pour tous mais sachez que vous avez tous compté et je n'oublierai pas les échanges collectifs ou individuels partagés avec chacun d'entre vous. Donc merci aussi à:Manon Gallard, Jérémie Chrétien, David Barge, Julie Widiez, Pablo Renaud, Florent Bernard, Loïse Kutzinger, Pierrick Gilles, Laura Toselli, Carla Crobu, Luce Laflaquière, Clément Lausecker, Arnaud Grappe, Christine Di Nardo, Valentin Vivares, Marie Gorisse, Vladimir Prudkovsky, Christelle Navone, Stéphanie Huet, Christophe Plantier, Mélanie Lagrange, Guillaume Berre Catherine Maeder-Pachurka, Cédric Masante, Amal Sediri, Kremena Vladimirova, Emmanuel Augendre, Soazig Leforestier, Thierry Flahaut, Thierry Salvetat, Nicolas Bresson, Émilie Bourjot, Christophe Dubarry., Victor Hui, Lucile Arnaud.

Je veux aussi remercier les premiers à m'avoir accueillie au CEA-Grenoble et donné envie de revenir lors de mes stages de licence : Anthony de Luca mon premier tuteur et l'équipe des stagiaires-thésards : Simon Ruel, Yannick Méric, Vincent Ah-Leung, Yann Canvel, Sana Rachidi, Samia Belahcen, Frédéric Le Roux, Baptiste Bouix et Gabriella Gusmão Cacho.

Je veux aussi adresser des remerciements aux équipes de l'Université de Grenoble-Alpes. Tout d'abord l'équipe de l'école doctorale de physique qui a accepté le sujet et m'a ponctuellement aidée pour les démarches administratives que cela implique. Merci aussi Joël Chevrier et Laurent Saminadayar avec qui j'ai eu la chance d'enseigner à l'Université de Grenoble Valence, Merci à vous deux pour votre aide et votre disponibilité pour cette première expérience d'enseignement pour moi. Merci aussi à Christophe et Julien pour l'organisation des TP.

Pour finir je veux remercier mes proches pour leur présence et leur soutien.

Merci à Romane et Charmaine, qui depuis la maternelle ont été les meilleures amies dont je pouvais rêver : qui ont été là, toujours pour moi, n'importe où depuis les lagons mahorais aux bars nantais. Merci à Perrine et Agathe qui viennent compléter cette bande, malgré notre divergence musicale sur les chanteuses des années 2000, j'ai bien l'impression qu'on se ressemble et qu'on est bien ensemble. Mention spéciale à Perrine qui a animé mes soirées et nuits de rédaction de sa douce voix. Toutes les 4 vous remplissez ma vie de rires, de joie de beauté et de force.

Merci à Aude pour avoir été successivement ou simultanément ma binôme de plongée préférée, la meilleure partenaire de chômage entre la remise du manuscrit et ma soutenance et surtout une rencontre précieuse. Merci aussi à toi Colline pour tous les moments partagés que ce soit organisé ou fortuit, j'espère te croiser encore de nombreuses fois par hasard sur un sentier de montagne.

Merci à tous les membres du club de plongée l'Essor grenoblois et en particulier les encadrants pour m'avoir formée à la plongée, à l'apnée et transmis la passion de ces activités.

Enfin merci à ma famille, mes parents et mes sœurs qui m'aiment et me fournissent une sécurité affective et émotionnelle précieuse. Merci en particulier à Émilie qui m'a accompagnée à San Francisco et a patiemment supporté mon stress et mon jetlag pendant ses vacances.

Merci à mes grands-parents qui m'ont régulièrement et très largement ravitaillée en bon produits tout au long de ces trois années.

Merci aussi à toute ma famille plus large et en particulier à tous ceux qui ont pris de leur temps pour m'écouter parler d'un sujet inconnu parfois sans le son tout un lundi après-midi.

Pour terminer, merci à tous ceux que j'ai oubliés, malgré la longueur de cette section il y en aura forcément et j'en suis désolée.

Table des matières

Remerciements **1**

Table des matières **5**

Introduction générale **9**

Chapitre I : État de l'art **11**

Introduction 12

I.1 Matériaux 2D 13

I. 1. 1 Présentation générale 13

I. 1. 1. 1 Qu'est-ce qu'un matériau 2D ? 13

I. 1. 1. 2 Propriétés génériques des matériaux 2D 13

I. 1. 1. 2. 1 Le graphène 13

I. 1. 1. 2. 2 Nitrure de bore hexagonal 14

I. 1. 1. 2. 3 Dichalcogénures de métaux de transition 15

I. 1. 2 Le MoS_2 16

I. 1. 2. 1 Propriétés 16

I. 1. 2. 2 Méthodes de fabrication de films bidimensionnels de MoS_2 18

I. 1. 2. 2. 1 Exfoliation mécanique 18

I. 1. 2. 2. 2 Exfoliation chimique 18

I. 1. 2. 2. 3 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur 19

I. 1. 2. 2. 4 Croissance par ALD (Atomic Layer Deposition) 20

I.2 Commutation du MoS_2 21

I. 2. 1 Phénomène de commutation 21

I. 2. 2 Dispositifs mémoires 22

I. 2. 2. 1 Caractéristiques des dispositifs mémoires 22

I. 2. 2. 1. 1 Endurance 22

I. 2. 2. 1. 2 Rétention des données 22

I. 2. 2. 1. 3 Volatilité 22

I. 2. 2. 1. 4 Consommation énergétique 23

I. 2. 2. 2 OxRAM 23

I. 2. 2. 3 Les mémoires à pont conducteur 24

I. 2. 3 Commutateur radiofréquence (RF) 25

I. 2. 3. 1 Caractéristiques des commutateurs RF 25

I. 2. 3. 1. 1 Modèle RC 25

I. 2. 3. 1. 2 Paramètre S 27

I. 2. 3. 1. 3 Figure de mérite 27

I. 2. 3. 1. 4 Fréquence de coupure 27

I. 2. 3. 1. 5 Perte d'insertion 28

I. 2. 3. 1. 6 Isolation 28

I. 2. 3. 1. 7 Temps de commutation 28

I. 2. 3. 1. 8 Tenue en puissance 28

I. 2. 3. 1. 9 Consommation énergétique 29

I. 2. 3. 2 Technologies actuelles 29

I. 2. 3. 3 Performances de commutateurs RF à base de matériaux 2D 30

I. 2. 4 Mécanisme de commutation 31

I. 2. 4. 1 Commutation via le mouvement d'ions oxygène 31

I. 2. 4. 2 Commutation via le mouvement de lacunes de soufre 31

I. 2. 4. 3 Commutation via la migration d'ions métalliques 31

I.3 Intégration des matériaux 2D dans des dispositifs 33
I. 3. 1 Transfert 33
I. 3. 1. 1 Méthodes utilisées 33
I. 3. 1. 1. 1 Méthode « Stamp » 33
I. 3. 1. 1. 2 Transfert par spalling 34
I. 3. 1. 1. 3 Transfert humide 35
I. 3. 1. 2 Défauts induits par le procédé de transfert humide 36
I. 3. 2 Gestion des interfaces 38
I. 3. 3 Prise de contacts électriques 39
Conclusion 40
Chapitre II : Méthodes expérimentales 43
Introduction 44
II.1 Caractérisations physico-chimiques 45
II. 1. 1 Spectroscopie Raman 45
II. 1. 1. 1 Diffusion Raman 45
II. 1. 1. 2 Spectre Raman du MoS_2 47
II. 1. 2 Spectrométrie photoélectronique X (XPS) 48
II. 1. 3 Microscope à force atomique (AFM) 49
II. 1. 3. 1 Principe général 49
II. 1. 3. 2 TappingMode™ 50
II. 1. 3. 3 PeakForce Tapping 50
II. 1. 3. 4 Microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) 50
II. 1. 3. 5 Instrumentation 50
II. 1. 4 Microscopie électronique à balayage et Spectroscopie à Dispersion d'énergie 51
II. 1. 5 Microscopie électronique à transmission (TEM) 52
II. 1. 6 Caractérisation électrique 53
II. 1. 6. 1 Mesures en courant continu 53
II. 1. 6. 2 Mesures en radiofréquence 54
II.2 Croissance du MoS_2 55
II. 2. 1 ALD 55
II. 2. 2 Dépôt chimique en phase vapeur ou chemical vapor deposition (CVD) 57
II.3 Fabrication des dispositifs 59
II. 3. 1 Électrodes inférieures 59
II. 3. 1. 1 Électrodes planarisées 59
II. 3. 1. 2 Électrodes avec vias 60
II. 3. 2 MoS_2 et électrodes supérieures 60
II. 3. 2. 1 Transfert 60
II. 3. 2. 2 Mise en forme du MoS_2 et des électrodes supérieures 61
II. 3. 3 Circuits fabriqués 61
II. 3. 3. 1 Dispositif mémoire 61
II. 3. 3. 2 Commutateur RF 63
II. 3. 3. 3 Zone de caractérisation 63
Conclusion 64

Chapitre III : Développement et optimisation d'un procédé d'intégration de matériau 2D dans des dispositifs verticaux 65

Introduction 66

III.1 Optimisation du transfert et de la mise en forme du MoS_2 68

III. 1. 1 Optimisation de l'étape de lithographie 69

III. 1. 2 Mise en place d'une étape de recuit 72

III. 1. 3 Développement d'une autre méthode de transfert 79

III.2 Optimisation du dépôt et de la mise en forme des électrodes supérieures 81

III. 2. 1 Optimisation de la mise en forme 82

III. 2. 1. 1 Utilisation d'ultrasons 82

III. 2. 1. 2 Optimisation des flancs de résine 84

III. 2. 2 Optimisation de l'adhésion des électrodes supérieures 86

III. 2. 2. 1 Optimisation des matériaux utilisés et de l'épaisseur 87

III. 2. 2. 2 Optimisation du design des dispositifs 90

Conclusion 92

Chapitre IV : Caractérisation électrique d'empilements verticaux 95

Introduction 96

IV.1 Comparaison de différentes électrodes supérieures 98

IV. 1. 1 Circuits étudiés 98

IV. 1. 2 Protocole de test 100

IV. 1. 3 Performances observées 102

IV.2 Comparaison des différents MoS_2 105

IV. 2. 1 Circuits étudiés 105

IV. 2. 2 Protocole de test 111

IV. 2. 3 Performances obtenues 113

IV. 2. 4 Test des commutateurs en radiofréquence 122

Conclusion 124

Conclusions générales 127

Conclusions 128

Perspectives 132

Bibliographie 135

Annexes 143

Annexe 1 : Tables des abréviations 144

Annexe 2 : Spectres EDS de la couche de contamination (III. 1. 2). 146

Résumé - Abstract 148

Introduction générale

Le développement des systèmes de télécommunication sans fils de ces dernières années ainsi que le développement d'applications émergentes dans les domaines de l'imagerie médical, de l'observation spatiale ou du contrôle industriel entraine l'utilisation de gammes de fréquences plus élevées et peu exploitées jusqu'alors en particulier dans la gamme sub-Terahertz (f>100 GHz). Afin de garder les performances désirées dans ces gammes de fréquences, le développement de dispositifs innovants est nécessaire.

Les matériaux 2D sont des candidats idéaux pour réaliser de tels dispositifs puisqu'ils présentent des propriétés exceptionnelles, qui offrent de nouvelles solutions notamment en termes de miniaturisation des composants, de flexibilité ou d'économie d'énergie. L'utilisation de matériaux 2D permettrait en outre de concevoir des dispositifs radiofréquence (RF) plus performants pour l'utilisation dans les fréquences sub-THz. Il serait en particulier possible de réaliser des commutateurs radiofréquence (RF) se rapprochant d'un commutateur idéal, c'est à dire avec une figure de mérite définie par la fréquence de coupure $f_c = 1/(2\pi R_{on} C_{off})$ bien plus élevée que celle des commutateurs RF actuels.

Cependant, l'intégration à grande échelle des matériaux 2D dans ces dispositifs avec des procédés compatibles en microélectronique et en salle blanche soulève encore de nombreux problèmes comme l'homogénéité et la qualité de la croissance puis du transfert, la gestion des interfaces ou encore la prise des contacts électriques. C'est dans ce contexte que le sujet de cette thèse « Étude de l'intégration de matériaux 2D dans des commutateurs » a été défini.

Ces travaux de thèse se sont déroulés au sein du laboratoire Leti du centre CEA de Grenoble. Dans ce manuscrit nous allons décrire les procédés d'intégration développés pour la réalisation de commutateurs radiofréquence et nous analyserons les performances obtenues.

Le chapitre I propose un état de l'art sur les matériaux 2D puis introduit le contexte des deux aspects majeurs de ce travail : d'une part les dispositifs commutateurs à base de matériaux 2D et d'autre part l'intégration de ces matériaux.

Ensuite, le chapitre II présente toutes les techniques et procédés utilisés au cours de ce travail depuis la croissance des matériaux 2D jusqu'à la caractérisation électrique des dispositifs en passant par leurs différentes étapes de fabrication.

Le chapitre III est consacré au développement du procédé d'intégration à grande échelle des matériaux 2D dans un empilement vertical. Toutes les optimisations apportées y sont présentées ainsi que les caractérisations réalisées démontrant leurs bénéfices.

Enfin, le chapitre IV expose les résultats électriques obtenus sur les dispositifs réalisés et l'impact du procédé d'intégration sur les performances électriques. À partir de ces données, des interprétations du mécanisme de commutation dans ces dispositifs seront proposées.

Chapitre I : État de l’art

Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est de contextualiser le travail de thèse qui sera présenté dans les chapitres suivants par une étude globale des thématiques abordées.

À ce titre, les matériaux 2D seront d'abord introduits avec un intérêt particulier pour le MoS_2 qui a été l'unique matériau utilisé pour ce travail. L'objectif de ce travail étant la fabrication de dispositifs commutateurs radiofréquence à base de MoS_2, une présentation complète de ces dispositifs sera effectuée. Enfin, l'intégration des matériaux 2D en général sera exposée au travers des problématiques rencontrées actuellement.

I.1 Matériaux 2D

I. 1. 1 Présentation générale

I. 1. 1. 1 Qu'est-ce qu'un matériau 2D ?

En 2004, Geim et al. ont démontré pour la première fois la synthèse de matériaux 2D par exfoliation de monofeuillets de graphène à partir de cristaux de graphite [1]. Cette étude a permis la démonstration de propriétés intéressantes telles que la forte mobilité des électrons dans les feuillets monoatomiques.

Les matériaux 2D ont donc été initialement définis comme des couches monoatomiques ou des matériaux ayant des liaisons fortes (covalentes) dans le plan et des liaisons faibles hors du plan.

En pratique, la fabrication et l'intégration d'une unique couche d'atomes est difficile. Ainsi, de nombreux articles utilisent le terme de matériaux 2D pour plusieurs monocouches [2], [3], [4] c'est-à-dire pour un empilement van der Waals (vdW).

Une autre manière de définir les matériaux 2D est alors de considérer qu'un ensemble de monocouches forme un matériau 2D tant que ses propriétés diffèrent du matériau massif par les effets de confinement. Bien que cette définition reste imprécise (elle dépend en effet du matériau considéré), c'est celle qui sera retenue pour la suite de ce mémoire.

I. 1. 1. 2 Propriétés génériques des matériaux 2D

Par définition, les matériaux 2D sont extrêmement fins. Ils sont également flexibles. De nombreux matériaux 2D ont été découverts ces dernières années avec des propriétés variées [5]. Une partie de ces matériaux va être présentée dans la suite de cette partie. Cette liste n'a pas vocation à être exhaustive mais permet de montrer la grande variété de matériaux 2D existants.

I. 1. 1. 2. 1 Le graphène

Comme écrit précédemment, le graphène a été le premier matériau 2D isolé en 2004 par André Geim et Konstantin Novoselov qui ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 pour cette découverte.

C'est un film monoatomique constitué d'atomes de carbone en réseau hexagonal ou nid d'abeille qui peut être vu comme la superposition de deux réseaux triangulaires. Les coordonnées des vecteurs de base sont données par

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

Avec a ≈ 1.42 Å, la distance entre atomes plus proches voisins[6].

La première zone de Brillouin est donc également hexagonale, de sommets K et K' non équivalents La relation de dispersion, représentée en Figure I-1-c, illustre les particularités électroniques du graphène. En effet, la bande de valence et la bande de conduction se touchent au niveau des points K et K' qu'on appelle « point de Dirac ». Ainsi, le graphène est un semi-conducteur de gap nul ou semi-métal.

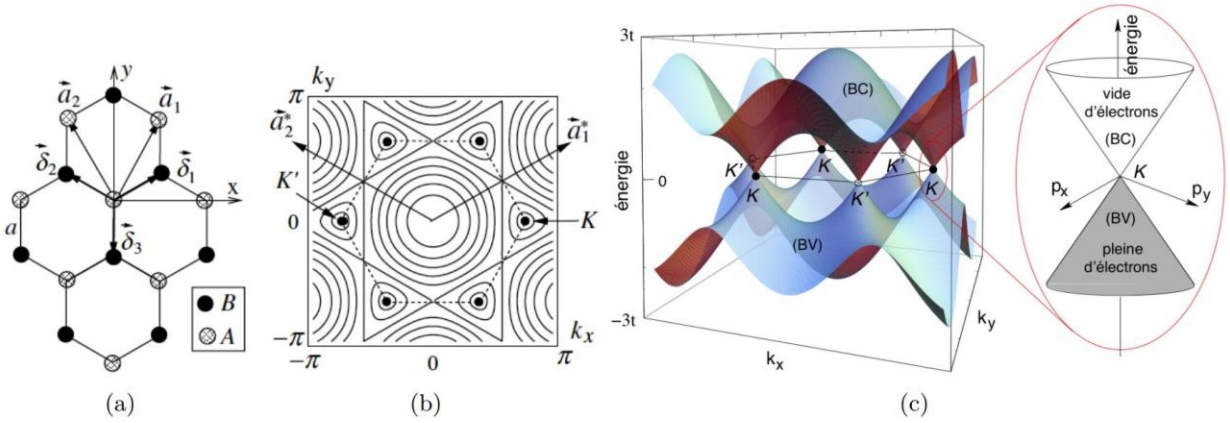


Figure I-1: Réseau hexagonal avec vecteurs de base (**a1** et **a2**), les vecteurs unitaires (delta), (b) : espace réciproque, la première zone de Brillouin est délimitée par un hexagone en pointillés ; (c) : projection en 3 dimensions du diagramme de bandes du graphène [7].

Théoriquement, la mobilité des électrons dans le graphène peut atteindre de très hautes valeurs (40 000 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$sur SiO_2 [8]).

Ces propriétés permettent au graphène d'être intégré comme électrode ultrafine dans un dispositif. Il peut également être intégré dans des dispositifs flexibles ou transparents [9]. Ce matériau est actuellement le matériau 2D dont la croissance est la plus maîtrisée. Il est commercialisé par plusieurs fournisseurs sur des grandes surfaces (plaques de 100 mm de diamètre) [10].

I. 1. 1. 2. 2 Nitrure de bore hexagonal

Le nitrure de bore hexagonal (hBN) est un matériau 2D ayant la même maille hexagonale que le graphène comme schématisé en Figure I-2. Il est également souple et transparent.

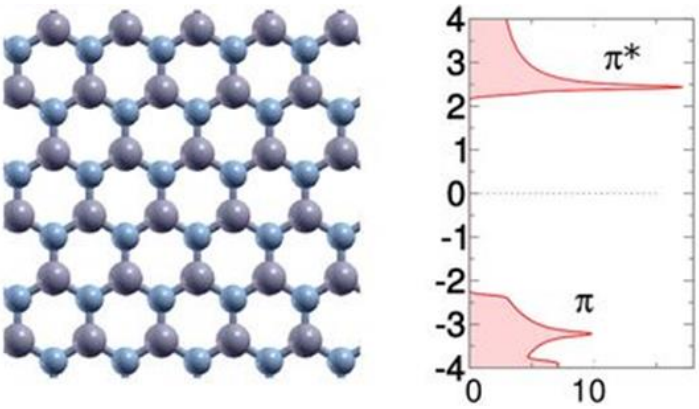


Figure I-2 : hBN : structure cristalline et diagramme de bande [11].

En revanche, contrairement au graphène, le hBN est isolant comme le montre son diagramme de bande. Son gap est de 5.9 eV [12]. Cette propriété est assez rare parmi les matériaux 2D ce qui fait du hBN un matériau unique et prisé actuellement. Il est peu commercialisé pour le moment et uniquement sur petites surfaces ou avec une qualité limitée et peu reproductible.

I. 1. 1. 2. 3 Dichalcogénures de métaux de transition

Ce groupe rassemble un grand nombre de matériaux ayant tous la même structure. Ce sont des feuillets constitués de trois atomes : un atome de métal de transition pris en sandwich entre deux atomes de chalcogène comme montré en Figure I-3-a. Ils sont souvent appelés TMD pour Transition Metal Dichalcogenides en anglais. Cette appellation pourra être retrouvée dans la suite de ce manuscrit. Ces matériaux ont plusieurs phases cristallines [8] telles que la phase 2-H semi-conductrice et la phase 1-T métallique schématisées en Figure I-3-b (H pour hexagonal, T pour trigonal).

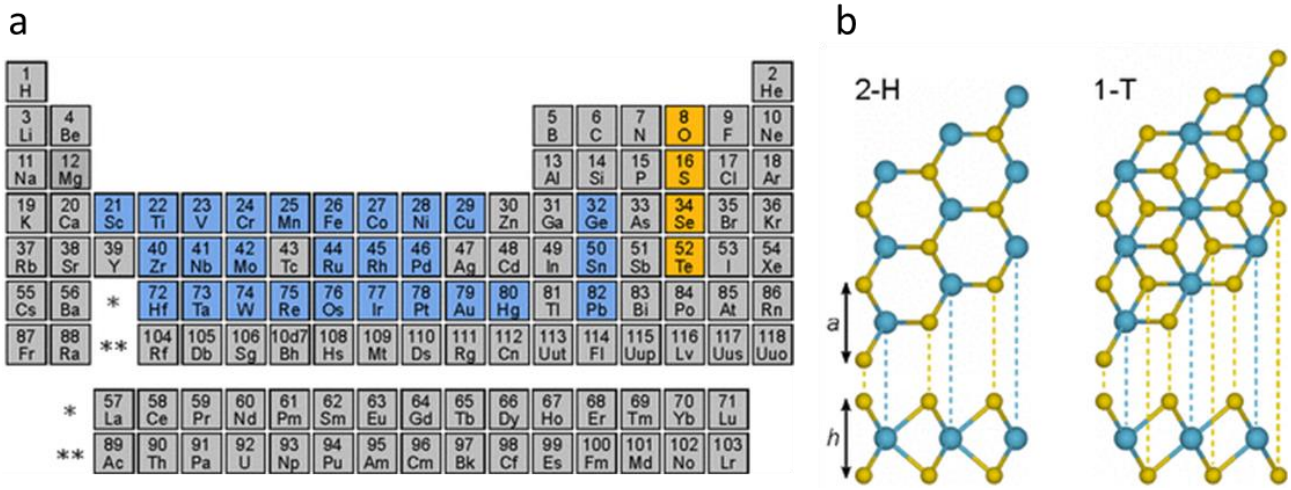


Figure I-3 : Dichalcogénures de métaux de transition. a : mise en évidence des métaux de transition (en bleu) et des chalcogènes (en orange), b : vues schématiques des phases 2-H et 1-T[13].

Ces phases possèdent différentes propriétés et selon les matériaux, elles sont plus ou moins stables [13]. La majorité de ces matériaux est stable dans la phase 2H semi-conductrice.

I. 1. 2 Le MoS_2

Au cours des travaux de thèse présentés dans la suite de ce mémoire, l'unique matériau 2D utilisé est le disulfure de molybdène ou MoS_2. Il va donc être décrit de façon plus détaillée que les autres matériaux présentés précédemment dans la partie suivante. Ce sera, sauf précision, le seul matériau 2D évoqué dans la suite de ce rapport.

I. 1. 2. 1 Propriétés

Le disulfure de molybdène fait partie de la famille des TMD préalablement présentée. Un monofeuillet est donc constitué d'atomes de molybdène en sandwich entre deux atomes de soufre.

Deux phases cristallines sont connues. La phase 1T est métallique comme montré sur le diagramme de bandes associé (Figure I-4). Cette phase est instable.

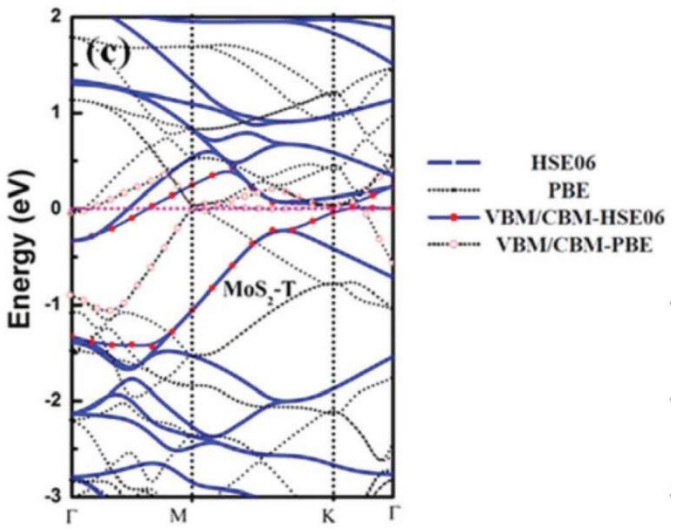


Figure I-4 : Calcul de structure de bande de la phase 1T du MoS_2 [14].

La phase la plus souvent rencontrée est la phase 2H illustrée en Figure I-5.

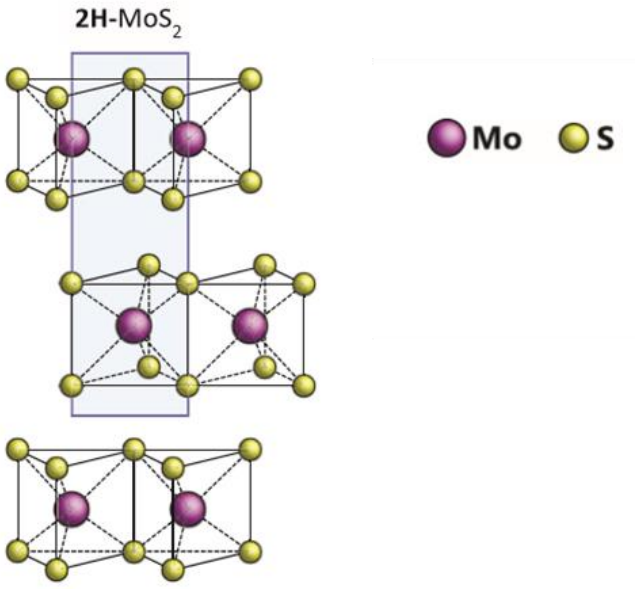


Figure I-5 : schéma de structure cristalline du MoS_2 en phase 2-H.

Cette phase est semi-conductrice avec un gap variable selon le nombre de feuillets (ou monocouches) présents [15]. Il est direct et de 1.8 eV pour une monocouche puis indirect à partir de deux feuillets (Figure I-6).

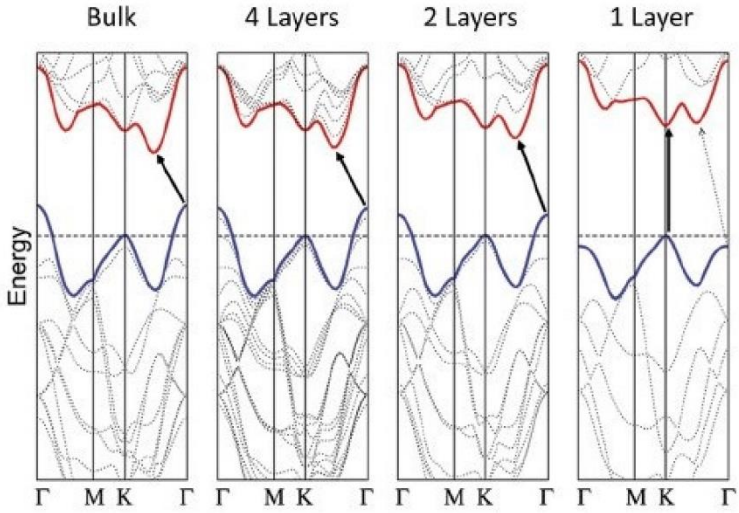


Figure I-6 : Diagrammes de bandes du MoS_2 selon le nombre de couches considérées [16].

Le caractère semi-conducteur du MoS_2 laisse envisager de nombreuses possibilités d'intégration. De plus, comme tous les matériaux 2D, il est intrinsèquement bidimensionnel. Il pourrait donc pallier les baisses de performances observées pour les matériaux massifs aux faibles épaisseurs (Figure I-7).

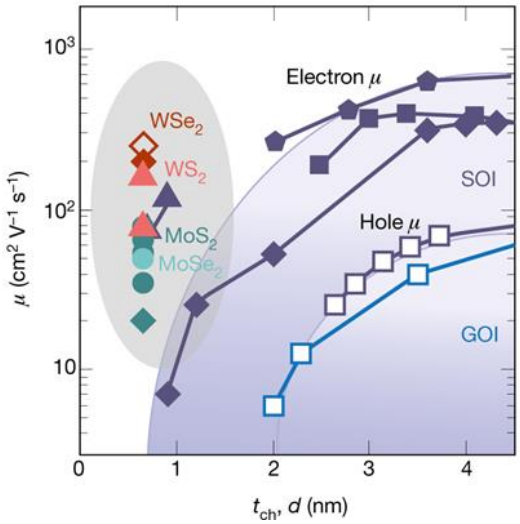


Figure I-7 : Évolution de la mobilité en fonction de l'épaisseur de canal pour des matériaux massifs : SOI pour Silicon On Insulator et GOI pour Germanium On Insulator et 2D [17].

I. 1. 2. 2 Méthodes de fabrication de films bidimensionnels de MoS_2

I. 1. 2. 2. 1 Exfoliation mécanique

Comme pour le graphène, historiquement c'est l'exfoliation mécanique qui a permis de caractériser les premiers feuillets de MoS_2 [18]. Cette méthode consiste à arracher des feuillets bidimensionnels à un cristal massif à l'aide de ruban adhésif. Ces feuillets sont ensuite reportés sur la surface voulue avec le même ruban adhésif. Cette méthode permet d'obtenir des feuillets pouvant atteindre 10 µm de large et de qualité cristalline idéale. Chaque feuillet est effectivement constitué d'un seul domaine cristallin.

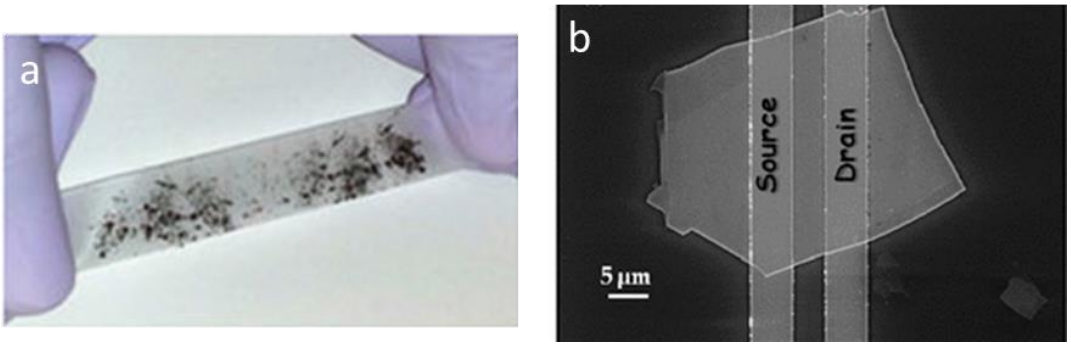


Figure I-8 : Feuillets de MoS_2 exfoliés sur ruban adhésif (a) ou intégrés dans un dispositif (b) [19], [20].

Cette méthode permet de fabriquer des dispositifs démontrant de hautes performances. Néanmoins, elle est intrinsèquement peu reproductible : la taille et l'épaisseur des feuillets reportés ne sont pas contrôlées.

I. 1. 2. 2. 2 Exfoliation chimique

L'exfoliation a également été développée chimiquement. Les feuillets sont généralement détachés du matériau massif par la combinaison d'ultrasons et d'un bain de solvant (Figure I-9). Ce procédé est également appelé ultrasonification ou exfoliation en phase liquide. Une solution de feuillets en suspension est alors obtenue. Elle est étalée par enduction centrifuge (ou spin-coating) sur le substrat cible.

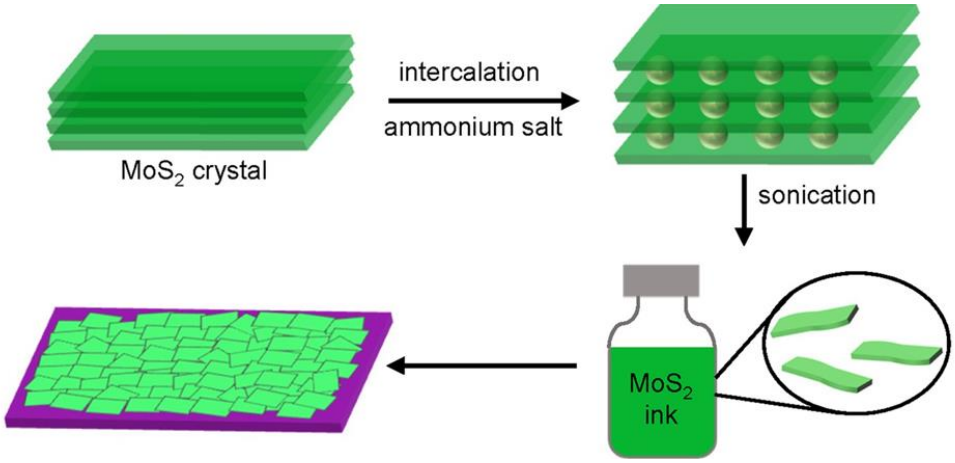


Figure I-9 : Schéma du procédé d'exfoliation chimique [21].

Le film obtenu est alors une agglomération de nanofeuillets, donc de qualité cristalline médiocre.

Pour ces raisons, dans ce travail de thèse, nous avons privilégié des procédés de dépôt compatibles en grande surface et permettant une meilleure reproductibilité.

I. 1. 2. 2. 3 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur

La première méthode présentée est la croissance par dépôt chimique en phase vapeur ou CVD pour Chemical Vapor Deposition.

Le procédé (Figure I-10-a) consiste à introduire des précurseurs solides (soufre solide et poudre de MoO_3 par exemple) dans un four à 800°C sous atmosphère neutre et à pression atmosphérique [22]. Les précurseurs sont vaporisés ce qui permet la sulfuration du MoO_3 et la formation de MoS_2. Ces molécules se déposent alors sur le substrat posé préalablement dans la chambre. Selon les précurseurs utilisés, les paramètres de pression de la chambre diffèrent dans la littérature.

Des points de nucléation apparaissent alors et les nouvelles molécules s'agglomèrent autour formant des grains triangulaires (Figure I-10-b).

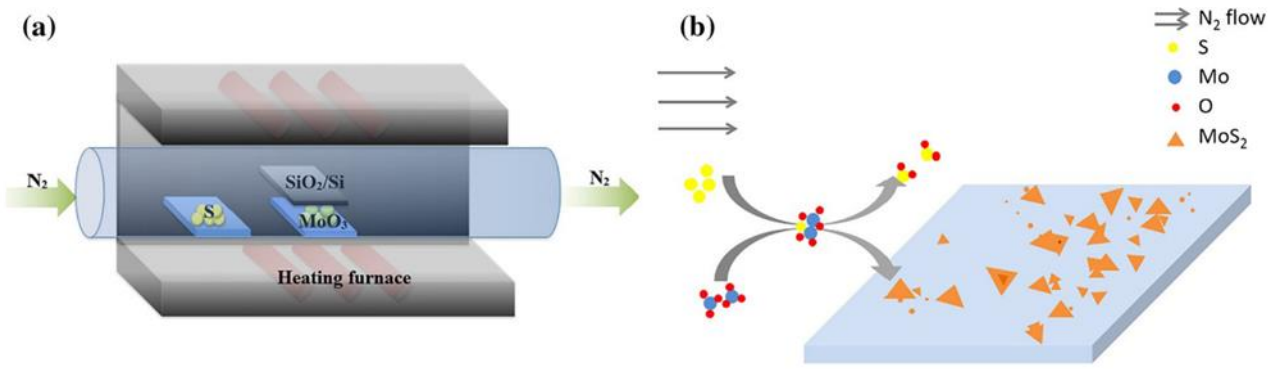


Figure I-10 : Synthèse de MoS_2 par croissance chimique en phase vapeur : (a) configuration expérimentale et (b) vue schématique de la croissance du MoS_2 [22].

Des grains ayant une centaine de micromètres de côté peuvent alors être obtenus. La durée du dépôt ainsi que les conditions de pression et de température permettent d'adapter la taille des domaines et la densité des sites de nucléation. Ce contrôle est néanmoins difficile à obtenir, en particulier sur des substrats de grandes tailles. De plus, sur chaque îlot de nucléation, une faible croissance verticale a généralement lieu et reste inévitable ce qui apporte une rugosité importante du film. Une variante de la CVD est la MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) qui utilise des précurseurs liquides ou gazeux. Les grains sont généralement un peu plus petits qu'en CVD.

La croissance a tout de même été démontrée sur des plaques de 100 mm (Figure I-11) et de 300 mm de diamètre [23].

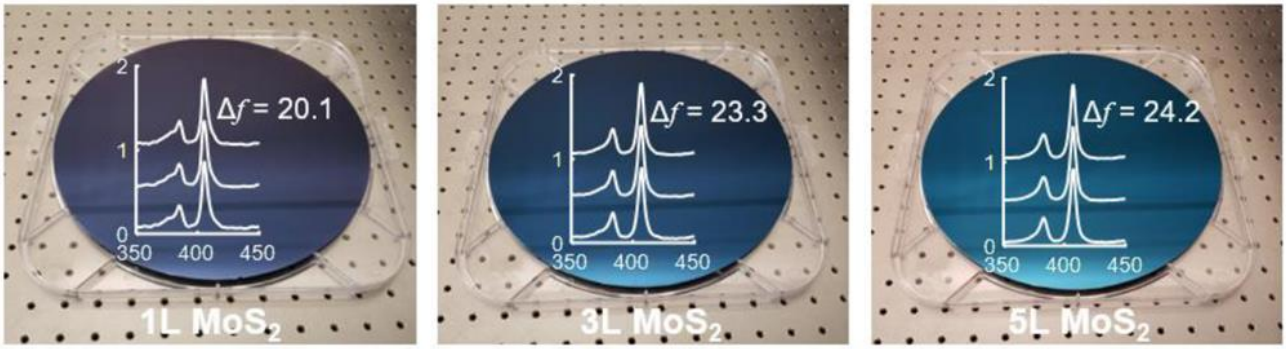


Figure I-11 : Photographie de films de MoS_2 crus sur plaque de 100 mm de diamètre et spectres Raman associés [24].

I. 1. 2. 2. 4 Croissance par ALD (Atomic Layer Deposition)

L'ALD a été développé et adapté pour pallier les difficultés liées au faible taux de nucléation de la méthode CVD. La méthode est similaire, des précurseurs gazeux sont injectés dans une chambre à température et pression contrôlées. En revanche, les éléments atomiques ne sont pas introduits simultanément mais successivement et de façon répétée. Ensuite, la répétition de ces cycles permet théoriquement la couverture totale du substrat de croissance d'une monocouche atomique avant le dépôt de l'élément suivant.

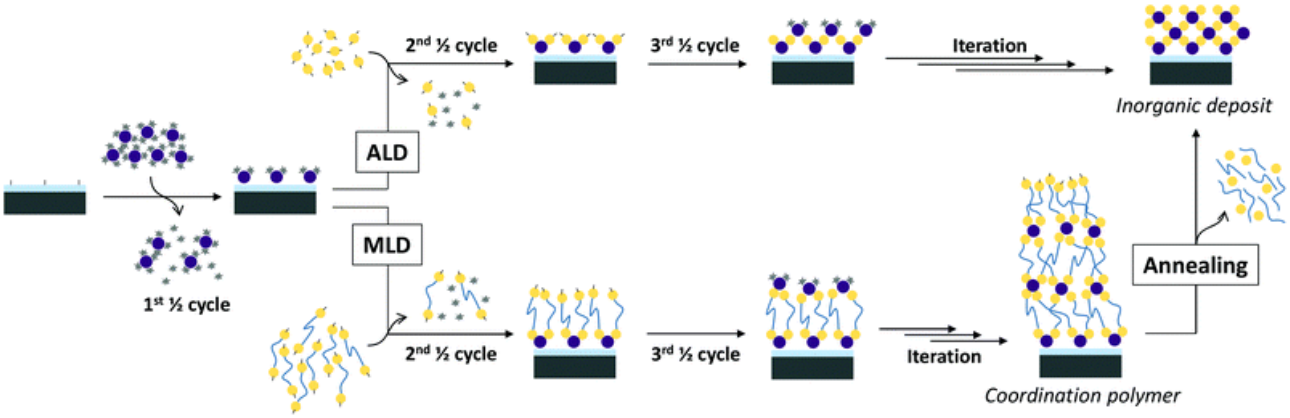


Figure I-12 : Représentation schématique de : (en haut) un processus générique idéal de dépôt par couche atomique (ALD) vers un dépôt cristallin inorganique binaire ; (en bas) le processus de dépôt en deux étapes, passant par la formation d'un dépôt hybride amorphe intermédiaire par dépôt de couches moléculaires (MLD), suivi d'un recuit jusqu'au dépôt inorganique cristallin final [25].

Un recuit thermique peut ensuite être effectué pour assurer la bonne stœchiométrie du film [25].

Cette méthode permet l'obtention d'un film 2D homogène sur toute la plaque. Les films obtenus ont des domaines cristallins de petite taille (~10 nm de largeur). L'ALD permet un bon contrôle du nombre de monocouches présentes sur le substrat de croissance même en grandes surfaces (plaque de 300 mm [25]). Les films 2D synthétisés par cette technique ont alors une rugosité faible.

En conclusion de cette première partie, le MoS_2 est un matériau 2D semi-conducteur dont la croissance est encore en développement mais est possible en grande surface ce qui laisse envisager de nombreuses perspectives d'intégration dans des dispositifs. Les dispositifs de type mémoires ou commutateurs RF sont l'une d'entre elles. Ils sont détaillés ci-après.

I.2 Commutation du MoS_2

Le phénomène de commutation a été observé sur différents matériaux 2D et dans différents types de dispositifs (transistor [26], mémoire [27], commutateurs RF [28]) et de différentes manières (par dopage [26], formation de filament conducteur vertical [29] ou changement de phase [30]). Dans le cadre de cette thèse, uniquement des dispositifs mémoire et des commutateurs RF ont été produits et caractérisés. Ce sont donc les seuls dispositifs dont les performances sont présentées.

I. 2. 1 Phénomène de commutation

Le phénomène appelé commutation ou switching est un changement abrupt et réversible de résistivité comme illustré en Figure I-13. Cette caractéristique courant-tension a été mesurée sur une couche de hBN en sandwich entre deux électrodes métalliques [31]. C'est l'application d'une tension qui provoque le passage d'un état résistif appelé état OFF vers un état conducteur appelé état ON. Cette opération est appelée Set. Réciproquement, quand une tension de polarité opposée est appliquée la couche passe de l'état ON vers l'état OFF, c'est l'opération de Reset.

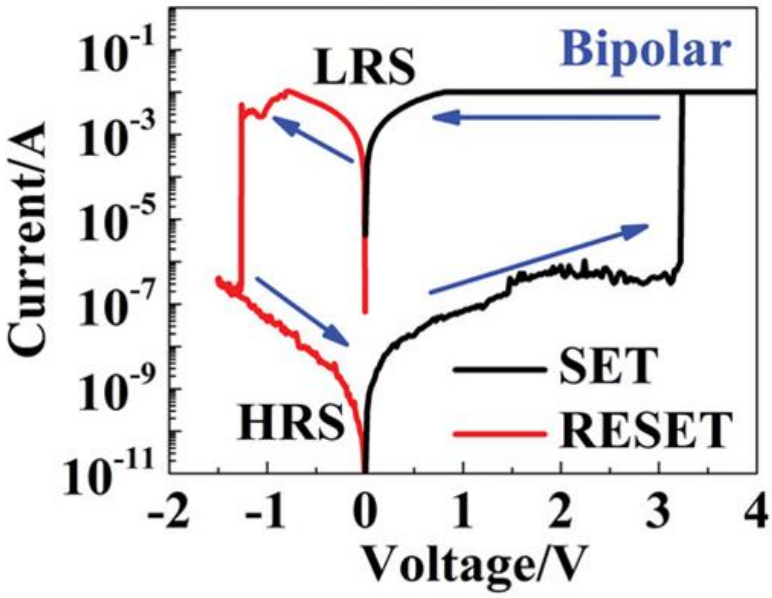


Figure I-13 : Caractéristique courant-tension d'un cycle de commutation bipolaire (ou bipolar en anglais) d'une mémoire résistive à base de monocouche de hBN, LRS pour low resistive state (état ON) et HRS pour high resistive state (état OFF) [31].

Une commutation peut être déclenchée par un autre phénomène comme un changement de phase ou une action mécanique. Cette transition est utilisée dans les dispositifs mémoire pour stocker une information binaire. Le fonctionnement et les performances de ces dispositifs vont être détaillés dans la suite de cette partie.

I. 2. 2 Dispositifs mémoires

Un dispositif mémoire a pour objectif de stocker une information binaire 1 (état ON) ou 0 (état OFF). Pour cela, il doit être capable de passer de façon reproductible et réversible entre les états ON et OFF. Différentes technologies ont été développées dans ce but. Historiquement, les premiers dispositifs mémoires étaient mécaniques (cartes perforées). Désormais, ce sont plutôt des mémoires résistives ou magnétiques qui sont utilisées.

Dans la suite de ce document, on se concentrera uniquement sur les mémoires résistives c'est-à-dire un dispositif permettant de stocker une information dans un état résistif. Ces dispositifs peuvent également être appelés ReRAM pour Resistive Random Access Memory. L'état ON correspond à une résistance faible alors que l'état OFF est associé à une résistance plus importante. Un dispositif mémoire est donc un dispositif électrique dont la résistance peut varier.

Les paramètres importants pour un dispositif de type mémoire sont sa surface, sa consommation énergétique tout comme son endurance, rétention et sa volatilité. En effet, le but est de stocker un maximum d'informations sur un minimum de surface, la taille des dispositifs est donc critique. La consommation du dispositif doit également être minimisée tant pour l'initialisation (premières opérations de Set et Reset) que pour le passage d'un état à l'autre (commutation) mais également pour le maintien de l'un ou l'autre des états, pour cette raison la volatilité du dispositif a son importance.

I. 2. 2. 1 Caractéristiques des dispositifs mémoires

I. 2. 2. 1. 1 Endurance

Cette grandeur indique le nombre de cycles après lesquels le dispositif n'est plus opérationnel. Un dispositif mémoire n'est plus opérationnel lorsqu'il n'est plus capable de commuter.

I. 2. 2. 1. 2 Rétention des données

Ce paramètre est la durée minimale pendant laquelle un état est maintenu. En effet, pour de nombreux dispositifs, des transitions non sollicitées d'un état vers l'autre peuvent être observées au bout d'un certain temps. Idéalement, la rétention des données est infinie pour un dispositif mémoire, ou a minima, supérieure à sa durée d'utilisation.

I. 2. 2. 1. 3 Volatilité

Une mémoire est dite volatile quand une tension doit être maintenue pour conserver un état. Au contraire, une mémoire est dite non volatile ou rémanente si aucune énergie n'est nécessaire à la conservation d'un état ON ou OFF. Les mémoires non volatiles sont donc des dispositifs ayant une consommation énergétique nulle entre chaque commutation.

I. 2. 2. 1. 4 Consommation énergétique

Par définition, la consommation énergétique d'un dispositif est donnée par la multiplication de la puissance consommée avec le temps d'utilisation. Pour un dispositif mémoire, on peut distinguer différents types de consommation selon les dispositifs.

Pour les dispositifs volatiles, la consommation énergétique est la somme des consommations de chaque commutation et de celles nécessaires au maintien d'un état. Les dispositifs non volatiles ont une consommation énergétique nulle en dehors des périodes de commutation.

Les dispositifs mémoire ont ainsi été définis précisément. Comme mentionné précédemment, de nombreuses technologies ont été développées depuis plusieurs décennies pour améliorer les performances de ces dispositifs, elles sont classées en différentes catégories. Les mémoires à base de MoS_2 appartiennent à l'une ou l'autre des catégories détaillées ci-après.

I. 2. 2. 2 OxRAM

Les mémoires résistives à base d'oxyde (OxRAM) sont constituées de deux électrodes entre lesquelles est positionnée une couche d'oxyde métallique isolante. Sous stimulation électrique, des anions d'oxygène se forment dans l'oxyde et vont se déplacer en laissant des lacunes. Pour fabriquer un dispositif de type mémoire ou un commutateur, une forte tension est appliquée sur les électrodes afin de former un filament conducteur de lacunes reliant les électrodes. Le dispositif est alors dans l'état ON. Une nouvelle application de tension permet un chauffage par effet Joule qui entraîne une migration des ions et permet de reconfigurer le dispositif dans l'état OFF. Pour repasser ensuite dans l'état ON, une tension plus faible est nécessaire. Ce cycle est modélisé en Figure I-14 ainsi que le dispositif.

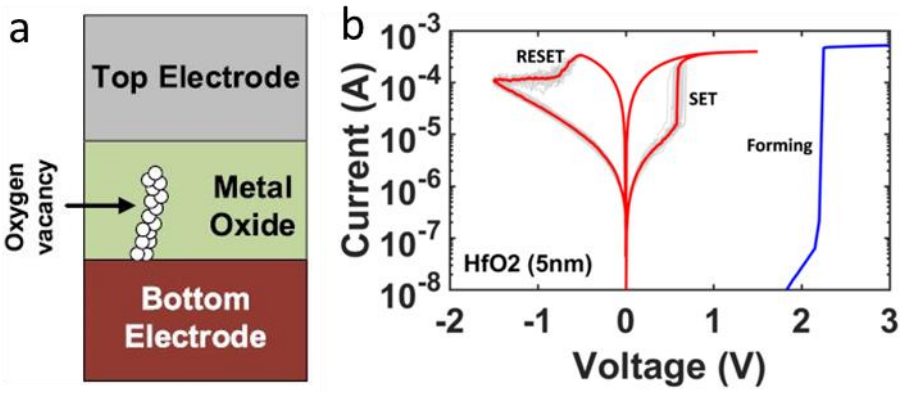


Figure I-14 : OxRAM, à gauche : schéma du dispositif (a) , cycle de SET et RESET typique d'une mémoire résistive de type OxRAM à base de HfO_2 (b)avec tracé du premier cycle ou forming en bleu et des suivants avec les commutations OFF vers ON : set et ON vers OFF : reset [[32], [33]].

De tels commutateurs ont démontrés des performances intéressantes telles qu'un temps de commutation inférieur à 5 ns, une endurance de 10^5 cycles et une tension de commutation faible (<3V) [34]. Ces performances en font des candidats idéaux pour les prochaines générations de mémoires résistives.

I. 2. 2. 3 Les mémoires à pont conducteur

Les RAM à pont conducteur ou CBRAM (Conductive Bridge RAM) consistent en une couche isolante positionnée entre deux électrodes métalliques et asymétriques (Figure I-5). Le mécanisme de commutation repose sur une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle la couche centrale joue le rôle d'un électrolyte solide. Cette réaction permet la formation d'un filament métallique ou sa rupture entre les électrodes. C'est également une mémoire résistive, le cycle de commutation est donc semblable à celui d'une OxRAM.

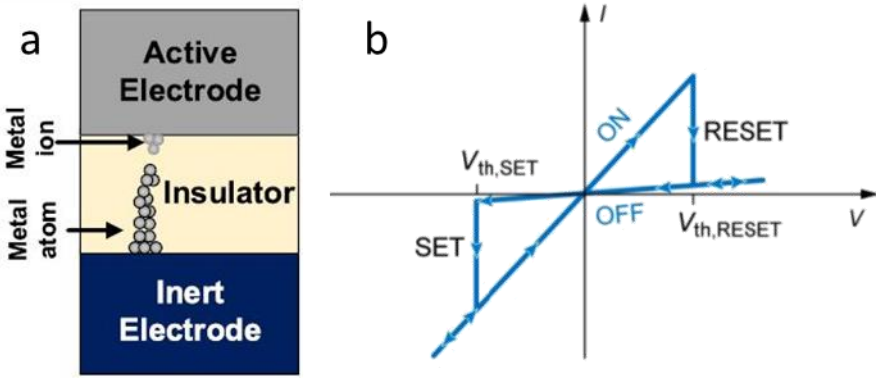


Figure I-15 : CBRAM: schéma du dispositif (a), cycle de SET et RESET typique d'une mémoire résistive (b)avec indication des tension de commutation (V_{th}) OFF vers ON : set et ON vers OFF : reset [[32], [35]].

Ainsi, les mémoires de type OxRAM comme CBRAM reposent sur la formation d'un filament conducteur dans un matériau isolant placé entre deux électrodes métalliques. La fabrication de tels dispositifs à base de MoS_2 a été démontrée de nombreuses fois dans la littérature [27], [36], [37], [38] avec des performances très variables et restant à optimiser pour envisager leur commercialisation.

L'objectif de ce travail de thèse est la fabrication de commutateurs RF. Dans ce cadre, les dispositifs mémoire sont une étape permettant la compréhension du phénomène de commutation. Aussi, les performances de dispositifs mémoires à base de matériau 2D ne seront pas détaillées au profit des performances de commutateurs RF.

I. 2. 3 Commutateur radiofréquence (RF)

Le principe des switches ou commutateurs RF est de transmettre ou non un signal (ou courant) dont la fréquence est comprise entre $3*10^3$ et $3*10^{11}$ Hz correspondant au domaine radiofréquences. Comme les mémoires, ces dispositifs peuvent passer d'un état ON faiblement résistif qui permet de transmettre le signal à un état OFF hautement résistif dans lequel le signal est bloqué.

Si, comme pour les mémoires, la surface et la consommation de ces dispositifs doivent être diminuées autant que possible, d'autres critères importent. En effet, le commutateur devant transmettre le signal avec un minimum de pertes ou bien le bloquer avec un minimum de fuites, la résistance à l'état ON doit être minimisée (valeur de l'ordre de l'Ohm) et le ratio de résistance entre l'état OFF et l'état ON doit être maximisé (typiquement supérieur à 10^4). Pour les mémoires, ce ratio a moins d'importance, seule la différenciation des deux états compte. Par ailleurs, un commutateur RF peut être amené à passer rapidement et souvent d'un état à l'autre. L'endurance du dispositif et son temps de commutation doivent donc être respectivement augmentée et diminué autant que possible.

I. 2. 3. 1 Caractéristiques des commutateurs RF

I. 2. 3. 1. 1 Modèle RC

Un commutateur RF idéal est un interrupteur laissant passer ou non le signal (Figure I-16). Il peut être modélisé comme un circuit RC en parallèle. Il est donc caractérisé par C_{ON} et R_{ON} à l'état ON. Dans un switch à transition résistive, C_{ON} peut en général être négligée devant R_{ON}.

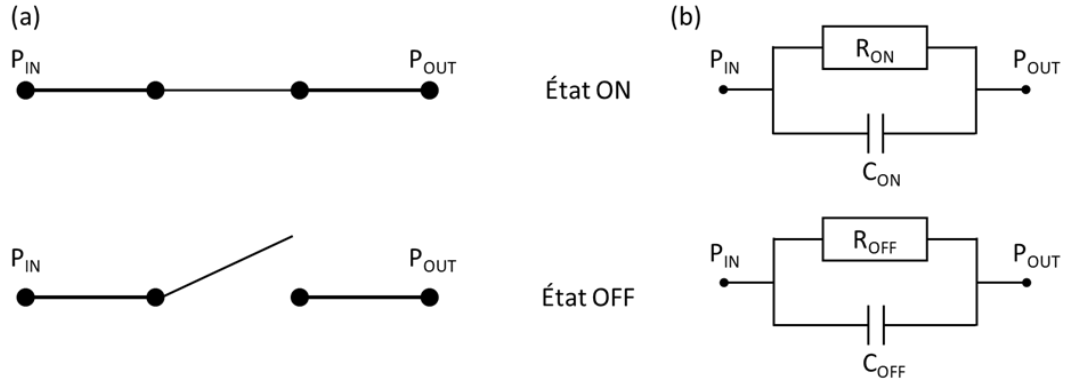


Figure I-16 : Fonctionnement idéal d'un commutateur RF. À gauche : schématisé comme un interruptaur fermé (état ON) ou ouvert (état OFF). À droite : schématisation électrique.

De la même façon, R_{OFF} et C_{OFF} caractérisent l'état OFF et sont plus ou moins prédominants selon la gamme de fréquences. En effet, les impédances de la résistance et du condensateur sont données respectivement par

$$Z_R = R \text{ et } Z_C = \frac{1}{jC\omega}$$

Avec R la valeur de la résistance en Ohms et C la capacité du condensateur en Farads, j le nombre complexe et ω la pulsation du signal.

Les dispositifs étant branchés en parallèle, l'impédance totale du circuit (Z_{tot}) est donnée par :

$$\frac{1}{Z_{tot}} = \frac{1}{R} + jC\omega = \frac{1}{R} + jC2\pi f$$

Avec f la fréquence du signal.

Pour évaluer la contribution de la résistance et de la capacité pour chaque état, l'impédance totale du circuit a été calculée pour différentes fréquences avec des valeurs fixes de résistance et de capacité (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Valeurs de résistance et de capacité fixées pour les calculs.

R_{ON} (Ω)	1.00E+00
C_{ON} (f)	1.00E-14
R_{OFF} (Ω)	1.00E+05
C_{OFF} (f)	1.00E-14

Ces valeurs ont été choisies car ce sont celles visées dans nos dispositifs [32]. Elles ont permis de calculer puis de tracer (Figure I-17) pour une large plage de fréquences les valeurs des modules d'impédance de la résistance, de la capacité et de celle du circuit.

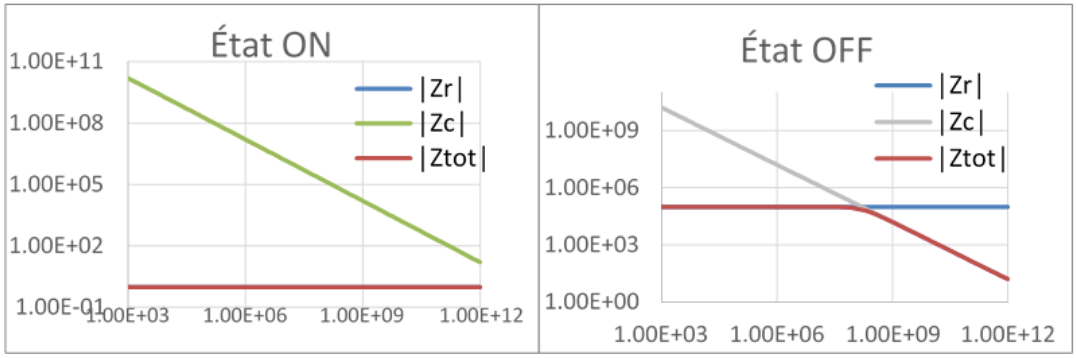


Figure I-17 : Module de l'impédance de la résistance (Z_R), de la capacité (Z_c) et totale du circuit (Z_{tot}) en fonction de la fréquence du signal à l'état ON (à gauche) et à l'état OFF (à droite).

Ces graphiques montrent que la contribution capacitive reste négligeable devant la contribution de la résistance à l'état ON quelle que soit la fréquence du signal. En revanche, à l'état OFF, résistance et capacité contribuent plus ou moins à l'impédance totale selon les fréquences : à « basses fréquences » c'est la contribution de la résistance qui est majoritaire alors qu'à plus hautes fréquences c'est la contribution de la capacité qui domine.

Par ailleurs, la capacité d'un dispositif est dépendante de ses dimensions. En effet, pour un simple condensateur plan, la capacité C est donnée par :

$$C = \frac{S\varepsilon}{e}$$

Avec S, e et ε respectivement la surface et l'épaisseur du dispositif et ε la permittivité électrique du matériau. Ainsi, pour diminuer la capacité d'un dispositif il faut minimiser sa surface et augmenter son épaisseur. Pour le MoS_2 ces paramètres dimensionnels sont également à pondérer avec la permittivité du matériau qui varie selon le nombre de monocouches considérées [39].

I. 2. 3. 1. 2 Paramètre S

La mesure des paramètres S est essentielle pour caractériser un dispositif RF puisque beaucoup de paramètres peuvent être extraits de ces mesures. Les paramètres S sont des grandeurs composées d'un module et d'une phase qui traduisent un rapport entre les ondes de puissance entrantes et sortantes dans un composant. Dans le cas des switches, seuls les modules de deux paramètres S seront exprimés sur une échelle logarithmique en décibels (dB) et définis de la façon suivante.

Le paramètre S_{21} traduit la proportion de signal transmis, il est également appelé coefficient de transmission lorsque la sortie est adaptée. C'est donc le ratio de la puissance appliquée en entrée du dispositif et de celle mesurée en sortie. Son module est idéalement proche de 1 donc 0 dB à l'état ON et proche de 0 soit - ∞ en dB à l'état OFF.

Le paramètre S_{11} est appelé coefficient de réflexion à l'entrée lorsque la sortie est adaptée et traduit la proportion de signal réfléchi. Son module est donc idéalement nul à l'état ON (- ∞ en dB) et de 1 à l'état OFF (0 dB).

I. 2. 3. 1. 3 Figure de mérite

La figure de mérite ou le facteur de mérite (FoM) est traditionnellement définie ainsi pour les dispositifs RF :

$$FoM = R_{ON}.C_{OFF}$$

Elle s'exprime en fs avec R en Ω et C en fF.

Ainsi, plus cette figure de mérite sera basse et plus les performances du dispositif seront élevées. Cette valeur ne suffit toutefois pas pour évaluer un dispositif. Premièrement parce que l'un des facteurs peut pondérer l'autre mais également parce que R_{OFF} n'est pas pris en compte dans ce calcul.

I. 2. 3. 1. 4 Fréquence de coupure

La fréquence de coupure est la fréquence théorique pour laquelle la puissance en sortie du dispositif est la même dans les deux états (ON et OFF). Dans le modèle du circuit RC, la fréquence de coupure F_C est donnée par la formule suivante.

$$F_C = \frac{1}{2\pi R_{ON} C_{OFF}}$$

Comme pour la figure de mérite, puisque seule la résistance à l'état ON et la capacité à l'état OFF sont considérées, cette valeur ne suffit pas à caractériser un dispositif.

I. 2. 3. 1. 5 Perte d'insertion

Les pertes d'insertion (ou IL pour Insertion Losses) permettent de caractériser l'état ON, elles sont obtenues via la mesure du paramètre S_{21} à l'état ON (Figure I-18).

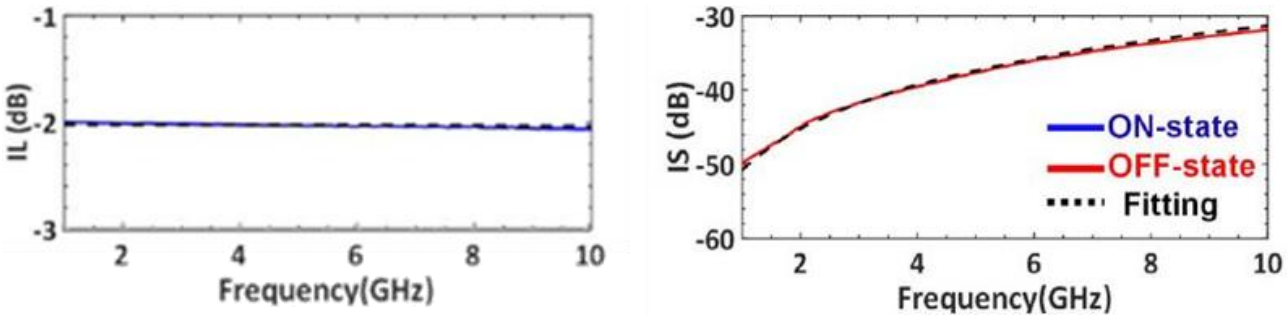


Figure I-18 : Mesures du paramètre S_{21} d'un commutateur RF. à gauche à l'état ON ; à droite à l'état OFF [32].

Le ratio $\frac{P_{sortie}}{P_{entrée}}$ est converti en décibels avec la formule suivante.

$$X_{dB} = 10\, log_{10}(\frac{P_{sortie}}{P_{entrée}})$$

Idéalement, lorsque tout le signal est transmis le ratio est de 1 soit 0 en dB. En réalité, le signal de sortie est toujours plus faible qu'en entrée donc le ratio est légèrement inférieur à 1 (donc négatif en dB). Pour maximiser les performances du dispositif, ce chiffre doit donc être le plus petit possible en valeur absolue.

I. 2. 3. 1. 6 Isolation

L'isolation d'un dispositif caractérise l'état OFF et est mesurée exactement de la même façon que les pertes d'insertion mais cette fois-ci quand le dispositif est dans l'état OFF (Figure I-18).

Le ratio doit donc idéalement être nul (soit - ∞ en dB) afin qu'aucun signal ne soit transmis, mais en réalité, une puissance est toujours mesurée. Les meilleurs dispositifs sont donc ceux qui ont une isolation la plus haute possible (en valeur absolue).

I. 2. 3. 1. 7 Temps de commutation

C'est le temps nécessaire au dispositif pour passer d'un état à l'autre. Plus il est court et plus le dispositif peut être utilisé dans des applications variées.

I. 2. 3. 1. 8 Tenue en puissance

Cette grandeur est mesurée en injectant une puissance croissante dans le dispositif à l'état ON et à l'état OFF. Au-delà d'une certaine puissance, le dispositif n'est plus opérationnel. Cette grandeur peut être différente selon l'état dans lequel le dispositif se trouve.

I. 2. 3. 1. 9 Consommation énergétique

Idéalement un commutateur RF doit avoir une consommation énergétique la plus basse possible. Les dispositifs non volatiles consomment de l'énergie uniquement au moment de la commutation. Cette grandeur correspond donc à la puissance de la commutation (courant × tension) multipliée par la durée de la commutation.

Pour les dispositifs volatiles, une énergie doit être appliquée en continu pour maintenir l'état ON ou OFF. Cette valeur est appelée consommation statique. Comme elle s'exprime dans le temps, elle est exprimée en tant que puissance, en Watt.

Beaucoup de paramètres caractérisent donc un commutateur RF. Selon l'application visée, certains paramètres seront prioritaires.

I. 2. 3. 2 Technologies actuelles

Les principales technologies de commutateurs RF intégrés sont les diodes PIN (Positive Intrinsic Negative diode), les microsystèmes électromécaniques (MEMS) et les transistors à effet de champ ou FET (Field-Effect transistor). Leurs performances sont présentées en Figure I-19.

Les MEMS ont les plus hautes fréquences de coupure (de l'ordre de la dizaine de THz) et ont une consommation statique quasiment nulle lorsque l'actionnement est électrostatique. En revanche, leur énergie de commutation est plus importante. Les diodes et les transistors ont des performances très similaires mais avec une consommation énergétique plus faible pour le transistor. Ces deux technologies présentent l'avantage d'une commutation rapide par rapport aux MEMS.

Parameter	**RF MEMS**	**PIN**	**FET**
Voltage	20–80 V	1–5 V	1–5 V
Switching Energy	50 pJ–10 μJ	50 fJ–10 nJ	50 fJ–10 pJ
Static Power Consumption	$\sim$0 mW[1]	5–100 mW	0.05–0.1 mW
Switching time	1–300 μs	1–100 ns	1–100 ns
FOM	20–50 THz	1–4 THz	0.5–2 THz
Power handling	$<$ 0.5 W	$<$ 10 W	$<$ 10 W
Area (μm^2)	10^2–10^4	50–10^3	10–10^3
Maturity	****	*****	*****
# of Terminals	3	2	4

[1] Includes voltage upconverter and driving circuitry to maintain the state.

Figure I-19 : Comparaison des performances de commutateurs RF basés sur différentes technologies: microsystèmes électromécaniques (MEMS), diodes (PIN) et transistors (FET) [32].

Dans la suite de cette partie, les performances des commutateurs RF à base de matériaux 2D seront présentées et comparées à ces technologies de « référence ».

I. 2. 3. 3 Performances de commutateurs RF à base de matériaux 2D

Plusieurs articles reportent la fabrication et l'étude de commutateurs RF à base de matériaux 2D. Les performances rapportées dans trois articles différents seront présentées ici [40], [41], [42].

Dans ces trois études, les dispositifs sont conçus de manière similaire. Une monocouche de MoS_2 crû par CVD est positionnée entre deux électrodes d'or avec [41], [42] ou sans [40] couche d'accroche de chrome. L'empilement vertical ainsi constitué est schématisé en Figure I-20.

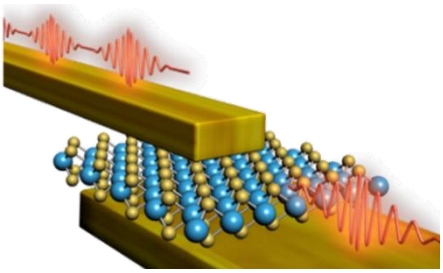


Figure I-20 : Schéma des commutateurs RF à base de MoS_2 [42].

La taille de la zone de recouvrement ou zone active du dispositif varie selon les publications considérées. En 2018, Kim et al ont d'ailleurs comparé les performances de commutateurs avec différentes surfaces ce qui a permis de démontrer qu'une diminution de la taille du circuit permet d'améliorer sa fréquence de coupure comme expliqué ci-avant [41]. Les performances de ces dispositifs sont reportées dans le Tableau I-2. Elles sont similaires pour les trois études comparées.

En comparaison avec les technologies de commutateurs RF actuellement majoritaires, les commutateurs à base de MoS_2 démontrent d'excellentes performances alliant de nombreux avantages. En effet, les dispositifs démontrent des hautes fréquences de coupure et une consommation très faible et uniquement pendant la commutation. La surface réduite des dispositifs est également un point fort comme son temps de commutation très faible. On notera cependant que ces dispositifs auront une tenue en puissance limitée et que les performances globales du dispositif devront prendre en compte l'impact du circuit de polarisation.

Tableau I-2 : Performances de commutateurs RF à base de matériaux 2D.

Publication liée	Ge et al. [40]	Kim et al.[41]	Kim et al.[42]
R_{ON}	2.69 Ω	4.2 Ω	8 Ω
C_{OFF}	0.84 fF	6.5 fF	0.9 fF
Volatile	Non	Non	Non
Tension de commutation	~ 0.5 – 1.5 V	~ 1 V	0.5- 1.5 V
Figure de mérite	2 fs	27 fs	7 fs
Fréquence de coupure	70 THz	5.8 THz	22 THz
Temps de commutation	< 15 ns	/	0.5 ns
Dimensions (zone active)	0.15 x 0.15 µm2	0.5 x 0.5 µm2	0.2 x 0.2 µm2

Les matériaux 2D représentent donc un intérêt majeur pour l'amélioration des commutateurs RF en termes de consommation d'énergie et de miniaturisation. Leurs hautes fréquences de coupure pourraient également permettre de développer des systèmes de communication dans de nouvelles gammes de fréquences.

I. 2. 4 Mécanisme de commutation

Le développement de commutateurs RF à base de MoS_2 est encore peu mature. Le mécanisme à l'origine de la commutation dans un matériau 2D et dans le MoS_2 en particulier n'est actuellement pas formellement identifié. Trois hypothèses différentes, proposées dans la bibliographie vont être brièvement présentées ci-après.

I. 2. 4. 1 Commutation via le mouvement d'ions oxygène

Wang et. al [43] observent une commutation dans des dispositifs où un MoS_2 exfolié mécaniquement puis partiellement oxydé est pris en sandwich entre deux électrodes de graphène (Figure I-21).

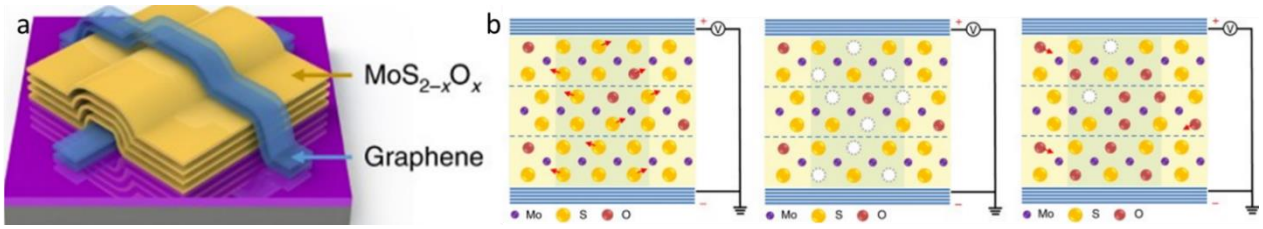


Figure I-21 : a : Schéma des dispositifs étudiés , b : schéma du mécanisme de commutation [43].

Ils expliquent la conduction par un alignement de lacunes de soufre dans le MoS_2 qui permettent le transport de charges et la commutation par la migration d'ions oxygène qui remplissent ou laissent libres ces lacunes.

Selon cet article, les dispositifs mémoire avec matériaux 2D seraient donc des OxRAM.

I. 2. 4. 2 Commutation via le mouvement de lacunes de soufre

Tang et al. [44] observent eux aussi une commutation dans des nano feuillets de MoS_2 situés entre une électrode de platine en-dessous et une électrode de titane au-dessus (Figure I-22). Selon eux, la conduction est également due à l'alignement de lacunes de soufre mais uniquement sur les bords des nano feuillets formant des filaments non rectilignes. Quand une tension est appliquée, les lacunes de soufres diffusent dans le matériau jusqu'à former un filament. Quand une tension opposée est appliquée, les lacunes de soufre sont extraites jusqu'à la rupture du filament.

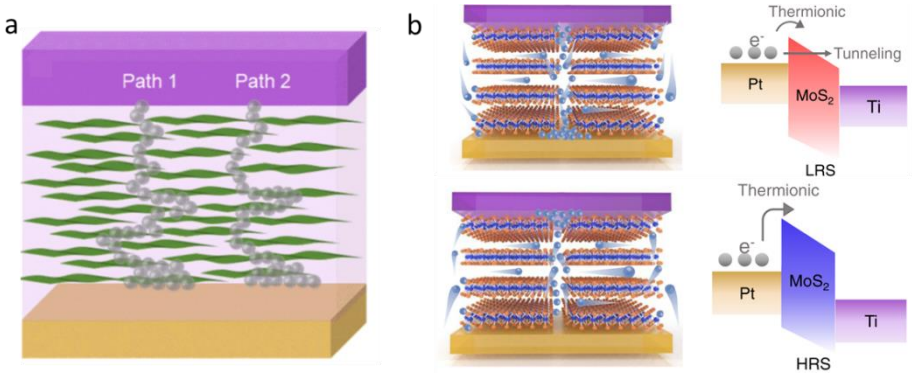


Figure I-22 : a : Schéma de filaments conducteurs de lacunes de soufre formés dans les dispositifs, b : schéma du mécanisme de commutation.

I. 2. 4. 3 Commutation via la migration d'ions métalliques

Enfin, Ge et al. [45], [46] observent une commutation sur un empilement constitué d'une électrode inférieure de CrAu, du MoS_2 crû par CVD et d'une seconde électrode de CrAu. Pour les auteurs, la commutation est due à la diffusion d'atomes métalliques des électrodes dans le film 2D, préférentiellement au niveau des lacunes de soufre.

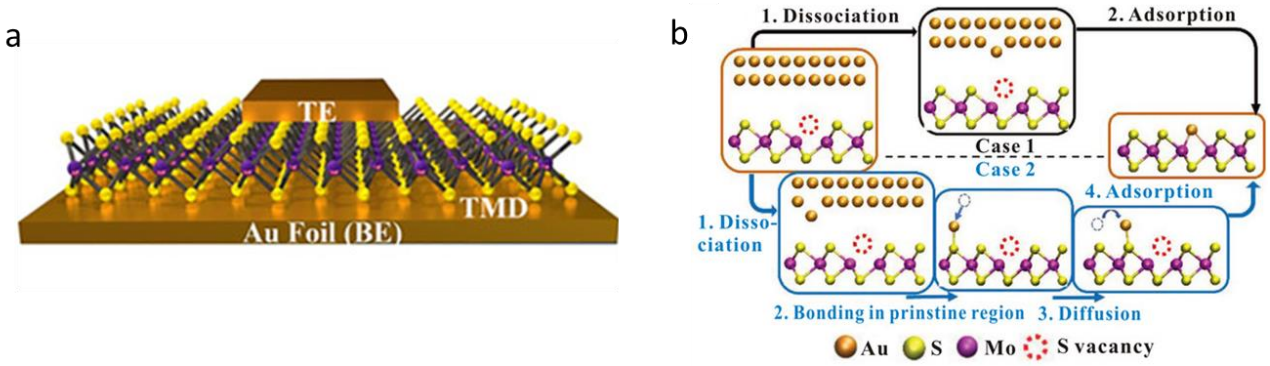


Figure I-23 : a : schéma des dispositifs étudiés, b :schéma du mécanisme de commutation [47].

Ces deux dernières hypothèses classent le dispositif dans la catégorie des mémoire à pont conducteur.

Actuellement, aucun de ces mécanismes n'est formellement confirmé. Les porteurs de charge n'étant pas identifiés, la classification des mémoires à base de matériaux 2D parmi les technologies présentées précédemment n'est pas non plus tranchée. Par ailleurs, les hypothèses présentées ne sont pas incompatibles et les différents mécanismes peuvent coexister dans un même dispositif.

I.3 Intégration des matériaux 2D dans des dispositifs

Les propriétés exceptionnelles des matériaux 2D exposées précédemment permettent d'envisager de nombreuses perspectives d'amélioration de dispositifs. De très hautes performances ont en particulier été démontrées sur des commutateurs RF.

Néanmoins, la croissance de ces matériaux en grande surface et de bonne qualité n'est pas encore maîtrisée directement sur circuit. Le transfert du matériau 2D depuis son substrat de croissance vers le substrat cible est alors nécessaire. Plusieurs méthodes ont été développées ces dernières années qui mettent en place cette étape [48]. Aucune n'est parfaite et un compromis doit généralement être fait entre la surface transférée et la qualité du matériau après transfert.

Ensuite, pour permettre la fabrication d'un dispositif, le matériau 2D doit subir d'autres étapes classiques d'intégration (lithographie, gravure, dépôt, nettoyage, etc.) pour être mis en forme et contacté électriquement. Du fait des particularités physiques des matériaux 2D, le MoS_2 est très vulnérable à ces étapes qui nécessitent souvent des optimisations.

I. 3. 1 Transfert

I. 3. 1. 1 Méthodes utilisées

De nombreuses méthodes ont été développées pour séparer le matériau 2D de son substrat de croissance puis pour le reporter [48], [49], [50], [51]. Dans cette partie, seules trois méthodes seront évoquées, les autres ont été exclues pour leur faible compatibilité en grande surface.

I. 3. 1. 1. 1 Méthode « Stamp »

Comme pour de nombreuses méthodes de transfert, un polymère est utilisé comme couche support, généralement du Polydiméthylsiloxane (PDMS) [52]. Ce polymère a l'avantage d'avoir des forces d'adhésion faibles, il est positionné sur le matériau 2D puis le substrat de croissance est dissout par gravure chimique. Il peut ensuite être facilement reporté sur le substrat voulu.

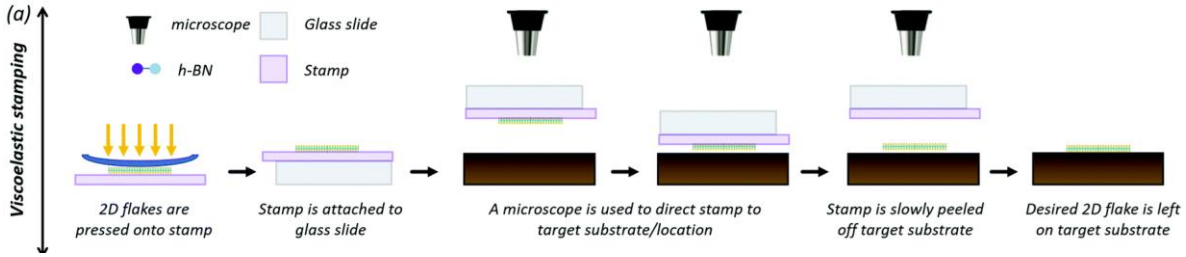


Figure I-24 : Schéma des étapes du transfert « stamp » [51].

I. 3. 1. 1. 2 Transfert par spalling

Cette méthode repose sur le phénomène de spalling c'est-à-dire la délamination spontanée d'une fine couche contrainte. Cet effet a été utilisé pour transférer des matériaux 2D comme montré en Figure I-25 [53], [54], [55].

Une fine couche métallique est déposée sur le matériau 2D dans des conditions favorisant l'apparition d'une contrainte. Une poignée mécanique (un scotch thermique par exemple) est alors utilisée pour séparer le film métallique et le matériau 2D du substrat de croissance.

Cet empilement est ensuite positionné sur le substrat cible. La poignée mécanique est alors retirée (par simple montée en température pour le scotch thermique) puis le métal est dissout chimiquement.

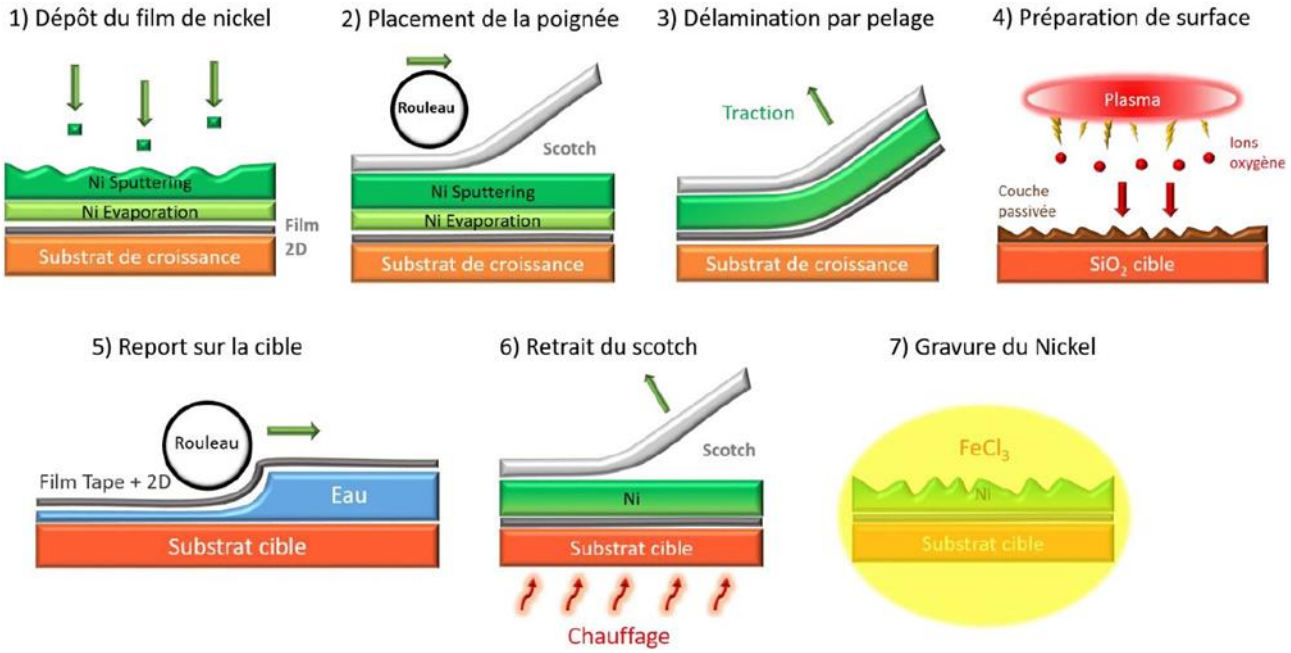


Figure I-25 : Schéma du transfert par spalling [53].

I. 3. 1. 1. 3 Transfert humide

Le transfert humide ou « Wet », est actuellement la méthode la plus utilisée, elle est schématisée en Figure I-26.

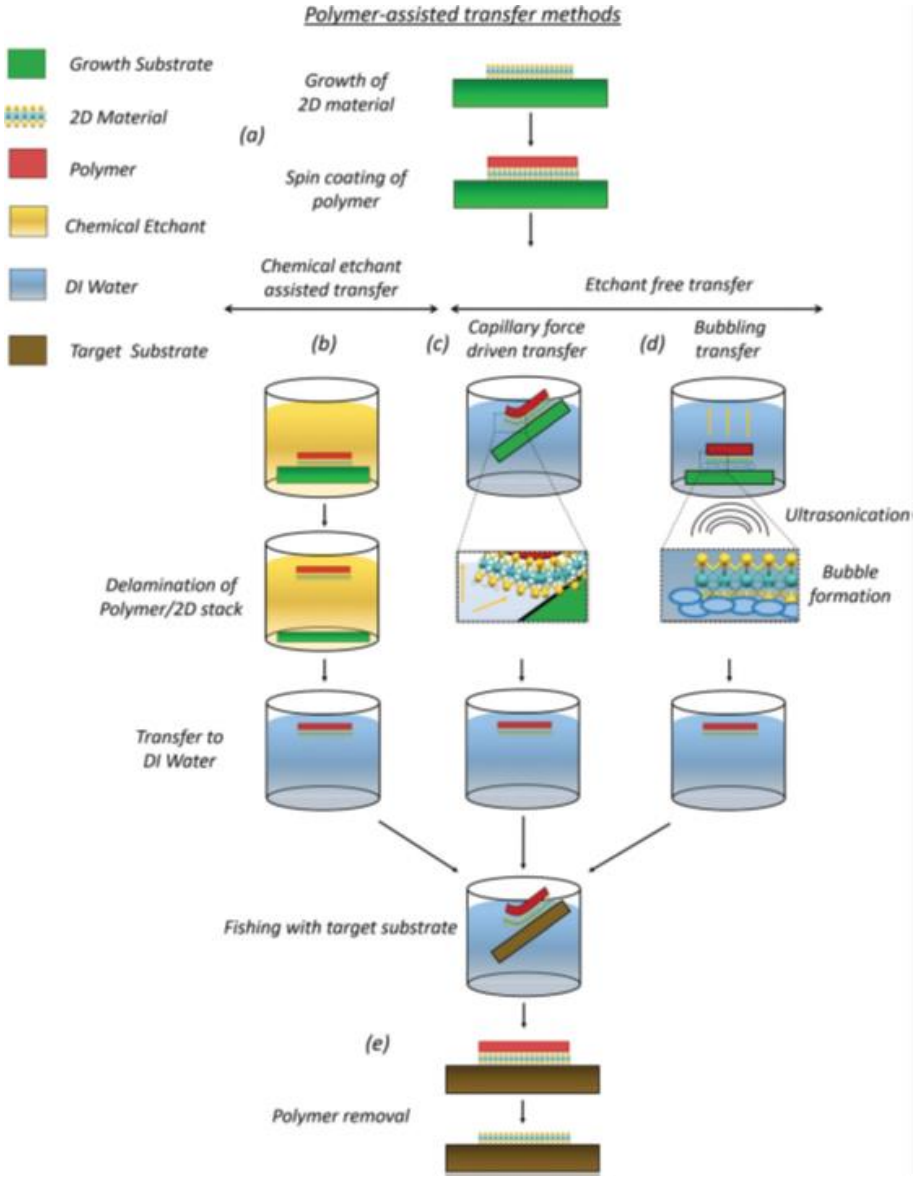


Figure I-26 : Schéma de différentes méthodes de transfert humide [51].

Comme dans la majorité des méthodes de transfert, une couche support est utilisée. Cette couche est appelée « poignée ». Très souvent cette couche support est un polymère [48], [49], [51], [52]. Ces matériaux sont choisis car ils sont très souples et permettent une bonne conformation avec le substrat cible tout en garantissant une bonne résistance mécanique qui protège le film des forces extérieures (les tensions de surface des liquides notamment). Le plus souvent, c'est un polymère liquide qui est étalé par enduction centrifuge (ou spin-coating) sur le matériau 2D. Ce dernier est ensuite séparé de son substrat cible. À l'issue de cette étape, il flotte généralement à la surface d'un liquide avec sa couche support. Il sera ensuite repêché avec le substrat cible ce qui permettra de le positionner dessus. La couche support sera ensuite retirée par dissolution.

Le transfert sera donc dit humide en raison de l'intervention de liquide pendant la phase de séparation du substrat de croissance.

Cette méthode présente de nombreux avantages. Elle est relativement simple à mettre en œuvre puisqu'elle nécessite l'utilisation de matériels et d'équipements basiques ou peu couteux. Elle est également rapide à effectuer.

En revanche, cette méthode est peu compatible à l'échelle industrielle ou sur des grandes surfaces. En effet, les étapes de séparation du film avec le substrat de croissance puis de repêchage sont peu reproductibles et difficiles à mettre en œuvre sur des grandes surfaces (plaque 200 mm) sans générer des défauts importants dans le matériau (plis, déchirures). Par ailleurs, l'utilisation de polymère génère souvent une contamination non négligeable du matériau 2D.

Cette méthode a néanmoins été privilégiée dans le cadre de cette thèse pour sa facilité de mise en œuvre.

I. 3. 1. 2 Défauts induits par le procédé de transfert humide

Parmi les méthodes exposées précédemment, le transfert « wet » a été choisi parce qu'il est le meilleur compromis. Comme indiqué précédemment, ce n'est pas une étape sans conséquence, elle peut générer des défauts dans le matériau 2D.

Des défauts mécaniques peuvent être observés après un transfert par voie humide. Les principaux défauts observés sont des déchirures, des trous ou des plis (Figure I-27).

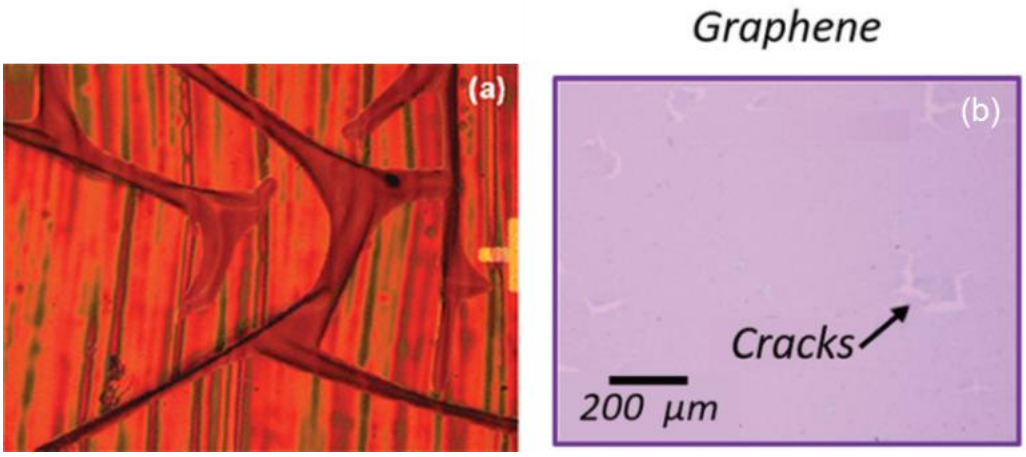


Figure I-27 : Observation de plis [56](a) et de déchirures (cracks) (b) sur un film de graphène transféré [51]

La couche support polymère étant néanmoins souple, elle évite de soumettre le polymère à une contrainte trop importante et donc de générer trop de défauts. Les trous, plis et déchirures évoqués précédemment bien que problématiques restent généralement ponctuels et localisés.

L'utilisation de polymère engendre quant à elle l'introduction de contamination chimique à la surface du matériau [57]. Malgré l'ajout et le développement d'étapes de nettoyage, des résidus sont systématiquement observés et adhèrent particulièrement au MoS_2. Tilman et al ont même montré une contamination importante en PDMS sur des feuillets de MoS_2 simplement stockés dans des boîtes en plastique [58]. Le polymère adhère particulièrement bien au MoS_2 par rapport au substrat de SiO_2 (Figure I-28).

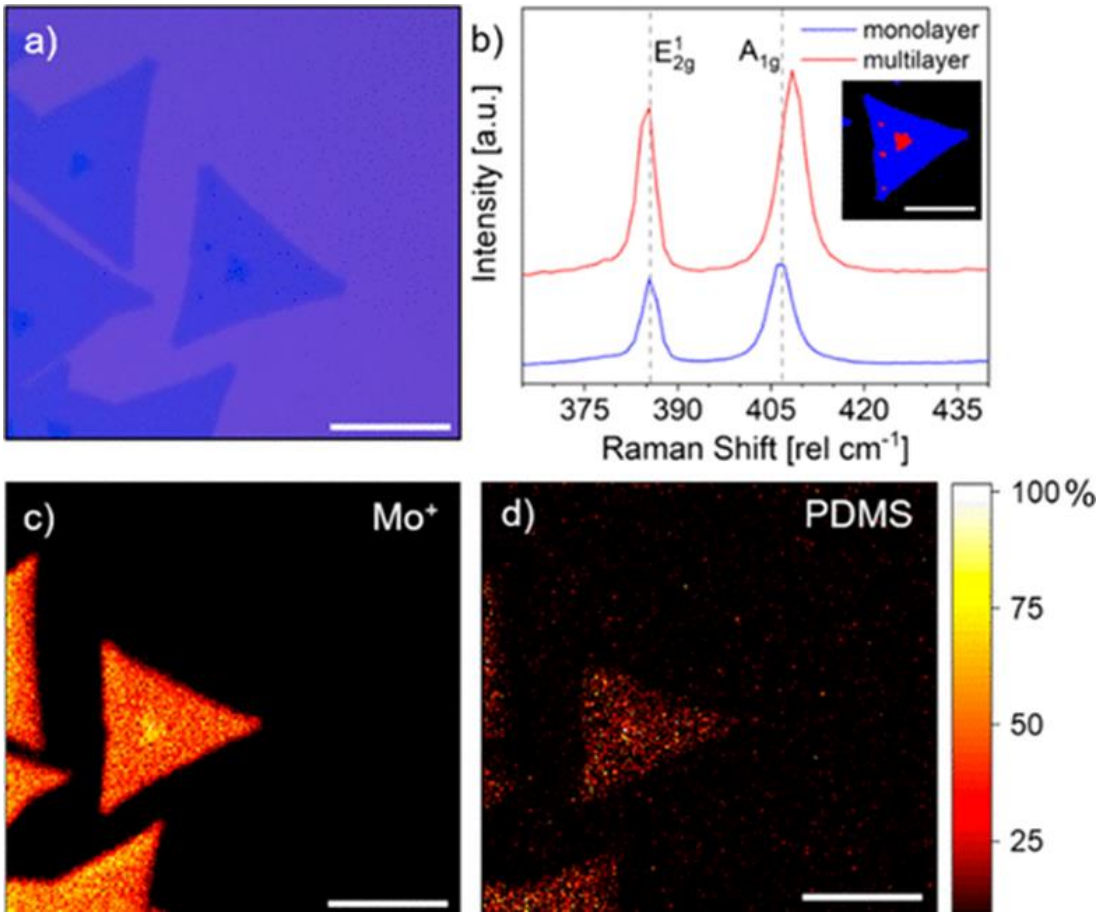


Figure I-28 : Caractérisation de MoS_2 crû par CVD et stocké dans des boîtes en plastique. (a) Image optique du MoS_2 sur SiO_2/Si. (b) Spectre Raman d'un domaine de MoS_2. Encadré : Carte d'intensité Raman. (c) Carte élémentaire TOF-SIMS des isotopes de Mo+ mettant en évidence le MoS_2. (d) Carte élémentaire TOF-SIMS de la contamination PDMS résumé à m/z 43, 73, 147 et 207. La barre d'échelle est de 10 µm pour toutes les images [58].

Le transfert par voie humide est donc un des meilleurs compromis pour transférer du MoS_2 depuis et vers des grandes surfaces. Néanmoins, ce procédé génère localement des trous, plis ou déchirures du film 2D et induit systématiquement une contamination par le polymère.

I. 3. 2 Gestion des interfaces

Les matériaux 2D n'ont donc pas de liaisons pendantes contrairement aux matériaux massifs et forment des interfaces de type Van der Waals. Ce caractère est ce qui fait l'intérêt des matériaux 2D, il permet de s'affranchir des effets de surface qui limitent la miniaturisation des transistors en Silicium par exemple. Cette propriété est aussi ce qui complique considérablement l'intégration des matériaux 2D. En effet, toute modification des interfaces induit inévitablement une modification de la structure de bandes d'un matériau 2D donc de ses propriétés électroniques. Le MoS_2 est donc particulièrement vulnérable au procédé d'intégration.

Comme évoqué précédemment, toute exposition à un polymère induit une contamination superficielle donc une modification des propriétés électroniques. Liu et al montrent que le MoS_2 encapsulé dans du PMMA a un dopage de type p contre un dopage de type n lorsqu'il est sur un substrat de SiO_2 (Figure I-29). En plus de l'étape de transfert, les étapes de lithographie sont donc critiques à ce titre.

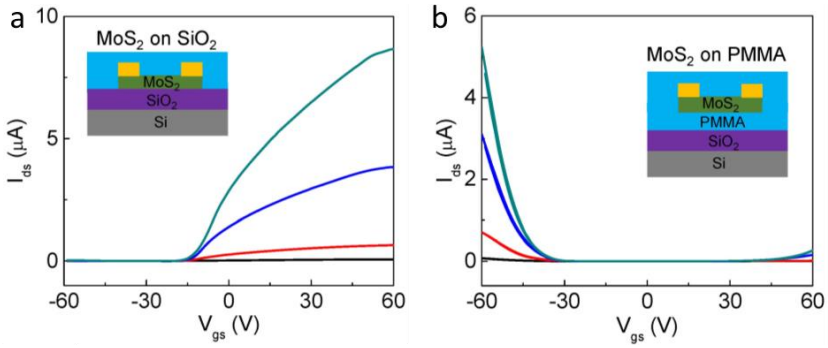


Figure I-29 : a : courbe de transfert I_{ds}-V_{gs} d'un transistor à canal de MoS_2 sous différentes tensions de polarisation de 10 mV (noir), 100 mV (rouge), 500 mV (bleu) et 1 V (vert), sur un substrat de SiO_2 démontrant un comportement de type n (a), démontrant un comportement de type p (b) [59].

Par ailleurs, les interfaces étant de type Van der Waals, l'adhésion des matériaux 2D est faible au sein des dispositifs. Une fois reporté, le matériau 2D doit donc être manipulé avec précaution car l'eau et les solutions ioniques utilisées pendant les procédés de transfert peuvent décoller le MoS_2 de son substrat [51], [60]. L'exposition à ces liquides doit donc être évitée pendant l'intégration. Les procédés d'intégration classiques de la microélectronique ne peuvent donc pas être appliqués tels quels à un matériau 2D. Des développements doivent être effectués pour préserver les propriétés du matériau.

Ainsi, Dorow et al. [61] reportent la nécessité d'adapter un procédé de dépôt d'Al_2O_3 par ALD sur un film de MoS_2. Pour un procédé standard, la faible réactivité de la surface du MoS_2 entraine une nucléation de l'alumine uniquement au niveau des joints de grain. Le procédé a donc dû être spécifiquement optimisé pour améliorer la couverture en alumine. Par ailleurs, ils observent une délamination du MoS_2 dans leur dispositif, ce qui démontre la nécessité d'adapter à nouveau le procédé d'intégration global.

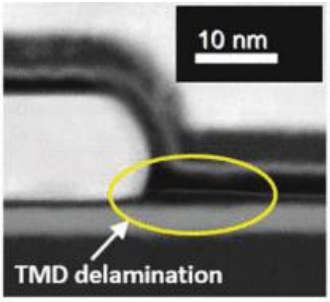


Figure I-30 : Délamination de TMD dans un dispositif [61]

I. 3. 3 Prise de contacts électriques

Pour garantir le bon fonctionnement et les performances d'un dispositif, un bon contact électrique doit être réalisé ce qui est conditionné par plusieurs facteurs.

Des interfaces de bonne qualité doivent en effet être obtenues pour garantir une bonne injection de charges. Liu et al montrent qu'une interface van der Waals permet d'obtenir un meilleur contact électrique [59]. Ils montrent également que ce type d'interface est difficile à obtenir pour une électrode placée au-dessus du MoS_2. La Figure I-31 illustre un endommagement du matériau à la suite du dépôt d'une électrode supérieure par évaporation métallique.

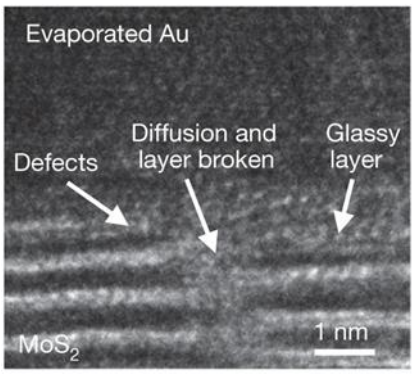


Figure I-31 : MoS_2 endommagé par l'évaporation d'une couche d'or au-dessus. [59]

Plusieurs publications [20], [59], [62], [63] démontrent également que la résistance de contact est dépendante du métal utilisé (Figure I-32). En particulier, Chee et al. montrent que l'insertion de graphène entre le MoS_2 et une électrode métallique permet d'améliorer le contact électrique.

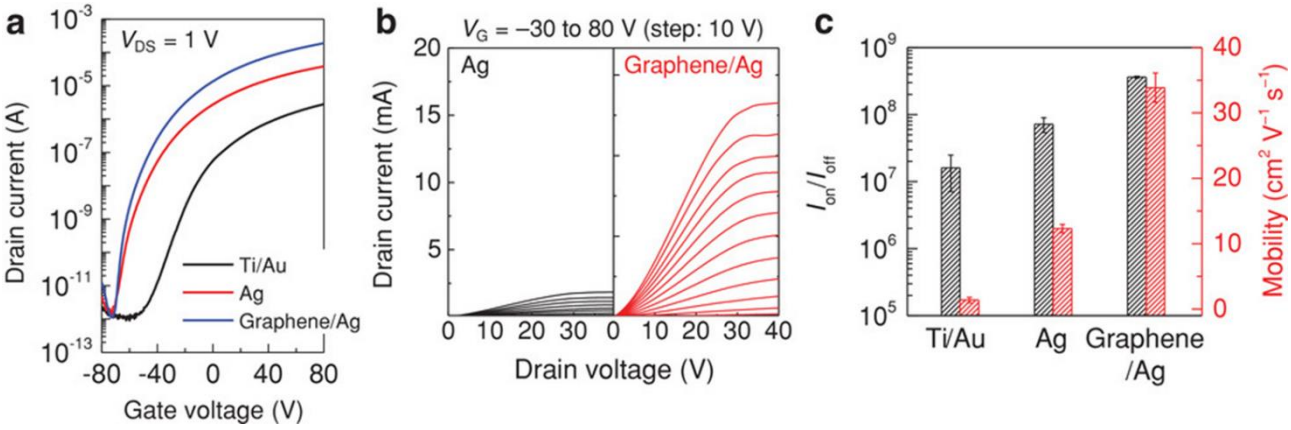


Figure I-32 : a : Caractéristiques de transfert de transistors à base de MoS_2 avec des contacts de Ti/Au, Ag et de graphène/Ag. b: Caractéristiques de sortie de transistors à base de MoS_2 avec des contacts d'Ag et de graphène/Ag. c) Rapports de courants ON/OFF et mobilités d'effet de champ de transistors à base de MoS_2 avec des contacts de Ti/Au, Ag et graphène/Ag [64].

Conclusion

Les matériaux 2D sont des feuillets bidimensionnels, ce qui leur confère des propriétés exceptionnelles et prometteuses pour optimiser de nombreux dispositifs.

Le MoS_2 en particulier, permet l'obtention de commutateurs RF à hautes performances avec de très hautes fréquences de coupure et une consommation énergétique basse.

Le développement de ce type de dispositifs est associé à celui de dispositifs de type mémoires puisqu'ils reposent sur le même phénomène de commutation. L'endurance en fonction du ratio maximal de courant de ce type de dispositifs basés sur des matériaux 2D est tracée pour plusieurs articles Figure I-33. Ce graphique met en évidence que ces deux performances ne peuvent pas être maximisées simultanément sur un même dispositif.

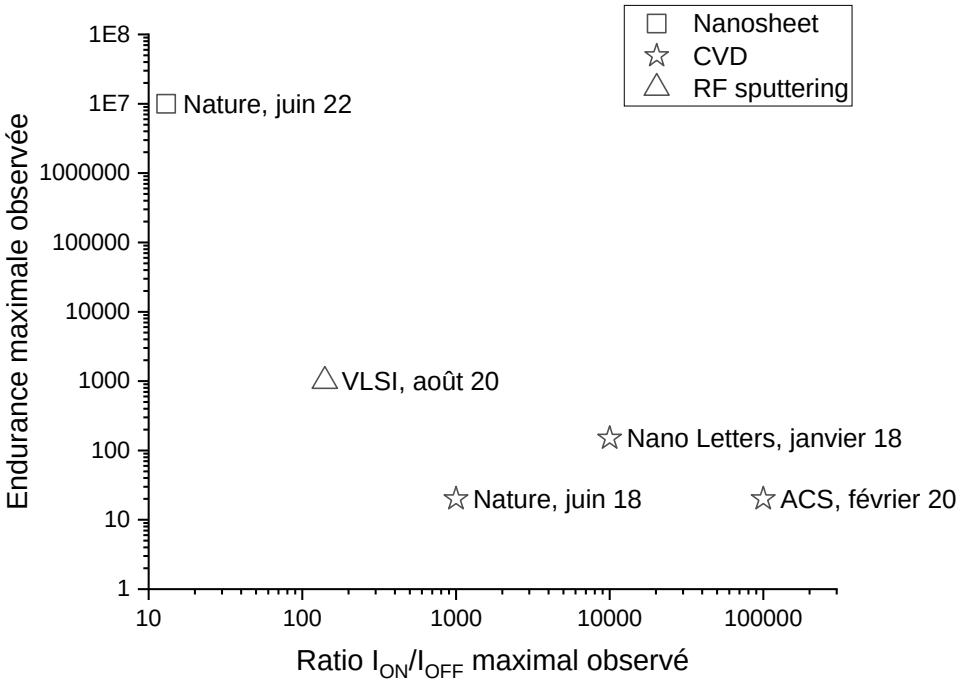


Figure I-33 : Endurance maximale observée pour des commutateurs à base de MoS_2 en fonction de leur ratio de courant maximal. Références par ordre croissant de ratio : [37], [41], [44], [46], [65].

Malgré de hautes performances démontrées dans quelques articles, l'intégration de matériaux 2D dans des dispositifs reste un réel défi et se heurte à quatre problématiques principales schématisées en Figure I-34.

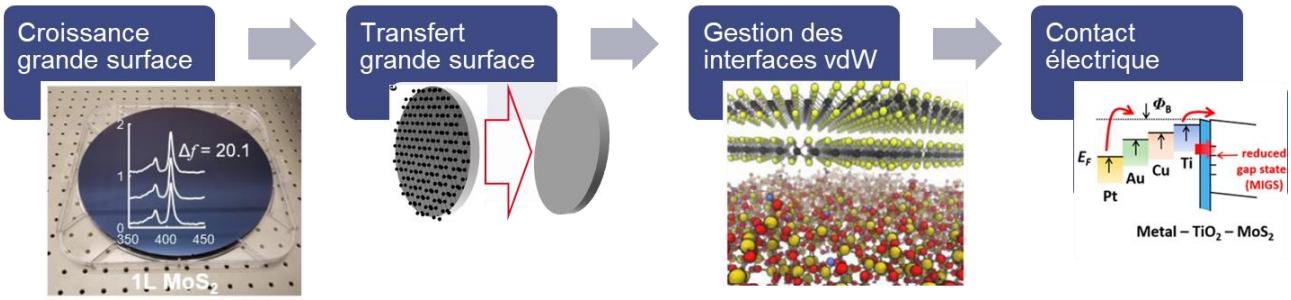


Figure I-34 : Schéma et illustration des problématiques liées à l'intégration de matériaux 2D, vdW pour Van der Waals [20], [55].

La croissance de MoS_2 en particulier et de matériaux 2D en général est encore limitée en termes de surface, de qualité et de substrats utilisés. L'étape de transfert est alors nécessaire et induit des défauts dans le matériau. Pour cette étape comme pour toutes les étapes d'intégration suivantes, la gestion des interfaces est un défi majeur pour conserver les propriétés particulières du matériau. Enfin, pour maximiser les performances d'un dispositif, le contact électrique avec le matériau 2D doit être optimal pour garantir l'injection de charges électriques.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de détailler les méthodes et techniques utilisées au cours des travaux de thèse. Dans un premier temps, les techniques de caractérisations physico-chimiques et électriques seront présentées. Les différentes méthodes de croissance du MoS_2 seront ensuite détaillées. Enfin, les étapes d'intégration des dispositifs seront explicitées.

II.1 Caractérisations physico-chimiques

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées afin de déterminer les propriétés physiques, chimiques et électriques du MoS_2 après sa croissance puis pendant et après intégration. Ces méthodes sont brièvement présentées dans la suite de ce chapitre.

II. 1. 1 Spectroscopie Raman

II. 1. 1. 1 Diffusion Raman

Lorsqu'un faisceau monochromatique de fréquence ν rencontre un matériau, différentes interactions peuvent se produire : transmission, réflexion, absorption et diffusion. En spectroscopie Raman, c'est le phénomène de diffusion qui est exploité. Les atomes ou les molécules de l'échantillon étudié sont excités par un faisceau lumineux. Pour retrouver un niveau stable, un photon de fréquence ν_d est émis.

Selon la valeur de ν_d, trois types de désexcitation sont différenciés, ils sont schématisés en Figure II-1

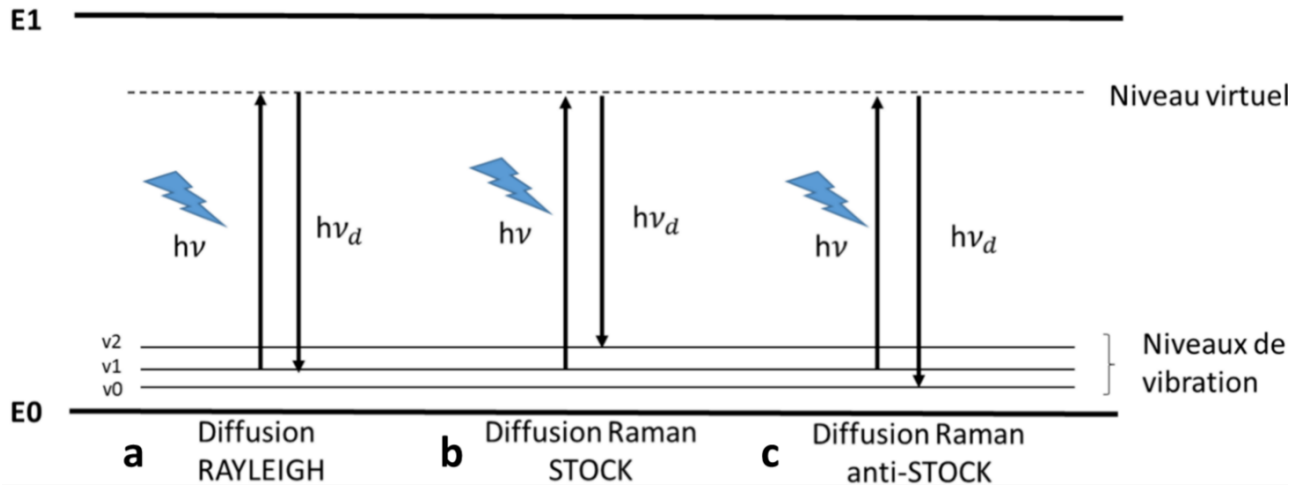


Figure II-1 : Schéma des trois types de désexcitation de l'énergie photonique, issu de la référence [27].

Lorsque $\nu_d = \nu$ (Figure II-1-a), la molécule ou l'atome retourne à son état initial en émettant un photon d'énergie $h\nu_d = h\nu$. C'est une diffusion sans changement d'énergie qui est appelée la diffusion Rayleigh.

Lorsque $\nu_d < \nu$ (Figure II-1-b), la molécule ou l'atome retourne à un niveau supérieur au niveau initial en émettant un photon d'énergie $h\nu_d < h\nu$. Cette diffusion est appelée diffusion Raman Stokes.

Lorsque $\nu_d > \nu$ (Figure II-1-c), la molécule ou l'atome retourne à un niveau inférieur au niveau initial en émettant un photon d'énergie $h\nu_d > h\nu$. Cette diffusion est appelée diffusion Raman anti-Stokes.

La différence de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé ($\nu_{vib} = \nu_d - \nu$), dépend uniquement du matériau étudié, pas de l'énergie du photon incident. C'est cette grandeur qui est mesurée en spectroscopie Raman. Ce décalage de fréquence est converti en décalage Raman, le nombre de photons détectés est ensuite comptabilisé pour chaque valeur de décalage. Le résultat d'une mesure Raman est un spectre qui donne en abscisses le décalage Raman et en ordonnées le nombre de « coups », proportionnel au nombre de photons collectés.

La longueur d'onde est liée à la fréquence par la relation $\lambda = \frac{c}{\nu}$ avec c la célérité de la lumière dans le vide ($c \sim 3.10^8$ m.s^{-1}). La formule qui permet de convertir le décalage en longueur d'onde (en nm) en décalage Raman (en cm^{-1}) est la suivante :

$$\Delta\omega = \frac{c}{\lambda_0} - \frac{c}{\lambda_1}$$

Avec λ_0 la longueur d'onde du faisceau monochromatique envoyé sur la matière et λ_1 celle du faisceau diffusé.

Les spectres Raman présentés dans la suite de ce document ont été obtenus en utilisant un spectromètre Raman Renishaw inVia Reflex avec faisceau laser de longueur d'onde de 532 nm dans un intervalle de 100 à 1000 cm^{-1}. Un schéma de principe de cet équipement est donné en Figure II-2.

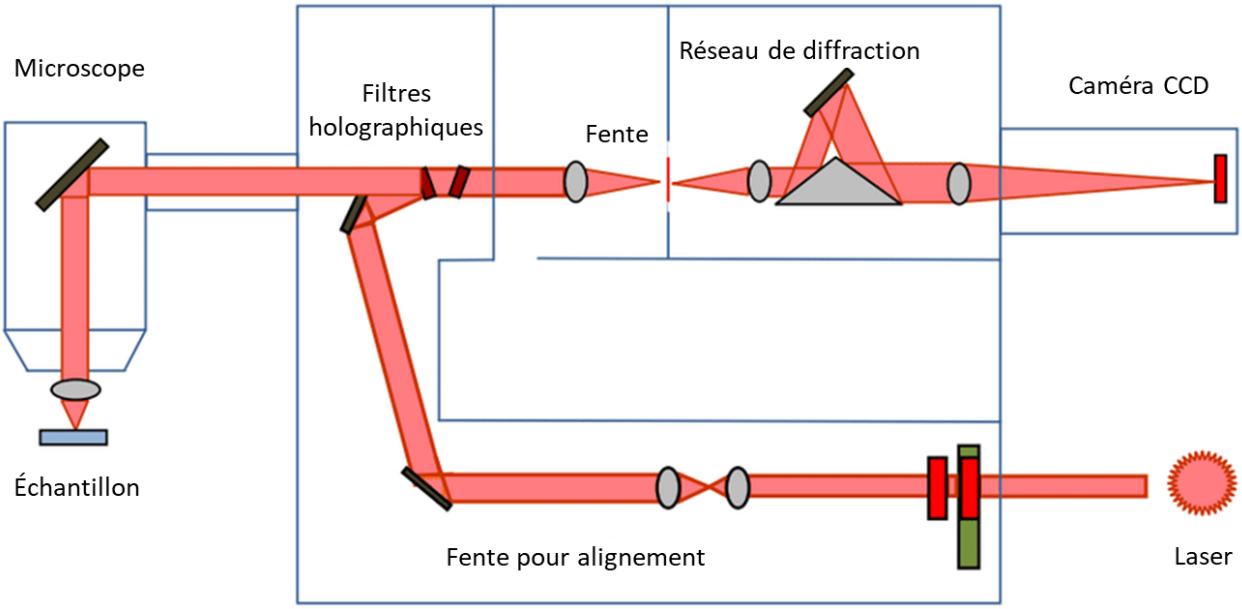


Figure II-2 : Schéma de principe de fonctionnement de l'équipement Raman utilisé.

II. 1. 1. 2 Spectre Raman du MoS_2

La grande majorité des spectres Raman présentés dans ce document ont été acquis sur des films de MoS_2 déposés ou transférés sur un substrat de SiO_2/Si. On retrouve différents modes sur ces spectres, associés au film 2D ou au substrat en Figure II-3 [66].

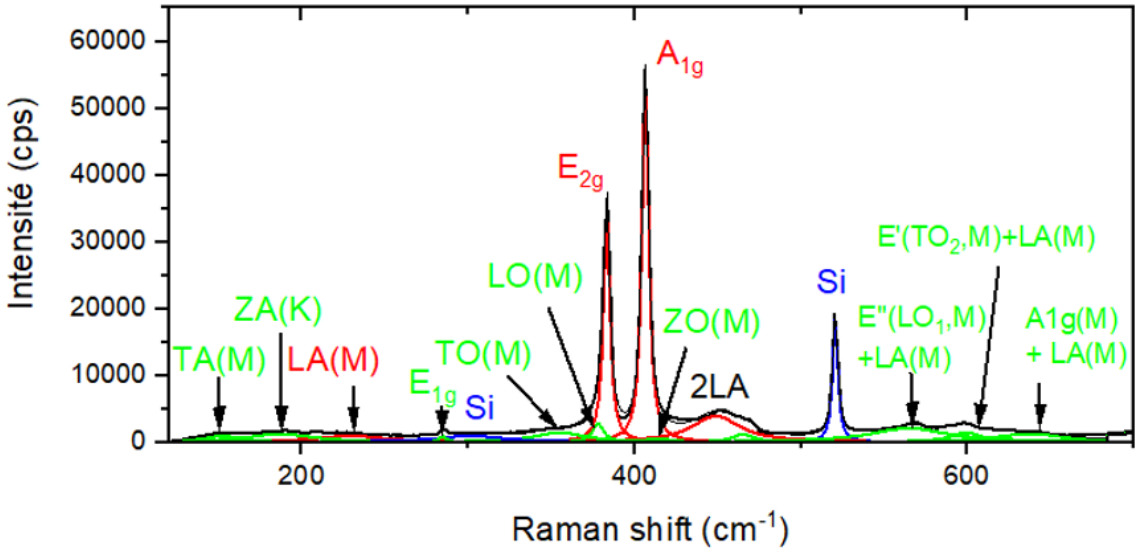


Figure II-3 : Spectre Raman de MoS_2 sur SiO_2.

Dans le cadre de cette thèse, seuls les modes principaux E^1_{2g} et A_{1g} ont été étudiés. Les spectres ont été ajustés sur le modèle de Mignuzzi et al. [66]. La position et la largeur des pics ont été suivies au cours de l'intégration afin de contrôler l'évolution de la qualité cristalline pendant le processus de fabrication de dispositifs. Par ailleurs, l'écartement entre ces deux modes a été mesuré afin d'estimer le nombre de monocouches présentes [67], [68]. Cette mesure pouvant être influencée par le dopage et la contrainte de la couche [69], [70], elle a été associée à des coupes de microscopie électronique à transmission (TEM).

II. 1. 2 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Lors d'une mesure en spectrométrie photoélectronique X, un faisceau de rayons X bombarde l'échantillon. Les photons de ce faisceau sont absorbés par la matière et, du fait de leur énergie importante, entrainent l'émission d'électrons par l'échantillon (appelé photoélectrons). Un spectromètre permet alors la détection de ces électrons selon leur énergie cinétique (E_C) (Figure II-4).

La loi de conservation de l'énergie donne alors :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi s$$

Avec *h* la constante de Planck, *v* la fréquence du photon incident, E_L l'énergie de liaison des électrons photoémis et Φ_S le travail de sortie du spectromètre.

Lors de chaque mesure, Φ_S, *h* et *v* sont connus et fixés. Ainsi, en mesurant l'énergie cinétique des photoélectrons, leur énergie de liaison est directement obtenue. Cette énergie étant propre à une liaison atomique, une mesure XPS permet l'obtention d'informations sur la composition chimique d'un échantillon.

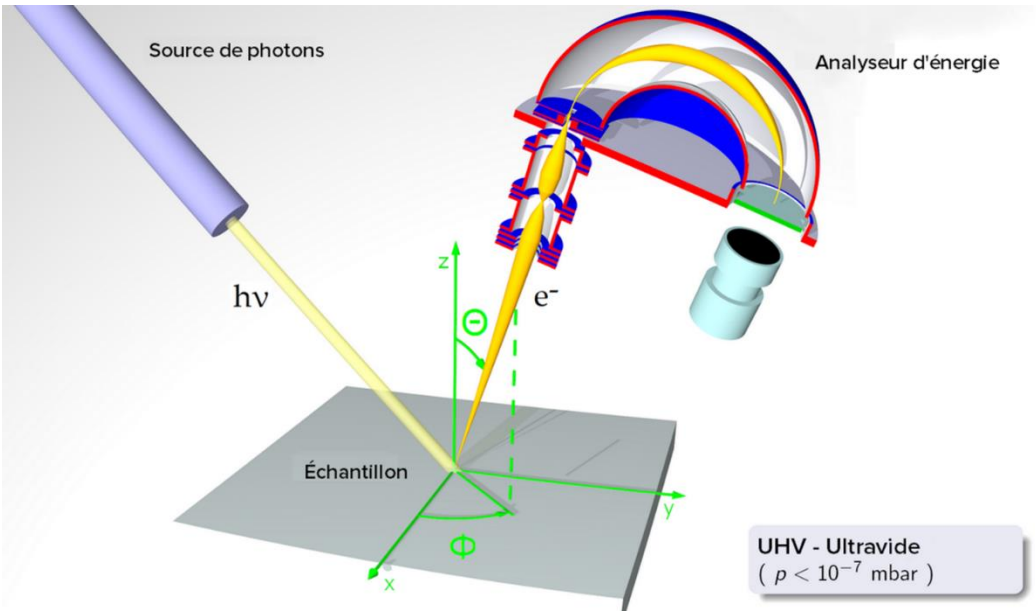


Figure II-4 : Schéma de principe de spectrométrie photoélectriques X [71].

Le résultat d'une mesure est généralement représenté par un spectre donnant l'intensité du signal détecté (proportionnel à un nombre de coups) en fonction de l'énergie de liaison.

Les mesures effectuées dans le cadre de ce travail de thèse ont été réalisées avec un spectromètre photoélectronique PHI 5000 VersaProbe II. Les échantillons ont été insérés sous ultravide et excités par une source de lumière X monochromatique Al-Kα (hν = 1486,6 eV) de 200 µm de diamètre. L'angle entre l'analyseur et la source est de 45° et est resté inchangé lors de l'acquisition des données XPS, où l'angle d'émission des photoélectrons (angle échantillon-analyseur) était également fixé à 45°. La résolution globale en énergie (en tenant compte à la fois des bandes passantes du spectromètre et des rayons X) est de 0,6 eV pour les spectres de niveau de cœur et nous avons défini le pic C 1*s* du carbone aliphatique à 284,8 eV pour l'étalonnage de l'échelle en énergie de liaison. La correction des données et la déconvolution des pics ont été effectuées avec le logiciel CasaXPS [72], et nous avons utilisé les facteurs de sensibilité fournis par le constructeur pour calculer l'abondance relative des éléments [73].

II. 1. 3 Microscope à force atomique (AFM)

II. 1. 3. 1 Principe général

L'interaction entre deux atomes ou deux molécules peut être décrite par le potentiel de Lennard-Jones :

$$U(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}$$

Avec α et β des constantes non détaillées ici.

La force dérivant de ce potentiel est donc donnée par :

$$F(r) = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\frac{\alpha'}{r^{13}} + \frac{\beta'}{r^7}$$

A nouveau, α' et β' sont des constantes non détaillées.

Le premier terme $(-\frac{\alpha'}{r^{13}})$ est répulsif et domine à faible distance (de l'ordre de l'angstrœm). C'est la répulsion électrostatique associée à la force de Coulomb : lorsque deux orbitales atomiques se recouvrent, les électrons des différents atomes se repoussent. Le second terme $(\frac{\beta'}{r^7})$ est attractif et domine à « longue » distance (> 1Å). C'est la force de Van der Waals.

En microscopie à force atomique, ces interactions sont observées entre une pointe sphérique très fine (correspondant à un ensemble d'atomes) et la surface d'un échantillon afin de caractériser sa topographie (rugosité, mesure de marche, etc.) Elles ne sont pas quantitatives.

Par ailleurs, dans les conditions ambiantes, la plupart des échantillons sont recouverts d'une fine couche d'eau. Ce film introduit une nouvelle interaction : les forces d'adhésion capillaires. Ce sont des forces attractives importantes qui peuvent masquer les forces de Van der Waals.

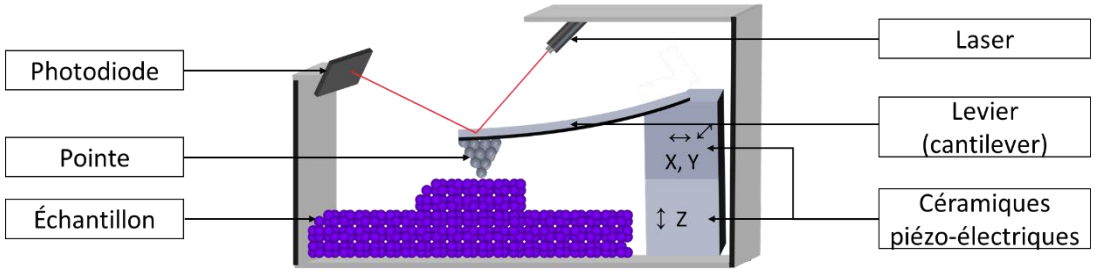


Figure II-5 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

En pratique, un microscope à force atomique fonctionne comme schématisé en Figure II-5. La pointe est fixée à l'extrémité d'un bras de levier également appelé cantilever en silicium. Les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon vont générer une flexion du levier. Cette flexion est mesurée optiquement par un faisceau laser réfléchi sur le levier puis incident sur une photodiode. La position du spot laser sur la photodiode est convertie en une tension. Une image de microscopie en champ proche est donc obtenue par balayage de la pointe sur l'échantillon. Le balayage de la surface (X, Y) est géré par une céramique piézoélectrique qui se déforme selon la tension qui lui est appliquée. Un second piézoélectrique permet le déplacement en hauteur (Z) de l'ensemble pointe-levier. Selon les modes de mesures, les pointes et les leviers utilisés, différentes informations pourront être obtenues.

II. 1. 3. 2 TappingMode™

Ce mode de mesure fait partie des modes dits dynamiques dans lesquels le système pointe-levier est excité par une céramique piézoélectrique positionnée à l'extrémité du bras de levier. Cette excitation induit une oscillation de la pointe à fréquence élevée fixée. Lorsque la pointe est approchée de la surface, les forces répulsives entrainent une diminution de l'amplitude. Une amplitude de consigne est alors fixée, et une boucle de rétroaction permet en agissant sur le piézoélectrique en Z de la maintenir constante en éloignant ou rapprochant la pointe. La mesure en Z permet alors l'obtention d'une image de topographie.

II. 1. 3. 3 PeakForce Tapping

Ici, comme en mode tapping, la sonde oscille et « tape » régulièrement la surface de l'échantillon mais à une fréquence largement inférieure à la fréquence de résonnance. Dans ce mode, la force d'interaction pointe-échantillon est mesurée par la flexion du levier en continu et maintenue constante par une boucle de rétroaction sur la céramique piézoélectrique. Les variations en hauteur permettent à nouveau de réaliser une image.

Ce mode nécessite une calibration plus complexe qu'en mode tapping. La mesure continue de la force d'interaction permet de réaliser des images avec des informations supplémentaires sur la composition de l'échantillon (propriétés mécaniques, force d'adhésion).

II. 1. 3. 4 Microscopie à sonde de Kelvin (KPFM)

Dans ce mode, une différence de potentiel est appliquée entre la surface de l'échantillon et la pointe conductrice et génère une force électrostatique. Ce mode permet une étude des propriétés électriques du matériau à une échelle nanométrique.

II. 1. 3. 5 Instrumentation

Les équipements utilisés pour chaque type de mesures sont détaillés dans le Tableau II-1 ci-dessous.

Tableau II-1 : Paramètres des systèmes pointes-leviers utilisés en microscopie en champ proche selon le mode de mesure.

Mode	Équipement utilisé	Type de levier	Paramètres nominaux	
			Rigidité (N/m)	Rayon de courbure (nm)
Tapping	Dimension Icon (Bruker)	VTESPA-300 [74]	42	5
PeakForce tapping		ScanAsyst Air [75]	0.4	2
KPFM		SCM-PIT-V2 [76]	3	25

Après acquisition, les images ont été traitées avec le logiciel Nanoscope Analysis [77] et Gwyddion [78]. L'arrière-plan polynomial a été retiré par un traitement « flatten » d'ordre 2. Afin de retirer les « trainées » dues aux zones de hauteur plus élevée, un flatten avec seuillage a ensuite été appliqué.

II. 1. 4 Microscopie électronique à balayage et Spectroscopie à Dispersion d'énergie

Comme schématisé ci-dessous (Figure II-6), un microscope électronique à balayage consiste en un canon émettant un fin faisceau d'électrons qui est focalisé par des lentilles électromagnétiques. Ce faisceau est alors dirigé vers l'échantillon et les électrons interagissent avec lui. Des électrons du faisceau sont rétrodiffusés après des collisions élastiques, et des électrons sont émis par l'échantillon à la suite de collisions inélastiques, ce sont les électrons secondaires. Ils sont collectés par différents détecteurs. Le balayage de la surface de l'échantillon permet l'obtention d'une image de la surface avec un détecteur donné.

Un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS pour energy-dispersive X-ray spectroscopy) est également présent dans l'équipement. Il permet de détecter des photons X émis suite à des collisions inélastiques entre les électrons du faisceau et les atomes constituant l'échantillon. L'énergie du photon est caractéristique de l'atome dont il est issu. Le spectromètre permet l'obtention d'un spectre donnant le nombre de photons détectés (nombre de coups détectés par une photodiode) en fonction de leur énergie. Il permet alors de déterminer la composition chimique de l'échantillon.

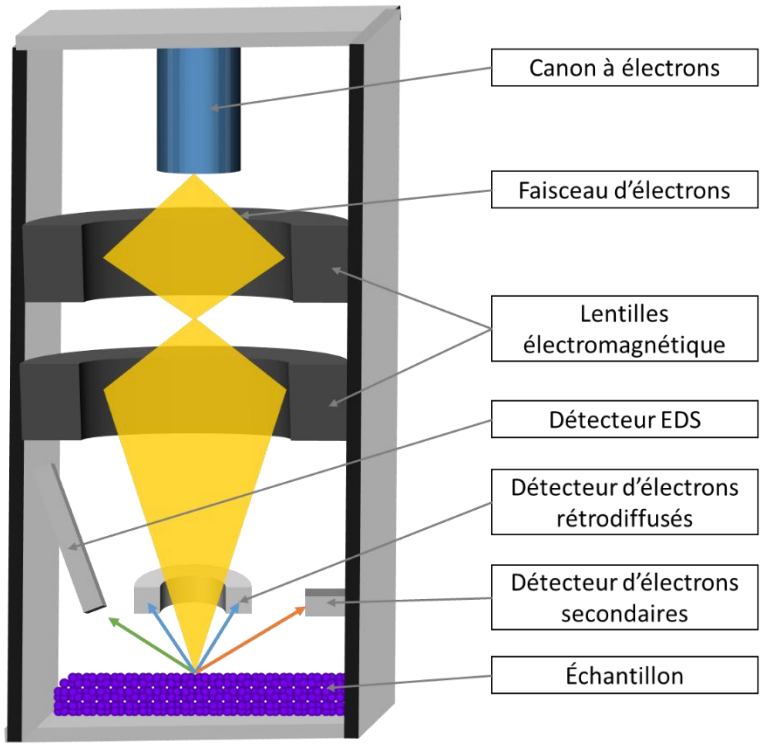


Figure II-6 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Les images présentées dans ce document ont été obtenues sur un microscope Ultra + (Zeiss).

II. 1. 5 Microscopie électronique à transmission (TEM)

Avec cette méthode de caractérisation, comme pour la microscopie à balayage, un faisceau électronique interagit avec l'échantillon afin de l'imager. La particularité de cette technique est que le faisceau traverse l'échantillon. À la longueur d'onde des électrons, le TEM peut atteindre la résolution atomique.

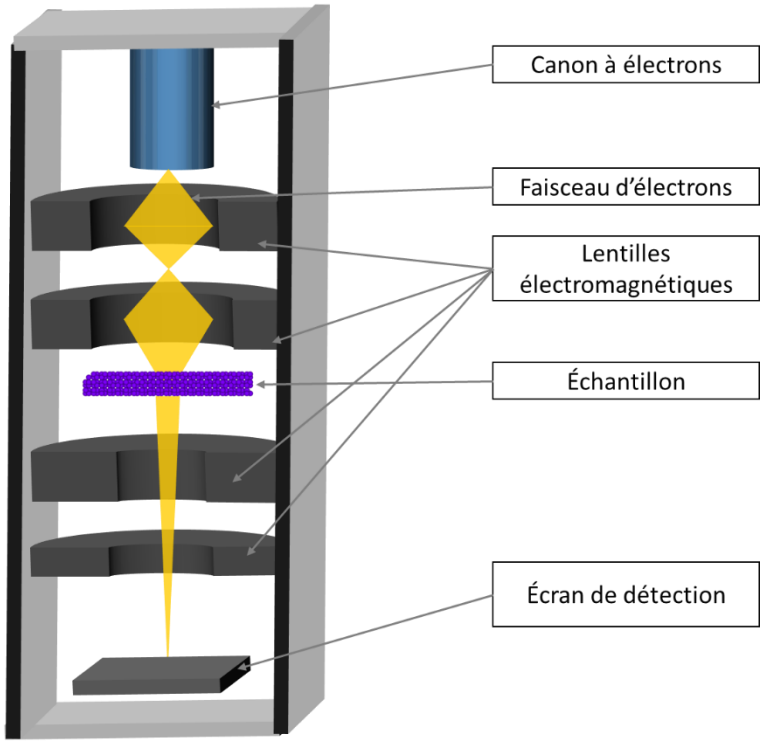


Figure II-7 : Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission.

Cette technique a été utilisée pour observer des couches 2D après leur croissance, mais également des coupes transversales afin de visualiser la qualité des circuits réalisés à l'échelle nanométrique.

En particulier, des images ont été acquise en microscope électronique en transmission à balayage ou STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) et pour un matériau le mode 4D-STEM a été utilisé. Ce mode permet l'acquisition d'un motif de diffraction pour chaque pixel scanné.

Dans le premier cas, les films de MoS_2 ont été transférés par voie humide sur une grille de microscope.

Dans le second cas, des lames ont été préparées en utilisant une sonde ionique focalisée (ou FIB de l'anglais Focus Ion Beam). L'équipement utilisé est le modèle Zeiss crossbeam 750.

Les analyses ont été réalisées sur un microscope FEI Titan Themis d'énergie 200 keV, corrigé en sonde. Un ensemble de données STEM en 4 dimensions (4D) a été acquis à l'aide d'un détecteur d'électrons directs (Quantum Detector, Medipix-Merlin) et la carte d'orientation reconstruite a été obtenue par le filtrage triple [79].

II. 1. 6 Caractérisation électrique

II. 1. 6. 1 Mesures en courant continu

Les mesures électriques réalisées dans ce travail de thèse consistent généralement à appliquer une rampe de tension ou une tension fixe puis à mesurer le courant. Ces mesures ont été effectuées à température ambiante avec deux pointes en tungstène positionnées sur l'électrode inférieure et sur l'électrode supérieure.

L'équipement utilisé est un analyser Keysight B1500A couplé à un SMU (pour Source Measurement Unit) haute résolution B1517A.

Enfin, les paramètres de mesure ont été pilotés par le logiciel Easy Expert [80] ainsi que la récupération des données.

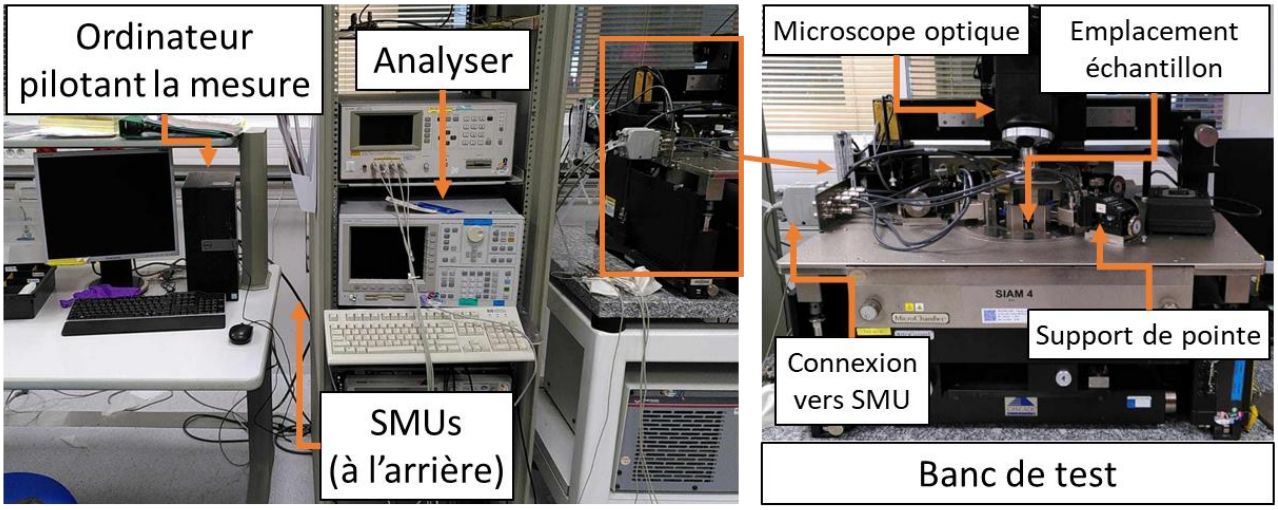


Figure II-8 : Photographies de la configuration des tests électriques.

Le protocole de test utilisé pour caractériser les dispositifs a beaucoup évolué au cours de ce travail de thèse. Il sera détaillé pour chaque échantillon considéré dans le Chapitre IV.

II. 1. 6. 2 Mesures en radiofréquence

Les tests en radiofréquence ont été effectués un prober semi-automatique 200 mm TS2000_IFE de chez MPI visible en Figure II-9 [81] à température ambiante. Des mesures en paramètre S (pour Scattering parameter) ont été réalisées en deux ports sur une gamme de fréquence de 40 MHz à 40 GHz avec un échantillonnage de 801 points et une puissance de signal de -27 dBm en port de sortie. Pour cela, des pointes GSG (Ground Signal Ground) de chez FormFactor (référence Zprobe, picth 150 µm) ont été utilisées [82]. Pour la réalisation de ces mesures, un analyseur de signal vectoriel ou VNA (pour Vector Network Analyser) Anritsu 37369A a été utilisé. Sa calibration a été réalisé avec l'algorithme SOLT (pour Short Open Loadt Thru) sur un substrat de calibration CSR8 et avec le logiciel Wincal [83].



Figure II-9 : Photographie de la configuration des mesures en radiofréquence.

II.2 Croissance du MoS_2

II. 2. 1 ALD

La majorité du MoS_2 utilisé au cours de cette thèse a été produite au CEA-Leti par le SDEP (Service de dépôt). Le matériau est cru sur des plaques de SiO_2 (500 nm) sur Silicium de 200 mm de diamètre. Le procédé consiste en une alternance d'expositions de précurseurs $Mo(NMe_2)4$ et 1,2-ethanedithiol à 95 °C dans une chambre Trillium (Applied Materials) [25]. Un dépôt amorphe de couches MoS_2+x est alors obtenu. Un recuit sous diazote (900°C, 30s, 2000 sccm à pression atmosphérique) permet de faire cristalliser les films.

La spectroscopie Raman a été utilisée pour contrôler la qualité cristalline et l'homogénéité du matériau après croissance. 49 spectres ont été acquis sur une zone de 7*7 µm^2. Tous ces spectres se superposent sur la Figure II-10-a ce qui démontre une bonne homogénéité du matériau. Un spectre isolé est détaillé sur la Figure II-10-b. On y retrouve les deux modes de vibration caractéristiques du MoS_2, les modes E^1_{2g} et A_{1g} positionnés à 383.2 et 407.7 cm^{-1} respectivement mais également le mode 2LA(M) à 452.0 cm^{-1}. La faible largeur des pics principaux (5.4 et 5.3 cm^{-1} respectivement pour les modes E^1_{2g} et A_{1g}) démontre une bonne qualité cristalline [66]. Enfin, l'écartement de ces modes est de 24.5 cm^{-1} ce qui indique la présence de 4 monocouches du MoS_2 [68].

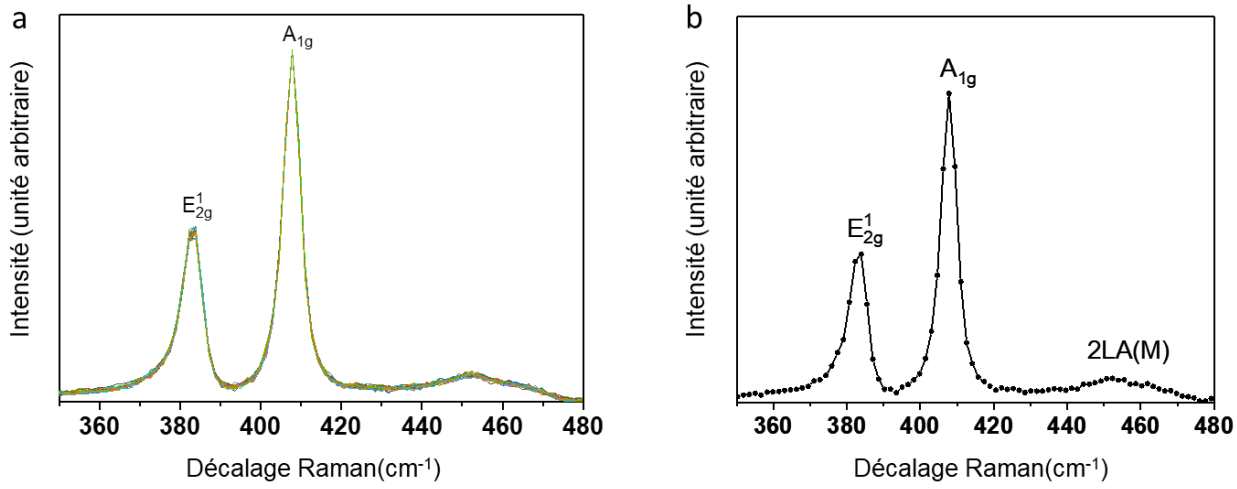


Figure II-10 : Spectroscopie Raman sur MoS_2 cru par ALD au CEA-Leti. a : superposition de 49 spectres acquis sur une zone de 7*7 µm², b : spectre isolé.

La composition chimique du matériau a été étudiée par spectrométrie photoélectronique X (ou XPS). La quantification du spectre de survol montre une légère déficience en soufre avec un ratio S/Mo de 1.8. La Figure II-11 montre les spectres XPS haute résolution Mo 3*d* et S 2*p* respectivement, en incluant les courbes de déconvolution. Les pics les plus intenses situés à 229,9 et 233,0 eV sont attribués au doublet Mo^{4+} $3d_{5/2}$ et Mo^{4+} $3d_{3/2}$ qui correspond à la liaison Mo-S, ce qui indique la présence de 2H-MoS_2 [84]. Un autre doublet est visible sur le spectre aux positions suivantes : 234 et 236,6 eV ce qui correspond au doublet Mo^{6+} $3d_{5/2}$ et Mo^{6+} $3d_{3/2}$ [85]. Ces pics indiquent la présence de liaisons Mo-O dues à la faible oxydation du MoS_2 en raison de l'exposition à l'air [86]. Sur le spectre S 2p, on observe deux pics à 162,7 et 163,9 eV qui correspondent au doublet de S^{2-} $2p_{3/2}$ et S^{2-} $2p_{1/2}$ respectivement. Ces pics sont également attribués à la liaison Mo-S [87]. Enfin, l'écart d'énergie de liaison entre Mo $3d_{5/2}$ et S $2p_{3/2}$ déterminé à 67,2 eV confirme la bonne stœchiométrie du MoS_2 [88].

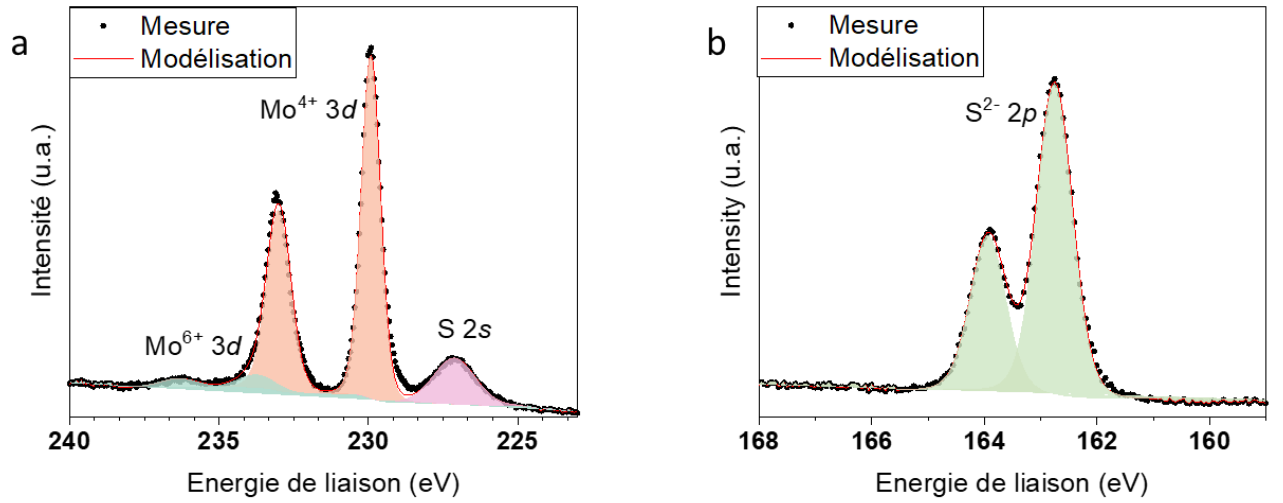


Figure II-11 : Spectrométrie photoélectronique sur MoS_2 cru par ALD au CEA-Leti. Spectres haute résolution : Mo 3*d* (a) et S 2*p* (b).

II. 2. 2 Dépôt chimique en phase vapeur ou chemical vapor deposition (CVD)

Une partie des dispositifs a été réalisée avec du MoS_2 acheté à l'entreprise 2D Semiconductors. Ce sont des films de MoS_2 crus par dépôt chimique en phase vapeur ou CVD pour Chemical Vapor Deposition sur des substrats de saphir (c-cut : avec une coupe perpendiculaire à l'axe C du saphir et au plan 001) de 2 pouces de diamètre [89]. Deux types de films ont été achetés : un film « monolayer » donc avec une monocouche uniforme de MoS_2 et un film « few layer » avec un film de MoS_2 plus épais, le nombre de monocouches présentes n'est pas précisé.

La Figure II-12 montre les deux modes de vibration caractéristiques du MoS_2 monocouche, E^1_{2g} et A_{1g} à 385.2 et 405 cm^{-1} respectivement. Les pics Raman sont très étroits, typiquement 2.8 et 4,4 cm^{-1} pour E^1_{2g} et A_{1g} respectivement. Cela démontre la bonne cristallinité du film [66]. L'écart entre les deux pics principaux est de 18,5 cm^{-1}, ce qui, selon Li et al [90], correspond à 1 monocouche. Le MoS_2 multicouche présente les deux modes de vibration caractéristiques du MoS_2 E^1_{2g} et A_{1g} à 383,2 et 408.4 cm^{-1} mais les pics Raman sont larges, typiquement 5.5 et 9.4 cm^{-1} pour E^1_{2g} et A_{1g} respectivement. Cela démontre une faible cristallinité du film. L'écart entre les deux pics principaux est de 26 cm^{-1}, ce qui, selon Li et al [90], correspond à plus de 6 monocouches.

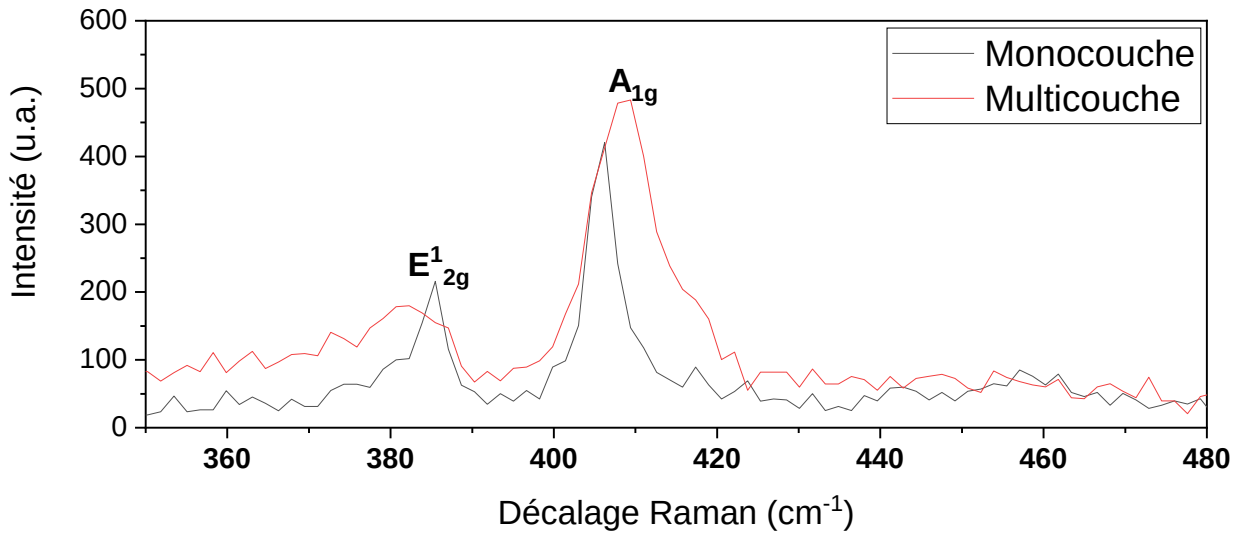


Figure II-12 : Spectres Raman des MoS_2 crus par CVD.

La Figure II-13 montre les spectres XPS à haute résolution Mo 3d et S 2p, y compris les courbes de déconvolution. En quantifiant par XPS un rapport atomique entre les orbitales Mo 3*d* et S 2*p*, un rapport S/Mo de 2 a été trouvé pour le MoS_2 monocouche et de 1,8 pour le MoS_2 multicouche. L'écart d'énergie de liaison entre Mo $3d_{5/2}$ et S $2p_{3/2}$ du MoS_2 monocouche est déterminé à 67,25 eV, ce qui confirme la bonne stœchiométrie [88] de MoS_2. Pour le MoS_2 multicouche, le même écart est déterminé, ce qui confirme également une bonne stœchiométrie.

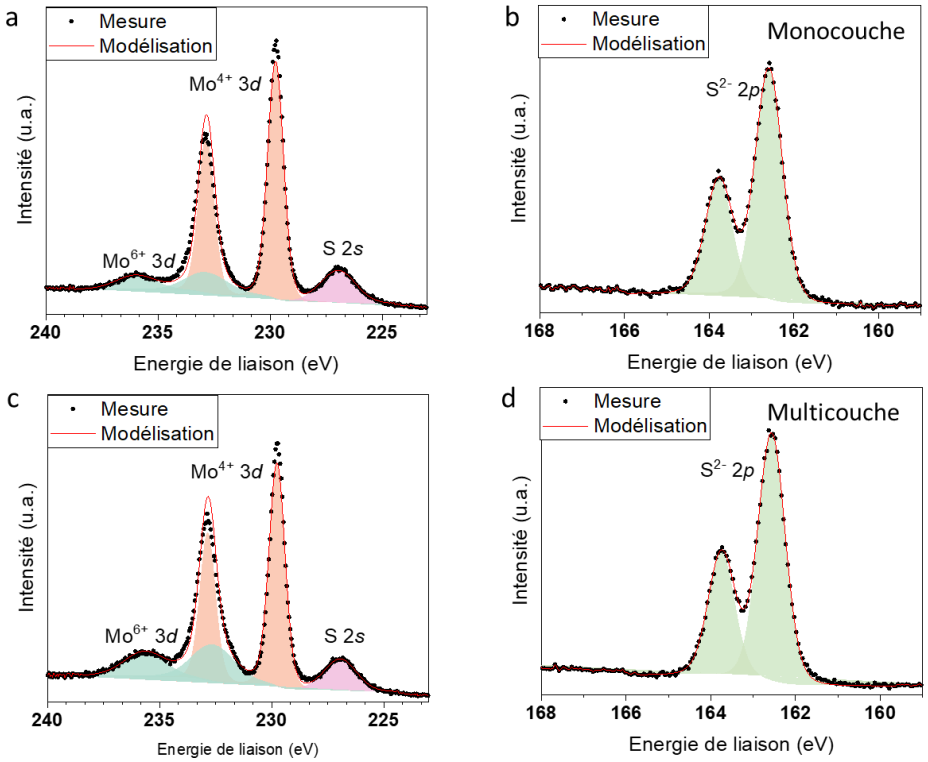


Figure II-13 : Spectrométrie photoélectronique sur MoS_2 cru par CVD monocouche (a,b) et multicouche (c,d). Spectres haute résolution : Mo 3*d* (a,c) et S 2*p* (b,c).

Les images AFM réalisées sur ce matériau (Figure II-14) montrent une rugosité RMS plus élevée (6.4 nm) et une rugosité maximale plus importante (13.4 nm) due à de rares défauts ponctuels de croissance. L'image de potentiel (mesure KPFM) du matériau montre la présence de domaines triangulaires de 1µm de côté en moyenne.

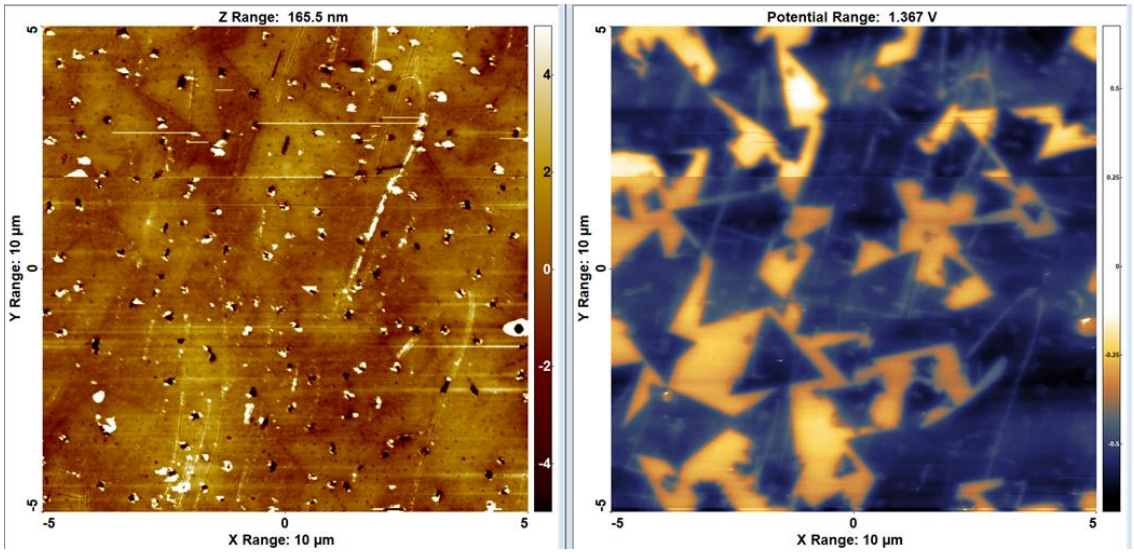


Figure II-14 : Microscopie à force atomique réalisée sur du MoS_2 cru par CVD (2D Semiconductors), mesure KPFM sur une zone de 10x10 µm^2. a : topographie du film, (b) : image de potentiel révélant les domaines de même orientation cristalline (grains).

Ainsi, l'ALD permet d'obtenir un film plan et uniforme de 3 monocouches de MoS_2 organisé en petits domaines de diamètre 10 nm et orientés aléatoirement. La croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permet l'obtention de domaines plus grands de taille 1µm² mais avec beaucoup de croissance hors plan entrainant une rugosité importante.

II.3 Fabrication des dispositifs

Les circuits réalisés dans le cadre de cette thèse sont constitués d'un empilement vertical dans lequel une couche de MoS_2 est positionnée entre deux couches métalliques. Le protocole utilisé pour fabriquer ces circuits est détaillé partiellement dans cette partie. En effet, il a nécessité de nombreuses études et optimisations qui seront présentées dans le chapitre III.

II. 3. 1 Électrodes inférieures

II. 3. 1. 1 Électrodes planarisées

Les électrodes inférieures des dispositifs ont été réalisées dans la salle blanche du CEA-Leti, sur des plaques de diamètre 200 mm avec des procédés standards de la microélectronique (Figure II-15). L'empilement réalisé est schématisé en Figure II-15-c. Pour éviter tout dommage du MoS_2 lorsqu'il est transféré sur ces circuits, les électrodes affleurent sur une surface planarisée. Il y a 250 puces de 1x1 cm^2 sur chaque plaque et sur chacune de ces puces, un grand nombre de dispositifs a été intégré pour permettre une caractérisation électrique complète du MoS_2. Seuls trois types de motifs ont été utilisés dans le cadre de ce travail. Ils seront présentés dans la suite de cette partie.

Le protocole utilisé pour la fabrication de ces électrodes inférieures est détaillé ci-après.

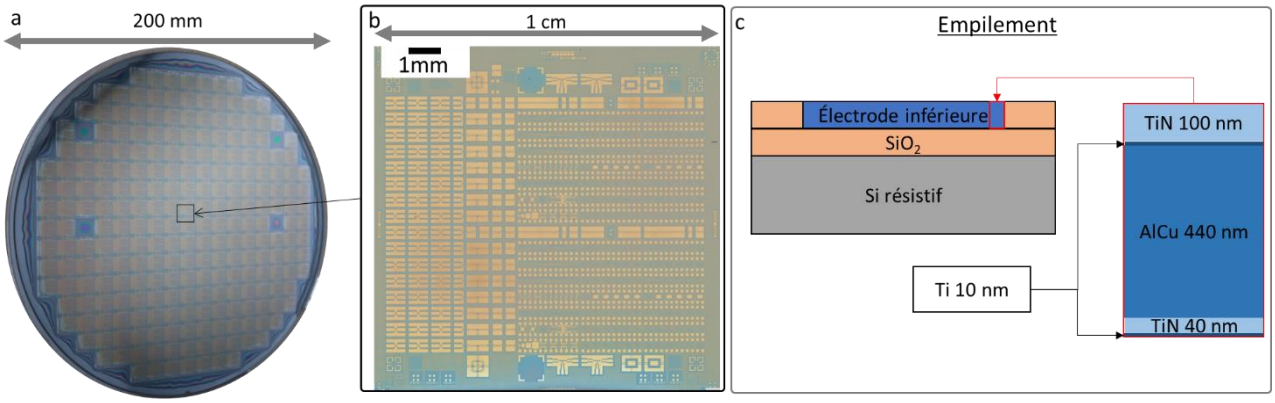


Figure II-15 : Électrodes inférieures : photographie d'une plaque 200 mm (a), photographie en microscopie optique d'une puce (b) et schéma de l'empilement (c).

Des plaques de diamètre 200 mm de silicium hautement résistif (résistivité $\rho > 8000\ \Omega.cm$) ont tout d'abord été oxydées thermiquement sur 500 nm. Les couches métalliques : Ti (10 nm), TiN(40 nm), AlCu (440 nm), Ti (10 nm) et TiN (100 nm), ont ensuite été déposées par pulvérisation.

Une photolithographie suivie d'une gravure ionique réactive (RIE pour Reactive Ion Etching) ont permis de définir les électrodes. Une couche de SiO_2 (400 nm) a ensuite été déposée puis un polissage mécano-chimique a permis d'aplanir l'ensemble.

II. 3. 1. 2 Électrodes avec vias

Sur certains dispositifs, afin de minimiser la zone active, des vias métalliques de 300 nm d'épaisseur ont été ajoutés à l'empilement décrit précédemment, l'empilement visé est alors celui schématisé en Figure II-16.

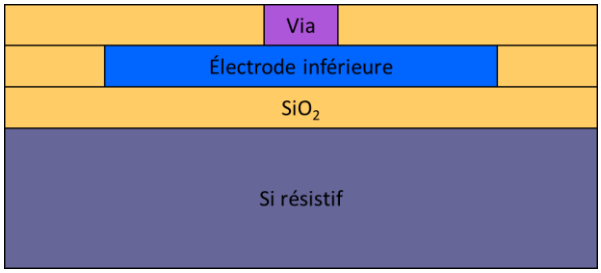


Figure II-16 : Schéma de l'empilement des électrodes inférieures avec via.

Des étapes de fabrication ont alors été ajoutées. Une couche métallique a été déposée par dépôt physique en phase vapeur (pulvérisation ou PVD pour Physical Vapor Deposition). Les vias ont ensuite été définis et mis en forme par une photolithographie et gravure sèche (gravure par faisceau d'ions ou IBE pour Ion Beam Etching) puis planarisés par le même procédé que pour les électrodes (dépôt de SiO_2 puis polissage mécano-chimique).

II. 3. 2 MoS_2 et électrodes supérieures

À partir de cette étape, le procédé a été régulièrement modifié afin d'optimiser la qualité et la quantité de circuits produits. Ces étapes sont donc décrites succinctement dans ce chapitre, le procédé précis sera ensuite détaillé pour chaque échantillon dans le chapitre III.

II. 3. 2. 1 Transfert

Une fois les circuits réalisés, le MoS_2 est transféré au-dessus. La méthode de transfert majoritairement utilisée est une méthode de transfert par voie humide également appelée « wet transfert » [52]. Comme expliqué précédemment, cette méthode est largement connue et utilisée pour le transfert de matériaux 2D. Pour la majorité des travaux détaillés dans ce manuscrit, c'est le protocole suivant, schématisé en Figure II-17, qui a été utilisé.

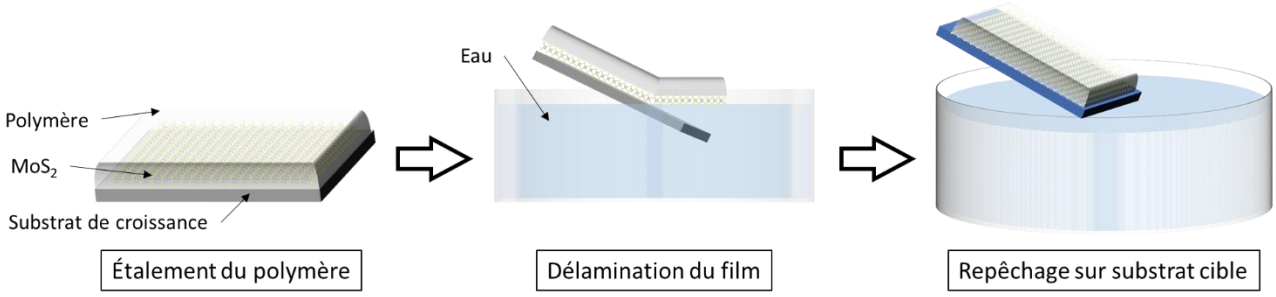


Figure II-17 : Schémas des principales étapes du transfert de MoS_2 par voie humide.

Une couche polymère est d'abord étalée par enduction centrifuge (ou spin coating en anglais). Selon les échantillons et le MoS_2, du polystyrène ou du PMMA ont été utilisés alternativement. L'empilement polymère-MoS_2 est ensuite décollé du substrat de croissance dans un bain d'eau distillée. Ce film est ensuite

repêché sur le substrat cible contenant les électrodes planarisées. Enfin, le polymère est retiré. Pour cela, les solvants varient selon le polymère : le toluène et l'acétone ont été utilisés respectivement pour dissoudre le polystyrène et le PMMA.

II. 3. 2. 2 Mise en forme du MoS_2 et des électrodes supérieures

Pour terminer l'empilement visé, le MoS_2 est mis en forme par lithographie et gravure plasma. Les électrodes supérieures métalliques sont ensuite déposées par évaporation par faisceau électronique (ou EBPVD pour Electron Beam Physical Vapor Deposition en anglais). Enfin, les électrodes supérieures sont mises en forme par lift-off. Ces étapes son schématisées en Figure II-18.

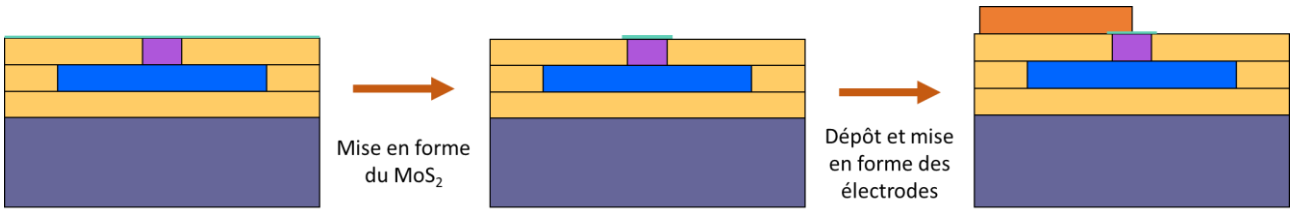


Figure II-18 : Schémas des étapes de mise en forme du MoS_2 et des électrodes supérieures.

II. 3. 3 Circuits fabriqués

Comme expliqué précédemment, cette partie du procédé a nécessité de nombreuses optimisations qui représentent une partie importante de ce travail de thèse et seront présentées dans le chapitre III. On trouvera notamment des études sur le lift-off des électrodes supérieures et l'amélioration des interfaces MoS_2-électrode.

II. 3. 3. 1 Dispositif mémoire

Comme mentionné précédemment, tous les circuits présents sur les puces n'ont pas été utilisés. Dans ce travail de thèse, deux types de circuits ont été utilisés : des dispositifs mémoires et des commutateurs RF. Un motif a également été utilisé pour permettre la caractérisation du MoS_2 pendant l'intégration.

Les dispositifs mémoire utilisés sont illustrés en Figure II-19. Ils sont constitués d'une ligne inférieure et d'une ligne supérieure de 5 µm de largeur qui se croise. Un film de MoS_2 est présent au niveau de leur croisement.

Quatre plots métalliques situés à chaque extrémité des lignes permettent de poser les pointes de mesure électrique. Dans le cadre de ce travail, seules deux pointes ont été utilisées pour les mesures électriques.

La zone active des dispositifs est définie par l'aire où les trois couches suivantes se superposent : électrode inférieure, MoS_2 et électrode supérieure. Elle est donc de 5x5 μm^2 sur les échantillons sans via. Pour les échantillons avec via, l'aire de la zone active est donnée par la superficie du via.

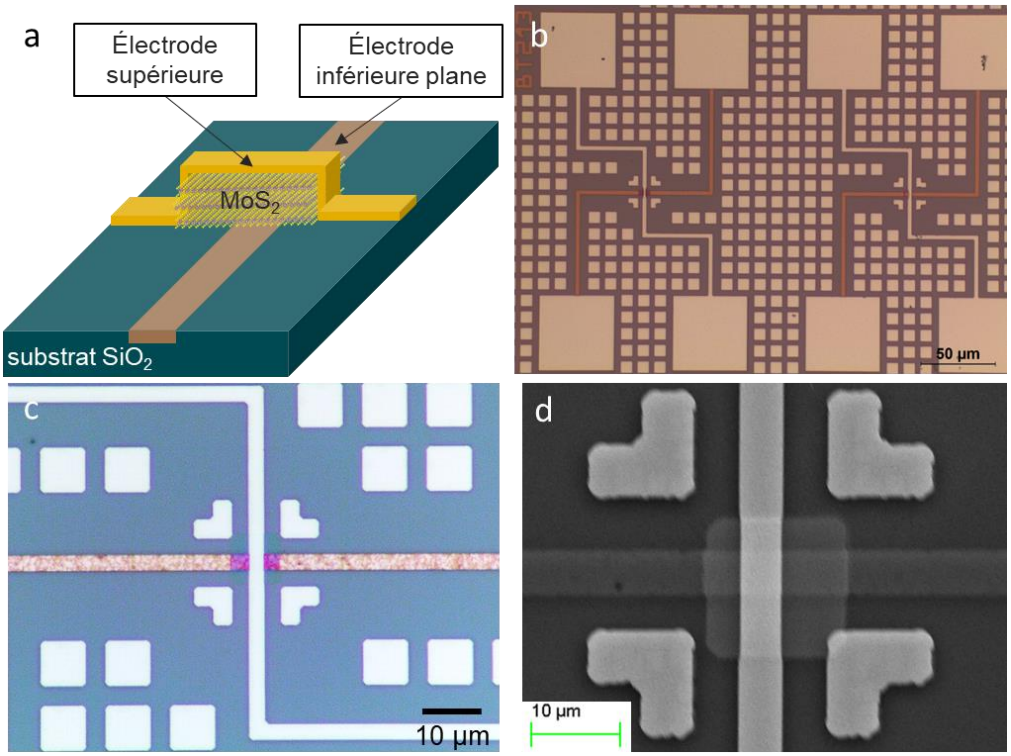


Figure II-19 : Dispositif mémoire : schéma (a), photographie d'ensemble du dispositif (b) et vue rapprochée de la zone de recouvrement en microscopie optique (c) et MEB (d).

Des via carrés et ronds ont été définis de côté ou de diamètre allant de 0.3 à 1 µm. Les via en nickel étant gravé par IBE, une pente est observée sur les flancs des via qui ont donc une forme plus conique que cylindrique (Figure II-20). La superficie réelle des via est donc plus petite que prévu dans des proportions variables selon les plaques considérées et la localisation de la puce sur la plaque.

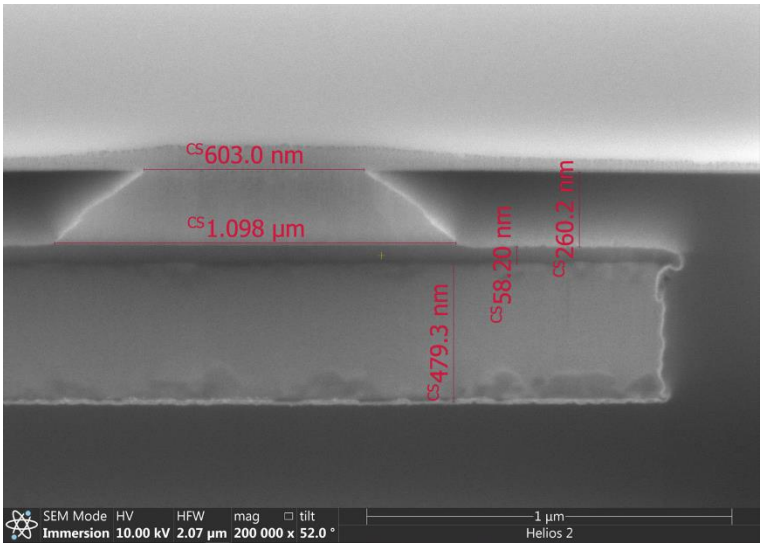


Figure II-20 : Cliché MEB d'un via avec gravure pentue.

II. 3. 3. 2 Commutateur RF

Les commutateurs RF reposent sur le même principe que les dispositifs mémoire, ils sont donc constitués du même empilement. Leur architecture est néanmoins différente pour permettre les mesures en fréquences. Ce type de dispositifs est illustré en Figure II-21. Il est constitué de trois lignes horizontales. La ligne centrale correspond au dispositif, avec à gauche le plot permettant la prise de contact avec l'électrode inférieure, à droite avec l'électrode supérieure et au centre la zone active du dispositif. Les deux autres lignes en-dessous et au-dessus du dispositif sont des lignes de masse.

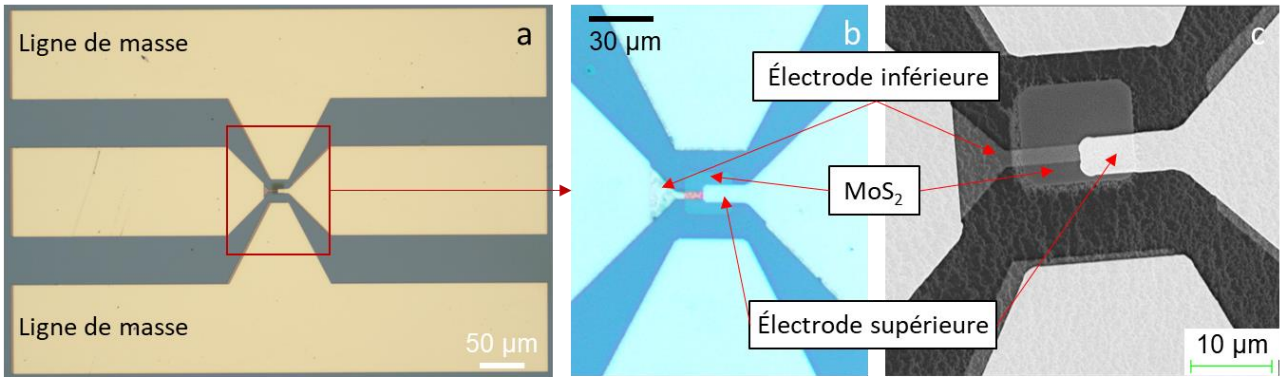


Figure II-21 : Commutateur RF : vue du dispositif entier (a), vue de la zone de recouvrement en microscopie optique (b) et en MEB (c).

II. 3. 3. 3 Zone de caractérisation

Ce motif n'est pas un circuit électrique mais une zone dessinée sur le masque pour permettre la caractérisation du MoS_2 tout au long de l'intégration. Elle est simplement constituée d'un large carré de 500 µm x 500 µm de MoS_2. L'emplacement prévu pour ce motif est montré en Figure II-22.

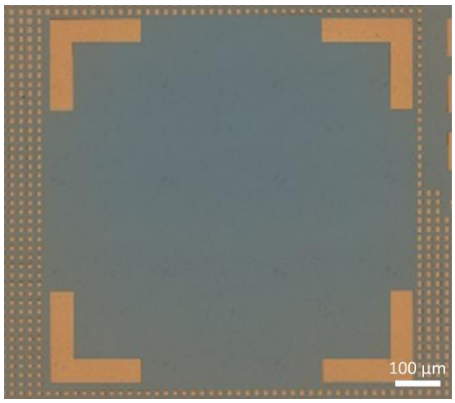


Figure II-22 : Emplacement prévu pour la caractérisation du MoS_2 au cours de l'intégration.

Conclusion

Dans ce chapitre, toutes les méthodes expérimentales mises en œuvre dans le cadre de cette thèse ont été détaillées.

Un ensemble de techniques de caractérisation physico-chimique a été présenté. Toutes les méthodes énumérées permettent de caractériser complétement le MoS_2 en termes de qualité cristalline, contamination, stœchiométrie et d'état de surface. Une configuration de test électrique a également été mise en place pour compléter ces informations.

Deux types de MoS_2 sont utilisés le premier est crû par ALD au Leti, le second est crû par CVD et vendu par la société 2D Semiconductors. Ils présentent des caractéristiques différentes principalement sur la taille de leurs domaines cristallins.

Enfin, pour permettre la fabrication de dispositifs verticaux, des électrodes inférieures ont été fabriquées et un protocole d'intégration du MoS_2 a été défini. Toutes les techniques utilisées pour cela ont été présentées.

Pour obtenir des dispositifs viables, de nombreuses optimisations ont dû être apportées à ce procédé, elles sont présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre III : Développement et optimisation d'un procédé d'intégration de matériau 2D dans des dispositifs verticaux

Introduction

Comme décrit précédemment, l'intégration du MoS_2 représente une partie importante du travail de thèse. L'objectif est d'obtenir des dispositifs verticaux où le MoS_2 est pris en sandwich entre deux électrodes métalliques comme schématisé en Figure III-1–a. Pour réduire la zone active, certains dispositifs ont été réalisés avec des vias (Figure III-1-b). Dans ce chapitre, la réalisation de ces deux types de dispositifs sera présentée à partir du transfert du MoS_2. Les étapes d'intégration sont généralement identiques pour les deux types de dispositifs, ils ne seront donc pas différenciés dans cette partie sauf précisions.

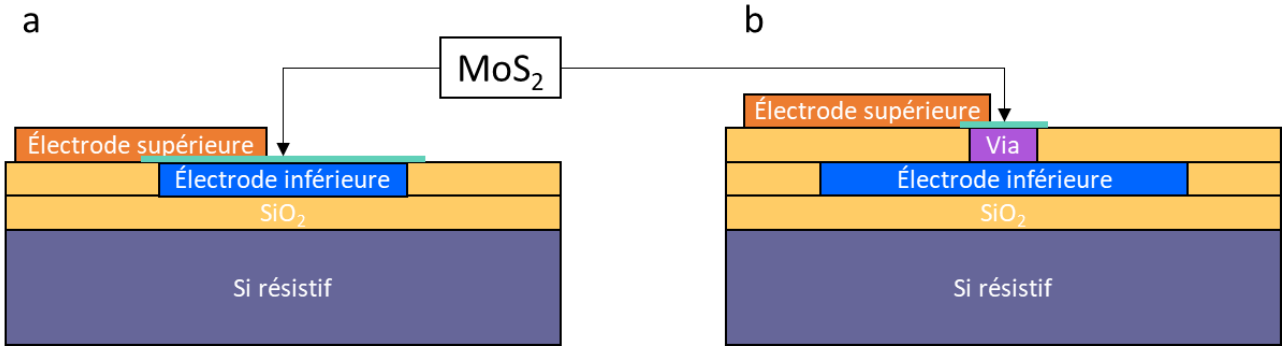


Figure III-1 : Schéma de l'empilement visé sans (a) et avec via (b).

L'intégration de MoS_2 dans un empilement vertical n'avait jamais été réalisée au Leti. Le développement d'un protocole d'intégration a donc été nécessaire et de nombreuses optimisations ont dû être apportées pour chacune des étapes de ce protocole.

En effet, la faible adhésion (interface Van der Waals) entre le MoS_2 et le substrat sur lequel il est transféré rend le MoS_2 vulnérable à l'intégration. L'épaisseur du matériau est également un frein pour des étapes comme la lithographie ou le dépôt au-dessus du matériau. Des étapes « classiques » de fabrication microélectroniques ont donc dû être adaptées pour le matériau MoS_2.

Une autre contrainte importante a été le contact électrique. En effet, l'interface entre le MoS_2 et les électrodes doit être optimisée pour permettre le transfert de charges. Elle doit être la plus transparente possible pour les électrons. Pour cela, une interface de type Van der Waals entre le matériau 2D et les électrodes doit être obtenue idéalement, sans mélange atomique ni réaction chimique [59], et certains matériaux doivent être privilégiés [91].

Ces deux catégories de contraintes sont parfois incompatibles. Le nickel par exemple semble permettre un meilleur contact électrique que le platine [91] mais une couche d'accroche est nécessaire pour le déposer sur une couche de SiO_2. Pour cette raison, le nickel ne peut pas constituer l'électrode supérieure des dispositifs. Par ailleurs, le nickel s'oxyde rapidement lorsqu'il est exposé à l'air ou à l'eau, ce qui le rend difficile à intégrer comme électrode inférieure.

Globalement, des compromis ont dû être trouvés pour optimiser à la fois le procédé d'intégration et les performances des dispositifs.

Les optimisations du protocole d'intégration seront successivement présentées dans ce chapitre avec les résultats associés. Elles ont été divisées en deux parties (Figure III-2). Les optimisations liées au transfert

et à la mise en forme du MoS_2 seront d'abord présentées puis le dépôt et la mise en forme des électrodes supérieures seront détaillés.

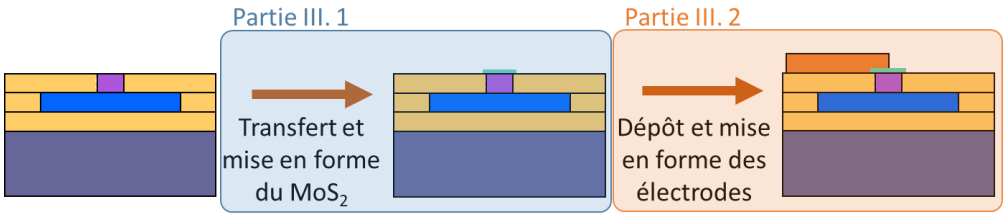


Figure III-2 : Schéma du protocole d'intégration détaillé dans ce chapitre selon les parties

III.1 Optimisation du transfert et de la mise en forme du MoS_2

Dans un premier temps, ces deux premières étapes étaient effectuées comme montrées dans les Figure III-3 et Figure III-4. Le MoS_2 est d'abord transféré par voie humide en utilisant du PMMA (provenant de AllResist [92]) comme couche support. Le polymère est dissout dans l'acétone.

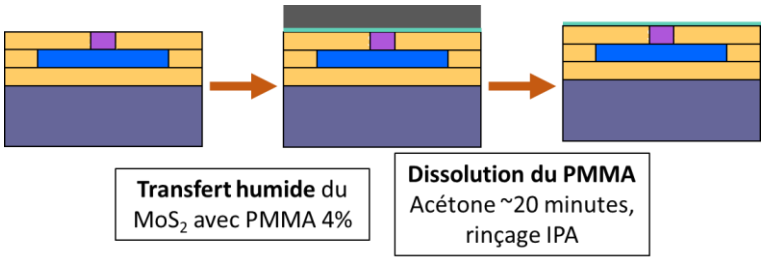


Figure III-3 : Schéma détaillant les étapes de transfert pour les premiers dispositifs réalisés.

Pour mettre en forme le MoS_2, un premier procédé de lithographie a été choisi parce qu'il était le plus utilisé dans la salle blanche où les échantillons sont réalisés (Plateforme Technologique Amont). Une résine (AZ®1512HS) est d'abord étalée puis l'échantillon est masqué et exposé à un rayonnement UV (365 nm) pendant 25 secondes. Le développement consiste ensuite en un bain de 90s dans un développeur AZ® puis un rinçage à l'eau distillée. Les motifs sont définis dans le MoS_2 grâce à l'exposition de l'échantillon à un plasma CF_4 pendant 90 s. Enfin, la résine est retirée via un bain d'environ 20 minutes dans l'acétone puis un rinçage dans l'IPA.

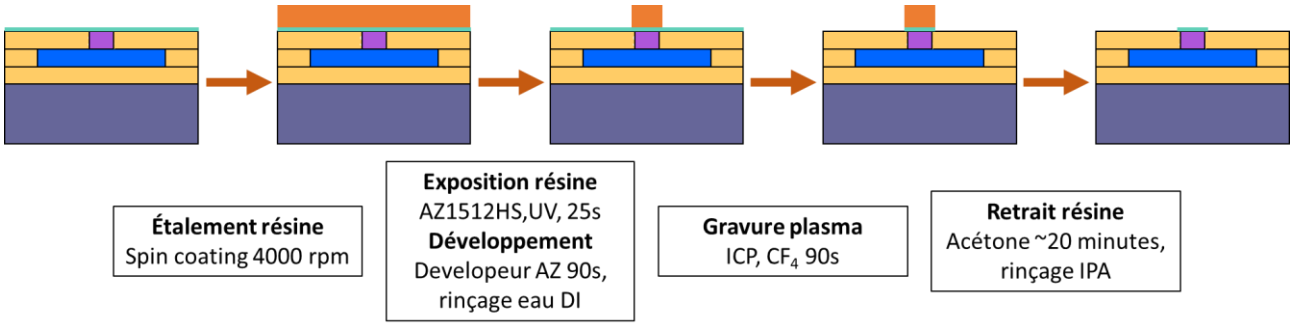


Figure III-4 : Schéma détaillant les étapes de mise en forme du MoS_2 pour les premiers dispositifs réalisés.

Ces premières étapes du procédé ont permis la réalisation des premiers circuits. Les optimisations et résultats associés à ces étapes sont détaillés ci-après.

III. 1. 1 Optimisation de l'étape de lithographie

Un défaut majeur a été mis en évidence pendant le développement de la résine (bain avec développeur AZ®). Comme montré en Figure III-5-a, le MoS_2 est partiellement décollé pendant cette étape. Ce phénomène est dû à la nature basique du développeur AZ®. En effet, les solutions basiques sont parfois utilisées pour séparer un matériau 2D de son substrat de croissance [93]. Elles faciliteraient le processus par intercalation ionique. L'eau distillée étant également utilisée pour la délamination du MoS_2 [60], elle a aussi pu contribuer au décollement observé.

Les observations macroscopiques semblent montrer que la délamination intervient uniquement sur le MoS_2 destiné à être gravé qui n'est pas protégé par la résine. Cependant, cet effet indésirable a plusieurs conséquences non souhaitées pour la réalisation des circuits.

Tout d'abord, la délamination est importante et entraîne la formation de plis sur une surface importante de l'échantillon. Il y a donc localement des multicouches de MoS_2 recouvertes de polymère donc d'épaisseur importante par rapport à la couche de MoS_2 transférée. Ces zones ne sont alors pas gravées à la même vitesse que la majorité de l'échantillon. Après gravure et retrait de la résine, des résidus de MoS_2 non gravés restent présents comme observé en Figure III-5-b. La couche 2D n'est ainsi pas correctement mise en forme.

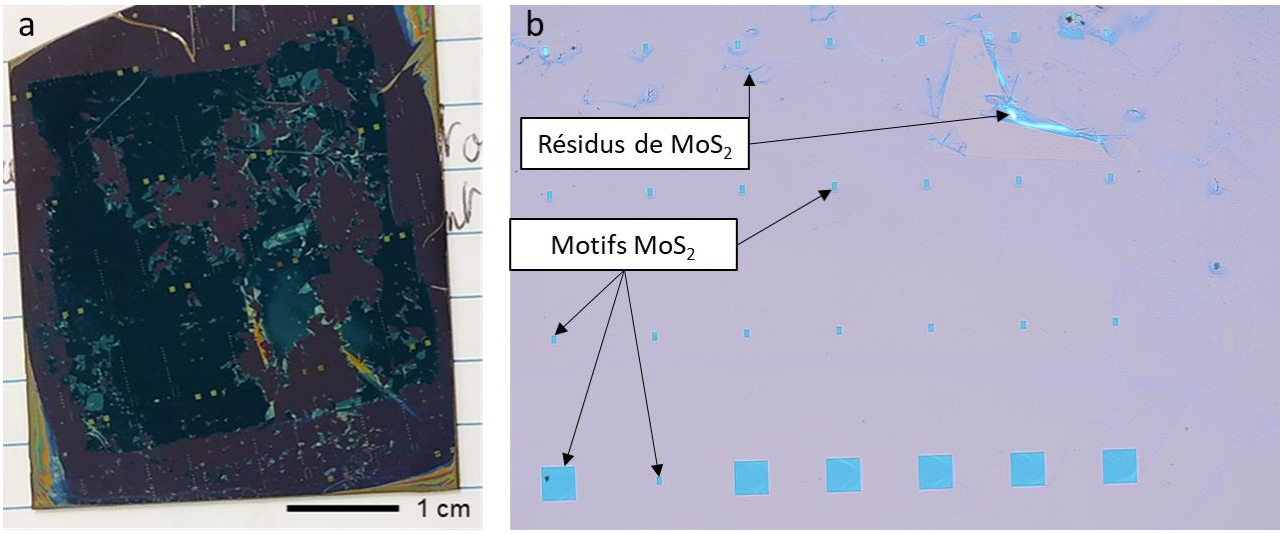


Figure III-5 : Défauts observés pendant la mise en forme du MoS_2 ; photographie d'une délamination partielle du MoS_2 pendant le développement (a) et photographie de microscopie optique montrant des résidus de MoS_2 repliés après gravure (b).

Par ailleurs, sur les clichés MEB réalisés à la fin du procédé (Figure III-6), un autre problème est mis en évidence. Les images révèlent la présence de plis sur tous les motifs de MoS_2 avec une géométrie dépendant du motif. Du fait de leur forme liée au motif, ces plis ont été imputés à la délamination partielle observée pendant le développement plutôt qu'au procédé de transfert. Le transfert peut engendrer des plis mais de taille et de forme plus aléatoires sur l'échantillon.

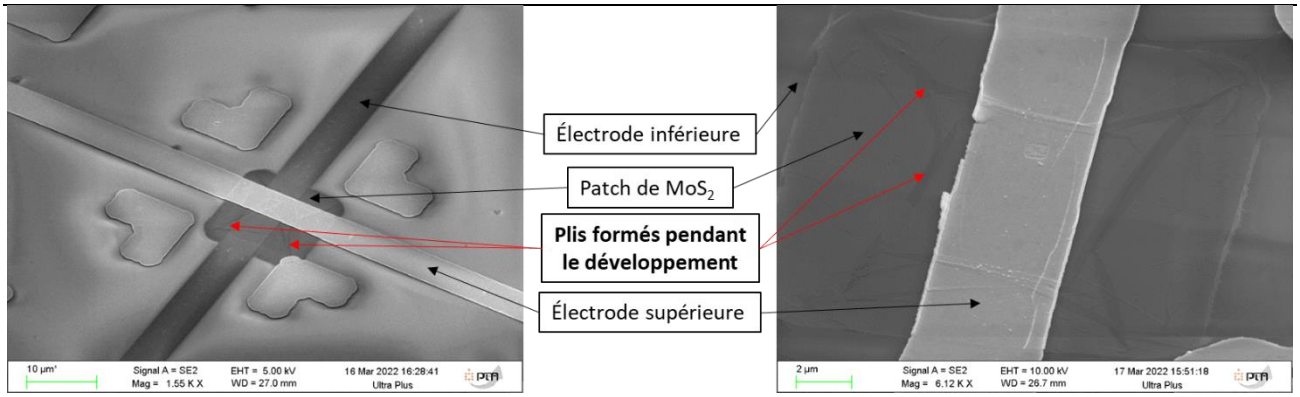


Figure III-6 : Images MEB de dispositifs de type mémoire avec des plis au niveau du film de MoS_2.

Un nouveau procédé a été mis en place pour éviter cette délamination. Pour cela, il fallait éviter tout bain dans une solution basique ou aqueuse. Le PMMA a été choisi comme nouvelle résine de lithographie puisque c'était la seule de la salle blanche qui ne nécessitait pas l'utilisation de développeur basique. Elle présente également l'avantage de pouvoir être utilisée comme couche support de transfert par voie humide et donc de supprimer des étapes.

Un nouveau procédé de transfert et de mise en forme du MoS_2 a été mis en place, il est schématisé en Figure III-7.

Comme auparavant, le MoS_2 est transféré par voie humide avec du PMMA 4% comme couche support. Le polymère n'est pas dissout après cette étape puisqu'il joue également le rôle de résine de lithographie. Pour cela, le transfert doit être effectué sans exposer l'échantillon à un rayonnement destructeur, donc dans une salle de lithographie, avec un éclairage sans UV (lumière « rouge »).

Le PMMA est ensuite exposé à un rayonnement Deep UV (240 nm) pendant une heure ce qui rallonge sensiblement le procédé. La résine est ensuite développée dans un bain de solvant non basique : un mélange de Méthylisobutylcétone (MIBK) et d'IPA [1 :3] puis rincé dans un bain d'IPA.

Enfin, les motifs sont définis dans le MoS_2 par le même procédé que décrit précédemment puis la résine est retirée par le même bain d'acétone.

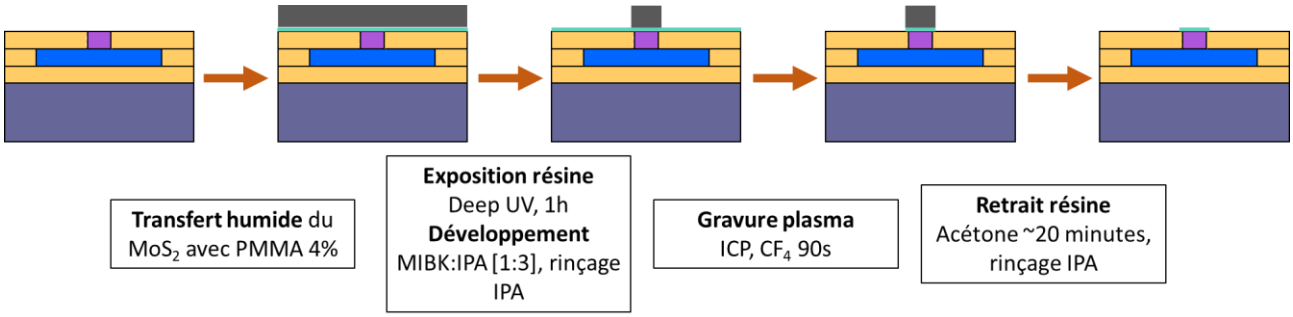


Figure III-7 : Schéma détaillant les étapes permettant le transfert et la mise en forme du MoS_2 du nouveau protocole.

Les clichés réalisés sur les circuits ainsi conçus (Figure III-8) montrent l'absence de plis et démontrent l'efficacité du nouveau procédé.

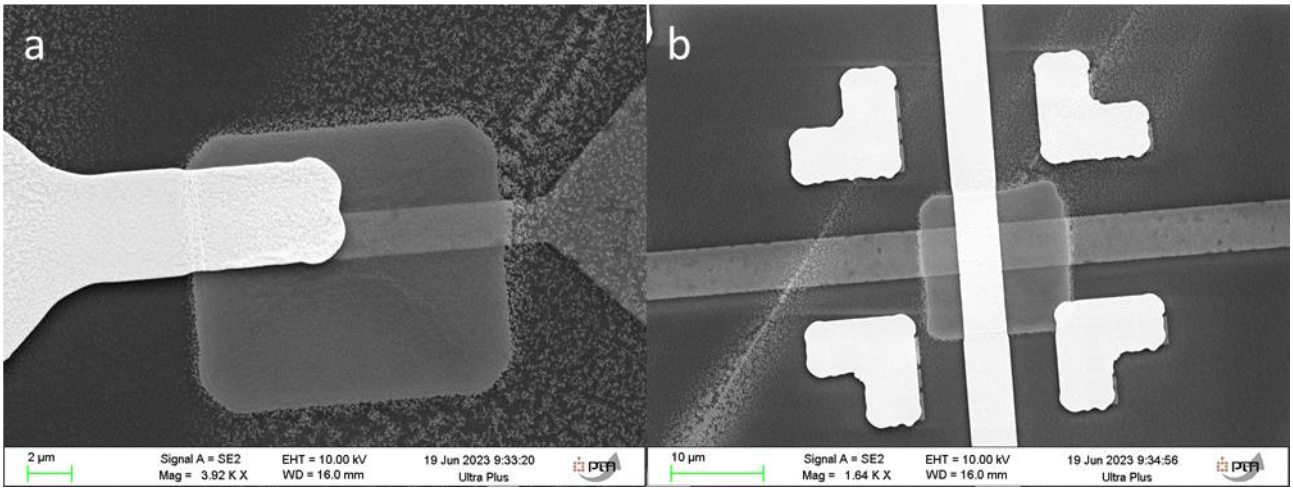


Figure III-8 : Images MEB de dispositifs de type commutateur RF (a) et mémoire (b) fabriqués avec une lithographie deep UV sans utiliser de solution basique pendant le procédé de lithographie.

La mise en place de ce protocole permet donc de diminuer le nombre d'étapes en utilisant le même polymère pour le transfert et la lithographie. Le temps de procédé est rallongé par l'étape d'exposition durant 1h. Cette méthode permet d'éviter la délamination du MoS_2 observée initialement.

III. 1. 2 Mise en place d'une étape de recuit

Afin de caractériser les premiers circuits réalisés, une observation TEM sur une coupe transverse a été réalisée (Figure III-9). L'image montre que les épaisseurs désirées ont été déposées. Toutes les interfaces sont propres. Le MoS_2 est constitué de 3 monocouches comme attendu, elles sont discernables sur l'image donc correctement cristallisées. En revanche, l'orientation cristalline aléatoire de la couche (cf. Chapitre II) ne permet pas d'atteindre la résolution atomique.

Par ailleurs, ces images montrent un autre résultat important. Une couche de nature indéterminée est observée entre le MoS_2 et l'électrode supérieure.

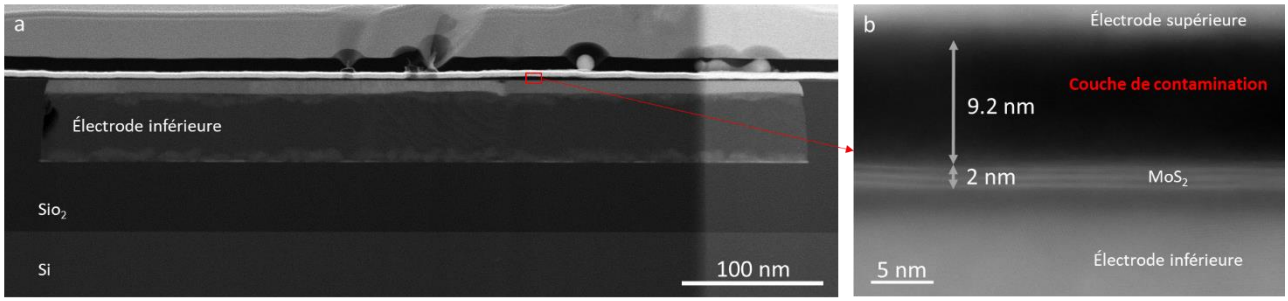


Figure III-9 : Image obtenue en TEM des premiers circuits réalisés. (a) Image de l'empilement complet, (b) Image à plus fort grossissement montrant le film de MoS_2 et ses interfaces avec les électrodes inférieure et supérieure.

Pour déterminer la composition de cette couche, plusieurs éléments ont été pris en compte. Tout d'abord, la couche apparaît sombre sur les images TEM, elle est donc vraisemblablement composée d'atomes légers. Par ailleurs, pendant le procédé d'intégration, c'est exclusivement du polymère qui a été introduit à cette interface. Il a donc été supposé que cette couche est composée de résidus de polymère introduits pendant le transfert et les étapes de lithographie. La difficulté d'éliminer ce type de résidus sur les matériaux 2D est un problème connu dans la littérature [58], [94].

Un autre élément confirmant cette hypothèse est l'irrégularité de l'épaisseur de cette couche sur l'échantillon. Des images réalisées sur différentes zones de l'interface montrent en effet une épaisseur variant de 8 à 22 nm (Figure III-10).

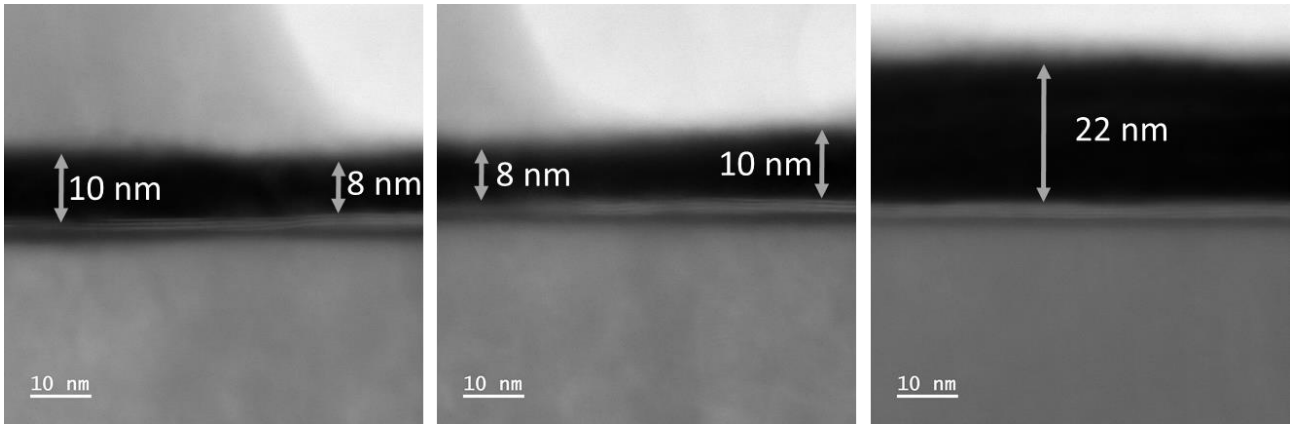


Figure III-10 : image TEM de la couche de contamination sur différentes zones de l'échantillon.

Un protocole de fabrication et de caractérisation des circuits a été mis en place afin d'étudier la formation de cette couche de contamination carbonée mais également pour éviter sa présence dans l'empilement.

Comme formulé précédemment, le transfert et les deux lithographies sont suspectés d'introduire cette couche de contamination. En général, pour supprimer ce type de résidus, des traitements par plasma sont mis en œuvre. Ils ne peuvent pas être utilisés ici puisque le MoS_2 est trop fin et donc très sensible au plasma. Un plasma pourrait graver totalement la couche 2D ou l'endommager sensiblement en générant des trous qui ne garantiraient plus sa continuité ou des défauts chimiques.

Un recuit a donc été choisi comme solution à ce problème. Il permet en effet de dégazer les particules carbonées [57] sans endommager le matériau 2D. Les paramètres du recuit n'ont pas pu être parfaitement optimisés mais une courte étude a été menée pour comparer plusieurs protocoles envisagés.

Trois protocoles de recuit ont été établis, en fonction des équipements à disposition et des contraintes thermiques de l'échantillon. La température maximale admissible pas l'échantillon est fixée par les couches d'AlCu, Ti et TiN intégrées dans les électrodes inférieures et déposées à la température la plus basse de 350 °C. Pour préserver la stabilité de cette couche, la température maximale pour le recuit a été fixée à 300 °C.

Le plan d'expérience suivant a alors été mis en place. Un « grand » échantillon (~8 cm^2) a été préparé comme schématisé en Figure III-11. Du MoS_2 a été mis en forme sur son substrat de croissance à l'aide d'un lithographie DEEP-UV et d'une gravure plasma. La résine a été ensuite retirée par un bain d'acétone et un rinçage dans l'IPA.

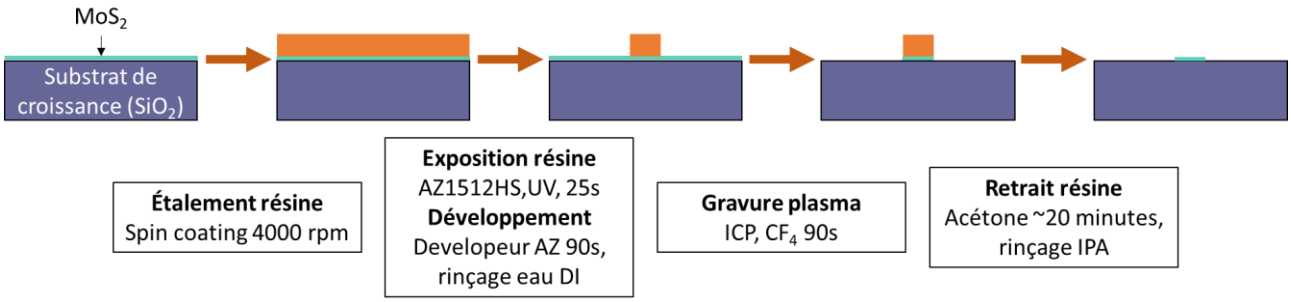


Figure III-11 : Schéma de préparation des échantillons utilisés pour comparer différents procédés de recuit

Cet échantillon a ensuite été clivé en quatre morceaux distincts. Un premier morceau joue le rôle de témoin en termes de quantité de résidus de polymère présents à la surface du MoS_2. Les trois autres morceaux ont subi chacun un protocole de recuit différent, détaillés dans le Tableau III-1.

Trois méthodes de recuits sont comparées. Un recuit sur plaque chauffante à l'air, facile et rapide à mettre en œuvre. Les deux autres méthodes de recuits sont plus longues et nécessitent des équipements plus spécifiques. Dans les deux cas, il s'agit d'un recuit à 300 °C pendant 2 h. Deux fours sont disponibles pour cela. Un four tubulaire qui permet de faire des recuits sous forming gas (N_2/H_2) mais qui n'est pas compatible avec des échantillons de plus de 2 cm de largeur. C'est pourquoi le troisième protocole de recuit est étudié, il est réalisé dans un four à halogène sous azote. Ce dernier protocole est préféré pour sa compatibilité avec les échantillons « grandes surfaces ». La comparaison entre les échantillons 3 et 4 permettra de démontrer ou non l'importance du forming gas pour le recuit.

Tableau III-1 : Paramètres des différents procédés de recuit testés.

Échantillon	Protocole de recuit	Durée	Température	Pression	Gaz
1	Échantillon témoin	Pas de recuit			
2	Plaque chauffante	15 minutes	150 °C	P_{atm} (1 bar)	air
3	Four tubulaire	2 h	300 °C	100 mbar	N_2/H_2
4	Four à halogène	2 h	300 °C	8 mbar	N_2

L'XPS a été utilisé pour quantifier la contamination carbonée présente sur la surface des échantillons. Les résultats obtenus sont tracés en Figure III-12-b.

La quantité de liaisons C-C / C-H, C-O / O-C=O ou O-C=O / CO_3^{2-} a été estimée sur le spectre XPS par quantification des pics C 1*s* ainsi que la quantification totale du carbone pour chaque échantillon. Le PMMA est une chaine carbonée comme schématisée en Figure III-12-a. La quantité de PMMA sur les échantillons peut donc être évaluée qualitativement par comparaison des quantifications des liaisons C-C / C-H et C-O / O-C=O et O-C=O / CO_3^{2-} .

La comparaison des 4 échantillons ne montre aucune différence entre les deux premiers échantillons concernant la contamination en PMMA. Le recuit sur plaque chauffante ne permet donc pas d'éliminer significativement les résidus de résine.

Les deux recuits dans les fours permettent d'abaisser la contamination. L'échantillon n°3 en particulier semble le plus efficace puisqu'il permet d'atteindre une contamination totale en carbone de 40% environ contre ~60% pour l'échantillon témoin.

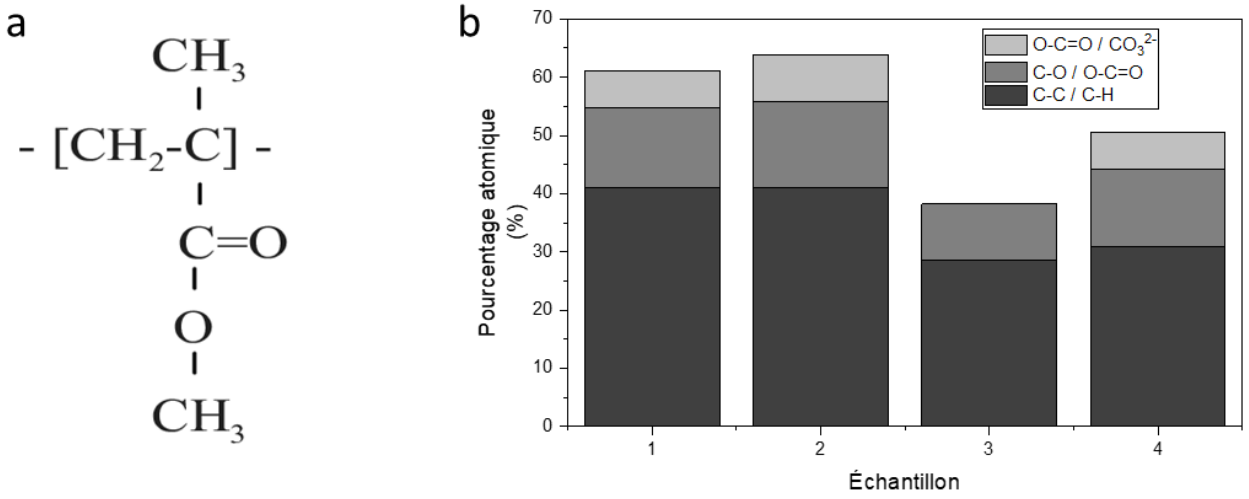


Figure III-12 : Analyse XPS de la contamination carbonée sur les échantillons ayant subi différents procédés de recuit : a : structure chimique du PMMA issue de [95], b : quantification XPS (pourcentages atomiques) des différentes liaisons carbones pour chaque échantillon.

Le protocole de recuit n°3 a donc été choisi puisque c'est le plus efficace. Il a été intégré au procédé d'intégration comme montré en Figure III-13: deux recuits ont été effectués, un après chaque mise en forme.

Afin d'évaluer l'impact de ce recuit au cours du procédé d'intégration, un suivi mettant en œuvre plusieurs méthodes de caractérisation a été mis en place. La zone de caractérisation détaillée dans la partie II.3.3.3 a donc été scannée dans une zone propre préférentiellement par XPS, AFM et Raman. Cette analyse a été faite au cours de 5 étapes de l'intégration détaillées en Figure III-13.

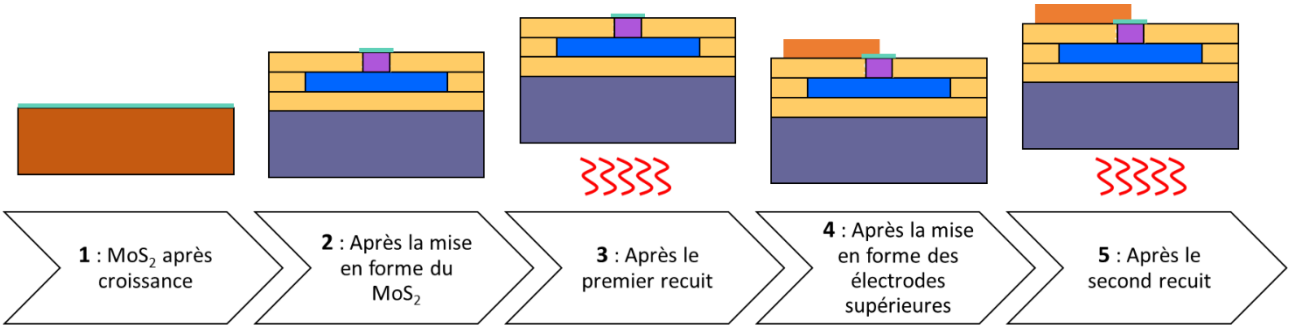


Figure III-13 : Schéma du procédé d'intégration avec l'ajout du procédé de recuit et le détail des étapes où les différentes caractérisations ont été effectuées.

Les analyses Raman associées à ce suivi sont présentées en Figure III-14.

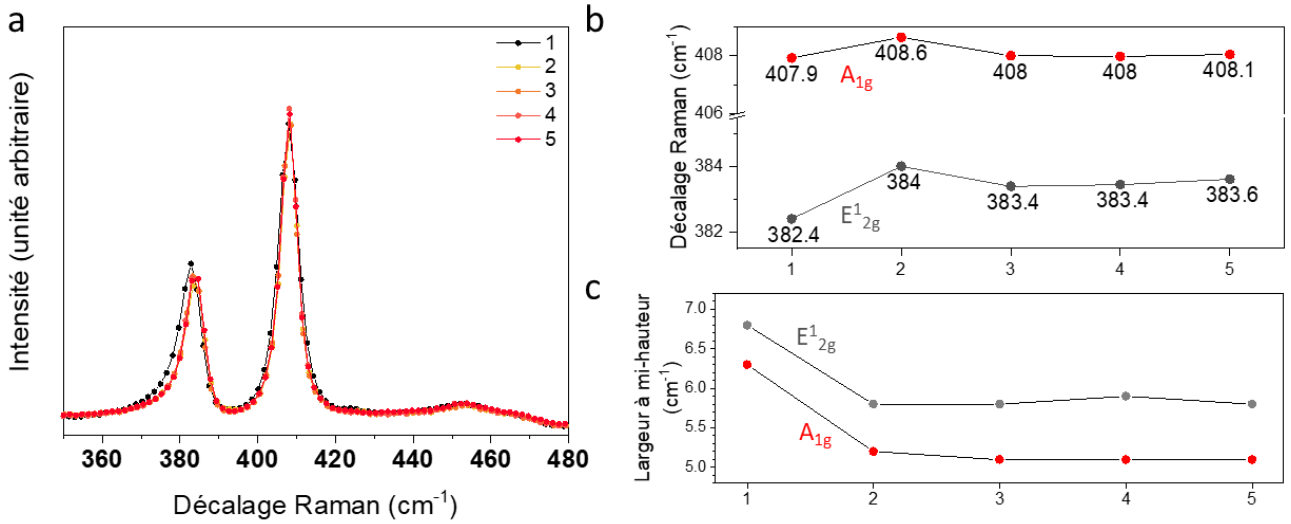


Figure III-14 : Analyses Raman à différentes étapes du procédé. Superposition des différents spectres acquis (a) et évolution de la position (b) et de la largeur à mi-hauteur (c) des deux modes E^1_{2g} et A_{1g}.

Les spectres acquis montrent les deux modes principaux : E^1_{2g} et A_{1g}. La position et la largeur de ces pics varient peu pendant le procédé d'intégration. La plus grosse variation observée est une diminution de la largeur des pics après le transfert du matériau. Cette variation est attribuée au relâchement de la contrainte induite par le substrat de croissance du MoS_2. Ainsi, le recuit et le procédé d'intégration n'impactent pas la qualité cristalline du matériau. Par ailleurs, l'écart en énergie des deux modes indique de nouveau la présence de 3 à 4 monocouches de MoS_2.

Les analyses XPS associées à ce suivi sont présentées en Figure III-15.

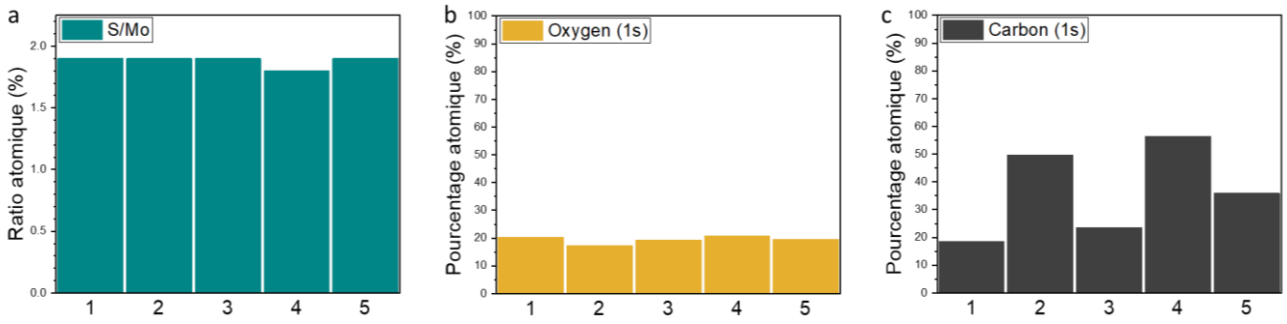
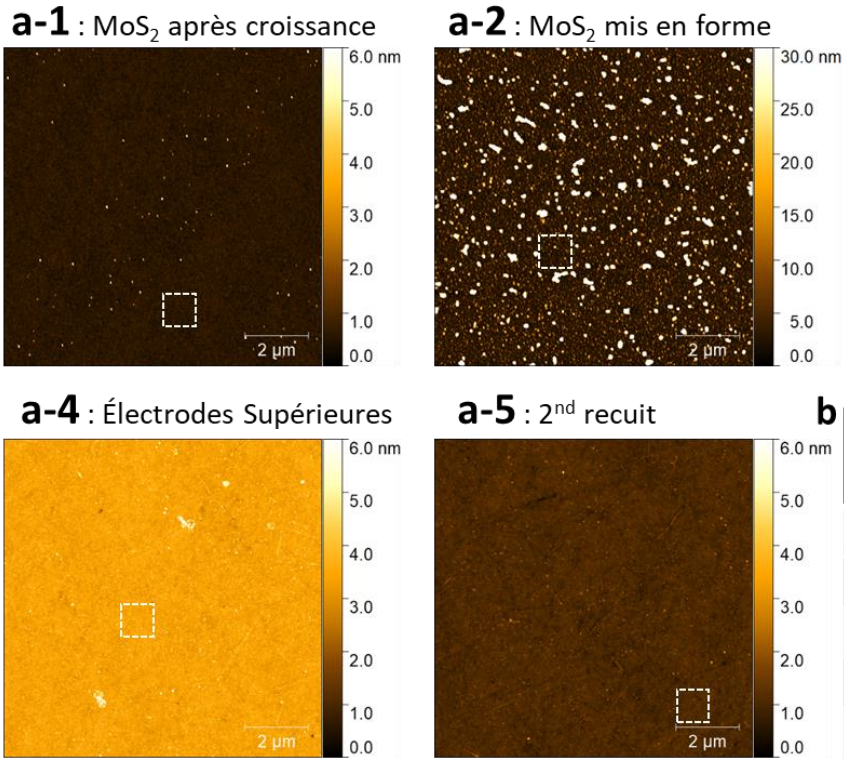


Figure III-15 : Quantification XPS (pourcentage atomique) du ratio S/Mo (a), de l'oxygène (b) et du carbone (c) aux différentes étapes du procédé.

L'XPS a été utilisé pour contrôler la stœchiométrie et la contamination en oxygène et en carbone du MoS_2. Pour cela, les pourcentages atomiques en O, C, Mo et S ont été quantifiés tout au long de l'intégration. La quantité d'oxygène ainsi que le ratio S/Mo varient peu pendant le procédé. En revanche, la quantité de carbone augmente après chaque lithographie et diminue après chaque recuit.

Cette étude montre donc que le procédé conserve la stœchiométrie du matériau et n'induit pas d'oxydation. La quantification du carbone démontre l'importance du recuit pour réduire la contamination induite par la lithographie.

Les images AFM réalisées sur une zone de 10x10 µm² (comparable à la taille des dispositifs) lors de ce suivi sont présentées en Figure III-16.



b

Étapes	RMS (10 µm²)	R_{max} (10 µm²)	RMS (1 µm²)	R_{max} (1 µm²)
1	0.249	0.846	0.136	0.846
2	5.05	174	2.62	26.1
3	0.241	20.7	0.185	1.61
4	0.477	37.3	0.245	3.26
5	0.191	9.22	0.159	1.5

Figure III-16 : Scans AFM réalisés sur une zone propre de MoS_2 à différentes étapes de l'intégration (a-1 à a-5). b : rugosité moyenne (RMS) et maximale (R_{max}) des différents scans AFM, sur une zone de 10 µm² (scan entier) ou 1 µm² (zone propre délimitée par les encadrés blancs en pointillés).

Ces images montrent que la lithographie et le transfert induisent une augmentation de la rugosité sur le MoS_2 probablement due à la présence de particules carbonées. Les recuits permettent de réduire cette rugosité et de revenir aux valeurs initiales.

Enfin, au terme de ce procédé de fabrication, une nouvelle observation TEM sur coupe transverse a été réalisée. Les images obtenues sont montrées en Figure III-17. Pour ces circuits, ce sont des électrodes inférieures avec via qui ont été utilisées.

A nouveau, les images montrent l'empilement attendu (nature et épaisseur des couches) ainsi que des interfaces propres. Sur le cliché à plus fort grossissement, 3 couches de MoS_2 peuvent de nouveau être discernées. En revanche, une couche de contamination est toujours présente. L'épaisseur de cette couche est néanmoins fortement diminuée. Elle passe d'une épaisseur d'environ 9 nm avec beaucoup d'irrégularités à une épaisseur homogène de 3 nm. Cette diminution montre l'efficacité du recuit.

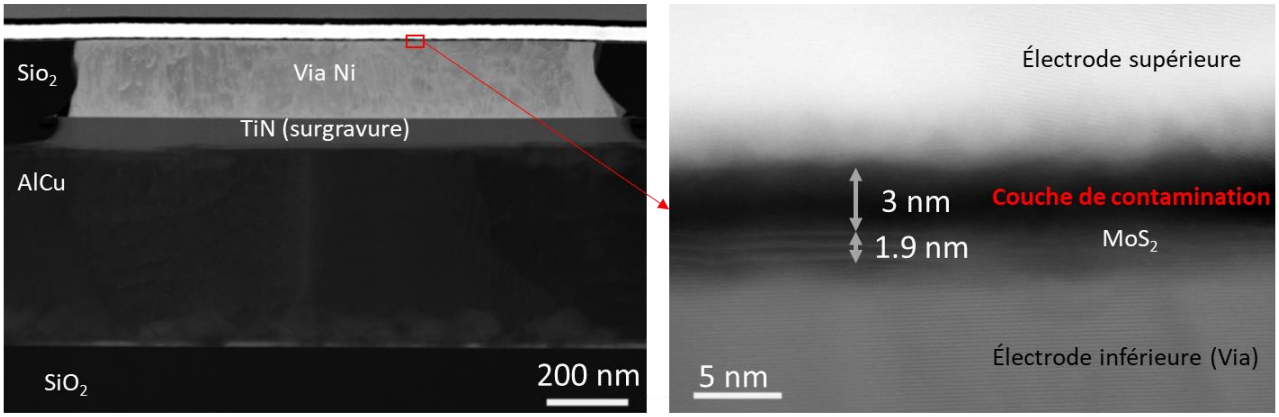


Figure III-17 : Observation TEM sur coupe transverse d'un dispositif réalisé avec recuit.

Afin de confirmer l'hypothèse de la nature carbonée de la couche, des analyses EDX ont été menées dans la zone imagée en Figure III-18-a. Un spectre a été acquis au niveau de la couche de contamination et a permis de déterminer exhaustivement les éléments présents (Annexe 2). Comme attendu, l'aluminium et le titane de l'électrode inférieure sont détectés ainsi que le nickel pour le via et l'électrode supérieure, le molybdène et le soufre et enfin l'or. La présence du cuivre n'était pas prévue mais est bien observée dans les deux couches de l'électrode supérieure. Ces couches ont été déposées par évaporation dans un équipement où les différentes cibles métalliques sont placées dans des creusets de cuivre. La présence de cuivre peut donc être expliquée par un mauvais réglage de l'équipement entraînant un dépôt partiel de cuivre en même temps que les métaux voulus. Par ailleurs, le tungstène et le gallium sont faiblement détectés. Cette détection n'est pas surprenante puisque ces éléments sont déposés en surface de l'échantillon pendant la coupe FIB.

Un profil a été ensuite acquis le long de la ligne en Figure III-18-a. Ce profil est tracé en Figure III-18-b. Sur ce graphique, la présence des différents éléments apparaît nettement aux endroits attendus. Le cuivre est présent de façon plus importante dans l'or que dans le nickel. Au niveau de la couche de contamination, tous les signaux diminuent exceptés ceux du carbone et de l'oxygène.

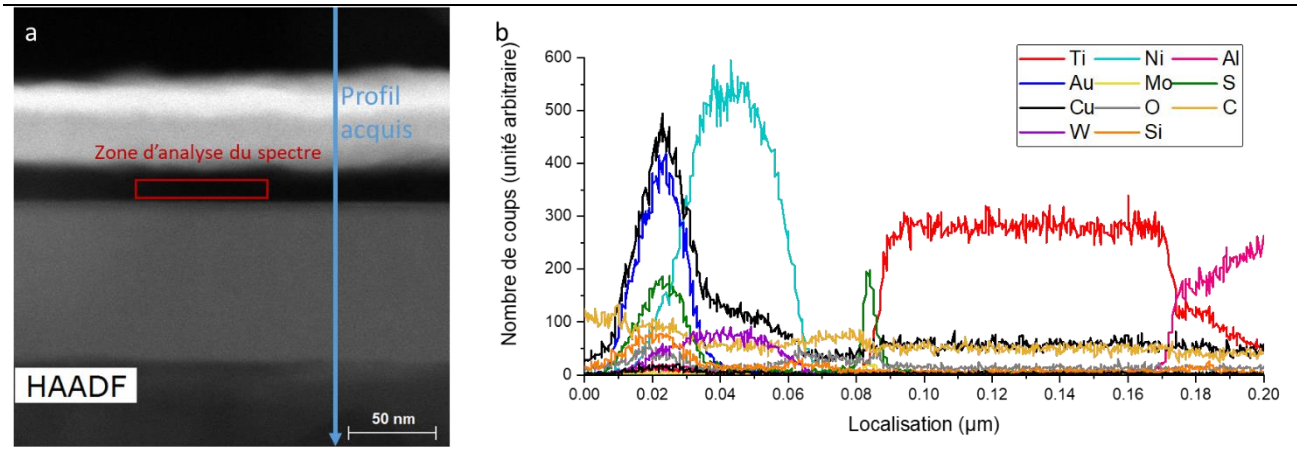


Figure III-18 : Analyse EDS de la zone de contamination. a : image haute résolution de la zone étudiée, b : profil EDS.

L'analyse EDS permet donc d'affirmer que la couche de contamination est composée de polymère, vraisemblablement de PMMA.

Ainsi, le recuit permet de réduire considérablement l'épaisseur de la couche de contamination. Cependant, il ne permet pas de l'éliminer. Par ailleurs, le mécanisme de conduction et de commutation verticale pourrait reposer sur la diffusion d'ions métalliques dans le matériau 2D (Cf partie I.2.4.3). Le recuit pourrait favoriser cette diffusion et modifier les propriétés des dispositifs. Pour cela, une autre optimisation du procédé de fabrication a été développée et est détaillée ci-après.

III. 1. 3 Développement d'une autre méthode de transfert

Comme évoqué précédemment, la difficulté d'élimination de résidus de polymère sur les matériaux 2D est un problème connu et ce problème a été constaté avec les résultats présentés dans la partie précédente. Ainsi pour pallier ce problème, un nouveau procédé a été mis au point par Paul Brunet [96].

Ce procédé diffère des précédents principalement par sa méthode de transfert détaillée en Figure III-19. En effet, pour éviter tout contact entre le MoS_2 et le polymère, une fine couche d'or est déposée par évaporation sur le matériau 2D après croissance. Il est ensuite transféré par voie humide avec le PMMA comme couche support qui sera également utilisé comme résine de lithographie. Les étapes d'intégration détaillées précédemment sont ensuite effectuées. Une seule modification est notable : l'or ne pouvant pas être gravé par plasma, c'est une courte étape de gravure sèche par faisceau d'ions qui est effectuée (ou IBE) à une tension de 400 V pendant 1 minute.

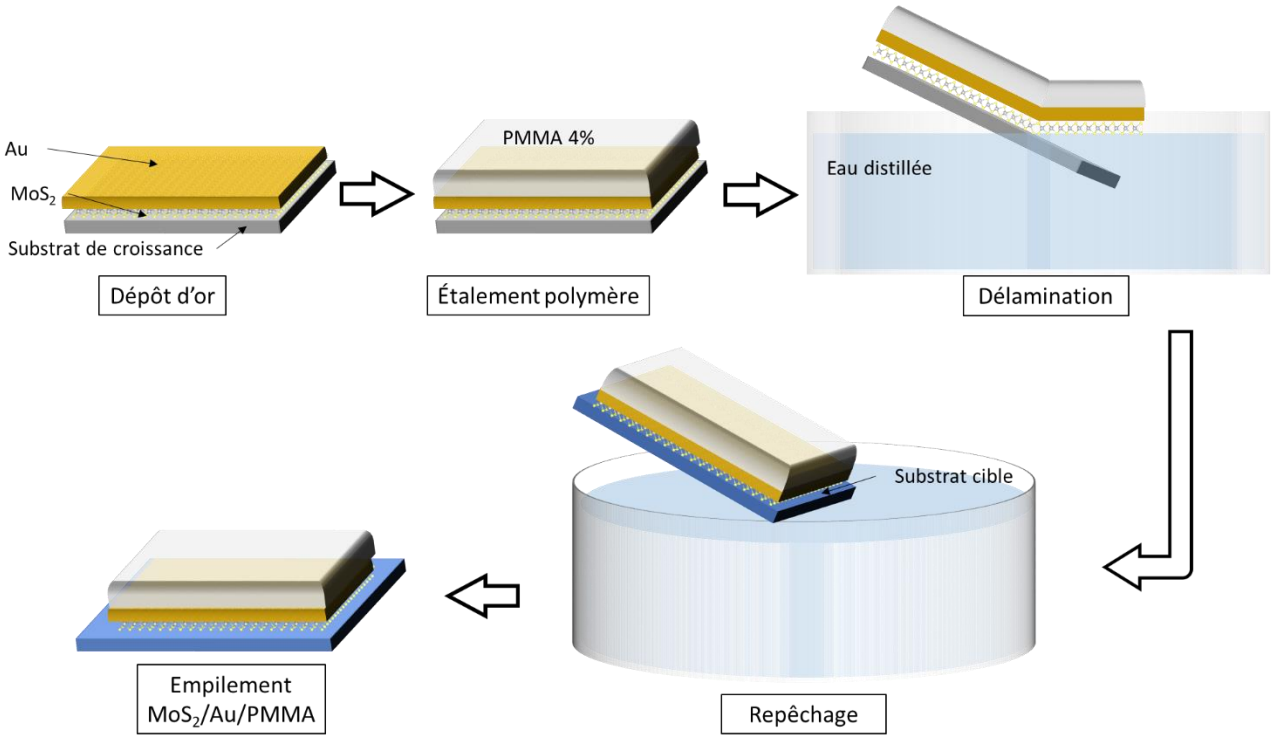


Figure III-19 : Schéma du nouveau protocole de transfert avec dépôt d'une couche d'or.

Une coupe FIB a de nouveau été réalisée sur un dispositif conçu avec cette nouvelle méthode. Elle a été observée en TEM comme montré en Figure III-20.

Cette coupe montre des interfaces propres. Au niveau de la couche de MoS_2, en particulier, on observe des contacts propres sans contamination entre la couche 2D et les électrodes. La couche de contamination est néanmoins présente dans l'empilement. Étant toujours due à la résine de lithographie, elle se trouve désormais au-dessus de la couche d'or déposée directement sur le MoS_2. Idéalement, cette couche de contamination ne devrait pas être présente dans le dispositif. Cette nouvelle localisation est tout de même préférable à la précédente puisqu'elle évite un contact avec le MoS_2. Le polymère ne peut donc pas modifier ses propriétés en le dopant par exemple. De plus, cette couche semble non homogène en épaisseur voire non continue, une simple montée en tension devrait permettre de brûler cette couche polymère pour ensuite permettre l'obtention d'un bon contact électrique Au-Au. Cet aspect sera détaillé dans le chapitre IV.

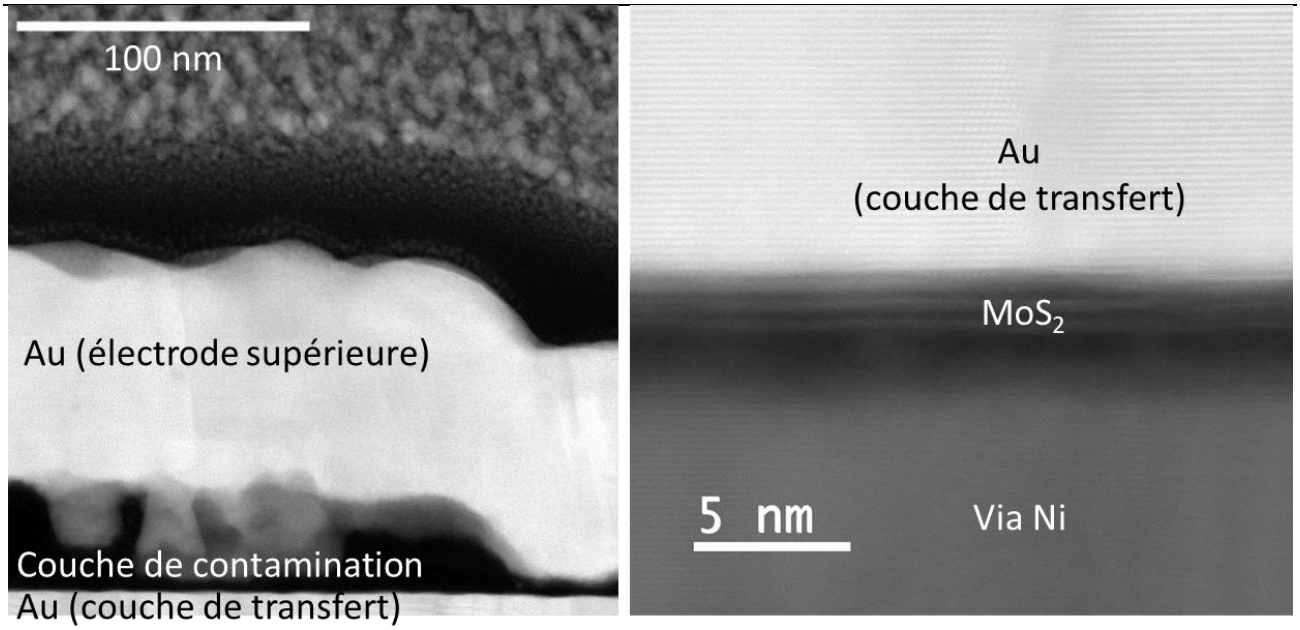


Figure III-20 : Observations TEM en coupe des nouveaux circuits. a : couches supérieures du dispositif, au-dessus du MoS_2, b : observation à fort grossissement de la couche de MoS_2 et de ses interfaces. Pour des questions de propriété intellectuelle, l'empilement complet ne peut être montré.

Ce nouveau procédé de transfert permet donc d'obtenir des interfaces propres et nettes entre le MoS_2 et les électrodes inférieure et supérieure. Ce procédé devrait permettre l'obtention de dispositifs avec un contact électrique correct.

En revanche, il ne permet pas de fabriquer des dispositifs horizontaux (type transistor), la couche d'or court-circuiterait en effet ce type de dispositifs. Pour pallier cette problématique, un nouveau protocole de transfert pourrait être développé en remplaçant l'or par une couche isolante.

La couche de contamination reste présente dans les dispositifs. Elle est positionnée au-dessus d'une couche d'or. Elle pourrait donc être supprimée par traitement plasma, un plasma O_2 par exemple pourrait permettre l'élimination des résidus de PMMA.

III.2 Optimisation du dépôt et de la mise en forme des électrodes supérieures

Dans cette nouvelle partie, l'optimisation des étapes liées aux électrodes supérieures sera détaillée. Comme pour la mise en forme du MoS_2, ces étapes n'avaient jamais été testées auparavant au Leti. La mise en forme par lift-off a été choisie dès le départ parce qu'elle permet de mettre en forme une couche impossible à graver chimiquement sans aucune action physique (bombardement) qui endommagerait sensiblement le MoS_2.

Dans un premier temps, le protocole a été établit tel que détaillé en Figure III-21. Comme pour la mise en forme du MoS_2, la résine AZ®1512HS a d'abord été privilégiée. Elle est étalée par enduction centrifuge (ou spin coating) puis exposée (à une longueur d'onde de 365 nm pendant 25 s) et développée (développeur AZ® pendant 90 s puis rinçage eau DI). Le métal de l'électrode supérieure est ensuite déposé par évaporation par faisceau d'électrons. Enfin, la résine est retirée dans un bain d'acétone, en même temps qu'une partie du métal. Cette dernière étape permet de mettre en forme les électrodes supérieures par lift-off.

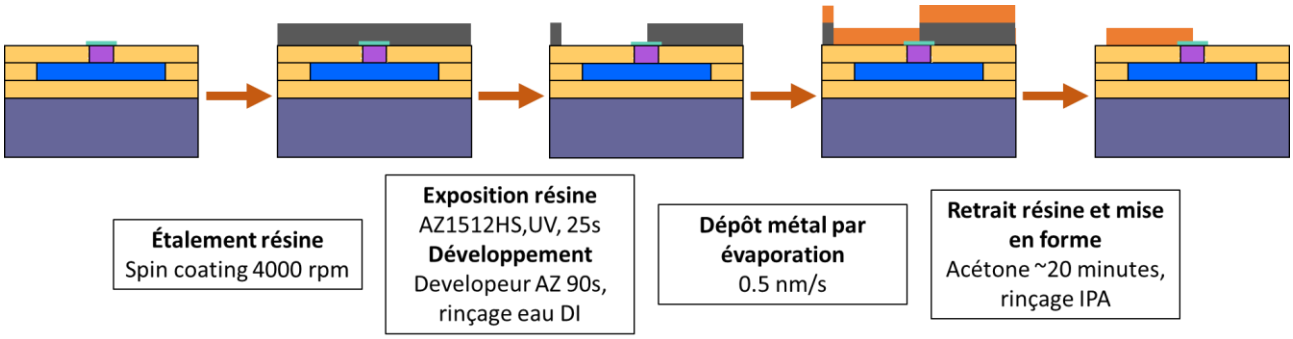


Figure III-21 : Schéma des étapes de mise en forme des électrodes supérieures avec le protocole initial.

Les premiers circuits ont été réalisés grâce à ce procédé.

III. 2. 1 Optimisation de la mise en forme

Sur les premiers échantillons réalisés, peu de dispositifs sont fonctionnels en raison d'un lift-off partiel. En effet, comme montré en Figure III-22, la couche métallique se détache de manière non homogène sur l'échantillon. Les circuits mémoires ainsi obtenus sont donc court-circuités et non fonctionnels.

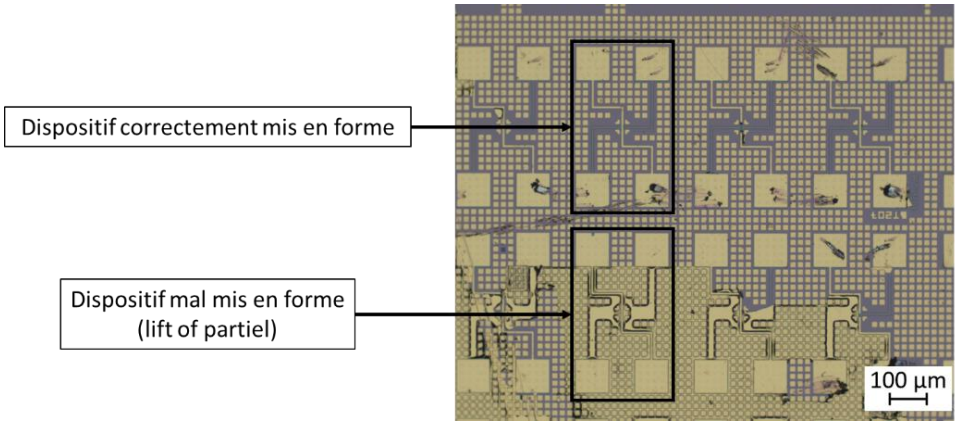


Figure III-22 : Photographie en microscopie optique de lift-off partiel d'une couche d'or.

Pour résoudre ce problème, deux solutions différentes mais potentiellement complémentaires ont été envisagées.

III. 2. 1. 1 Utilisation d'ultrasons

Le recours aux ultrasons est courant pendant un procédé de lift-off. Cette technique étant parfois utilisée pour exfolier des matériaux 2D [97], elle n'avait pas été envisagée initialement pour éviter de décoller le MoS_2 pendant cette étape.

Après l'échec du premier lift-off, une étude a été menée pour évaluer l'impact de ce procédé sur les dispositifs avec MoS_2. Pour cela, des échantillons partiellement mis en forme tel que celui montré en Figure III-23 ont été utilisés. Ces échantillons ont été exposés pendant 5 minutes à des ultrasons dans un bain d'acétone. Un temps relativement long a été choisi pour éprouver au maximum la tolérance du MoS_2.

Des observations MEB ont été faites sur les échantillons avant puis après exposition aux ultrasons. Les images obtenues sont présentées en Figure III-23.

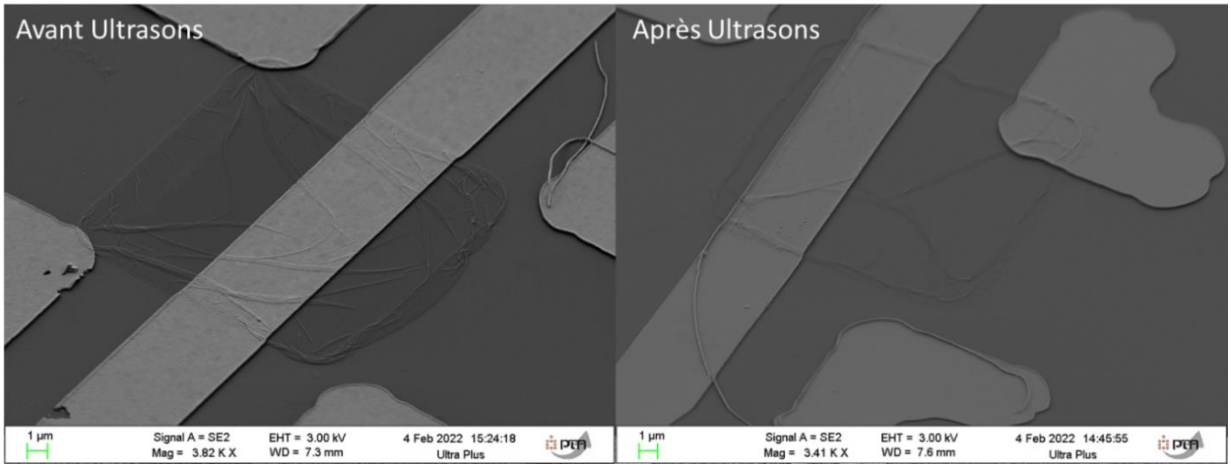


Figure III-23 : image MEB de dispositifs type mémoire avant puis après l'utilisation d'ultrasons.

Les images montrent des dispositifs imparfaits avec notamment des patchs de MoS_2 plissés et parsemés de résidus de polymère. Des solutions à cette problématique ont été proposées précédemment dans la partie III .1.1 . Concernant l'utilisation d'ultrasons, aucun impact de cette technique n'est visible sur les images. Les plis ne sont pas plus nombreux après l'utilisation des ultrasons et aucun décollement n'est observé.

Ainsi, il semblerait qu'une fois l'interface MoS_2-substrat de croissance « refermée », l'adhésion soit suffisamment forte pour que la couche résiste aux ultrasons. Ces derniers peuvent donc être utilisés pour faciliter le lift-off sans endommager le film de MoS_2.

Cette conclusion doit toutefois être nuancée par des résultats plus récents obtenus sur du MoS_2 acheté chez 2D Semiconductors et crû par CVD. Des dispositifs ont été conçus avec ce MoS_2 et après la mise en forme du MoS_2, les photos montrées en Figure III-24 ont alors été réalisées.

Ces images de microscopie optique montrent des patchs de MoS_2 déplacés par rapport à l'emplacement attendu (dans les dispositifs). Cette « migration » a probablement eu lieu pendant le retrait de la résine. Il a alors été supposé que ce MoS_2 du fait de sa méthode de croissance, son substrat de croissance ou sa nature cristalline était moins lié au substrat sur lequel il est transféré. Dans ce cadre, l'utilisation d'ultrasons a été proscrite car jugée trop risquée.

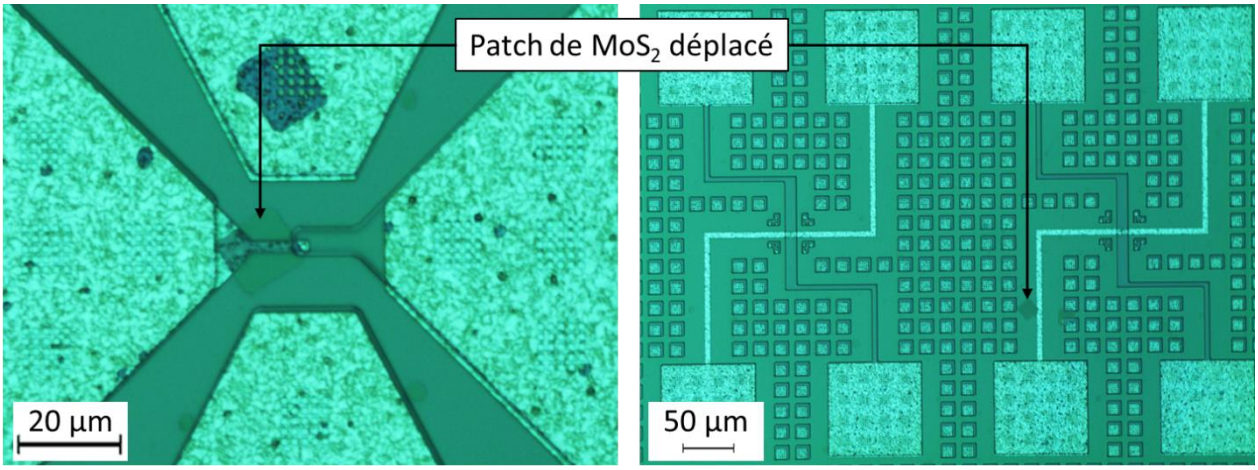


Figure III-24 : Images en microscopie optique de dispositifs RF et mémoires après le développement de la résine.

La méthode détaillée ci-après est alors la seule envisageable.

III. 2. 1. 2 Optimisation des flancs de résine

La méthode détaillée dans cette partie intervient sur la lithographie afin de modifier les flancs de résine. En effet, le lift-off incomplet observé précédemment est probablement dû à des flancs de résine ne favorisant pas le décollement du métal comme montré en Figure III-25 (motif A). Le métal recouvre effectivement entièrement la résine et empêche donc son retrait. Un nouveau protocole a alors été mis en place dans l'objectif d'obtenir des flancs plus favorables comme schématisé en Figure III-25 (motif B).

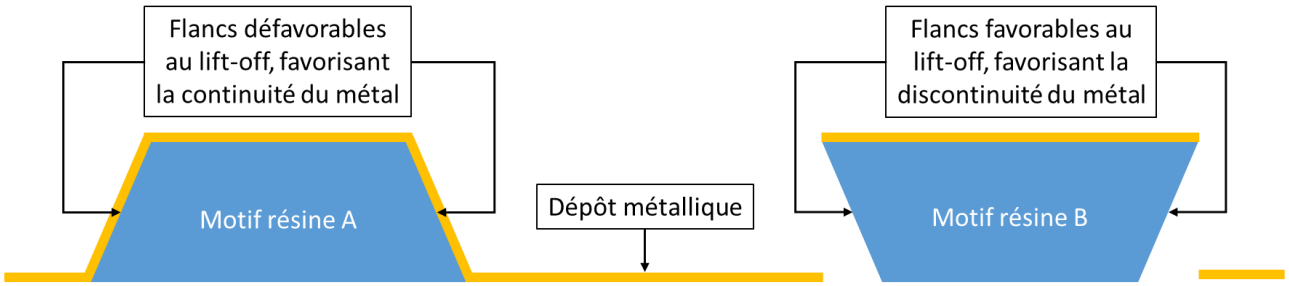


Figure III-25 : Schéma des flancs de résine dans des configurations défavorable ou favorable au lift-off.

Pour cela, deux couches de résine sont utilisées. Elles sont choisies astucieusement pour avoir une sensibilité différente lors de l'exposition et ainsi, créer un léger décalage latéral pendant le développement formant une « casquette ». Ce procédé a été mis en place en utilisant successivement du PMMA-MMA [98] et du PMMA 4 % [92]. Ce procédé permet alors d'optimiser les flancs de résine sans utiliser de bain basique et aqueux donc d'éviter les problèmes de décollement détaillés précédemment.

Des image MEB ont été réalisées en coupe transverse sur un échantillon où de telles résines ont été étalées puis développées. Une image est présentée en Figure III-26. L'effet « casquette » attendu est bien observé.

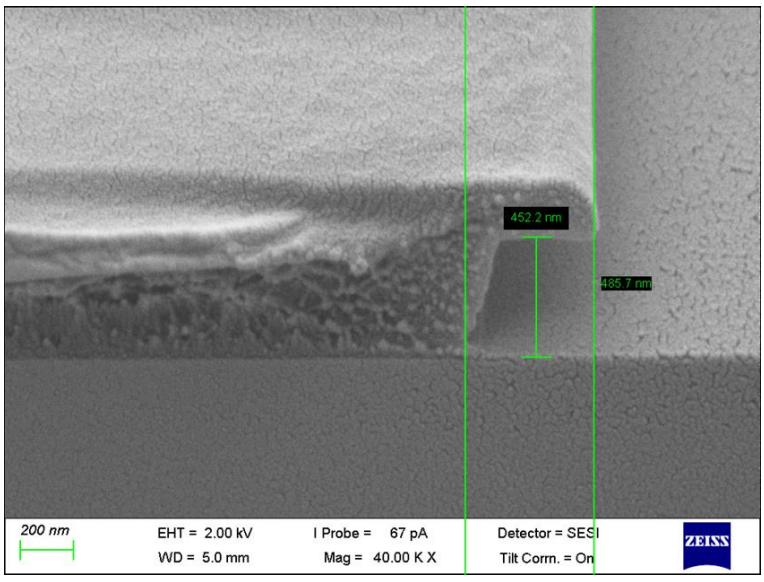


Figure III-26 : Image MEB des flancs de résine avec l'effet « casquette » favorable au lift-off.

Des dispositifs ont ainsi été fabriqués, les photographies faites sur les échantillons en microscopie optique sont présentées en Figure III-27. Elles montrent une mise en forme correcte. Pour obtenir ces dispositifs, l'utilisation d'ultrasons n'a pas été nécessaire.

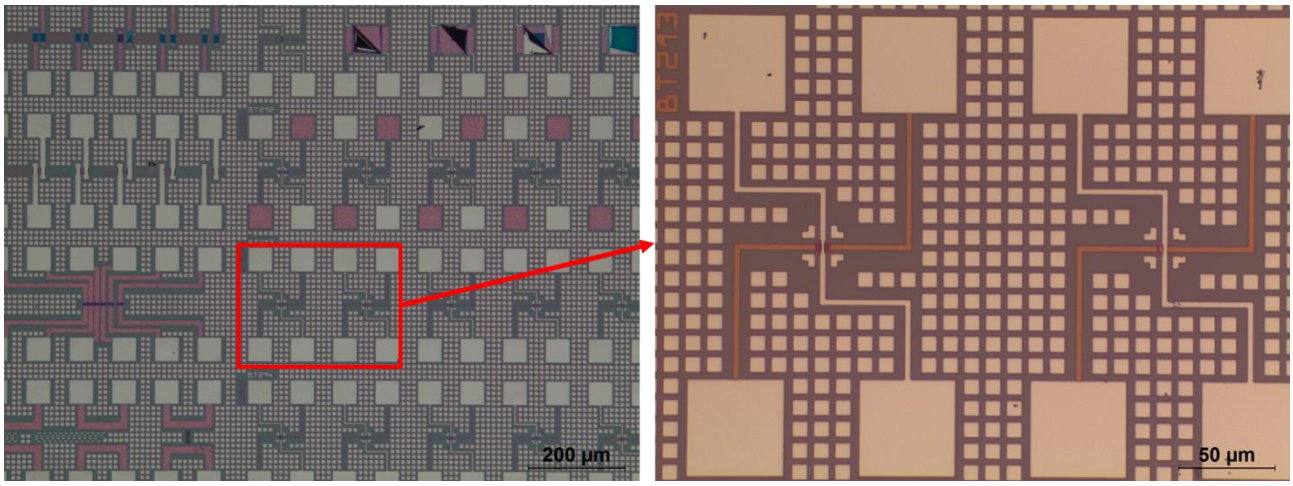


Figure III-27 : Photographies en microscopie optique d'échantillons mis en forme avec une double couche de PMMA lors du lift-off. A gauche une vue d'ensemble, à droite deux dispositifs de type mémoire.

Le développement de cette nouvelle technique de mise en forme a donc plusieurs avantages. Elle permet d'une part de continuer à utiliser le PMMA comme résine photosensible et ainsi d'éviter l'utilisation de solvants basiques. D'autre part, cette méthode rend possible une mise en forme parfaite tout en évitant l'utilisation d'ultrasons.

III. 2. 2 Optimisation de l'adhésion des électrodes supérieures

Les solutions détaillées précédemment permettent de résoudre la mauvaise mise en forme des électrodes supérieures par lift-off. Mais elles ne suffisent pas pour obtenir des dispositifs viables. En effet, après que les optimisations précédemment détaillées aient été mises en place, une nouvelle anomalie a été observée sur les circuits.

Des images MEB de ces circuits sont présentées en Figure III-28. Sur ces circuits, on observe un repli local de la couche métallique uniquement aux endroits où elle recouvre le MoS_2.

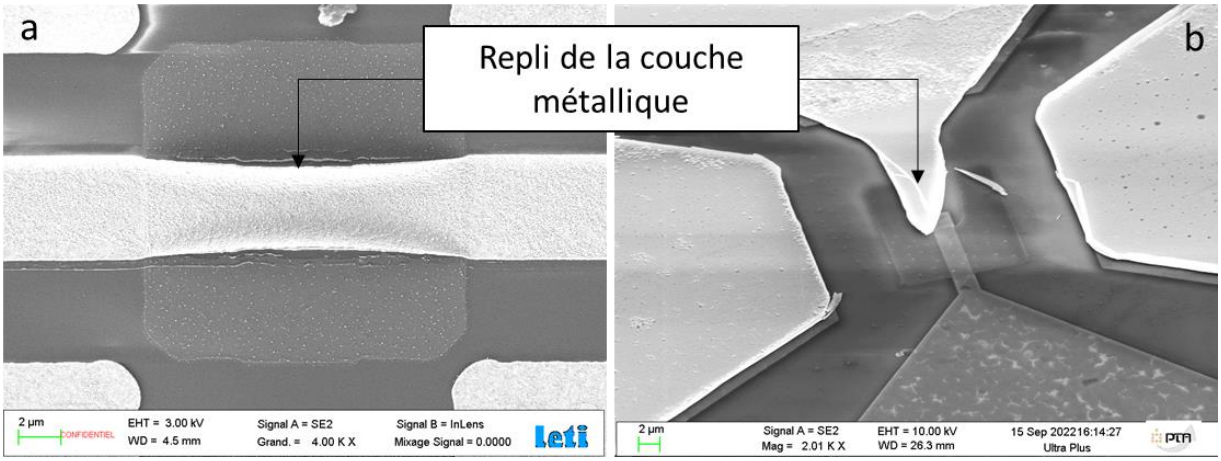


Figure III-28 : Photographie MEB montrant des replis de la couche métallique sur un dispositif mémoire (a) et un commutateur RF (b).

Ce repli est dû à un phénomène largement connu appelé spalling [53]. La couche métallique déposée par évaporation est légèrement contrainte. Le MoS_2 est très fin et lié faiblement au substrat, la contrainte de la couche métallique suffit donc à le décoller. Le repli observé est ainsi lié à la contrainte induite par la couche métallique des électrodes supérieures qui arrache le MoS_2 et se replie sur elle-même comme montré en Figure III-29.

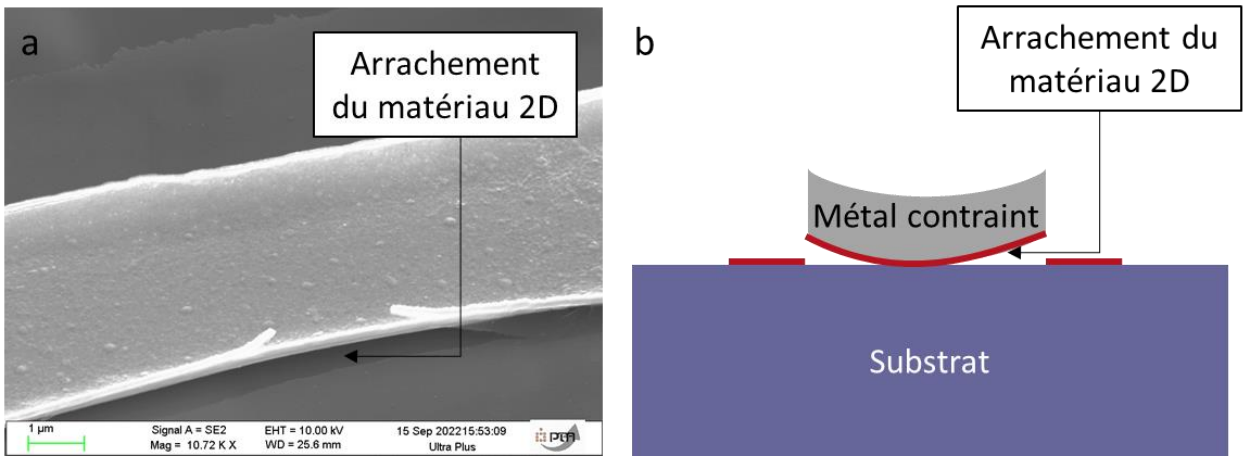


Figure III-29 : Illustration du phénomène de spalling : (a) image MEB, (b) : schéma.

De nouveau, deux solutions ont été proposées et étudiées afin de pallier ce problème. Chaque solution ayant ses propres limites, le développement des deux permet de répondre à la plupart des besoins pour la fabrication de dispositifs.

III. 2. 2. 1 Optimisation des matériaux utilisés et de l'épaisseur

L'expérience du LIFT [53] en terme de transfert ainsi que la littérature [54] montrent que le phénomène de spalling peut-être accentué ou minimisé en fonction de l'épaisseur de métal déposé.

La Figure III-30 montre l'énergie élastique d'un film de nickel déposé sur coupons pour différentes épaisseurs. Cette valeur a été calculée avec le modèle de Murray et al.[99]. Pour chaque épaisseur, une photographie de l'échantillon est montrée. Cette étude montre qu'une délamination spontanée du film est observée pour environ 600 nm déposés.

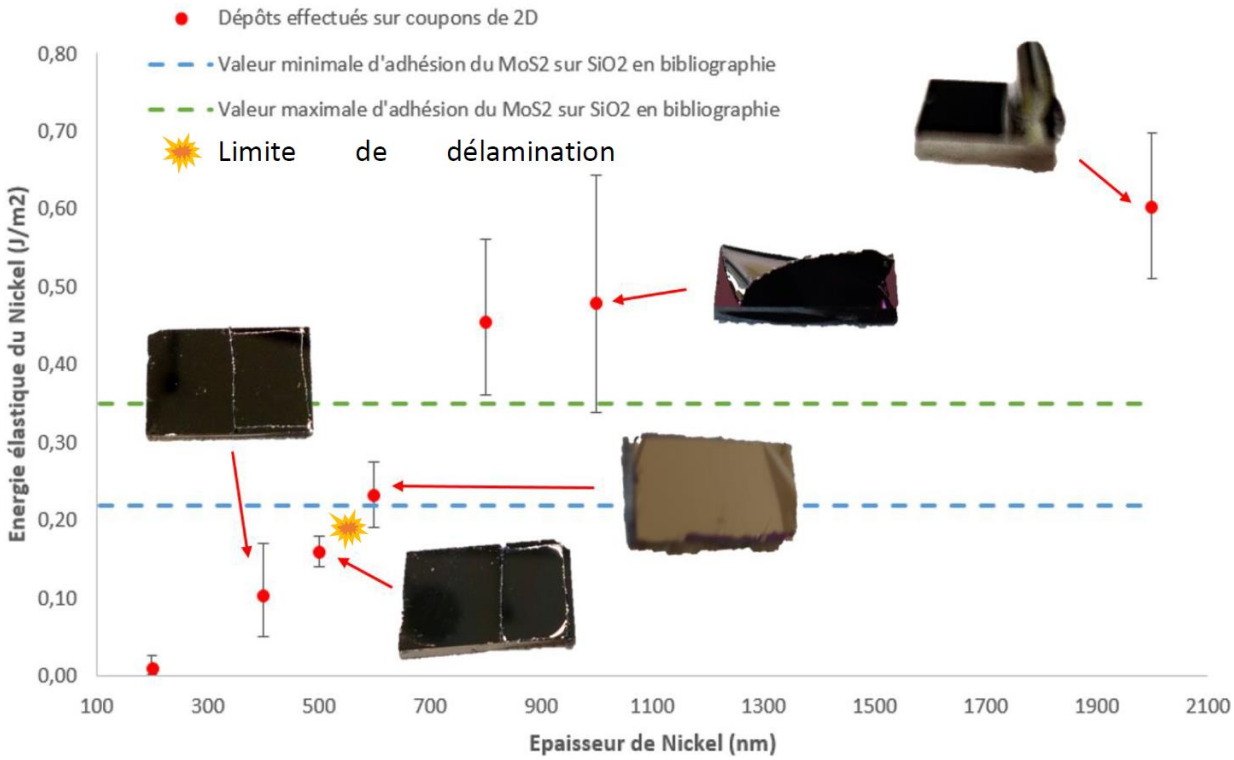


Figure III-30 : Énergie élastique par unité de surface de la couche de nickel en fonction de son épaisseur. Photographies des échantillons de MoS_2 sur SiO_2 associés, figure issue de [53].

Il a également été observé que selon le métal déposé, le spalling est plus ou moins important. L'or par exemple semble être moins contraint et donc engendrer moins de spalling comme montré en Figure III-31. Le dispositif montré ici a été réalisé par dépôt de 100 nm d'or comme électrode supérieure. Aucun décollement de l'électrode supérieure ou du MoS_2, n'est observé.

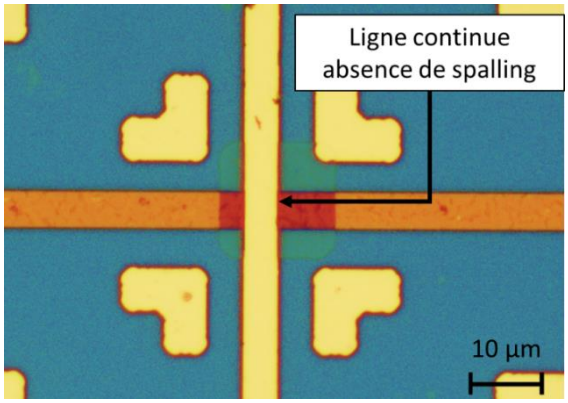


Figure III-31 : Dispositif type mémoire comportant une électrode supérieure de 100 nm d'or.

Afin d'explorer ces alternatives (utilisation d'or ou diminution de l'épaisseur), deux natures d'électrodes supérieures pour deux épaisseurs différentes ont été testées comme détaillé dans le Tableau III-2. Le titane et le chrome sont utilisés comme couches d'accroche. Ces électrodes ont été déposées sur du MoS_2 crû sur SiO_2. Par soucis d'efficacité, le MoS_2 n'a pas été transféré ni mis en forme puisque c'est essentiellement l'interface métal-MoS_2 qui est critique pour cette étude.

Tableau III-2 : Échantillons produits pour investiguer les conditions d'occurrence du spalling.

Échantillons	Nature et épaisseur de l'électrode supérieure
1	2nm Chrome, 98 nm Or
2	2nm Chrome, 30 nm Or
3	10 nm Titane, 90 nm Platine
4	2nm Titane, 30 nm Platine
5	2nm Chrome, 30 nm Or

La réalisation des échantillons avec de l'or a nécessité l'utilisation d'ultrasons pour mettre en forme les électrodes. Sans l'ajout de cette étape, le lift-off reste en effet partiel. Pour mieux comprendre ce phénomène qui ne se produit pas avec d'autres matériaux, des images MEB sont réalisées sur cette mise en forme partielle comme illustré en Figure III-32.

Ces observations montrent que malgré le retrait de la résine, le film d'or censé se retirer est toujours présent. Il est légèrement décalé de sa position initiale. L'hypothèse formulée pour expliquer cela serait liée aux propriétés mécaniques de l'or.

L'or est en effet moins contraint que les autres métaux déposés par évaporation. Il est également plus mou que de nombreux métaux : 2.5 Mohs contre 3.5 pour le platine par exemple.

C'est pour cela qu'il n'engendrerait pas de spalling sur les circuits (cf. Figure III-31). Il serait suffisamment peu contraint et mou pour laisser « partir » la résine peu à peu puis reprendre sa place sur le circuit sans être retiré. L'intérêt de l'or pour éviter le spalling devient alors une contrainte pour sa mise en forme. Les ultrasons permettent néanmoins d'obtenir des dispositifs viables.

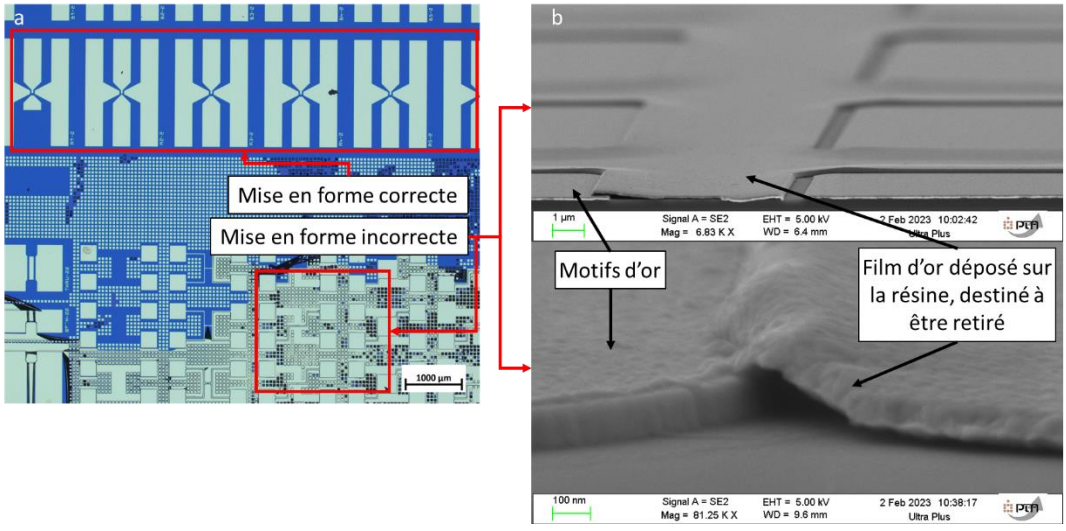


Figure III-32 : Film de Cr-Au incorrectement mis en forme après lift-off. a : vue d'ensemble en microscopie optique de l'échantillon, b-c : image MEB des zones où le film ne se retire pas (angle de 30°).

Les images MEB des dispositifs ainsi obtenus sont montrées en Figure III-33. Ces images montrent des dispositifs correctement mis en forme sans spalling quelles que soient la nature et l'épaisseur du film déposé.

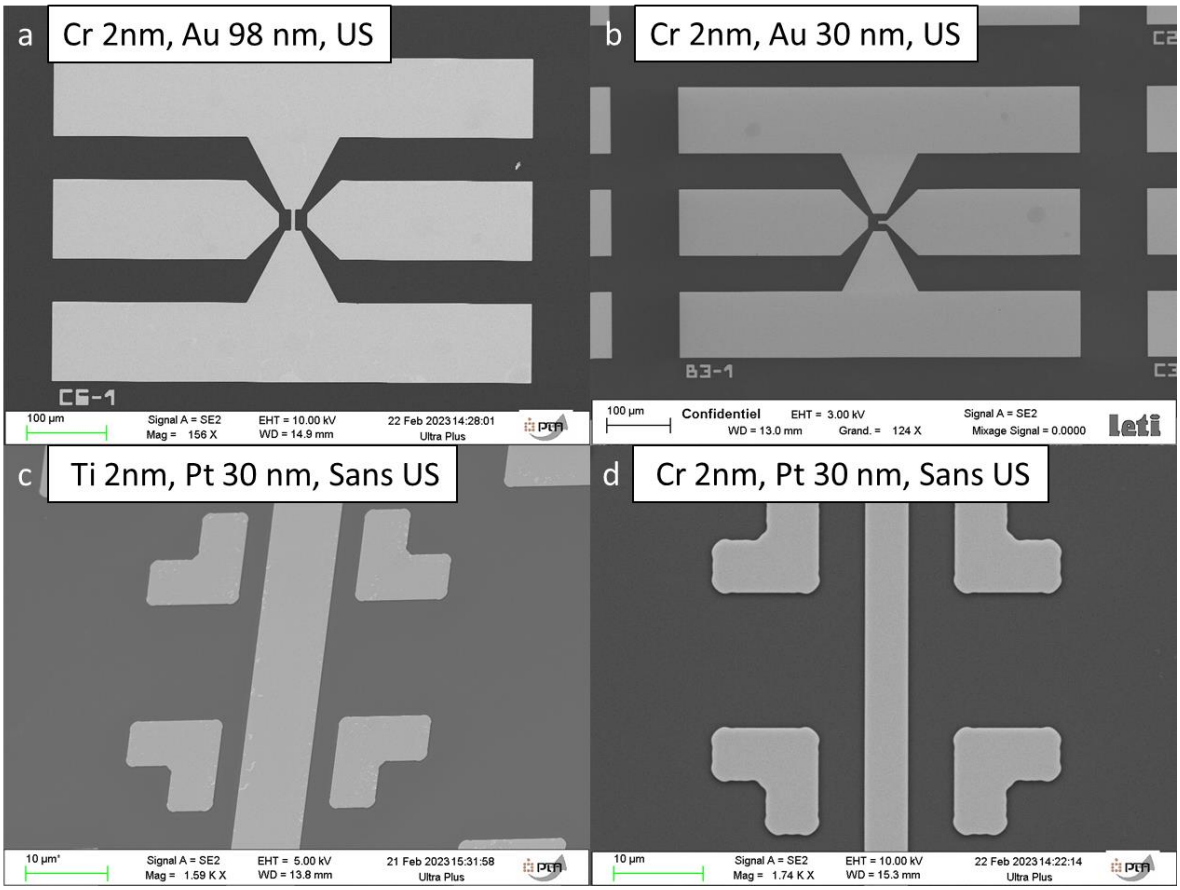


Figure III-33 : Image MEB de différents dépôts métalliques mis en forme par lift-off sur MoS_2.

Ainsi, l'utilisation d'or comme électrode supérieure semble permettre d'éviter le spalling. En revanche, ce matériau nécessite l'utilisation d'ultrasons.

Pour le platine, le spalling est observé sur des dépôts de 100 nm mais pas sur des dépôts de 30 nm. L'épaisseur joue donc un rôle crucial sur l'occurrence ou non de ce phénomène.

A l'issue de cette étude, il semble donc que deux solutions soient possibles pour éviter le spalling. Des électrodes majoritairement en or peuvent être utilisées mais nécessitent l'utilisation d'ultrasons. D'autres métaux peuvent être utilisés comme le platine mais avec des dépôts fins. 30 nm convient pour le platine, cette épaisseur est faible pour une électrode supérieure et peut être limitante pour certaines applications car elle a une conductivité plus faible et est très fragile pour des mesures électriques avec pointes par exemple.

Pour compléter cette étude, il faudrait tester des dépôts de différentes natures et pour chacun déterminer une épaisseur limite à partir de laquelle le phénomène de spalling se produit. Des électrodes peuvent également être optimisées par combinaison de différents métaux. Ces travaux n'ont pas été menés dans le cadre de cette thèse par manque de temps et par soucis de développer un procédé compatible avec le plus grand nombre de métaux possible. Pour cela, une autre solution a été imaginée, elle est détaillée ci-après.

III. 2. 2. 2 Optimisation du design des dispositifs

Le spalling est observé uniquement quand le bord du motif métallique se situe sur le MoS_2 (Figure III-34). Si le motif est « ancré » sur le SiO_2, il n'y a pas de décollement observé.

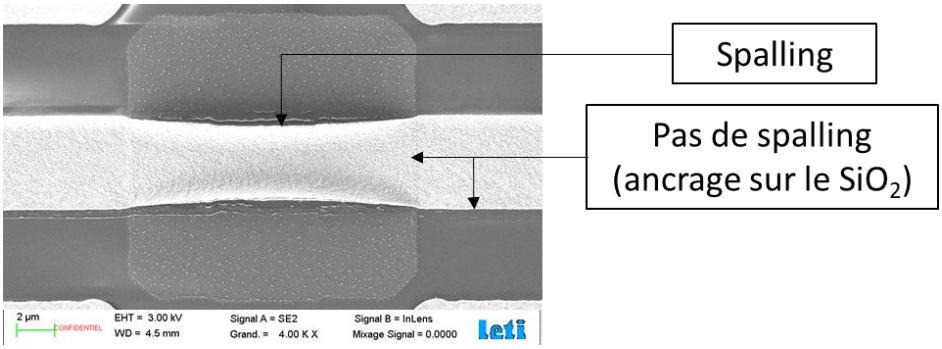


Figure III-34 : Image MEB d'un dispositif type mémoire avec spalling de l'électrode supérieure.

Cette observation a initié la conception de nouveaux dispositifs. Puisque l'ancrage sur le SiO_2 permet d'éviter le spalling : un nouveau masque a été dessiné, permettant l'encapsulation des patchs de MoS_2 par l'électrode supérieure. Les dispositifs mémoire et commutateur RF de ce type sont schématisés en Figure III-35. La présence d'un via est indispensable pour le fonctionnement de ces dispositifs. Sans ce dernier, le circuit serait en effet court-circuité par le contact direct entre les électrodes inférieures et supérieures.

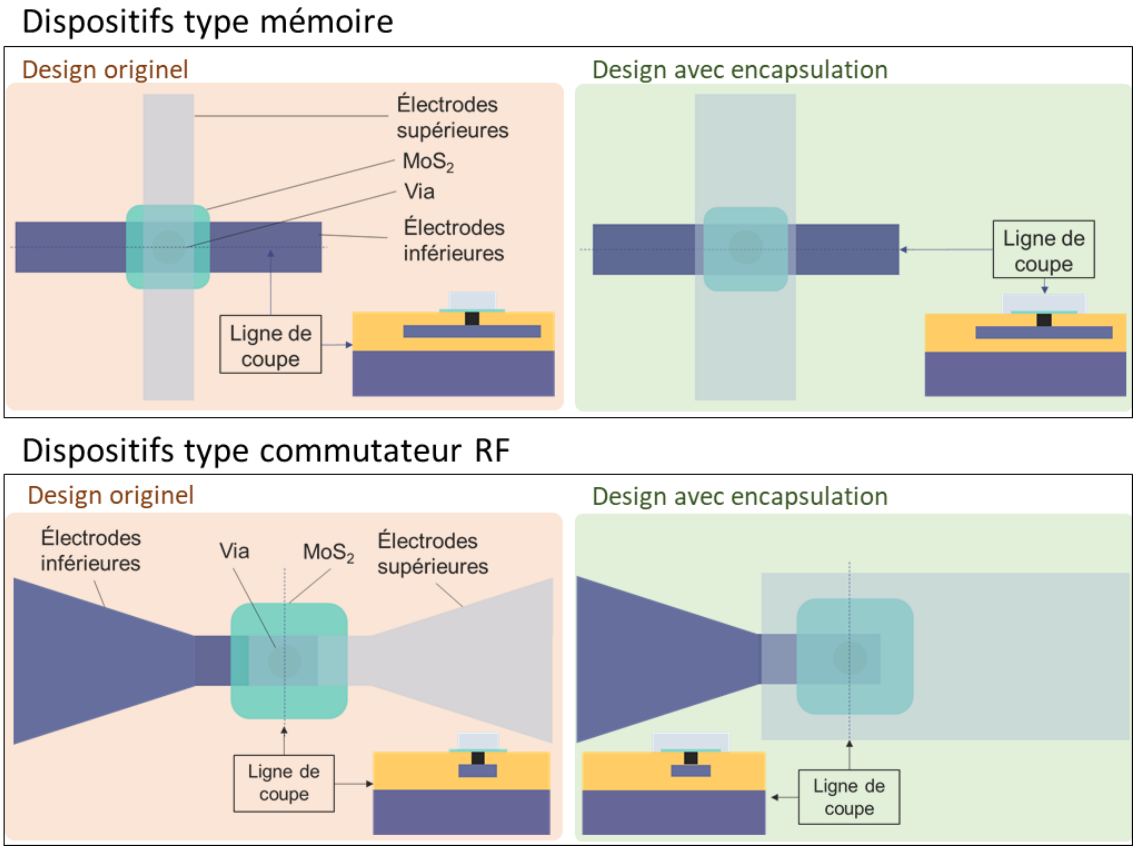


Figure III-35 : Schéma du design des anciens dispositifs type mémoire et commutateur RF sans encapsulation et des nouveaux dispositifs avec encapsulation.

La création et la mise en œuvre de ces dispositifs a fait l'objet d'un dépôt de brevet [100].

Une fois le masque réalisé, les dispositifs ont été fabriqués. Des images MEB des dispositifs mémoire sont montrées en Figure III-36 et en Figure III-37 pour les commutateurs RF. Pour ces deux types de dispositifs, les images montrent des patchs de MoS_2 visibles sous l'encapsulation de l'électrode supérieure. Les dispositifs sont propres, correctement mis en forme aucun spalling n'est observé.

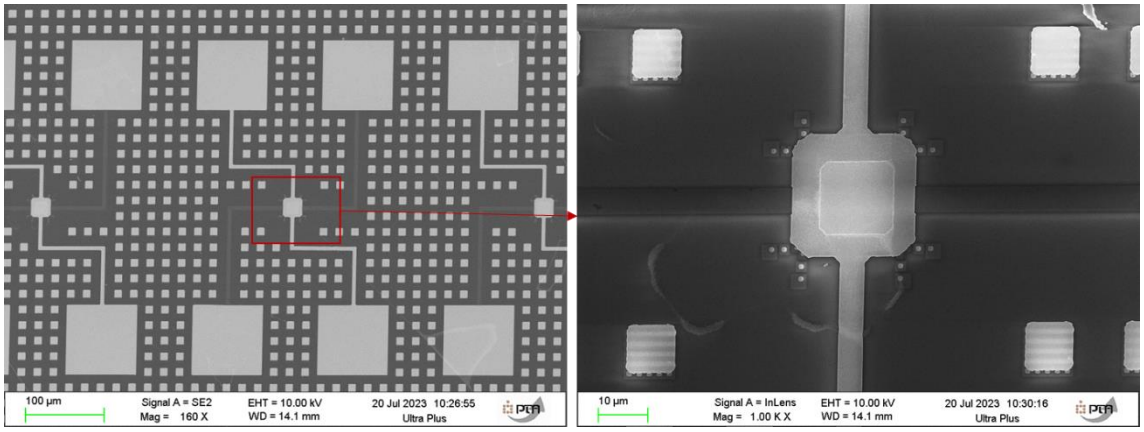


Figure III-36 : Images MEB de dispositifs mémoire conçus par encapsulation.

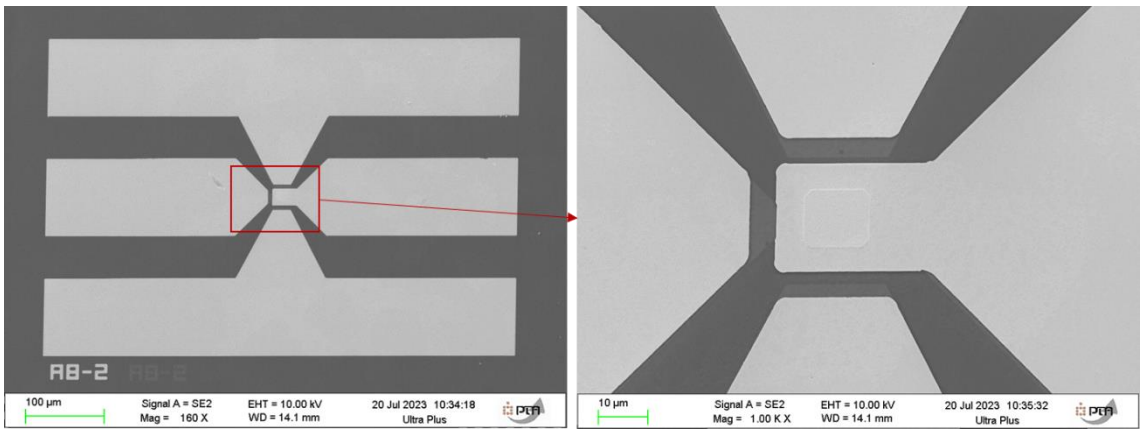


Figure III-37 : Images MEB de commutateur RF conçus par encapsulation.

Comme mentionné précédemment, cette structure de dispositif n'est pas fonctionnelle sans la présence de via. Pour pallier cette limitation, une autre architecture a été proposée. Elle est schématisée en

Figure III-38. Pour ce type de dispositifs, une tranchée d'oxyde serait déposée autour du patch afin d'éviter le contact entre les électrodes inférieure et supérieure et donc un court-circuit. Cette architecture revient finalement à réaliser un via au-dessus du MoS_2.

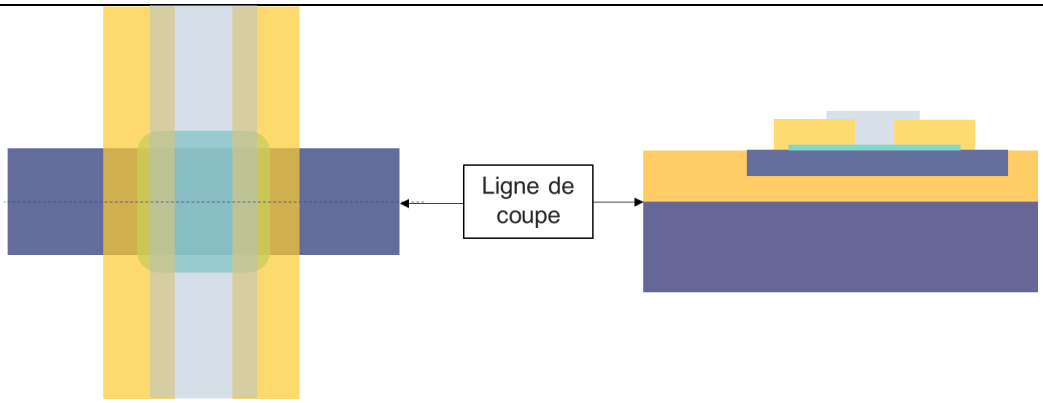


Figure III-38 : Schéma en vue de dessus et en coupe d'un design avec tranchée d'oxyde permettant l'encapsulation des dispositifs sans via.

Conclusion

Dans ce chapitre, le procédé d'intégration du MoS_2 dans un empilement vertical a été détaillé. De nombreux problèmes rencontrés lors du développement de ce procédé ont été évoqués puis des solutions développées pour résoudre ces problématiques ont été présentées. Ces solutions ont toutes des avantages et des limitations selon les applications envisagées et les matériaux utilisés.

Ces études permettent finalement le développement d'une boîte à outils adaptable selon les dispositifs visés. Cette boîte à outils est résumée par la Figure III-39.

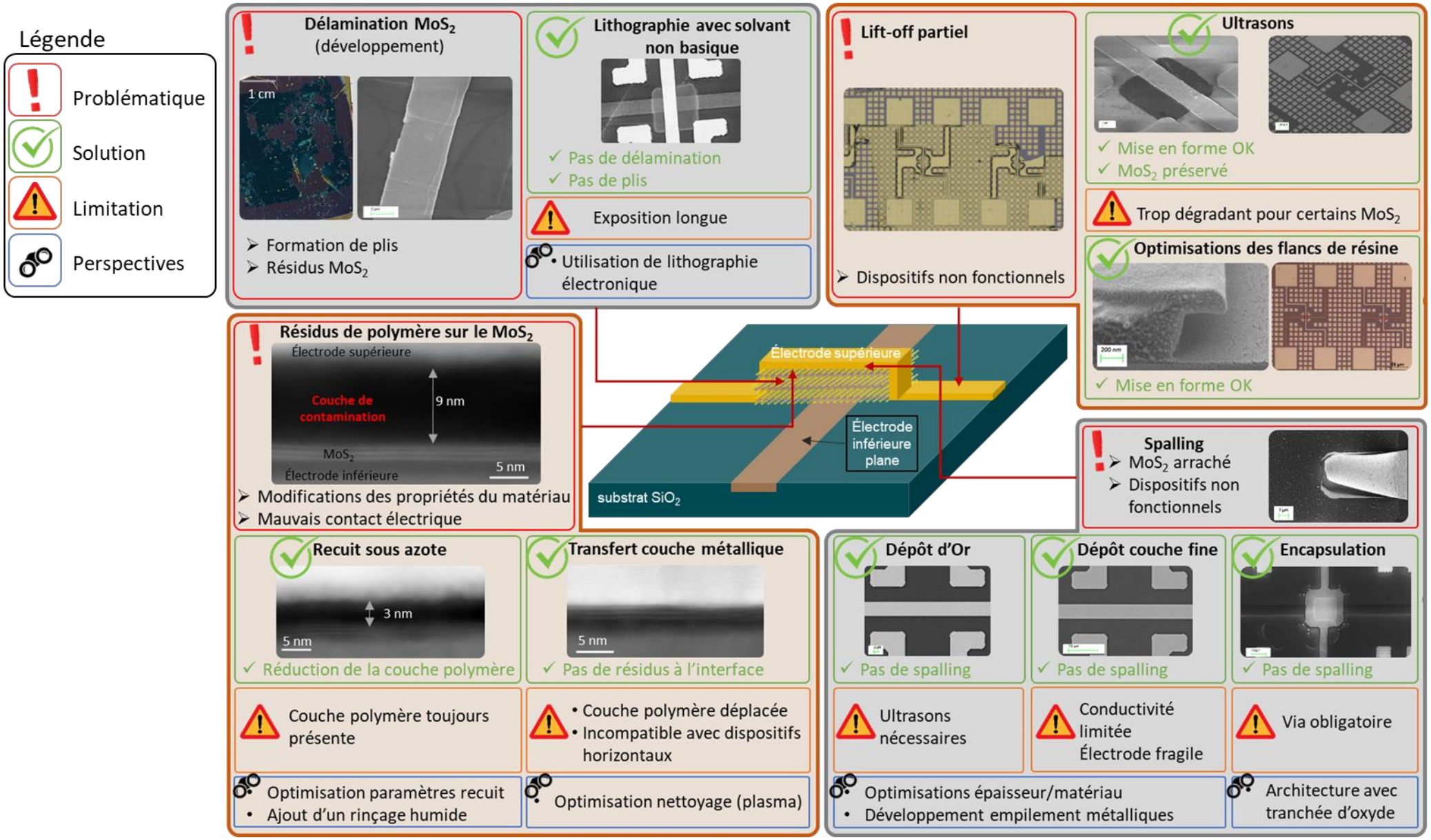


Figure III-39 : Schéma de l'empilement réalisé (dispositif type mémoire) avec les différentes problématiques d'intégration associées et pour chacune les limitations et perspectives.

Chapitre IV : Caractérisation électrique d’empilements verticaux

Introduction

En parallèle du développement d'un procédé de fabrication des dispositifs (cf. chapitre III), les caractéristiques électriques de ces dispositifs ont été étudiées.

Comme détaillé précédemment, les dispositifs sont constitués d'un empilement où le MoS_2 est pris en sandwich entre deux électrodes. L'objectif est de faire successivement passer le dispositif (donc le MoS_2) entre un état passant (état ON) et un état isolant (OFF) en appliquant une tension entre les deux électrodes. Le passage de l'état OFF vers l'état ON est appelé opération de Set. L'opération inverse est appelée Reset.

La conduction se fait de manière verticale dans le MoS_2 comme schématisé sur la Figure IV-1-a. Pour du MoS_2 de 3 monocouches d'épaisseur, les charges doivent donc traverser les interfaces de type Van der Waals entre les monocouches de MoS_2 et les plans atomiques. Ce type de dispositif ne repose donc pas sur les mêmes mécanismes que des dispositifs horizontaux (Figure IV-1-b). Dans ces derniers dispositifs, les charges se déplacent horizontalement donc majoritairement dans un même plan atomique (on ne peut pas exclure quelques sauts verticaux car plus la couche sera épaisse plus la résistivité sera faible). Ainsi, les propriétés cristallines du MoS_2 ne vont pas impacter les dispositifs de la même façon. Par exemple, le MoS_2 crû par ALD a des domaines plutôt petits (~10 nm) donc une densité de joints de grains importante. Cette caractéristique entraîne une résistivité importante (de l'ordre du GΩ) dans les plans atomiques donc pour les dispositifs horizontaux. Dans ce cadre les joints de grains représentent des barrières de diffusion pour les charges.

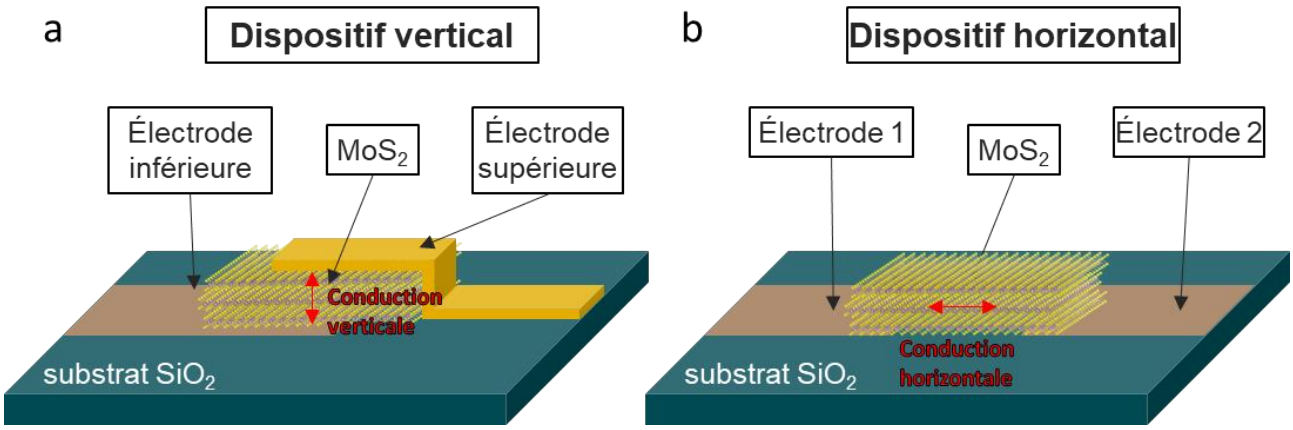


Figure IV-1 : Schémas de dispositifs avec MoS_2 avec une architecture verticale (a) et horizontale (b).

Le fonctionnement des dispositifs verticaux est très différent. Dans ces dispositifs la conduction est initialisée par une commutation. Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer ce phénomène dans les matériaux 2D (cf. I.2.4). Elles reposent toutes sur la formation d'un filament conducteur. Après la première application d'une différence de potentiel entre les électrodes, un filament d'atomes, d'ions ou de lacune se formerait dans l'épaisseur du matériau 2D. Le passage d'un état à l'autre reposerait ensuite sur la rupture puis la « reformation » de ce filament. Les mécanismes physiques à l'origine de la commutation et la nature du filament sont encore mal connus à l'échelle atomique.

Au fur et à mesure des optimisations du procédé d'intégration, les dispositifs obtenus ont été caractérisés électriquement pour atteindre différents objectifs. Dans un premier temps, pour compléter les caractérisations physico-chimiques en montrant l'impact de l'intégration sur les performances électriques des dispositifs. Dans un second temps, pour améliorer la compréhension du mécanisme de commutation et le fonctionnement global des dispositifs mais également pour démontrer des hautes performances.

Puisque de tels circuits n'avaient jamais été réalisés auparavant au Leti, un protocole de test a dû être mis en place. Les performances des circuits ont été améliorées au fur et à mesure que le protocole de test a été optimisé.

Deux études ont été menées successivement à l'issue de deux protocoles d'intégration différents. La première a permis de comparer les performances de dispositifs avec différentes électrodes supérieures. Pour la seconde, le mécanisme de commutation a été investigué en étudiant le comportement de dispositifs à base de MoS_2 de différente nature.

La prise en compte des résultats obtenus sur les deux études permet en outre d'évaluer les procédés d'intégration utilisés au regard des performances électriques des dispositifs.

Pour chacune des études les circuits étudiés seront présentés ainsi que le protocole de test mis en place. Les résultats obtenus seront ensuite détaillés et différentes interprétations associées seront présentées.

IV.1 Comparaison de différentes électrodes supérieures

Pour cette première étude, différentes électrodes supérieures ont été déposées sur les circuits. L'objectif était d'observer le comportement des dispositifs pour chaque type d'électrodes. D'une part pour mieux comprendre le fonctionnement des dispositifs mais également pour sélectionner un type d'électrode pour la seconde étude réalisée et détaillée dans la seconde partie de ce chapitre.

IV. 1. 1 Circuits étudiés

Les échantillons étudiés dans cette première partie ont été réalisés avec le premier protocole de fabrication (représenté dans la partie III.1 :Figure III-3 et Figure III-4, et dans la partie III.2 : Figure III-21), sans optimisations. Dans ce procédé non optimisé, il y avait du lift-off partiel. Ce qui a rendu une partie des dispositifs non fonctionnels. De plus, sur la totalité des dispositifs une couche de contamination imagée en Figure IV-2 est présente à la suite des étapes de transfert et de lithographie.

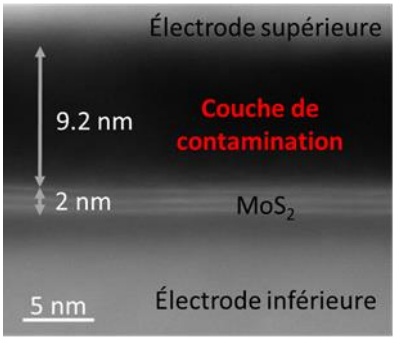


Figure IV-2 : Dispositifs étudiés : a : schéma du protocole de fabrication, b : observation en coupe TEM.

Concernant l'architecture des dispositifs, deux empilements technologiques ont été mis en œuvre. La moitié des échantillons a été fabriquée avec des électrodes planarisées en TiN comme illustré en Figure IV-3-a. L'autre moitié a été réalisée avec des vias en tungstène (Figure IV-3-b).

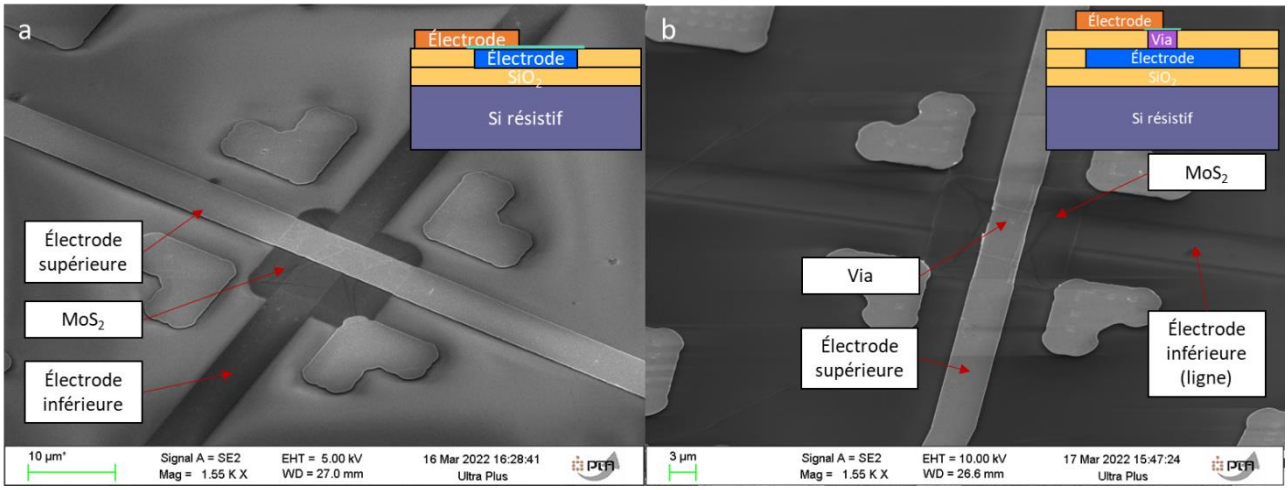


Figure IV-3 : Images MEB et schéma de l'empilement (en insert) des deux architectures testées. a : dispositif avec électrodes planarisées en TiN, b : dispositif avec via tungstène de 800 nm de diamètre.

L'étude des échantillons avec via a été rapidement abandonnée puisqu'aucun dispositif fonctionnel n'y a été trouvé. La raison la plus probable de cet échec serait l'oxydation du tungstène qui empêche un bon contact électrique.

Quatre échantillons ont ainsi été réalisés sur des électrodes inférieures en TiN et 4 électrodes supérieures différentes (Figure IV-4) :

- Échantillon 1 : électrodes en argent couvertes d'or pour éviter l'oxydation de surface (2 puces).
- Echantillon 2 : électrodes en nickel couvertes d'or pour éviter l'oxydation de surface (2 puces).
- Échantillon 3 : électrodes en or avec une couche d'accroche en Cr (2 puces).
- Echantillon 4 : électrodes en Pt avec une couche d'accroche en Ti (2 puces).

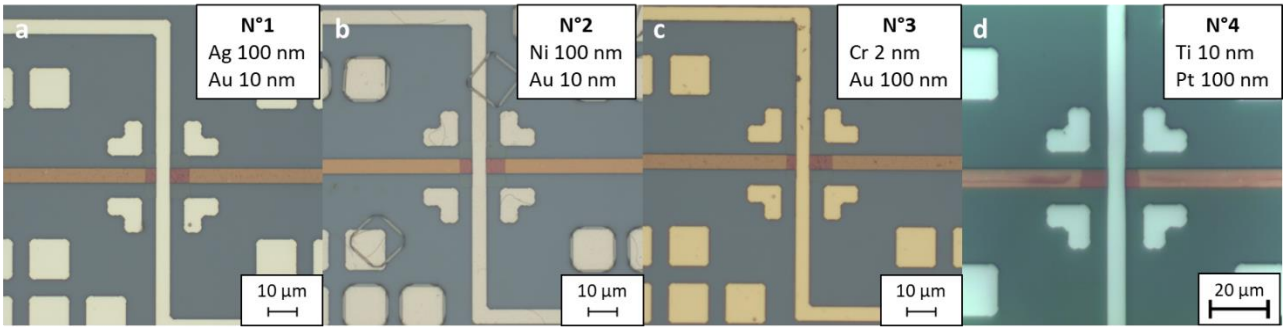


Figure IV-4 : Photographies optiques des quatre échantillons étudiés dans cette partie. Les caractéristiques de chaque échantillon sont données en insert.

L'étude des circuits permettra donc de comparer l'influence de la nature du contact métallique sur les performances du circuit avec différents métaux pour le contact supérieur. Il est important de noter que pour les échantillons 3 et 4, le MoS_2 est théoriquement en contact avec la couche d'accroche (Cr ou Ti) et non avec l'or et le platine. Cependant, il est probable que 2 nm de chrome ne suffisent pas à former une couche continue donc l'échantillon n°3 a un contact électrique supérieur mixte en or et chrome.

L'échantillon n°4 n'a pas été fait en même temps que les 3 autres. Pour cette raison, certains tests n'ont pas été faits sur cet échantillon notamment les mesures initiales de résistance.

IV. 1. 2 Protocole de test

Un premier protocole de test a été mis en place sur les trois échantillons initiaux (échantillons 1, 2 et 3). Tout d'abord des dispositifs « viables » optiquement ont été sélectionnées. Pour cela, les dispositifs devaient être correctement mis en forme. Comme illustré en Figure IV-5, les dispositifs avec une ligne supérieure non continue ne sont pas considérés comme viables optiquement.

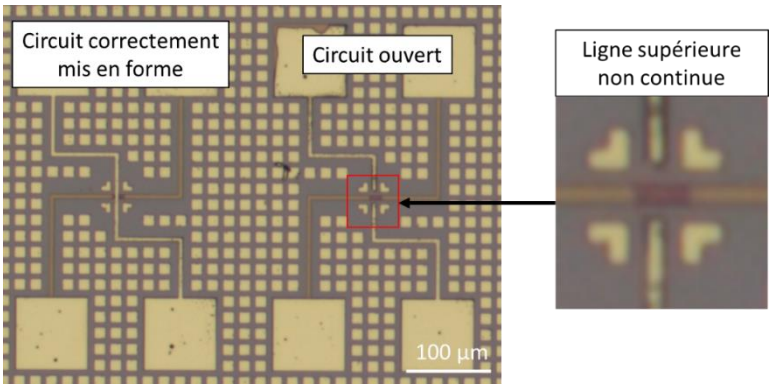


Figure IV-5 : Photographie optique de dispositifs viables et non viables optiquement.

Pour vérifier la viabilité électrique des dispositifs, les résistances des lignes inférieures et supérieures ont été mesurées.

La résistance de la ligne inférieure est de l'ordre de la dizaine d'ohms et celle de la ligne supérieure varie selon les métaux déposés entre 20 et 300 Ω. Il a donc été décidé de considérer comme non viable électriquement les circuits dont la ligne inférieure à une résistance supérieure à 100 Ω. Pour la ligne supérieure la limite maximale est de 500 Ω. Ces circuits sont exclus des mesures suivantes, cette fois destinées à étudier la fonctionnalité des dispositifs.

Le but de ces mesures est d'observer des cycles de commutation. Pour cela, deux pointes sont posées sur les électrodes inférieures et supérieures de manière à appliquer une tension entre les deux. L'électrode inférieure est reliée à la masse.

Au début des tests, le fonctionnement des dispositifs était très mal connu. Les premières mesures présentées ici ne suivent pas le protocole de test rigoureux qui sera mis en place dans un deuxième temps. Afin d'éviter tout endommagement des dispositifs pendant ces premiers tests, plusieurs précautions ont été prises.

Tout d'abord pendant l'opération de Set, le courant passant dans le dispositif est limité par l'équipement de mesure. C'est le courant de compliance. Cette valeur a varié au cours des premiers tests. Dans l'hypothèse d'une conduction filamentaire, l'utilisation d'un courant de compliance permet en théorie de limiter la croissance du diamètre du filament et la densité de courant passant à l'intérieur pendant l'opération de Set.

Une tension trop forte pouvant également endommager le dispositif, cette valeur a été augmentée progressivement, pendant les opérations de set et de reset, jusqu'à l'observation d'une commutation ou la destruction du dispositif. Des rampes de tension de plus en plus hautes ont ainsi été appliquées.

Enfin, la littérature montre des comportements parfois asymétriques en tension ou bipolaires pour ce type de dispositifs [37] (les opérations de Set et Reset requiert l'application de tension de polarité opposée).

Pour explorer ce phénomène, les rampes de tensions précédemment mentionnées ont également été appliquées alternativement positivement puis négativement.

Cette méthode a permis d'observer plusieurs cycles de commutation sur un premier dispositif. Un dépassement du courant de compliance fixé pendant l'opération de set a alors été observé pendant l'opération de reset (Figure IV-6). Le filament conducteur formé pendant l'opération de Set est traversé par des courants plus importants pendant les opérations de Reset (Figure IV-6).

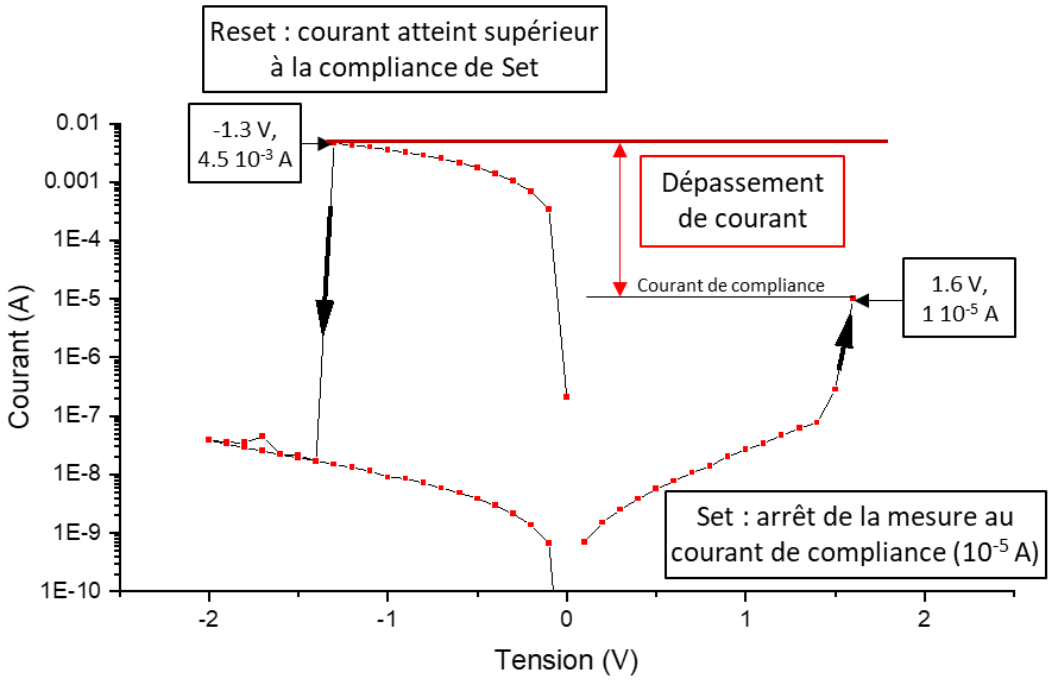


Figure IV-6 : Caractéristique I (V) d'un cycle de commutation avec dépassement du courant de compliance.

Pour contrôler au mieux la formation du filament et le courant appliqué, un transistor branché en série a été ajouté au montage comme schématisé en Figure IV-7-a. Le courant de compliance est alors défini par la tension appliquée sur la grille du transistor comme montré en Figure IV-7-b. La tension de grille du transistor a été fixée à 1.8 V pour la plupart des mesures ce qui limite le courant à 1,1. 10^{-5} A.

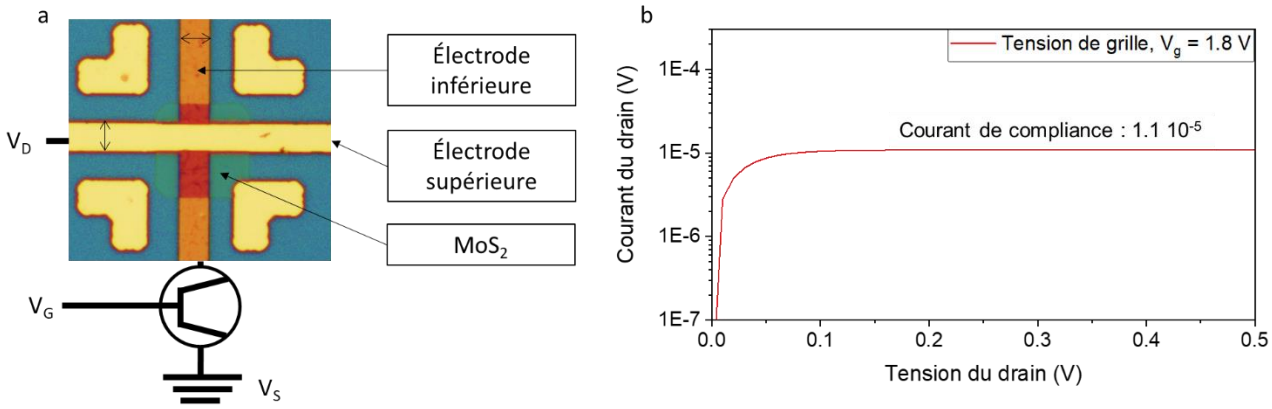


Figure IV-7 : a : Schéma du montage mis en place pour les mesures électriques, b : caractéristique I(V) du transistor pour la tension de grille choisie.

Les résultats obtenus sont détaillés ci-après.

IV. 1. 3 Performances observées

A l'issue des mesures préalables, détaillées précédemment, un nombre de dispositifs viables optiquement puis électriquement a été déterminé pour les 3 métaux testés. Ces valeurs sont données dans le Tableau IV-1.

Ces valeurs démontrent l'obtention d'une majorité de dispositifs viables électriquement. Les différences observées entre métaux sont principalement liées à l'intégration.

A l'issue de ces premiers tests, la résistance initiale des dispositifs a été mesurée. Ces valeurs sont également données dans le Tableau IV-1. La résistance est très variable selon le métal. Les dispositifs des échantillons n°2 et 3 sont très résistifs (état isolant) alors que l'échantillons n°1 n'a que des dispositifs conducteurs (état passant) avec une résistance de 14 Ω.

Tableau IV-1 : Comptabilisation du nombre de circuits viables et résistances associées pour chaque échantillon.

Échantillons	1 : Argent	2 : Nickel	3 : Or
Nombre de dispositifs viables optiquement	48	48	37
Nombre de dispositifs viables électriquement	37	43	33
Résistance initiale moyenne des dispositifs (viables électriquement)	14 Ω	800 GΩ	4.6 GΩ

Les dispositifs avec l'argent ont alors été testés de la même façon que les autres sur leur aptitude à la commutation comme expliqué précédemment. Ils ont rapidement été exclus des mesures puisqu'aucune commutation n'a été observée sur ces dispositifs, tous restent bloqués en état passant quelles que soient les tensions appliquées entre les électrodes. Pour expliquer cette absence de commutation, l'hypothèse suivante basée sur les propriétés chimiques de l'argent a été formulée. Il est en effet connu que l'argent absorbe le soufre et diffuse facilement aux interfaces [101]. Ainsi, avant les premiers tests, un ou plusieurs filaments conducteurs d'ions ou d'atomes d'argent auraient déjà été formés dans le MoS_2. Cette formation s'étant déroulée sans aucun contrôle extérieur, le ou les filaments formés seraient alors impossible à supprimer.

Pour les échantillons 2, 3 et 4, des commutations ont été observées sur au moins un circuit. Les résultats sont difficiles à analyser car ils sont peu reproductibles d'un circuit à l'autre. Néanmoins, afin de simplifier l'analyse pour chaque échantillon, un circuit représentatif a été choisi arbitrairement. Les cycles observés sur ces circuits sont représentés en Figure IV-8.

Les performances observées pour chaque échantillon sont détaillées ci-dessous.

Concernant les tensions de commutation, les mesures sont très peu reproductibles. Pour les opérations de Set sur les trois échantillons, elles varient entre 0.5 et 3 V selon les cycles. En ce qui concerne les opérations de Reset, les cycles sont reproductibles pour l'échantillons n°3. Les commutations ne sont pas abruptes mais progressives et suivent la même trajectoire d'un cycle à l'autre. Pour les deux autres échantillons, les commutations sont abruptes et non reproductibles, les valeurs de tension oscillent entre -3 et -1 V.

Le comportement décrit jusqu'à présent est plutôt bipolaire avec une opération de Set obtenue via une tension positive et un Reset obtenu avec une tension négative. Néanmoins, pour les échantillons 2 (Nickel) et

4 (Titane-platine), des opérations « inversées » sont observées avec des commutations ON vers OFF à 1V ou une commutation OFF vers ON à -2.6 V.

En termes de courant, un état initial isolant et plus résistif que les états OFF suivants est observé. Pour les cycles suivants, les courants sont peu reproductibles d'un état à l'autre pour les échantillons 2 et 4. Les états semblent plus reproductibles pour l'échantillon n°3 en particulier les états ON.

Puisque les courants des différents états sont variables les ratios de courant le sont aussi. Logiquement cette valeur est assez stable pour l'échantillon n°3, elle est de 10^2 environ. Ce ratio est du même ordre de grandeur (pour sa valeur maximale) pour l'échantillon n°4.

Pour le nickel, en revanche, de grosses variations sont observées selon les cycles mais le ratio de courant le plus important et atteint (10^5).

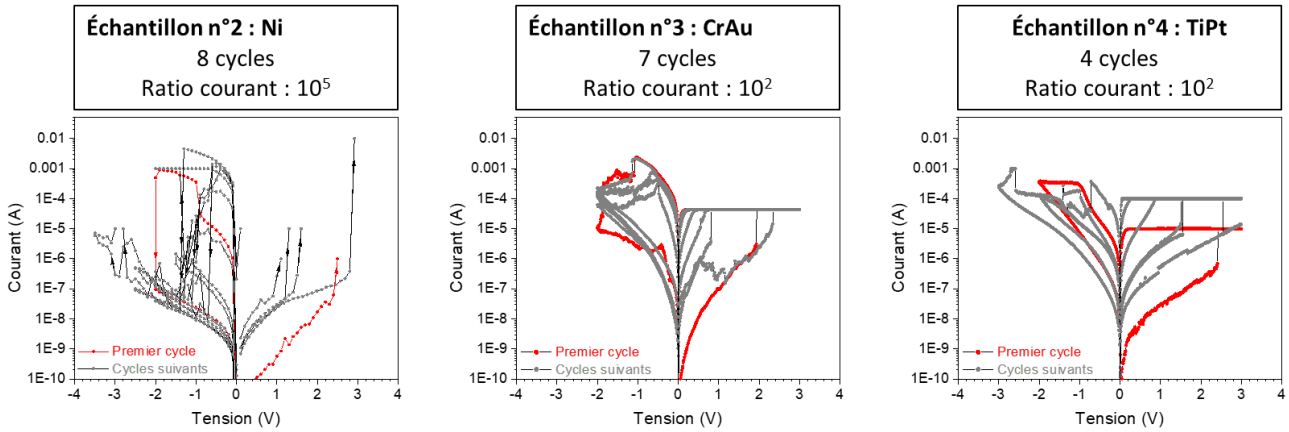


Figure IV-8 : Caractéristiques courant-tension des circuits les plus endurants pour chaque échantillon.

Au cours des mesures, plusieurs comportements inattendus ont été observés et ne sont pas tous expliqués : le caractère unipolaire ou bipolaire des dispositifs en particulier n'est pas clairement identifié et semble aléatoire. La commutation est également aléatoire et il faut souvent appliquer plusieurs fois la rampe de tension avant d'observer une commutation. Ces « anomalies » peuvent être imputées au développement du protocole de mesure, à l'intégration ou au mécanisme de commutation.

Un comportement a cependant été relevé et investigué plus précisément : parfois une commutation est observée sur le retour de la rampe de tension. Ainsi, il semble que la tension ne soit pas le seul paramètre déterminant la commutation, le temps d'application semble aussi jouer un rôle.

Pour explorer ce phénomène, des mesures ont été réalisées sur quelques dispositifs. Des tensions fixes ont été appliquées pendant quelques secondes. Le comportement des dispositifs n'est à nouveau pas répétable mais parfois une commutation est observée comme montré en Figure IV-9.

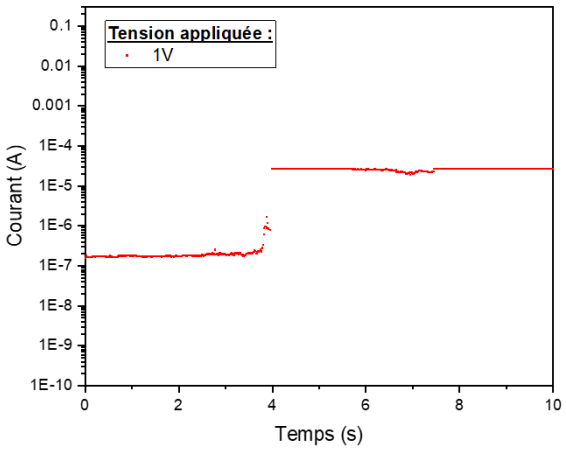


Figure IV-9 : Étude de l'influence du temps d'application de la tension sur la commutation. a : caractéristique I(V) d'une commutation atypique, b : commutation d'un dispositif par application longue d'une tension.

Ces mesures n'ont pas été poursuivies par manque de temps, de reproductibilité du comportement des dispositifs mais également par manque d'équipement adapté. En effet, l'équipement de mesure utilisé ne permet pas de mesurer le courant sur des intervalles de temps assez faibles à l'échelle de la commutation.

Ainsi, des commutations sont observées pour trois métaux différents testés. Pour l'argent, aucune commutation n'est observée puisque tous les dispositifs sont initialement bloqués dans un état passant.

Les cycles observés sont peu reproductibles entre dispositifs et d'un cycle à l'autre sur un même dispositif. Ce manque de reproductibilité empêche une étude et une analyse fine des dispositifs et de leurs comportements. C'est pourquoi avant de mesurer de nouveaux dispositifs nous avons optimisé les étapes de réalisation des circuits. Notamment nous avons amélioré le lift-off, la contamination à l'interface, la qualité du transfert et de la mise en forme de chacune des couches.

Par ailleurs, les protocoles d'intégration et de test utilisés sont peu matures, ce qui limite également l'analyse. Il est alors difficile d'expliquer certains comportements observés. Ils peuvent être réellement caractéristiques du dispositif mais aussi être un « artéfact » lié à l'intégration (interface de mauvaise qualité) ou à la mesure (protocole de test en rodage).

Néanmoins, des comportements propres à chaque échantillon sont observés ce qui permet de montrer l'importance du métal choisi dans le mécanisme de commutation et semble cohérent avec l'hypothèse de diffusion des ions métalliques dans le MoS_2 [46]. Les dispositifs en CrAu et TiPt ont des ratios de courant entre états ON et OFF d'environ 10^2. Les dispositifs en nickel atteignent un ratio de 10^5 sur certains cycles, ils sont donc des candidats idéaux pour des commutateurs RF. Cependant, pour la suite des mesures, ce sont les électrodes en CrAu qui ont été privilégiées pour deux raisons. Ce sont les dispositifs en or qui sont les plus répétables et il existe plus de données avec l'or dans la littérature pour la fabrication de commutateur RF [40], [41], [42]. Les analyses seront donc plus fiables, il sera possible de comparer avec la littérature et elles pourraient permettre une meilleure compréhension du fonctionnement des dispositifs.

IV.2 Comparaison des différents MoS_2

Après la première étude détaillée ci-dessus, de nouveaux échantillons ont été réalisés avec un procédé de fabrication optimisé.

Pour cette étude, quatre échantillons ont été fabriqués. Plusieurs types de MoS_2, de natures cristallines différentes ont été intégrés dans des dispositifs afin d'investiguer le fonctionnement de la commutation.

IV. 2. 1 Circuits étudiés

L'objectif de l'étude est de comparer les paramètres de commutation (tension, courant dans les différents états) pour différents types de MoS_2. Trois MoS_2 différents ont donc été utilisés : le MoS_2 synthétisé au Leti par ALD et deux échantillons achetés à la société 2D Semiconductors (un MoS_2 « monolayer » et un MoS_2 « few layers ») et synthétisés pas CVD. Ces trois matériaux ont a priori des propriétés cristallines différentes, et notamment des tailles de domaines différentes.

Comme mentionné précédemment, Tang et al. [44] proposent un mécanisme de commutation dépendant de la taille des domaines. Leurs dispositifs sont constitués de MoS_2 exfolié chimiquement. C'est donc un ensemble de nanofeuillets pris en sandwich entre une électrode inférieure en Pt et une électrode supérieure en Ti.

Dans cet article, des dispositifs sont synthétisés avec différentes tailles de nanofeuillets. Il est alors montré que plus les nanofeuillets sont grands et plus la tension nécessaire à la commutation des dispositifs est élevée (Figure IV-10-a) et répartie aléatoirement (l'écart type augmente).

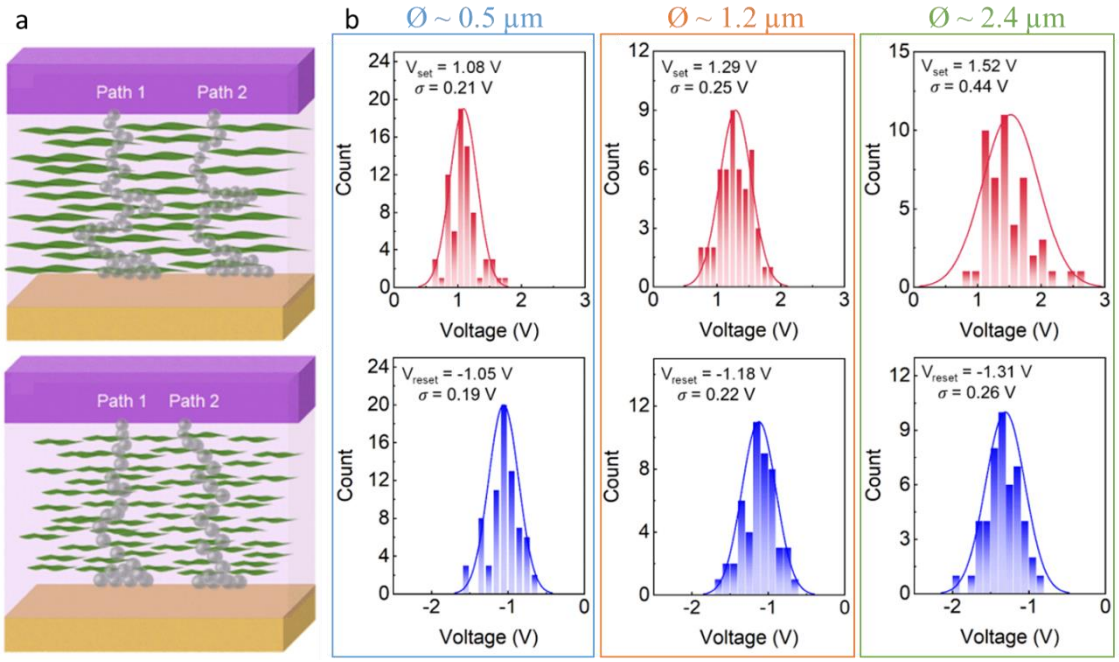


Figure IV-10 : Schémas et graphiques issus de [44]. a : schématisation des filaments conducteurs formés pour des nanofeuillets de différentes tailles, b : distribution des tensions de commutation pour différentes tailles de nanofeuillets.

Pour l'expliquer, l'hypothèse suivante est formulée. Le filament conducteur serait constitué de lacunes de soufres qui doivent s'aligner dans le matériau 2D. Ces lacunes seraient présentes uniquement sur les bords

des nanofeuillets. Ainsi, plus les nanofeuillets sont grands et plus les filaments seront longs et tortueux (comme schématisé en Figure IV-10-b). Il faudra alors plus d'énergie pour les former donc une tension plus importante.

L'étude présentée ici est inspirée de celle de Tang et al. et a pour but d'étudier la tension de commutation pour trois MoS_2 ayant des tailles de domaines différentes. Il est alors supposé que les lacunes de soufres et les autres défauts du MoS_2 sont localisés principalement au niveau des jonctions entre les domaines. Ainsi le MoS_2 de chez 2D Semiconductors qui a de plus grands domaines devrait avoir des tensions de commutation plus élevées et avec une répartition plus aléatoire que le MoS_2 du Leti dont les domaines sont moins étendus.

Pour connaître précisément la cristallographie des trois MoS_2 intégrés dans les circuits, des analyses TEM ont été faites sur les matériaux après leur croissance.

Les images de la Figure IV-11 réalisées par microscopie électronique à transmission à balayage (STEM) montrent que le MoS_2 synthétisé par ALD au Leti est polycristallin avec des domaines de diamètre 10 nm en moyenne et une orientation cristalline aléatoire.

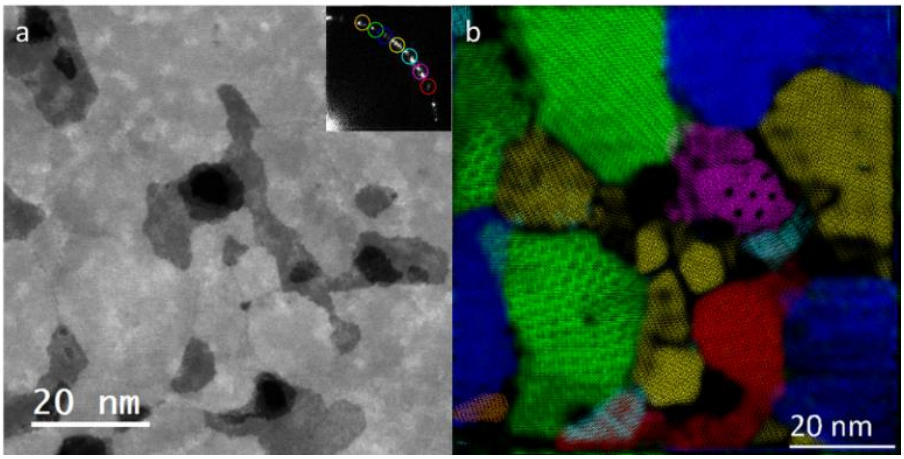


Figure IV-11 : Vue de dessus de 3 monocouches de MoS_2 crues par ALD au CEA-Leti en STEM. a : image haute résolution avec transformée de Fourier rapide en insert montrant le motif de diffraction cristalline, b : distribution d'orientation des grains. Chaque couleur correspond à une orientation.

Concernant le MoS_2 crû par CVD, deux échantillons ont été achetés chez 2D semiconductors. Un premier échantillon est vendu comme une monocouche de MoS_2. Le second est vendu comme une multicouche sans que le nombre exact de couches ou l'épaisseur du matériau ne soient précisés.

Les image TEM réalisées pour le MoS_2 monocouche sont présentées en Figure IV-12.

A faible grossissement, donc sur une grande échelle, le matériau est homogène. Deux types de défauts sont localement observés. D'une part il y a des déchirures et des trous dus au transfert du matériau sur la grille TEM. D'autre part, des défauts de croissance sont visibles sous la forme d'îlots où la croissance s'est faite hors plan. Sur ces zones, Des feuillets de MoS_2 ont donc cru non parallèlement au substrat.

Sur les photos réalisées avec un grossissement plus important (en haute résolution), une couche continue est observée. L'épaisseur n'est pas homogène, elle varie de 1 à 3 monocouches selon les zones. A cette (petite) échelle, la transformée de Fourier de l'image montre l'existence d'un seul domaine cristallin.

Pour connaître la taille des domaines, une autre méthode de cartographie a alors été utilisée [79]. Cette méthode permet de démontrer l'existence de domaines d'orientation aléatoire et de taille de l'ordre du µm².

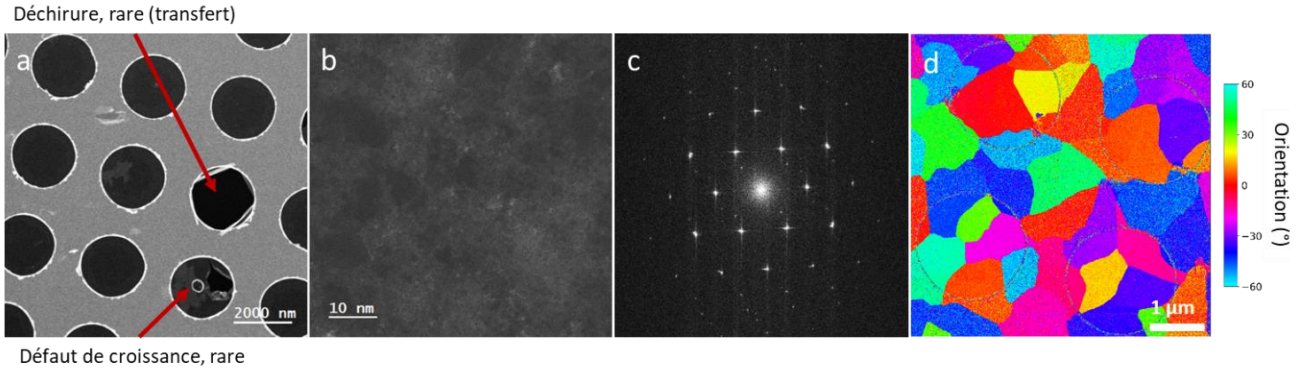


Figure IV-12 : Étude TEM du MoS_2 monocouche crû par CVD. a : image à faible grossissement, b : image à fort grossissement et transformée de Fourier associée (c), d : cartographie des domaines en fausses couleurs.

Le MoS_2 monocouche crû par CVD a donc des domaines dont la surface est supérieure de 4 ordres de grandeur à celle des domaines du MoS_2 crû par ALD. Ainsi à l'échelle d'un dispositif d'une surface de 1 µm² 1 à 4 domaines cristallins peuvent être présents pour du MoS_2 CVD contre environ 10 000 pour le MoS_2 crû par ALD.

La Figure IV-13 montre les images TEM obtenues pour le MoS_2 multicouche crû par CVD.

Pour cet échantillon, les images observées sont plus inattendues. A grande échelle tout d'abord, la couche semble parfaitement homogène sans défaut visible.

En revanche, à fort grossissement, le matériau est bien moins homogène et ordonné. Des films multicouches crus hors plan sont observés. L'orientation de la croissance semble être aléatoire et beaucoup de feuillets sont orientés perpendiculairement au substrat comme illustré en Figure IV-13-b. L'ensemble forme une couche assez épaisse (> 10 nm). Ce matériau ne peut donc pas être réellement considéré comme un matériau 2D du fait de son épaisseur, mais surtout parce qu'il ne constitue pas un empilement de couches séparées par des interfaces de Van der Waals, mais un mélange inhomogène et aléatoire de ces deux entités.

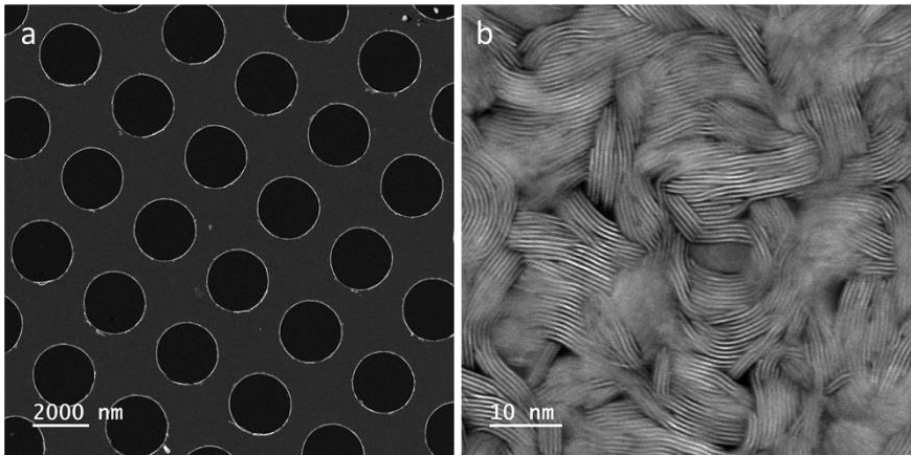


Figure IV-13 : Étude TEM du MoS_2 multicouches crû par CVD. a : image à faible grossissement, b : image à fort grossissement.

Ces trois matériaux ont été intégrés dans des dispositifs avec toutes les optimisations présentées dans le chapitre III. Ainsi le MoS_2 a été transféré avec une fine couche d'or ce qui permet d'obtenir une interface propre et sans contamination au-dessus et en-dessous du matériau comme illustré en Figure IV-14.

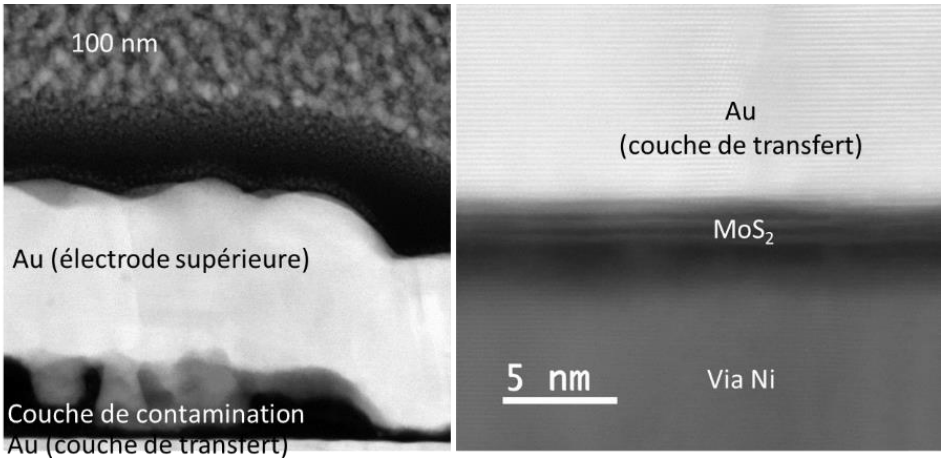


Figure IV-14 : Coupe TEM des dispositifs.

La couche de polymère résiduelle est toujours présente mais a été déplacée entre les deux couches d'or.

Pour l'étude, 4 échantillons ont été fabriqués comme illustré en Figure IV-15. Les trois types de MoS_2 présentés ci-dessus ont été intégrés dans des circuits avec des vias en Nickel comme contact électrique inférieur et une électrode « encapsulante » en or comme contact supérieur. Le MoS_2 monocouche crû par CVD, avec des domaines cristallins d'une surface d'environ 1 μm^2 a été intégré dans l'échantillon n°1 et celui constitué de plusieurs monocouches crues hors plan a été intégré dans l'échantillon n°2. L'échantillon n°3 contient du MoS_2 crû par ALD au Leti avec des domaines de surface de l'ordre de la centaine de nm^2. Un quatrième échantillon a été fabriqué avec le MoS_2 crû par ALD, il n'a pas de via. Il est donc constitué d'une électrode inférieure planarisée en TiN. L'électrode supérieure est en or mais elle n'encapsule pas le MoS_2.

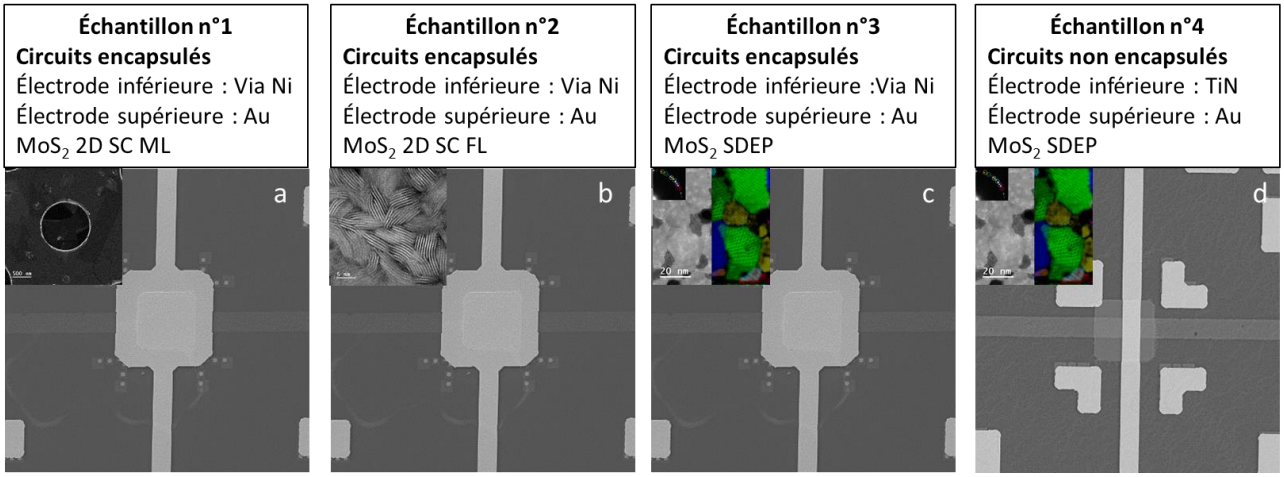


Figure IV-15 : images MEB des échantillons fabriqués avec description de leurs caractéristiques au-dessus et image TEM du MoS_2 intégré en insert. a : échantillon n°1, b : échantillon n°2, c : échantillon n°3 et d : échantillon n°4.

Le but de l'étude est de comparer les comportements (ratio des courants ON et OFF, tension de commutation) des trois premiers échantillons pour évaluer l'influence de la cristallinité de MoS_2 sur la commutation. En se basant sur l'étude de Tang et al. présentée précédemment, une hypothèse a été formulée.

L'article montre que les filaments conducteurs se forment préférentiellement sur les bords des nanofeuillets (qui peuvent être vus comme des joints de grains dans un polycristal) où les défauts sont concentrés. Dans le travail présenté ici, il est supposé que les défauts sont concentrés au niveau des joints de grains. Pour former un filament, il faudrait donc aligner des charges au niveau des défauts. Il a été supposé qu'à chaque type de défaut est associée une tension ou plutôt une probabilité de tensions de commutation comme schématisé en Figure IV-16-a. Une gaussienne a été choisie pour illustrer la distribution des tensions pour un défaut mais le type de distribution réelle n'est pas connu.

Cette supposition a différentes conséquences pour les MoS_2 étudiés ici.

Tout d'abord, il n'y a pas qu'un seul type de défauts dans ces matériaux mais plusieurs. Les analyses TEM ne permettent pas de les recenser ni de les cartographier précisément. De nombreux types de défauts sont possiblement présents : des lacunes de soufre ou de molybdène, des atomes interstitiels, des zones amorphes, etc. Il est supposé que chaque défaut a sa propre distribution de probabilité de tensions de commutation. Ainsi, dans un matériau comportant plusieurs types de défauts, la distribution de probabilité de tensions de commutation est la somme de plusieurs distributions comme schématisé en Figure IV-16-b.

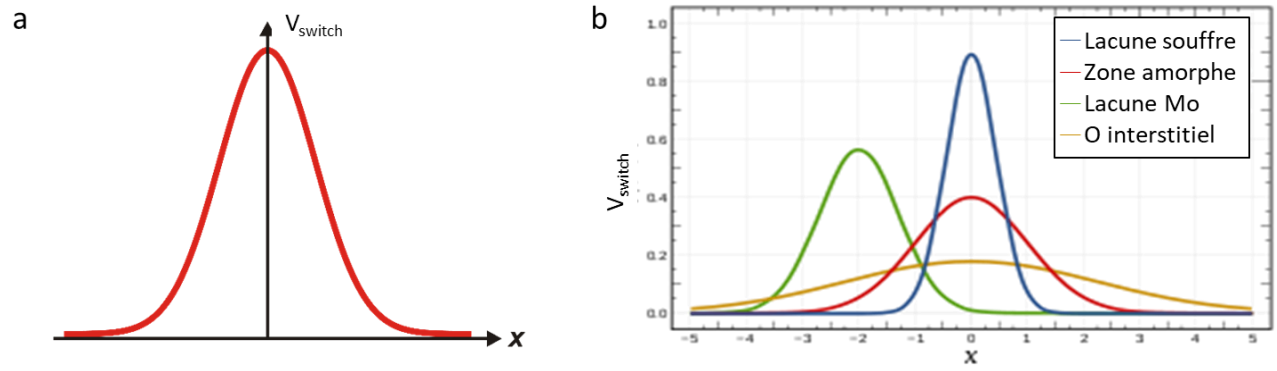


Figure IV-16 : Hypothèse sur la distribution de tensions de commutation dans le MoS_2 pour un type de défaut (a) ou pour plusieurs défauts coexistant (b).

Ainsi plus le matériau a une variété de défauts importante et plus la distribution de tensions est étendue. De plus, plus un matériau contient de défauts, plus un grand nombre de tensions de commutation de la distribution seront représentées et plus il sera probable qu'un défaut commutant à faible tension soit présent.

Pour les matériaux étudiés ici, il sera supposé que tous les défauts sont situés au niveau des joints de grains. La densité de défauts est donc assimilable à un maillage. Du fait de la surface des domaines cristallins, le maillage des défauts est très différent pour les MoS_2 CVD et ALD. La densité de défauts est beaucoup plus importante pour le MoS_2 crû par ALD (Figure IV-17-b) à l'échelle de la surface d'un dispositif avec via que pour le MoS_2 crû par CVD (Figure IV-17–a).

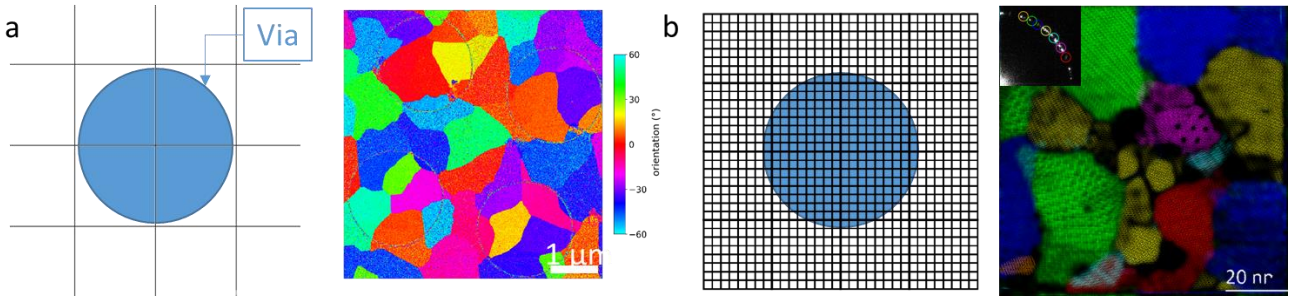


Figure IV-17 : Représentation schématisée du maillage de défauts à l'échelle d'un dispositif pour le MoS_2 monocouche crû par CVD (a) et le MoS2 crû par ALD (b) et cartographie TEM des domaines cristallins associés.

Statistiquement, les dispositifs de l'échantillon n°3 (MoS_2 crû par ALD) doivent donc commuter en moyenne à une tension plus basse que ceux de l'échantillon n°1 (MoS_2 monocouche crû par CVD).

Les échantillons n°3 et 4 peuvent être comparés avec le même raisonnement : ils sont constitués du même matériau mais ont des dispositifs avec des surfaces actives différentes. Les dispositifs de l'échantillon n°3 ont des vias donc une surface active variant de 0,07 à 1 μm^2 alors que ceux de l'échantillons n°4 ont une surface de 25 μm^2. Les dispositifs de l'échantillon n°4 comportent ainsi beaucoup plus de défauts que ceux de l'échantillon n°3. Ils devraient donc commuter à des tensions plus basses que ceux de l'échantillon n°3.

Pour l'échantillon n°2 (multicouche de MoS_2 par CVD), la configuration du matériau rend l'interprétation et la comparaison avec les autres échantillons plus complexes. Les résultats seront donc présentés pour cet échantillon mais moins discutés que pour les autres.

IV. 2. 2 Protocole de test

Les mesures électriques réalisées pour cette étude sont similaires à celles décrites précédemment. La tension est toujours appliquée entre les électrodes inférieure et supérieure.

Cependant, contrairement à l'étude précédente, le procédé d'intégration ayant été optimisé, la plupart des circuits sont viables optiquement et électriquement. Aucun protocole de vérification global n'a donc été mis en place sur ces échantillons. En revanche, un grand nombre de circuits a été testé dans des conditions identiques afin de comptabiliser pour chaque échantillon le nombre de dispositifs pour lesquels des cycles de commutation sont observés.

Pour chaque dispositif, une rampe de tension positive est appliquée et augmentée progressivement (+100 mV pour chaque nouvelle mesure) jusqu'à l'observation d'une commutation OFF vers ON. La même méthode est appliquée pour les tensions négatives et l'observation d'une commutation ON vers OFF. Un courant de compliance de 1 mA est imposé avant le passage à l'état ON. Contrairement aux mesures précédentes, aucun dépassement de courant n'est observé. L'équipement semble donc limiter correctement le courant, le transistor n'est alors plus utilisé et le montage de la mesure est celui schématisé en Figure IV-18.

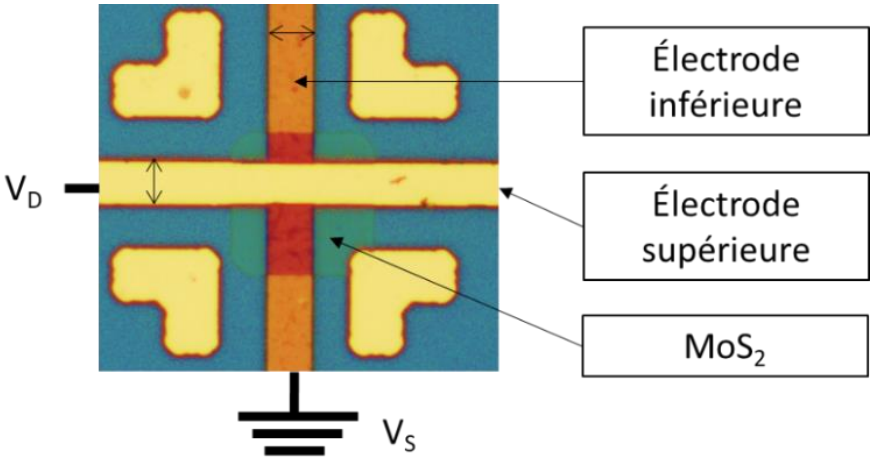


Figure IV-18 : Montage utilisé pour les mesures électriques de la seconde étude.

Pour qu'un circuit soit considéré comme « cyclant », les observations suivantes doivent avoir été réalisées. Le circuit doit d'abord effectuer un cycle complet : une commutation OFF vers ON puis une commutation ON vers OFF. Les cycles suivants seront alors les seuls pris en compte. Cette méthode a pour inconvénient de ne pas comptabiliser certains dispositifs qui pourraient cycler mais ont été endommagés par la mesure. En revanche, elle permet de ne pas comptabiliser de « fausses commutations » ON vers OFF dues à la destruction du dispositif ou un passage de OFF vers ON dû au claquage d'une partie du dispositif.

Afin d'évaluer l'influence de la couche de polymère sur les dispositifs, les mêmes mesures ont été effectuées sur des dispositifs sans MoS_2. Ce sont des dispositifs situés sur le bord des échantillons, où le film de MoS_2 n'a pas été transféré comme montré en Figure IV-19-a. Ils ont donc subi un procédé d'intégration identique aux autres circuits. La couche polymère est donc présente dans l'empilement, entre le via et la couche d'or déposée.

Des mesures ont été effectuées sur 5 de ces dispositifs. Elles sont répétables et montrées en Figure IV-19-b. Ces dispositifs sont initialement dans un état résistif avec une résistance mesurée entre 200 et 500 Ohms. Pendant la première rampe, une commutation est observée pour une tension de 1 V environ, le dispositif

devient passant. Contrairement aux cycles observés sur les dispositifs avec MoS_2, ce changement est irréversible, quelle que soit la rampe de tension négative appliquée ensuite, le dispositif reste donc passant.

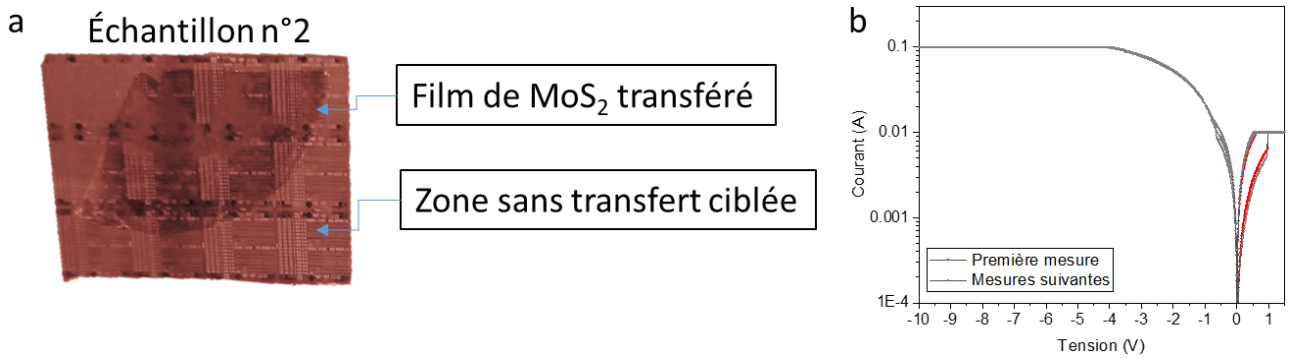


Figure IV-19 : Étude de dispositifs avec du polymère comme seule couche « active ». a : photographie de la zone de l'échantillon ciblée pour la mesure, b : caractéristique courant-tension de ce type de dispositif.

Pour les dispositifs avec MoS_2, la résistance initiale minimale est de 10^3 Ohms. Le polymère a donc une résistance inférieure d'un ordre de grandeur aux dispositifs avec MoS_2. C'est donc le MoS_2 qui subit le plus la tension lors de la mesure initiale. Ainsi c'est son comportement qui est observé uniquement.

IV. 2. 3 Performances obtenues

Les mesures ont été plus répétables pour cette étude que pour la précédente autant entre dispositifs qu'entre cycles. Les conditions de test ne sont pas identiques entre les deux études donc aucun rendement ne peut être comparé. En revanche, pour les dispositifs cyclants de la première étude, les commutations observées étaient peu reproductibles et aléatoires. Pour observer une commutation plusieurs rampes de tension devaient être appliquées. Pour la seconde étude, pour les dispositifs cyclants, l'application d'une rampe suffit généralement pour observer une commutation. Dans de rares cas, une seconde rampe devait être appliquée. L'intégration permet donc d'améliorer la reproductibilité des dispositifs.

Les mesures effectuées sur ces dispositifs ont été plus répétables et ont permis d'observer plus de commutations que pour la première série d'échantillons. Pour chaque échantillon, le nombre de dispositifs mesurés est donné dans le Tableau IV-2 ainsi que le nombre de dispositifs cyclants parmi ces dispositifs mesurés.

Tableau IV-2 : Comptabilisation des dispositifs ayant cyclé parmi les dispositifs mesurés pour les 4 échantillons.

Échantillon	n°1	n°2	n°3	n°4
Nombre dispositifs mesurées	28	44	65	19
Nombre de dispositifs cyclants	10	19	26	18
Rendement (%)	36	43	40	94

Le nombre de dispositifs mesurés n'est pas le même pour les trois premiers échantillons cependant, le même pourcentage de dispositifs cyclants est obtenu (~ 40 %) pour tous les types d'échantillons. Pour le dernier échantillon, la quasi-totalité des dispositifs cyclent. Il semble donc que la capacité d'un dispositif à cycler ne dépende pas du MoS_2 mais plutôt du procédé d'intégration ou des mesures.

Afin de compléter les informations données par le Tableau IV-1, la distribution du nombre de cycles par dispositif et pour chaque échantillon a été tracée en Figure IV-20.

Ces histogrammes montrent une distribution plutôt aléatoire pour les échantillons n° 1, 2 et 4. Pour l'échantillon n°3 en revanche, l'histogramme met en évidence une répartition déséquilibrée. La majorité des dispositifs ne cycle qu'une seule fois. Pour tous les types d'échantillons, il y a au moins un ou deux circuits qui ont effectué une vingtaine de cycles.

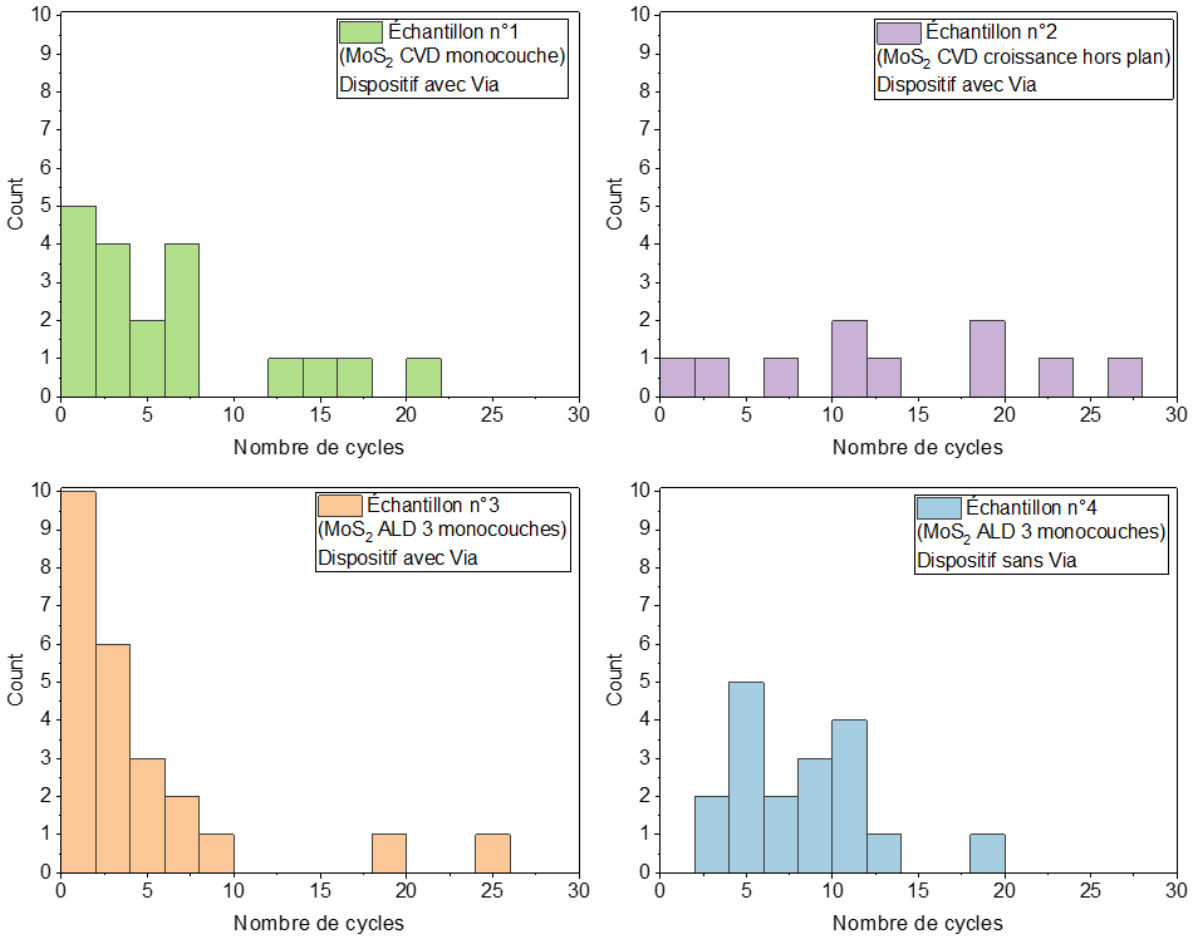


Figure IV-20 : Histogramme de répartition du nombre de cycles observés par dispositif pour chaque échantillon.

Les cycles observés et leur répétabilité diffèrent selon les échantillons. Pour chacun d'entre eux, trois dispositifs représentatifs ont été choisis arbitrairement et leurs cycles de commutation sont représentés et détaillés ci-après.

La première commutation est distinguée des autres sur les graphiques car elle traduit le passage du dispositif de son état initial au premier état passant. Cette première mesure peut donc être différentes des autres. Parfois même, plusieurs cycles sont nécessaires pour stabiliser le comportement d'un dispositif. Ils sont appelés cycles de forming [32].

La Figure IV-21 montre les cycles de 3 dispositifs de l'échantillon n°1. La reproductibilité est faible entre les dispositifs mais peut être bonne au sein d'un même dispositif.

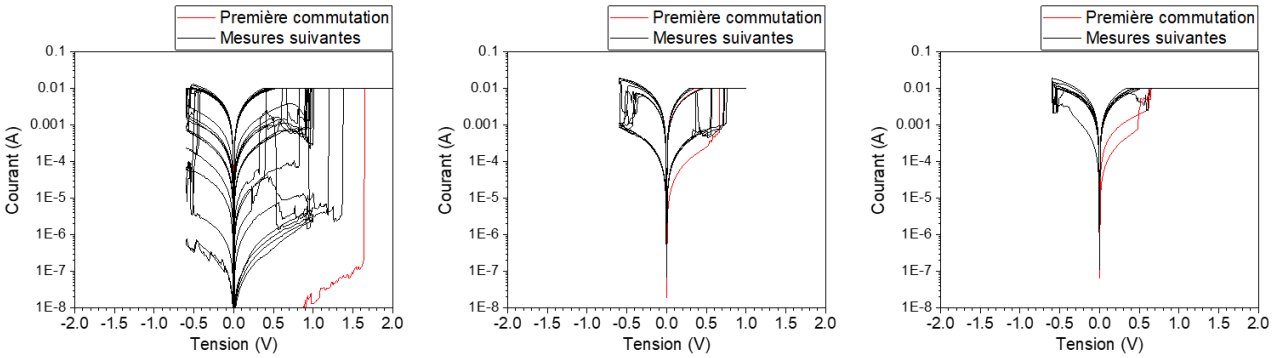


Figure IV-21 : Caractéristiques courant-tension de trois dispositifs de l'échantillon n°1.

De même pour l'échantillon n°2 dont les cycles sont montrés en Figure IV-22, on observe une bonne reproductibilité des cycles au sein d'un dispositif mais une importante variation dans l'amplitude de cycles d'un dispositif à l'autre.

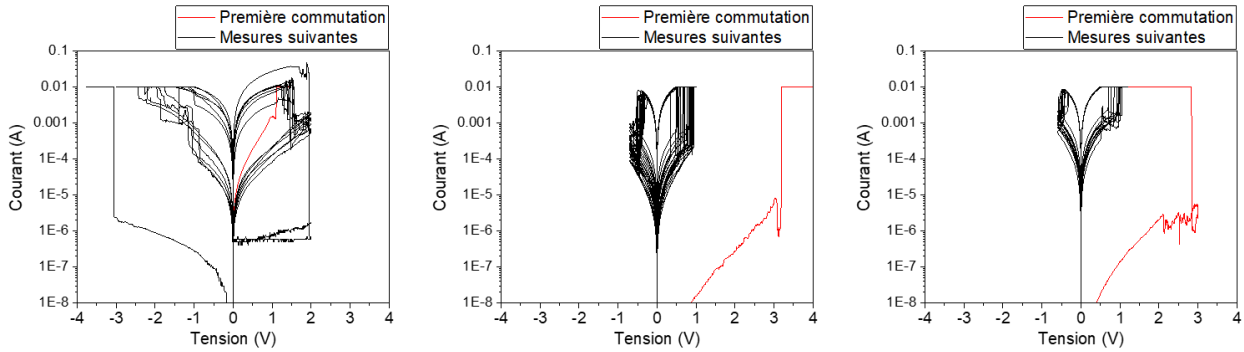


Figure IV-22 : Caractéristiques courant-tension de trois dispositifs de l'échantillon n°2.

Pour l'échantillon n°3 en revanche, une meilleure reproductibilité est observée entre les cycles des différents dispositifs autant en terme de ratio de courant que de tension de commutation (Figure IV-23).

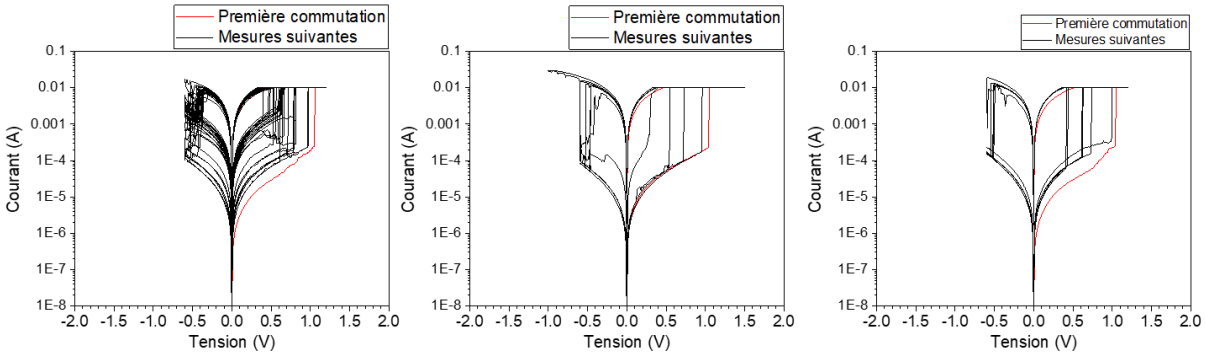


Figure IV-23 : Caractéristiques courant-tension de trois dispositifs de l'échantillon n°3.

Pour les trois échantillons détaillés précédemment, les tensions de commutation et les courants des différents états sont similaires. Les tensions de commutation OFF vers ON varient entre 0.3 et 1,5 V à l'exception de la première commutation qui a généralement lieu à une tension plus élevée. Elles varient entre - 3 et - 0,5 V pour la commutation ON vers OFF.

Pour l'échantillon n°4, les paramètres de cyclage sont différents. Pour tous les dispositifs et pour tous les cycles à l'exception de la première commutation, ce ne sont pas des commutations abruptes qui sont observées mais plutôt des hystérésis avec un ratio entre les courants ON et OFF d'un ordre de grandeur seulement. En revanche, les cycles et les dispositifs sont parfaitement reproductibles.

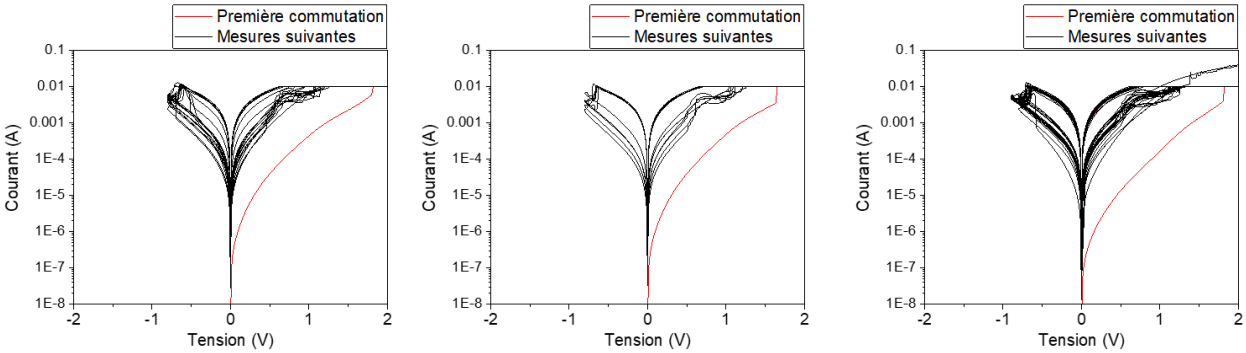


Figure IV-24 : Caractéristiques courant-tension de trois dispositifs de l'échantillon n°4.

La formation de plusieurs filaments conducteurs dans les dispositifs de l'échantillon n°4 pourrait expliquer les particularités observées.

En effet, ces dispositifs ont une densité de défauts importante et une large surface. Sur la zone active d'un dispositif il y a donc un très grand nombre de défauts permettant la potentielle formation d'un filament conducteur. Ces dispositifs ont donc une probabilité plus importante que les autres de former simultanément plusieurs filaments lors de l'opération de Set.

Il est cependant peu probable que ces multiples filaments soient détruits de la même façon donc dans les mêmes conditions. Ainsi, il faut parcourir une gamme de tension pour rompre cet ensemble de filaments. Si un grand nombre de filaments est formé, une résorption continue est alors observée. Le courant décroît progressivement comme pour les dispositifs de l'échantillons n°4. Pour les trois premiers échantillons, des commutations abruptes sont uniquement observées. La probabilité d'une rupture simultanée de plusieurs filaments étant faible, la formation d'un filament unique sera supposée pour ces échantillons.

Ainsi, les paramètres du MoS_2, la surface des dispositifs, les courants et tensions utilisés permettraient la formation d'un seul filament pour les échantillons 1 à 3. Lorsque la surface des dispositifs est augmentée comme pour l'échantillon 3, des commutations progressives sont observées. L'explication proposée ici est la formation de plusieurs filaments au point que la formation et la rupture de ces filaments semble continue. Cette hypothèse permet aussi d'expliquer le faible ratio de courant pour l'échantillon n°4.

Pour les échantillons 1 à 3, un seul filament est formé et supporte à lui seul le courant de compliance. Une transition abrupte est donc observée entre ce filament rompu et un filament formé et conducteur. Cependant, pour l'échantillon n°4, un nombre important de filaments supportent le courant. Il semble peu probable que tous ces filaments puissent être tous rompus à l'issue de l'étape de Reset. Ainsi, seulement quelques filaments sont résorbés alors que d'autres restent fonctionnels et transportent du courant, l'écart entre les courants de l'état ON et OFF est donc faible comme observé.

Cette hypothèse est intéressante mais est contredite par la première étude. En effet, pour les dispositifs étudiés précédemment, des transitions abruptes sont exclusivement observées. Or ces dispositifs sont conçus avec la même surface que les dispositifs de l'échantillon n°4 (25 μm^2). La présence de la couche polymère sur ces précédents échantillons pourrait expliquer cette différence. La couche polymère ayant une épaisseur variable, elle pourrait en effet diminuer la taille effective du dispositif.

Afin de confronter l'hypothèse de formation de filament conducteur au niveau des joints de grains formulée précédemment, les paramètres des cycles ont été relevés pour les dispositifs fonctionnels. En particulier, les tensions de commutation de chaque cycle ont été notées pour tous les dispositifs cyclants d'un même échantillon. Les distributions (en loi normale) de ces tensions ont été tracées en Figure IV-25–a, b et c pour les échantillons 1, 2 et 3 respectivement. Bien que le polymère ne semble pas jouer un rôle, la première commutation a été exclue de ce relevé. Les observations empiriques montrent en effet, qu'elle est généralement plus élevée que les autres. Comme formulé précédemment, cette première commutation permet de passer d'un état initial systématiquement très résistif au premier état ON du dispositif. La tension de commutation haute traduit alors l'énergie importante qu'il faut apporter pour former le filament.

Du fait des faibles ratios de courant et de l'absence de commutation « franche », aucune distribution n'a pu être tracée pour l'échantillon n°4. Cet échantillon sera exclu des études et interprétations proposées dans la suite de ce chapitre.

Pour les trois premiers échantillons, les tensions de commutation ON vers OFF (reset) s'étendent sur une plage moins élevée que les tensions de commutation OFF vers ON (set).

Les répartitions des tensions de commutation de l'échantillon n°3 sont plus resserrées que celles de l'échantillon n°1. De plus, la répartition des tensions est très aléatoire pour ces échantillons.

Cette observation est cohérente avec l'hypothèse de la formation de filaments au niveau des défauts.

En considérant en effet d'une part que pour chaque type de défaut il existe une distribution de tension de commutation comme expliqué précédemment et en se focalisant sur les distributions de tension de chaque échantillon, les observations suivantes peuvent être faites.

- Pour l'échantillon n°1, une large distribution (écart type de 0.3 V) est observée avec une tension de commutation moyenne haute (0.76 V).

- Pour l'échantillon n°2, une distribution plus étroite (écart type de 0.22 V) est observée avec une tension de commutation moyenne haute (0.86 V).

- Pour l'échantillon n°3, une distribution plus étroite (écart type de 0.17 V) est observée avec une tension de commutation moyenne plus basse (0.60 V).

Et les interprétations suivantes peuvent y être associées.

Pour l'échantillon n° 1, il y a peu de défauts à l'échelle d'un dispositif et ils commutent à des tensions assez différentes ce qui explique la distribution large.

Pour l'échantillon n°3, il y a beaucoup de défauts parmi lesquels celui qui a la tension de commutation la plus faible permettra de former le filament en premier. Cela explique une moyenne de tension de commutation faible avec une distribution étroite.

Pour l'échantillon n°2, beaucoup de défauts sont présents également ce qui explique la distribution relativement étroite des tensions de commutation. En revanche, ces défauts sont différents de ceux présents dans le MoS_2 monocouche et qui auraient une tension de commutation moyenne plus haute. Pour ce type de défauts, une énergie plus importante est nécessaire pour former le filament.

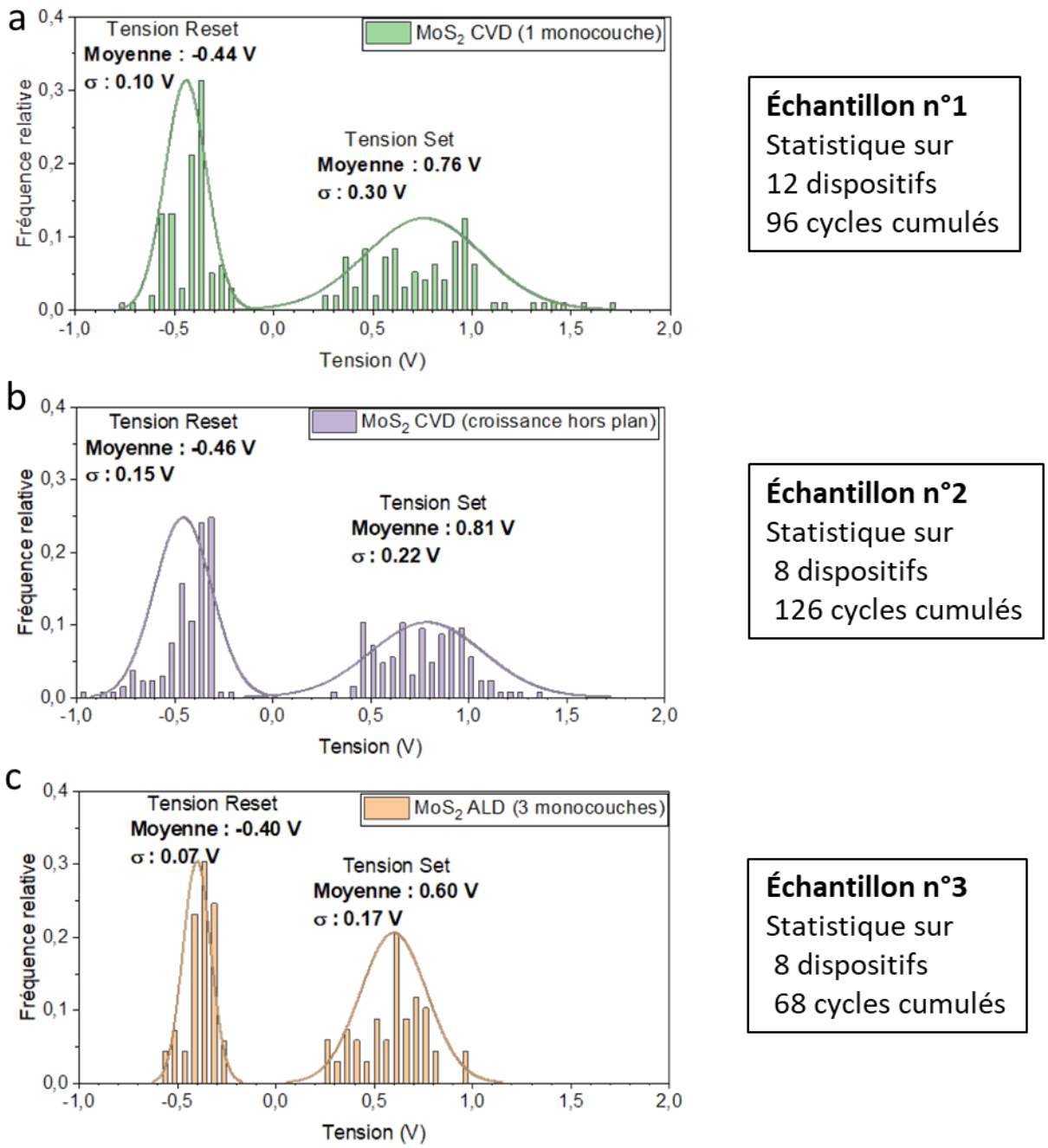


Figure IV-25 : Histogramme et distribution en loi normale des tensions de Set et Reset sur les dispositifs de l'échantillon n°1 (a), n°2 (b) et n°3 (c).

La stabilité en courant des états ON et OFF a été étudiée en mesurant entre chaque commutation le courant pour une tension de 100 mV. Cette mesure permet de tracer la valeur de courant mesuré dans chaque état pour chacun des cycles d'un dispositif. Comme pour les caractéristiques courant-tension, trois dispositifs ont été choisis arbitrairement pour chacun des échantillons.

La Figure IV-26 représente cette mesure en courant pour trois dispositifs de l'échantillon n°1. Les états ON observés sont très stables, contrairement aux états OFF qui sont peu stables d'un cycle à l'autre et entre dispositifs. Les courants de l'état OFF varient sur une grande plage de tension selon les cycles. Le ratio de courants maximum observé est de 8.10^4.

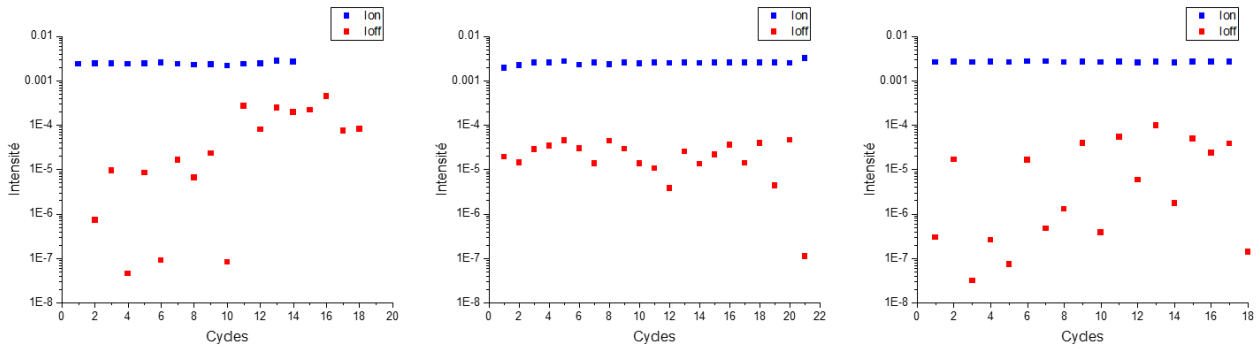


Figure IV-26 : Variation du courant mesuré (pour une tension de 100 mV) dans chacun des états ON et OFF au cours des cycles pour trois dispositifs de l'échantillon n°1 (CVD monocouche).

La Figure IV-27 représente cette mesure en courant pour trois dispositifs de l'échantillon n°2. Les valeurs des courants dans l'état OFF sont à nouveau moins stables mais varient sur une plage plus restreinte que l'échantillon n°1. Le ratio de courant maximum observé est de 724.

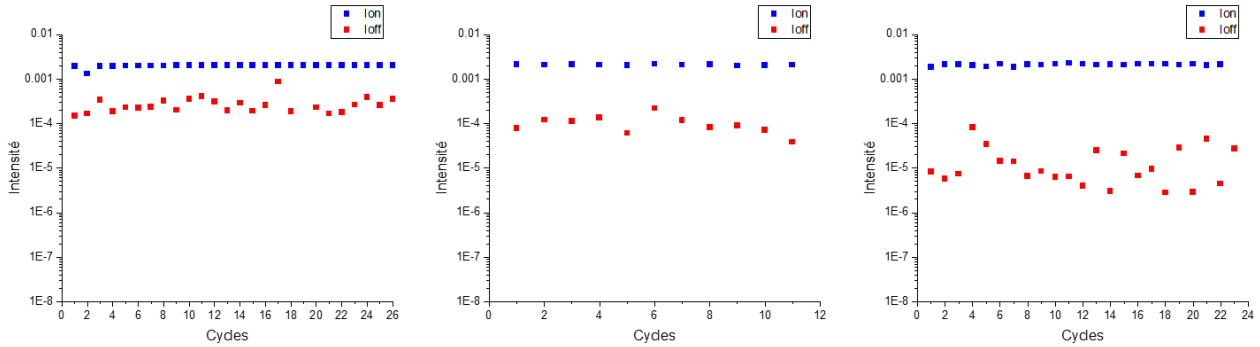


Figure IV-27 : Variation du courant mesuré (pour une tension de 100 mV) dans chacun des états ON et OFF au cours des cycles pour trois dispositifs de l'échantillon n°2 (CVD multicouches).

La Figure IV-28 représente cette mesure en courant pour trois dispositifs de l'échantillon n°3. Les observations sont similaires à celles faites pour l'échantillon n°2. Le ratio de courant maximum observé est de 733.

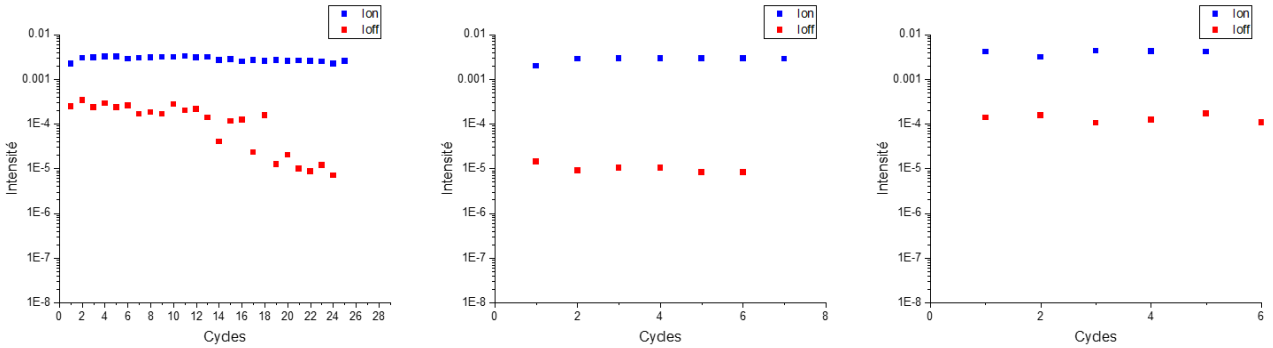


Figure IV-28 : Variation du courant mesuré (pour une tension de 100 mV) dans chacun des états ON et OFF au cours des cycles pour trois dispositifs de l'échantillon n°3 (ALD, 3 monouches).

Pour tous les échantillons, les états ON sont identiques et stables au cours des cycles. Le courant de compliance est donc bien contrôlé et permet de fixer l'état ON.

Pour tous les échantillons, les états OFF sont moins stables que les états ON et varient selon les cycles et les dispositifs mais pas dans les mêmes plages de tensions.

Pour expliquer l'instabilité du courant dans l'état OFF, une hypothèse est proposée. Il est considéré qu'un seul filament est formé, d'une épaisseur fixée par le courant de compliance. La différence de courant à l'état OFF serait alors expliquée par différentes configurations possibles du filament rompu. En effet, le filament est un alignement de charges. La rupture de ce filament pendant l'opération de Reset serait due au déplacement de quelques charges ne permettant pas la continuité électrique.

Selon le nombre de charges déplacées, plusieurs configurations sont alors possibles pour le filament rompu comme schématisé en Figure IV-29. Si une seule charge est déplacée, le filament n'est plus conducteur mais un transfert électrique est toujours possible par effet tunnel. Ainsi, plus le nombre de charges déplacées est important plus la résistance de l'état OFF sera importante.

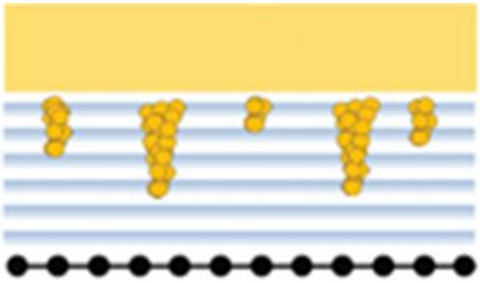


Figure IV-29 : Schéma de différentes configurations de filaments possibles, Illustration issue de [102].

Cette hypothèse semble être confirmée par l'observation de certains comportements sur quelques dispositifs. Ainsi sur le dispositif illustré en Figure IV-30, l'observation suivante est systématiquement observée : plus le courant de l'état OFF est bas et plus la tension nécessaire au Set est importante.

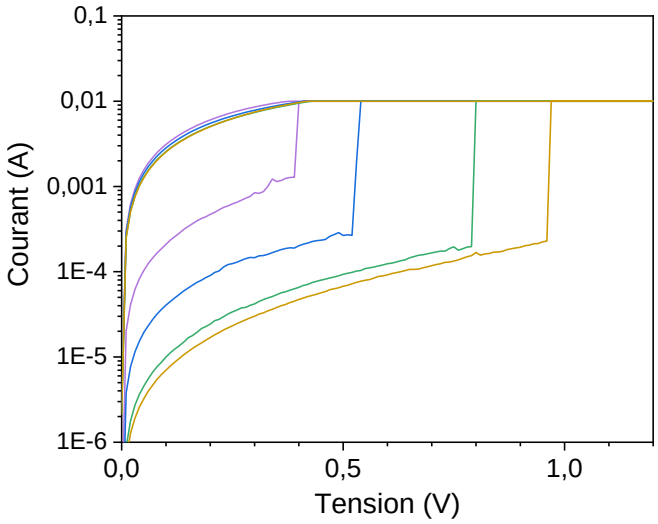


Figure IV-30 : Cycles d'un dispositif dont la tension de Set augmente quand le courant dans l'état OFF diminue.

À l'issue de cette seconde partie, plusieurs conclusions peuvent être faites.

Tout d'abord, l'optimisation du protocole d'intégration permet l'obtention de plus de dispositifs fonctionnels électriquement mais également des comportements plus reproductibles. Ces améliorations ont permis la mise en place de protocoles de test identiques pour tous les dispositifs et l'obtention d'un grand nombre de données rendant possible une étude statistique des paramètres de commutations.

Cette étude statistique a permis de valider l'hypothèse de commutation par formation d'un filament conducteur formé au niveau des joints de grain.

Enfin, la possibilité de formation de plusieurs filaments a également été proposée à la suite de l'étude du quatrième échantillon avec des dispositifs de plus grandes surfaces

IV. 2. 4 Test des commutateurs en radiofréquence

Les observations précédentes ont montré que l'échantillon n°3 contenant du MoS_2 crû par ALD était celui qui permettait l'obtention des dispositifs les plus reproductibles parmi tous les échantillons.

C'est donc sur cet échantillon que des mesures en fréquence (mesures en paramètres S) ont été effectuées dans le but de tester les performances de tels dispositifs.

Pour faire commuter le dispositif, le même montage que précédemment a été utilisé. Les mesures en fréquences ont ensuite été effectuées. Le déplacement entre le banc de commutation et le banc de test en fréquence étant contraignant, une mesure en fréquences n'a pas été effectuée entre chaque cycle.

Les résultats en paramètre S (perte d'insertion des états ON et isolation des état OFF) ont été tracés en Figure IV-31. Au préalable, une mesure en fréquences des électrodes seules a été effectuée sur des dispositifs de référence (ligne de transmission représentative du commutateur dans l'état ON, dans lequel l'électrode supérieure est en contact direct avec le via en Ni). Les pertes des lignes de transmission ont ainsi été soustraites aux pertes du commutateur pour tous les états ON afin d'obtenir les pertes de la partie active du commutateur ($S_{21_{dB}} = S_{21_{dB_{commutateur}}} - S_{21_{dB_{Thru}}}$).

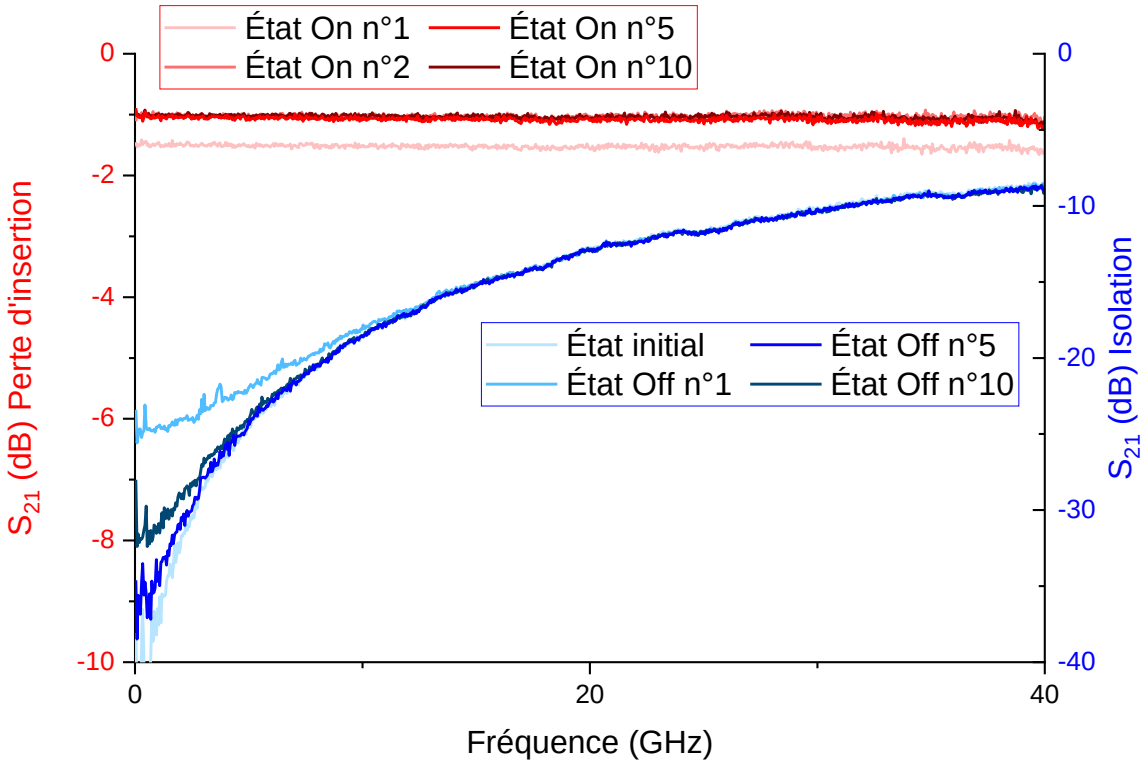


Figure IV-31 : Perte d'insertions des états ON et isolation des états OFF d'un dispositif de l'échantillon n°3, pour les états ON la résistance des électrodes seules a été soustraite.

Le dispositif observé a réalisé 10 cycles de commutation. Des mesures ont été effectuées sur le dispositif à l'état initial puis après certains cycles.

Les états ON observés sont stables et identiques à l'exception du premier qui présente plus de pertes. Cette observation est plutôt positive : les pertes à l'état ON diminuent après le premier cycle et sont ensuite répétables. Les pertes restent cependant encore relativement élevées (~1 dB jusqu'à 40 GHz) pour un dispositif RF. Les états OFF sont également très répétables pour des fréquences supérieures à 10 GHz. En dessous, des

écarts sont observés liée à la variation de la résistance à l'état OFF. L'état initial est celui avec l'isolation la plus importante pour les fréquences inférieures à 10 GHz. À nouveau, la dégradation de l'état OFF ne suit pas la chronologie des cycles : le premier état OFF est le moins isolant alors que l'état n°5 se rapproche de l'état initial. Comme pour les pertes d'insertion, l'isolation peut donc être améliorée après une commutation.

Pour mesurer la fréquence de coupure du dispositif, les mesures précédentes ont été modélisées avec le logiciels Ansys electronic [103]. Les meilleurs états (état ON n°5 et état OFF n°5) ont été choisis. Les courbes sont tracées en Figure IV-33.

La résistance à l'état ON modélisée est de 13 Ω, elle est de 6.5 kΩ pour l'état OFF. La capacité à l'état OFF est évaluée à 16 fF. La fréquence de coupure du dispositif est donc de 765 GHz.

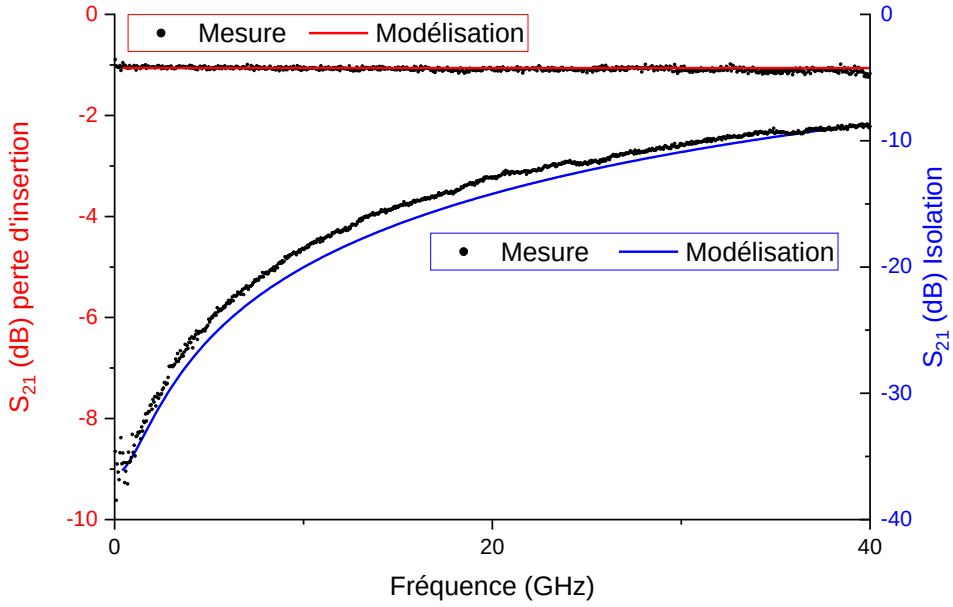


Figure IV-32 : Mesure en fréquence et modélisation des état ON et OFF n°5 du dispositif de l'échantillon n°3.

Ces performances sont globalement inférieures à celles observées dans la littérature [41], [42], [46]. En revanche, c'est la première fois qu'elles sont observées et stables après plusieurs cycles et sur des dispositifs réalisés avec des procédés standards de la microélectroniques compatibles avec une intégration grande échelle.

Conclusion

L'optimisation du procédé d'intégration technologique mis en place précédemment a permis la fabrication de dispositifs électriques fonctionnels. Deux études électriques des dispositifs ont été effectuées sur deux séries d'échantillons issues de deux procédés d'intégration distincts. Le second procédé étant optimisé par rapport au premier.

La première étude a permis la comparaison de dispositifs comportant des électrodes supérieures différentes. Les performances obtenues sont résumées en Figure IV-33.

Des différences de performances ont ainsi été mises en évidences selon le métal utilisé. Cette observation pourrait confirmer le mécanisme de formation de filament avec des ions métalliques. La reproductibilité des dispositifs n'ayant pas été mesuré précisément et quantitativement, ils ont été évalués ici comme reproductible (1) ou non reproductible (0) selon les observations préalablement détaillées.

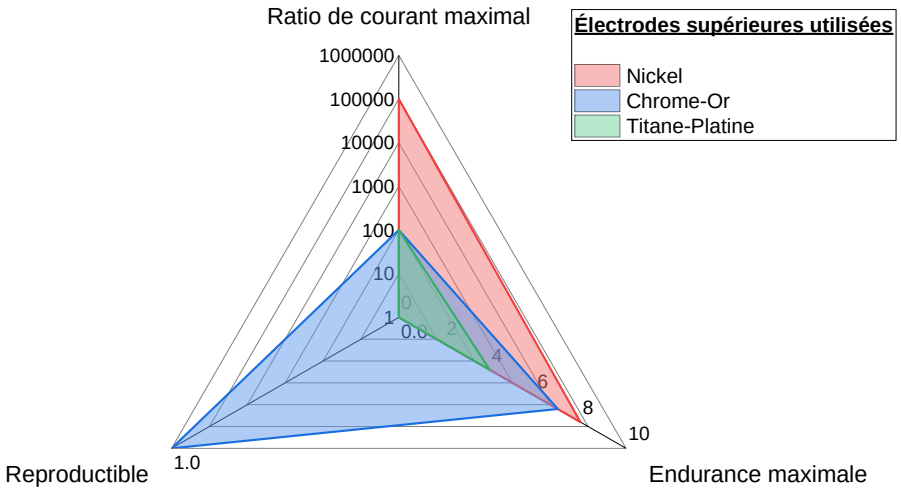


Figure IV-33 : Comparaison des performances de dispositifs avec différentes électrodes.

A l'issue de cette étude, les électrodes en Or ont été privilégiées pour la fabrication des dispositifs suivant car elles permettent l'obtention de dispositifs plus reproductibles et elles sont plus référencées dans la littérature.

L'optimisation du procédé d'intégration pour la seconde étude permet d'obtenir plus de dispositifs viables électriquement et des commutations plus reproductibles. Le développement et l'optimisation du procédé d'intégration détaillé précédemment (avec notamment l'obtention d'interface sans aucun résidu de polymère) permet donc d'améliorer les performances des dispositifs.

La seconde étude avait pour but d'étudier le mécanisme de commutation par comparaison de différents MoS_2 et différentes surfaces de dispositifs. Une importante étude statistique a alors été mise en place sur les paramètres de commutation des dispositifs pour les différents échantillons. Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes.

La commutation est permise par la formation d'un filament conducteur qui se forme au niveau des joints de grain.

La possibilité de formation de plusieurs filaments a également été proposée pour les dispositifs de plus grande surface.

Les performances obtenues sur les dispositifs de la seconde étude sont tracées et comparées en Figure IV-34. Elles mettent en évidence l'amélioration des performances pour les dispositifs de petites surfaces. Aucun dispositif ne permet des performances optimales et un compromis doit être fait. Le MoS_2 crû par CVD en monocouches permet de meilleurs ratios de courant ON/OFF mais est moins reproductible que le MoS_2 crû par ALD.

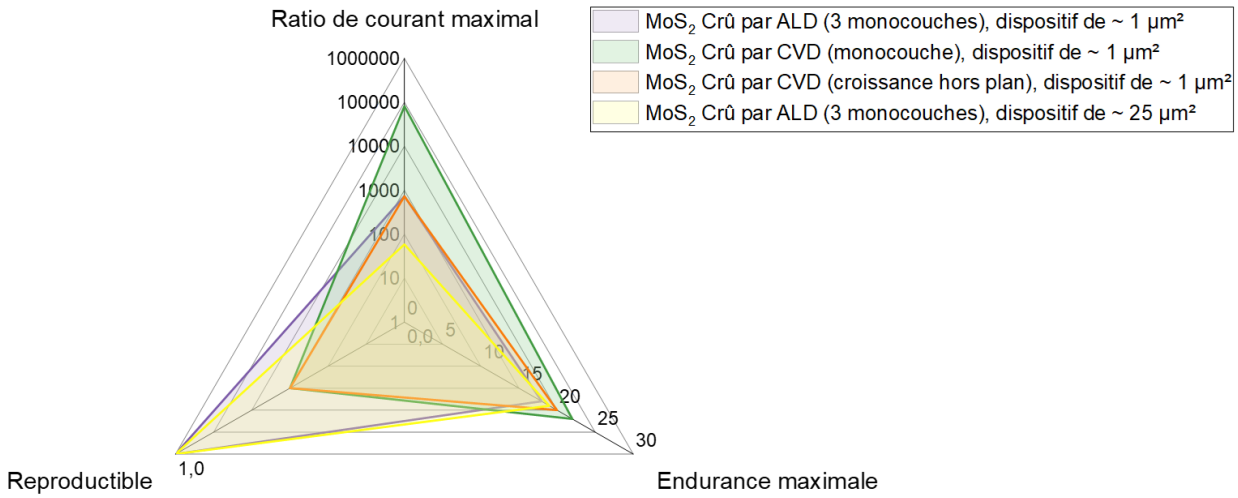


Figure IV-34 : Comparaison des performances de dispositifs avec différents MoS_2 et de différentes tailles.

Ces performances sont comparées à celles données dans la littérature en Figure IV-35. Cette figure montre que l'obtention de performances maximales à la fois en termes d'endurance et de ratio de courant n'est pas reportée. Un compromis devra donc être trouvé selon l'application envisagée. Pour les applications RF où un ratio de courant supérieur à 10000 est en général requis, des optimisations seront encore nécessaires pour améliorer l'endurance.

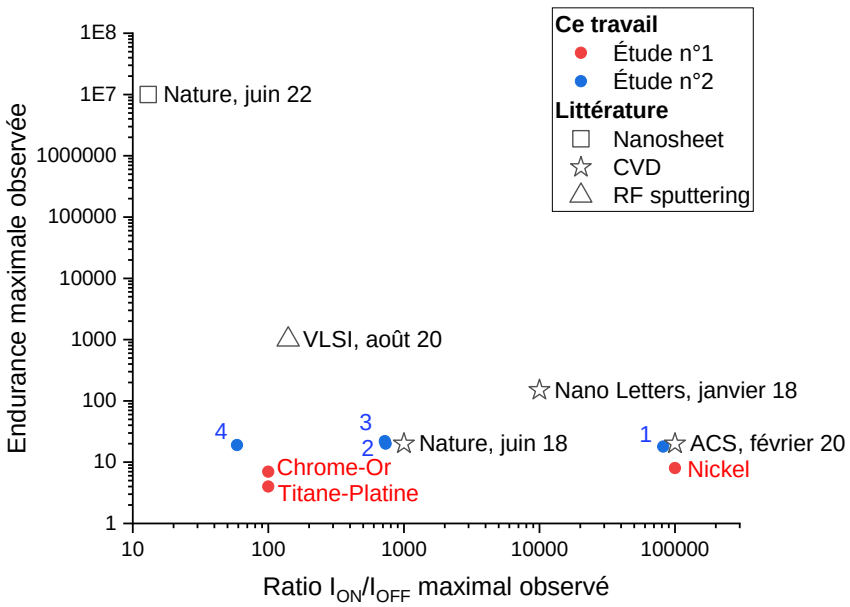


Figure IV-35 : Comparaison de performances données dans la littérature et des échantillons présentés ici. Endurance maximale observée pour des dispositifs en fonction de leur ratio de courant maximal. Références par ordre croissant de ratio de courant : [37], [41], [44], [46], [65].

Les résultats reportés ici sont très hétérogènes selon l'échantillon considéré. Pour tous les échantillons, l'endurance est limitée à une vingtaine de cycles au maximum. C'est donc sur le ratio de courant que les dispositifs sont le plus performants. Le meilleur ratio obtenu est de 10^5 ce qui est également la plus haute valeur reportée dans l'état de l'art. L'endurance est actuellement limitante pour atteindre ou dépasser l'état de l'art mais pourra être optimisée par développement conjoint du procédé d'intégration et du protocole de test.

Des dispositifs RF ont également pu être fabriqués et mesurés. Une fréquence de coupure de 765 GHz est observée. Cette valeur est également pour le moment en dessous de l'état de l'art où des fréquences de coupure de l'ordre de la dizaine de Térahertz sont reportées [41], [42], [46]. En revanche, ces états sont observés et restent stables après 10 cycles de commutation ce qui n'a pas été rapporté dans la littérature jusqu'à maintenant.

Le développement et l'optimisation d'un procédé d'intégration grand échelle et compatible en salle blanche de la microélectronique permet donc l'obtention de performances mémoires à l'état de l'art en termes de ratio de courant ainsi que l'observation de performances RF.

Ce travail va être poursuivi dans la suite du projet. Des études vont être mises en place autour de trois axes.

Tout d'abord, le procédé de fabrication va continuer à être optimisé afin d'augmenter le rendement de dispositifs fonctionnels.

Dans un deuxième temps, le protocole de test sera encore développé pour améliorer la réponse des dispositifs et mieux comprendre leur fonctionnement. La bipolarité des dispositifs sera testée plus précisément ainsi que la dépendance en tension et en temps des dispositifs. Pour cela, des mesures quasi-statiques sont en train d'être mises en place. Elles permettront également de comparer les dispositifs sur différents paramètres comme le temps nécessaire à la commutation, donc l'énergie consommée pour une commutation. La rétention des dispositifs sera également explorée.

Enfin, de nouvelles études sur les mécanismes de commutation vont être menées. Pour cela, différentes natures d'électrodes seront testées. La combinaison d'électrodes et d'un type de MoS_2 pourra éventuellement permettre d'optimiser les performances d'un dispositif. La fabrication de dispositifs avec des électrodes inférieure et supérieure identiques permettrait en particulier l'étude de dispositif symétrique ce qui n'a pas était fait jusqu'à maintenant au Leti. Des mesures de microscopie en champs proche avec pointe conductrice (KPFM, C-AFM) pourraient également être mises en place pour localiser la commutation. Sur le MoS_2 crû par CVD ces techniques pourraient permettre de vérifier si une commutation peut être réalisée préférentiellement sur des défauts (sur les bords des domaines cristallins par exemple).

En effet, le MoS_2 cru par CVD présente l'avantage d'avoir des domaines grands à l'échelle d'une pointe de microscopie en champ proche par rapport au MoS_2 crû par ALD. Ce qui pourrait permettre par une mesure KPFM, l'observation d'état électriques différents sur les bords de domaine cristallin par rapport au centre. De la même façon, des rampes de tensions pourraient être appliquées localement par une mesure C-AFM dans le but de générer une commutation. Des commutations pourraient alors être observées uniquement sur les bords des domaines cristallins et pas au centre ce qui confirmerait la formation de filament uniquement au niveau des joints de grain.

Conclusions générales

Conclusions

L'état de l'art détaillé dans le chapitre I montre l'intérêt de l'intégration de matériaux 2D dans des dispositifs RF. Plusieurs articles démontrent en effet l'obtention de performances permettant à la fois la miniaturisation de ce type de dispositif grâce à l'épaisseur intrinsèquement fine des matériaux 2D et une baisse de leur consommation énergétique permise, par la non-volatilité des dispositifs. En outre, ces dispositifs possèdent de hautes fréquences de coupure (> 10 THz) ouvrant la perspective de guidage de signal à de nouvelles gammes de fréquences. Ces dispositifs sont basés sur une technologie de mémoires résistives constituées d'un empilement vertical où le MoS_2 est pris en sandwich entre deux électrodes métalliques.

Le mécanisme atomique à l'origine de cette commutation est encore mal connu. Différentes hypothèses sont proposées, elles se basent toutes sur la formation d'un filament conducteur mais sa nature est discutée.

Le défi majeur que représente l'intégration des matériaux 2D dans des dispositifs a également été largement évoqué au travers de quatre axes majeurs énumérés ci-après et schématisé en Figure 0-1.

- La croissance de ce matériau est encore peu maîtrisée en grande surface avec une bonne qualité cristalline ce qui limite l'approvisionnement.

- Les méthodes de transfert engendrent systématiquement des défauts dans le matériau 2D. Le transfert humide génère des trous, plis et déchirures localement et induit la présence de résidus sur tout le film.

- Pour la suite des étapes d'intégration, la gestion des interfaces est un point critique. La moindre anomalie entraîne une modification des propriétés du matériau 2D. La contamination chimique et l'adhésion sont notamment des problématiques reportées.

- Enfin, les performances des dispositifs ainsi réalisés sont tributaires du contact électrique entre le matériau 2D et les électrodes.

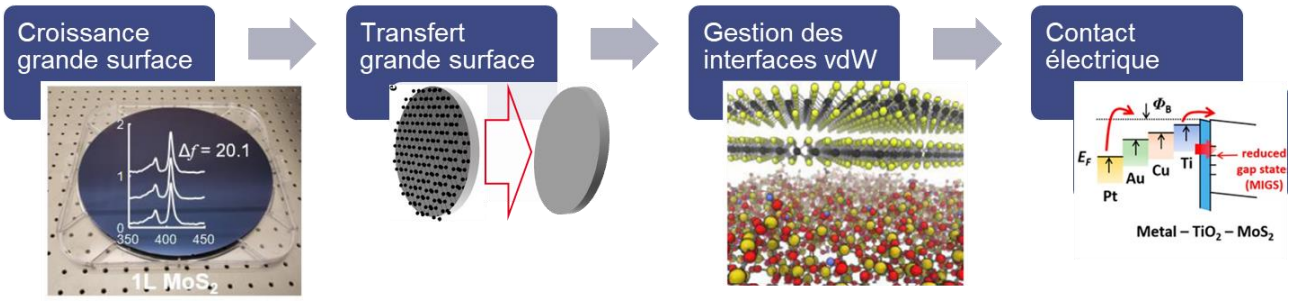


Figure 0-1 : Schéma et illustration des problématiques liées à l'intégration de matériaux 2D (vdW pour Van der Waals) [20], [55].

Ce travail de thèse a alors été défini et organisé autour de trois axes majeurs. D'une part, le développement d'un procédé d'intégration grande-échelle compatible en salle blanche de la microélectronique, d'autre part, l'observation des performances électriques et enfin, l'amélioration de la compréhension du phénomène de commutation.

Pour cela, du MoS_2 crû par ALD (sur plaque de 300 mm de diamètre) et par CVD (sur plaque de 50 mm de diamètre) ont été utilisés. Des protocoles de caractérisation physico-chimiques et électriques complets ont été mis en place pour évaluer la qualité de ces matériaux pendant tout le procédé de fabrication des circuits. Ce dernier est établi à partir de puces avec des électrodes inférieures planarisées réalisées sur plaques de 200 mm en salle blanche par des procédés standards de la microélectronique. Les électrodes inférieures sont constituées d'un empilement de couches multiples de Ti, AlCu et TiN avec du TiN en surface. Sur certaines puces, des vias en Ni ont été réalisés, ils constituent alors le contact électrique inférieur.

Plusieurs problématiques ont été identifiées pendant le procédé d'intégration comme la présence systématique de résidus de polymère à la surface du MoS_2, la faible adhésion du matériau entraînant des délaminations à différents moments du procédé d'intégration et enfin, des difficultés de lift-off.

Face à ces difficultés, différentes solutions ont été développées. Leurs limitations et des perspectives d'amélioration ont été identifiées. Ainsi, une boîte à outils complète a été développée pour l'intégration de matériaux 2D, elle est adaptable selon les dispositifs, les architecture et les matériaux envisagés (Figure 0-2).

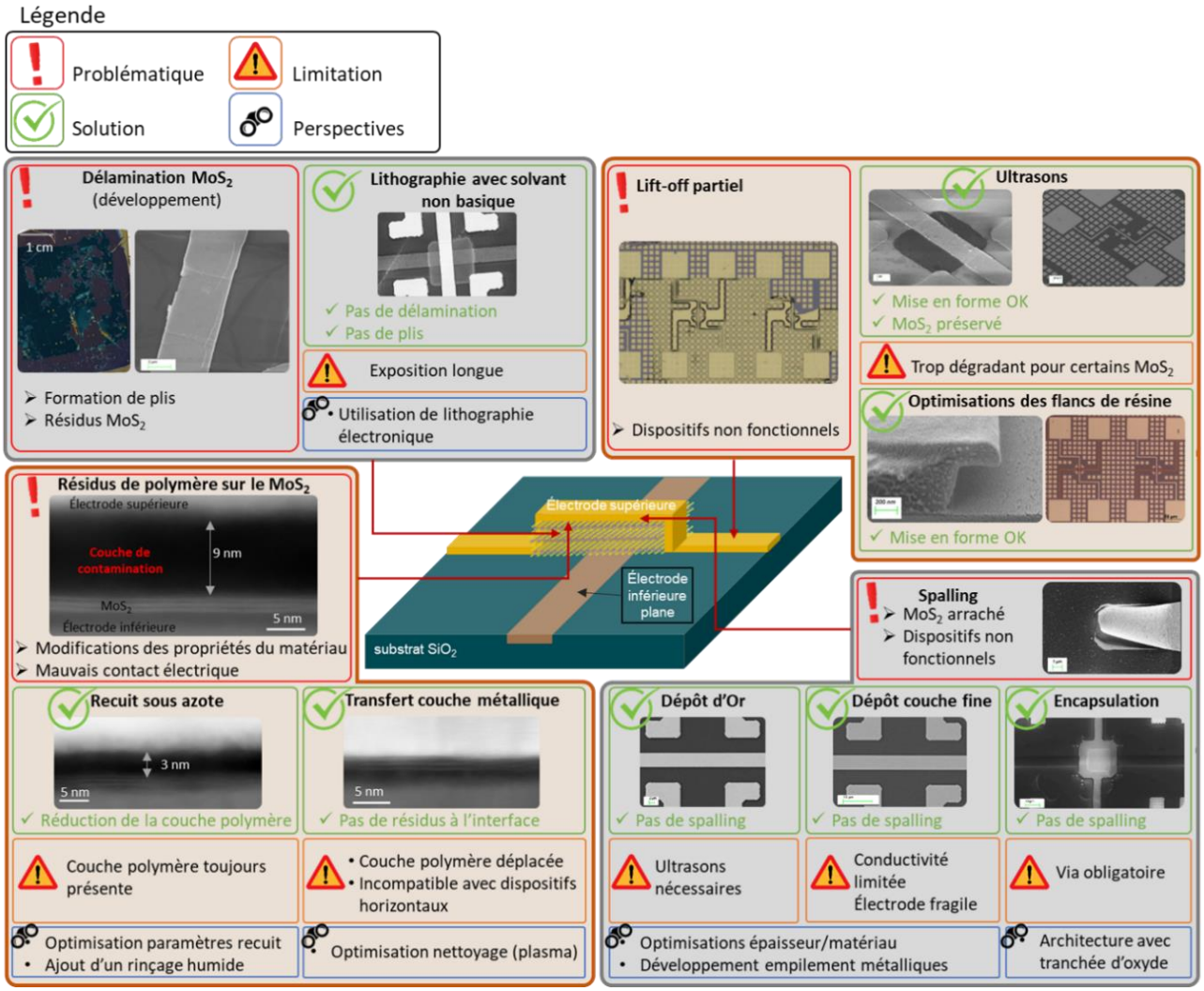


Figure 0-2 : Schéma de l'empilement réalisé (dispositif type mémoire) avec les différentes problématiques d'intégration associées et pour chacune, les limitations et perspectives.

Ces solutions ont été mises en place en utilisant des savoir-faire déjà connus notamment pour les méthodes de lithographie, d'ultrasons ou de recuit mais aussi avec méthodes innovantes. Ainsi, deux brevets ont été déposés. Le premier permet d'éviter toute contamination résiduelle de polymère sur le MoS_2 en

refermant les interfaces dès l'étape de transfert. Le second permet de garantir des interfaces planes et conformes grâce à une nouvelle architecture des dispositifs.

L'utilisation de toutes ces solutions combinées permet l'obtention de dispositifs avec des interfaces parfaitement propres, nettes et planes (Figure 0-3).

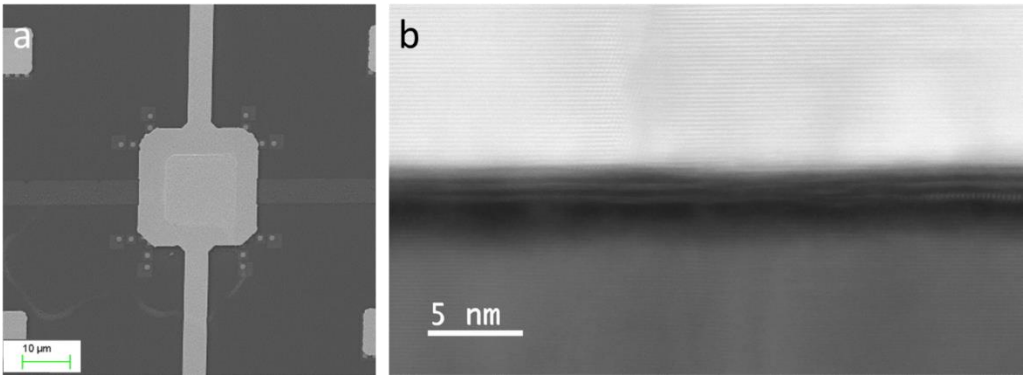


Figure 0-3 : Dispositifs optimisés : vu du dessus en MEB (a) et en coupe de l'interface en TEM (b).

Le chapitre IV est consacré à la caractérisation électrique de ces dispositifs. Il présente en deux études successives la caractérisation d'échantillons issus de deux procédés différents à des stades d'optimisations différents.

Les échantillons de la première étude ont été conçus avec le premier procédé donc le moins optimisé. Quatre échantillons ont été fabriqués avec pour chacun un métal différent constituant l'électrode supérieure. La caractérisation électrique des dispositifs mémoires de ces échantillons permet d'observer la première commutation sur les dispositifs démontrant ainsi la viabilité du procédé. De plus, un comportement spécifique à chaque métal est observé ce qui confirme l'hypothèse d'un mécanisme de commutation dépendant du métal des électrodes tel que la formation d'un filament conducteur d'ions métalliques issus des électrodes. A l'issue de cette étude, les électrodes en or ont été privilégiées pour leur reproductibilité, leur relative facilité d'intégration et parce que ce matériau est couramment utilisé dans la littérature sur des dispositifs similaires.

Pour la seconde étude, c'est le procédé d'intégration « final », donc complétement optimisé qui a été utilisé. Quatre échantillons ont été étudiés avec trois films de MoS_2 de natures différentes et deux tailles de surface active. L'objectif de cette étude était d'investiguer le mécanisme de commutation en comparant des dispositifs avec des densités de défauts différentes au niveau de leur zone active. Les résultats de cette étude montrent en premier lieu une amélioration de la reproductibilité des dispositifs et une amélioration du rendement de commutation observées pour un même nombre de mesures. Ainsi, l'optimisation du procédé d'intégration et l'obtention de dispositifs avec des interfaces idéales permet d'améliorer leurs performances électriques. Cette bonne reproductibilité, ainsi que l'obtention d'un grand nombre de dispositifs cyclants ont rendu possible la mise en place d'une importante étude statistique sur les paramètres de commutation. L'analyse de ces données permet de valider l'hypothèse d'une commutation provoquée par la formation d'un filament conducteur au niveau des joints de grains du MoS_2.

Les performances maximales obtenues sur les échantillons des deux études sont reportées en Figure 0-4.

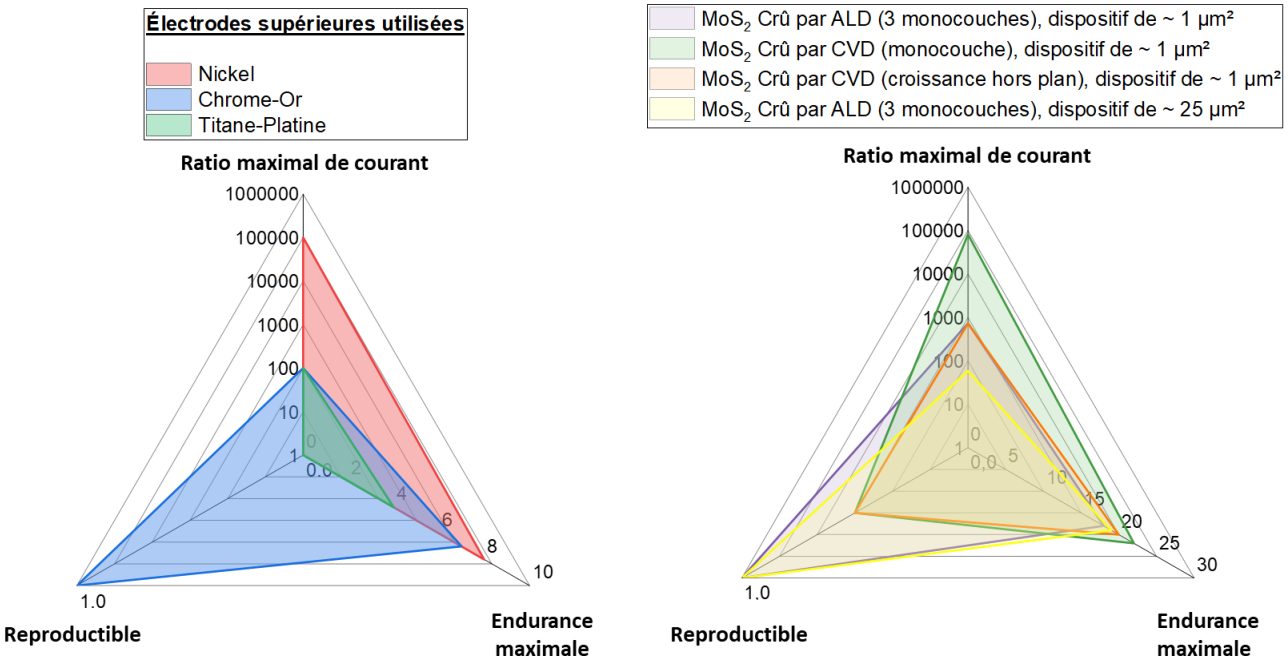


Figure 0-4 : Comparaison des performances de dispositifs avec différentes métallisations d'électrodes supérieures (à gauche) et différents films de MoS_2 et de différentes tailles (à droite).

Les performances reportées sont propres à chaque échantillon pour les deux études. Aucun dispositif ne permet de maximiser toutes les performances. Un compromis doit donc être envisagé selon les applications visées. Dans le cadre de cette thèse, c'est la fabrication de commutateurs RF qui est envisagée. Le ratio de courants doit être maximal dans un premier temps et l'endurance dans un deuxième temps. Pour cela, les électrodes de nickel et le MoS_2 crû par CVD semblent être les plus adaptées.

De façon générale, les ratios maximaux reportés sont à l'état de l'art, l'endurance reste limitante mais pourrait être améliorée rapidement par optimisation du protocole de test. Des performances à l'état de l'art ont donc été observées pour des dispositifs mémoires fabriqués par un procédé grande échelle et compatible avec les salles blanches de la microélectronique.

Enfin, des performances RF ont été observées sur un dispositif. Une fréquence de coupure de 765 GHz est obtenue, ce résultat est deux ordres de grandeur inférieur aux meilleures performances reportées pour des dispositifs similaires. En revanche, l'observation d'états ON et OFF stables après 10 cycles de commutation constitue un résultat non-reporté jusqu'à maintenant.

Perspectives

En termes de procédé d'intégration, de nombreuses perspectives d'amélioration sont proposées dans la Figure 0-2. La finalité de ce procédé étant avant tout l'obtention de dispositifs verticaux performants, le procédé devra surtout être optimisé pour éliminer la couche de polymère résiduel toujours présente. Cette couche étant située au-dessus d'un métal et non plus sur le matériau 2D, elle devrait être plus simple à éliminer sans endommager le matériau : la couche métallique jouant le rôle de couche tampon.

Dans le procédé, le polymère est introduit par les étapes de lithographie. La couche est donc formée de résidus de polymère apportés par la première mise en forme ou par le lift-off ou plus probablement par les deux.

Un procédé de nettoyage par plasma pourra alors être développé pour éliminer les résidus de polymère après la première mise en forme et avant le dépôt de l'électrode supérieure sur la résine développée. Ce procédé devra être maîtrisé et un plasma peu puissant devra être utilisé pour préserver les casquettes des flancs de résine.

Si ces dernières sont trop fragiles, une autre solution peut être envisagée : les électrodes supérieures peuvent être mises en forme par un procédé de gravure sèche (plasma ou IBE) sans lift-off. Ce dernier procédé avait été privilégié parce que les matériaux 2D étaient trop fins pour constituer une couche d'arrêt. Désormais, la couche métallique peut jouer ce rôle. La fabrication d'un nouveau masque est nécessaire pour cela.

Ces optimisations devraient permettre l'obtention d'un haut rendement de dispositifs fonctionnels. L'étude de ces dispositifs ouvre alors de nombreuses perspectives.

Dans un premier temps, une meilleure reproductibilité des dispositifs rend possible une optimisation du protocole de mesure électrique avec pour objectif une meilleure compréhension du phénomène de commutation et de ce qui le déclenche. Des mesures quasi-statiques vont ainsi être mises en place dans le but de ne plus déclencher les commutations par des rampes de tension qui peuvent endommager les dispositifs, mais avec des « pulses » c'est-à-dire, des tensions fixes appliquées pendant un temps donné. La mise en place de ce protocole pourrait permettre d'améliorer l'endurance des dispositifs mais également de mesurer le temps de commutation et donc son énergie de commutation.

Dans un second temps, la compréhension des mécanismes de commutation pourra être améliorée. Pour cela les possibilités sont nombreuses.

Par exemple, nouveaux échantillons pourront être réalisés avec différents métaux pour les électrodes. Des électrodes inférieures avec des vias en platine et en TiN ont été préparés. Ces matériaux présentent l'avantage d'être peu sensibles à l'oxydation ce qui devrait garantir la viabilité électrique des dispositifs. Pour les électrodes supérieures, le nouveau procédé de transfert permet de s'affranchir des contraintes d'accroche sur le SiO_2, tous les métaux semblent bien adhérer sur le MoS_2. Ainsi, tous les métaux disponibles en dépôt par évaporation pourront être testés (Al, Ti, Cu, Sn, Pd). L'étude de leurs performances nous aidera à déterminer quel matériau permet d'optimiser le contact électrique.

Pour étudier la symétrie en tension des dispositifs (bipolarité ou unipolarité), l'étude de dispositifs symétriques : avec un même matériau pour les électrodes supérieure et inférieure pourra également être envisagée

Pour compléter et confirmer le travail fait ici, des études sur la taille des zones actives des dispositifs pourront être réalisées. Elles devraient confirmer les résultats obtenus ici. En effet augmenter la taille d'un dispositif revient à augmenter le nombre de défauts présents dans la zone de commutation. La diminution de la surface du dispositif traduirait alors une augmentation de la tension moyenne de commutation.

Enfin, des mesures localisées avec des techniques de microscopie en champs proche comme le C-AFM pourraient permettre de localiser la commutation à l'échelle d'un domaine cristallin sur du MoS_2 crû par CVD ce qui renforcerait l'hypothèse de formation de filament au niveau des joints de grain. La commutation ses paramètres pourront alors être étudiés localement. La tension de commutation pourra potentiellement être quantifiée en fonction de défauts présents. La composition des filaments pourrait aussi être investiguée par des mesures XPS localisées ou TEM in situ.

Finalement, des expériences pourront être menées dans le but de démontrer les hautes performances notamment sur les commutateurs RF où des fréquences de coupure à l'état de l'art (>10 THz) pourraient être observées sur plusieurs cycles.

Pour cela, les dispositifs peuvent être conçus astucieusement de manière à combiner les électrodes, le type de MoS_2 et l'architecture permettant de maximiser les performances.

Dans la littérature plusieurs pistes sont également proposées pour l'amélioration des performances tels que la diminution de la taille des dispositifs, ou l'utilisation d'autres matériaux 2D. Ainsi l'utilisation de graphène à l'interface entre MoS_2 et l'électrodes métallique améliorerait le contact électrique et l'utilisation de hBN à la place du MoS_2 augmenterait la fréquence de coupure.

La réalisation de tel dispositifs permettrait de tester le procédé d'intégration sur d'autre matériaux 2D.

Bibliographie

[1] K. S. Novoselov et al., « Electric field in atomically thin carbon films », Science, vol. 306, no 5696, p. 666-669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.

[2] S. Parhizkar et al., « Two-Dimensional Platinum Diselenide Waveguide-Integrated Infrared Photodetectors », ACS Photonics, vol. 9, no 3, p. 859-867, mars 2022, doi: 10.1021/acsphotonics.1c01517.

[3] A. Grillo et al., « Coexistence of Negative and Positive Photoconductivity in Few-Layer PtSe2 Field-Effect Transistors », Advanced Functional Materials, vol. 31, no 43, p. 2105722, 2021, doi: 10.1002/adfm.202105722.

[4] H. Sunwoo, Y. Jeong, S. Im, et W. Choi, « Performance enhancement of multilayer MoS_2 phototransistors via photoresist encapsulation », Current Applied Physics, juin 2022, doi: 10.1016/j.cap.2022.06.007.

[5] A. Chaves et al., « Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials », npj 2D Mater Appl, vol. 4, no 1, Art. no 1, août 2020, doi: 10.1038/s41699-020-00162-4.

[6] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, et A. K. Geim, « The electronic properties of graphene », Rev. Mod. Phys., vol. 81, no 1, p. 109-162, janv. 2009, doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.

[7] J.-N. Fuchs, M. O. Goerbig, et B. Plaçais, « Le graphène: Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon », Reflets phys., no 25, p. 4-9, juill. 2011, doi: 10.1051/refdp/2011254.

[8] F. Schwierz, J. Pezoldt, et R. Granzner, « Two-dimensional materials and their prospects in transistor electronics », Nanoscale, vol. 7, no 18, p. 8261-8283, 2015, doi: 10.1039/c5nr01052g.

[9] Y. Luo et al., « Technology Roadmap for Flexible Sensors », ACS Nano, vol. 17, no 6, p. 5211-5295, mars 2023, doi: 10.1021/acsnano.2c12606.

[10] « Monolayer Graphene on 90 nm SiO_2/Si », Graphenea. Consulté le: 16 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://www.graphenea.com/products/monolayer-graphene-on-sio-si-90-nm

[11] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, et A. H. Castro Neto, « 2D materials and van der Waals heterostructures », Science, vol. 353, no 6298, 2016, doi: 10.1126/science.aac9439.

[12] G. Cassabois, P. Valvin, et B. Gil, « Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor », Nature Photon, vol. 10, no 4, Art. no 4, avr. 2016, doi: 10.1038/nphoton.2015.277.

[13] F. A. Rasmussen et K. S. Thygesen, « Computational 2D Materials Database: Electronic Structure of Transition-Metal Dichalcogenides and Oxides », J. Phys. Chem. C, vol. 119, no 23, p. 13169-13183, juin 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02950.

[14] Z. Hu et S. Zhang, « The electronic properties tuned by the phase transition between the semiconducting and metallic phase of monolayer MoS_2/WS_2 », Phase Transitions, vol. 88, no 7, p. 726-734, juill. 2015, doi: 10.1080/01411594.2015.1010204.

[15] S. Cadot, « Élaboration de monocouches de dichalcogénures de métaux de transition du groupe (VI) par chimie organométallique de surface », phdthesis, Université de Lyon, 2016. Consulté le: 25 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-01530918

[16] A. Taffelli, S. Dirè, A. Quaranta, et L. Pancheri, « MoS_2 Based Photodetectors: A Review », Sensors, vol. 21, no 8, Art. no 8, janv. 2021, doi: 10.3390/s21082758.

[17] D. Akinwande et al., « Graphene and two-dimensional materials for silicon technology », Nature, vol. 573, no 7775, p. 507-518, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1573-9.

[18] B. Radisavljevic, M. B. Whitwick, et A. Kis, « Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS_2 », ACS Nano, vol. 5, no 12, p. 9934-9938, déc. 2011, doi: 10.1021/nn203715c.

[19] C. Cao, Y. Sun, et T. Filleter, « Characterizing mechanical behavior of atomically thin films: A review », Journal of Materials Research, vol. 29, janv. 2014, doi: 10.1557/jmr.2013.339.

[20] S. Das, H.-Y. Chen, A. V. Penumatcha, et J. Appenzeller, « High Performance Multilayer MoS_2 Transistors with Scandium Contacts », Nano Lett., vol. 13, no 1, p. 100-105, janv. 2013, doi: 10.1021/nl303583v.

[21] Z. Lin et al., « Solution-processable 2D semiconductors for high-performance large-area electronics », Nature, vol. 562, no 7726, Art. no 7726, oct. 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0574-4.

[22] W. Wang et al., « Investigation of the Growth Process of Continuous Monolayer MoS_2 Films Prepared by Chemical Vapor Deposition », J. Electron. Mater., vol. 47, no 9, p. 5509-5517, sept. 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6443-y.

[23] Y. Xia et al., « 12-inch growth of uniform MoS_2 monolayer for integrated circuit manufacture », Nat. Mater., p. 1-8, sept. 2023, doi: 10.1038/s41563-023-01671-5.

[24] K. P. O'Brien et al., « Advancing 2D Monolayer CMOS Through Contact, Channel and Interface Engineering », in 2021 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), déc. 2021, p. 7.1.1-7.1.4. doi: 10.1109/IEDM19574.2021.9720651.

[25] S. Cadot et al., « A novel 2-step ALD route to ultra-thin MoS_2 films on SiO_2 through a surface organometallic intermediate », Nanoscale, vol. 9, no 2, p. 538-546, janv. 2017, doi: 10.1039/c6nr06021h.

[26] A. Sanne et al., « Radio Frequency Transistors and Circuits Based on CVD MoS_2 », Nano Lett., vol. 15, no 8, p. 5039-5045, août 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01080.

[27] M. Naqi et al., « Multilevel artificial electronic synaptic device of direct grown robust MoS_2 based memristor array for in-memory deep neural network », npj 2D Mater Appl, vol. 6, no 1, p. 53, août 2022, doi: 10.1038/s41699-022-00325-5.

[28] M. Kim et al., « Analogue switches made from boron nitride monolayers for application in 5G and terahertz communication systems », Nature Electronics, vol. 3, no 8, p. 479-485, août 2020, doi: 10.1038/s41928-020-0416-x.

[29] L. Liu et al., « Robust resistive switching in MoS_2-based memristor with Ti top electrode », Applied Surface Science, vol. 605, p. 154698, déc. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154698.

[30] S. Song, D. H. Keum, S. Cho, D. Perello, Y. Kim, et Y. H. Lee, « Room Temperature Semiconductor–Metal Transition of MoTe2 Thin Films Engineered by Strain », Nano Lett., vol. 16, no 1, p. 188-193, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03481.

[31] X. Wu et al., « Thinnest Nonvolatile Memory Based on Monolayer h-BN », Advanced Materials, vol. 31, no 15, p. 1806790, 2019, doi: 10.1002/adma.201806790.

[32] N. Wainstein, G. Adam, E. Yalon, et S. Kvatinsky, « Radiofrequency Switches Based on Emerging Resistive Memory Technologies - A Survey », Proceedings of the IEEE, vol. 109, no 1, p. 77-95, janv. 2021, doi: 10.1109/JPROC.2020.3011953.

[33] P. Calka, « Nanocaractérisation d'oxydes à changement de résistance pour les mémoires résistives », These de doctorat, Grenoble, 2012. Consulté le: 27 février 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.theses.fr/2012GRENI023

[34] H. Y. Lee et al., « Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO2 based RRAM », in 2008 IEEE International Electron Devices Meeting, déc. 2008, p. 1-4. doi: 10.1109/IEDM.2008.4796677.

[35] I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson, et M. N. Kozicki, « Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects », Nanotechnology, vol. 22, no 25, p. 254003, mai 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/25/254003.

[36] M. M. Rehman, H. M. M. U. Rehman, J. Z. Gul, W. Y. Kim, K. S. Karimov, et N. Ahmed, « Decade of 2D-materials-based RRAM devices: a review », Science and Technology of Advanced Materials, vol. 21, no 1, p. 147-186, janv. 2020, doi: 10.1080/14686996.2020.1730236.

[37] S. Bhattacharjee et al., « Insights into Multilevel Resistive Switching in Monolayer MoS_2 », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 12, no 5, p. 6022-6029, févr. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b15677.

[38] A. A. Bessonov, M. N. Kirikova, D. I. Petukhov, M. Allen, T. Ryhänen, et M. J. A. Bailey, « Layered memristive and memcapacitive switches for printable electronics », Nature Mater, vol. 14, no 2, Art. no 2, févr. 2015, doi: 10.1038/nmat4135.

[39] E. J. G. Santos et E. Kaxiras, « Electrically Driven Tuning of the Dielectric Constant in MoS_2 Layers », ACS Nano, vol. 7, no 12, p. 10741-10746, déc. 2013, doi: 10.1021/nn403738b.

[40] R. Ge et al., « Atomristors: Memory Effect in Atomically-thin Sheets and Record RF Switches », in 2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), déc. 2018, p. 22.6.1-22.6.4. doi: 10.1109/IEDM.2018.8614602.

[41] M. Kim et al., « Zero-static power radio-frequency switches based on MoS_2 atomristors », Nat Commun, vol. 9, no 1, Art. no 1, juin 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04934-x.

[42] M. Kim et al., « Monolayer molybdenum disulfide switches for 6G communication systems », Nat Electron, p. 1-7, mai 2022, doi: 10.1038/s41928-022-00766-2.

[43] M. Wang et al., « Robust memristors based on layered two-dimensional materials », Nat Electron, vol. 1, no 2, Art. no 2, févr. 2018, doi: 10.1038/s41928-018-0021-4.

[44] B. Tang et al., « Wafer-scale solution-processed 2D material analog resistive memory array for memory-based computing », Nat Commun, vol. 13, no 1, p. 3037, déc. 2022, doi: 10.1038/s41467-022-30519-w.

[45] R. Ge et al., « A Library of Atomically Thin 2D Materials Featuring the Conductive-Point Resistive Switching Phenomenon », Advanced Materials, vol. 33, no 7, p. 2007792, 2021, doi: 10.1002/adma.202007792.

[46] R. Ge et al., « Atomristor: Nonvolatile Resistance Switching in Atomic Sheets of Transition Metal Dichalcogenides », Nano Lett., vol. 18, no 1, p. 434-441, janv. 2018, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b04342.

[47] S.-J. Liang, Y. Li, B. Cheng, et F. Miao, « Emerging Low-Dimensional Heterostructure Devices for Neuromorphic Computing », Small Structures, vol. 3, no 10, p. 2200064, 2022, doi: 10.1002/sstr.202200064.

[48] S. Ullah et al., « Graphene transfer methods: A review », Nano Research, 2021, doi: 10.1007/s12274-021-3345-8.

[49] M. Chen, R. C. Haddon, R. Yan, et E. Bekyarova, « Advances in transferring chemical vapour deposition graphene: A review », Materials Horizons, vol. 4, no 6, p. 1054-1063, 2017, doi: 10.1039/c7mh00485k.

[50] X. Song, Y. Ye, et Y. Peng, « Transfer Methods of CVD-Grown Two-Dimensional MoS_2: A Brief Review », in Proceedings of 2019 International Conference on Optoelectronics and Measurement, Y. Peng et X. Dong, Éd., in Lecture Notes in Electrical Engineering. Singapore: Springer, 2021, p. 43-53. doi: 10.1007/978-981-33-4110-4_6.

[51] T. F. Schranghamer, M. Sharma, R. Singh, et S. Das, « Review and comparison of layer transfer methods for two-dimensional materials for emerging applications », Chem. Soc. Rev., vol. 50, no 19, p. 11032-11054, oct. 2021, doi: 10.1039/D1CS00706H.

[52] J. Kang, D. Shin, S. Bae, et B. H. Hong, « Graphene transfer: Key for applications », Nanoscale, vol. 4, no 18, p. 5527-5537, 2012, doi: 10.1039/c2nr31317k.

[53] J. David-Vifflantzeff, « Etude du spalling comme procédé de transfert du graphène et d'autres matériaux 2D », Université Grenoble Alpes (ComUE), 2022.

[54] J. Kim et al., « Layer-Resolved Graphene Transfer via Engineered Strain Layers », Science, vol. 342, no 6160, p. 833-836, nov. 2013, doi: 10.1126/science.1242988.

[55] J.-Y. Moon et al., « Layer-engineered atomic-scale spalling of 2D van der Waals crystals », Matter, vol. 5, no 11, p. 3935-3946, nov. 2022, doi: 10.1016/j.matt.2022.07.021.

[56] X. Liang et al., « Toward clean and crackless transfer of graphene », ACS Nano, vol. 5, no 11, p. 9144-9153, 2011, doi: 10.1021/nn203377t.

[57] Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, et P.-W. Chiu, « Graphene Annealing: How Clean Can It Be? », Nano Lett., vol. 12, no 1, p. 414-419, janv. 2012, doi: 10.1021/nl203733r.

[58] R. Tilmann et al., « Identification of Ubiquitously Present Polymeric Adlayers on 2D Transition Metal Dichalcogenides », ACS Nano, p. acsnano.3c01649, mai 2023, doi: 10.1021/acsnano.3c01649.

[59] Y. Liu et al., « Approaching the Schottky-Mott limit in van der Waals metal-semiconductor junctions /639/301/1005/1007 /639/166/987 /639/925/357/1018 /639/925/927/1007 /120 /128 /140/133 /142 /142/126 /144 letter », Nature, vol. 557, no 7707, p. 696-700, 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0129-8.

[60] X. Zhao et al., « Nanoscale water film at a super-wetting interface supports 2D material transfer », 2D Mater., vol. 8, no 1, p. 015021, nov. 2020, doi: 10.1088/2053-1583/abc2a7.

[61] C. J. Dorow et al., « Gate length scaling beyond Si: Mono-layer 2D Channel FETs Robust to Short Channel Effects », in 2022 International Electron Devices Meeting (IEDM), San Francisco, CA, USA: IEEE, déc. 2022, p. 7.5.1-7.5.4. doi: 10.1109/IEDM45625.2022.10019524.

[62] Y. Wang et M. Chhowalla, « Making clean electrical contacts on 2D transition metal dichalcogenides », Nat Rev Phys, vol. 4, no 2, Art. no 2, févr. 2022, doi: 10.1038/s42254-021-00389-0.

[63] C. Zhang et al., « Systematic study of electronic structure and band alignment of monolayer transition metal dichalcogenides in Van der Waals heterostructures », 2D Mater., vol. 4, no 1, p. 015026, nov. 2016, doi: 10.1088/2053-1583/4/1/015026.

[64] S.-S. Chee et al., « Lowering the Schottky Barrier Height by Graphene/Ag Electrodes for High-Mobility MoS_2 Field-Effect Transistors », Advanced Materials, vol. 31, no 2, 2019, doi: 10.1002/adma.201804422.

[65] A. Senapati, S. Ginnaram, M. Dutta, et S. Maikap, « MoS_2 based CBRAM with Mo/Ti barrier layer for artificial synapse application », in 2020 International Symposium on VLSI Technology, Systems and Applications (VLSI-TSA), août 2020, p. 143-144. doi: 10.1109/VLSI-TSA48913.2020.9203758.

[66] S. Mignuzzi et al., « Effect of disorder on Raman scattering of single-layer Mo S 2 », Phys. Rev. B, vol. 91, no 19, p. 195411, mai 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.195411.

[67] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, et S. Ryu, « Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS_2 », ACS Nano, vol. 4, no 5, p. 2695-2700, mai 2010, doi: 10.1021/nn1003937.

[68] H. Li et al., « From Bulk to Monolayer MoS_2: Evolution of Raman Scattering », Advanced Functional Materials, vol. 22, no 7, p. 1385-1390, 2012, doi: 10.1002/adfm.201102111.

[69] B. Chakraborty, A. Bera, D. V. S. Muthu, S. Bhowmick, U. V. Waghmare, et A. K. Sood, « Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer MoS_2 transistor », Phys. Rev. B, vol. 85, no 16, p. 161403, avr. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.161403.

[70] D. Lloyd et al., « Band Gap Engineering with Ultralarge Biaxial Strains in Suspended Monolayer MoS_2 », Nano Lett., vol. 16, no 9, p. 5836-5841, sept. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b02615.

[71] « Spectroscopie photoélectronique (leçon) », Khan Academy. Consulté le: 4 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.khanacademy.org/science/chemistry/electronic-structure-of-atoms/electron-configurations-jay-sal/a/photoelectron-spectroscopy

[72] « Copyright © 2005 Casa Software Ltd ». Consulté le: 1 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: http://www.casaxps.com/

[73] « Surface Analysis Instruments and Equipment | PHI ». Consulté le: 3 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.phi.com/

[74] S. for Research, « VTESPA-300 », Systems for Research. Consulté le: 1 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://sfr.ca/products/vtespa-300

[75] « ScanAsyst - Air | Silicon Nitride Probes ». Consulté le: 1 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.brukerafmprobes.com/p-3726-scanasyst-air.aspx

[76] « Bruker AFM Probes - SCM-PIT-V2 ». Consulté le: 1 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.brukerafmprobes.com/p-3950-scm-pit-v2.aspx

[77] « NanoScope Analysis ». Bruker Corporation, 15 décembre 2021.

[78] « Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, …) data analysis software ». Consulté le: 1 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: http://gwyddion.net/

[79] D. Dosenovic et al., « Mapping domain junctions using 4D-STEM: toward controlled properties of epitaxially grown transition metal dichalcogenide monolayers », 2D Mater., 2023, doi: 10.1088/2053-1583/acf3f9.

[80] Keysight, « EasyEXPERT group+ software (for PC) », Keysight. Consulté le: 1 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.keysight.com/us/en/products/software/application-sw/easyexpert-group-device-characterization-software/easyexpert-group-software-pc.html

[81] « TS2000-IFE Series - 200 mm Automatic Probe Station | 200mm Automated Probe System ». Consulté le: 29 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.mpi-corporation.com/ast/engineering-probe-systems/mpi-fully-automated-systems/ts2000-ife-probe-systems/

[82] « |Z| Probe - Coaxial », FormFactor, Inc. Consulté le: 3 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.formfactor.com/product/probes/z-probe/z-probe-coaxial/

[83] « WinCal », FormFactor, Inc. Consulté le: 3 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.formfactor.com/product/probes/calibration-tools-probes/wincal/

[84] A. M. de Jong et al., « Sulfidation mechanism by molybdenum catalysts supported on silica/silicon(100) model support studied by surface spectroscopy », J. Phys. Chem., vol. 97, no 24, p. 6477-6483, juin 1993, doi: 10.1021/j100126a024.

[85] J. C. Muijsers, T. Weber, R. M. Vanhardeveld, H. W. Zandbergen, et J. W. Niemantsverdriet, « Sulfidation Study of Molybdenum Oxide Using MoO3/SiO_2/Si(100) Model Catalysts and Mo-IV3-Sulfur Cluster Compounds », Journal of Catalysis, vol. 157, no 2, p. 698-705, déc. 1995, doi: 10.1006/jcat.1995.1335.

[86] E. Nolot, S. Cadot, F. Martin, P. Hönicke, C. Zech, et B. Beckhoff, « In-line characterization of ultrathin transition metal dichalcogenides using X-ray fluorescence and X-ray photoelectron spectroscopy », Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, vol. 166, 2020, doi: 10.1016/j.sab.2020.105788.

[87] Th. Weber, J. C. Muijsers, J. H. M. C. van Wolput, C. P. J. Verhagen, et J. W. Niemantsverdriet, « Basic Reaction Steps in the Sulfidation of Crystalline MoO3 to MoS_2 , As Studied by X-ray Photoelectron and Infrared Emission Spectroscopy », J. Phys. Chem., vol. 100, no 33, p. 14144-14150, janv. 1996, doi: 10.1021/jp961204y.

[88] M. A. Baker, R. Gilmore, C. Lenardi, et W. Gissler, « XPS investigation of preferential sputtering of S from MoS_2 and determination of MoSx stoichiometry from Mo and S peak positions », Applied Surface Science, vol. 150, no 1, p. 255-262, août 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(99)00253-6.

[89] « 2'' wafer CVD monolayers or few-layers », 2D Semiconductors. Consulté le: 5 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.2dsemiconductors.com/2inch-wafer-cvd-monolayers/

[90] H. Li et al., « From Bulk to Monolayer MoS_2: Evolution of Raman Scattering », Advanced Functional Materials, vol. 22, no 7, p. 1385-1390, 2012, doi: 10.1002/adfm.201102111.

[91] S. Das, H.-Y. Chen, A. V. Penumatcha, et J. Appenzeller, « High performance multilayer MoS_2 transistors with scandium contacts », Nano Letters, vol. 13, no 1, p. 100-105, 2013, doi: 10.1021/nl303583v.

[92] « E-Beam Resist AR-P 679 series », Allresist EN. Consulté le: 29 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.allresist.com/portfolio-item/e-beam-resist-ar-p-679-series/

[93] S. Gorantla et al., « A universal transfer route for graphene », Nanoscale, vol. 6, no 2, p. 889-896, déc. 2013, doi: 10.1039/C3NR04739C.

[94] B. R. Borodin, F. A. Benimetskiy, V. Yu. Davydov, I. A. Eliseyev, et P. A. Alekseev, « Effect of Interfacial Contamination on the Charge Redistribution and Photoluminescence of the $MoSe_2$/Au Heterostructure: Implications for Photodevices », ACS Appl. Nano Mater., juill. 2023, doi: 10.1021/acsanm.3c01883.

[95] A. Hojabri, D. Dorranian, et N. Hadavi, « Investigation of the Effect of Nitrogen Plasma Treatment on the Properties of Red-BS Dye Doped PMMA Film », sept. 2023.

[96] P. Brunet, « Procédé d'élaboration d'un matériau bidimensionnel », FR2313115

[97] D. Ma et al., « A universal etching-free transfer of MoS_2 films for applications in photodetectors », Nano Res., vol. 8, no 11, p. 3662-3672, nov. 2015, doi: 10.1007/s12274-015-0866-z.

[98] « E-Beam Resist AR-P 617 series », Allresist EN. Consulté le: 29 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.allresist.com/portfolio-item/e-beam-resist-ar-p-617-series/

[99] R. T. Murray, C. J. Kiely, et M. Hopkinson, « Crack formation in III-V epilayers grown under tensile strain on InP(001) substrates », Philosophical Magazine A, vol. 74, no 2, p. 383-393, août 1996, doi: 10.1080/01418619608242149.

[100] C. Ligaud, P. Trousset, P. Brunet, et E. Rolland, « Dispositif électronique comportant une couche en un matériau 2D », FR2306498

[101] G. Palma et al., « Interface Engineering of Ag-GeS2-based conductive bridge RAM for reconfigurable logic applications », IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 61, no 3, p. 793-800, 2014, doi: 10.1109/TED.2014.2301694.

[102] Y. Na et al., « Irreversible Conductive Filament Contacts for Passivated van der Waals Heterostructure Devices », Advanced Functional Materials, vol. 32, août 2022, doi: 10.1002/adfm.202207351.

[103] « Ansys - Logiciel de simulation numérique ». Consulté le: 30 septembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ansys.com/fr-fr

Annexes

Annexe 1 : Tables des abréviations

2D : Matériau 2D

AFM : Atomic Force Microscopy, microscopie à force atomique.

ALD : Atomic Layer Deposition, méthode de dépôt.

C-AFM : Conductive AFM, mesure de microscopie à force atomique avec une pointe conductrice.

CBRAM : Conductive Bridge RAM, mémoire à pont conducteur.

CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives.

CVD : Chemical Vapor Deposition, Dépôt chimique en phase vapeur.

EBPVD : Electron Beam Physical Vapor Deposition, Évaporation par faisceau d'électrons.

EDS/EDXS : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie.

FET : Field Effect Transistor, Transistor à effet de champ.

FIB : Focused Ion Beam, sonde ionique focalisée.

FoM : Figure of Merit, Figure/facteur de mérite.

GOI : Germanium On Insulator, germanium sur isolant.

GSG : Ground Signal Ground, configuration de pointes pour les mesures en radiofréquence.

hBN : hexagonal Boron Nitride, Nitrure de Bore hexagonal.

HRS : High Resistance State, état hautement résistif ou état OFF.

IBE : Ion Beam Etching, gravure par faisceau d'ions.

ICP : Inductively coupled plasma, Plasma à couplage inductif.

IPA : IsoPropyl Alcohol, alcool isopropylique.

KPFM : Kelvin Probe Force Micrscopy, Microscopie, microscopie à sonde de Kelvin.

Leti : Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information.

LRS : Low Resistive State, état faiblement résistif ou état ON.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MIBK : Methyl IsoButyl Ketone, méthylisobutylcétone.

MLD : Molecular Layer Deposition, méthode de dépôt.

OxRAM : RAM à base d'Oxyde.

PDMS : PolyDiMéthylSiloxane.

PIN : Positive Intrinsic Negative diode.

PMMA : Poly(Methyl Methacrylate)), poly(méthacrylate de méthyle).

PMMA-MMA : copolymère à base de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique.

PVD : Physical Vapor Deposition, Dépôt physique en phase vapeur.

RAM : Random Access Memory, Mémoire vive.

ReRAM : Resistive RAM, mémoire résistive.

RF : Radio Fréquences.

RIE : Reactive Ion Etching, gravure ionique réactive.

RMS : Rough Mean Square, Racine carré moyenne.

SDEP : Service de Dépôt (au sein du Leti).

SOI : Silicon On Insulator, Silicium sur isolant.

SOLT : Short Open Load Thru, configurations de calibration.

STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy, Microscopie électronique en transmission à balayage.

TEM : Transmission Electron Microscopy, Microscopie électronique en transmission.

TMD : Transition-Metal Dichalcogenide, Dichalcogénure de métaux de transition.

UV : UltraViolet (longueur d'onde comprise entre 20 et 400 nm).

vdW : van der Waals.

VNA : Vector Network Analyser, analyseur de signal vectoriel.

XPS : X-ray Photoelectron Spectrometry, Spectrométrie photoélectronique X.

Annexe 2 : Spectres EDS de la couche de contamination (III. 1. 2).

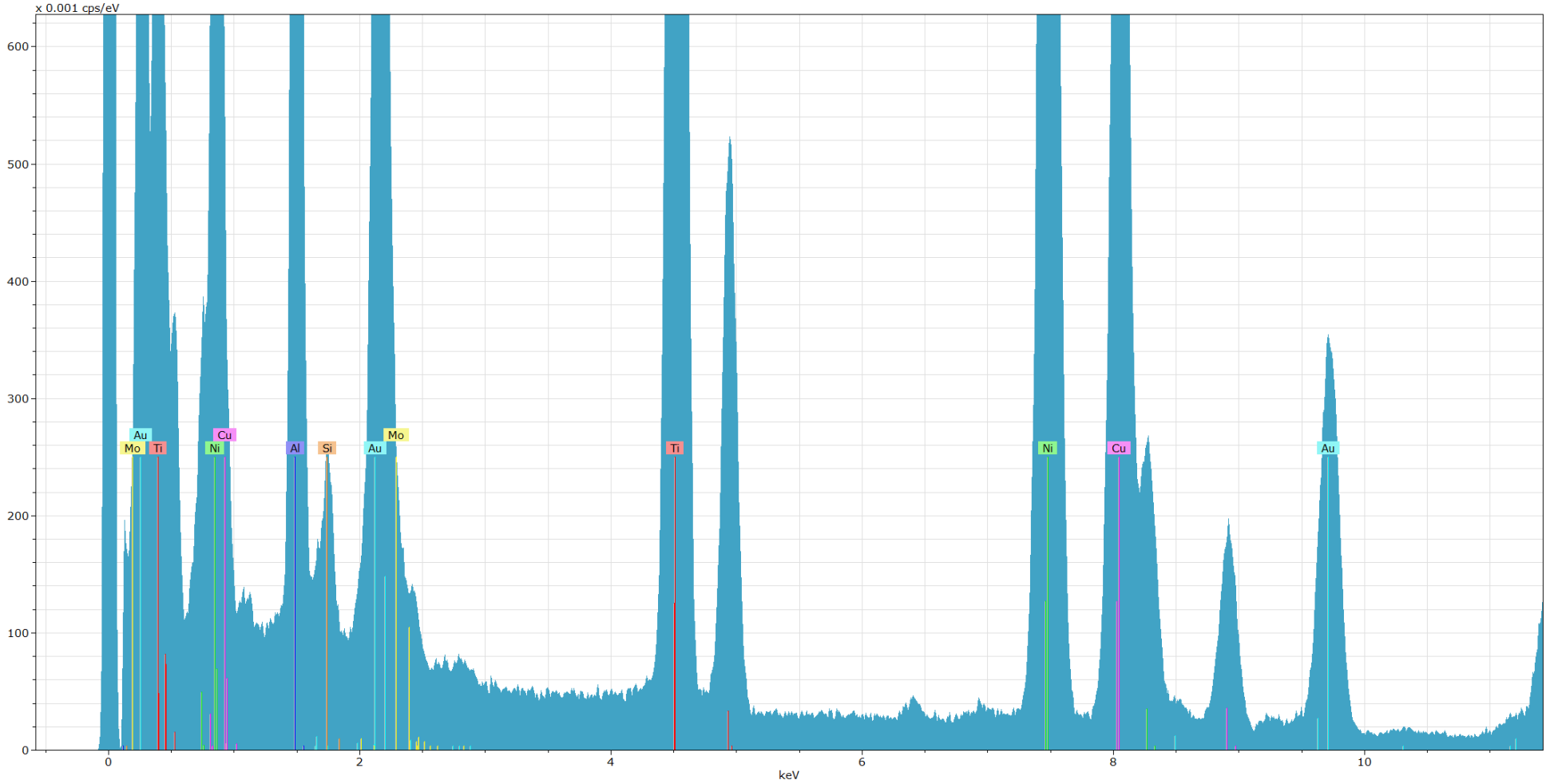


Figure A : Spectre EDS acquis sur la zone de contamination entre le MoS_2 et l'électrode supérieure

Résumé - Abstract

Le développement des systèmes de télécommunication sans fils entraine l'utilisation de gammes de fréquences peu exploitées jusqu'alors. Afin de garder les performances désirées dans ces gammes de fréquences, le développement de dispositifs appropriés est nécessaire.

Les matériaux 2D sont des candidats idéaux puisqu'ils présentent des performances exceptionnelles, notamment en termes de miniaturisation, de flexibilité ou d'économie d'énergie. En comparaison aux dispositifs actuels, l'utilisation des matériaux 2D permettrait d'obtenir des fréquences de coupure plus importantes dans des commutateurs en radiofréquence (RF).

Cependant, l'intégration à grande échelle des matériaux 2D dans ces dispositifs avec des procédés compatibles en microélectronique et en salle blanche soulève encore de nombreux problèmes comme l'homogénéité et la qualité de la croissance puis du transfert, la gestion des interfaces ou encore la prise des contacts électriques.

Durant ce travail de thèse, un procédé d'intégration complet a été développé incluant la réalisation d'un substrat avec électrodes, le transfert du matériau 2D ainsi que des étapes de mise en forme. Ce procédé a été entièrement réalisé en salle blanche et avec des techniques de la microélectronique compatible en grande surface. Dans ce travail, un effort particulier a été fait pour garantir la qualité des interfaces qui ont été caractérisées à chaque étape du procédé. L'ensemble de ces travaux ont permis la réalisation de dispositifs mémoire et de commutateurs RF fonctionnels à base de MoS_2.

Le comportement électrique de ces dispositifs a été étudié en fonction des différentes architectures proposées et des différents procédés d'intégration afin d'identifier les paramètres d'intégration important. Les résultats montrent que l'optimisation du procédé, tant par la prise en compte de la gestion de la contamination que par la nature des matériaux utilisés ou encore la qualité du transfert permettent d'améliorer le rendement et la reproductibilité, offrant des nouvelles pistes d'intégration pour améliorer les performances des dispositifs futurs.

The development of wireless communication systems brings us to frequency ranges that have been little used up to now. In order to maintain the desired performances in this frequency range, integrating2D materials in actual electronic devices would allow to reach higher cut off frequencies for radiofrequency switches.

2D materials are promising candidates since they have exceptional performances, especially for miniaturization, flexibility, or energy saving.

However, the large-scale integration of 2D materials into devices using processes compatible with microelectronics and clean room environment still raises several problems such as homogeneity, quality of growth, layer transfer, interface control and electrical contacts.

During this PhD work, a complete integration process was developed including substrate manufacturing with electrodes, transfer of 2D materials and patterning steps. This process was fully performed in clean room with microelectronics techniques compatible with wafer scale integration. This work focuses on achieving good quality interfaces, which were carefully characterized at each step of the process. All those studies allowed us to realize functional MoS_2 based memory devices and RF switches.

The electrical behaviour of these devices was studied for different architectures and different integration processes in order to identify what are the key parameters for the best integration. To optimize the process, we demonstrate that contamination removal, the nature of the materials and the transfer quality have to be taken into account. It allows us to improve the yield and reproducibility, proposing a new integration process to improve the performances of future devices.