



Ecole Doctorale : *Sciences Pour l'Ingénieur*

Spécialité : *Micro et Nanotechnologies, Acoustique et Télécommunications*

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille 1

par

MELE David

DEVELOPPEMENT DE DISPOSITIFS A BASE DE GRAPHENE POUR DES APPLICATIONS HAUTES FREQUENCES

Soutenue le 26 mai 2014 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Alain CAPPY	Professeur (Université Lille 1)	Président du jury
Henri HAPPY	Professeur (Université Lille 1)	Directeur de thèse
Christophe LALLEMENT	Professeur (Université de Strasbourg)	Rapporteur
Eric KERHERVE	Professeur (Université de Bordeaux)	Rapporteur
Abdelkarim OUERGHI	Chargé de recherches CNRS (LPN)	Examineur
Dominique VIGNAUD	Chargé de recherches CNRS (IEMN)	Examineur

**Thèse préparée au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies
(IEMN - UMR CNRS 8520), à Villeneuve d'Ascq.**

REMERCIEMENTS

*À Claire,
Ai miei genitori e nonni*

REMERCIEMENTS

A l'issu de ces trois et quelques années de thèse je suis convaincu que cet apprentissage de la recherche par la recherche restera un souvenir indélébile grâce au soutien d'un grand nombre de personnes et d'institutions que j'aimerai remercier ici.

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre du projet ANR Migraquel à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN - CNRS) sous la direction du professeur H. HAPPY. Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur L. BUCHAILLOT, directeur de l'IEMN pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir offert les meilleures conditions possibles pour mener à bien ces études.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur A. CAPPY, professeur à l'Université de Lille 1, ancien directeur de l'IEMN, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mes travaux en acceptant de siéger en tant que président du jury. J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur C. LALLEMENT, professeur de l'Université de Strasbourg et Monsieur E. KERHERVE, professeur à l'Université de Bordeaux qui m'ont fait l'honneur de rapporter mon travail. Merci encore à D. VIGNAUD et à A. OUERGI, Chargés de Recherche au CNRS-IEMN et CNRS-LPN d'avoir accepté de juger ce mémoire et d'avoir participé à la commission d'examen.

Bien évidemment, toutes mes pensées vont à Monsieur H. HAPPY, professeur à l'Université de Lille 1 et responsable de l'équipe de recherche Carbon à l'IEMN. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant d'être mon directeur et de thèse, pour son expertise, ses conseils précieux et son temps qui m'ont permis d'apprendre énormément à ses cotés. Je le remercie également pour toutes les incroyables opportunités que ces travaux de thèse m'ont offertes.

A mes co-encadrants d'abord, Madame E. PICHONAT et Monsieur E. PALLECCHI, tout deux maitres de conférence à l'Université de Lille 1 qui en plus de leurs qualités scientifiques et pédagogiques ont su, par leur qualités humaines, m'encourager et me redonner la motivation quand cela était nécessaire.

J'adresse également ma plus vive gratitude à tous ceux avec qui j'ai pu collaborer. A. OUERGI tout d'abord, chercheur au LPN (CNRS - Marcoussis) pour son expertise dans la croissance et la caractérisation des couches de graphène. S. FREGONESE, Chargé de Recherche à IMS (CNRS - Bordeaux), pour son temps passé et à venir à caractériser mes composants, pour leur modélisation et leur études en bruit et qui surtout s'est attelé à la lourde tâche de m'initier au domaine hyperfréquences.

Il est d'usage d'échanger ses idées et de faire avancer la science autour d'un tableau blanc mais je remercie également tous ceux qui, sur un coin de paillasse de salle blanche ou autour d'un café, ont su m'aider à faire avancer ce projet jusqu'à son terme. Un grand merci à tous ces techniciens, ingénieurs, thésards, post-docs et chercheurs de salle blanche sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Une mention toute particulière à l'équipe de lithographie électronique (F. VAURETTE, M. FRANCOIS et Y. DEBLOCK) et C. BOYAVAL pour les longues

REMERCIEMENTS

heures d'écriture et d'analyses MEB. Un merci aussi à S. LEPILLIET, V. SBRUGNERA-AVRAMOVIC et E. OKADA de la centrale de caractérisations pour leur temps et leur aide plus que précieuse.

Un gros big up à tout ceux de la pause café et de la Food Fun Party (Marina, Cyril, Colin, Alain, Philippe, Jaouad et tous ceux que j'ai oublié) pour ces instants de décompressions où parfois s'éclairaient les notions les plus complexes. Je n'oublie évidemment toute celles et ceux qui ont foulé et foulerons le bureau 256: Nan, Romain, Julien mais aussi à Wei, Sarah et aux deux Mohamed à qui il ne me reste plus qu'à souhaiter bon courage.

Il y a ceux aussi qui n'ont eu cesse de vouloir me détourner de mes recherches et que je ne devrais pas remercier, mais qui au final m'ont aidé à tenir: aux monstres du 76, la bière du mardi, le dard-mobile, le verre de l'ASPID mais aussi mes colo-propri-parents Poul et Colette pour m'avoir laissé jouer le rôle de l'enfant plus longtemps que prévu.

A mes parents et frères bien évidemment pour leur soutien et leur présence lors de ma soutenance (vous allez être obligé de tout lire maintenant).

A Claire bien sûr qui m'a poussé jusque là et qui m'a sans cesse encourager durant toutes ces années. Je ne suis pas capable de dire dans les mots qui conviennent ô combien ta présence était essentielle durant ces années particulièrement difficiles. Toh ? J'espère pouvoir être aussi efficace dans ta rédaction que tu ne l'as été pour moi. Bon courage ma chérie.

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

TABLES DES MATIERES

REMERCIEMENTS	2
TABLE DES MATIERES	6
INTRODUCTION GENERALE	10
Références bibliographiques – Introduction générale.....	12
TABLE DES MATIERES - CHAPITRE I	14
CHAPITRE I - PROPRIETES ELECTRONIQUES ET METHODES DE SYNTHESE DU GRAPHENE	15
I.1 DESCRIPTION DES VARIETES ALLOTROPIQUES DU CARBONE.....	16
I.1.1 Le carbone à l'état naturel	16
I.1.2 La nouvelle famille du carbone	17
I.2 STRUCTURE ELECTRONIQUE DU GRAPHENE	19
I.2.1 Configuration électronique du carbone	19
I.2.2 Hybridation des orbitales	20
I.2.3 Structure cristallographique.....	22
I.3 STRUCTURE DE BANDE ET PROPRIETES ELECTRIQUES DU GRAPHENE.....	24
I.3.1 Rappel sur les structures de bande	24
I.3.2 Relation de dispersion et méthode des liaisons fortes	25
I.3.3 Des électrons « relativistes ».....	26
I.3.4 Mobilité et conductivité	27
I.4 MODIFICATIONS DE LA STRUCTURE DE BANDE DU GRAPHENE.....	29
I.4.1 Multicouches de graphène.....	29
I.4.2 Nano-rubans de graphène.....	30
I.5 AUTRES PROPRIETES DU GRAPHENE.....	34
I.5.1 Propriétés thermiques et mécaniques.....	34
I.5.2 Propriétés optiques	34
I.5.3 Propriétés fonctionnelles et biocompatibilité.....	35
I.5.4 Le graphène, nouvel outil de la physique théorique.....	35
I.6 LES DIFFERENTES SYNTHESSES DU GRAPHENE	36
I.6.1 Graphène exfolié	36
I.6.2 Exfoliation en phase liquide	37
I.6.3 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur	37

TABLES DES MATIERES

I.6.4 Synthèse par décomposition thermique du SiC	39
I.6.5 Graphène épitaxié par jet moléculaire.....	42
I.6.6 Applications des différentes méthodes de synthèse	42
I.7 CONCLUSION.....	43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE I.....	44
TABLE DES MATIERES - CHAPITRE II	54
CHAPITRE II - FABRICATION DE COMPOSANTS GRAPHENE	55
II.1 PRINCIPE ET ETAT DE L'ART DES TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP A BASE DE GRAPHENE	56
II.1.1 Principe de fonctionnement d'un transistor graphène.....	56
II.1.2 Etat de l'art des GFETs hyperfréquences	58
II.2 DESCRIPTION ET CARACTERISATION DES SUBSTRATS GRAPHENE UTILISES	60
II.2.1 Caractérisation des couches de graphène	60
II.2.2 Résistances de contact	63
II.2.3 Mobilité et statistique des porteurs.....	65
II.3 PROCESSUS TECHNOLOGIQUE DE FABRICATION DES GFETs ET GNRFETs SUR SiC	67
II.3.1 Descriptif du masque et géométries utilisées	67
II.3.2 Etapes de lithographie.....	69
II.3.3 Préparation et nettoyage du graphène.....	71
II.3.4 Marques d'alignement	71
II.3.5 Zones d'accroche	71
II.3.6 Contacts métalliques	72
II.3.7 Réalisation des nano-rubans de graphène.....	73
II.3.8 Dépôt de l'oxyde de grille.....	79
II.3.9 Dépôt de la grille	81
II.3.10 Réalisation des accès coplanaires	84
II.4 CONCLUSION.....	84
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE II.....	87
TABLE DES MATIERES – CHAPITRE III.....	92
CHAPITRE III - CARACTERISATION DES COMPOSANTS GRAPHENE	93
III.1 MESURES EN REGIME STATIQUE DES TRANSISTORS DE 1ERE GENERATION	95
III.1.1 Caractéristique de transfert	95
III.1.2 Transconductance statique	96

TABLES DES MATIERES

III.1.3 Caractéristique de sortie	97
III.1.4 Influence des géométries du transistor.....	98
III.2 MESURES HYPERFREQUENCES DES GFET DE 1ERE GENERATION.....	99
III.2.1 Principe de base des mesures en hyperfréquences	99
III.2.2 Banc de mesure hyperfréquence	100
III.2.3 Procédure d'épluchage « de-embedding »	101
III.2.4 Performances hyperfréquences des composants	104
III.3 MODELE PETIT SIGNAL.....	111
III.3.1 Extraction des paramètres petit signal.....	111
III.3.2 Modélisation du circuit équivalent petit signal.....	112
III.3.3 Validation du model petit signal.....	113
III.4 MESURES DE BRUIT HYPERFREQUENCE DANS LES GFETS	114
III.4.1 Le bruit dans les transistors à effet de champ	114
III.4.2 Mesures du bruit en hyperfréquences.....	115
III.5 MESURES EN REGIME STATIQUE DES TRANSISTORS DE 2EME GENERATION	120
III.5.1 Caractéristique de transfert	120
III.5.2 Transconductance statique des GFETs et GNRFETs de 2ième génération.....	120
III.5.3 Caractéristique de sortie des GFETs et GNRFETs de 2ème génération.....	121
III.6 MESURES HYPERFREQUENCES DES TRANSISTORS DE 2EME GENERATION	124
III.6.1 Performances hyperfréquences des GFETs et GNRFETs au plan DUT	124
III.6.2 Performances hyperfréquences intrinsèques des GFETs et GNRFETs	125
III.5 CONCLUSION	126
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE III	129
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	134
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CONCLUSION ET PERSPECTIVE.....	137
LISTE DES PUBLICATIONS.....	139
ANNEXES.....	142

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La découverte du transistor en 1947 par W. Shockley, W. Brattain et J. Bardeen a révolutionné le monde moderne en le faisant un peu plus entrer dans l'ère des télécommunications et de l'information. Dès lors, l'industrie des semi-conducteurs n'a eu de cesse d'accroître la puissance de calcul des circuits intégrés en diminuant la taille de leurs éléments constitutifs. Cette course à la miniaturisation a même pendant plus de 40 ans suivi une loi empirique, la loi de Moore¹, qui prévoyait, sur une même taille de puce, le doublement du nombre de transistors tous les 18 mois. Ce rythme semble aujourd'hui atteindre ses limites, compte-tenu de la difficulté à dissiper la puissance par unité de surface liée à la forte intégration.

Depuis peu, la micro et la nanoélectronique sont rentrées dans une phase de transition où les limites de la loi de Moore imposent le développement de technologies alternatives si l'on veut continuer à allier performances et fonctionnalités nouvelles.

C'est dans ce contexte que les matériaux carbonés, tels que les nanotubes de carbone, puis le graphène, suscitent de nouveaux espoirs. Découvert il y a près d'une décennie par K. S. Novoselov et A. Geim dans les laboratoires de l'université de Manchester [1], ce feuillet d'une seule épaisseur d'atomes de carbone organisés en nid d'abeilles ne manque pas d'étonner. Flexible, léger, ultra-résistant, transparent et surtout excellent conducteur électrique et thermique, les adjectifs ne manquent pas pour qualifier ce premier matériau bidimensionnel [2]. Les potentialités du graphène sont tout aussi nombreuses dans de nombreux domaines: écrans tactiles souples et transparents, électronique analogique ultra-rapide, capteurs ultra-sensibles, matériaux, environnement, santé etc.²

Les technologies micro-ondes permettent d'amplifier des signaux à des fréquences de plus en plus élevées permettant ainsi la transmission de données entre un émetteur et un récepteur avec des débits de plus en plus importants. Les propriétés de transport du graphène laissent présager des fréquences de coupure au-delà du THz, avec des applications potentielles dans les systèmes de télécommunications et les dispositifs de détection. De cette effervescence est né en 2010 le projet ANR Migraquel de *Microwave Graphene Quantum Electronics* regroupant l'IEMN et trois autres laboratoires partenaires français³ autour de la thématique de l'électronique ultra rapide et faible bruit à base de graphène. Mon travail de thèse s'intègre dans ce projet, avec pour objectif la réalisation et la caractérisation de dispositifs hyperfréquences à partir du graphène épitaxié sur SiC.

¹ Du nom d'un des cofondateurs d'Intel, Gordon Moore.

² Même l'industrie du divertissement s'en est emparé et son évocation dans un épisode de la série télévisée *The Big Bang Theory* est même, selon l'un des codécouvreurs du graphène K. S. Novoselov, considéré comme la première application commerciale du graphène [3].

³ Laboratoire Pierre Aigrain (LPA), ENS, CNRS, Paris. - Institut d'Electronique Fondamentale (IEF), Université Paris-Sud, CNRS, Orsay. - Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN), CNRS, Marcoussis.

Ce mémoire résume l'ensemble des travaux et les résultats obtenus au cours de cette thèse sous la forme de trois chapitres et d'une conclusion.

Dans un premier chapitre, nous présenterons à partir de la structure cristallographique et du modèle des liaisons fortes, les propriétés si particulières du graphène. Nous verrons pourquoi ce matériau 2D est considéré comme semi-métallique et quelles sont les techniques capables de contraindre la structure de bande au point de rendre le graphène semi-conducteur. Enfin, nous verrons les techniques de croissance permettant l'obtention de différentes qualités de graphène et les applications les plus appropriées à ces dernières.

Dans une seconde partie, en s'appuyant sur le fonctionnement d'un transistor à effet de champ et à partir des travaux de thèse de Nan Meng réalisés en 2011 [4], nous montrerons comment optimiser les procédés technologiques de fabrication de ces composants afin d'en améliorer les performances dans le domaine des hautes fréquences. Une première génération de transistors graphène (GFET) a ainsi été réalisée dans les salles blanches de l'IEMN sur des substrats SiC provenant du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN). Nous avons réalisé ces premiers transistors avec une architecture de grille classique qui, positionnée au dessus d'un oxyde de grille déposé par ALD⁴, a nécessité une couche d'accroche de 2nm d'aluminium. Une seconde génération de transistors a ensuite été réalisée sur une couche de graphène présentant de meilleures propriétés de transport. Cet échantillon mêle transistors à canal de graphène plein (GFET) et transistors à nano-rubans de graphène (GNRFET) présentant des réseaux denses de rubans de 30 à 50nm de largeur et espacés eux aussi de 30 et 50nm. En vue d'optimiser les performances hyperfréquences de ces transistors graphène, l'architecture de grille a été optimisée afin d'y déposer des grilles dites en « T ». Dans cette partie, nous détaillerons chaque étape de fabrication et nous verrons quelles ont été les différentes solutions technologiques apportées.

Le dernier chapitre est consacré aux caractérisations électriques des composants fabriqués. Nous analyserons, aussi bien en régime statique qu'en régime fréquentiel, les performances des transistors à base de graphène des différentes générations d'échantillons. Ces études permettront de comparer leurs performances par rapport à leurs géométries mais aussi de comparer le comportement de transistors à nano-rubans (GNRFET) par rapport aux transistors à graphène plein (GFET). L'analyse des composants de première génération sera ensuite complétée par une modélisation petit signal traduisant leur comportement en régime dynamique. D'autre part, une première analyse de bruit expérimentale basée sur la méthode conventionnelle NF_{50} sera réalisée sur l'un de nos échantillons.

Enfin, une conclusion générale fera le bilan de mes travaux, en faisant ressortir les résultats les plus importants. A partir de ces résultats, nous pourrons envisager les perspectives de ce travail.

⁴ Technique de dépôt de couche atomique, de l'anglais *Atomic Layer Deposition*.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – INTRODUCTION GENERALE

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov, « Electric field effect in atomically thin carbon films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666–669, 2004.
- [2] A. K. Geim et K. S. Novoselov, « The rise of graphene », *Nat. Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 183-191, mars 2007.
- [3] K. S. Novoselov, « Graphene: Materials in the Flatland (Nobel Lecture) », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, n° 31, p. 6986-7002, juill. 2011.
- [4] N. Meng, « Fabrication et caractérisation de transistor à base de Graphène Nano Ruban en vue d'application haute fréquence », Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2011.

CHAPITRE I

-

PROPRIETES ELECTRONIQUES ET METHODES DE SYNTHESE DU GRAPHENE

TABLE DES MATIERES - CHAPITRE I

TABLE DES MATIERES - CHAPITRE I	14
CHAPITRE I - PROPRIETES ELECTRONIQUES ET METHODES DE SYNTHESE DU GRAPHENE	15
I.1 DESCRIPTION DES VARIETES ALLOTROPIQUES DU CARBONE	16
I.1.1 Le carbone à l'état naturel	16
I.1.2 La nouvelle famille du carbone	17
I.2 STRUCTURE ELECTRONIQUE DU GRAPHENE.....	19
I.2.1 Configuration électronique du carbone	19
I.2.2 Hybridation des orbitales.....	20
I.2.3 Structure cristallographique	22
I.3 STRUCTURE DE BANDE ET PROPRIETES ELECTRIQUES DU GRAPHENE	24
I.3.1 Rappel sur les structures de bande	24
I.3.2 Relation de dispersion et méthode des liaisons fortes	25
I.3.3 Des électrons « relativistes »	26
I.3.4 Mobilité et conductivité	27
I.4 MODIFICATIONS DE LA STRUCTURE DE BANDE DU GRAPHENE	29
I.4.1 Multicouches de graphène	29
I.4.2 Nano-rubans de graphène	30
I.5 AUTRES PROPRIETES DU GRAPHENE.....	34
I.5.1 Propriétés thermiques et mécaniques	34
I.5.2 Propriétés optiques	34
I.5.3 Propriétés fonctionnelles et biocompatibilité	35
I.5.4 Le graphène, nouvel outil de la physique théorique	35
I.6 LES DIFFERENTES SYNTHESSES DU GRAPHENE.....	36
I.6.1 Graphène exfolié	36
I.6.2 Exfoliation en phase liquide	37
I.6.3 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur	37
I.6.4 Synthèse par décomposition thermique du SiC.....	39
I.6.5 Graphène épitaxié par jet moléculaire	42
I.6.6 Applications des différentes méthodes de synthèse	42
I.7 CONCLUSION.....	43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE I.....	44

CHAPITRE

I

PROPRIETES ELECTRONIQUES ET METHODES DE SYNTHÈSE DU GRAPHÈNE

Dans ce premier chapitre de thèse, nous rappellerons à partir des propriétés fondamentales de l'atome de carbone, comment le graphène se démarque des autres allotropes de carbone et pourquoi ses propriétés si singulières, suscitent l'intérêt de nombreux scientifiques depuis ces dix dernières années. En particulier nous nous intéresserons à sa relation de dispersion linéaire (en certains points du réseau réciproque) qui fait du graphène, un candidat très intéressant et très prometteur face aux semi-conducteurs classiques en vue de certaines applications microélectronique et notamment hyperfréquences.

La structure de bande du graphène dont ses caractéristiques uniques en dépendent est fortement influencée par son environnement. Nous verrons par exemple, quelles sont les techniques permettant de modifier la structure de bande (interaction avec le substrat, empilement de plusieurs monocouches de graphène). Nous analyserons plus en détail comment le confinement électronique en une dimension (nano-rubans) permet, au graphène, d'adopter un comportement semi-conducteur. De manière plus générale cette partie sera aussi l'occasion de rappeler les autres propriétés du graphène et la très riche diversité des champs d'application de ce nouveau matériau.

Ce chapitre se clos en présentant les principales méthodes de synthèse. Il s'agit principalement des méthodes :

- de synthèse par exfoliation
- de croissance chimique en phase vapeur (CVD) sur substrat métalliques
- de croissance sur substrat SiC (technique de graphitisation ou de croissance par épitaxiale par jets moléculaires MBE)

Pour chacune d'elles, nous dresserons les avantages et les inconvénients pour de potentielles applications électroniques.

I.1 DESCRIPTION DES VARIETES ALLOTRIQUES DU CARBONE

Le carbone, de symbole C et de masse et de numéro atomique 6, est le premier atome de la colonne IV/A du tableau périodique des éléments. Ces atomes, forgés au cœur des premières étoiles par nucléosynthèse, se retrouvent maintenant sous différentes formes dans les constituants de l'atmosphère et de la croûte terrestre. Cette espèce chimique est aussi à la base de très nombreuses molécules organiques, indispensables à la chimie de la vie.

I.1.1 Le carbone à l'état naturel

À l'état naturel, quand ils ne sont pas associés à d'autres éléments chimiques, les atomes de carbone peuvent s'organiser sous plusieurs formes cristallines et arborer des aspects et des propriétés très divers. Des arrangements naturels tridimensionnels se présentant principalement sous deux formes allotropiques: le graphite et le diamant.

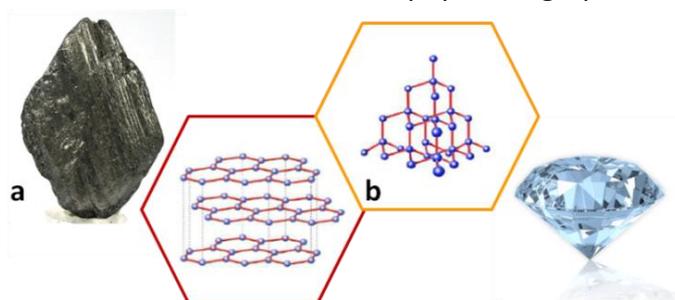


Figure I-1: Structure cristalline du graphite (a) et du diamant (b).

I.1.1.1 Le graphite

Seulement découvert au XVI^e siècle, le graphite a longtemps été assimilé à un minéral de plomb et est alors connu sous le nom de *plumbago*. Il n'a été démontré qu'à la fin du XVIII^e siècle que cette roche grise foncée et friable était alors uniquement constituée d'atomes de carbone. L'utilisation du graphite comme objet traceur se généralise aussitôt avec l'invention des crayons à mine et ses propriétés réfractaires en font alors un matériau idéal pour la conception de boulets de canon¹. La structure cristalline du graphite se révèle être un empilement de plans mono-atomiques de structure hexagonale séparés d'une distance inter couches $c=3,35\text{Å}$ et reliés entre eux par des liaisons de Van Der Waals (Figure I-1.a) [1]. C'est cette faible force d'interaction qui permet au graphite de s'effeuiller en glissant sur le papier et d'y laisser une trace [2].

I.1.1.2 Le diamant

Objet de culte depuis des millénaires et principalement utilisé en joaillerie, le diamant est obtenu à des conditions de pression et de températures bien plus élevées que le graphite et perdure dans un état métastable en condition ambiante. Dans chaque atome de carbone, chacun des 4 électrons de valence est assigné à une orbitale hybride sp^3 dirigée

¹ Ce savoir faire tenait du secret militaire, si bien que pendant les guerres napoléoniennes, la couronne d'Angleterre imposa un embargo du graphite et des crayons vers la France.

vers les sommets d'un tétraèdre (Figure I-1.b) et crée une liaison covalente forte avec son plus proche voisin. Cette structure cristalline fait de cette pierre transparente l'une des roches les plus dures de la croûte terrestre.

I.1.2 La nouvelle famille du carbone

Ces 25 dernières années de nouveaux allotropes de carbone de synthèse ont fait leur apparition grâce à l'avènement de nouveaux outils de microscopie comme le microscope électronique à balayage (MEB) perfectionné dans les années 1960. Ces nouvelles variétés cristallines à base de carbone peuvent être classées selon leur dimensionnalité (0D pour les fullerènes, 1D pour les nanotubes de carbone et 2D pour le graphène [3].

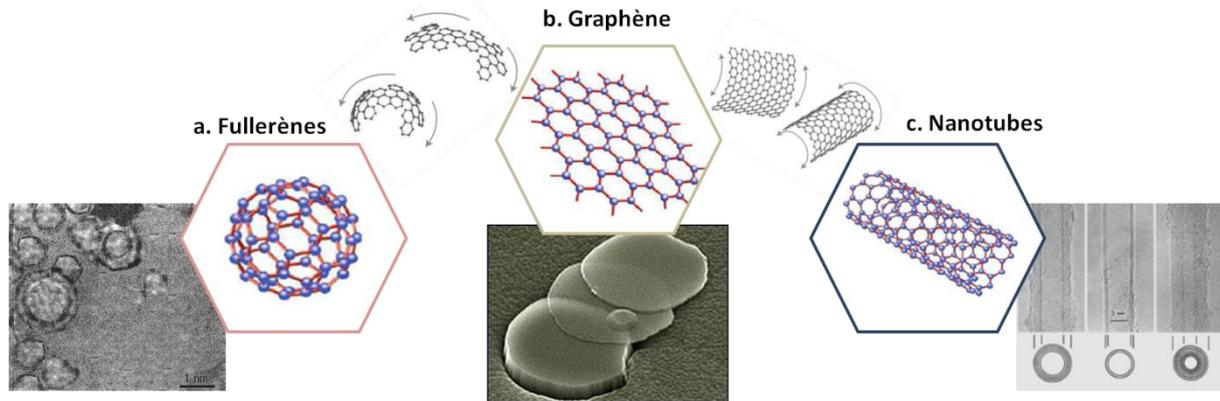


Figure I-2: Structures cristallines et images MEB de fullerènes (a), de graphène (b) et de nanotubes de carbone [4] (c).

I.1.2.1 Les fullerènes

La mise en évidence des premiers fullerènes en 1985 a valu à Harold Kroto (Université du Sussex), Robert Curl et Richard Smalley (Université Rice à Houston) le prix Nobel de chimie en 1996 [5]. Ils ont été obtenus par la vaporisation d'un disque de graphite par ablation laser. Ces cages sphériques creuses sont particulièrement stables. Un fullerène de type C_n est composé de n atomes de carbone répartis en $(n - 20)/2$ motifs hexagonaux et de 12 pentagones (Figure I-2.a). Elles sont arrangées à la manière d'un ballon de football de sorte que deux pentagones ne soient jamais adjacents. La plus petite molécule répondant à cette définition est le C_{60} qui a un diamètre d'environ 7Å.

I.1.2.2 Les nanotubes de carbone

S. Iijima et son équipe ont synthétisé en 1991 via un arc électrique entre deux électrodes de graphite les premiers nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs – *Multi-Walled Carbon Nanotubes*) [4] - où les tubes sont imbriqués les uns dans les autres - puis les premiers mono-feuillets (SWCNTs – *Single-Walled Carbon Nanotube*) [6] en 1993. Ces tubes creux, constitués par l'enroulement d'un réseau hexagonal d'un seul atome d'épaisseur (Figure I-2.c), ont provoqué un engouement sans précédent dans le domaine de la physique du solide du fait de leurs propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. La taille quasi unidimensionnelle de ces tubes (de 1nm à quelques dizaines de nanomètres de

diamètre pour des longueurs pouvant atteindre plusieurs micromètres) les distingue des autres matériaux et en fait toujours un matériau de choix pour la réalisation de dispositifs nanométriques.

I.1.2.3 Le graphène

Bien que théorisé par P. R. Wallace en 1947 [7], il faudra pourtant attendre 2004 pour que Andre Geim et Kyostya Novoselov aient l'idée d'exfolier un morceau de graphite pur avec du ruban adhésif avant de le transférer sur un substrat de silicium recouvert de SiO₂ [10]. L'examen optique et microscopique de cette couche a permis d'observer un plan stable épais d'un seul atome de carbone [10]. Depuis d'autres études ont mis en évidence, qu'en plus de son incroyable robustesse, les électrons y étaient conduits plus rapidement que dans n'importe quel autre matériau connu jusqu'alors [11] et qu'il est possible d'y commander un courant par effet de champ [12]. Le graphène sort de l'ombre et vaut à ses découvreurs le prix Nobel de physique en 2010 [13]. Dès lors de nouvelles méthodes de croissances (et détaillées dans la suite de ce chapitre) ne cesseront de se développer.

I.2 STRUCTURE ELECTRONIQUE DU GRAPHENE

L'atome de carbone est le sixième élément du tableau périodique, le nombre de protons qui constituent son noyau (charge positive) est donc de 6. Autour du noyau orbitent des électrons (charges négatives en nombre égal de charges positives) qui se répartissent suivant des orbitales électroniques. La configuration des orbitales et leur reconfiguration en présence d'autres éléments jouent un rôle primordial dans les propriétés chimiques et électriques des matériaux. Dans cette partie, nous détaillerons la structure interne du carbone et les mécanismes de réorganisation de ses orbitales qui sont à l'origine du cristal plan de graphène.

I.2.1 Configuration électronique du carbone

Il est impossible de parler de l'électron comme un objet ponctuel et localisable, la physique quantique, qui s'est imposée au début du XX^e siècle et régit la mécanique des particules à cette échelle, nous oblige à penser les particules élémentaires (comme l'électron) comme présentant une dualité onde-corpuscule. Leurs mouvements sont régis par l'équation différentielle linéaire du second degré de Schrödinger [14]. C'est cette équation qui permet de déterminer la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ de l'électron autour du noyau :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\Psi_{nlm}(\vec{r}, t)) = \overbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right]}^{\hat{H} \text{ hamiltonien}} \Psi_{nlm}(\vec{r}, t) \quad \text{Eq.I-1}$$

- Où :
- $\Psi_{nlm}(\vec{r}, t)$ est la fonction d'onde.
 - m^* est la masse effective qui remplace la masse de l'électron dans un cristal et qui dépend des propriétés du réseau (elle représente en quelque sorte la convexité de la relation de dispersion - voir I.3.3).
 - $V(\vec{r})$ est l'énergie potentielle de confinement.
 - \hbar est la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$).

La résolution de l'équation de la fonction d'onde permet de déterminer la probabilité de présence $|\Psi_{nlm}(\vec{r}, t)|^2$ de l'électron dans une région définie de l'espace. On appelle orbitale cette région de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est supérieure à 95%. Cependant l'exclusion de Pauli interdit aux électrons d'occuper le même niveau d'énergie avec le même état quantique [15]. Cet état quantique est alors défini par l'introduction de quatre nombres quantiques n, l, m et s tel que:

- n est le nombre quantique principal qui détermine la couche électronique et le niveau d'énergie de l'électron autour du noyau, c'est un nombre entier $n \geq 1$.
- l est le nombre quantique azimutal qui définit la symétrie de l'orbitale $l = [0; n - 1]$.
- m est le nombre quantique magnétique qui décrit l'orientation spatiale d'une orbitale, ce sont des entiers compris entre $m = [-l; 0; +l]$.
- s est le paramètre de spin qui, dans le cas de l'électron, peut prendre deux valeurs $\pm 1/2$.

Les représentations graphiques des différentes orbitales possibles sont données dans le tableau de la Figure I-3.

	s^1 à s^2 ($l=0$)	p^1 à p^6 ($l=1$)	d^1 à d^{10} ($l=2$)
$n=3$	 $m=0$	 $m=-1$ $m=0$ $m=1$	 $m=-2$ $m=-1$ $m=0$ $m=1$ $m=2$
$n=2$	 $m=0$	 $m=-1$ $m=0$ $m=1$	
$n=1$	 $m=0$		

Figure I-3: Table des orbitales atomiques (solutions de l'équation de Schrödinger) selon n (de 1 à 3), l et m . Chacune de ces orbitales peut accueillir 2 électrons de spin s différent [16].

Dans le cas du carbone, deux électrons « de cœur » (plus proches du noyau) occupent la couche $n = 1$, notée $1s$, et où les 2 spins possibles $\pm 1/2$ sont représentés par deux flèches de directions opposées. Les 4 autres électrons dit « de valence » se répartissent dans la couche $n = 2$ formée de deux sous-couches $2s$ ($l = 0$) et $2p$ ($l = 1$) où 3 valeurs de m sont possibles $m = [p_x = -1; p_y = 0; p_z = 1]$.

Dans son état fondamental, les électrons remplissent en premier lieu les états de plus basse énergie comme l'état $1s$ puis $2s$ avant de saturer les états $2p$ plus énergétiques, sa configuration devrait donc se noter $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ (Figure I-4.a). Cette configuration fondamentale résulte de la résolution de l'équation de Schrödinger (Eq.I-1) mais l'atome de carbone préfère en réalité adopter une configuration excitée intermédiaire, où l'un des électrons de la couche $2s$ est promu dans l'orbitale $2p_z$ et où tous les électrons de la couche $n = 2$ adoptent le même spin (Figure I-4.b).

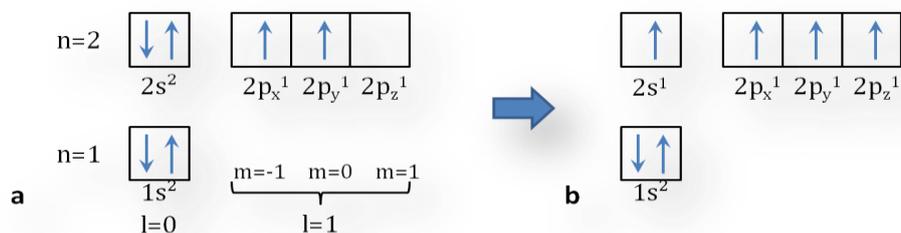


Figure I-4: Configuration électronique de l'atome de carbone dans son état fondamental (a) et dans son état excité (b).

I.2.2 Hybridation des orbitales

Les orbitales s et p excitées n'étant pas équivalentes en terme d'énergie, elles vont pouvoir se recombiner pour former de nouvelles orbitales stables dites « hybrides ». Ce mécanisme d'hybridation diffère selon les espèces en présence et les conditions de pression et de température.

En effet l'orbitale 2s de l'atome excité de carbone peut s'appairer avec l'une des orbitales 2p et donner lieu à une hybridation sp . Quand deux orbitales 2p (p_x et p_y) s'hybrident avec une orbitale 2s en laissant p_z non hybridée, il en résulte une structure planaire trigonale où les trois liaisons sp^2 forment des angles de 120° entre eux (Figure I-5). C'est cette hybridation qui donnera lieu à la structure « nid d'abeille » du graphène et qui sera étudiée par la suite. Enfin, toutes les orbitales du niveau $n=2$ peuvent s'hybrider sp^3 et former une structure tétraédrique à l'origine de la structure cristalline du diamant.

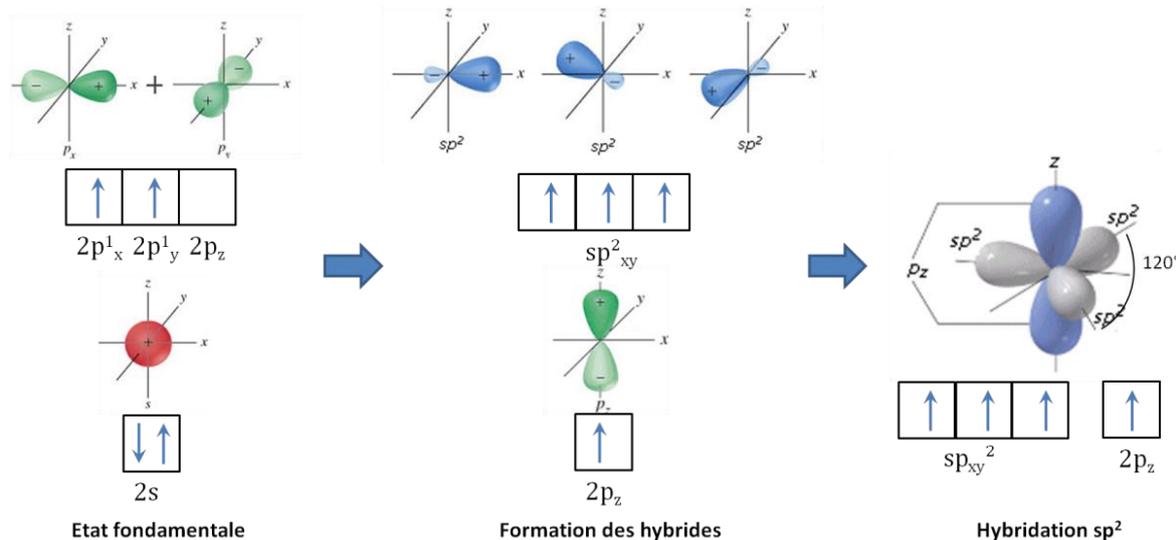


Figure I-5: Mécanisme d'hybridation sp^2 des orbitales atomiques du carbone.

Du fait de sa structure AX_3E_1 (en notation VSEPR)², un atome hybridé sp^2 peut former trois liaisons chimiques. Deux orbitales hybrides sp^2 de deux atomes peuvent se recouvrir coaxialement pour former une liaison simple covalente σ dans plan XY (Figure I-6.a) et distant de $\delta = 1,42\text{\AA}$. Les angles de 120° entre chacune des orbitales forment naturellement au bout de 6 mêmes atomes une structure régulière hexagonale à l'origine du réseau « nid d'abeille » du graphène. Ces liaisons σ sont robustes ($\geq 348\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et dures à dissocier, c'est pourquoi le graphène est chimiquement inerte.

Quant aux orbitales p_z restées non hybridées, elles vont donner lieu à un recouvrement latéral π liant et π^* anti-liant avec l'un de ses trois voisins (Figure I-6.c). Ces doubles liaisons π , moins fortes que les liaisons covalentes ($\approx 250\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), empêchent toute rotation autour de l'axe de liaison σ . De ce fait, chaque électron de $2p_z$ est libre de se déplacer et se délocalise sur toute la surface, ils y forment un gaz 2D d'électrons qui contribuera à l'excellente conduction électrique du graphène [7].

² Le type VSEPR d'une molécule se note AX_nE_m , avec A l'atome central, n le nombre de liaisons liantes (X) liés à l'atome A, m le nombre de doublets non liants (E) portés par l'atome A.

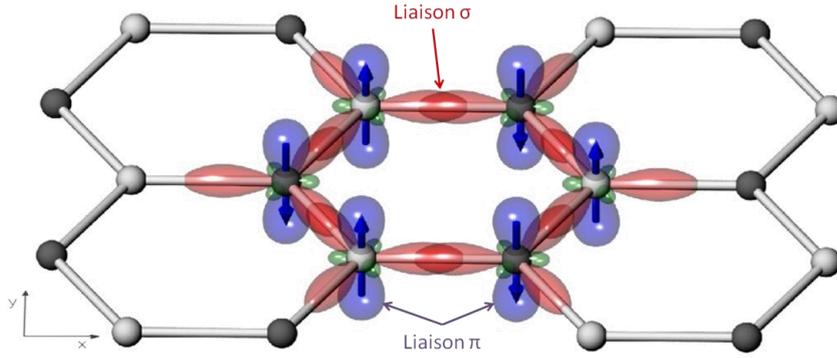


Figure I-6: Diagramme d'orbitale moléculaire d'une liaison sp^2 dans le carbone (a). Illustration de la liaison σ (b) et du recouvrement latéral π (c) dans la structure "nid d'abeille" du graphène. La flèche sur p_z représente la direction du spin de l'électron. (illustration de [17]).

I.2.3 Structure cristallographique

I.2.3.1 Réseau réel

On peut décrire la structure hexagonale en nid d'abeille du graphène comme étant la translation d'un réseau de Bravais que si l'on part de deux atomes carbone. En effet, dans le cas du graphène, deux atomes voisins A et B ne sont pas totalement équivalents car ils ne voient pas exactement le même environnement (Figure I-6) et la direction de leur spin est antiparallèle [17][18]. Pour obtenir un tel réseau dans le graphène il faut donc définir la maille de ce nid d'abeille comme étant constituée de deux sous-réseaux de Bravais triangulaires centré sur deux atomes différents A et B [7]. Les vecteurs de translation \vec{a}_1, \vec{a}_2 qui relient deux atomes de carbone A ou B identiques (Figure I-7.a) sont donnés par [18]:

$$\vec{a}_1 = \frac{\delta}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} ; \vec{a}_2 = \frac{\delta}{2} \begin{pmatrix} 3 \\ -\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eq.I-2}$$

Avec $\delta \simeq 1,42 \text{ \AA}$, la distance entre deux atomes de carbone voisins et $a = |\vec{a}_{1,2}| = \delta\sqrt{3} \simeq 2,46 \text{ \AA}$, la distance entre deux atomes A ou deux atomes B identiques.

I.2.3.2 Réseau réciproque

L'espace des vecteurs d'onde \vec{k} est aussi connu sous le nom de réseau réciproque (Figure I-7.b), il a une périodicité de $2\pi/a$ et ses vecteurs de base \vec{b}_1 et \vec{b}_2 (Eq.I-3) peuvent être calculés à partir des paramètres cristallographiques du réseau réel (Eq.I-2) [19]:

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi \quad \text{et} \quad \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = 2\pi \quad \text{Eq.I-3}$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{c})}{V} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} ; \vec{b}_2 = \frac{2\pi \cdot (\vec{c} \times \vec{a}_1)}{V} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}$$

avec $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{c})$; $b = |b| = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \approx 2,95 \text{ \AA}^{-1}$ et $c=3,35 \text{ \AA}$ la distance inter-couches.

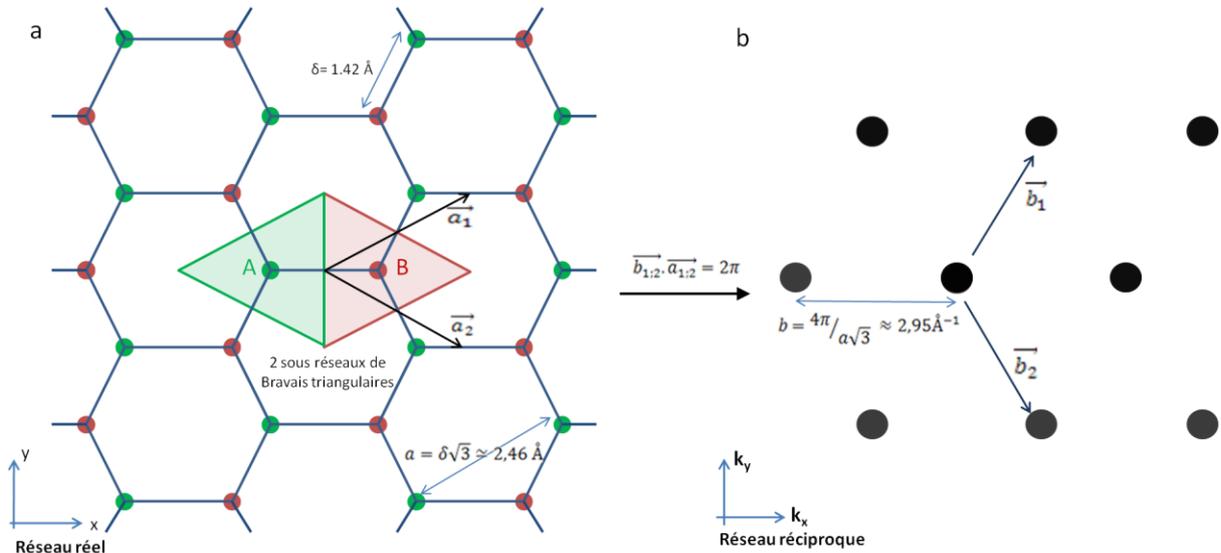


Figure I-7 : Illustration des deux sous réseaux de Bravais, maille élémentaire dans le réseau réel du graphène (a). Réseau réciproque du graphène construit à partir des vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 (b).

La zone comprise entre $-\pi/3a$ et $\pi/3a$ dans le réseau réciproque (Figure I-8 - zone orangée) est appelée « 1^{ère} zone de Brillouin », elle est la maille primitive de l'espace des vecteurs d'ondes \vec{k} et a la particularité de pouvoir représenter l'ensemble des propriétés du réseau réel [20][19]. Il existe à l'intérieur de cette 1^{ère} zone de Brillouin hexagonale des points Γ , M ou K (Figure I-8), dits de haute symétrie et particulièrement utiles pour caractériser les propriétés électroniques d'un solide. Dans le cas du graphène, l'étude peut même se résumer à savoir ce qui se passe au voisinage du point K et de son symétrique K' de coordonnées (Castro Neto, 2009):

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}; \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \text{ et } K' = \left(\frac{2\pi}{3a}; -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad \text{Eq.I-4}$$

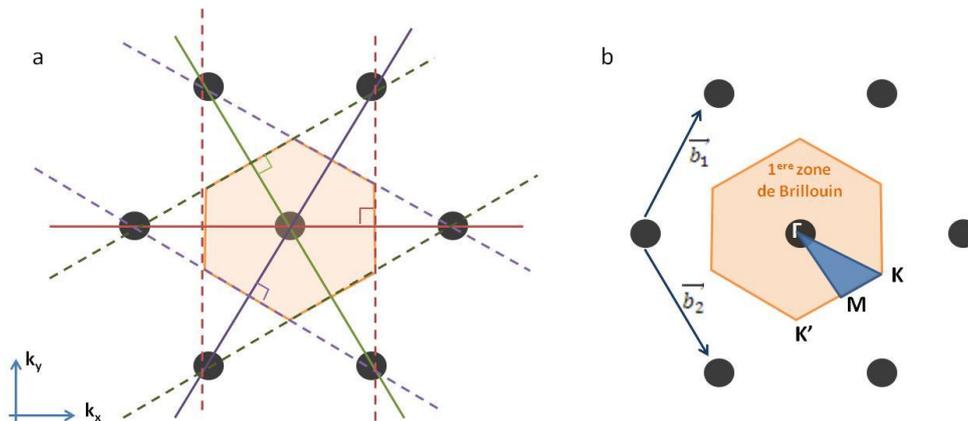


Figure I-8: Reconstruction géométrique de la première zone de Brillouin (orange) dans l'espace réciproque Cette zone est définie par les plans bissecteurs (en pointillé) des droites reliant l'origine et les points du réseau réciproque les plus proches (en trait plein) (a). Représentation des points Γ , M et K de haute symétrie (b).

I.3 STRUCTURE DE BANDE ET PROPRIETES ELECTRIQUES DU GRAPHENE

Pour comprendre les propriétés de transport dans le graphène il faudrait comprendre comment ce gaz 2D d'électron interagit avec un environnement cristallin constitué d'une infinité d'atomes. Dans le théorème de Bloch, il est possible de décrire les ondes stationnaires Ψ de l'électron d'un milieu continu (Eq.I-1) sous la forme d'autres ondes $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ dans l'espace des vecteurs \vec{k} (Eq.I-5). Ces ondes, dites de Bloch, sont le produit d'une fonction d'onde plane $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ qui a la périodicité du réseau de Bravais³, et un terme de phase $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ [20][19] :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{Eq.I-5}$$

I.3.1 Rappel sur les structures de bande

De même qu'au sein d'un atome plusieurs électrons ne peuvent avoir la même énergie, en physique du solide, les électrons de l'ensemble du cristal ne peuvent prendre que des valeurs au sein d'intervalles d'énergie bien précis [20]. En effet au fur et à mesure des liaisons entre les atomes, il y a une levée de dégénérescences successives des états de liaison qui créent des bandes d'énergie et des bandes interdites (Figure I-9.a).

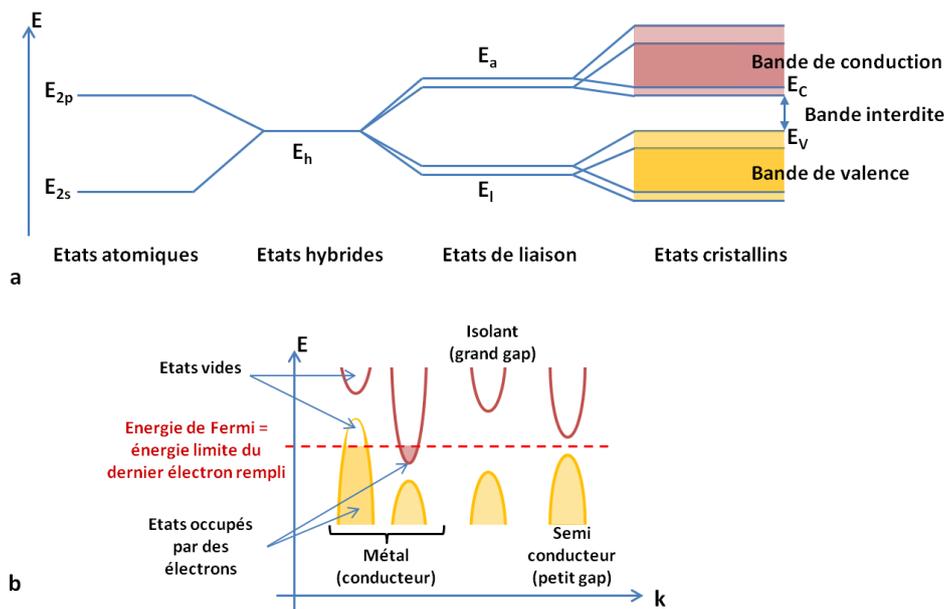


Figure I-9: Diagramme d'énergie des différents états de formation d'une liaison atomique et apparition de bandes d'énergie dans un cristal (a). Représentation schématique de la structure de bande selon le vecteur d'onde de plusieurs types de matériaux au caractère conducteur, isolant ou semi-conducteur (b).

Il est possible de modéliser ces structures de bande en traçant les niveaux d'énergie limites permises par le matériau dans le réseau réciproque. Le remplissage de ces électrons dans les différentes bandes du matériau suit la distribution de Fermi-Dirac [20]. A une température $T = 0 K$, le plus haut niveau d'énergie E_F occupé par les électrons est appelé

³ Dans le cas du graphène, les différents sites A et B des deux sous réseaux de Bravais amènent à considérer une combinaison linéaire de deux fonctions d'onde tel que $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}^A(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}^B(\vec{r})$

énergie de Fermi et représente le potentiel chimique du gaz d'électrons. C'est son positionnement par rapport au diagramme de bande qui explique la diversité des propriétés électriques des matériaux et leur caractère conducteur (E_F dans une bande permise), isolant ou semi-conducteur (E_F dans une bande interdite) (Figure I-9.b). La densité d'états électroniques (DOS-*Density of States*) correspond au nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée de vecteur \vec{k} donné. La surface de Fermi est donc la surface délimitée par l'ensemble des électrons possédant l'énergie E_F de vecteur \vec{k}_F .

I.3.2 Relation de dispersion et méthode des liaisons fortes

Le théorème de Bloch permet donc de donner les solutions indépendantes du temps $H\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k})\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ de l'équation (Eq.I-1) de Schrödinger en remplaçant dans l'hamiltonien H le moment $\vec{p}/\hbar = -i\vec{\nabla}$ de l'électron par un nouveau pseudo-moment noté \vec{k} . Cette relation entre l'énergie E et le vecteur \vec{k} , dite de dispersion, est généralement quadratique, c'est-à-dire telle que : $E \simeq \hbar k^2/2m^*$ (où m^* renvoie directement à la convexité de la relation).

La méthode dite « de liaison forte » fait l'hypothèse que l'électron d'une liaison π (issue de deux orbitales $2p_z$ non hybridées) ne peut sauter que vers l'un de ses trois plus proches voisins [18]. Cette méthode, appliquée pour la première fois au cas du graphène par P.R. Wallace en 1946 [21], donne une valeur propre de l'hamiltonien en fonction du vecteur d'onde \vec{k} :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t\sqrt{3 + f(k)} - t'f(k) \tag{Eq.I-6}$$

$$\text{avec } f(k) = 2 \cos(\sqrt{3}k_x a) + 4 \cos(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a) \cos(\frac{3}{2}k_y a)$$

Le terme $t \simeq 2,7 \text{ eV}$ correspond à l'énergie nécessaire pour un électron π pour réaliser un saut vers un site plus proche voisin [18] (de A vers B ou de B vers A) et $t' \simeq 0,1 \text{ eV}$, souvent négligé, l'énergie de saut vers un second voisin [22]. Quant à l'indice \pm , il correspond aux deux solutions possibles représentant les bandes limites de conduction (+, bande π^* , complètement vide d'électron) et de valence (-, bande π , plein d'électrons) de la structure de bande du graphène représentée par la Figure I-10.

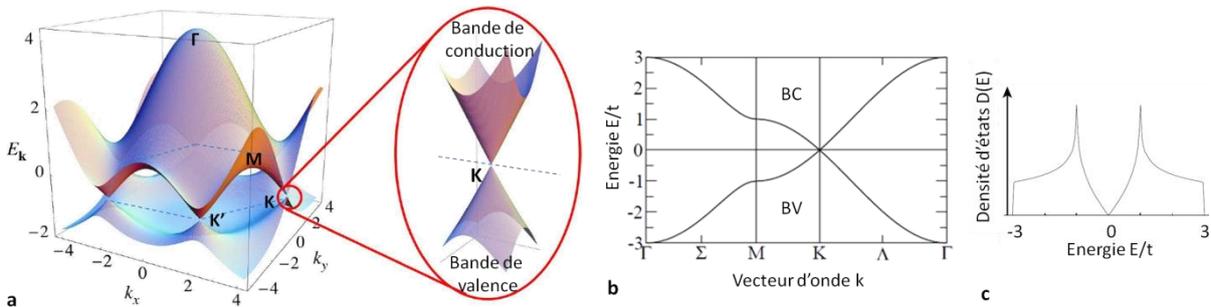


Figure I-10 : Relation de dispersion du graphène: représentation graphique de E_{\pm} (Equation I-6) en fonction des vecteurs d'ondes k_x et k_y et agrandissement de cette relation au voisinage des points K et K' [18] (a). Représentation de la relation de dispersion en fonction des points de haute symétrie (b) et de la densité d'états électroniques (c).

Cette solution admet six valeurs particulières dans la zone de Brillouin où $E_+ = E_- = 0$ (Figure I-10.a) et on différencie deux séries de vallées électroniques centrées autour des points notés K et K'. Aux voisinages de ces points, les bandes de conduction et de valence forment deux cônes inéquivalents qui se touchent ponctuellement au niveau de Fermi [18]. Le graphène y peut donc être assimilé à un semi-conducteur à largeur de bande interdite nulle (sans gap) et dont, la surface de Fermi étant ponctuelle, la densité d'état électronique est elle aussi nulle (Figure I-10.c) [3]. On parle alors du graphène comme un matériau semi-métallique⁴.

I.3.3 Des électrons « relativistes »

Le plus intéressant dans la relation de dispersion du graphène est qu'au voisinage de K et K', au niveau de Fermi, la dispersion est non plus quadratique mais linéaire et peut donc être exprimée de sorte que E soit proportionnelle au moment $|p| = \hbar|k|$. En réalité, l'équation de dispersion au niveau du cône pour des vecteurs k très proches de K et K' ($|k| \ll \frac{2\pi}{a}$) peut être approximée par un développement à l'ordre 1 sous la forme [21]:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |k| \quad \text{Eq.I-7}$$

En définissant v_F la vitesse de Fermi par $v_F = \frac{\sqrt{3}a}{2\hbar} t \approx 10^6 m.s^{-1}$ Eq.I-8

Une telle solution est plus proche de l'équation relativiste de Dirac pour des particules sans masse (Eq.9) que de l'équation de Schrödinger (Eq.I-1) [24][25][26]:

$$E_{\pm} = \pm \sqrt{p^2 c^{*2} + m^{*2} c^{*2}} \quad \text{Eq.I-9}$$

En supposant $m^* = 0$ on retrouve bien $E_{\pm} = \pm pc^*$, où $c^* = \frac{\sqrt{3}a}{2\hbar} t$ est la vitesse de la lumière effective analogue à la vitesse de Fermi v_F .

Il y a donc une très forte analogie entre les électrons du graphène et les fermions sans masse formulés par l'équation relativiste 2D de Dirac, si bien que les porteurs de charges du graphène peuvent être considérés comme des particules « pseudo-relativistes » (v_F étant tout de même 1/300 de la vitesse de la lumière dans le vide mais reste dix fois supérieure aux porteurs des meilleurs semi-conducteurs) [27]. Les points K et K', où affleure le niveau de Fermi (Figure I-10), sont donc appelés points de Dirac, et le cône de la relation de dispersion est dit cône de Dirac.

⁴ Dans un semi-métal, la bande de valence et la bande de conduction se recouvrent légèrement, et le niveau de Fermi tombe dans cette zone, où la densité d'états électroniques est faible (définition tirée de [23]).

I.3.4 Mobilité et conductivité

La conductivité électrique σ (exprimé en $S.m^{-1}$) d'un matériau (ou inverse de la résistivité ρ en $\Omega.m$) caractérise son aptitude à laisser passer un courant électrique. Ce courant résulte du déplacement d'électrons (charges négatives) et de trous (charges positives) sous l'action d'un champ électrique de telle sorte que [19] :

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \quad \text{Eq.I-10}$$

- Où :
- n étant la densité de charges négatives et p , la densité de charges positives (cm^{-2}).
 - $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C est la charge élémentaire.
 - μ (en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) étant la mobilité des différents porteurs de charge.

En faisant varier la position du niveau de Fermi de part et d'autre du cône de Dirac (par effet d'un champ électrique appliqué et commandé par une différence de potentiel noté V_g), on obtient un régime de courant soit dominé par les électrons, soit dominé par les trous (Figure I-11) [28]. Cet effet ambipolaire permet d'augmenter rapidement la conductivité du graphène en modifiant la densité de porteur de l'une ou l'autre de ses charges.

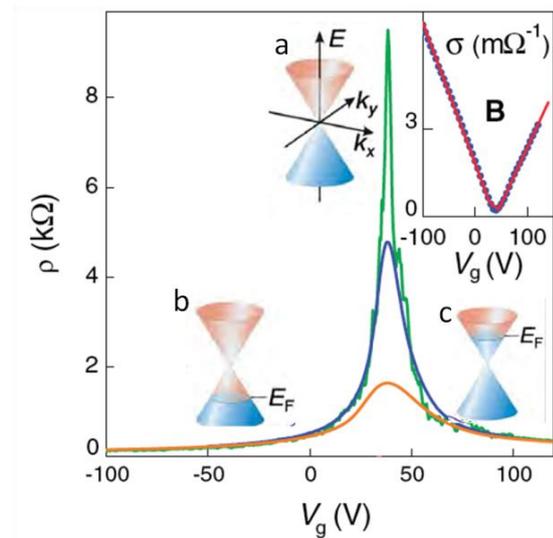


Figure I-11: Effet ambipolaire (résistivité et conductivité en fonction d'une tension de grille V_g) d'une monocouche de graphène autour du point de Dirac à 5K (vert), 70K (bleu), 300K (orange). Pour $E_F=0$ la densité de porteur est nulle (a). Pour $V_g<0$ le graphène est de type p -conduction de trous- (b). Pour $V_g>0$ le graphène est dit de type n -conduction dominée par les électrons- (c). Ici la mobilité mesurée est $\mu=5000cm^2.(V.s)^{-1}$ [13][28].

L'une des particularités du graphène est que malgré une densité d'états nulle à $V_g = 0V$ autour du niveau de Fermi, la conductivité σ reste en tout temps supérieure à un quantum de conductivité $\sigma_{min} \sim 2e^2/h$ [29].

L'excellente régularité de la structure cristalline du graphène, due aux fortes liaisons covalentes entre les orbitales sp^2 , permet aux électrons d'avoir un libre parcours moyen très important, avoisinant parfois le micromètre. Du fait de ce transport quasi balistique dans le graphène, de très hautes mobilités ont été reportées. Ainsi en 2008 une mobilité de l'ordre de $\mu = 200000 cm^2.(V.s)^{-1}$ pour une densité $n = 2.10^{11} cm^{-2}$ a été obtenue sur feuille suspendue de graphène exfolié [30]. Cette mobilité record est bien supérieure à celle du InSb, alors le meilleur semi-conducteur connu avec $\mu = 80000 cm^2.(V.s)^{-1}$ ou d'autres matériaux classiquement utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs (voir Tableau I-1). En

pratique, ces résultats sont très différents selon les techniques de croissance du graphène et il en ressort souvent des mobilités beaucoup plus modestes.

@ $n=10^{12} \text{ cm}^{-2}$	E_g (eV) @ 300K	v_{sat} (10^7 cm/s)	Libre parcours moyen (nm)	μ_e ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) @ 300K
Si	1,12	1	28	600
GaAs	1,43	1,2	80	4600
$\text{In}_{53}\text{Ga}_{47}\text{As}$	0,72	0,8	106	7800
InAs	0,36	3,5	194	$2 \cdot 10^4$
InSb	0,18	5	226	$3 \cdot 10^4$
Graphène	0	8	400	$2,3 \cdot 10^5$ (exfolié) 1600 (CVD) 4000 (épitaxié)

Tableau I-1 : Comparaison des différentes propriétés électroniques (largeur de bande interdite, vitesse de saturation, libre parcours moyen et mobilité des électrons) à 300K de plusieurs semi-conducteurs avec le graphène pour une densité de charges donnée de 10^{12} cm^{-2} (d'après [31]).

I.4 MODIFICATIONS DE LA STRUCTURE DE BANDE DU GRAPHENE

Nous venons de démontrer la structure de bande d'un plan de graphène idéal et monocouche. Nous avons vu que cette structure de bande amène à concevoir les électrons comme des particules sans masse, quasi relativistes, se propageant dans un plan bidimensionnel et dont découlent d'incroyables propriétés de transport. Mais le graphène possède cette spécificité de ne pas présenter de gap d'énergie entre sa bande de valence et de conduction. Nous verrons ici quelle sont les techniques permettant de modifier la structure de bande au point de rendre le graphène semi-conducteur.

I.4.1 Multicouches de graphène

Pour parvenir à ouvrir un gap dans le graphène, il est donc primordial de briser cette dépendance linéaire de la relation de dispersion en redonnant aux électrons une masse non nulle [32].

L'une des premières techniques pour « recourber » la relation de dispersion au voisinage des points de Dirac est de ne plus considérer le graphène comme un plan unique d'atomes de carbone mais de revenir à un empilement multi-feuillet constitué de seulement deux couches [18][33]. En effet, les interactions entre électrons à travers les feuillets modifient les structures de bande. Dans le cas d'un bicouche, la relation de dispersion se change en deux paires de relations paraboliques très légèrement superposées aux points K et K' (Figure I-12.b)[34][35]. Il est alors possible d'imposer une différence de potentiel entre ces deux feuillets par l'application d'un champ électrique, ce qui permet de réaliser un dopage électrostatique et l'ouverture d'un gap d'énergie. Ce gap d'énergie peut théoriquement atteindre une valeur de 250meV [36][37] mais dans la pratique, seulement 130meV ont été reportés par effet de champ dans un bicouche de graphène [38].

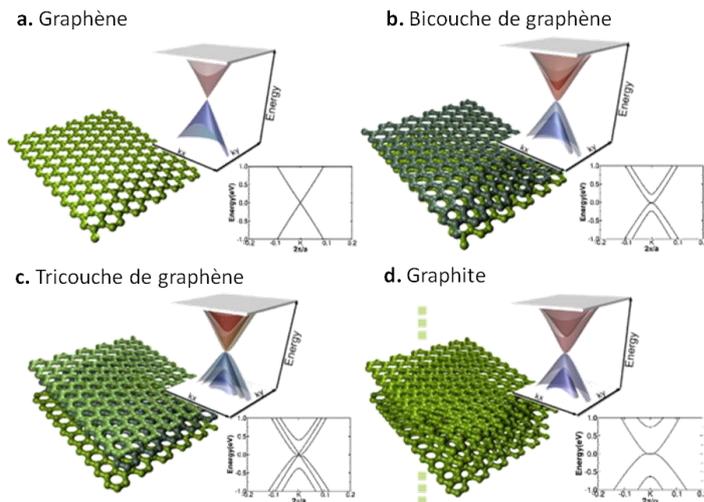


Figure I-12: Représentation des relations de dispersion aux voisinages des points de Dirac dans le cas du graphène (a), d'un bicouche (b), d'un tricouche (c) et du graphite [39].

Le cas de la structure de bande électronique d'un tricouche est lui aussi intéressant car on y retrouve le cône des électrons sans masse du graphène monocouche mêlé cette fois à deux autres courbes hyperboliques au voisinage des points K et K' (Figure I-12.c) [39][40]. Par empilements successifs la structure de bande d'un multicouche de graphène adoptera une forme de plus en plus proche de celle du graphite.

I.4.2 Nano-rubans de graphène

Une autre technique envisageable est l'ouverture d'un gap d'énergie via un confinement latéral des électrons 2D dans de très fins rubans de graphène (<100nm de large), plus communément appelés nano-rubans (GNRs⁵). En effet, le graphène loin d'être un cristal bidimensionnel infini présente inévitablement des bords et en réduisant sa dimensionnalité dans une direction on peut parvenir à modifier la structure de bande du graphène [41].

Du fait de la structure cristalline hexagonale du graphène, les bords du graphène présentent deux configurations particulières aux propriétés électriques très différentes. Ces deux types de rubans appelés « armchair » (ou chaise) et « zigzag » résultent d'une rotation de 30° ou 90° dans l'axe de découpe du plan de graphène (Figure I-13) [42].

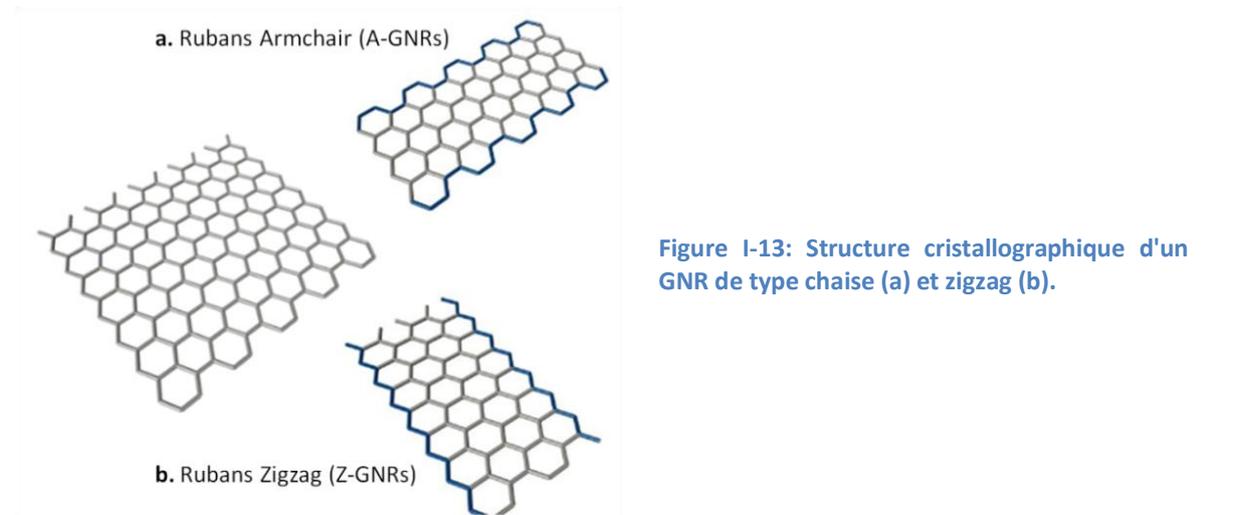


Figure I-13: Structure cristallographique d'un GNR de type chaise (a) et zigzag (b).

A ces deux types de bords s'ajoutent une infinité de formes mixtes mêlant des motifs zigzag et chaise.

I.4.2.1 Nano-rubans de type « Chaise »

Un ruban de graphène confiné dans la direction \vec{x} peut être décrit comme une répétition selon \vec{y} d'une cellule unité. Dans le cas d'un ruban « chaise », la largeur W_a de cette cellule unité est constituée de N atomes de carbone A et N atomes de carbone B (Figure I-14.a) et vaut $W_a = (N - 1) \frac{\sqrt{3}}{2} \delta$ avec $\delta = 1,42\text{\AA}$ la distance inter atomique. En imposant la neutralité de la fonction d'onde sur les bords, la relation de dispersion peut alors s'écrire [43][44][45]:

$$E_{A,\pm}(k,p) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos(q_y) \cos\left(\frac{k}{2}\right) + (2 \cos(q_y))^2} \quad \text{Eq.I-11}$$

où le vecteur d'onde quantifié selon y est donné défini par $q_y = \frac{n\pi}{N+1}$ avec $n = 1,2,3, \dots, N$. Différents spectres d'énergie on été calculés par Wakabayashi [43][44] selon plusieurs valeurs de largeur N et sont représentés dans la Figure I-14.b.

⁵ GNR de l'anglais *Graphene Nano-Ribbons* pour rubans nanométrique de graphène.

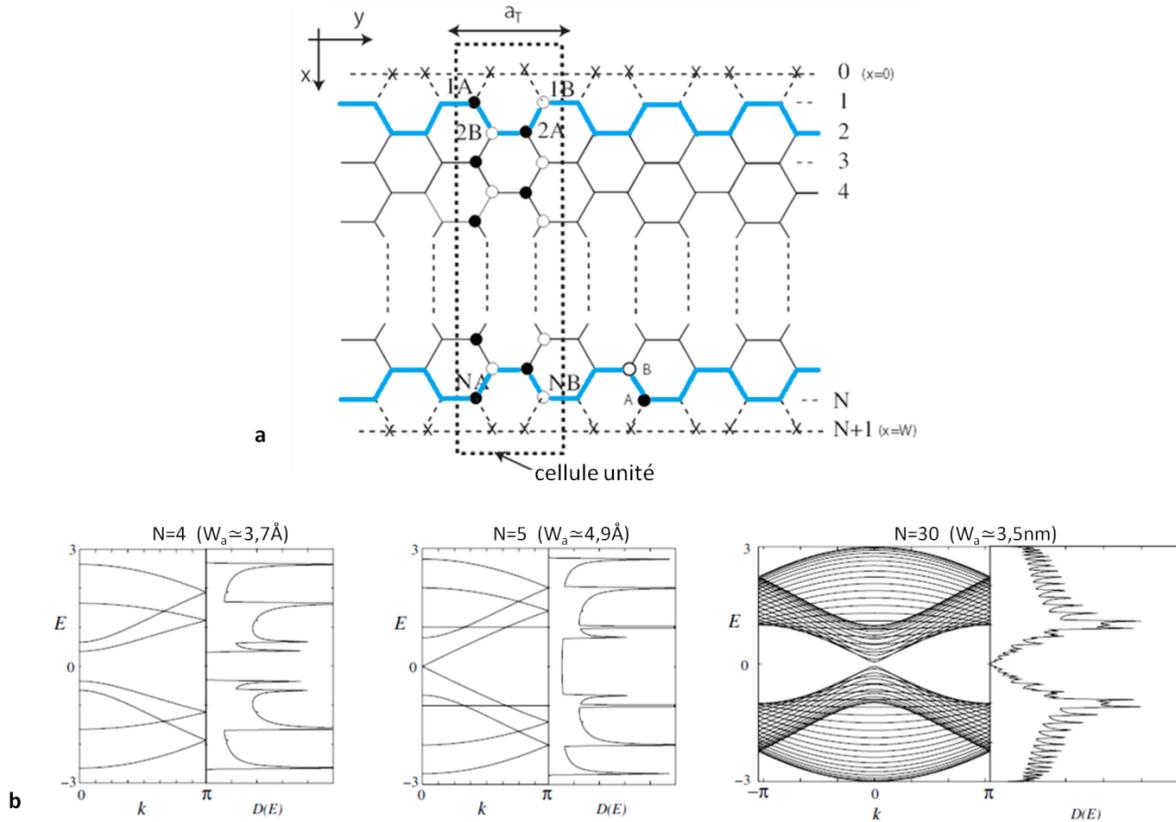


Figure I-14 : Structure d'un nano-ruban de graphène en configuration de bord « chaise ». Le nombre entier N d'atomes définit la largeur du ruban et les x symbolisent l'atome manquant délimitant ainsi les bords (a). Spectre d'énergie et densité d'états pour différentes largeurs de rubans $N=4$ (semi-conducteur à grand gap), $N=5$ (métallique) et $N=30$ (semi-conducteur à faible gap) (b) [44].

On note que dans la plupart des cas la structure de bande présente un gap d'énergie Δ_N qui dépend de la largeur N du ruban [43][44]. Au final, la largeur de la bande interdite est inversement proportionnelle à la largeur W_a du ruban définie en fonction de N et δ . Ce gap d'énergie peut être approximé à $k=0$ en considérant $1/W \ll 1$ [44] :

$$\Delta_W(\text{eV}) \approx \begin{cases} \frac{\pi}{W + \frac{\sqrt{3}}{2}} & N = 3m \\ \frac{\pi}{W} & N = 3m + 1 \\ 0 & N = 3m - 1 \end{cases} \quad \text{où } m \text{ est un entier} \quad \text{Eq.I-12}$$

- Dans les premiers cas où les largeurs du ruban « chaise » correspondent à $N = 3m, 3m + 1$, tels que représentés dans la Figure I-14.b, les valeurs des gaps d'énergies peuvent aller de quelques eV pour $N=4$ à seulement quelques meV pour des rubans plus larges comme dans le cas de $N=30$ et ont bien des propriétés semi-conductrices.

- Mais dans le cas où $N = 3m - 1$, l'équation I-11 admet une valeur d'énergie $E_{\pm} = 0$ pour $k = 0$, ce qui correspond à un comportement métallique (Figure I-14.b où $N=5$). Le comportement semi-conducteur ou métallique d'un GNR de type « chaise » est donc très sensible à sa largeur.

Ce modèle basé sur la méthode de liaisons fortes limitées aux atomes premiers voisins n'est bien entendu qu'une première approximation et ne prend pas en compte un

certain nombre d'effets comme la distorsion des distances interatomiques sur les bords. En considérant ces effets, on aboutit à une réécriture du gap d'énergie en fonction de la largeur plus complète mais où même les rubans de configuration $N = 3m - 1$ (supposés précédemment métalliques) possèdent un très faible gap. Il en ressort donc que les rubans type « chaise » présentent des propriétés semi-conductrices.

I.4.2.2 Nano-rubans de type « Zigzag »

Dans le cas d'un ruban de type « zigzag » confiné cette fois selon la direction \vec{y} , les atomes disposés sur les bords se répartissent en deux sous-niveaux inférieurs et supérieurs, chacun constitué du même atome A ou B. La largeur W_z d'un tel ruban est définie par $W_z = \frac{3}{2}N\delta - \delta$. De la même manière que pour les rubans « chaise », le spectre d'énergie peut être calculé à partir de :

$$E_{z,\pm} = \pm t\sqrt{1 + 4\cos^2(k/2) + 2\cos(k/2)\cos(p)} \tag{Eq.I-13}$$

où $p = p(k, N)$ est solution de $\sin[pN] + 2\cos(k/2)\sin[p(N + 1)] = 0$ [44][45].

Cette relation permet d'aboutir à une représentation graphique de la relation de dispersion et de la densité d'états pour différentes valeurs de N qui sont données par la Figure I-15.b.

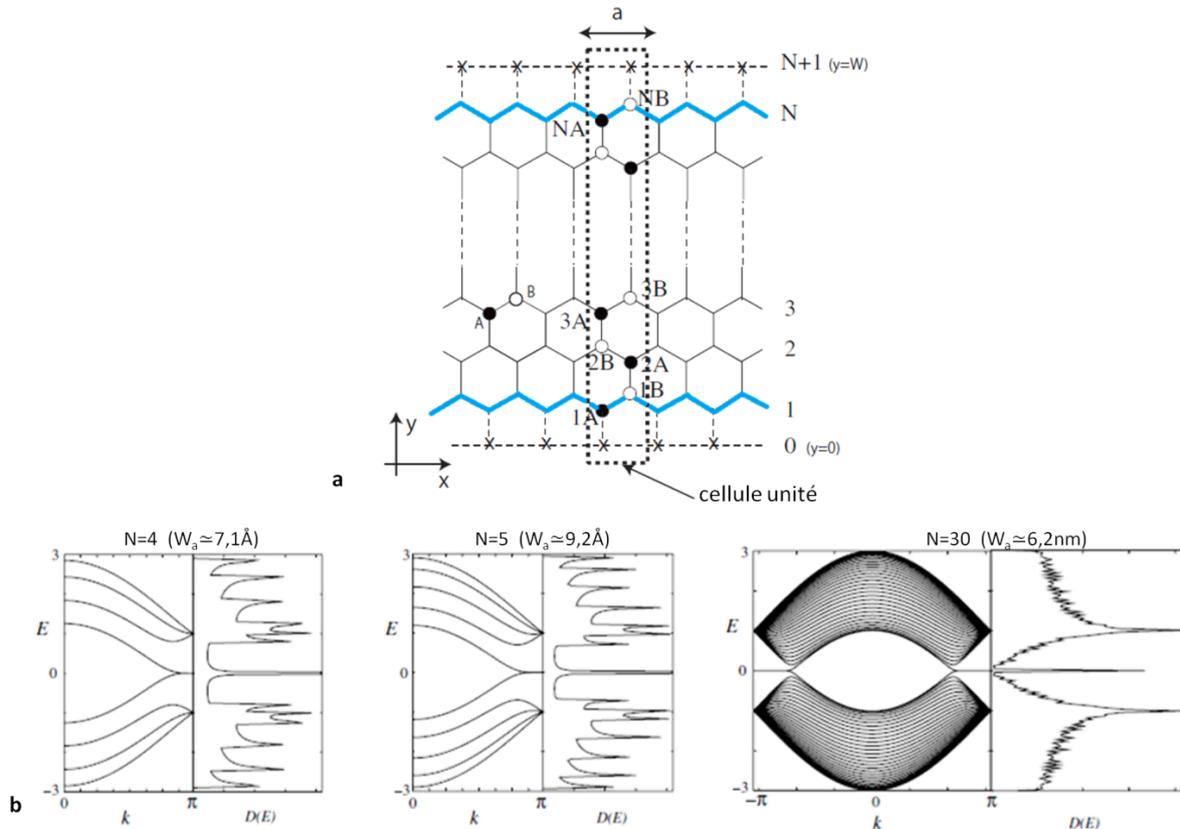


Figure I-15: Structure d'un nano-ruban de graphène en configuration de bord « zigzag ». Le nombre entier N d'atomes définit la largeur du ruban et les x symbolisant l'atome manquant délimitent ainsi les bords (a). Le spectre d'énergie et la densité d'états pour différentes largeurs N de rubans présentent tous un caractère métallique [44].

Contrairement aux nano-rubans de type « chaise », les GNRs à configuration de bords « zigzag » présentent, quelque soit la valeur de N , un gap nul à $k = \pi$ et une structure de bande à caractère métallique.

I.4.2.3 Ouverture expérimentale d'un gap d'énergie

On l'a vu, la possibilité d'ouvrir un gap par confinement des électrons dans de très fins rubans ne peut se faire que dans le cas de bords de type « chaise ». Cette largeur de bande interdite dépend de l'inverse de la largeur du ruban. En réalité il est très difficile d'obtenir expérimentalement et en nombre de telles précisions sur les bords. La plupart des techniques de réalisation de nano-rubans produisent en effet de nombreux défauts sur les bords et il est plus réaliste de considérer ces bords comme ayant des configurations aléatoires ou mixtes [46].

Une étude expérimentale a prouvé l'ouverture de gap d'énergie pouvant aller jusqu'à quelques centaines de meV dans des rubans inférieurs à une vingtaine de nanomètres [41] et dont la morphologie des bords n'étaient pas maîtrisée (Figure I-16.a).

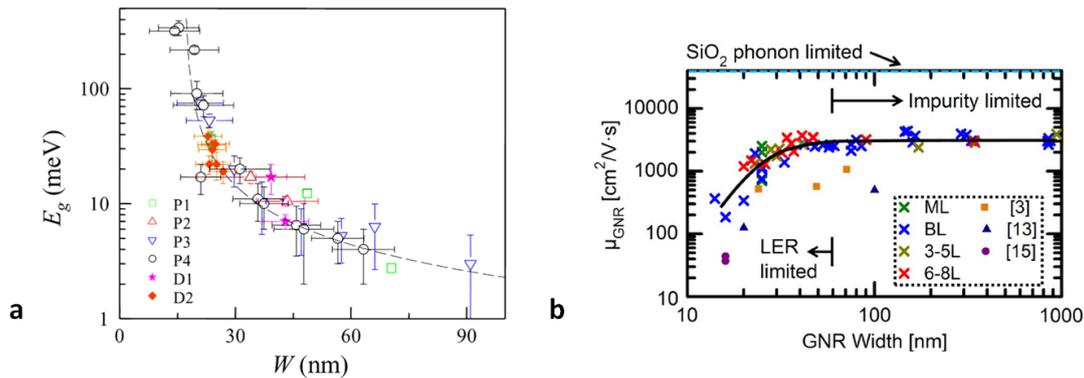


Figure I-16 : Evolution de l'ouverture d'une bande interdite (E_g) en fonction de différentes largeurs de rubans de graphène [41](a). Diminution de la mobilité électronique des nano-rubans (μ_{GNR}) en fonction de leur largeur [32](b).

Une conséquence non négligeable au fait de modifier la structure de bande du graphène pour y ouvrir une bande d'énergie est que cela se fera au détriment de la mobilité électronique. Une vérification expérimentale présentée dans [32] montre cette chute de mobilité en fonction de la largeurs des GNRs (Figure I-16.b).

I.5 AUTRES PROPRIETES DU GRAPHENE

Il serait très réducteur de n'aborder que les propriétés électroniques lorsque l'on parle du graphène. L'engouement scientifique autour de ce nouveau matériau a touché en effet de très nombreux domaines car ses propriétés mécaniques, thermiques, optiques et fonctionnelles (Tableau I-2) permettent un vaste champ d'applications.

	Graphène	Comparatif
Densité surfacique	0.77 mg/m ²	
Densité de courant	10 ¹² cm ²	6x supérieure au cuivre
Conductivité électrique	0,96x10 ⁶ Ω ⁻¹ cm ⁻¹ ₁	0,60x10 ⁶ Ω ⁻¹ cm ⁻¹ (cuivre)
Mobilité	2x10 ⁵ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	8x10 ⁴ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ (InSb)
Conductivité thermique	5000 W.m ⁻¹ K ⁻¹	2500 W.m ⁻¹ K ⁻¹ (diamant)
Module d'élasticité	1 TPa	Comparable au diamant
Force de rupture (2D)	42 N/m	0,084-0,4 N/m (acier)
Allongement	20%	
Transmission optique	98%	82-85% (Oxyde Indium-Etain ITO)

Tableau I-2: Propriétés du graphène [59].

I.5.1 Propriétés thermiques et mécaniques

Peu de temps après la découverte du graphène et de ses remarquables propriétés de transport électronique [10], une étude de 2008 publie de nouveaux records mais cette fois-ci pour ses propriétés mécaniques et thermiques [60]. Du fait de son épaisseur monoatomique et des fortes liaisons sp² qui composent sa maille cristalline (cf I.2.3), le graphène exhibe une force de rupture 2D de plus de 40 N/m⁶ et un module d'Young d'environ 1 TPa qui lui permettent de s'étirer jusqu'à 20% sans se rompre [60], ce qui en fait un matériau plus résistant encore que le l'acier ou le diamant (à épaisseur égale). Une image introduite par le prix Nobel, Novoselov lui-même, pour illustrer les propriétés mécaniques du graphène consiste à imaginer qu'un hamac d'un mètre carré de graphène, d'un poids d'à peine 0.77mg, pourrait supporter le poids d'un chat de 4kg en son centre sans se briser [13]!

Autre avantage du graphène rapporté en 2008, sa conductivité thermique d'environ 5000 W/(m·K) contre 2 500 W/(m·K) pour le diamant [61], en fait aussi le matériau le plus conducteur de chaleur.

I.5.2 Propriétés optiques

Le graphène est aussi un candidat sérieux pour remplacer l'onéreux ITO (oxyde Indium-Etain) pour les applications d'électrodes transparentes. En effet, en plus de son excellente conduction électrique (Figure I-17.b) et de sa flexibilité, le graphène est doté d'une transparence record. Le graphène n'absorbe en effet que 2,3% par monocouche de la

⁶ Calculé pour une épaisseur théorique de 0.335nm [60].

lumière⁷ qu'il reçoit, soit une transmission optique d'environ 98% pour une couche et plus de 70% pour des multi-feuillet épais de 10nm (à comparer avec les 85% des ITO classiques, voir Figure I-17.a) [62][63].

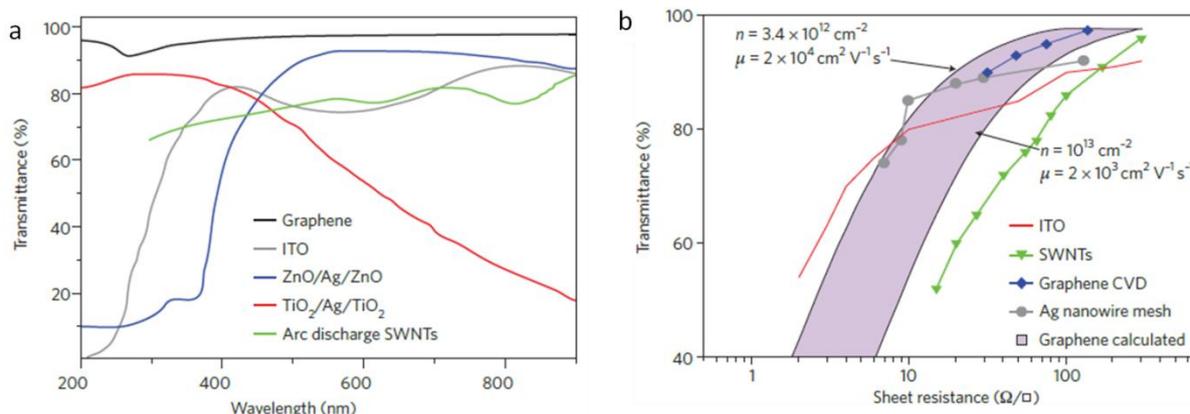


Figure I-17: Propriétés optique et conductrice du graphène pour des applications de conducteur transparent. Transmittance du graphène pour différentes longueurs d'onde du spectre visible (a) et en fonction de la résistance carré des couches (b), en comparaison de différents matériaux (SWCNT, ITO, ZnO/Ag/ZnO, TiO₂/Ag/TiO₂) [63].

I.5.3 Propriétés fonctionnelles et biocompatibilité

Un autre domaine scientifique dans lequel le graphène promet de très nombreuses avancées est celui des biotechnologies et de la bio-imagerie [59][64]. Sa grande densité, imperméable à tout type de gaz [65], chimiquement inerte mais aisément fonctionnalisable, en font, là encore, un matériau idéal pour la détection ultrasensible de gaz ou de molécules plus complexes comme certaines protéines ou brin d'ADN [66]. D'autres études ont aussi montré la capacité du graphène à délivrer certains médicaments (Figure I-18) ou à cibler certains traitements laser anti-cancéreux [59][64].

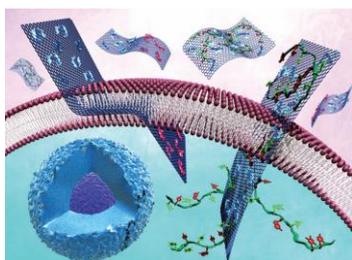


Figure I-18 : Vision d'artiste des propriétés hydrophile et lipophile du graphène pour la délivrance de médicament à travers la membrane cellulaire (d'après [59]).

I.5.4 Le graphène, nouvel outil de la physique théorique

Enfin, on ne peut résister à évoquer les quelques idées assez exotiques qui ont émergé dans le domaine de la cosmologie et de l'astrophysique. L'étude de particules relativistes dans l'espace 2D que constitue le graphène est une mine pour les théoriciens qui y voient enfin la possibilité de vérifier expérimentalement certains de leurs modèles ou certaines propriétés quantiques relativistes. D'autres vont plus loin encore et voient dans le graphène un objet analogue à la structure de l'espace-temps dans lequel il est possible de matérialiser certaines propriétés propres aux trous noirs [67][68].

⁷ Le coefficient d'absorption de $\pi\alpha \approx 2,3\%$ où α est la constante de structure fine, a été reporté sous lumière infrarouge [62] mais est quasiment constant sur tout le spectre lumineux (Figure I-17.a) [63].

I.6 LES DIFFERENTES SYNTHESSES DU GRAPHENE

Les plans atomiques de carbone auxquels répond la définition de graphène sont depuis longtemps connus des scientifiques qui étudient le graphite. De nombreux travaux depuis les années 60 ont alors cherché à s'approcher de cet élément fondamental [69] dont les premières propriétés électroniques avaient été théorisées par P.R Wallace en 1947 [70]. Beaucoup pensaient que la structure 2D du graphène serait trop «sous-dimensionnée»⁸ et que les fluctuations thermiques lui interdiraient de subsister dans un état stable dès lors qu'il serait libéré de son substrat [71][72]. Les tentatives successives ont fini par donner tort aux sceptiques et deux principales approches⁹ ont alors naturellement émergé pour isoler le graphène: la première consiste à partir d'un matériau massif de graphite et à «descendre» jusqu'à son plan ultime. La deuxième approche, ascendante, consiste à venir synthétiser cette monocouche directement à la surface d'un autre substrat cristallin [73][74].

I.6.1 Graphène exfolié

L'exfoliation mécanique est historiquement la première et sûrement la plus simple des méthodes d'obtention du graphène. L'interaction de Van der Waals qui lie les différents plans de graphène dans le graphite est faible et la force nécessaire pour les séparer n'est que de $300\text{nN}/\mu\text{m}^2$ [73]. La technique qui a permis à Novoselov et Geim d'obtenir le prix Nobel a été d'utiliser un simple ruban adhésif pour y décoller un morceau de graphite (HOPG¹⁰) hautement cristallin [10][75]. Un processus de collage-décollage a permis d'affiner les couches arrachées jusqu'à une dernière étape de transfert sur un substrat isolant SiO_2 (Figure I-19). Une fastidieuse analyse de microscopie est nécessaire pour distinguer parmi les dépôts multi-feuillet (FL), les quelques petites zones monocouches (ML) réparties de manière aléatoire sur le substrat mais révélant une très grande qualité cristalline. Cette technique non industrialisable mais peu onéreuse car nécessitant peu d'équipement reste donc réservée aux chercheurs qui veulent étudier certaines propriétés du graphène ou réaliser certains prototypes expérimentaux.



Figure I-19: Méthode d'exfoliation mécanique de graphène à l'aide d'un ruban adhésif et d'un bloc de graphite HOPG (a). Observation optique réalisée à l'IEMN de graphène exfolié reporté sur SiO_2 (b).

⁸ Une conclusion hâtive du théorème de Mermin et Wagner [8] amenait à penser qu'un cristal 1D ou 2D ne pouvait exister car trop sensible aux fluctuations thermiques dans le plan. Cette stabilité du graphène 2D est cependant rendu possible grâce à une légère déformation des liaisons sp^2 hors du plan [9].

⁹ Ces deux approches sont analogues aux techniques «top-down» et «bottom-up» que l'on retrouve dans de nombreux procédés de nanotechnologie.

¹⁰ De l'anglais *Highly Oriented Pyrolytic Graphite* pour graphite pyrolytique hautement orienté.

I.6.2 Exfoliation en phase liquide

Un autre moyen d'exfolier les différents plans de graphite est d'y «dissoudre» chimiquement les interactions de Van der Waals qui lient les feuillets entre eux. En intercalant différentes espèces chimiques dans les espaces inter-couches, les liaisons inter-plans deviennent suffisamment amoindries¹¹ pour être séparées à l'aide d'ultrasons [73]. Ces méthodes sont connues depuis plus de 150ans mais les résultats ne donnaient généralement que des suspensions colloïdales de graphène ML et FL en partie oxydé et non des plans isolés de graphène. L'oxyde de graphène (GO) présente des propriétés électroniques différentes du graphène semi-métallique et une étape de réduction est donc indispensable. De nombreux travaux plus récents autour des nanotubes de carbone ont inspiré de nouvelles techniques de dispersion sans oxydation, en exfoliant directement le graphite avec de nouveaux solvants¹² ou par des solutions aqueuses en présence de surfactant (Figure I-20) [76][77][78][79][80].

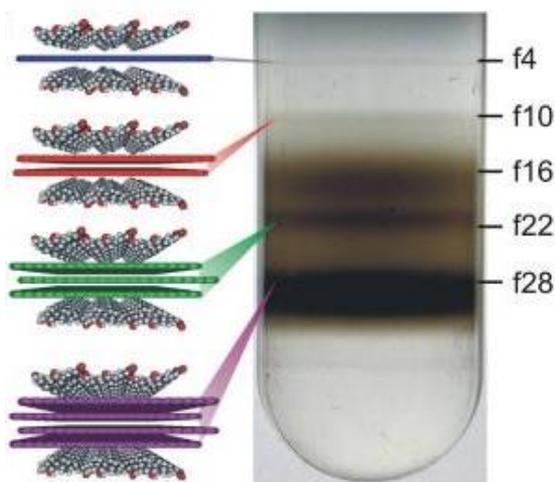


Figure I-20: Photographie d'une éprouvette contenant des flocons de graphène ML et FL après centrifugation et séparation isopycnique (de même densité) [79].

Malgré la petite taille de ces flocons (de l'ordre du μm^2), ces graphènes en solution peuvent être facilement produits en masse et offrent des résistances tout à fait acceptables pour la réalisation d'électrodes transparentes flexibles par voie classique ou par impression jet d'encre¹³ [80].

I.6.3 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur

La croissance de graphène par décomposition de gaz d'hydrocarbure à la surface de métaux et le report sur des surfaces isolantes font l'objet d'une véritable quête ces dernières années car ils promettent une production à grande échelle, à faible coût et sur de grandes variétés de surface. La catalyse peut se faire sur de nombreux métaux (Co [81], Pt [82], Ru [83], Ir [84]) mais nécessite généralement des surfaces cristallines orientées [85]. De

¹¹ Cette oxydation dégrade fortement la structure de maille du graphène en modifiant une fraction des hybridations sp^2 en hybridations sp^3 , affaiblissant ainsi certaines liaisons π (cf I.2.2) [73].

¹² Des solvants comme le N-méthyl-pyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF), γ -butyrolactone (GBL) ou le diméthylacetamide (DMA).

¹³ Des travaux d'impression utilisant des encres à base de graphène sont en cours au sein de l'IEMN dans le cadre de l'électronique souple du *Flagship Graphene* (cf Introduction).

nouveaux développements sur substrats polycristallins de nickel (Ni) ou de cuivre (Cu) ont permis des croissances CVD¹⁴ hautement reproductibles et très prometteuses pour la réalisation de grandes surfaces de graphène [73][86][87][88][89].

I.6.3.1 Ségrégation sur nickel

En arrivant sur la surface d'un substrat de nickel portée à environ 1000°C, les hydrogènes d'un gaz d'hydrocarbures se libèrent et, du fait de la grande solubilité du carbone dans le nickel au carbone, une partie des atomes diffusent à l'intérieur du métal. En refroidissant, le carbone ségrège à la surface pour y former des feuillets de graphène. Cependant, une trop forte solubilité du métal comme celle du nickel favorise l'apparition de multi-feuillets autour des points de nucléation [86][90]. L'obtention de larges domaines de graphène monocouche nécessite donc un très bon contrôle des mécanismes de diffusions et des conditions de refroidissement (Figure I-21). L'enjeu est aussi de parvenir à continuer la croissance par delà les joints de grains du nickel pour éviter la création de domaines. L'inconvénient de ce métal est que la distance nickel-graphène est faible, ce qui crée un fort couplage entre les deux couches. Il est donc possible de faire croître des plans de graphène de relativement bonne qualité sur des substrats polycristallins de nickel mais leur taille est cependant limitée par la présence des joints de grains.

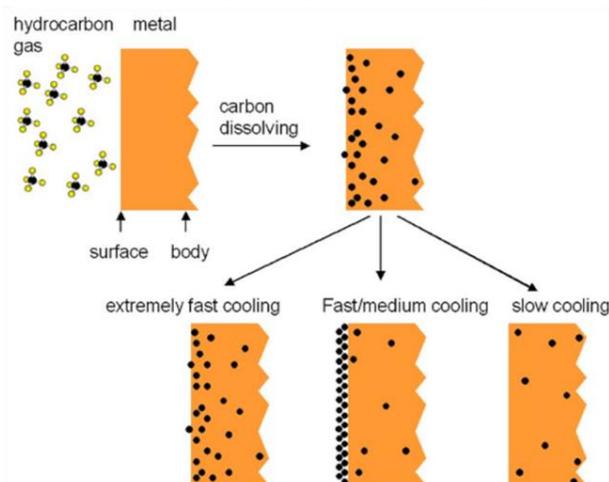


Figure I-21: Représentation des mécanismes de ségrégation du carbone dans le nickel suivant différentes cinétiques de refroidissement (tirée de [90]).

I.6.3.2 Catalyse sur cuivre

Le cas du cuivre est intéressant car la taille de ses grains est en général plus grande que celle des grains de nickel. Une fois l'hydrocarbure craqué à la surface, les atomes de carbone ne vont pas pénétrer dans le métal car leur solubilité dans le cuivre est très faible mais directement s'arrangent à sa surface [87]. Cela offre plus de flexibilité sur les conditions de croissance et de refroidissement et un meilleur rendement monocouche/multicouche. L'interaction entre le graphène et le cuivre étant moindre que pour le nickel, les distances intercouche sont plus grandes et permettent au graphène de franchir plus facilement les joints de grains et donc d'avoir des domaines plus étendus [87].

¹⁴ CVD de l'anglais *Chemical Vapor Deposition* pour dépôt chimique en phase vapeur.

I.6.3.3 Technique de transfert

Le transfert du graphène CVD sur métal vers un substrat isolant est primordial pour toute application électronique. En effet, sous l'effet d'une polarisation, la contribution du transport des électrons par le graphène sera négligeable face au transport des électrons à travers le métal et un effet de champ y serait impossible. L'enjeu est aussi de réduire un éventuel accord de maille entre le graphène et la structure cristalline ou polycristalline du métal sous-jacent, ce qui produirait des contraintes mécaniques dans le graphène, modifiant alors sa structure de bande.

La méthode la plus simple et la plus communément utilisée est de venir accrocher le graphène en posant au-dessus un polymère avant de graver chimiquement le métal par en-dessous. On se sert ensuite de ce polymère comme tampon pour déposer le graphène sur le substrat désiré (isolant, rigide ou flexible, transparent...) avant de le libérer en dissolvant le polymère ou en profitant de nouvelles liaisons Van der Waals avec le substrat pour le retirer mécaniquement [90]. Cette technique est d'ores et déjà industrialisable grâce à un processus baptisé «*roll-to-roll*», qui permet de produire, à partir d'une croissance CVD sur cuivre, des diagonales de 70cm recouvertes d'une couche de 4ML de graphène (dont la résistance carrée est de $\sim 30\Omega\Box^{-1}$ au lieu de $\sim 125\Omega\Box^{-1}$ pour 1ML, transparente à 90% et plus stable mécaniquement que le ML) (Figure I-22) [91].

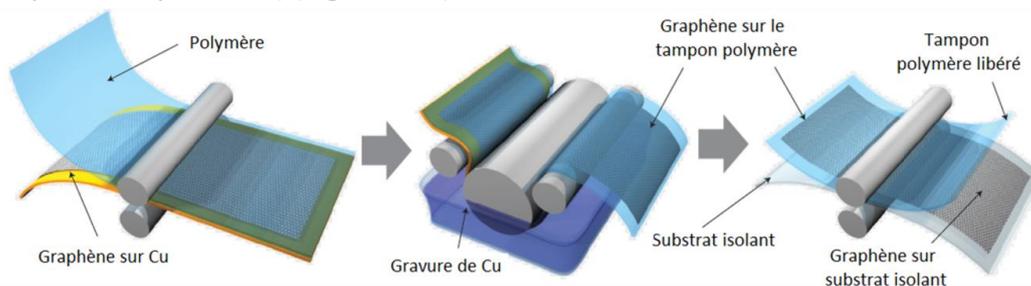


Figure I-22: Schéma du principe *roll-to-roll* pour le transfert de graphène sur substrat isolant développé par [91].

I.6.4 Synthèse par décomposition thermique du SiC

La graphitisation sur carbure de silicium (SiC) a été observée et développée dans ce but par Berger et de Heer en 2004 [92][93][94]. Cette croissance épitaxiale semble en effet idéale car elle permet l'obtention de couches de graphène directement sur un substrat isolant¹⁵ et peut être compatible avec nombre de procédés technologiques standardisés sur silicium [93][94][95]. De plus, la taille du graphène synthétisé est quasi égale à celle de l'échantillon SiC choisi, taille cependant limitée par le coût relativement élevé des *wafers*¹⁶ de carbure de silicium. Autre avantage, la maille du SiC étant hexagonale, le stress mécanique du graphène est donc minimisé. En effet, dans le SiC, chaque atome Si est hybridé sp^3 et est entouré de 4 atomes C formant ainsi un tétraèdre régulier [96][97]. Leur empilement peut être vu comme une alternance de couches de silicium et de couches de

¹⁵ Le SiC un semi-conducteur à très grand gap, de l'ordre de 3eV. Il est notamment utilisé dans la réalisation de composants électroniques de puissance fonctionnant à grandes fréquences et à haute température.

¹⁶ Nom communément donné au substrat de base utilisé en nanotechnologie.

carbone (Figure I-23.a). Les différentes séquences d'empilement des tétraèdres entraînent la formation d'une multitude de polytypes dont deux sont couramment utilisés pour la croissance du graphène, il s'agit des polytypes hexagonaux SiC-4H (empilement ABCB) et SiC-6H¹⁷ (empilement ABCABC) représentés par la (Figure I-23.b) [96][97].

La décomposition thermique du SiC se fait dans un bâti¹⁸ porté à une température à laquelle les atomes du silicium du cristal sont sublimés et qui dépendent des conditions de pression. Le carbone n'étant pas évaporé, il se réorganise sous la forme de graphène à la surface du substrat [73][97]. La différence de densité des atomes de carbone dans le graphène et dans le SiC implique la décomposition d'au moins trois biplans de SiC [92]. Aucune étude ne semble montrer de différence notable entre des couches de graphène synthétisées sur les deux polytypes 4H et 6H. Le mécanisme de graphitisation n'est pas tout à fait identique selon que l'on expose une face SiC terminée par un plan Si ou terminée par un plan C [74][95][98].

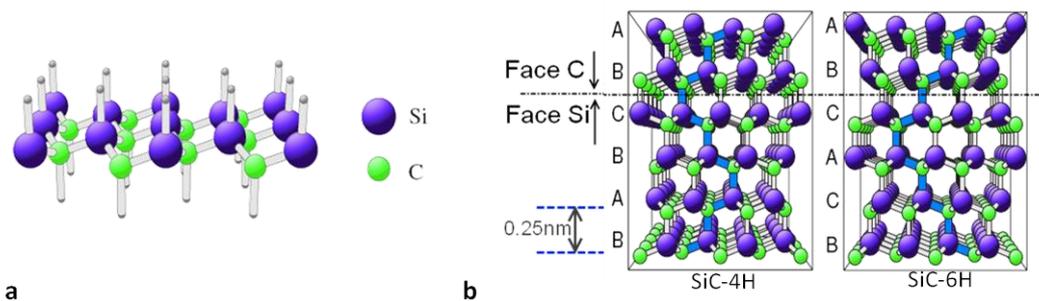


Figure I-23: Illustration des différentes structures cristallines du SiC. Le biplan possède une face carbone et une face silicium (a). Représentation des empilements des deux polytypes 4H et 6H du SiC (b).

I.6.4.1 Préparation de la surface

La préparation de la surface du carbure de silicium est un préalable à toute étape de croissance. Elle permet de régulariser les marches atomiques du SiC tout en désoxydant la surface. Un premier polissage mécanique vient éliminer les éventuelles rayures du substrat avant d'en réduire la rugosité par gravure sèche¹⁹ sous flux d'hydrogène à plus de 1500°C [99] ou encore sous un flux de silicium à environ 1100°C [100] (voir Figure I-24). Ces techniques permettent d'obtenir des hauteurs de marche d'environ 1nm (hauteur d'une cellule unité 4H), ce qui est favorable à la croissance de graphène.

¹⁷ Les chiffres 4 et 6 indiquent le nombre de biplans contenus dans la cellule unité. La lettre H rappelle ici le caractère hexagonal du réseau de Bravais. On retrouve également des polytypes SiC-3C (cubique) et SiC-R (rhomboédrique).

¹⁸ Le bâti utilisé par le LPN pour la croissance de nos plaques est un bâti à haute pression où la croissance se fait quasiment à pression atmosphérique). Tandis que l'IEMN développe sa croissance dans un bâti ultra vide (UHV).

¹⁹ Par opposition à la gravure humide en solution, la gravure sèche se fait par bombardement d'atomes ou d'ions.

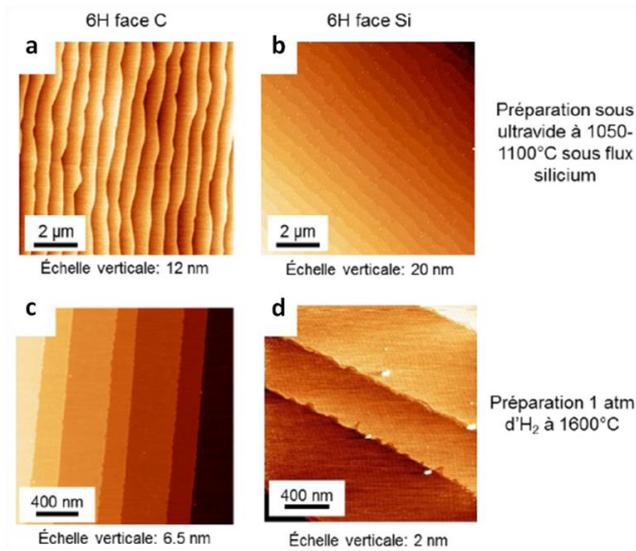


Figure I-24: Mesures AFM de la surface SiC après préparation sous UHV et flux Si (a et b) et après exposition à sous 1atm d'hydrogène (c et d). Les morphologies obtenues sont comparables [101].

I.6.4.2 Croissance sur face silicium

La graphitisation du graphène se fait donc par sublimation du silicium et réarrangement du carbone en surface (Figure I-25). Cette sublimation doit donc être parfaitement contrôlée afin de laisser le temps au carbone de s'organiser correctement en graphène. La croissance sur SiC terminée face Si rend cette maîtrise possible car sa cinétique est lente et se termine d'elle-même au bout de quelques couches [94]. On peut encore réduire le nombre de couches en limitant la décomposition par un excès de silicium gazeux afin de ralentir la sublimation [98]. L'introduction de gaz comme l'argon (Ar) permet d'augmenter la température dans le bâti de croissance et d'obtenir une meilleure qualité finale [102]. Plus récemment encore, l'ajout de diazote (N₂) favorise une croissance monocouche uniforme sur la totalité de l'échantillon en limitant l'apparition de multi-feuillets [103]. Cependant, malgré un bon contrôle des mécanisme de décomposition et du contrôle de nombre de couches, le premier plan de graphène synthétisé est fortement couplé au plan Si et entraîne une disparition de la dispersion linéaire au point K [96]. En règle générale, ce premier plan sert de couche tampon à un second plan de graphène moins couplé au substrat (Figure I-25.d et e) mais dont la mobilité des porteurs de charges atteint au mieux plusieurs milliers de $\text{cm}^2(\text{V.s})^{-1}$ [104][105][106][107].

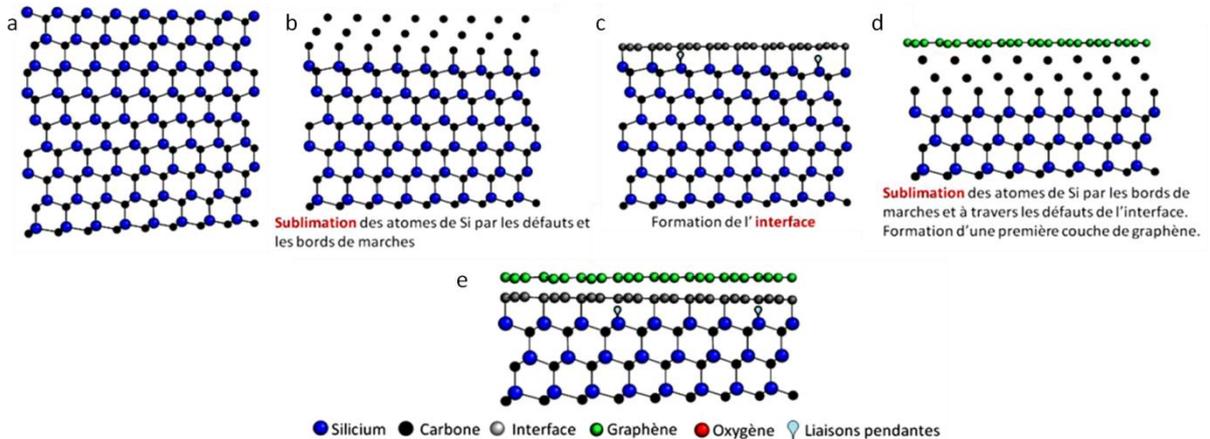


Figure I-25: Formation de la couche d'interface et évolution de la croissance du graphène par décomposition thermique du Si sur un substrat SiC face Si (d'après [108]).

I.6.4.2 Croissance sur face carbone

Les couches de graphène obtenues après graphitisation du SiC face C sont bien moins couplées avec leur substrat que ne le présente le graphène sur face Si [109]. Elles présentent donc des propriétés très proches du graphène suspendu avec des mobilités atteignant quelques dizaines de milliers de $\text{cm}^2(\text{V.s})^{-1}$ [110]. Cependant, la cinétique de cette croissance a longtemps été problématique, difficile à maîtriser et non auto-limitée. Une déstructuration trop importante des marches atomiques du SiC déboucherait très rapidement à un grand nombre de couches épitaxiées [94][101].

I.6.5 Graphène épitaxié par jet moléculaire

La méthode d'épitaxie par jet moléculaire est proche de la graphitisation à ceci près qu'au lieu d'éliminer le silicium, les atomes de carbone sont amenés depuis une source de carbone extérieure [101][109][112]. Cette différence impose au substrat sur lequel les atomes C se réorganisent d'avoir une symétrie cristalline hexagonale et un accord de maille proche de celui du graphène. Les premiers tests de croissance directe par MBE²⁰ ont été effectués sur des substrats Si et saphir [113] mais des résultats plus probants ont été obtenus sur SiC et h-BN [109][114]. Les mobilités présentes dans la littérature sont encore faibles comparées à celles de la graphitisation mais l'obtention d'un graphène découplé de son substrat laisse envisager des valeurs bien plus élevées avec la maturation de ces techniques²¹.

I.6.6 Applications des différentes méthodes de synthèse

Cette grande pluralité des méthodes de croissance n'aboutit donc pas aux mêmes qualités de graphène ni aux mêmes applications. Le Tableau I-3 présente les principales différences entre ces techniques et leurs applications potentielles.

²⁰ De l'anglais *Molecular Beam Epitaxy* pour épitaxie par jet moléculaire.

²¹ Des développements sont actuellement en cours au sein de l'IEMN et les lecteurs pourront se référer aux travaux de thèse d'Eléonore Moreau [101] pour de plus amples détails sur la graphitisation et la croissance MBE du graphène sur SiC, ou encore celle François Varchon [96] ou de Joanna R. Hass [115].

	+ Avantages - Inconvénients	Mobilité ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Applications
Exfoliation mécanique	+ Nécessite peu d'équipement, Low-cost, bonne qualité cristalline - Procédé laborieux, non reproductible, petites surfaces	$>2 \times 10^5$	Recherche, prototypes
Exfoliation en solution	+ Production de masse - Réduction des oxydes partielle, nécessite plusieurs couches pour un recouvrement	10^2	Electrodes transparentes, électronique souple, encres électroniques, peintures, matériaux composites, stockage d'énergie, bio-applications
CVD sur métal	+ Grande surface couverte Industrialisable - Nécessite un transfert	10^2-10^3	Electrodes transparentes, électronique souple, stockage d'énergie, capteurs, bio-applications, transistors HF.
Graphitisation sur SiC (face Si)	+ Haute qualité, mobilité, industrialisable - Taille et prix des substrats	10^3-10^4	Composants électroniques haute fréquence
MBE	+ Qualité du graphène, découplé du substrat (face C). - Nécessite des surfaces de même morphologie cristalline, croissance onéreuse	10^3-10^4	Composants électroniques haute fréquence

Tableau I-3: Propriétés et applications des graphènes obtenus par différentes méthodes [95].

I.7 CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de rappeler l'origine des remarquables propriétés de transport du graphène de souligner l'intérêt de la nano-structuration du graphène afin d'imposer un comportement semi-conducteur à ce matériau. Cette partie a aussi été l'occasion de rappeler la grande diversité des méthodes de croissance et d'applications. La bonne qualité des couches obtenues depuis quelques années par graphitisation, font du graphène épitaxié sur carbure de silicium un candidat plus que sérieux pour la production de composants haute fréquence [95][97][105]. Mes travaux de thèse, qui font suite aux travaux de Nan Meng [111], s'effectueront sur de substrats SiC face Si pour l'intégration de transistors hyperfréquences à base de graphène.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE I

- [1] Y. Baskin et L. Meyer, « Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures », *Phys. Rev.*, vol. 100, n° 2, p. 544-544, oct. 1955.
- [2] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, et S. Iijima, « Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, n° 8, p. 574-578, juin 2010.
- [3] M. I. Katsnelson, « Graphene: carbon in two dimensions », *Mater. Today*, vol. 10, n° 1, p. 20–27, 2007.
- [4] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56-58, nov. 1991.
- [5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, et R. E. Smalley, « C60: Buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, n° 6042, p. 162-163, nov. 1985.
- [6] S. Iijima et T. Ichihashi, « Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter », *Nature*, vol. 363, n° 6430, p. 603-605, juin 1993.
- [7] P. R. Wallace, « The Band Theory of Graphite », *Phys. Rev.*, vol. 71, n° 9, p. 622-634, mai 1947.
- [8] N. D. Mermin, « Crystalline order in two dimensions », *Phys. Rev.*, vol. 176, n° 1, p. 250, 1968.
- [9] A. Fasolino, J. H. Los, et M. I. Katsnelson, « Intrinsic ripples in graphene », *Nat. Mater.*, vol. 6, n° 11, p. 858-861, nov. 2007.
- [10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov, « Electric field effect in atomically thin carbon films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666–669, 2004.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, et A. A. Firsov, « Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene », *Nature*, vol. 438, n° 7065, p. 197-200, nov. 2005.
- [12] M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, et H. Kurz, « A Graphene Field-Effect Device », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 28, n° 4, p. 282-284, avr. 2007.
- [13] S. Novoselov, « The Nobel Prize in Physics 2010 honours two scientists, who have made the decisive contributions to this development. They are Andre K. Geim and Konstantin S. Novoselov, both at the University of Manchester, UK. They have succeeded in producing, isolating, identifying and characterizing graphene. », 2010.
- [14] E. P. Adams, « Review: E. Schrödinger, Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire », *Bull. New Ser. Am. Math. Soc.*, vol. 39, n° 11, p. 854-854, nov. 1933.
- [15] W. Pauli, *Exclusion principle and quantum mechanics*. Springer, 1994.
- [16] « Orbitale atomique », *Wikipédia*.
- [17] J. Schneider, « Propriétés Électroniques du Graphite », Université de Grenoble, 2010.

- [18] A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, et A. K. Geim, « The electronic properties of graphene », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, n° 1, p. 109-162, janv. 2009.
- [19] Henry Mathieu et H. Fanet, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques*, 6^e éd. Paris: Dunod, 2009.
- [20] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley and Sons, 1996.
- [21] Y. H. Wu, T. Yu, et Z. X. Shen, « Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 7, p. 071301, 2010.
- [22] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, et E. Rossi, « Electronic transport in two-dimensional graphene », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, n° 2, p. 407-470, mai 2011.
- [23] M. Gerl et J. P. Issi, *Physique des matériaux*. PPUR presses polytechniques, 1997.
- [24] D. P. DiVincenzo et E. J. Mele, « Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds », *Phys. Rev. B*, vol. 29, n° 4, p. 1685, 1984.
- [25] P. Avouris, « Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices », *Nano Lett.*, vol. 10, n° 11, p. 4285-4294, nov. 2010.
- [26] J.-N. Fuchs, M. O. Goerbig, et M. Potemski, « Des électrons sans masse dans une feuille de carbone », *Images Phys. CNRS*, p. 50–56, 2007.
- [27] P. Avouris, Z. Chen, et V. Perebeinos, « Carbon-based electronics », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, n° 10, p. 605–615, 2007.
- [28] A. K. Geim et K. S. Novoselov, « The rise of graphene », *Nat. Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 183-191, mars 2007.
- [29] J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, et M. Ishigami, « Charged-impurity scattering in graphene », *Nat. Phys.*, vol. 4, n° 5, p. 377-381, avr. 2008.
- [30] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, et H. L. Stormer, « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Commun.*, vol. 146, n° 9-10, p. 351-355, juin 2008.
- [31] D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, et others, « Experimental review of graphene », *ArXiv Prepr. ArXiv11106557*, 2011.
- [32] Yinxiao Yang et R. Murali, « Impact of Size Effect on Graphene Nanoribbon Transport », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, n° 3, p. 237-239, mars 2010.
- [33] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, et E. Rotenberg, « Controlling the electronic structure of bilayer graphene », *Science*, vol. 313, n° 5789, p. 951–954, 2006.
- [34] Y. H. Ho, J. Y. Wu, Y. H. Chiu, J. Wang, et M. F. Lin, « Electronic and optical properties of monolayer and bilayer graphene », *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, n° 1932, p. 5445-5458, déc. 2010.
- [35] A. S. Mayorov, D. C. Elias, M. Mucha-Kruczynski, R. V. Gorbachev, T. Tudorovskiy, A. Zhukov, S. V. Morozov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, et K. S. Novoselov, « Interaction-

- driven spectrum reconstruction in bilayer graphene », *Science*, vol. 333, n° 6044, p. 860–863, 2011.
- [36] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, et F. Wang, « Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene », *Nature*, vol. 459, n° 7248, p. 820-823, juin 2009.
- [37] Y. Guo, W. Guo, et C. Chen, « Tuning field-induced energy gap of bilayer graphene via interlayer spacing », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, n° 24, p. 243101, 2008.
- [38] F. Xia, D. B. Farmer, Y. Lin, et P. Avouris, « Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature », *Nano Lett.*, vol. 10, n° 2, p. 715-718, févr. 2010.
- [39] M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, J.-C. Charlier, et H. Terrones, « Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications », *Nano Today*, vol. 5, n° 4, p. 351-372, août 2010.
- [40] T. Taychatanapat, K. Watanabe, T. Taniguchi, et P. Jarillo-Herrero, « Quantum Hall effect and Landau-level crossing of Dirac fermions in trilayer graphene », *Nat. Phys.*, vol. 7, n° 8, p. 621-625, juin 2011.
- [41] M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, et P. Kim, « Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, n° 20, mai 2007.
- [42] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, « Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 24, p. 17954, 1996.
- [43] K. Wakabayashi, « Low-Energy Physical Properties of Edge States in Nano-Graphites », PhD thesis, University of Tsukuba, 2000.
- [44] K. Wakabayashi, K. Sasaki, T. Nakanishi, et T. Enoki, « Electronic states of graphene nanoribbons and analytical solutions », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 11, n° 5, p. 054504, oct. 2010.
- [45] Z. Johari, M. T. Ahmadi, D. C. Y. Chek, N. A. Amin, et R. Ismail, « Modelling of Graphene Nanoribbon Fermi Energy », *J. Nanomater.*, vol. 2010, août 2010.
- [46] Y. Sui, T. Low, M. Lundstrom, et J. Appenzeller, « Signatures of Disorder in the Minimum Conductivity of Graphene », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 3, p. 1319-1322, mars 2011.
- [47] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, et H. Dai, « Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 20, mai 2008.
- [48] J. Wintterlin et M.-L. Bocquet, « Graphene on metal surfaces », *Surf. Sci.*, vol. 603, n° 10-12, p. 1841-1852, juin 2009.
- [49] T. Kawasaki, T. Ichimura, H. Kishimoto, A. A. Akbar, T. Ogawa, et C. Oshima, « Double atomic layers of graphene/monolayer h-BN on Ni(111) studied by scanning tunneling

- microscopy and scanning tunneling spectroscopy », *Surf. Rev. Lett.*, vol. 09, n° 03n04, p. 1459-1464, juin 2002.
- [50] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. De Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. C. Neto, et A. Lanzara, « Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene », *Nat. Mater.*, vol. 6, n° 10, p. 770–775, 2007.
- [51] P. Rani et V. K. Jindal, « Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms », *RSC Adv.*, vol. 3, n° 3, p. 802, 2013.
- [52] Y.-C. Zhou, H.-L. Zhang, et W.-Q. Deng, « A 3N rule for the electronic properties of doped graphene », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 22, p. 225705, juin 2013.
- [53] M. Lusk et L. Carr, « Nanoengineering Defect Structures on Graphene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 17, avr. 2008.
- [54] H. Terrones, R. Lv, M. Terrones, et M. S. Dresselhaus, « The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 75, n° 6, p. 062501, juin 2012.
- [55] R. Lv et M. Terrones, « Towards new graphene materials: Doped graphene sheets and nanoribbons », *Mater. Lett.*, vol. 78, p. 209-218, juill. 2012.
- [56] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Slijivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T. G. Pedersen, P. Hofmann, et L. Hornekær, « Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption », *Nat. Mater.*, vol. 9, n° 4, p. 315-319, avr. 2010.
- [57] E. R. Margine, M.-L. Bocquet, et X. Blase, « Thermal Stability of Graphene and Nanotube Covalent Functionalization », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 10, p. 3315-3319, oct. 2008.
- [58] F. Yavari, C. Kritzinger, C. Gaire, L. Song, H. Gulapalli, T. Borca-Tasciuc, P. M. Ajayan, et N. Koratkar, « Tunable Bandgap in Graphene by the Controlled Adsorption of Water Molecules », *Small*, vol. 6, n° 22, p. 2535-2538, nov. 2010.
- [59] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, et K. Kim, « A roadmap for graphene », *Nature*, vol. 490, n° 7419, p. 192-200, oct. 2012.
- [60] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, et J. Hone, « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene », *Science*, vol. 321, n° 5887, p. 385-388, juill. 2008.
- [61] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et C. N. Lau, « Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 3, p. 902-907, mars 2008.
- [62] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, et A. K. Geim, « Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene », *Science*, vol. 320, n° 5881, p. 1308-1308, juin 2008.
- [63] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, et A. C. Ferrari, « Graphene photonics and optoelectronics », *Nat. Photonics*, vol. 4, n° 9, p. 611-622, août 2010.

- [64] H. Shen, « Biomedical Applications of Graphene », *Theranostics*, vol. 2, n° 3, p. 283-294, 2012.
- [65] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, et P. L. McEuen, « Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 8, p. 2458-2462, août 2008.
- [66] D. Tang, J. Tang, Q. Li, B. Liu, H. Yang, et G. Chen, « Target-induced biomolecular release for sensitive aptamer-based electrochemical detection of small molecules from magnetic graphene », *RSC Adv.*, vol. 1, n° 1, p. 40, 2011.
- [67] M. Cvetič et G. W. Gibbons, « Graphene and the Zermelo optical metric of the BTZ black hole », *Ann. Phys.*, vol. 327, n° 11, p. 2617–2626, 2012.
- [68] M. Smerlak, « Diffusion in curved spacetimes », *New J. Phys.*, vol. 14, n° 2, p. 023019, 2012.
- [69] H. Fernández-Morán, « Single-crystals of graphite and of mica as specimen supports for electronmicroscopy. », *J. Appl. Phys.*, vol. 31, n° 1840.
- [70] P. R. Wallace, « The Band Theory of Graphite », *Phys. Rev.*, vol. 71, n° 9, p. 622-634, mai 1947.
- [71] M. I. Katsnelson, « Graphene: carbon in two dimensions », *Mater. Today*, vol. 10, n° 1, p. 20–27, 2007.
- [72] A. K. Geim et K. S. Novoselov, « The rise of graphene », *Nat. Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 183-191, mars 2007.
- [73] C. Soldano, A. Mahmood, et E. Dujardin, « Production, properties and potential of graphene », *Carbon*, vol. 48, n° 8, p. 2127-2150, juill. 2010.
- [74] Y. H. Wu, T. Yu, et Z. X. Shen, « Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 7, p. 071301, 2010.
- [75] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, et A. K. Geim, « Two-dimensional atomic crystals », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, n° 30, p. 10451-10453, juill. 2005.
- [76] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, et K. S. Novoselov, « Graphene-Based Liquid Crystal Device », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 6, p. 1704-1708, juin 2008.
- [77] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, et J. N. Coleman, « High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 9, p. 563-568, sept. 2008.
- [78] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuwissen, D.

- W. McComb, P. D. Nellist, et V. Nicolosi, « Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials », *Science*, vol. 331, n° 6017, p. 568-571, avr. 2011.
- [79] A. A. Green et M. C. Hersam, « Emerging Methods for Producing Monodisperse Graphene Dispersions », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 2, p. 544-549, 2010.
- [80] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, et A. C. Ferrari, « Production and processing of graphene and 2d crystals », *Mater. Today*, vol. 15, n° 12, p. 564-589, déc. 2012.
- [81] J. Vaari, J. Lahtinen, et P. Hautojärvi, « The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001) », *Catal. Lett.*, vol. 44, n° 1-2, p. 43-49, mars 1997.
- [82] T. Fujita, W. Kobayashi, et C. Oshima, « Novel structures of carbon layers on a Pt(111) surface », *Surf. Interface Anal.*, vol. 37, n° 2, p. 120-123, 2005.
- [83] P. W. Sutter, J.-I. Flege, et E. A. Sutter, « Epitaxial graphene on ruthenium », *Nat. Mater.*, vol. 7, n° 5, p. 406-411, mai 2008.
- [84] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, et T. Michely, « Structural Coherency of Graphene on Ir(111) », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 2, p. 565-570, févr. 2008.
- [85] J. Wintterlin et M.-L. Bocquet, « Graphene on metal surfaces », *Surf. Sci.*, vol. 603, n° 10-12, p. 1841-1852, juin 2009.
- [86] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, et J. Kong, « Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 1, p. 30-35, janv. 2009.
- [87] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, et R. S. Ruoff, « Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils », *Science*, vol. 324, n° 5932, p. 1312-1314, juin 2009.
- [88] X. Li, W. Cai, L. Colombo, et R. S. Ruoff, « Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 12, p. 4268-4272, déc. 2009.
- [89] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, et B. H. Hong, « Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes », *Nature*, vol. 457, n° 7230, p. 706-710, janv. 2009.
- [90] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, et S.-S. Pei, « Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 11, p. 113103, 2008.
- [91] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, et S. Iijima, « Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, n° 8, p. 574-578, juin 2010.
- [92] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, et W. A. de Heer, « Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 52, p. 19912-19916, déc. 2004.

- [93] J. Kedzierski, P. L. Hsu, P. Healey, P. W. Wyatt, C. L. Keast, M. Sprinkle, C. Berger, et W. A. de Heer, « Epitaxial graphene transistors on SiC substrates », *Electron Devices IEEE Trans. On*, vol. 55, n° 8, p. 2078–2085, 2008.
- [94] W. A. De Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, et M. L. Sadowski, « Epitaxial graphene », *Solid State Commun.*, vol. 143, n° 1, p. 92–100, 2007.
- [95] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, et K. Kim, « A roadmap for graphene », *Nature*, vol. 490, n° 7419, p. 192-200, oct. 2012.
- [96] F. Varchon, « Propriétés électroniques et structurales du graphène sur carbure de silicium », Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008.
- [97] Y. Hu, M. Ruan, Z. Guo, R. Dong, J. Palmer, J. Hankinson, C. Berger, et W. A. de Heer, « Structured epitaxial graphene: growth and properties », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 15, p. 154010, avr. 2012.
- [98] R. M. Tromp et J. B. Hannon, « Thermodynamics and kinetics of graphene growth on SiC(0001) », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 10, p. 106104, mars 2009.
- [99] F. Owman, C. Hallin, P. Martensson, et E. Janzen, « Removal of polishing-induced damage from 6H-SiC(0001) substrates by hydrogen etching », *J. Cryst. Growth*, vol. 167, n° 1-2, p. 391-395.
- [100] F. J. Ferrer, E. Moreau, D. Vignaud, S. Godey, et X. Wallart, « Atomic scale flattening, step formation and graphitization blocking on 6H- and 4H-SiC{0 0 0 1} surfaces under Si flux », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 24, n° 12, p. 125014, déc. 2009.
- [101] E. Moreau, « Élaboration de graphène par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation. », Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2011.
- [102] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrli, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, et T. Seyller, « Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide », *Nat. Mater.*, vol. 8, n° 3, p. 203-207, févr. 2009.
- [103] A. Ouerghi, M. G. Silly, M. Marangolo, C. Mathieu, M. Eddrief, M. Picher, F. Sirotti, S. El Moussaoui, et R. Belkhou, « Large-Area and High-Quality Epitaxial Graphene on Off-Axis SiC Wafers », *ACS Nano*, vol. 6, n° 7, p. 6075-6082, juill. 2012.
- [104] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veullen, C. Berger, E. H. Conrad, et L. Magaud, « Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, n° 12, p. 126805, sept. 2007.
- [105] C. Dimitrakopoulos, Y.-M. Lin, A. Grill, D. B. Farmer, M. Freitag, Y. Sun, S.-J. Han, Z. Chen, K. A. Jenkins, Y. Zhu, Z. Liu, T. J. McArdle, J. A. Ott, R. Wisnieff, et P. Avouris, « Wafer-scale epitaxial graphene growth on the Si-face of hexagonal SiC (0001) for high frequency transistors », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 28, n° 5, p. 985, 2010.
- [106] H. Hibino, S. Tanabe, S. Mizuno, et H. Kageshima, « Growth and electronic transport properties of epitaxial graphene on SiC », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 15, p. 154008, avr. 2012.

- [107] G. R. Yazdi, R. Vasiliauskas, T. Iakimov, A. Zakharov, M. Syväjärvi, et R. Yakimova, « Growth of large area monolayer graphene on 3C-SiC and a comparison with other SiC polytypes », *Carbon*, vol. 57, p. 477-484, juin 2013.
- [108] M. Ridene, « Propriétés Structurales et Électroniques du Graphène Épitaxié sur Carbure de Silicium. », Paris-Sud / Tunis-Manar, 2013.
- [109] E. Moreau, S. Godey, F. J. Ferrer, D. Vignaud, X. Wallart, J. Avila, M. C. Asensio, F. Bournel, et J.-J. Gallet, « Graphene growth by molecular beam epitaxy on the carbon-face of SiC », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 24, p. 241907-241907-3, 2010.
- [110] M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D. K. Maude, A.-L. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, et M. Potemski, « Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, n° 26, p. 267601, déc. 2008.
- [111] N. Meng, « Fabrication et caractérisation de transistor à base de Graphène Nano Ruban en vue d'application haute fréquence », Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2011.
- [112] E. Moreau, F. J. Ferrer, D. Vignaud, S. Godey, et X. Wallart, « Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source », *Phys. Status Solidi A*, vol. 207, n° 2, p. 300-303, févr. 2010.
- [113] F. Maeda et H. Hibino, « Growth of few-layer graphene by gas-source molecular beam epitaxy using cracked ethanol », *Phys. Status Solidi B*, vol. 247, n° 4, p. 916-920, 2010.
- [114] J. M. Garcia, U. Wurstbauer, A. Levy, L. N. Pfeiffer, A. Pinczuk, A. S. Plaut, L. Wang, C. R. Dean, R. Buizza, A. M. Van Der Zande, J. Hone, K. Watanabe, et T. Taniguchi, « Graphene growth on h-BN by molecular beam epitaxy », *Solid State Commun.*, vol. 152, n° 12, p. 975-978, juin 2012.
- [115] J. R. Hass, *Structural characterization of epitaxial graphene on silicon carbide*. ProQuest, 2008.
- [116] M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, et P. Kim, « Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, n° 20, mai 2007.
- [117] Z. Chen, Y. M. Lin, M. J. Rooks, et P. Avouris, « Graphene nano-ribbon electronics », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 40, n° 2, p. 228-232, 2007.
- [118] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, et A. K. Geim, « Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots », *Science*, vol. 320, n° 5874, p. 356-358, avr. 2008.

CHAPITRE II

-

FABRICATION DE COMPOSANTS GRAPHENE

TABLE DES MATIERES - CHAPITRE II

TABLE DES MATIÈRES - CHAPITRE II	54
CHAPITRE II - FABRICATION DE COMPOSANTS GRAPHÈNE.....	55
II.1 PRINCIPE ET ETAT DE L'ART DES TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP A BASE DE GRAPHENE	56
II.1.1 Principe de fonctionnement d'un transistor graphène	56
II.1.2 Etat de l'art des GFETs hyperfréquences	58
II.2 DESCRIPTION ET CARACTERISATION DES SUBSTRATS GRAPHENE UTILISES	60
II.2.1 Caractérisation des couches de graphène	60
II.2.2 Résistances de contact	63
II.2.3 Mobilité et statistique des porteurs	65
II.3 PROCESSUS TECHNOLOGIQUE DE FABRICATION DES GFETs ET GNRFETs SUR SiC.....	67
II.3.1 Descriptif du masque et géométries utilisées.....	67
II.3.2 Etapes de lithographie	69
II.3.3 Préparation et nettoyage du graphène	71
II.3.4 Marques d'alignement.....	71
II.3.5 Zones d'accroche	71
II.3.6 Contacts métalliques	72
II.3.7 Réalisation des nano-rubans de graphène	73
II.3.8 Dépôt de l'oxyde de grille	79
II.3.9 Dépôt de la grille	81
II.3.10 Réalisation des accès coplanaires	84
II.4 CONCLUSION.....	84
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE II	87

CHAPITRE

II FABRICATION DE COMPOSANTS GRAPHENE

Depuis sa découverte en 2004 [1], puis la mise en évidence d'un effet de champ en 2007 [2], le graphène est très vite passé d'un matériau révolutionnaire de la physique des solides à un des matériaux les plus prometteurs en terme d'applications micro et nanoélectronique [3].

Dans un premier temps, nous verrons comment et par quels mécanismes le graphène peut être intégré dans les dispositifs à la base de la micro-électronique actuelle, les transistors à effet de champ (FET). De par les spécificités du graphène nous verrons pourquoi celui-ci se prête plus favorablement à des applications hautes fréquences. Cette étude permettra de pointer certains points clés (comme la mobilité, la densité de courant, la largeur de grille ou encore la qualité de l'oxyde de grille et des contacts ohmiques) susceptibles d'améliorer les performances de cette technologie émergente. Cette partie sera enfin l'occasion de présenter un état de l'art des performances hyperfréquences des technologies graphène et de les comparer avec celles de technologies micro-ondes (III-V et silicium notamment) plus matures.

Nous présentons ensuite les méthodes de croissance des différents échantillons de graphène sur lesquels nos composants ont été réalisés. Les différentes caractérisations opérées au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures et à l'IEMN (AFM, LEED, Raman et ARPES), et présentées dans ce chapitre, nous ont permis de différencier les générations de couches actives en termes de qualité. Les moyens mis à disposition dans les salles blanches de l'IEMN ont également permis de confirmer *in situ* les différentes propriétés électroniques (mobilités, résistances carrées, densité de porteurs) de ces différentes générations d'échantillons qui sont soit égales soit supérieures aux travaux qui m'ont précédé [4]. Cette étude a également permis d'extraire des résistances de contacts d'accès métalliques attendues pour ce type de technologies.

Dans une troisième partie nous décrivons les différentes étapes technologiques mis en œuvre à l'IEMN pour la fabrication de transistors à base de graphène et à base de nano-rubans de graphène. Chaque étape de fabrication est discutée et validée par des caractérisations (MEB, AFM...). Nous pouvons signaler entre autres l'amélioration de réseaux denses de nano-rubans afin de chercher à ouvrir un gap d'énergie tout en conservant un maximum de courant. La volonté de déposer un meilleur oxyde de grille par ALD thermique sur le graphène nous a également obligé de prévoir une couche d'accroche de 2nm d'aluminium par évaporation. Enfin, l'accent mis sur une nouvelle architecture de grille, a permis le développement d'un procédé de grille en « T » en vue d'optimiser les performances hyperfréquences des futures générations de transistors graphène.

II.1 PRINCIPE ET ETAT DE L'ART DES TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP A BASE DE GRAPHENE

II.1.1 Principe de fonctionnement d'un transistor graphène

II.1.1.1 Rappel du fonctionnement d'un transistor de type MOS

Les transistors à effet de champ à base de graphène (GFET) reposent en grande partie sur le fonctionnement des transistors de type MOS¹ (Figure II-1). L'idée de base est de contrôler, via une grille métallique isolée par un matériau diélectrique, le passage d'un courant (I_{DS}) dans un canal entre une source et un drain.

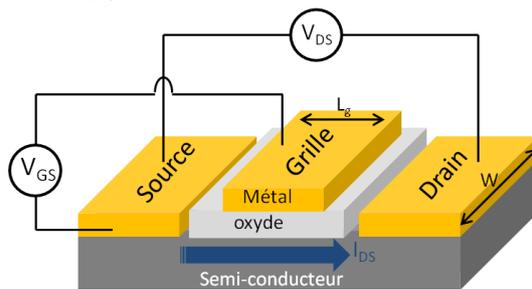


Figure II-1 : Illustration d'une structure MOS sur laquelle les tensions V_{DS} et V_{GS} sont appliqués afin d'établir un courant I_{DS} .

Dans le cas de FETs traditionnels, ce contrôle du courant du canal par une tension de grille débouche sur deux applications essentielles de la micro-électronique :

- En effet, le transistor peut agir comme un interrupteur avec un état « on » de fort courant $I_{DS} = I_{on}$ à $V_{GS} = \pm V_{DD}$ (où V_{DD} est la tension maximale appliquée au composant) et un état « off » de courant $I_{DS} = I_{off}$ le plus faible possible pour $V_{GS} = [0; V_{th}]$ (où V_{th} est la tension dite de seuil - Figure II-2.a). Cette commutation permet ensuite la réalisation de portes logiques, briques de base du calcul binaire.
- La deuxième application majeure des transistors est leur capacité à amplifier un signal de faible intensité superposé à la tension de grille V_{GS} qui se répercute en une variation identique en courant I_{DS} . L'amplification ou gain en courant dépendra des points de polarisation V_{GS} et V_{DS} .

II.1.1.2 Application analogique hyperfréquence - Régime petit signal des MOSFETs

Pour des fonctions d'amplification radiofréquences (RF) ou hyperfréquences (HF)², on travaille généralement autour d'un point de fonctionnement (V_{GS} et V_{DS} fixé) où l'amplification en puissance (gain en courant et gain en tension) est optimale. En régime petit signal, quand la sinusoïdale de tension superposée aux points de polarisation est de faible amplitude, le gain en courant peut être directement relié à la transconductance (pour *transfer conductance*) g_m relié à la pente $I_{DS}(V_{GS})$ (Figure II-2.a).

¹ Ou MOSFET de l'anglais *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors*.

² Les domaines de fréquence RF et HF vont approximativement de 3kHz à 300GHz et de 300GHz à 3TH. Ce dernier est aussi appelé domaine micro-onde car ses longueurs d'ondes vont du millimètre au dixième de millimètre.

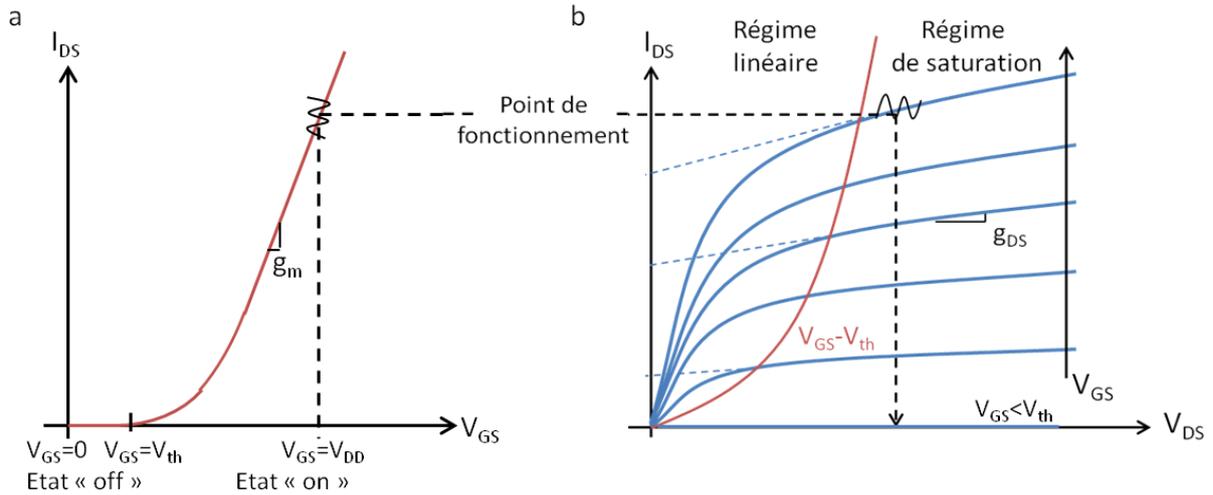


Figure II-2 : Illustration d'une caractéristique de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ à un V_{DS} donné (a) et d'une caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour plusieurs V_{GS} (b) d'un MOSFET classique.

Le rôle de V_{DS} n'est pas seulement d'établir un courant dans le canal, il participe également aux performances hyperfréquences des composants. Ce canal peut se comporter comme une résistance R_{DS} variable, contrôlée par la tension grille source V_{GS} . Cette résistance de sortie est directement reliée à la conductance de sortie g_{DS} donnée par la pente des courbes $I_{DS}(V_{DS})$ (Figure II-2.b).

A faible V_{DS} (quand $V_{DS} < V_{GS} - V_{th}$), le composant opère en régime dit linéaire, la variation du courant I_{DS} (Eq.II-3) est fortement dépendante du point de polarisation et le g_{ds} est relativement grand alors que la caractéristique de transfert donne une transconductance g_m assez faible. A plus fort V_{DS} ($V_{DS} \geq V_{GS} - V_{th}$), ces transistors présentent un gain intrinsèque ($G_{int} = g_m/g_{ds}$) plus élevé car le point de fonctionnement opère en régime de saturation où la variation de I_{DS} par rapport à V_{GS} est plus forte et où surtout, I_{DS} est quasi constante (ou saturée) en fonction de V_{DS} (Figure II-2) [5].

II.1.1.3 Principe de fonctionnement du GFET

Dans le cas d'un GFET, le canal n'est pas constitué d'un semi-conducteur classique mais est constitué de graphène au comportement semi-métallique. L'application d'un champ électrique perpendiculaire à ce plan permet de déplacer la position du niveau de Fermi dans le cône de Dirac et donc de moduler la densité n de porteur de charge [6]. Cette variation du nombre de porteurs couplée à une différence de potentiel entre la source et le drain V_{DS} agit sur les caractéristiques de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ et de sortie $I_{DS} = f(V_{DS}, V_{GS})$ en établissant un courant I_{DS} semblable au régime linéaire du MOSFET tel que :

$$I_{DS} = \mu C_{ox} \frac{W}{L_g} V_{GS} V_{DS} \quad \text{Eq.II-1}$$

Dans ce régime de fonctionnement les facteurs les plus importants pour obtenir d'importants courants I_{DS} sont une haute mobilité μ du matériau et une faible longueur de grille L_g . De ce fait l'intérêt du graphène est bien entendu sa très haute mobilité, qui permet

à ses porteurs de charge de suivre une variation de tension imposée par la grille à de très hautes fréquences.

La différence majeure entre le MOSFET et le GFET est que le graphène ne possède pas de bande interdite d'énergie. Dans le cas du graphène idéal, la modulation du courant I_{DS} ne peut donc se faire que par le contrôle du nombre de porteurs. Mais nous avons vu que le graphène présente un minimum de conductivité même quand le niveau de Fermi est placé à la jonction des deux cônes de Dirac au point K et K' (et que sa densité de porteur de charge est nulle).

II.1.1.4 Application analogique des GFETs - transistor hyperfréquence en régime petit signal

Du fait de son absence de gap, un FET à base de graphène rend très difficile l'établissement d'un régime de saturation -sur lequel le point de fonctionnement sera optimal (g_m/g_{ds} le plus grand possible). Il est donc nécessaire d'ouvrir un gap pour s'approcher le plus possible de ce régime saturé afin d'augmenter les performances hyperfréquences des composants. C'est pourquoi nous proposons dans ces travaux de thèse la réalisation de transistor GNR-FET, à base de nano-rubans de graphène afin de tendre vers un comportement semi-conducteur et d'y observer d'éventuelles améliorations des performances de nos composants par rapport aux GFET réalisés à partir de graphène plein semi-métallique.

II.1.2 Etat de l'art des GFETs hyperfréquences

En régime petit signal, dresser un état de l'art des composants hyperfréquences revient souvent à reporter la fréquence de transition (ou fréquence de coupure du gain en courant f_t) et la fréquence maximale d'oscillation (f_{max}) qui en constituent les deux principales figures de mérite [7]. Ces termes symbolisent respectivement les fréquences maximales pour lesquelles il est encore possible pour le composant de fournir un gain en courant et en puissance.

Le premier transistor de type GFET dans le domaine des radiofréquences a été démontré en 2008 par le laboratoire de recherche d'IBM. Ce premier résultat présentait des fréquences de coupure f_t de 25GHz pour du graphène reporté sur SiO₂ avec une largeur de grille de 150nm [8]. Depuis, de nombreuses équipes de recherche tendent à repousser toujours plus loin les performances HF des GFET. Aujourd'hui, les meilleurs résultats intrinsèques montrent des f_t de 427GHz [9] et des f_{max} de 70GHz [10] dont les différentes caractéristiques sont croisées avec d'autres filières technologiques dans le Tableau II-1 et la Figure II-3.

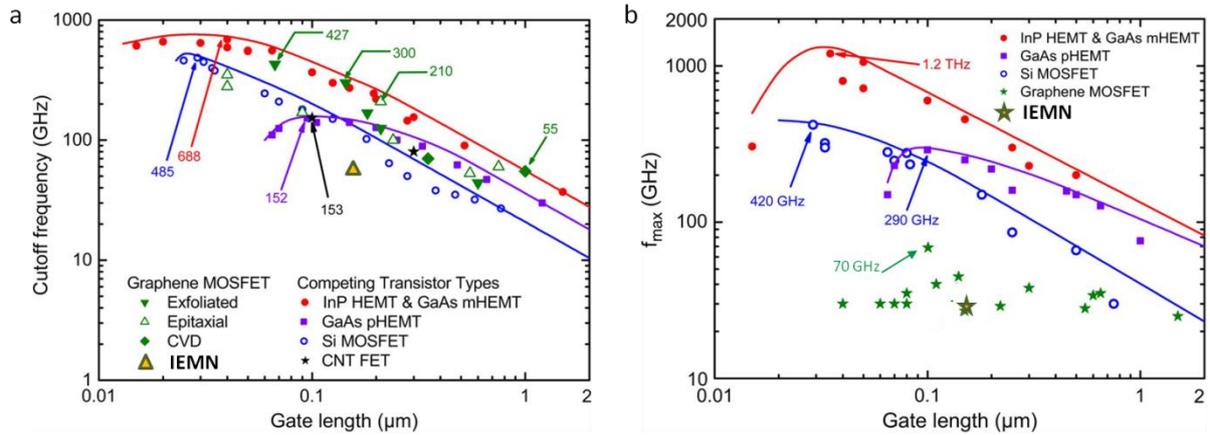


Figure II-3 : Etat de l'art en terme de fréquences de coupure du gain en courant f_t (a) et fréquence maximale d'oscillation f_{max} (b) en fonction de la longueur de grille L_g pour différentes technologies telles qu'elles étaient reportées en juillet 2013 (d'après [11]).

	Transistor	f_t (GHz)	f_{max} (GHz)	g_m (mS/ μ m)	L_g (nm)	μ (cm ² /V ⁻¹ s ⁻¹)	Réf
GRAPHENE	CVD	427	-	1,33	67	2000	Cheng [9]
	Exfolié	300	-	1,27	nanofil	3300	Liao [12]
	Epitaxié	350	42	-	-	3000	Wu [13]
	CVD	300	44	-	-	3000	
	Epitaxié	110	70	0.25	100	8700	Guo [10]
	Epitaxié GNRFET (IEMN)	60	30	0,9	150	460	Meng [4]
SI	Silicium	485	-	1.3	29	1400	Kim [7]
	ITRS 2014	480	540	-	18	-	
III-V	InP	385	>1100	1,2	<50	15000	Kim [7]
	InAs	628	331	1,62	30	13200	

Tableau II-1 : Etat de l'art des performances hyperfréquences des GFET comparées aux composants silicium et III-V.

Les composants III-V remplissent pour l'instant parfaitement les conditions imposées par l'ITRS mais comme toutes technologies, aussi matures qu'elles soient, elles atteindront tôt ou tard leurs limites de fonctionnement. Les propriétés de transport et notamment la très forte mobilité du graphène promettent de repousser un peu plus les limites de fonctionnement fréquentielles. Mais de manière générale, si les f_t commencent à montrer un fort potentiel des GFETs pour des applications hautes fréquences, ceux ci souffrent toujours de faibles fréquences maximales d'oscillation pour y parvenir. Néanmoins certaines feuilles de route [3] prévoient à partir de 2021, l'arrivée progressive de composants graphène, ce qui peut sembler donc tout aussi optimiste que réaliste.

II.2 DESCRIPTION ET CARACTERISATION DES SUBSTRATS GRAPHENE UTILISES

II.2.1 Graphitisation sur SiC

Les échantillons de graphène sur lesquels nous avons réalisé nos composants hyperfréquences sont le fruit d'une collaboration directe avec le LPN, partenaire du projet ANR Migraquel. Les différentes couches de graphène ont été synthétisées à partir de substrat SiC-6H face silicium via deux approches de graphitisation. Des premiers échantillons (G129 et G171) ont été réalisés à 1150°C dans un bâti sous vide et sous un flux de silicium afin de ralentir la décomposition des atomes Si du SiC. Le développement des méthodes de croissance, effectué en parallèle de ces travaux de thèse, ont permis de fournir une nouvelle génération d'échantillon (GF5 et GF26) provenant d'une graphitisation opérée à pression quasi atmosphérique d'argon sous une température plus élevée d'environ 1500°C. Cette méthode de croissance permet d'obtenir plus facilement des échantillons de meilleures mobilités et une croissance monocouche plus homogène. La couche d'interface entre le SiC et le graphène a ensuite été découplée du substrat par intercalation d'hydrogène à haute température [14].

II.2.2 Caractérisation des couches de graphène

II.2.2.1 Diffraction LEED

Lors de la préparation des échantillons, il est possible de contrôler en direct la formation du graphène. Des clichés LEED³ pris *in-situ* permettent de suivre les grandes étapes de la graphitisation. Cette technique de diffraction permet d'étudier la cristallographie des surfaces. Un faisceau monochromatique et collimaté d'électrons de faible énergie (45eV dans notre cas) arrive avec une certaine incidence sur l'échantillon. Le faisceau est alors diffracté par les couches superficielles du cristal quand la sphère de rayon $k = 2\pi/\lambda$ (où λ est la longueur d'onde du faisceau d'électrons⁴) intercepte un nœud du réseau réciproque. Ces électrons réfléchis vont alors percuter et exciter un écran fluorescent qui retranscrira les différents paramètres cristallins.

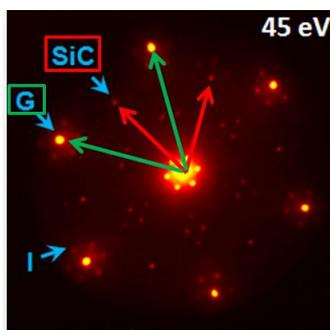


Figure II-4 : Cliché LEED réalisé *in-situ* lors de la graphitisation de l'échantillon GF26 (image LPN).

³ LEED de l'anglais *Low-Energy Electron Diffraction* pour diffraction élastique d'électron.

⁴ Cette longueur d'onde des électrons est donnée par la relation de De Broglie qui attribue à toute particule une longueur d'onde telle que $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ où p est la quantité de mouvement, m la masse de l'électron et E , son énergie.

Ces clichés de diffraction, comme celui observé ici lors de la croissance de l'échantillon GF26 au LPN (Figure II-4), renvoient alors directement au réseau réciproque de l'échantillon qui permet de déterminer la structure cristalline, son paramètre de maille et par suivi temporel, la vitesse de graphitisation. Le cliché est constitué ici de deux réseaux hexagonaux du graphène et du SiC décalé de 30° (Figure II-4). Les pics satellites proviennent eux de la couche d'interface

II.2.2.2 Microscopie AFM

Visible sous microscope à force atomique, les images AFM réalisées à l'IEMN montrent que la graphitisation sous pression atmosphérique conduit à de grandes largeurs de marches recouverte de graphène homogène (<2 couches) (Figure II-5). Les taches plus claires indiquent la présence relativement faible de tricouches de graphène.

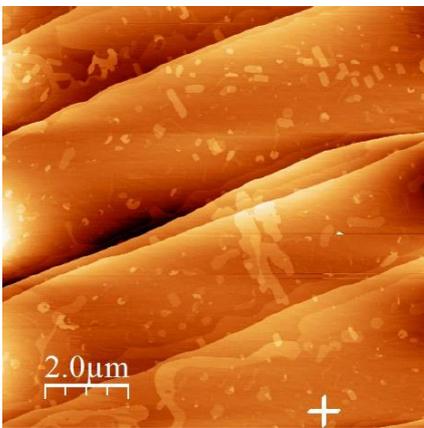


Figure II-5 : Image AFM des bords de marche du SiC après graphitisation à 1500°C sous pression atmosphérique (échantillon GF26).

II.2.2.3 Spectroscopie Raman

Les couches ont également ont été soumises à diverses caractérisations afin de s'assurer de la qualité du graphène synthétisé. La première de ces observations est d'observer la signature Raman. Cette technique non destructive se base sur la diffusion non-élastique d'une lumière monochromatique par les couches externes du matériau. C'est le décalage en fréquence de la lumière émise lors de cette collision -appelé « effet Raman »- qui permet de fournir les informations sur le nombre de couches, leur qualité, mais aussi la dispersion des phonons [15][16]. Le spectre Raman du graphène se compose de 3 pics [15]:

- Le pic G se situant autour de 1580 cm^{-1} (parfois noté E_{2g}), est issu de l'effet Raman au premier ordre et est une caractéristique directe des vibrations dans le plan des liaisons sp^2 du graphène.
- La bande G' (ou 2D) localisée à environ 2680 cm^{-1} est associée à un processus de diffusion du second ordre (double résonance).
- Le pic D situé à environ 1350 cm^{-1} (soit la moitié du pic 2D) est la caractéristique de vibrations hors du plan sp^2 générées par la présence de défauts à l'intérieur de la couche.

Ainsi l'analyse des pics du spectre Raman d'échantillons obtenus dans les conditions de croissance de GF26 révèle que le graphène est initialement monocouche car le rapport

d'intensité des pics G/2D est inférieur à 1 et que la largeur à mi-hauteur (FWHM⁵) du pic 2D est faible (environ égale à 24 cm⁻¹ - Figure II-6.a) [16]. De plus on observe une couche de bonne qualité, l'intensité du pic D relative aux défauts structuraux étant minimisée, voire inexistante. L'échantillon G129 présente un rapport G/2D supérieur à 1 (Figure II-6.b): nous avons donc ici majoritairement un multicouche de graphène (≤5 couches). On note également la présence d'un léger pic D qui indique la présence de défauts.

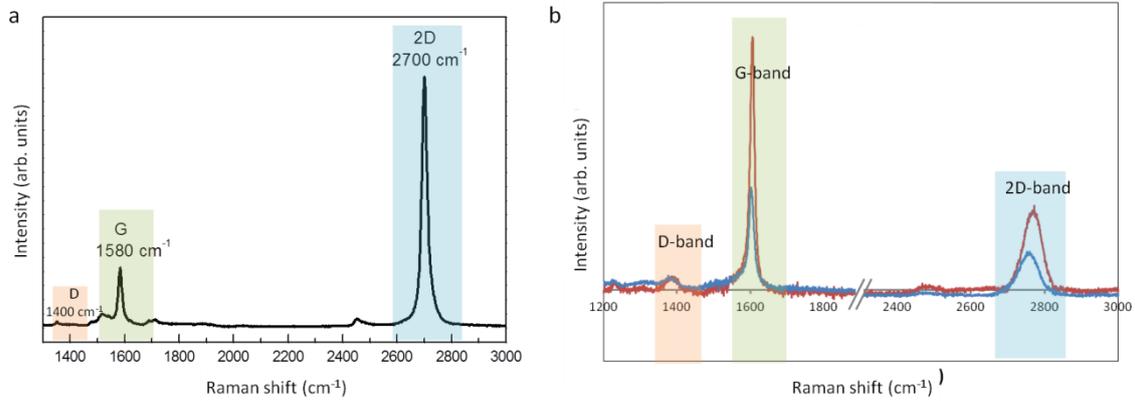


Figure II-6 : Spectre Raman réalisé au LPN d'un échantillon graphène monocouche sur SiC graphitisé sous pression atmosphérique à 1500°C (a) et spectre Raman de la couche G129 mesuré en deux différents points à l'IEMN (b).

II.2.2.4 Spectroscopie ARPES

La méthode de spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) permet de mettre directement en évidence la structure électronique du graphène. Quand l'échantillon est éclairé par des photons d'énergie (ici 40eV), l'énergie des électrons photoémis permet de reconstituer le diagramme de bande du matériau [17]. Dans notre cas, les images ARPES réalisées par le LPN sur l'échantillon de graphène G129 (Figure II-7), permettent d'imager la relation linéaire autour du point K mais également d'y observer un décalage du niveau de Fermi (E_F) par rapport au point de Dirac (E_D) dû à l'interaction avec le substrat SiC [18][19].

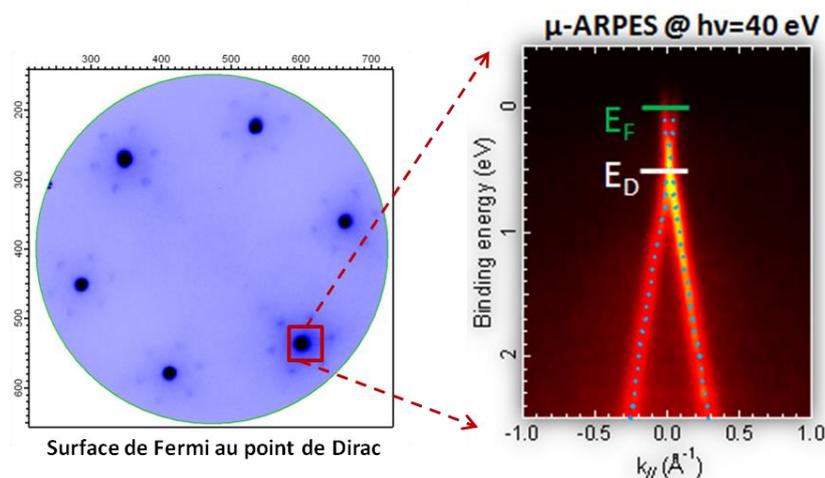


Figure II-7 : Structure de bande du graphène épitaxié sur SiC (échantillon G129) au voisinage du point K obtenue par μ-ARPES (images LPN).

⁵ FWHM de l'anglais *Full Width at Half Maximum* pour largeur à mi-hauteur au maximum du pic.

II.2.3 Résistances de contact

Les contacts ohmiques permettent d’injecter les charges dans le canal de graphène. Une forte résistance à l’interface des deux matériaux, appelée résistance de contact R_c dégrade le courant I_{DS} et donc les performances statiques et hyperfréquences des composants. En réalité la résistance de contact est la combinaison d’une résistance de transfert de charges dans le graphène plus une résistance générée par la différence de dopage entre le graphène du canal et le graphène sous le contact ohmique. En effet l’électrode métallique et le substrat modifient le travail de sortie du graphène en le dopant différemment du graphène qui est uniquement en interaction avec le substrat [18]. Un des défis pour les technologues afin d’obtenir de faibles résistances de contacts est de connaître le travail de sortie du graphène pour y apposer un métal au travail de sortie proche afin d’avoir la plus faible hauteur de barrière⁶.

Nous avons calculé cette résistance à partir d’échelles de résistance, appelées aussi motifs TLM⁷, constitué de plots métalliques en nickel/or (Figure II-8). Ce choix est principalement motivé par la compatibilité du Ni avec certaines étapes de gravure chimique du procédé technologique (et détaillé par la suite). Les résistances totales sont alors mesurées entre deux plots et tracées en fonction des différentes distances d qui les séparent (Figure II-9) et permettent ainsi d’établir la relation suivante [20]:

$$R_{Totale} = \frac{\rho_s}{W}d + 2R_c \quad \text{Eq.II-2}$$

Où W est la largeur du ruban de graphène de la TLM, et d la distance entre deux contacts métalliques. ρ_s , appelé aussi R_{\square} (en Ω/\square), est la résistivité surfacique du graphène donnée par la pente de la courbe de mesure des résistances totales en fonction de d (Figure II-9). Quant à R_c , elle est donnée par la demi-intersection avec l’axe des ordonnées. Les résistances des pointes du banc de mesure *Keithley* utilisé ici ainsi que celles des métaux utilisées pour les contacts, sont directement soustraites de la mesure via une technique de mesure 4 pointes.

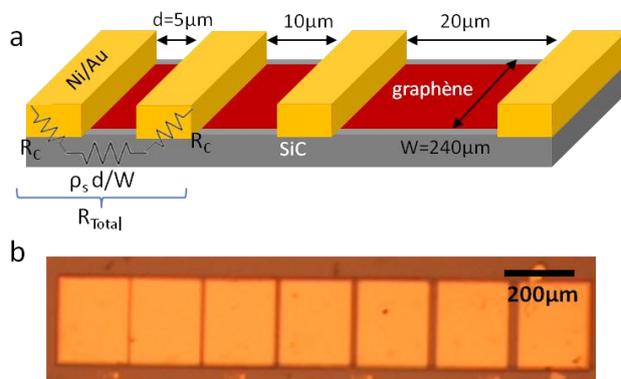


Figure II-8 : Illustration d’une structure TLM avec des contacts Ni(20nm) / Au(30nm) déposé sur du graphène épitaxié (a). Image optique des structures TLM réalisées sur l’échantillon GF26 à l’IEMN (b).

⁶ Celui-ci fait toujours débat mais semble se situer autour de 4-5eV, proche donc des travaux de sortie du Ni (~5eV), du Ti (4,3eV), du Pd (5,2-5,6eV) [1][2].

⁷ De l’anglais *Transmission Line Model*.

De la résistance de contact R_C et de la résistivité du graphène ρ_s , peut être calculée la résistivité de contact ρ_c par l'approximation⁸ suivante [21] :

$$R_C \cdot W = \sqrt{\rho_s \rho_c} = \frac{\rho_c}{L_T} \quad \text{Eq.II.3}$$

La longueur de transfert L_T , associée à la largeur W , définit ici la section efficace de contact nécessaire pour ne pas limiter davantage le passage du courant.

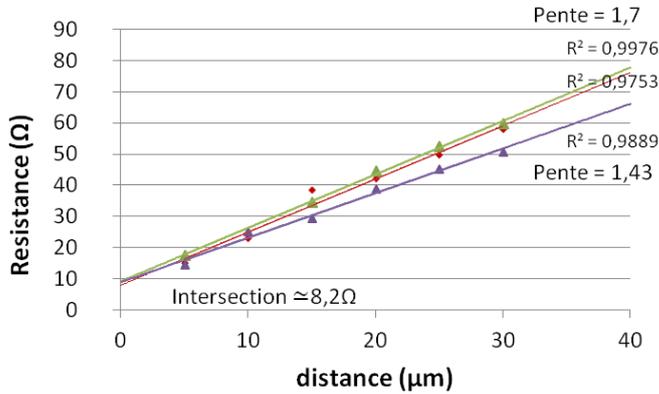


Figure II-9: Mesures obtenues sur 3 échelles de résistance réparties sur l'ensemble de l'échantillon GF26.

Ces travaux n'ont pu être réalisés sur le premier échantillon G129. Ces différents travaux font néanmoins état d'une très bonne valeur de résistance carrée du graphène (environ $400 \Omega/\square$) sur l'ensemble des structures TLM caractérisées de la seconde génération d'échantillon (GF26). Ces résultats restent à nuancer au regard de résistivités de contact ρ_c comprises entre 10^{-6} et $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$, valeurs encore bien trop élevées comparées à ce que l'on peut trouver sur silicium [21][22] mais qui s'expliquent par l'état de surface des deux matériaux et qu'aucun recuit ne permet de faire diffuser le métal dans le graphène. Ces différents paramètres technologiques sont comparés dans le Tableau II-2 avec les valeurs d'autres contacts métalliques sur graphène trouvées dans la littérature

	Contact (nm)	$R_C \cdot W$ ($\Omega \cdot \mu\text{m}$)	ρ_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	ρ_s (Ω/\square)	L_T (μm)	Réf
GRAPHENE	CVD	Ti/Au (5/50)	7500	$2 \cdot 10^{-4}$	~ 3000	2,58 Huang [21]
	CVD	Ni/Au (30/20)	2100	$1,4 \cdot 10^{-5}$	~ 3000	0,68 Huang [21]
	CVD	Ti/Pd/Au (0,5/20/40)	1400	$2 \cdot 10^{-6}$	~ 3000	0,26 Huang [21]
	Epitaxié	Ti/Pt/Au -	<100	$1,2 \cdot 10^{-8}$	250	0,07 Moon [22]
	Epitaxié (IEMN)	Ni/Au (50/300)	560	$6 \cdot 10^{-6}$	1361	0,42 Meng [4]
	Epitaxié (IEMN-LPN) GF5	Ni/Au (20/30nm)	930	$3,7 \cdot 10^{-6}$	2383	0,39 Mele
	(IEMN-LPN) GF26	Ni/Au (20/30nm)	990	$2,5 \cdot 10^{-5}$	377	2,6 Mele

Tableau II-2 : Extraction des différents paramètres des échelles de résistance réalisés sur les échantillons GF5 et GF26 comparés aux valeurs d'autres technologies sur graphène trouvées dans la littérature.

⁸ Cette approximation est valable si la longueur de contact L_{CON} est bien supérieure à la longueur de transfert L_T . Cette hypothèse est toujours vérifiée dans nos mesures, L_{CON} étant ici égale à $200 \mu\text{m}$.

II.2.4 Mobilité et statistique des porteurs

II.2.4.1 Principe de l'effet Hall

La mobilité d'un matériau relie la vitesse moyenne \vec{v} de ses porteurs de charge soumis à un champ électrique E tel que $\mu = vE$. L'application d'un champ magnétique d'induction \vec{B} perpendiculaire au matériau agit sur ces charges en mouvement en les soumettant à une force de Lorentz $\vec{F}_m = q.(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$ qui contraint à séparer, dans le sens du passage du courant, les charges négatives et positives de part et d'autre du matériau (Figure II-10)[20]. Cette nouvelle distribution de charge entraîne alors l'établissement d'une tension transverse V_H , dite tension de Hall dont l'expression s'écrit sous la forme :

$$|V_H| = \frac{IB}{qn_s} \quad \text{Eq.II.4}$$

Où n_s est la densité surfacique de porteur de charges et q la charge élémentaire.

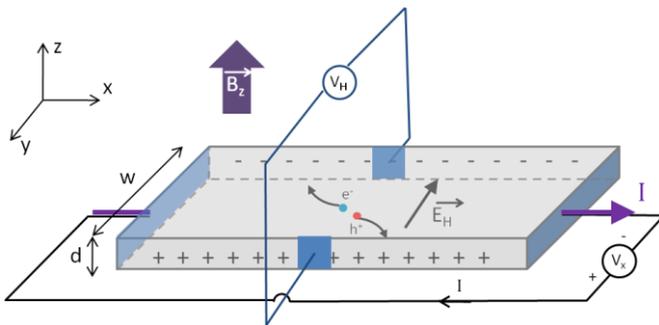


Figure II-10 : Illustration de l'effet Hall. Un champ magnétique B_z appliqué perpendiculairement au passage d'un courant I_x crée une tension V_H selon y .

II.2.4.2 Mobilité du graphène et densité de charge

La technique de Van der Pauw permet d'accéder à la résistivité R_{\square} d'un matériau à partir d'une combinaison de mesures de résistivité (Figure II-11.a et b) et de la résolution de l'équation II.5 [23]:

$$e^{-\pi R_A/R_{\square}} + e^{-\pi R_B/R_{\square}} = 1 \quad \text{avec } R_A = \frac{V_{14}}{I_{23}} \text{ et } R_B = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad \text{Eq.II-5}$$

La détermination de R_{\square} couplée à une mesure d'effet Hall effectuée sur quatre contacts aux bords de l'échantillon (Figure II-11.c) permettent d'extraire la mobilité de Hall μ_H et la densité surfacique de porteur n_s du matériau à partir de la relation [24]:

$$\mu_H = \frac{|V_H|}{R_{\square}IB} = \frac{1}{qn_s R_{\square}} \quad \text{Eq.II-6}$$

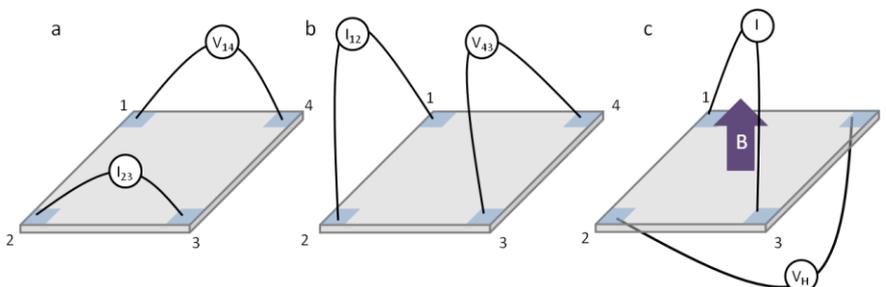


Figure II-11 : Illustration de la technique Van der Pauw. Combinaison de mesure de résistivité (a et b) et d'effet Hall (c) permettant d'extraire la mobilité et la densité de charge surfacique d'un échantillon de film mince.

Ces mesures ont été réalisées sur le banc de mesure HL 5500 PC à température ambiante à partir de motifs de graphène en croix de Hall de 30x10 μm , en carré de 30 μm de côté ou en trèfle de Hall dont la zone centrale mesure 5x5 μm (Figure II-12). Le Tableau II-3 suivant résume les différentes mobilités et les densités de charge de différents échantillons:

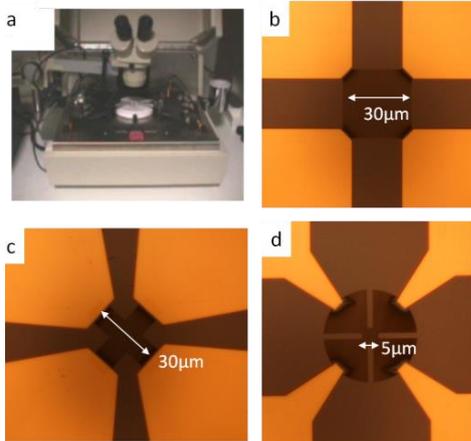


Figure II-12 : Banc de mesure sous pointes HL 5500 PC (a). Image optique de motifs Van der Pauw en HSQ de forme carré (b), croix de Hall (c) ou trèfle de Hall (d).

Echantillon	Résistivité R_{\square} ou ρ_s (Ω/\square)	Densité de charge n_s (cm^{-2})	Mobilité μ_H ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
G129 carré	5600	$-2,9 \cdot 10^{12}$	~ 600
GF26	carré	$+9,1 \cdot 10^{12}$	1600
	croix	$+8,3 \cdot 10^{12}$	2350
	trèfle	$+8,3 \cdot 10^{12}$	2300

Tableau II-3 : Récapitulatif des mesures d'effet Hall des échantillons.

L'échantillon G129 dont l'épaisseur de graphène a été estimée par spectroscopie Raman à quelques monocouches (≤ 5) présente une résistivité bien élevée et une plus faible mobilité de porteur par rapport à l'échantillon GF26. Sur ce dernier échantillon, les mesures de résistivités carrées effectuées par TLM sont en accord avec celles réalisées sur les motifs Van der Pauw (environ 350 Ω/\square). Ces mesures révèlent une mobilité d'effet Hall des porteurs jusqu'à 2350 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une densité de porteurs de presque 10^{13}cm^{-2} . Cette relativement forte mobilité et la présence d'un dopage p est une conséquence directe de la transformation de la couche d'interface en une seconde couche graphène complètement découplée du substrat grâce à l'intercalation d'hydrogène à haute température [14].

II.3 PROCESSUS TECHNOLOGIQUE DE FABRICATION DES GFET'S ET GNRFET'S SUR SiC

L'objectif de cette partie est de décrire les différentes étapes du procédé technologique qui ont permis de réaliser pendant ces travaux de thèse des transistors à base de graphène (GFET) et de nano-rubans de graphène (GNRFET). Nous verrons, à partir des travaux de Nan Meng réalisés à l'IEMN [4], quelles ont été les solutions technologiques apportées afin d'optimiser les performances de ces composants.

II.3.1 Descriptif du masque et géométries utilisées

La réalisation de transistor par lithographie électronique nécessite la conception de masque au format *.gds* « *Graphic Data System* ». Toutes les étapes de lithographie sont organisées sous forme de couches dessinées sous le logiciel *Layout Editor*. Chaque masque en plus de comporter des transistors de différentes géométries, dispose également de motifs de test et d'éléments de mesure (échelle de résistances, motif de Van der Pauw) permettant de remonter aux différentes propriétés électroniques du graphène.

II.3.1.1 Le GFET

Les structures des FET hyperfréquences à base de graphène présentées dans cette thèse sont conçues pour être adaptées à une caractérisation sous pointes d'un analyseur de réseau vectoriel (VNA⁹). Leur structure est de type bi-grille avec accès coplanaires dont les plans de masse sont confondus aux sources du transistor (Figure II-13). Les dimensions sont telles qu'elles respectent une impédance caractéristique de 50Ω adaptée à l'impédance d'entrée de l'analyseur de réseau.

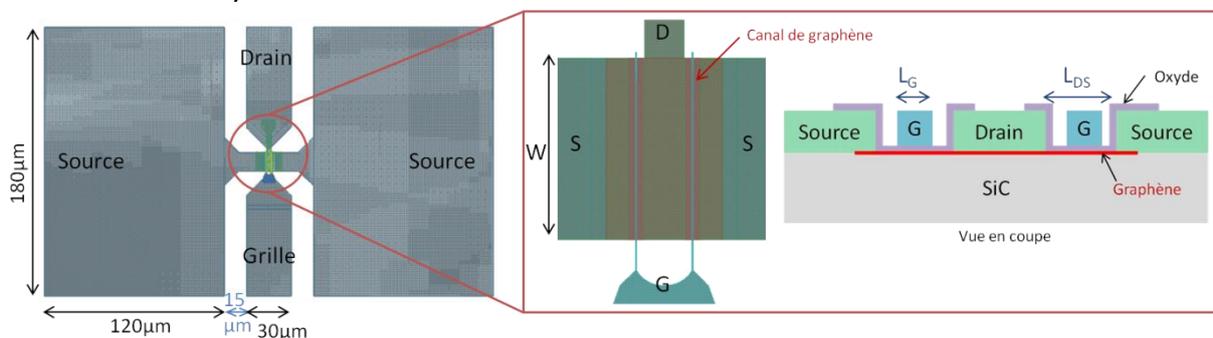


Figure II-13 : Masque utilisé pour la réalisation de transistor à base de graphène. Dans l'encadré: zoom et vue de coupe au niveau de la zone active de graphène.

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le transistor, différentes architectures avec différentes dimensions caractéristiques (Figure II-13) ont été imaginées lors de la conception des masques. Ainsi différents développements W de 6, 12 et $24\mu\text{m}$ ont été pensés pour étudier l'impact du rapport courant/effet capacitifs sur les performances fréquentielles des transistors. Deux longueurs de canal $L_{DS}=0,6$ et $1,1\mu\text{m}$ séparant drain et sources ont été choisies. Quant à la longueur de grille L_g (qui influe directement sur la transconductance g_m), elle varie, selon les masques, de 75 à 150nm.

⁹ VNA de l'anglais *Vector Network Analyzer* [25].

II.3.1.2 Le GNRFET

L'objectif de ces transistors à base de nano-rubans de graphène est, en cherchant à imposer un comportement semi-conducteur au graphène, d'observer une amélioration des performances des composants par rapport aux GFETs. L'architecture des transistors GNRFETs représentée dans la Figure II-14 est identique à celle des GFET à ceci près que le canal de graphène est nanostructuré en une multitude de rubans de largeur W_{ruban} (de 20 à 50nm) séparés par des espacements notés d_{ruban} (de 20 à 50nm). Rapportée au développement W total du transistor, la largeur effective de graphène est telle que $W_{\text{GNR}} = \sum W_{\text{ruban}}$. Ces rubans s'étendent au centre du canal sur une longueur L_r de 300nm inférieur à L_{DS} (c'est à dire $L_r = 0,3\mu\text{m}$ et $0,8\mu\text{m}$).

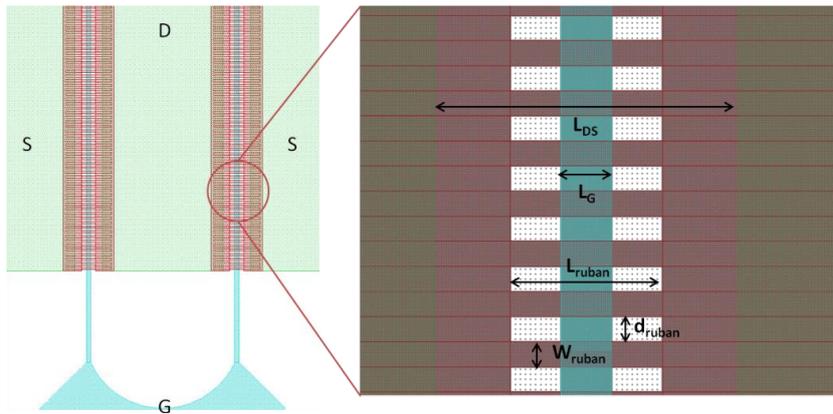


Figure II-14 : Géométrie et dimensions caractéristiques des GNRFETs.

II.3.1.3 Le GNMFET

Des transistors GNMFETs dits à « nano-maillage de graphène »¹⁰ ont aussi été développés. Nous verrons l'intérêt de telles structures par rapport aux rubans lors du procédé technologique. Tout comme les rubans, l'idée est de confiner latéralement le graphène pour modifier sa structure de bande électronique. Les dimensions du nano-maillage de graphène (voir Figure II-15) sont caractérisées par le diamètre $\Phi_{\text{GNM}} = 100\text{nm}$ des trous qui séparent les lignes de graphène dont la largeur minimale est donnée par α_{GNM} allant de 10 à 50nm.

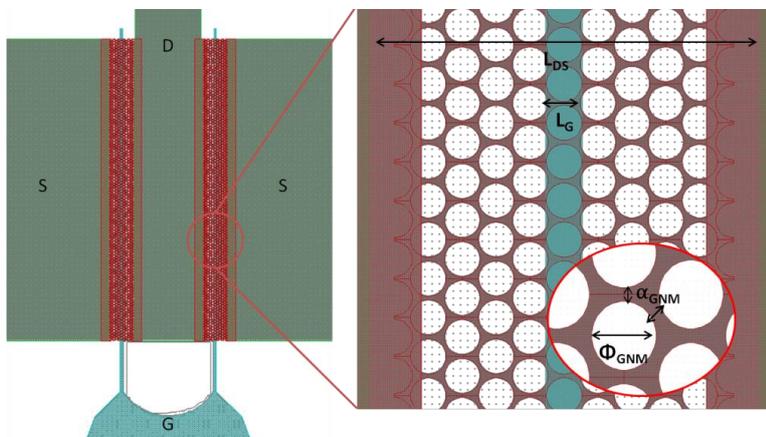


Figure II-15 : Structure d'un transistor à nano-maille de graphène (GNMFET).

¹⁰ Ces développements sont le fruit d'une collaboration avec le laboratoire IEF partenaire du projet Migraquel qui a simulé le comportement de transistors à nano-maillage de graphène [26][27].

II.3.2 Etapes de lithographie

La fabrication des structures FETs présentées précédemment suit une succession de procédés technologiques définie dans une recette¹¹. Les grandes étapes, communes aux différents FETs réalisés à base de graphène et détaillées par la suite sont :

- Réalisation de marques d’alignement
- Réalisation de zones d’accrochage
- Réalisation de contacts métalliques
- Définition de la zone active de graphène (GNR et GNM)
- Dépôt de l’oxyde de grille
- Réalisation de la grille
- Reprise de contact et réalisation des accès coplanaires

II.3.2.1 Procédé de fabrication

La plupart de ces étapes consistent à métalliser ou graver les différentes zones définies par les niveaux du masque et nécessitent à chaque fois de réaliser un niveau de masquage (voir Figure II-16). Cette opération, nommée lithographie, consiste en une série de résinage/écriture/révélation. Dans la plupart des cas (sauf lorsque cela sera précisé par la suite), le résinage est constitué d’un bicouche de résine électro-sensible COPO/PMMA¹². Sous l’effet d’un faisceau d’électrons généré par masqueur électronique (Figure II-16.b), la résine se modifie et devient alors soluble dans certaines solutions dites de révélation. Le développement consiste alors à utiliser ces révélateurs (ici un mélange MIBK¹³/IPA) pour éliminer la résine là où elle a été insolée. S’ensuit une étape de métallisation dans un bâti d’évaporation sous vide ou une étape de gravure (humide ou sèche). Il ne reste qu’à décoller le pochoir en dissolvant la résine non insolée par en-dessous. Cette dernière opération dite de « *lift-off* » libère ainsi l’échantillon avant la prochaine étape de lithographie.

II.3.2.2 Lithographie électronique et effet de proximité

L’insolation d’une résine via un faisceau focalisé d’électrons (EBL)¹⁴ se fait directement en balayant le faisceau et en insolant pixel par pixel la résine (Figure II-16.b) à partir d’un masque électronique (fichier .gds). Lors de cette exposition, les électrons du faisceau rentrent en collision avec les atomes et pénètrent profondément dans le substrat (Figure II-17) cédant, au passage de la couche superficielle de résine, une énergie cinétique suffisante pour modifier les propriétés de solubilité¹⁵ du polymère.

¹¹ L’ensemble de cette recette de fabrication réalisé sur l’échantillon GF26 est présenté en annexe.

¹² La COPO (pour copolymère) et la PMMA (polyméthyl-méthacrylate) sont des résines électroniques positives. Ces résines et le substrat étant isolants, on rajoute généralement une couche de 5nm de Ge au dessus afin de laisser échapper les électrons du faisceau électronique qui s’accumule dans le substrat.

¹³ MIBK de l’anglais *Methyl IsoButyl Ketone* ou MIBC en français pour Méthylisobutylcétone.

¹⁴ EBL de l’anglais *Electron-Beam Lithography* pour lithographie à faisceau électronique. Le modèle du masqueur utilisé est un LEICA EBG 5000+ sur lequel une tension de 100KV permet d’accélérer les électrons.

¹⁵ Ce seuil dit de révélation est l’énergie d’insolation minimale à apporter à un volume délimité de résine pour que celle-ci devienne soluble dans la solution de révélation (dans le cas d’une résine positive).

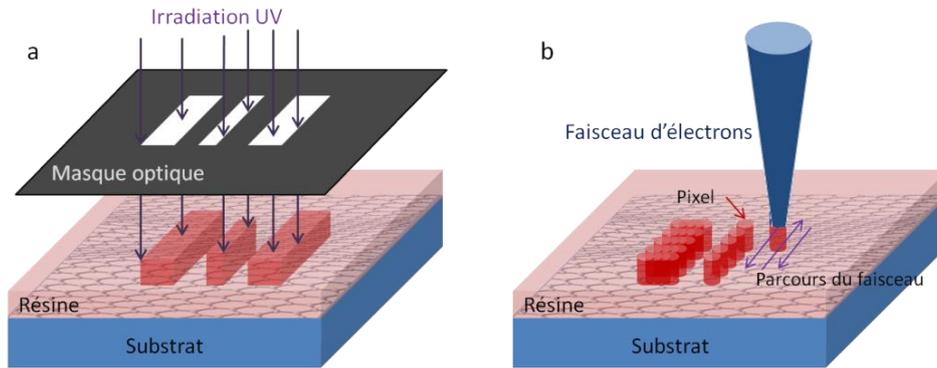


Figure II-16 : Comparaison des techniques de lithographie optique (a) et électronique (b).

Dans la majeure partie des cas, les collisions sont quasi élastiques, la perte d'énergie est faible et les trajectoires faiblement déviées permettent aux électrons d'atteindre les couches profondes du substrat. Cette diffusion, dite « *forward scattered electrons* » (en bleu dans la Figure II-17), modifie à chaque tir la taille réellement insolée par rapport à la taille du faisceau et définit par conséquent la résolution du pixel de l'EBL. Un second mécanisme, dit « *back scattered electrons* », rentre également en jeu lors de l'insolation. Dans cette diffusion, les électrons sont si fortement déviés qu'il leur est possible de refaire surface en ressortant par la résine plusieurs micromètres plus loin (Figure II-17- en rouge). Rapportée à un pixel, l'énergie cinétique supplémentaire est négligeable, mais sur de larges zones d'écriture¹⁶, l'excédent d'énergie de ces électrons est suffisant pour dépasser le seuil de révélation de la résine autour du point d'impact et affecter la résolution.

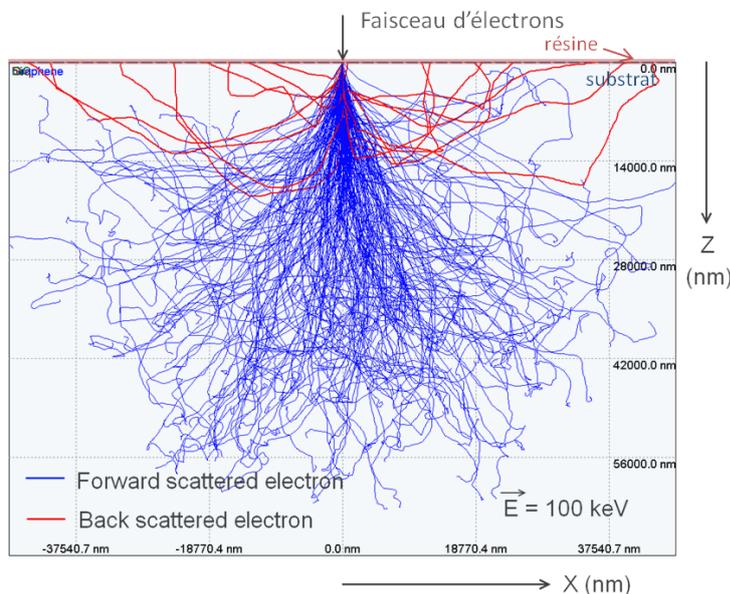


Figure II-17 : Simulation Monte-Carlo réalisée à l'aide du logiciel MONACO de la trajectoire des électrons accélérés sous 100kV dans un faisceau de 10nm de diamètre à travers 50nm de résine HSQ déposé sur un substrat SiC [4].

Ce phénomène est connu sous le nom « d'effet de proximité » (Figure II-18.a). Il peut néanmoins être contrôlé en corrigeant la dose d'énergie initiale D_i de chaque pixel. Ce paramètre qui traduit le nombre d'électrons reçu par unité de surface (exprimé en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

¹⁶ Cet effet est négligeable pour des surfaces isolées de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, soit environ 10^6 pixels (données du fabricant).

est en effet ajusté via un facteur de correction f de sorte que la dose $D_f = D_i \times f$ finalement appliquée corresponde au profil du seuil de révélation des dimensions voulues (Figure II-18.b).

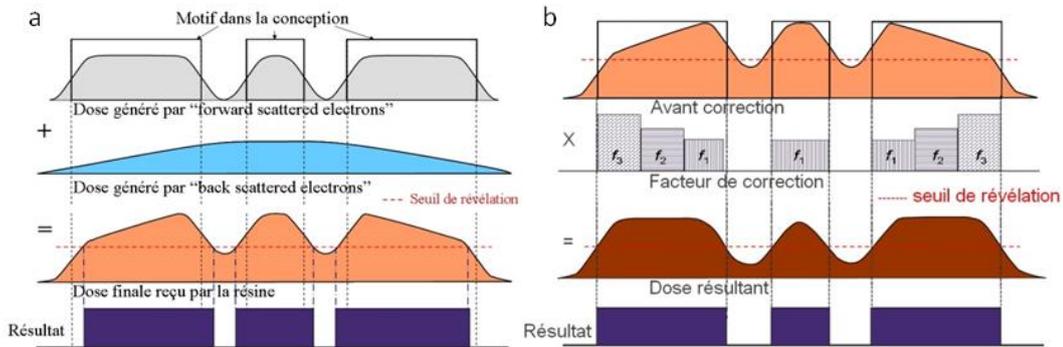


Figure II-18 : Illustration de l'effet de proximité. En gris, l'énergie apportée par les électrons « forward scattered », en bleu la dose générée par les électrons de type « back scattered » et en orange le résultat surdosé aboutissant à des motifs plus larges (violet) (a). Application d'un facteur de correction qui permet de moduler la dose reçue par la résine afin d'obtenir des doses conformes au seuil de révélation du masque souhaité (b) [4].

II.3.3 Préparation et nettoyage du graphène

Chaque étape du procédé technologique est précédée d'une étape de nettoyage afin de s'assurer d'éliminer les excédents de résine et le maximum d'impuretés sur le substrat. Ces nettoyages se font principalement à l'acétone, étape suivie d'un rinçage à l'alcool isopropylique (IPA) avant un séchage sous flux d'azote.

II.3.4 Marques d'alignement

Que ce soit en lithographie optique ou électronique, une écriture à multiples niveaux de masque nécessite de devoir parfaitement se réaligner à chaque nouvelle étape. Afin de faire coïncider les différents niveaux, nous disposons aux quatre coins du masque des marques spécifiques qui sont automatiquement identifiables par le masqueur électronique (généralement des carrés métalliques de $20\mu\text{m}$ de côté et d'au moins 200nm d'épaisseur) et qui serviront de points de référence au quadrillage du masqueur.

II.3.5 Zones d'accroche

Les liaisons de Van der Waals, qui lient les différents plans de graphène entre eux et à la couche tampon, sont faibles et ces plans peuvent donc être mobiles entre eux. Il a été vu maintes fois sur nos échantillons que des motifs métalliques directement apposés sur le graphène peuvent suivre son mouvement et se retrouver décalés par rapport au reste du masque. Afin d'éviter ce problème il a été choisi d'ancrer les contacts sur le substrat de SiC. Des zones d'accrochage, où le graphène et le substrat SiC sont gravés (de 30 à 50nm), sont réalisées dans une étape de gravure sèche par un plasma CHF_3/CF_4 à travers une résine HSQ/COPO. Ces petites ouvertures dans le substrat permettront de réaliser dans un second temps, des contacts métalliques sur le graphène à cheval sur la zone d'ancrage (voir Figure II-19).

II.3.6 Contacts métalliques

Comme pour les marques d'alignement, la réalisation de plots métalliques requiert un résinage COPO/PMMA avec un profil en casquette après la révélation pour faciliter le lift-off. Scinder l'écriture des accès coplanaires des contacts ohmiques permet d'obtenir une meilleure résolution au niveau des distances sources-drains L_{DS} (Figure II-19). Nos études de résistances de contact ont montré des bonnes valeurs de $R_C \cdot W$ d'environ $1000\Omega \cdot \mu\text{m}$ pour le nickel/or. Mais la principale raison de ce choix pour la métallisation des contacts ohmiques est qu'il est compatible avec la suite du processus technologique. En effet, contrairement au Ti et Pd, le Ni résiste bien aux attaques chimiques de l'acide fluorhydrique. Les contacts des GFETs de l'échantillon G129 ont été métallisés avec une épaisseur de totale de 350nm alors que la réalisation de GNR-FET sur l'échantillon GF26 nous imposait une épaisseur maximale de 50nm de Ni/Au (voir partie II.3.7.3).

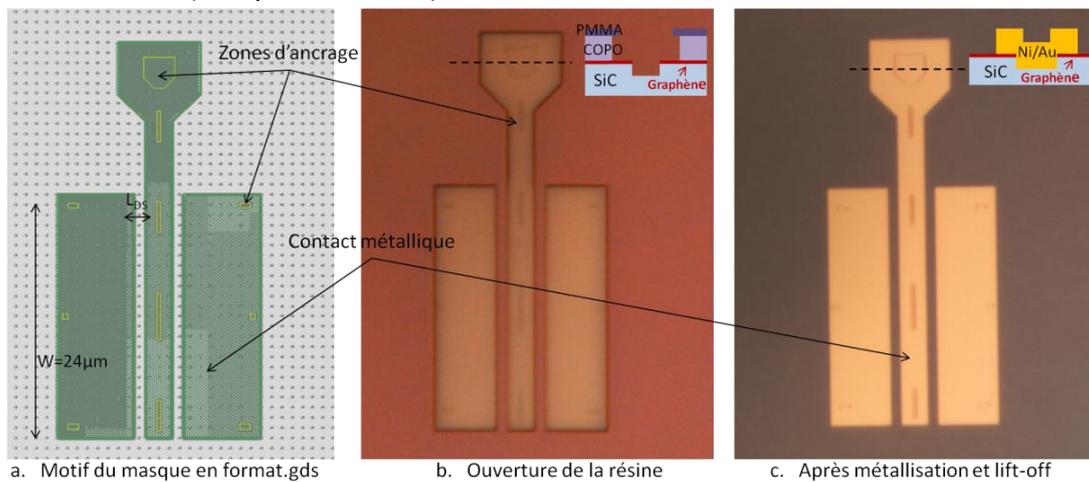


Figure II-19 : Représentation gds des zones d'accrochage et des contacts métalliques (a). Image optique après révélation de la résine pour les zones de contact (b) et photo des plots de Ni/Au prise après lift-off (c).

Des effets indésirables liés aux contraintes de surface peuvent apparaître lors de cette étape technologique. Lorsque le bicouche COPO/PMMA est déposé, chaque résine doit être normalement recuite sur plaque chauffante à 180°C pendant 10min. Lorsque la résine est révélée, les forces dues aux contraintes sont relâchées par l'ouverture des motifs. Si celles-ci sont supérieures à la force de cohésion du polymère, il arrive que cette relaxation laisse apparaître des craquelures dans la résine (voir Figure II-20.a et b) qui une fois métallisées risquent de provoquer des courts-circuits. Afin de se prémunir de ces effets indésirables plusieurs solutions ont été adoptées. Quand les métallisations ne nécessitent pas de grands profils de résine, l'idée a été de diminuer l'épaisseur de résine à 350nm de résine au lieu de 580nm et d'utiliser un recuit avec une rampe de température jusqu'à 170°C (Figure II-20.c). Pour les métallisations plus épaisses ($>200\text{nm}$) nous avons opté pour un résinage LOR10A/UV210¹⁷ avec un recuit à 170°C et qui ne présente pas de craquelures après ouverture (Figure II-20.d).

¹⁷ Ces résines sont normalement utilisées comme résine photosensible mais une insolation électronique à très faible dose ($34\mu\text{C}/\text{cm}^2$) permet de l'utiliser comme résine électronique.

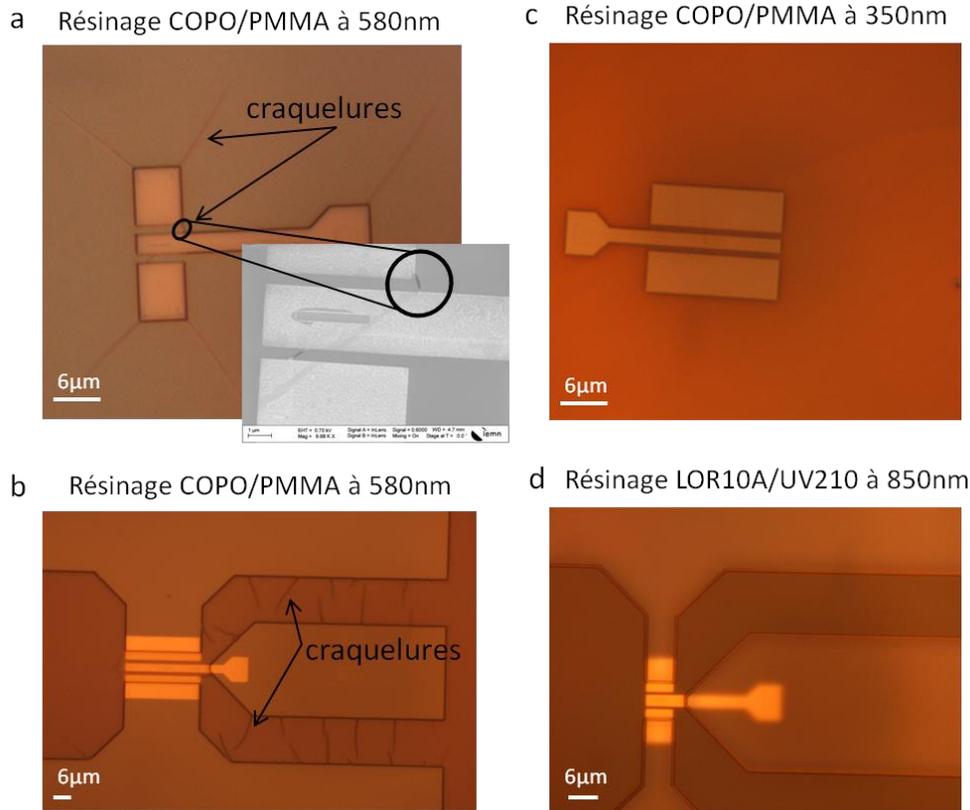


Figure II-20 : Exemple d’images optiques et MEB de craquelures dans la COPO/PMMA survenues après révélation (a) et (b). Image optique après ouverture sur une résine COPO moins épaisse et recuit avec une rampe de température (c). Image optique après ouverture d’un bicouche LOR10A/UV210 ne présentant pas de craquelures (d).

II.3.7 Réalisation des nano-rubans de graphène

L’étape la plus critique pour la réalisation des GNR et GNM FETs est la réalisation de réseaux denses de fins rubans de graphène semi-conducteurs. Ce réseau nécessite une résine et une écriture de très haute résolution. La lithographie électronique est parfaitement adaptée à ce genre d’écriture car elle permet, avec un pas d’insolation de 5nm, des résolutions inférieures à 10nm [28].

II.3.7.1 Propriétés de la HSQ

L’hydrogène silsesquioxane (ou HSQ) est un polymère qui est largement employé comme résine électronique négative (la résine qui n’est exposée n’est pas polymérisée et ne reste pas après révélation). Les monomères de formule chimique $H_8Si_8O_{12}$ qui la composent présentent des structures cubiques semblables à une cage où les groupes Si-H forment les coins (Figure II-21.a) [29]. Sous l’effet d’une insolation électronique les liaisons Si-H se brisent en laissant les siliciums libres de s’oxyder avec les molécules H_2O présentes dans la résine [30]. Dans une troisième étape, les groupements hydroxyles nouvellement formés aux coins des monomères s’apparient entre eux pour former un polymère plus complexe (Figure II-21.b).

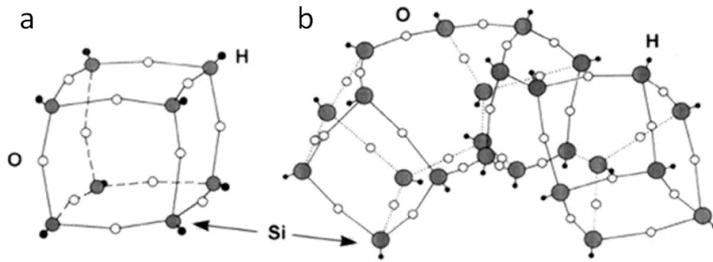


Figure II-21 : Représentation de la structure moléculaire de la HSQ. Structure « cage » du monomère (a). Exemple de structure de la HSQ après polymérisation (b). D'après [29].

Les solutions de TMAH (Tetra-Methyl-Ammonium Hydroxide) permettent elles aussi de briser les faibles liaisons Si-H des monomères sans toucher aux liaisons Si-O de la résine polymérisée. Cette solution est donc utilisée comme solution de développement et permet d'atteindre des dimensions inférieures à 10nm avec une fluctuation des largeurs de ligne inférieure à 2nm [29][31].

Le pourcentage de poudre dans la solution (HSQ XR-1541 4%) et les paramètres de résinage ont été fixés afin d'obtenir une épaisseur de HSQ égale à 50nm. Cette épaisseur a été choisie de sorte que le rapport d'aspect (ratio hauteur/largeur des rubans de résine) ne soit pas trop élevé (<5) et que la résine puisse être facilement déposée à cheval sur les contacts métalliques.

II.3.7.2 Dose optimale d'écriture des GNRs de HSQ

L'écriture à de très hautes résolutions comme le requiert l'écriture de rubans de quelques dizaines de nanomètres ne peut être seulement résolue à partir d'un fichier de correction. Afin de trouver la dose de base optimale D_i à appliquer, un test dit de variation de dose doit être entrepris. On réplique un même masque présentant plusieurs largeurs W_r et espacements d_r de rubans pour différentes doses¹⁸ (entre 700 et 1800 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et en gardant les autres paramètres d'écriture fixes :

- Tension d'accélération : 100kV
- Courant du faisceau : 1nA
- Résolution du pixel et pas d'insolation : 5nm
- Nom du fichier de correction : Ge5-HSQ50-SiC_100_z25.pec

Une observation au microscope électronique permet enfin de mesurer les dimensions $W_{r\text{ moy}}$ et $d_{r\text{ moy}}$ réellement obtenues après révélation de chaque motif (Figure II-22). Une première étude permet de montrer qu'en-dessous d'une certaine dose (<900 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) l'énergie n'est pas suffisante pour insoler les rubans les plus fins ($\leq 20\text{nm}$) et qu'au-dessus d'une certaine dose (>1300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), l'effet de proximité est tel que les réseaux de rubans les plus denses (espacement de 20nm) ne sont pas révélés correctement et forment un seul et même bloc.

¹⁸ En réalité la dose à appliquer est directement liée au courant et au temps d'insolation. Pour faire varier cette dose, il suffit de faire varier la durée d'exposition du faisceau électronique.

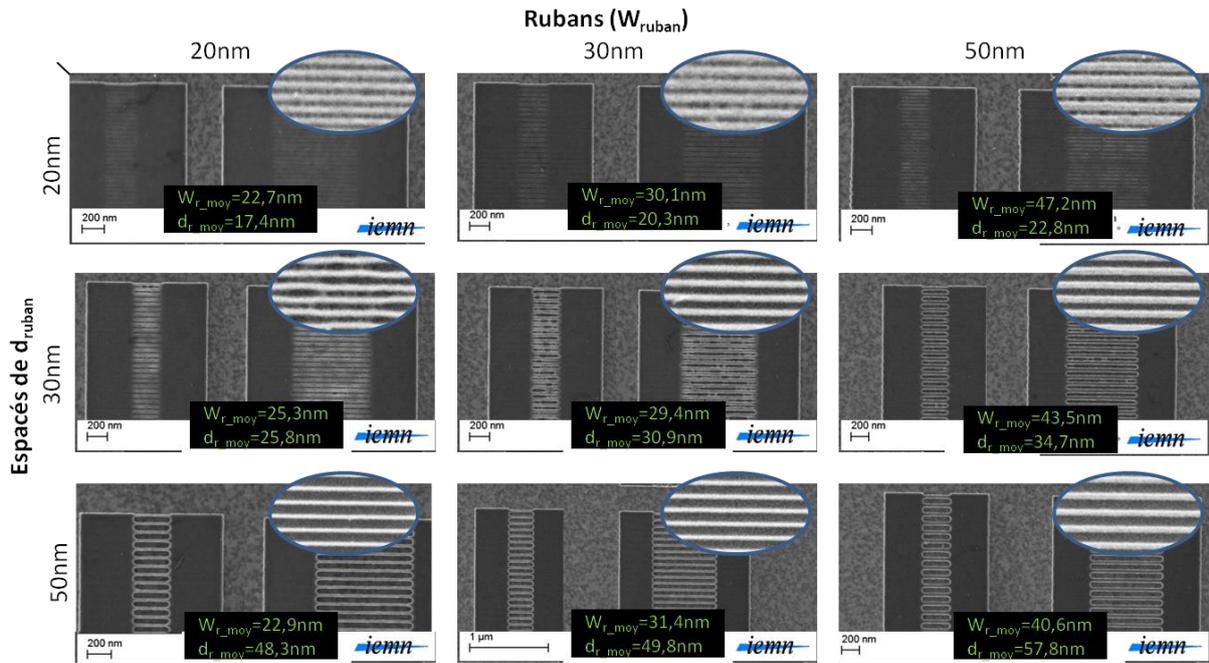


Figure II-22 : Images MEB de rubans de HSQ sur graphène réalisés à une dose unique de $1100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et avec une résolution de 5nm pour différentes largeurs et différents espacements.

L'étude des erreurs relatives des largeurs de rubans $\frac{W_r \text{ moy} - W_r}{W_r}$ et des espacements $\frac{d_r \text{ moy} - d_r}{d_r}$ mesurés pour différentes doses (Figure II-23.a) permet de déterminer quelle est la dose optimale à appliquer pour avoir les dimensions souhaitées. Ces erreurs relatives évoluent différemment selon les largeurs des rubans à écrire.

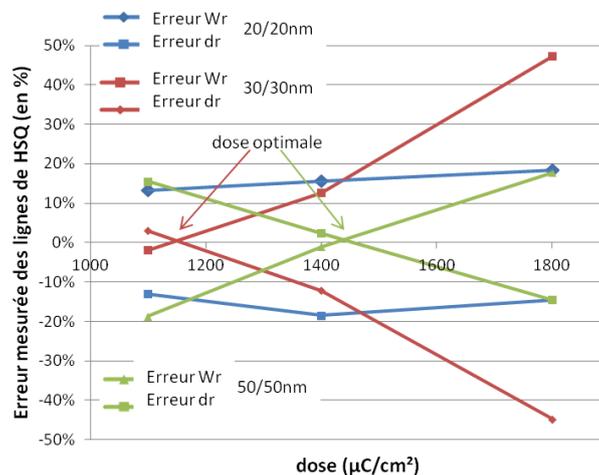


Figure II-23 : Evolution des erreurs mesurées sur les largeurs et espacements des différents réseaux de HSQ (rubans de 20nm tous les 20nm en bleu, 30nm tous les 30nm en rouge et 50 tous les 50nm en vert). A chaque réseau correspondent des doses optimales d'écriture qui sont respectivement 950, 1150 et $1450\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Ainsi, trois différentes doses ont été retenues pour trois différentes tailles de rubans :

- Les rubans de 20nm sont à écrire avec une dose de $950\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Figure II-23.a en bleu).
- Les rubans de 30nm sont à écrire avec une dose de $1150\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Figure II-23.a en rouge).
- Les rubans de 50nm sont à écrire avec une dose de $1450\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Figure II-23.a en vert).

II.3.7.3 Influence des contacts métalliques

De nombreux effets peuvent altérer la définition des rubans de HSQ. Le paramètre primordial de cette lithographie est l'épaisseur de HSQ résinée qui définit la dose optimale à appliquer. Comme toute résine, l'épaisseur est fonction de la viscosité de la solution de HSQ utilisée et de la vitesse de la tournette de déposition. Nous avons également observé que l'épaisseur des contacts métalliques de part et d'autre du réseau de rubans peut également affecter cette épaisseur de HSQ. En effet, quand celle-ci est déposée à cheval sur des plots métalliques bien plus élevés que sa propre épaisseur, la résine a tendance à remplir l'intérieur du canal où elle lui est plus difficile de s'étaler. Les mesures AFM que nous avons effectuées pour mesurer une épaisseur de HSQ entre deux contacts métalliques de 350nm rapportent une hauteur de 180nm au lieu des 50nm prévus (Figure II-24.b). Cette nouvelle épaisseur entraîne donc un surdosage de la résine (dû à une diffusion plus importante des électrons dans la résine). De plus, le recouvrement ne se faisant pas sur les plots métalliques, de nombreuses craquelures apparaissent sur les flancs des contacts (Figure II-24.a) laissant entrevoir une gravure du graphène sous-jacent au moment de l'étape de plasma oxygène.

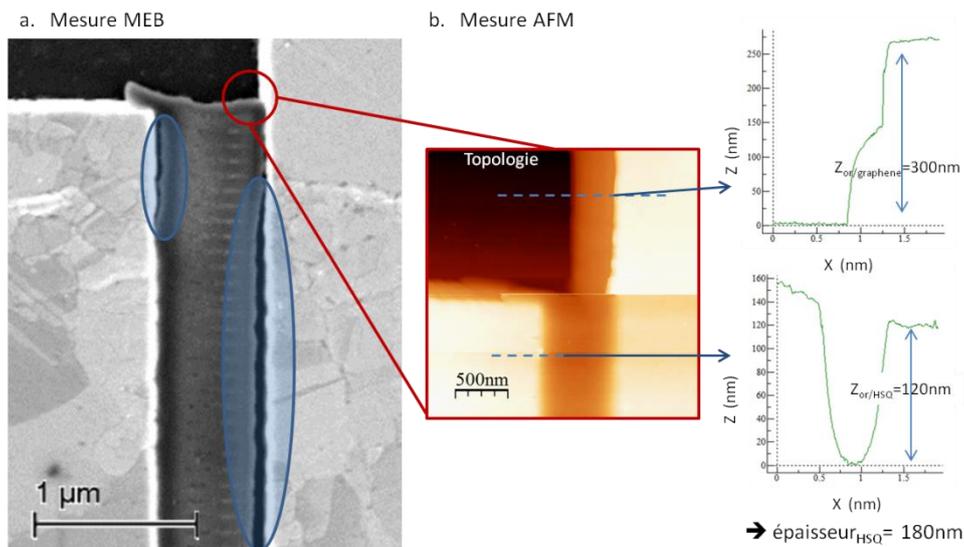


Figure II-24 : Image MEB de rubans en HSQ déposés à cheval sur 300nm de contact métallique. En bleu, des craquelures dans la HSQ sont observées à la jonction avec le métal (a). Mesure de l'épaisseur de HSQ entre les contacts métalliques par AFM (b).

C'est pourquoi l'épaisseur des contacts métalliques ne doit excéder celle de la HSQ (soit 50nm d'épaisseur) pour la réalisation de GNR-FET afin de garantir un bon recouvrement de la zone active par la HSQ et une définition optimale des rubans (Figure II-25.d).

II.3.7.3 Séchage supercritique

La révélation de rubans fins de HSQ très rapprochés les uns des autres par une solution aqueuse de TMAH pose un second problème. Quand celui-ci vient à être séché après avoir été rincé par de l'alcool isopropylique, l'IPA s'évapore peu à peu laissant entre les rubans un peu de liquide dont le ménisque liquide-air crée, par la différence des tensions

superficielles, une force de capillarité faisant s’effondrer les lignes de HSQ les unes sur les autres (Figure II-25.a et b). Ces effets sont d’autant plus fréquents quand le ratio rapport d’aspect hauteur sur largeur H/W_r des rubans est grand (>5), que l’espacement d_r est petit et que la longueur des rubans L_r est grande [32]. L’utilisation d’un sécheur au CO_2 supercritique permet de s’affranchir des contraintes capillaires en remplaçant l’IPA par du CO_2 liquide et en contournant son point critique¹⁹ pour terminer à l’état gazeux [33]. Dans la phase supercritique, la différence de densité entre les deux phases disparaît, annulant ainsi la tension superficielle. Cette technique particulièrement efficace permet d’obtenir un très fort pourcentage de rubans alignés (Figure II-25.d).

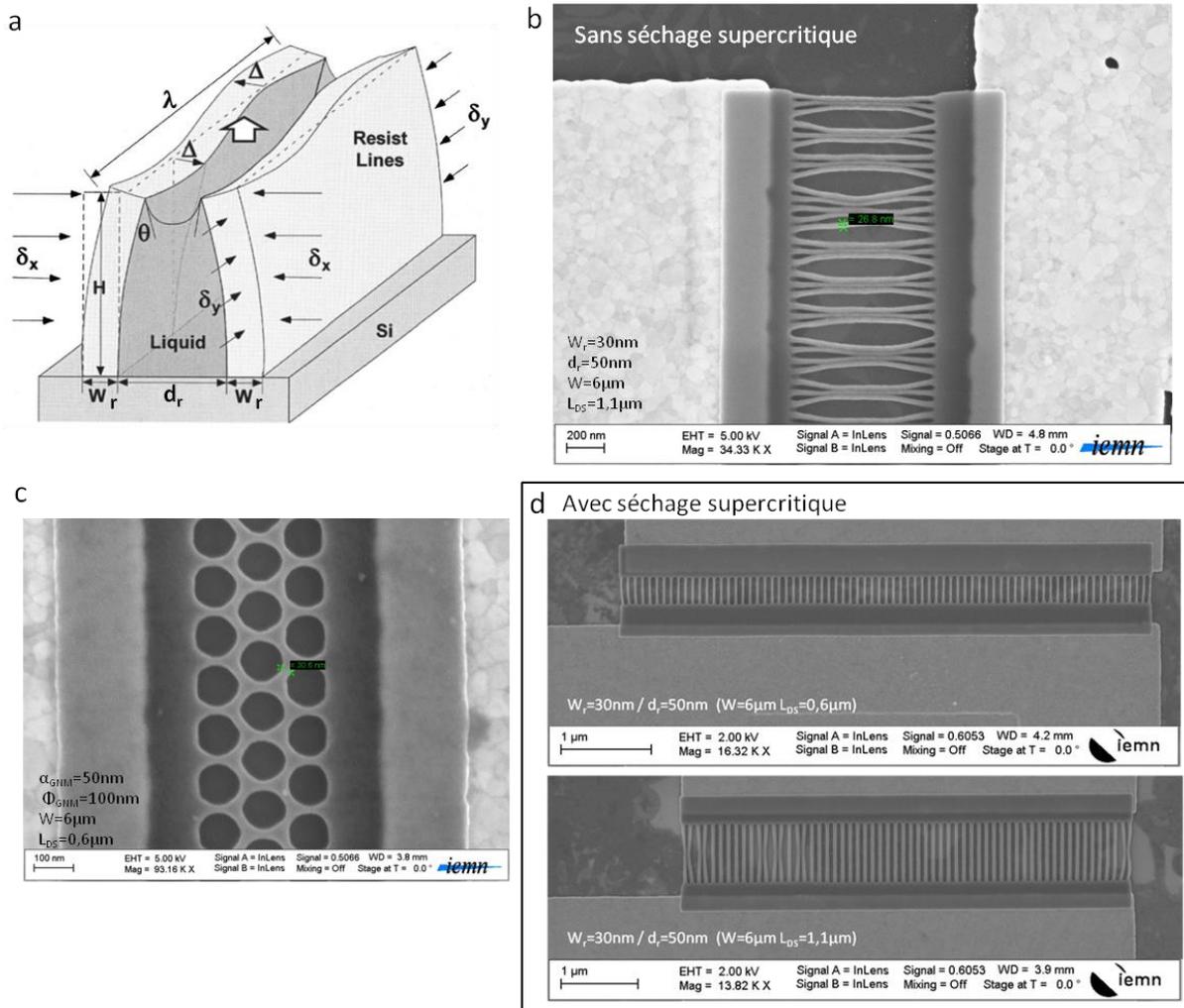


Figure II-25 : Représentation schématique des effets capillaires sur des lignes de résine HSQ. Ces effets sont d’autant plus fréquents quand le ratio rapport d’aspect H/W_r est grand (>5) et que l’espacement d_r est petit (a) [32]. Effet de la capillarité sur le réseau de rubans (b) et du nano-maillage (c) de HSQ pris au MEB suite à une défaillance du sécheur supercritique. Exemple au MEB de deux réseaux de HSQ parfaitement alignés après séchage au CO_2 supercritique (d).

Il est intéressant de noter que ce phénomène n’affecte que la réalisation des GNRFETS où les rubans très serrés de HSQ ne sont maintenus que par leurs extrémités. Dans

¹⁹ Le point critique du CO_2 se situe à 7,39MPa pour une température de 304,25K. Au-delà de ce point, l’état gazeux et l’état liquide sont indiscernables.

le cas des GNMFETs, l'interconnexion du maillage de HSQ est assez stable mécaniquement pour ne pas s'effondrer sous les forces des tensions superficielles (Figure II-25.c).

Ainsi sur l'échantillon GF26 de seconde génération, il nous été donné de produire dans le canal source-drain ($L_{DS}=0,6\mu\text{m}$ et $1,1\mu\text{m}$), des réseaux de nano-rubans de HSQ de 30 et 50nm de largeur, de longueur 300nm et 800nm et espacés eux aussi de 30 et 50nm.

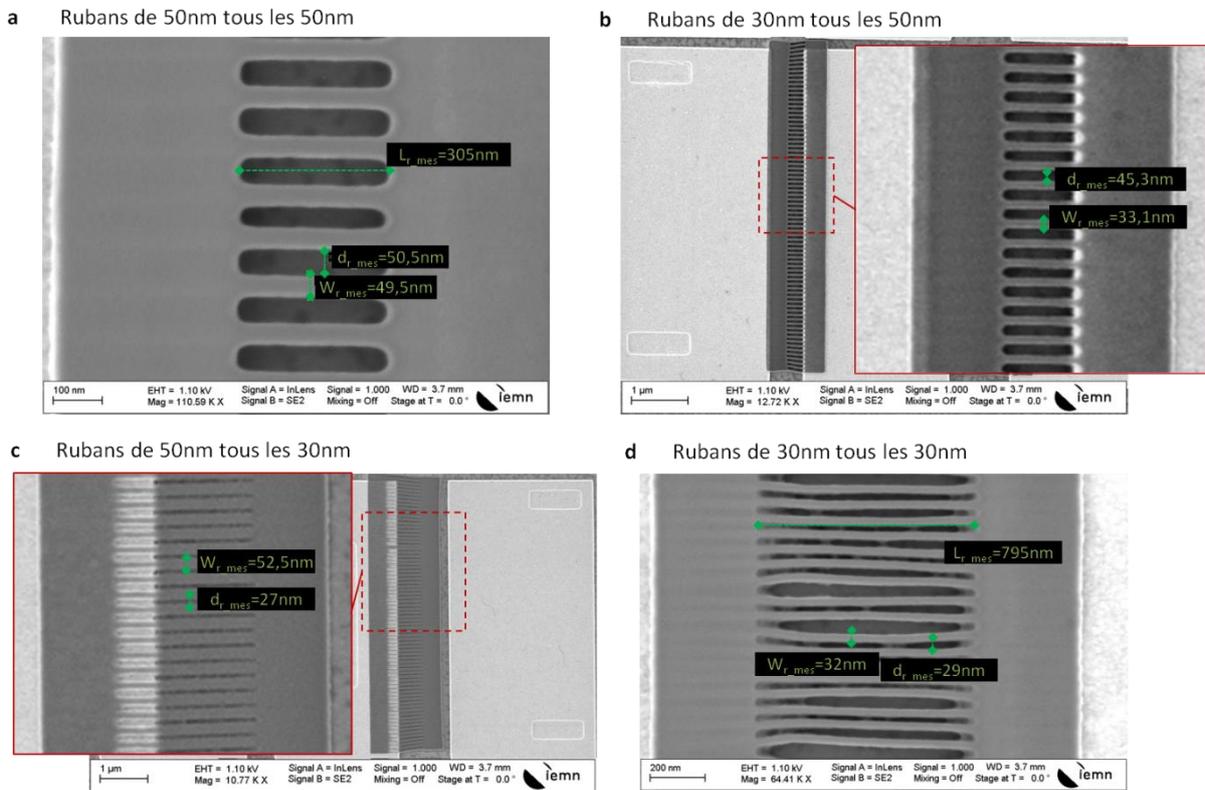


Figure II-26 : Images MEB des réseaux 50/50nm (a), 30/50nm (b), 50/30nm (c) et 30/30nm (d) de rubans de HSQ obtenus sur GF26.

II.3.7.6 Gravure du graphène par plasma O_2

La réalisation de ces motifs de HSQ sert ensuite de masque de protection à la gravure RIE qui permet de traduire les nano-rubans de HSQ en nano-rubans de graphène. Le plasma d'oxygène est une méthode efficace, relativement économique et largement employée pour le nettoyage de substrats mais aussi pour la gravure des matériaux organiques comme les nanotubes de carbone et maintenant du graphène. La réactivité des ions O^+ permet en effet d'oxyder et de briser la plupart des liaisons C-C du graphène en créant de nouveaux composés gazeux CO ou CO_2 qui sont éliminés par le système de pompage du bâti. Les paramètres de cette gravure RIE (débit $O_2=25\text{sccm}$, pression= 100mTorr , puissance= 50W) sont tels qu'ils laissent intactes les liaisons Si-O de la HSQ polymérisée et permettent de graver jusqu'à deux monocouches graphène par minute [4]. Suite au transfert des motifs sur la couche de graphène, les 50nm de HSQ sont ensuite éliminés par un bain d'acide fluorhydrique (25%) (Figure II-27). Le choix des contacts métalliques en Ni/Au se justifie encore ici pour leur bonne tenue à ce type d'attaque chimique.

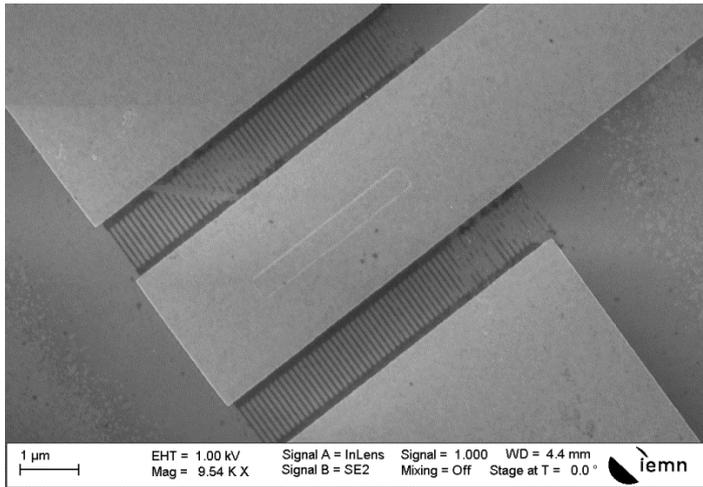


Figure II-27 : Image MEB des GNR transférés sur graphène de 30nm tous les 50nm après gravure de la HSQ à l'acide fluorhydrique.

II.3.8 Dépôt de l'oxyde de grille

Lors des mesures de transistors, il est nécessaire de pouvoir monter suffisamment haut en tension pour parvenir à explorer les propriétés électroniques en fonction du champ de grille. Or cela n'est possible que si l'oxyde de grille possède une bonne résistance au claquage. De plus, la qualité de l'oxyde de grille joue un rôle primordial dans les performances des transistors à effet de champ. Une relation simple de la fréquence de coupure de gain en courant revient à exprimer f_t sous la forme [5]:

$$f_t \approx \frac{g_m}{2\pi C_g} \quad \text{Eq.II-7}$$

Cette expression montre bien une augmentation des performances si la capacité de grille C_g diminue. Pour appliquer un champ électrique le plus efficacement sur le canal, l'idéal serait donc de réduire drastiquement l'épaisseur de l'oxyde mais celle-ci est rapidement limitée par des contraintes physiques. Un oxyde trop fin ou de mauvaise qualité peut fuir et laisser passer un courant indésirable I_G entre la grille et le canal. Si l'on cherche à diminuer l'épaisseur d'oxyde, il est donc préférable d'opter pour des matériaux à forte constante diélectrique. Les matériaux dit *High-k* le plus communément utilisé dans le domaine de la microélectronique sont l'oxyde d'hafnium HfO_2 et l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , c'est ce dernier que nous utiliserons dans ces travaux [34].

II.3.8.1 Croissance ALD

Le procédé développé par Nan Meng qui a précédé ces travaux avait recours à plusieurs dépôts d'aluminium (2nm) laissés à oxyder à l'air ambiant [4]. Or la morphologie de ces dépôts présentait en fait une collection de nanoparticules d'alumine plus ou moins coalescées qui pouvait amener les composants à fuir ou claquer rapidement. La technique de dépôt par ALD (de l'anglais *Atomic Layer Deposition*) permet de réaliser des couches monoatomiques d'oxyde d'une très grande qualité et sur des surfaces présentant de très fort rapports d'aspect. Son principe consiste à déposer une première monocouche de précurseurs chimiques à la surface de l'échantillon qui va ensuite réagir, sous l'effet d'un

plasma (PEALD²⁰) ou d'une activation thermique, avec un second précurseur pour former la monocouche du matériau désiré. Ces opérations sont réalisables sur un grand nombre de matériaux mais le cas du graphène a cela d'atypique que sa surface est chimiquement inerte et empêche la chimisorption du premier précurseur [35][36]. La croissance ALD sur graphène ne peut donc se faire qu'à partir des défauts structurels présents en surface.

II.3.8.2 Dépôt d'une couche d'accroche

L'idée est donc d'adjoindre au-dessus du graphène une couche intermédiaire permettant la croissance de l'alumine par ALD. Cette couche d'accroche peut être produite par évaporation [37] ou par fonctionnalisation du graphène par des molécules organiques comme le PTCA [36]. Notre choix consiste donc à réaliser cette couche d'accroche à l'ALD en déposant 2nm d'aluminium par CVD qui sera ensuite oxydée naturellement à l'air libre. Il serait tout à fait justifié d'avoir des craintes à métalliser en pleine plaque de l'aluminium quand on sait que des plots en or sont présents sur l'échantillon. En effet, l'association de ces deux métaux conduit généralement à la formation d'effets indésirables connus sous le nom de « peste pourpre²¹ ». Mais l'oxydation des 2nm d'aluminium se fait généralement bien plus rapidement (en quelques heures) que l'apparition des ces « pop-corn » d' AuAl_2 . Une fois la couche d'accroche réalisée, on dépose 10 nm d' Al_2O_3 par ALD thermique (300°C)²².

II.3.8.3 Gravure de l'oxyde

Le dépôt ALD se faisant en pleine plaque il est nécessaire de graver l'oxyde à posteriori pour reprendre le contact avec les premiers niveaux de contacts métalliques. Cette gravure se fait à travers un masque de PMMA en gravant chimiquement l'alumine par une solution tampon d'acide fluorhydrique (BOE 1:7) à raison d'environ 80nm/min. L'image obtenue par microscopie électronique à balayage montre bien la partie du contact où l' Al_2O_3 a été gravé et qui laisse apparaître une zone claire (conductrice) en contraste avec la partie isolante (Figure II-28).

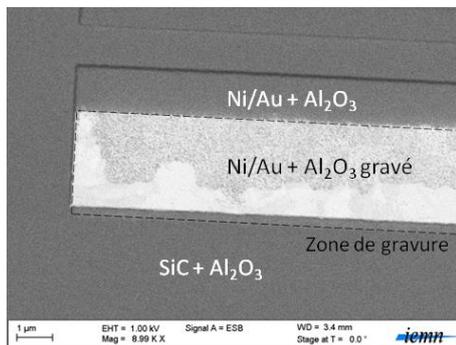


Figure II-28: Image MEB (mode ESB) où une partie de l'oxyde au-dessus du contact métallique a été gravé 20s au BOE 7:1 et contraste avec le reste de l'échantillon isolant.

²⁰ De l'anglais *Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*, cette technique qui remplace l'eau comme précurseur par un plasma d'oxygène est, dans notre cas, est inenvisageable

²¹ Le dépôt d'aluminium sur l'or est en général proscrit dans le domaine de la microélectronique. La mise en contact de ces deux métaux entraîne un effet indésirable appelé « peste pourpre ». A l'interface, des alliages Au_5Al_2 et AuAl_2 semblables à des « pop-corn » se forment et entraînent une augmentation considérable de la résistance de l'interconnexion menant au dysfonctionnement du composant.

²² L'équipement ALD sur lequel les dépôts ont été réalisés à l'IEMN est un modèle TFS 200 de Beneq.

II.3.9 Dépôt de la grille

Les performances hyperfréquences f_t et f_{max} suivent généralement une évolution en $1/L_g$. Réduire les dimensions des grilles a toujours été le mot d'ordre, toutes technologies RF confondues. Cependant, une réduction drastique de la longueur de la grille peut entraîner une augmentation de sa résistance R_G . C'est pourquoi ici nous avons mis en place un procédé de grille classique et un procédé de grille dite « en T » afin d'obtenir une faible longueur de grille au niveau du pied au-dessus de l'oxyde. Ces grilles en T sont complétées avec un volume assez conséquent de métal au niveau du chapeau pour ne pas trop dégrader la résistivité.

II.3.9.1 Dépôt de la grille droite

Les premières générations de transistors réalisées sur l'échantillon G129 ont été réalisées avec des grilles droites. Le procédé technologique reprend les mêmes paramètres lithographiques que pour les contacts à savoir un résinage COPO/PMMA, une écriture électronique et une révélation 1 MIBK : 2 IPA pour ouvrir les doigts de grille (Figure II-29.a) avec une longueur L_g de 100 et 150nm. Ces ouvertures sont ensuite métallisées par évaporation de Ni/Au à 350nm (Figure II-29.b). Les images MEB ont montré des longueurs réelles de grille mesurées entre 130 et 140nm pour $L_g=100$ nm et environ 190nm pour les grilles prévues à 150nm.

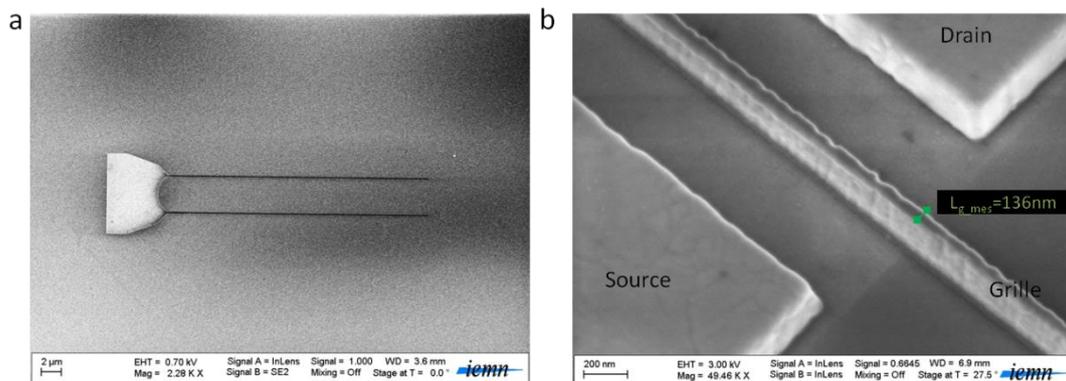


Figure II-29 : Images MEB de l'ouverture des doigts de grille dans la résine COPO/PMMA pour $W=24\mu\text{m}$ sur l'échantillon G129 (a). Image MEB après métallisation d'une grille de 100nm (mesurée à 136nm) placée au centre du canal de graphène que l'on devine en transparence (b).

II.3.9.2 Dépôt de la grille en T

La mise en place d'une grille en T nécessite le développement d'une lithographie tri-couche. Elle peut ensuite se faire soit en une écriture ou deux écritures électroniques successives (Figure II-30 et Figure II-32). Dans les deux cas, le résinage fait appel à trois niveaux de résines électroniques positives :

- 160nm de PMMA 4% 950K pour le pied de grille
- 800nm de PMMA 33% pour le chapeau de grille
- Terminé par 60nm de PMMA 3% pour la réalisation d'un profil casquette.

La première méthode développée consiste à insoler en une seule écriture les trois niveaux de résine à l'aide de doses d'énergie adaptées à chaque région. L'énergie du faisceau électronique est modulée afin d'obtenir une forte dose au centre de la grille, capable d'insoler les trois niveaux de résine (pour le pied et les plots d'accès), tandis qu'une deuxième dose plus faible de part et d'autre du pied n'insole que les deux premiers niveaux nécessaire à la formation d'un chapeau (Figure II-30). Une première révélation au toluène (1min30) permet d'ouvrir le profil casquette, une seconde (1 méthanol : 3 IPA 1min30) permet d'ouvrir le volume nécessaire au chapeau et une dernière solution 1 MIBK : 2 IPA (1min45) permet de révéler le dernier niveau de résine propre au pied de grille.

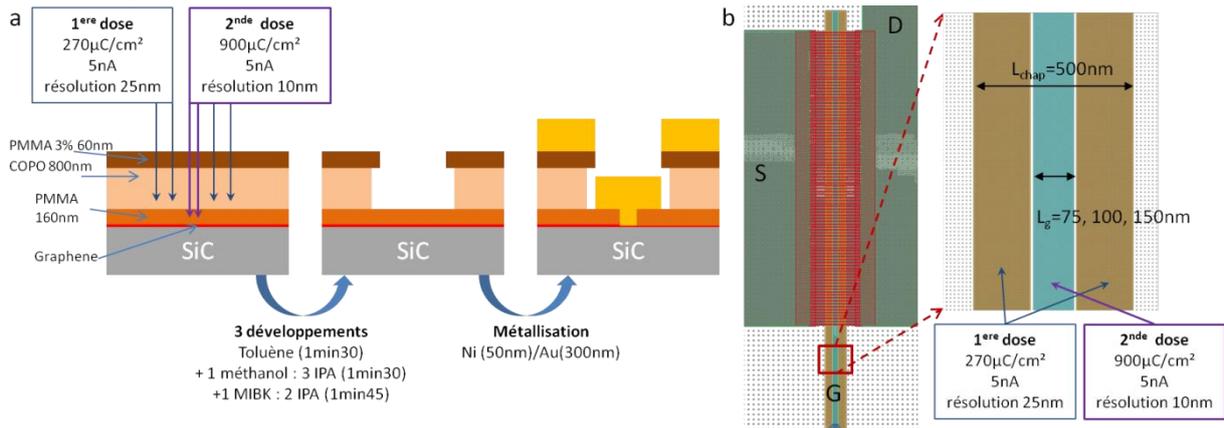


Figure II-30 : Représentation schématique de coupe des étapes de lithographie du procédé grille en T en une seule écriture avec deux doses différentes (a). Vue du dessus du masque de la grille (b).

Cependant, la difficulté majeure de cette technique consiste à trouver la dose adéquate pour insoler une largeur de pied très faible (<100nm) à travers plus de 800nm de résine. Malgré une étude de variation de dose, l'ouverture des trois résines présente ici des dimensions de pieds de 157nm au lieu des 75nm prévu sur le masque (Figure II-31). Diminuer d'avantage la dose d'écriture ou diminuer la taille du masque ne nous permettait pas d'ouvrir correctement les motifs de pieds de grille.

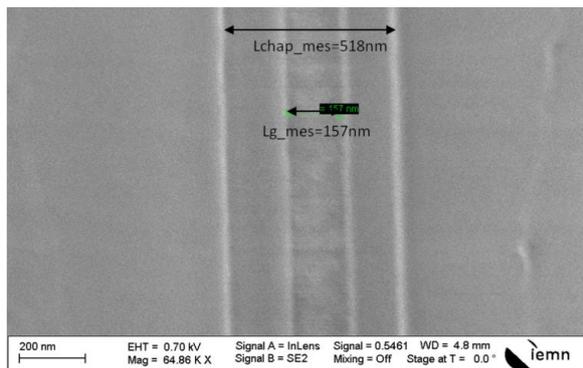


Figure II-31 : Image MEB d'une ouverture de résine après lithographie électronique en une seule écriture pour une longueur L_g de 75nm (mesurée à 157nm) et une largeur de chapeau de 500nm (mesurée à 518nm) sur l'échantillon G171.

C'est pourquoi un second procédé plus précis a été mis en place afin de réaliser des grilles en T en deux écritures électroniques. Ce procédé se fonde sur le même résinage tri-couche et consiste à n'insoler d'abord que les deux premières couches de résine à l'aide d'une dose d'énergie modérée. Comme pour l'écriture en une étape, le toluène (1min30) et la solution 1 méthanol : 3 IPA (1min30) permettent d'ouvrir le profil casquette et le chapeau

de grille. L'idée est ensuite de se réaligner au centre de cette première ouverture afin d'insoler la résine du fond pour écrire le pied de grille. Ce pied est enfin révélé par une solution 1 MIBK : 2 IPA (1min30) avant de métalliser le tout avec 350nm de Ni/Au. Cette méthode, plus longue nécessite de réutiliser les mêmes marques pour se réaligner parfaitement.

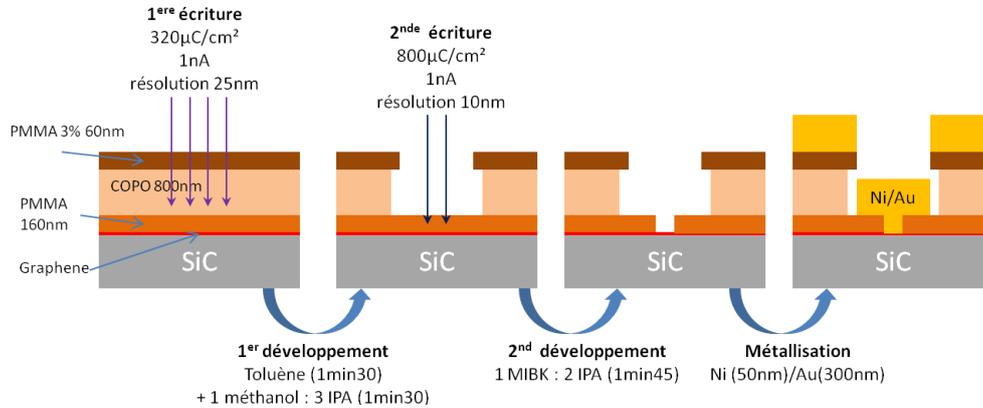


Figure II-32 : Représentation schématique des étapes de lithographie du procédé grille en T en deux écritures distinctes.

Cette méthode a été utilisée sur un échantillon graphène test pour la réalisation de composants avec les longueurs de pieds de grille L_g de 75, 100 et 150nm pour des longueurs de chapeau L_{chap} =500nm.

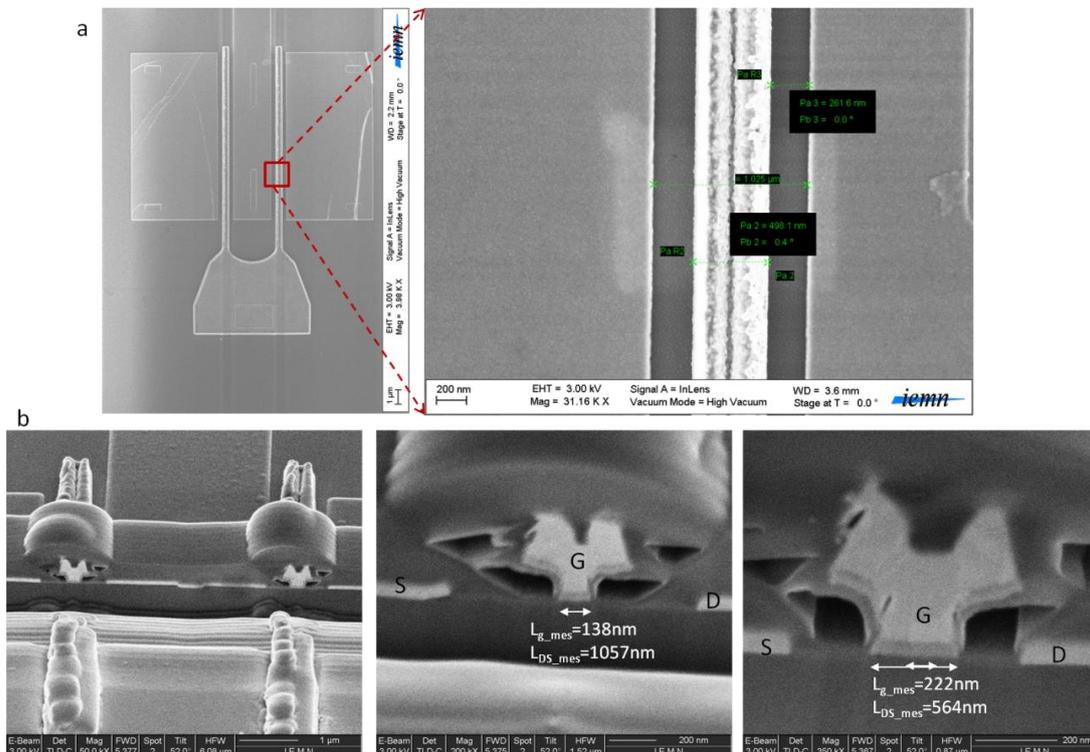


Figure II-33 : Image MEB vue de dessus des grilles en T au centre de L_{DS} =1,1µm pour le procédé d'écriture en deux étapes (a). Coupes FIB d'une grille de 75nm mesurée à 138nm et d'une grille de 150nm mesurée à 222nm pour deux L_{DS} 1,1 et 0,6µm sur l'échantillon G202 (b).

Les résultats des images MEB et des coupes FIB donnent des dimensions conformes pour ce qui est des tailles des chapeaux mais montrent des longueurs de pieds encore

supérieures aux dimensions souhaitées (Figure II-33). Le rapport d'aspect plus faible entre l'épaisseur du dernier niveau de résine et les tailles des motifs de pieds à insoler permet néanmoins de jouer plus facilement sur les dimensions du masque. En optant pour des ouvertures de chapeau de 400nm et en réduisant volontairement les longueurs de grille sur le fichier .gds, l'effet de proximité peut conduire au final à des dimensions proches de ce que l'on souhaite au final obtenir.

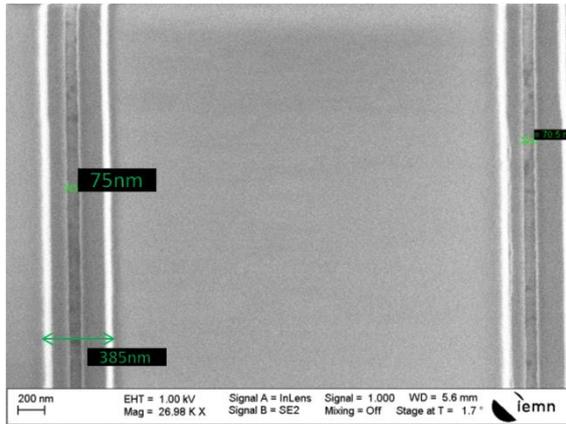


Figure II-34 : Image MEB d'une ouverture de résine après lithographie électronique en deux écritures pour une longueur L_g de 50nm (mesurée à environ 75nm) et une largeur de chapeau de 400nm (mesuré à 385nm) sur l'échantillon GF26.

Ainsi, générant un masque avec une largeur de grille de 50nm nous obtenons au final une ouverture de pieds d'environ 75nm (Figure II-34). Des plans de coupe FIB devraient nous donner une valeur plus juste de cette longueur de grille.

II.3.10 Réalisation des accès coplanaires

Le dernier niveau consiste à métalliser les lignes coplanaires avec 350nm de Ni/Au. C'est à l'extrémité de ces lignes adaptées à une impédance d'entrée de 50Ω que les pointes de l'analyseur de réseaux viendront se poser.

II.4 CONCLUSION

Au final deux échantillons de transistors à base de graphène ont été réalisés sur deux générations différentes de couches. Dans les deux cas l'oxyde de grille a été déposé par ALD thermique avec une couche d'accroche de 2nm d'aluminium oxydé.

Le premier réalisé sur l'échantillon G129 (de mobilité $600\text{cm}^2/\text{V.s}$) ne comporte que des GFETs. La métallisation des contacts a été réalisée avec un dépôt Ni(50nm)/Au(300nm). Ces transistors comportent des grilles droites de longueur minimale $L_g=100\text{nm}$ et 150nm , avec différents développements $W=6, 12$ et $24\mu\text{m}$ et deux distances de canal $L_{DS}=0,6$ et $1,1\mu\text{m}$. La caractérisation de ces premiers composants devrait permettre de comparer ces différentes géométries (Figure II-35.a).

Le deuxième échantillon GF26 dopé p par le découplage de son interface par intercalation d'hydrogène possède une mobilité de $2350\text{cm}^2/\text{V.s}$. Sur cet échantillon a été réalisé des GFETs et des GNRFETs (à base de nano-rubans) ainsi que des transistors à nano-maillage (GNMFETs). Tous ces composants comportent une architecture de grille en T dont les longueurs de pieds ont été optimisées à 75nm. La volonté de comparer les performances

des structures GFET et GNRFETs nous a amené à réaliser des transistors avec un développement unique $W=6\mu\text{m}$ pour deux différentes longueurs de canal $L_{DS}=0,6$ et $1,1\mu\text{m}$ (Figure II-35.b). Les réseaux de nano-rubans ont été densifiés par rapport aux travaux précédents [4] et se composent d'une série de 75 et 100 rubans de 30nm (espacés de 50 et 30nm), de 60 et 75 rubans de 50nm (espacés de 50 et 30 nm). Les détails des étapes du procédé technologique réalisés sur cet échantillon sont fournis en annexes.

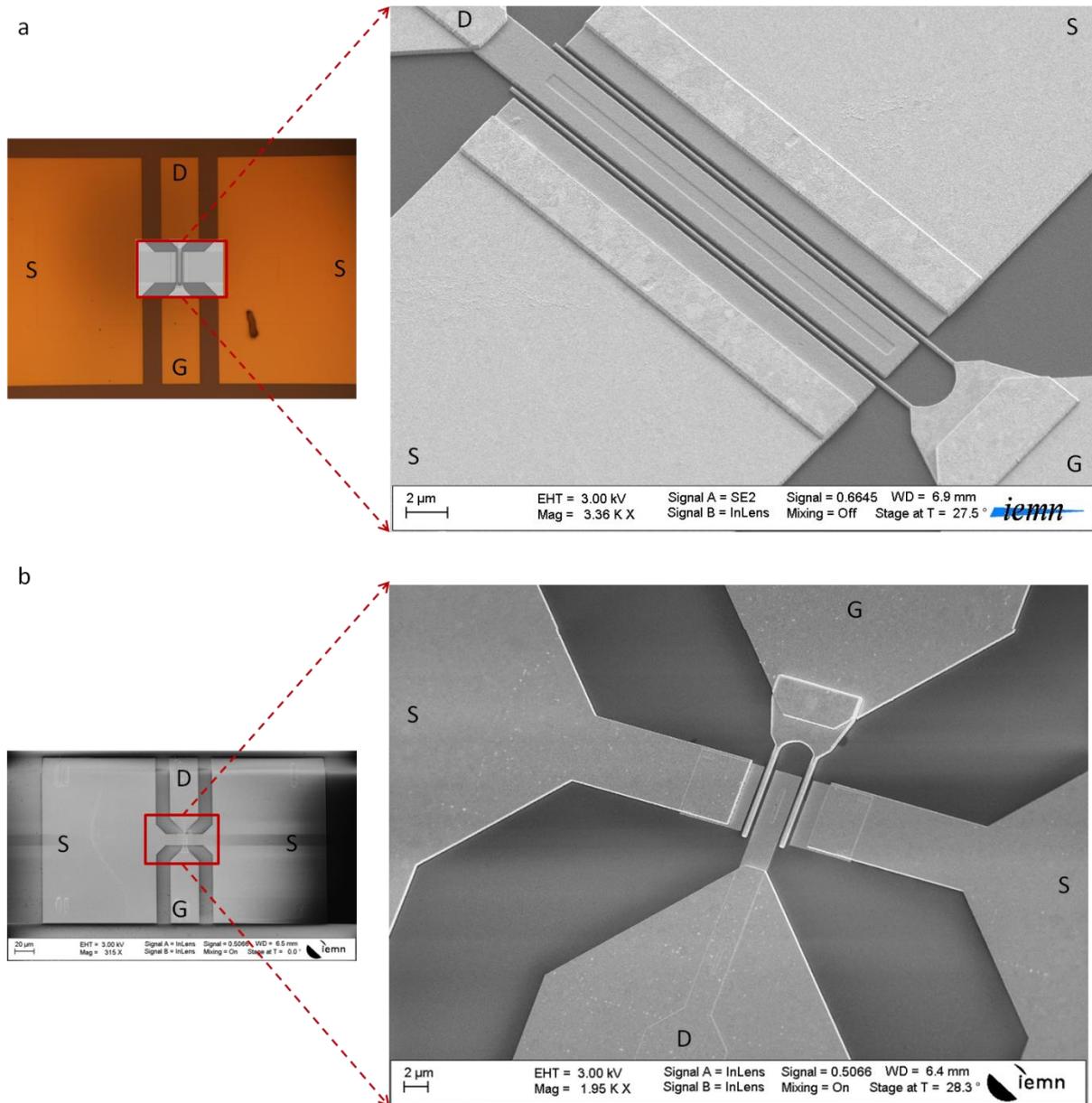


Figure II-35 : Image MEB d'un GFET ($W=24\mu\text{m}$, $L_{DS}=0,6\mu\text{m}$, $L_g=200\text{nm}$) réalisé sur l'échantillon G129 (a) et d'un GNRFET grille en T ($W=6\mu\text{m}$, $L_{DS}=0,6\mu\text{m}$, $L_g=75\text{nm}$ avec rubans de 30nm tous les 50nm) réalisé sur l'échantillon GF26 (b).

Un résumé des propriétés des couches actives et des composants réalisés sont résumés dans le tableau suivant :

Echantillon	Meng [4]	G129 1 ^{ère} génération	GF26 2 ^{ème} génération
nombre de couche	~5	<5	~2
μ (cm ² .V.s ⁻¹)	460	600	2350
n (cm ⁻²)	-7,3.10 ¹²	-2,9.10 ¹²	+8,3.10 ¹²
ρ_s (ou R_{\square}) (Ω/\square)	1361	5600	377
ρ_c ($\Omega.cm^2$)	2,4.10 ⁻⁶	-	2,5.10 ⁻⁵
e_{ox} (nm)	3x2(évap)	2(évap)+10(évap)	2(évap)+10(ALD)
Lg (nm)	150	140 ; 200	75 (en T)
W (μm)	6 ; 12	6 ; 12; 24	6
L _{DS} (μm)	1,6	0,6 ; 1,1	0,6 ; 1,1
W_{ruban}/d_{ruban} (nm)	G NRFET 50/100	GFET	GFET 50/50nm G NRFET 50/30nm 30/50nm 30/30nm

Tableau II-4 : Tableau reprenant les différentes couches actives et des caractéristiques technologiques des transistors réalisés dessus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE II

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov, « Electric field effect in atomically thin carbon films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666–669, 2004.
- [2] M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, et H. Kurz, « A Graphene Field-Effect Device », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 28, n° 4, p. 282-284, avr. 2007.
- [3] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, et K. Kim, « A roadmap for graphene », *Nature*, vol. 490, n° 7419, p. 192-200, oct. 2012.
- [4] N. Meng, « Fabrication et caractérisation de transistor à base de Graphène Nano Ruban en vue d'application haute fréquence », Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2011.
- [5] Henry Mathieu et H. Fanet, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques*, 6^e éd. Paris: Dunod, 2009.
- [6] F. Schwierz, « Graphene transistors », *Nature Nanotechnology*, vol. 5, n° 7, p. 487-496, mai 2010.
- [7] K. Kim, J.-Y. Choi, T. Kim, S.-H. Cho, et H.-J. Chung, « A role for graphene in silicon-based semiconductor devices », *Nature*, vol. 479, n° 7373, p. 338-344, nov. 2011.
- [8] Y.-M. Lin, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, et P. Avouris, « Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies », *Nano Letters*, vol. 9, n° 1, p. 422-426, janv. 2009.
- [9] R. Cheng, J. Bai, L. Liao, H. Zhou, Y. Chen, L. Liu, Y. C. Lin, S. Jiang, Y. Huang, et X. Duan, « High-frequency self-aligned graphene transistors with transferred gate stacks », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, n° 29, p. 11588–11592, 2012.
- [10] Z. Guo, R. Dong, P. S. Chakraborty, N. Lourenco, J. Palmer, Y. Hu, M. Ruan, J. Hankinson, J. Kunc, J. D. Cressler, C. Berger, et W. A. de Heer, « Record Maximum Oscillation Frequency in C-Face Epitaxial Graphene Transistors », *Nano Lett.*, févr. 2013.
- [11] F. Schwierz, « Graphene Transistors: Status, Prospects, and Problems », *Proceedings of the IEEE*, vol. 101, n° 7, p. 1567-1584, juill. 2013.
- [12] L. Liao, Y.-C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K. L. Wang, Y. Huang, et X. Duan, « High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate », *Nature*, vol. 467, n° 7313, p. 305-308, sept. 2010.
- [13] Y. Wu, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, D. B. Farmer, Y. Zhu, A. A. Bol, C. Dimitrakopoulos, W. Zhu, F. Xia, P. Avouris, et Y.-M. Lin, « State-of-the-Art Graphene High-Frequency Electronics », *Nano Letters*, vol. 12, n° 6, p. 3062-3067, juin 2012.
- [14] J. A. Robinson, M. Hollander, M. LaBella, K. A. Trumbull, R. Cavalero, et D. W. Snyder, « Epitaxial Graphene Transistors: Enhancing Performance via Hydrogen Intercalation », *Nano Letters*, vol. 11, n° 9, p. 3875-3880, sept. 2011.

- [15] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, et R. Saito, « Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy », *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 1, n° 1, p. 89-108, août 2010.
- [16] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, « Raman spectroscopy in graphene », *Physics Reports*, vol. 473, n° 5-6, p. 51-87, avr. 2009.
- [17] C. Soldano, A. Mahmood, et E. Dujardin, « Production, properties and potential of graphene », *Carbon*, vol. 48, n° 8, p. 2127-2150, juill. 2010.
- [18] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, J. Graf, A. V. Fedorov, C. D. Spataru, R. D. Diehl, Y. Kopelevich, D.-H. Lee, S. G. Louie, et A. Lanzara, « First direct observation of Dirac fermions in graphite », *Nat Phys*, vol. 2, n° 9, p. 595-599, sept. 2006.
- [19] E. Moreau, S. Godey, X. Wallart, I. Razado-Colambo, J. Avila, M.-C. Asensio, et D. Vignaud, « High-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy study of monolayer and bilayer graphene on the C-face of SiC », *Physical Review B*, vol. 88, n° 7, août 2013.
- [20] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. [Piscataway, NJ]; Hoboken, N.J.: IEEE Press ; Wiley, 2006.
- [21] B. C. Huang, M. Zhang, Y. Wang, et J. Woo, « Contact resistance in top-gated graphene field-effect transistors », *Applied Physics Letters*, vol. 99, n° 3, p. 032107–032107, 2011.
- [22] J. S. Moon, M. Antcliffe, H. C. Seo, D. Curtis, S. Lin, A. Schmitz, I. Milosavljevic, A. A. Kiselev, R. S. Ross, D. K. Gaskill, P. M. Campbell, R. C. Fitch, K.-M. Lee, et P. Asbeck, « Ultra-low resistance ohmic contacts in graphene field effect transistors », *Applied Physics Letters*, vol. 100, n° 20, p. 203512, 2012.
- [23] L. J. Van der Pauw, « A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape », *Phillips Technical Review*, vol. 26, n° 8, p. 220-224, 1958.
- [24] *APPENDIX A HALL EFFECT MEASUREMENTS - Oregon State University*. .
- [25] D. P. DiVincenzo et E. J. Mele, « Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds », *Physical Review B*, vol. 29, n° 4, p. 1685, 1984.
- [26] S. Berrada, V. Hung Nguyen, D. Querlioz, J. Saint-Martin, A. Alarcón, C. Chassat, A. Bournel, et P. Dollfus, « Graphene nanomesh transistor with high on/off ratio and good saturation behavior », *Applied Physics Letters*, vol. 103, n° 18, p. 183509, 2013.
- [27] V. H. Nguyen, M. C. Nguyen, H.-V. Nguyen, et P. Dollfus, « Disorder effects on electronic bandgap and transport in graphene-nanomesh-based structures », *Journal of Applied Physics*, vol. 113, n° 1, p. 013702, 2013.
- [28] H. N. K Yamazaki, « 5-nm-order electron-beam lithography for nanodevice fabrication », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, p. 162- 163, 2003.
- [29] A. E. Grigorescu et C. W. Hagen, « Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art », *Nanotechnology*, vol. 20, n° 29, p. 292001, juill. 2009.

- [30] H. Namatsu, T. Yamaguchi, M. Nagase, K. Yamazaki, et K. Kurihara, « Nano-patterning of a hydrogen silsesquioxane resist with reduced linewidth fluctuations », *Microelectronic engineering*, vol. 41, p. 331–334, 1998.
- [31] F. Fruleux-Cornu, J. Penaud, E. Dubois, M. François, et M. Muller, « Optimisation of HSQ e-beam lithography for the patterning of FinFET transistors », *Microelectronic Engineering*, vol. 83, n° 4-9, p. 776-779, avr. 2006.
- [32] S. Regonda, M. Aryal, et W. (Walter) Hu, « Stability of HSQ nanolines defined by e-beam lithography for Si nanowire field effect transistors », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 26, n° 6, p. 2247, 2008.
- [33] Y. Masmoudi, « Etude du séchage au co2 supercritique pour l'élaboration de matériaux nanostructurés: application aux aerogels de silice monolithiques », PhD Thesis, 2006.
- [34] R. M. Wallace et G. D. Wilk, « High- κ Dielectric Materials for Microelectronics », *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 28, n° 4, p. 231-285, 2003.
- [35] D. B. Farmer et R. G. Gordon, « Atomic Layer Deposition on Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes via Gas-Phase Noncovalent Functionalization », *Nano Letters*, vol. 6, n° 4, p. 699-703, avr. 2006.
- [36] X. Wang, S. M. Tabakman, et H. Dai, « Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, n° 26, p. 8152-8153, juill. 2008.
- [37] J. A. Robinson, M. LaBella, K. A. Trumbull, X. Weng, R. Cavelero, T. Daniels, Z. Hughes, M. Hollander, M. Fanton, et D. Snyder, « Epitaxial Graphene Materials Integration: Effects of Dielectric Overlayers on Structural and Electronic Properties », *ACS Nano*, vol. 4, n° 5, p. 2667-2672, mai 2010.

CHAPITRE III

-

CARACTERISATION DES COMPOSANTS GRAPHENE

TABLE DES MATIERES – CHAPITRE III

TABLE DES MATIERES – CHAPITRE III	92
CHAPITRE III - CARACTERISATION DES COMPOSANTS GRAPHENE	93
III.1 MESURES EN REGIME STATIQUE DES TRANSISTORS DE 1ERE GENERATION	95
III.1.1 Caractéristique de transfert.....	95
III.1.2 Transconductance statique	96
III.1.3 Caractéristique de sortie.....	97
III.1.4 Influence des géométries du transistor	98
III.2 MESURES HYPERFREQUENCES DES GFET DE 1ERE GENERATION	99
III.2.1 Principe de base des mesures en hyperfréquences	99
III.2.2 Banc de mesure hyperfréquence	100
III.2.3 Procédure d'épluchage « de-embedding ».....	101
III.2.4 Performances hyperfréquences des composants	104
III.3 MODELE PETIT SIGNAL	111
III.3.1 Extraction des paramètres petit signal	111
III.3.2 Modélisation du circuit équivalent petit signal.....	112
III.3.3 Validation du model petit signal	113
III.4 MESURES DE BRUIT HYPERFREQUENCE DANS LES GFETS	114
III.4.1 Le bruit dans les transistors à effet de champ	114
III.4.2 Mesures du bruit en hyperfréquences	115
III.5 MESURES EN REGIME STATIQUE DES TRANSISTORS DE 2EME GENERATION	120
III.5.1 Caractéristique de transfert.....	120
III.5.2 Transconductance statique des GFETs et GNRFETs de 2ième génération	120
III.5.3 Caractéristique de sortie des GFETs et GNRFETs de 2ème génération	121
III.6 MESURES HYPERFREQUENCES DES TRANSISTORS DE 2EME GENERATION.....	124
III.6.1 Performances hyperfréquences des GFETs et GNRFETs au plan DUT	124
III.6.2 Performances hyperfréquences intrinsèques des GFETs et GNRFETS	125
III.5 CONCLUSION.....	126
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE III	130

CHAPITRE

III

CARACTERISATION DES COMPOSANTS GRAPHENE

Ce chapitre de thèse est consacré aux différentes caractéristiques électriques des transistors graphène des deux générations d'échantillons (G129 et GF26), à la modélisation petit signal de leurs performances hyperfréquences ainsi qu'à l'étude de leur facteur de bruit.

Dans un premier temps, l'analyse DC des composants de première génération (G129), nous a permis de remonter aux caractéristiques de transfert et de sortie des transistors à base de graphène (GFET) d'investiguer leur polarisation optimale de fonctionnement en régime statique et ainsi de mieux appréhender leur comportement dans le domaine fréquentiel.

L'analyseur de réseau vectoriel, couvrant une gamme de fréquence 0-67GHz, permet de superposer un signal informatif à la grille sous la forme d'un signal de tension de faible amplitude (régime petit signal). L'étude hyperfréquence détaillée dans ce chapitre a consisté à caractériser, en fonction de la fréquence, l'ensemble des rapports de signaux de puissance (paramètres S) opérant dans les transistors. Ce quadripôle est ensuite dépouillé de ses éléments parasites par une méthode dite de « *de-embedding* » qui nous a permis de remonter aux performances extrinsèques puis intrinsèques des composants. Les résultats de GFETs obtenus de la première génération de couches actives de graphène montrent des valeurs extrinsèques de f_t et f_{max} égales à 25 et 19GHz à $V_{DS}=3V$ proches des résultats trouvés sur les GNRFETs des travaux précédents [1].

Cette analyse a ensuite été complétée par une modélisation petit signal. Ces travaux de modélisation sont le fruit d'une collaboration avec Sébastien Frégonèse, Chargé de Recherche au laboratoire d'Intégration du Matériau au Système (IMS - CNRS, Bordeaux). L'extraction des éléments simples du schéma équivalent représentatif du fonctionnement global du GFET de première génération, a alors permis de simuler fidèlement leur comportement en régime hyperfréquence.

Cette collaboration a également permis de réaliser une première étude expérimentale de facteur de bruit grâce au banc de mesure dont nous disposons dans la centrale de caractérisation de l'IEMN. La caractérisation hyperfréquence de l'échantillon G129 (de première génération) se termine donc sur l'extraction de facteur de bruit de plusieurs composants GFETs de l'échantillon G129. Cette étude a permis d'estimer les polarisations et les fréquences optimales de fonctionnement par rapport à leur minimum de bruit. Des facteurs de bruit inférieurs à 1dB ont ainsi été reportés à 1GHz (dont les fréquences de coupures sont d'une dizaine de GHz) [2].

Les composants GFETs et des GNRFETs (à base de nano-rubans de graphène) issus de la seconde génération d'échantillon (GF26) et possédant une architecture de grille en T, ont

également été étudiés à la fois à travers leur comportement en régime statique et en régime dynamique. L'analyse DC des caractéristiques de sortie des GNRFETs montre une nette amélioration de la transconductance par rapport aux composants de structures continues de graphène considérés (5,7mS contre 2,7mS à $V_{DS}=1V$). L'analyse hyperfréquence des composants obtenus sur la deuxième génération de graphène présentent des propriétés intrinsèques $f_{t_{intr}}/f_{max}$ égales à 50/29GHz pour des GNRFETs (de 50nm tous les 30nm) contre respectivement 45/28GHz pour les GFETs et ce pour une polarisation V_{DS} de 1V. Cela s'explique par une perte de la transconductance dynamique plus importante sur les GNRFETs que sur les GFETs.

En conclusion, nous exposerons à polarisation égale, les meilleurs résultats de GFET obtenus sur les deux générations de couches que nous mettrons en regard avec les performances de nos GNRFETs. Ces différentes performances hyperfréquences seront ensuite mises en perspectives avec l'ensemble des technologies graphène trouvées dans la littérature.

III.1 MESURES EN REGIME STATIQUE DES TRANSISTORS DE 1ERE GENERATION

L'échantillon G129 a permis la réalisation de deux champs identiques de transistors comprenant chacun 165 transistors répartis selon les différentes dimensions W , L_{DS} et L_g . Sur environ 280 transistors caractérisés, plus de 150 se sont révélés fonctionnels. Dans cette partie nous présenterons les meilleurs composants pour chaque géométrie (repérés par un réticule). La répartition de ces 8 transistors sur l'échantillon est présentée dans la Figure-1 des annexes.

III.1.1 Caractéristique de transfert

Les mesures en régime statique permettent de déterminer la réponse de transfert $I_{DS} = f(V_{GS})$ à V_{DS} constant, c'est-à-dire le pouvoir de la grille à contrôler les charges du canal. Cette caractéristique permet, pour une valeur de V_{DS} donnée, d'observer le minimum de courant I_{DS} à $V_{GS} = V_{Dirac}$ où le comportement ambipolaire du graphène bascule d'un mode de conduction à un autre (Figure III-1).

On note que les points de Dirac sur l'ensemble de l'échantillon G129 de 1^{ère} génération (nombre de couches de graphène ≤ 5) sont largement décalés vers les V_{GS} négatifs ce qui montre un fort couplage avec le substrat qui dope le graphène en électrons. Il est donc nécessaire d'abaisser fortement la tension de grille afin de descendre le niveau de Fermi jusqu'à avoir une totale déplétion des électrons et une conduction de trous.

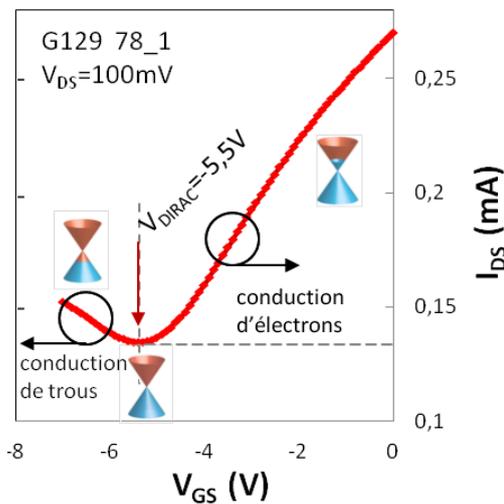


Figure III-1: Caractéristique de transfert $I_{DS}(V_{GS})$ à $V_{DS}=100mV$ d'un GFET de l'échantillon G129.

A plus fort V_{DS} (1, 2 et 3V), les caractéristiques de transfert d'un GFET sont représentées dans la Figure III-2. Normalisé par rapport au développement W , le courant reporté pour $V_{DS}=3V$ et $V_{GS}=0V$ s'élève à plus de 3,4mA/ μm .

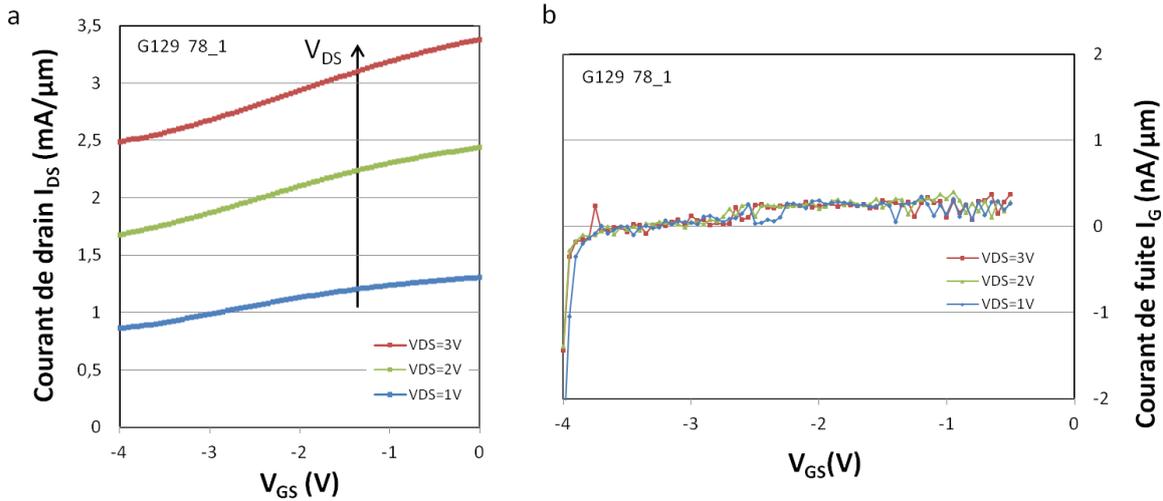


Figure III-2 : Courant de drain I_{DS} (a) et courant de fuite I_g (b) normalisés par rapport à $W=12\mu\text{m}$ en fonction de la polarisation V_{GS} pour $V_{DS}=1, 2$ et 3V (échantillon G129, $W=12\mu\text{m}$, $L_{DS}=1,1\mu\text{m}$ et $L_g=140\text{nm}$).

On y voit aussi que les 10nm d'oxyde de grille déposés par ALD jouent bien leur rôle de barrière isolante vis-à-vis du courant¹. Quelque soit le point de fonctionnement le courant de fuite I_g à travers le diélectrique est très faible, de l'ordre du nA (Figure III-2.b).

III.1.2 Transconductance statique

Les caractéristiques de transfert conduisent par l'équation III-1 à l'expression de la transconductance g_m . Celle ci caractérise la capacité d'une grille, sur laquelle on applique une tension V_{GS} , à moduler le courant du canal I_{DS} pour un même V_{DS} de sorte que :

$$g_m = \left. \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}} \right|_{V_{DS}=cst} \quad \text{Eq.III-1}$$

Comme le montre Figure III-3, les courbes de $g_m(V_{GS})$ mesurées sur les GEFTs de première génération (échantillon G129) présentent des maximums de transconductance $g_{m_{max}}$ à $153\mu\text{S}/\mu\text{m}$ et $275\mu\text{S}/\mu\text{m}$ au point d'inflexion des courbes $I_{DS}(V_{GS})$ à $V_{GS}=-2,8$ et -2V pour $V_{DS}=1$ et 3V .

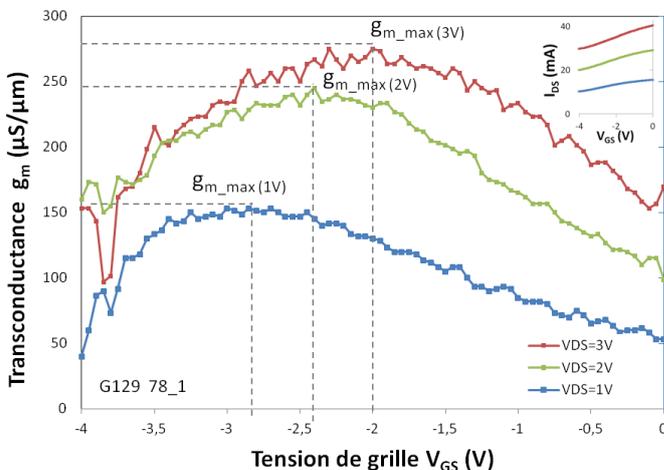


Figure III-3 : Transconductance g_m et $g_{m_{max}}$ associée en fonction de V_{GS} à $V_{DS}=1, 2$ et 3V .

¹ On remarque cependant que l'oxyde ne tient souvent plus et claque au-deçà de -6V .

C'est autour de ces points de polarisation que les performances hyperfréquences seront optimales. Ces différents points de fonctionnement, et les valeurs de courant associées suivant chaque géométrie de GFET, sont résumés dans le tableau suivant :

Réticule	W (μm)	L _{DS} (μm)	Lg (nm)	V _{DS} =1V			V _{DS} =3V				
				g _{m_max} (μS/μm)	I _{DS} (mA/μm)	V _{GS} (V)	g _{m_max} (μS/μm)	I _{DS} (mA/μm)	V _{GS} (V)		
Echantillon G129	i9_1	6	0,6	140	113	0,83	-2	225	2,5	-1,6	
	h4_1			200	136	0,71	-2,4	273	2,06	-1,8	
	a3_1	12	0,6	140	101	0,60	-3,5	208	1,9	-2,9	
	b2_1			200	113	0,68	-1,9	260	1,97	-1,1	
	78_1			140	153	1,00	-2,8	275	2,93	-2	
	87_1	24	0,6	200	106	106	0,68	-2,7	268	2,07	-1,9
	69_2				140	70	0,54	-2,5	172	1,81	-1,3
	58_2	200	78	0,51	-2,5	180	1,52	-1,8			

Tableau III-1 : Récapitulatif des maximums de courant I_{DS} reportés au g_{m_max} en fonction de V_{GS} pour V_{DS}=1 et 3V sur les GFETs de l'échantillon G129.

A cause de la dispersion technologique, les lois d'échelles en W ne sont pas toujours respectées.

III.1.3 Caractéristique de sortie

La caractéristique de sortie I_{DS} = f(V_{DS}) pour différentes valeurs de V_{GS} (Figure III-4.a) permet de déterminer le régime de fonctionnement des transistors à effet de champ et de calculer la résistance de sortie (Figure III-4.b) par la relation :

$$g_{ds} = \left. \frac{dI_{DS}}{dV_{DS}} \right|_{V_{GS}=cst} = \frac{1}{R_{DS}} \quad \text{Eq.III-2}$$

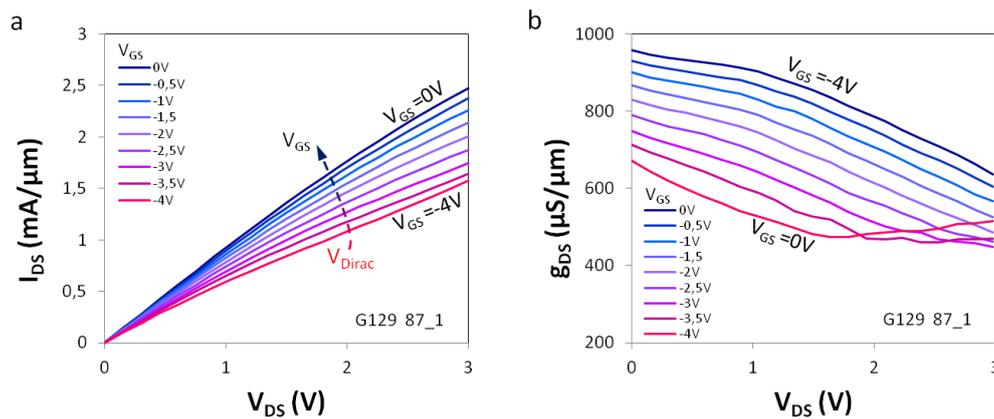


Figure III-4 : Caractéristique de sortie I_{DS} = f(V_{DS}) (a) et résistance g_{ds} de sortie associée (b) pour V_{GS}=[-4; 0]V.

Cette caractéristique de sortie montre bien qu'en absence de gap dans le graphène, le GFET n'opère pas en régime de saturation. Le courant de drain I_{DS} étant fortement dépendant de la tension drain-source cela entraîne de fortes valeurs de g_{ds} (Figure III-4.b). La recherche d'un courant de saturation à de plus fortes polarisations entraîne irrémédiablement le claquage de l'oxyde. Les courbes I_{DS}(V_{DS}) pour plusieurs V_{GS} rappellent

les propriétés ambipolaires du graphène. En effet, à mesure que l'on s'approche du point de Dirac, l'évolution de I_{DS} est de plus en plus faible jusqu'à être minimum à $V_{GS} = V_{Dirac}$. En dépassant ce point, le mode de conduction change et l'évolution de I_{DS} augmente avec un nouveau type de porteur de charge.

Réticule	W (μm)	L _{DS} (μm)	L _g (nm)	V _{DS} =3V		
				g _{DS} (μS/μm)	I _{DS} à V _{GS} =0V (mA/μm)	I _{DS} à V _{GS} =-3V (mA/μm)
i9_1	6	0,6	140	624	2,8	2,5
h4_1			200	504	2,5	1,8
a3_1	12	0,6	140	496	2,3	1,5
b2_1			200	491	2	1,3
78_1		140	347	3,4	2,4	
87_1		1,1	200	486	2,5	1,6
69_2	24	0,6	140	479	2	1,5
58_2			200	398	1,8	1,3

Tableau III-2 : Récapitulatif des caractéristiques de sortie aux points de fonctionnement déterminés à partir du $g_{m,max}$ ainsi que les courants de drain I_{DS} normalisés par rapport à W à V_{DS}=3V pour V_{GS}=0V et V_{GS}=-3V sur les GFETs de l'échantillon G129.

III.1.4 Influence des géométries du transistor

La mesure à V_{GS} nulle du courant de drain I_{DS} en fonction de la tension drain source V_{DS} de l'ensemble des GFETs de l'échantillon G129, ainsi que les valeurs reportées dans le Tableau III-1 permettent d'étudier l'influence des différentes géométries L_{DS} et W sur les performances de nos transistors. Si le niveau total de courant I_{DS} suit bien une loi d'échelle et est directement proportionnel au développement W du transistor, aucune tendance claire ne semble se dégager quand le courant est normalisé (même si statistiquement des niveaux de courants plus élevés ont été relevés pour $W=12\mu\text{m}$ sur l'échantillon G129). De même, une augmentation de la longueur du canal L_{DS} doit entraîner une variation de la résistance d'accès et donc du courant I_{DS} . Mais les valeurs relevées au moment de la cartographie de l'échantillon montrent une très forte inhomogénéité des niveaux de courant d'un transistor à l'autre qui empêche de conclure (à ces niveaux de L_{DS}) sur l'influence de la largeur de canal au regard des performances statiques.

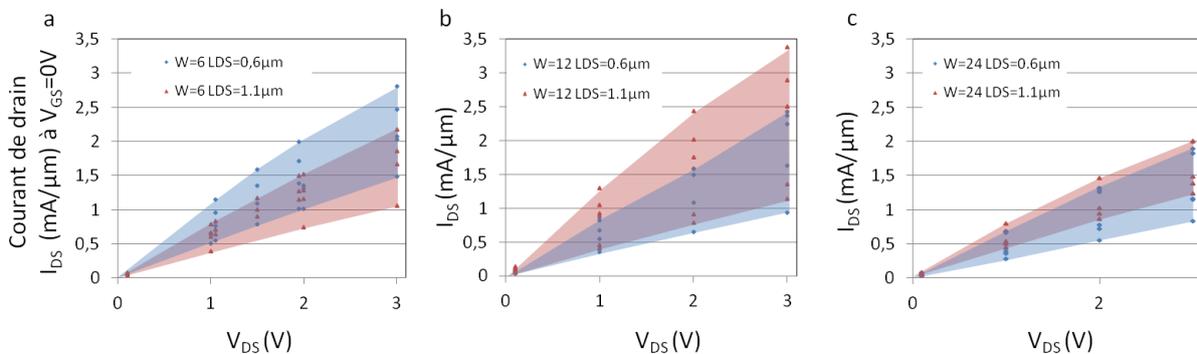


Figure III-5 : Courant de drain à $V_{GS} = 0V$ en fonction de V_{DS} relevé pour les différentes géométries $L_{DS}=0,6$ et $1,1\mu\text{m}$ pour $W=6\mu\text{m}$ (a), $12\mu\text{m}$ (b) et $24\mu\text{m}$ (c) de GFETs

III.2 MESURES HYPERFREQUENCES DES GFET DE 1ERE GENERATION

La mesure sur une large gamme de fréquence de quatre paramètres de répartition, appelés aussi paramètres S, à différent points de polarisation suffit, à l'aide de différentes matrices de passage, à décrire l'ensemble des comportements de transistors opérant en régime hyperfréquence. Ces mesures ont été réalisées conjointement avec Mohammed Moez Belhaj dont les travaux de thèse portent exclusivement sur la caractérisation de composants graphène.

III.2.1 Principe de base des mesures en hyperfréquences

III.2.1.1 Notions sur les quadripôles

Le transistor peut être vu comme un quadripôle avec un port 1 d'entrée et un port 2 de sortie. L'ensemble des fonctionnalités du composant peut alors se faire en considérant les transformations courant-tension du quadripôle par sa matrice d'impédance $[Z]$ ou tension-courant par sa matrice d'admittance $[Y]$ tel que :

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Z_{11} & Z_{12} \\ Z_{21} & Z_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \end{pmatrix} \text{ ou } \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y_{11} & Y_{12} \\ Y_{21} & Y_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} \quad \text{Eq.III-3}$$

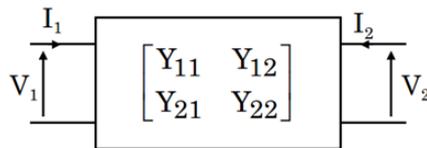


Figure III-6 : Schéma bloc d'un transistor sous la forme d'un quadripôle de matrice d'admittance $[Y]$.

III.2.1.2 Paramètres S

En régime petit signal, on superpose à un point de polarisation un signal alternatif de faible amplitude sur la grille. À de très hautes fréquences de variations de tension, l'oscillation des charges dans le composant est alors assimilée à la propagation d'une onde plane sur une ligne de transmission. Vu de chaque extrémité du quadripôle, la puissance injectée est alors décomposée en une onde incidente a_i et une onde b_i transmise ou réfléchi. Dans ce cas, les paramètres S (de l'anglais *Scattering parameters*) représentent les coefficients de réflexion et de transmission des charges considérées par rapport à l'onde incidente. Ces paramètres définissent la matrice de passage entre a_i et b_i de sorte que [3][4][5] :

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad \text{Eq.III-4}$$

Figure III-7 : Illustrations des paramètres S entre les deux ports du quadripôle. S_{11} et S_{22} sont les coefficients de réflexion à l'entrée et à la sortie quand a_2 et a_1 sont respectivement égales à zéro. De même, S_{12} et S_{21} sont les coefficients de transmission à l'entrée et à la sortie lorsque le composant (DUT) est adapté à l'impédance d'entrée.

III.2.2 Banc de mesure hyperfréquence

III.2.2.1 Présentation du matériel utilisé

L'analyseur de réseau vectoriel (ou VNA) est un outil de mesure qui permet de tracer dans l'abaque de Smith le rapport des signaux d'entrée et de sortie appliqués au quadripôle et donc d'exprimer physiquement les paramètres S. Ces outils scannent ces paramètres sur une bande de fréquence de signal de quelques MHz jusqu'à plusieurs centaines de GHz. Le banc de mesure utilisé est composé d'une station sous pointes équipée de sondes coplanaires hyperfréquences *Infinity GSG* de *Cascade Microtech*[®] et d'un analyseur VNA E8361A de la société *Agilent*[®] couvrant une bande de fréquence de 10MHz à 67GHz.

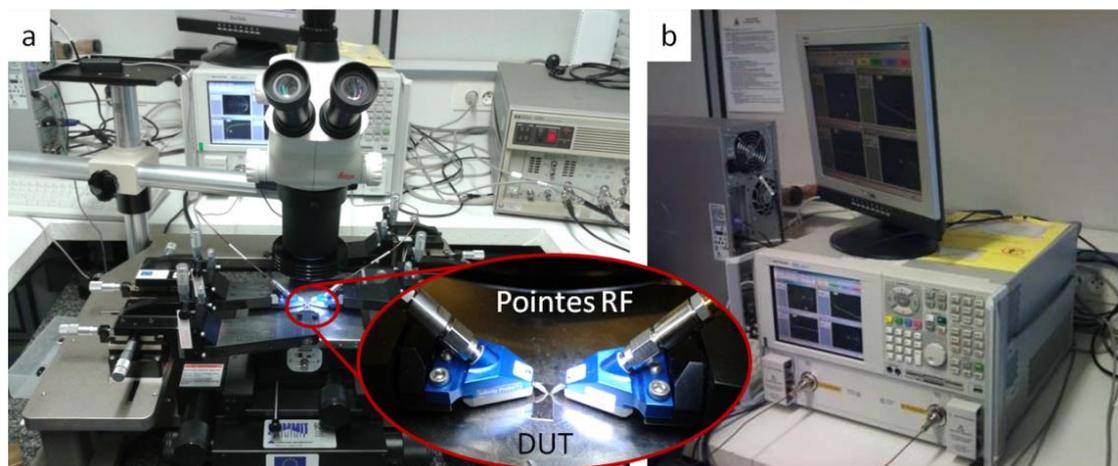


Figure III-8: Station de mesures sous pointes hyperfréquences (a). Analyseur de réseau vectoriel (b).

III.2.2.2 Calibrage du banc de mesure

Cette technique de mesure sous pointes met en jeu de nombreux éléments actifs ou passifs qui, pour gagner en précision, nécessitent une procédure d'étalonnage avant toute caractérisation. La méthode standard de calibration LRRM (de l'anglais *Line-Reflect-Reflect-Match*) permet de compenser les erreurs extérieures apportées par les pointes ou les câbles coaxiaux du banc de mesure pour fixer le plan de référence des mesures au plus proche des accès du composant, appelé aussi DUT² (Figure III-9.a) [6]. Cette calibration nécessite la mesure « off-wafer »³ de quatre motifs standards (Figure III-9.c):

- Une ligne de transmission (dite *Through*)
- Un circuit ouvert (dit *Open*) et une structure court-circuitée (dite *Short*) qui constituent deux éléments de réflexion.
- Une résistance de 50Ω adaptée à l'impédance des câbles du banc de mesure (*Match*).

² Le composant mesuré sous pointes est généralement identifié par l'anagramme DUT de l'anglais *Device Under Test* ou DST (Dispositif Sous Test) en français.

³ La mention « off-wafer » représente le fait que la calibration ne se fait pas sur le même échantillon que l'échantillon de composant à mesurer.

Ces motifs étalonnés se présentent sous la forme d'un kit de calibration en alumine (*ISS cal kit*⁴ [7]) fourni par le fabricant des sondes RF (Figure III-9.b). Les mesures en fréquences de ces étalons permettent de connaître l'erreur liée au système de mesure jusqu'au bout des pointes RF et d'établir un système d'équations [6] qui ajuste la valeur des paramètres S mesurés à leurs valeurs de référence. Ces relations de passages sont ensuite mémorisées par le VNA et directement appliquées aux mesures des composants de nos échantillons grâce au logiciel *WinCal* [6].

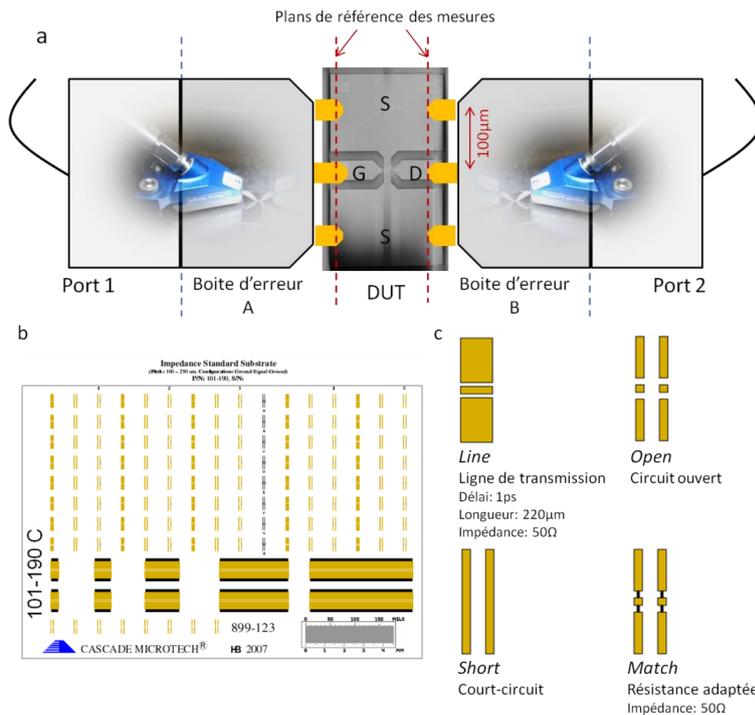


Figure III-9: Illustration des différents blocs d'erreur extérieurs au DUT à compenser lors de la calibration (a). Carte du *ISS cal Kit* de Cascade Microtech® [7] (b). Structures des motifs de calibration LRRM (c).

III.2.3 Procédure d'épluchage « de-embedding »

III.2.3.1 Schéma équivalent du transistor graphène

Le comportement d'un GFET ou plus généralement d'un transistor à effet de champ opérant en régime petit signal peut entièrement être décrit à l'aide du schéma équivalent en faisant l'hypothèse que les différents éléments qui le constituent sont invariants avec la fréquence. Ce schéma équivalent est présenté dans la Figure III-10 et est décomposé en plusieurs niveaux ou plans de référence :

- Le plan DUT qui fixe le plan de mesure des sondes
- Le plan extrinsèque dont les éléments supposés indépendants de la polarisation délimitent l'accès à la zone active du transistor.
- Le plan intrinsèque qui ne décrit que ce qui se passe sous la grille au niveau du canal de graphène et dont les éléments dépendent de la polarisation.

L'idée de rapprocher le plan de mesure au plus proche du composant lors de la calibration, en épluchant les éléments parasites des câbles et des pointes, peut également s'opérer à l'intérieur des transistors. Cette procédure d'épluchage (souvent appelée « de-

⁴ De l'anglais *Impedance Standard Substrate Calibration Kit*.

embedding ») permet alors d'extraire du DUT, les performances au niveau des plans extrinsèque et intrinsèque des composants.

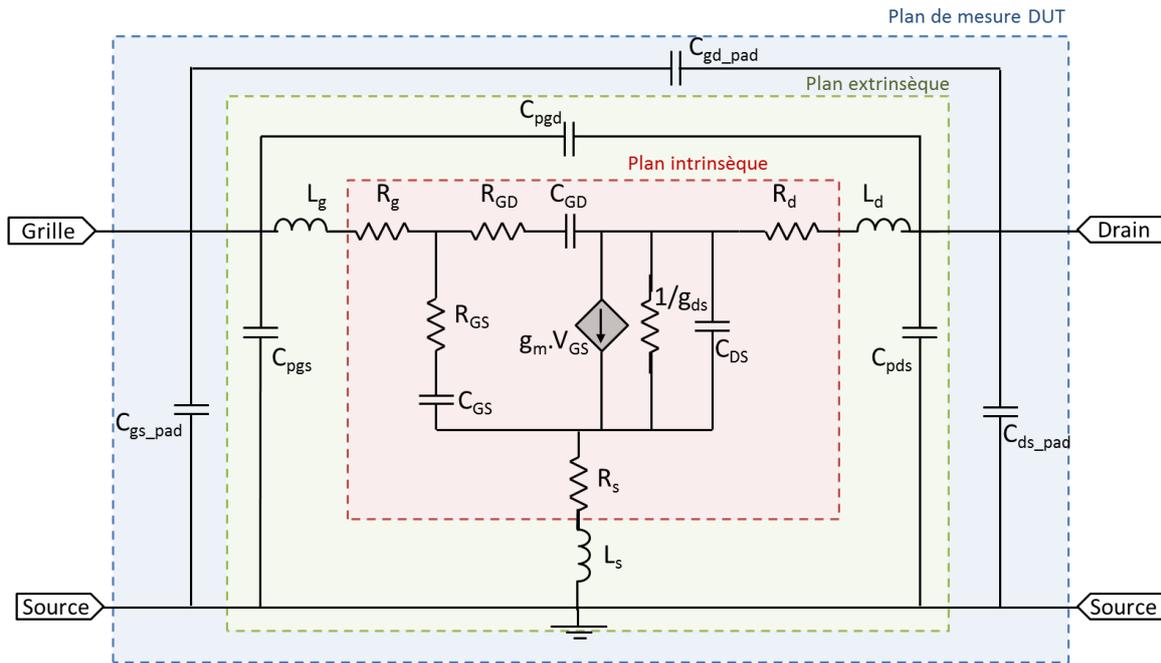


Figure III-10 : Schéma équivalent global du transistor graphène comprenant le plan de mesure DUT (en bleu), la partie extrinsèque comprenant ici les capacités de couplage, et les inductances d'accès (en vert) et la partie intrinsèque (en rouge) comprenant les résistances d'accès.

Outre la modélisation du comportement du transistor, le deuxième intérêt à l'étude des différents éléments de ce schéma équivalent est d'avoir un retour sur la technologie du composant et de connaître les points à améliorer.

III.2.3.2 Plan extrinsèque

Les géométries des GFETs et GNRFETs sont composées de larges accès coplanaires (qui fixent le plan de mesure des sondes) en parallèle d'une zone active dite extrinsèque (Figure III-11.a et b). La contribution des éléments passifs parallèles à ces accès peuvent être épluchés afin de ramener le plan de référence aux portes de la zone active de graphène. Cela est rendu possible en mesurant, grâce aux mesures de paramètres S, la matrice admittance $[Y_{PAD}]$ d'une structure de test⁵ dite PAD. Ces structures ouvertes ne comportent que des accès coplanaires de mêmes dimensions que les GFETs et leurs contributions sont principalement capacitives (Figure III-11.c). Elles peuvent donc ensuite être soustraites à celles d'un composant DUT pour ne conserver que la matrice admittance de la zone extrinsèque tel que [8] :

$$Y_{extr} = Y_{DUT} - Y_{PAD} \quad \text{Eq.III-5}$$

⁵ Contrairement à la calibration du VNA qui s'effectue « off-wafer », le *de-embedding* s'effectue « on-wafer », c'est-à-dire que les structures de tests sont sur le même échantillon que les transistors à mesurer.

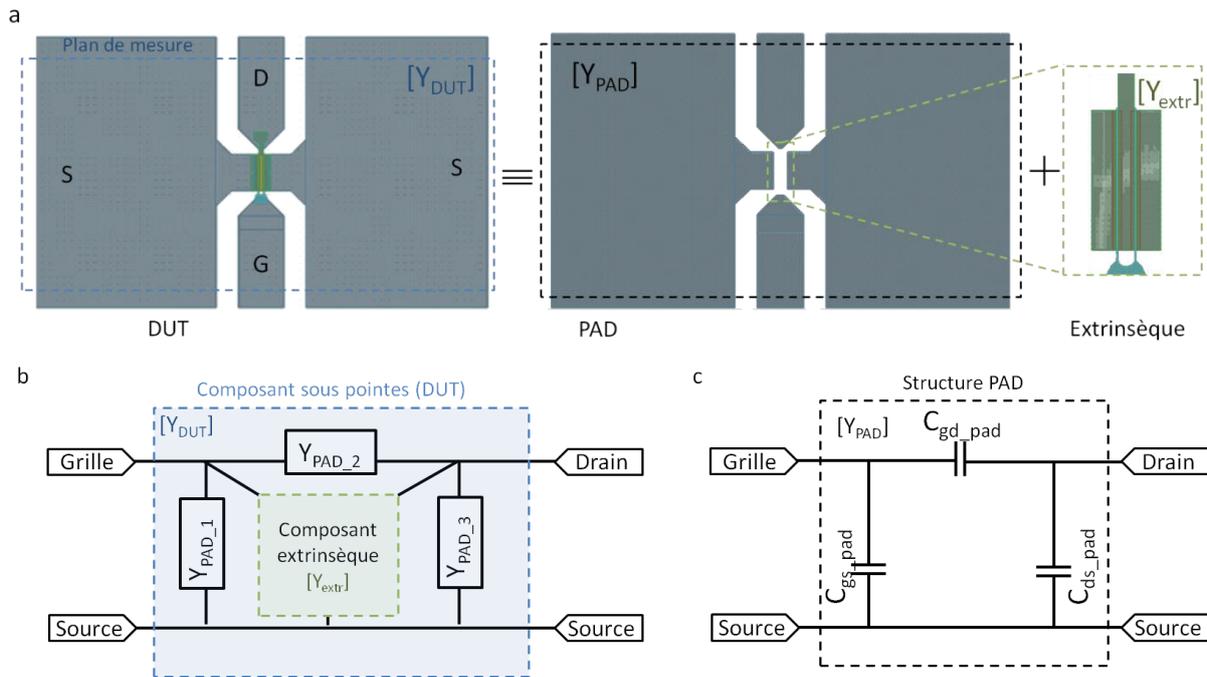


Figure III-11: Illustration du procédé de « de-embedding ». Schéma de la structure du DUT décomposée en une structure PAD passive en parallèle d'une zone extrinsèque active (a). Représentation en schéma bloc des éléments parallèles parasites par rapport à la zone extrinsèque du DUT (b). Schéma bloc de la structure PAD principalement composé d'éléments capacitifs (c).

III.2.3.3 Plan intrinsèque

Les mesures extrinsèques peuvent une nouvelle fois être affinées afin de ne conserver que l'effet transistor qui se passe sous la grille au niveau du canal de graphène. Si l'on regarde de plus près la structure simplifiée du transistor au niveau extrinsèque (Figure III-12), celle-ci peut être vue comme un ensemble d'éléments passifs parallèles et séries autour d'un élément actif. Ces éléments peuvent être divisés en deux catégories :

- Les éléments extrinsèques C_{psd} , C_{pgs} , C_{pgd} sont les capacités de couplage entre les structures aux portes du canal et qui n'étaient pas accessibles par les structures PAD (Figure III-12 - en vert). Les résistances séries R_s , R_d , R_g sont les résistances d'accès à l'interface métal/graphène et peuvent, selon les modèles, être considérées dans l'une ou l'autre des catégories. On considère les inductances séries L_s , L_d , L_g des connexions métalliques négligeables dans notre domaine d'application.
- Les éléments sous la grille représentent la partie intrinsèque du composant, elle ne prend en compte que la zone active sans s'intéresser aux accès (Figure III-12 - en rouge). L'élément actif est une source de courant dépendant de la transconductance g_m et de la tension de grille V_{GS} . La résistance de sortie du canal est définie comme $1/g_{ds}$ (Eq.III-2). L'impédance de l'oxyde est représentée par la série R_{GS} et C_{GS} (identique à R_{GD} et C_{GD} si la grille est au centre du canal). C_{DS} est la capacité des charges dans le graphène souvent négligée en première approximation.

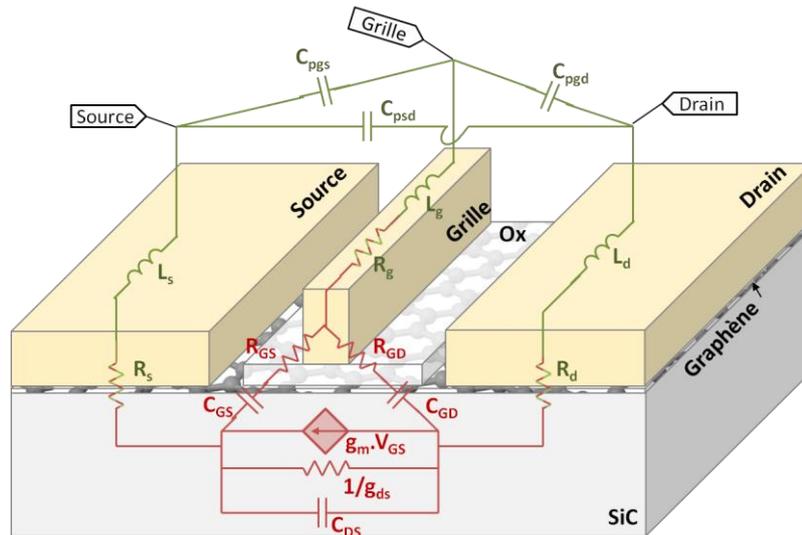


Figure III-12 : Représentation des différents éléments parasites au niveau d'un doigt de grille. Les éléments extrinsèques en vert peuvent être soustraits grâce aux motifs « muet » afin de ne conserver que la partie intrinsèque en (rouge).

Une seconde procédure de *de-embedding* utilise cette fois des motifs de circuits ouverts dits « *muet* ». Ces motifs sont semblables au GFET à l'exception qu'ils ne comportent pas de graphène sous l'oxyde de grille. Ces structures permettent d'extraire, en plus des capacités PAD, les capacités de couplage C_{psd} , C_{pgs} et C_{pgd} et de ne conserver que la partie intrinsèque par la relation [9][10] :

$$Y_{intr} = Y_{DUT} - Y_{muet} \quad \text{Eq.III-6}$$

Certains *de-embedding* permettent par un troisième calcul de sortir les résistances séries R_s , R_d , R_g et éventuellement les inductances des connexions métalliques du plan extrinsèque via la mesure des dispositifs en court-circuit. Ces structures, dites « *short* » relient directement les grilles au canal de graphène (l'oxyde a été gravé).

III.2.4 Performances hyperfréquences des composants

La caractérisation des potentialités RF des transistors graphène se fait en reportant, dans les différents plans de mesures, les différents gains en fonction de la fréquence d'entrée du signal et en déterminant leurs fréquences de coupure.

III.2.4.1 Expression du gain et de la fréquence de coupure de gain en courant

Le gain en courant, noté H_{21} , suit une évolution de -20dB/décade et diminue avec l'augmentation de la fréquence du signal d'entrée. Il s'exprime selon les paramètres S suivant:

$$|H_{21}|^2 = \left| \frac{-2 \cdot S_{21}}{(1 - S_{11}) \cdot (1 + S_{22}) + S_{12} \cdot S_{21}} \right|^2 \quad \text{Eq.III.7}$$

La fréquence de transition ou fréquence de coupure de gain en courant (f_t) représente la fréquence maximale pour laquelle le module du gain en courant $|H_{21}|$ entre la source et le drain est unitaire (0dB) [11].

III.2.4.2 Expression du gain unilatéral de Mason et fréquence maximale d’oscillation

Le gain unilatéral de Mason noté U , est le gain en puissance obtenu en adaptant l’entrée et la sortie par une contre-réaction sans perte qui permet d’obtenir un $S'_{12}=0$. Ce gain s’exprime lui aussi en fonction des paramètres S et suit une évolution théorique de -20dB/décade [12]:

$$U = \frac{\left| \frac{S_{21}}{S_{12}} - 1 \right|^2}{2 \left(k \left| \frac{S_{21}}{S_{12}} \right| - \text{Re} \left(\frac{S_{21}}{S_{12}} \right) \right)} \quad \text{Eq.III.8}$$

avec k le facteur de stabilité de Rollet exprimé par : $k = \frac{1 - |S_{11}|^2 - |S_{22}|^2 + |S_{11}S_{22} - S_{12}S_{21}|^2}{2 |S_{12} S_{21}|}$

La fréquence maximale d’oscillation f_{max} est alors la fréquence pour laquelle U est égal à 1 [11][12] et jusqu’à laquelle il est encore possible d’avoir un gain en puissance (au-delà le quadripôle devient passif).

III.2.4.3 Choix des points de polarisation

Les mesures dynamiques s’effectuent autour d’un point de fonctionnement (V_{GS} et V_{DS}) optimal. On fait alors varier la tension de grille V_{GS} autour de la valeur pour laquelle la transconductance g_m est maximale pour différentes tensions drain-source fixées.

III.2.4.4 Performances mesurées dans le plan des pointes des GFETs de première génération

La première étape de mesure hyperfréquence consiste naturellement à évaluer les paramètres S au niveau du plan de référence des pointes. La Figure III-13 présente les évolutions de S_{DUT} dans l’abaque de Smith d’un des GFETs de l’échantillon G129 (1^{ère} génération) en fonction de V_{GS} et de trois valeurs de V_{DS} (1, 2 et 3V).

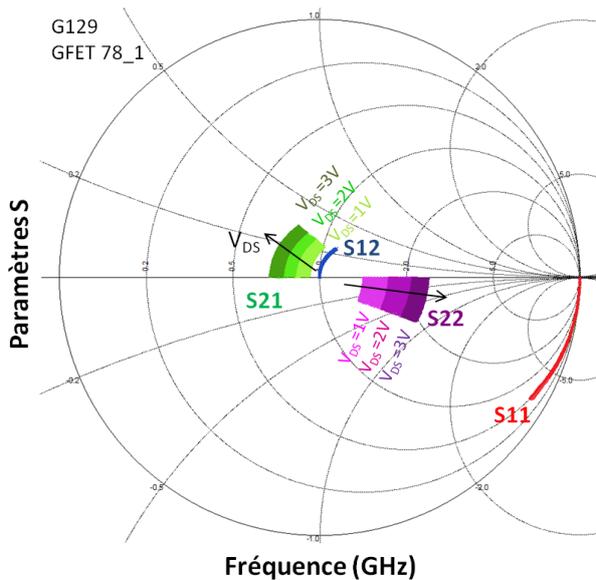


Figure III-13 : Paramètres S d’un transistor ($W=12\mu\text{m}$, $L_{DS}=1,1\mu\text{m}$ et $L_g=100\text{nm}$) au niveau du plan de référence des pointes à $V_{DS}=1, 2$ et 3V pour $V_{GS}=[-4; 0]\text{V}$ mesurés jusqu’à 30GHz .

A partir de ces 4 paramètres, les courbes de gains $|H_{21}|$ et U peuvent donc être calculées par les équations III-7 et III-8 et les premières fréquences de coupures f_t et f_{max} reportées au plan de référence des pointes (DUT). Dans l’exemple du transistor utilisé

précédemment, la Figure III-14 montre une fréquence de coupure de gain en courant de 15,75GHz contre une fréquence d'oscillation maximal de 17GHz à $V_{DS}=3V$ et $V_{GS}=-2,8V$.

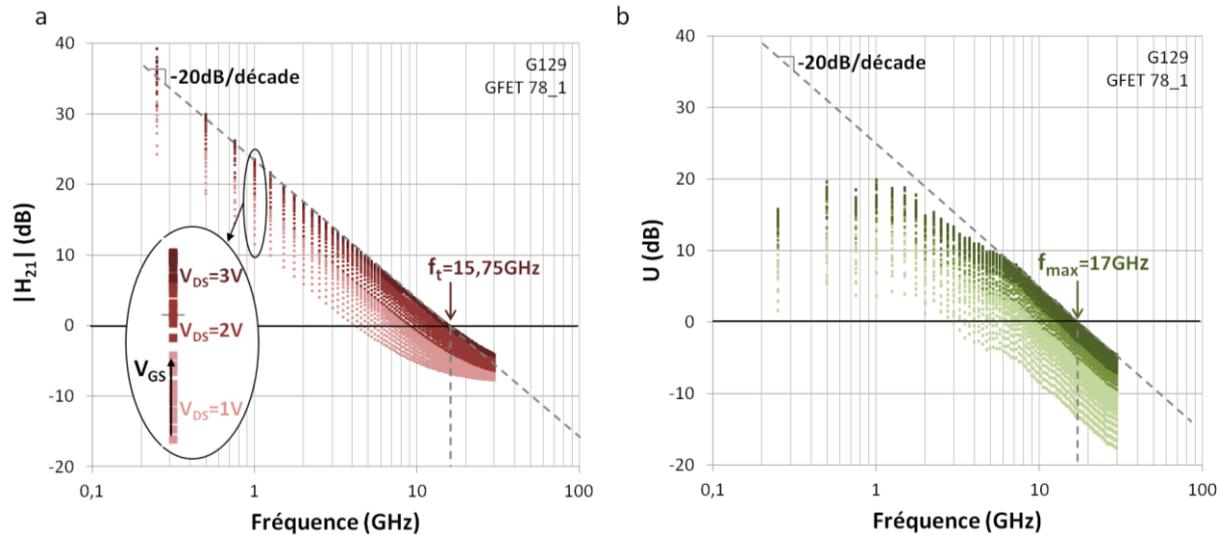


Figure III-14 : Performances hyperfréquences du GFET mesurées à $V_{DS}=1, 2$ et $3V$ et $V_{GS}=[-4,0]V$ dont les meilleurs f_t et f_{max} sont reportés pour une polarisation à $V_{DS}=3V$ et $V_{GS}=-2,8V$.

Sur l'ensemble de l'échantillon G129, les meilleures performances hyperfréquences pour chaque géométrie de GFET mesurées au plan de référence du DUT ont toutes été relevées à $V_{DS}=3V$, celles-ci sont compilées dans le Tableau III-3.

Réticule	W (μm)	L_{DS} (μm)	L_g (nm)	$V_{DS}=1V$			$V_{DS}=3V$								
				V_{GS} (V)	f_t (GHz)	f_{max} (GHz)	V_{GS} (V)	f_t (GHz)	f_{max} (GHz)						
Echantillon G129	i9_1	6	0,6	-2,8	6,25	7	-2,2	11,5	16						
	h4_1									-2,8	5,75	9,25	-2,4	10,5	17
	a3_1	12	0,6	-3	7	8	-2,5	12,75	15						
	b2_1									-2	6	6,5	-1,5	12	15
	78_1									-3,4	9,25	9	-2,8	15,75	17
	87_1	24	1,1	-3	6	6,25	-3	12,5	14						
	69_2									-2,8	5,5	5,75	-2,5	13,75	12
	58_2	24	0,6	200	-2,8	6	5,25	-2,2	12,5	12					

Tableau III-3 : Tableau récapitulatif des mesures hyperfréquences au plan DUT des GFETs réalisés à $V_{DS}=1$ et $3V$ sur l'échantillon G129.

Si de manière générale, les composants avec une plus faible longueur de grille L_g semblent présenter des fréquences de coupures de gain en courant plus élevées, et des f_{max} qui augmentent quand le développement W du transistor diminue. La trop forte dispersion des résultats sur l'échantillon ne nous permet pas, pour l'instant, de conclure sur une quelconque influence de L_{DS} ou de W sur les performances hyperfréquences des GFETs.

III.2.4.5 Performances extrinsèques des GFETs

Les mesures des paramètres S réalisées sur les GFETs ont toutes subi un *de-embedding* grâce aux mesures en polarisation froide (V_{DS} et V_{GS} nulles) des éléments parasites des structures PAD (Figure III-15.a). L'application de l'équation III.11 permet alors de ne conserver que les performances extrinsèques (Figure III-15.b).

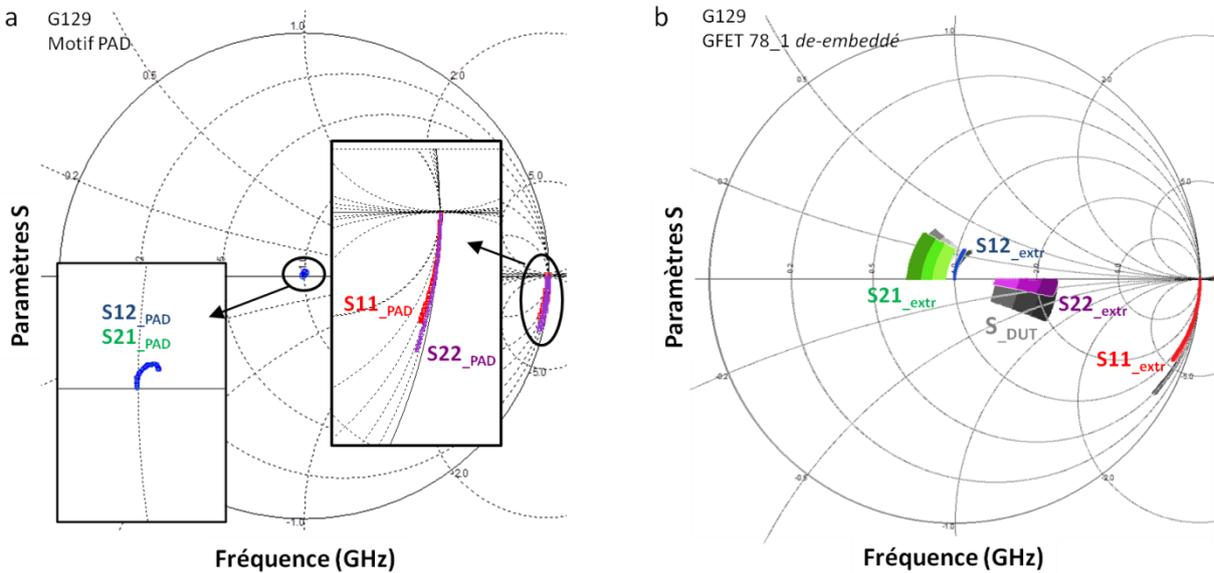


Figure III-15 : Paramètres S en polarisation froide de la structure PAD (a). Evolution des paramètres S extrinsèque (en couleur) par rapport au DUT (en gris) après *de-embedding* PAD sur la couche G129.

L'évolution des paramètres S de la structure PAD est bien représentative d'un circuit ouvert : S_{12} et S_{21} , les coefficients de transmission, sont bien centrés sur l'abaque de Smith et les coefficients de réflexion à l'entrée et à la sortie, S_{11} et S_{22} , suivent bien une évolution purement capacitive. Les valeurs de ces capacités, constantes sur la gamme de fréquences étudiée (Figure III-16), sont celles présentées dans le schéma bloc de la Figure III-11.c.

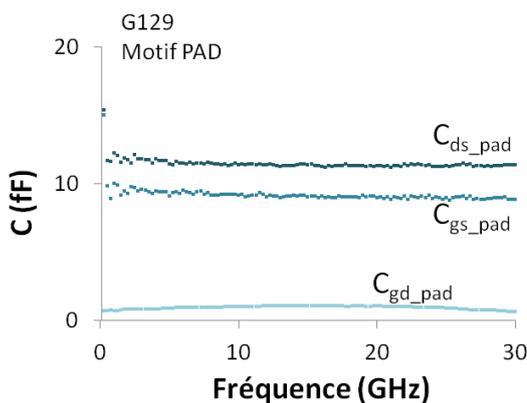


Figure III-16 : Mesures des capacités PAD liées aux accès coplanaires sur la gamme de fréquence étudiée en polarisation froide.

Au niveau des paramètres S extrinsèques on note bien que les effets capacitifs de S_{11_extr} à l'entrée et de S_{22_extr} à la sortie sont diminués par rapport aux mesures DUT (Figure III-15.b). Quant aux courbes de gain *de-embeddées* (Figure III-17), la diminution de S_{11} et S_{22} décale $|H_{21}|$ vers le haut de l'axe (Equation III-7) et permet d'obtenir une amélioration des performances f_{t_extr} jusqu'à 25GHz (par rapport au 15,75GHz de la mesure au plan de référence sous pointes - Figure III-17.a). Mais ce *de-embedding* est presque sans influence

pour le gain unilatéral de Mason U qui ne dépend que de l'évolution de S_{12} et S_{21} (Equation III-8), f_{max} n'est donc que très légèrement modifié passant de 17GHz à 19GHz pour le composant présenté dans la Figure III-17.b.

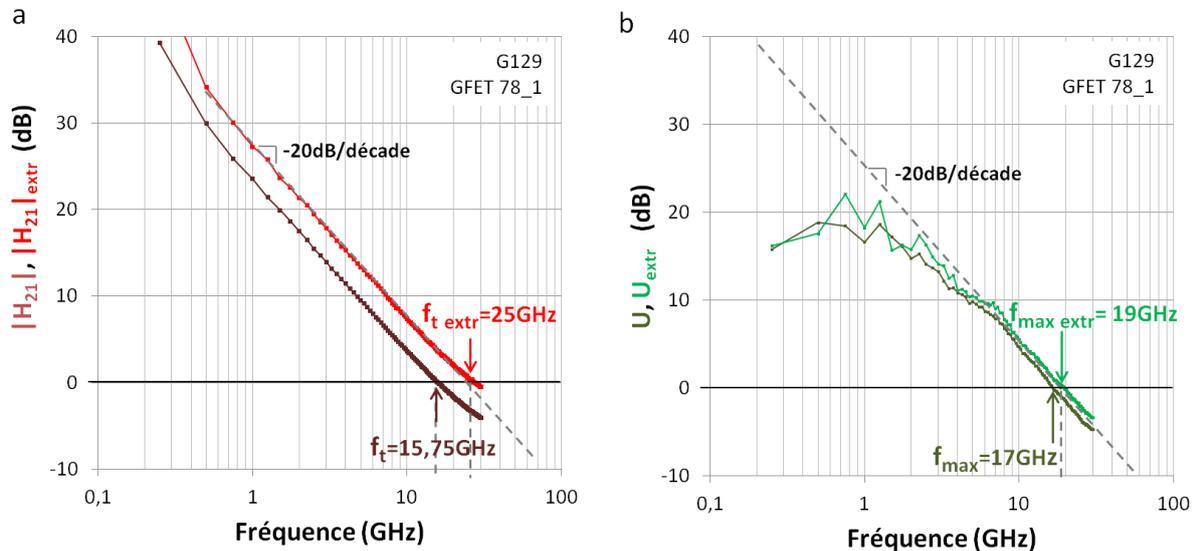


Figure III-17 : Gain en courant (a) et gain unilatéral de Mason (b) extrinsèques comparés à leur mesure au plan de référence sous pointes au point $V_{DS}=3V$ et $V_{GS}=-2,8V$.

Les différentes fréquences de coupure extrinsèques ont aussi été extraites pour l'ensemble des transistors présentés et comparés à leurs valeurs dans le plan des pointes dans le Tableau III-4. Le gain unilatéral de Mason n'évoluant que de manière très peu significative avec le *de-embedding*, nous ne conserverons par la suite que leurs valeurs extrinsèques.

Réticule	W (μm)	L _{DS} (μm)	Lg (nm)	V _{DS} =3V			
				V _{GS} (V)	f _t → f _{t_extr} (GHz)	f _{max} → f _{max_extr} (GHz)	
Echantillon G129	i9_1	6	0,6	-2,2	11,5 → 22	16 → 19	
	h4_1				-2,4	10,5 → 19	17 → 18,25
	a3_1	12	0,6	-2,5	12,75 → 18,5	15 → 16,25	
	b2_1				-1,5	12 → 16	15 → 15,25
	78_1				-2,8	15,75 → 25	17 → 19
	87_1				-3	12,5 → 18	14 → 14,75
	69_2	24	0,6	-2,5	13,75 → 15,5	12 → 12,25	
	58_2				-2,2	12,5 → 15,5	12 → 12

Tableau III-4 : Tableau récapitulatif des mesures hyperfréquences extrinsèques des GFETs réalisés à V_{DS}=3V sur l'échantillon G129.

III.2.4.6 Performances intrinsèques des GFETs de première génération

Les mesures de structures de test « muettes » obtenues en polarisation froide ($V_{DS}=0V$ et $V_{GS}=0V$) permettent de tracer les paramètres S_{muet} (Figure III-18.a) de structures équivalentes aux GFETs mais sans canal de graphène. Ramenés en une matrice admittance Y_{muet} , elles permettent d'estimer, en plus des capacités PAD parallèles, les valeurs des capacités de couplage C_{pds} , C_{pgs} et C_{pgd} (Figure III-19).

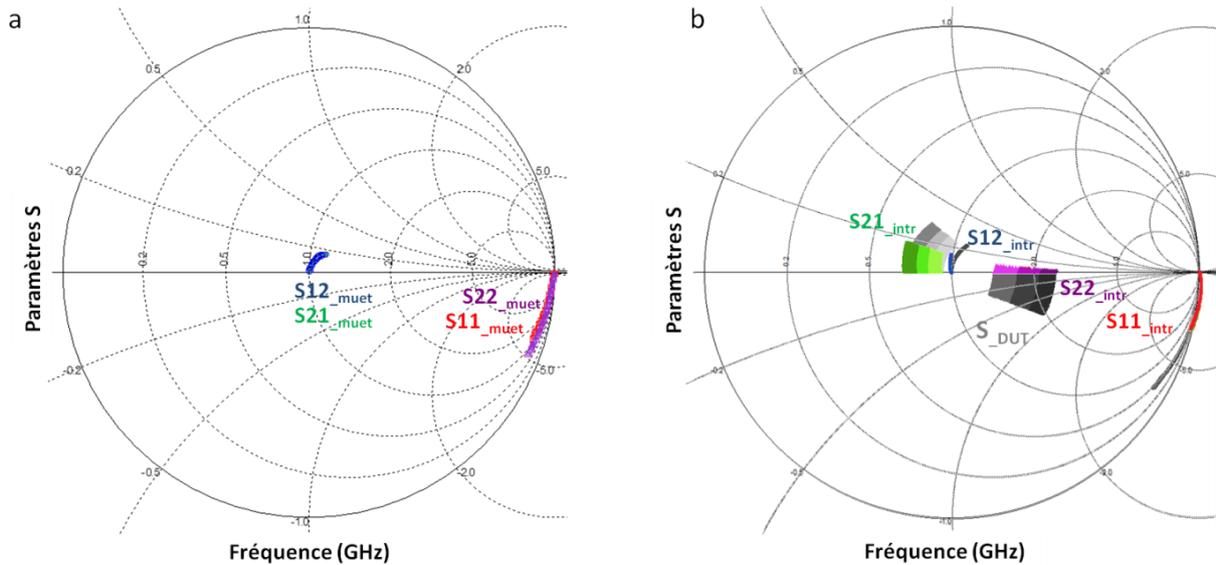


Figure III-18 : Paramètres S en polarisation froide de la structure muette (a). Evolution des paramètres S intrinsèque (en couleur) par rapport au DUT (en gris) après *de-embedding* d'une structure muette sur la couche G129.

L'application de l'équation III-6 permet alors de calculer les nouveaux paramètres S_{intr} au niveau du plan intrinsèque du composant. Ceux ci sont représentés et comparés aux S_{DUT} dans la Figure III-18.b. On remarque que les parties imaginaires de $S_{22_{intr}}$ ont été ramenées proches de zéro. Le fait que celles-ci soient même légèrement positives laisserait à penser que les géométries DUT et muets ne sont pas tout à fait équivalentes. La deuxième explication de ce phénomène est que les inductances séries L_s, L_d, L_g ne soient au final pas autant négligeables que ce qu'il avait été établie lors des hypothèses ou que d'autres effets inductifs non pris en compte dans le schéma équivalent aient lieu. Des travaux sont actuellement en cours afin de réaliser des structures court-circuitées dites « shorts » (dans lequel la grille est en contact avec le graphène) dans le but d'extraire et d'investiguer d'éventuels comportements inductifs.

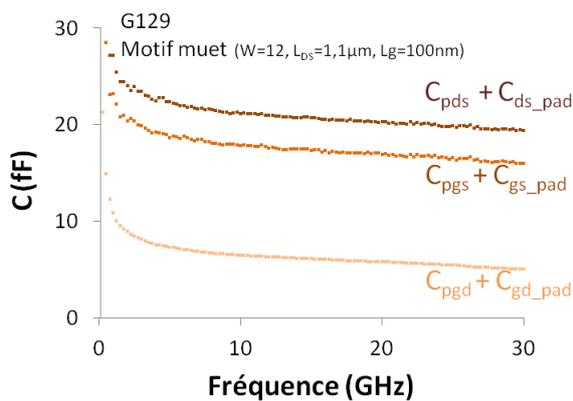


Figure III-19: Extraction des capacités de couplage $[Y_{muette}]$ à partir des paramètres S sur motif Muette en polarisation froide.

La matrice impédance du composant intrinsèque (Equation III-6) peut néanmoins être calculée (en négligeant les valeurs des inductances L_s, L_d, L_g) et être transformée en gain intrinsèque. Les fréquences de coupure de gain en courant dans ce plan de référence sont alors encore une fois améliorées par rapport à celle du DUT avec un $f_{t_{intr}}=40GHz$ (Figure III-20).

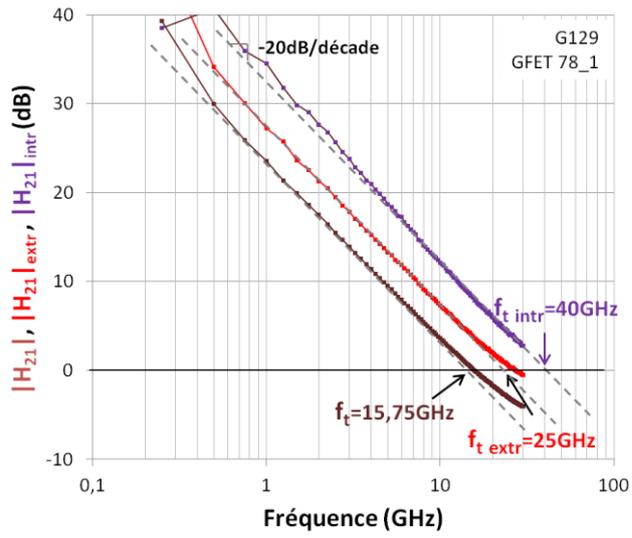


Figure III-20: Performances intrinsèques du gain en courant (en violet) après épluchages des capacités de couplage des accès métalliques au point $V_{DS}=3\text{V}$ et $V_{GS}=-2,8\text{V}$ pour un transistor $W=6\mu\text{m}$, $L_{DS}=1,1\mu\text{m}$ et $L_g=140\text{nm}$ de l'échantillon G129.

III.3 MODELE PETIT SIGNAL

La modélisation petit signal des comportements des GFETs à partir d'éléments simples (résistances, inductances, capacités, sources de courant et de tension) est une étape indispensable pour une conception fiable de futurs circuits analogiques. Dans cette partie nous allons présenter comment ont été extraits les principaux paramètres intrinsèques du schéma équivalent représentant le comportement des transistors graphène en régime de fonctionnement linéaire. Ces travaux ont été réalisés via une collaboration avec S. Frégonèse du laboratoire IMS à Bordeaux et à partir des travaux [9][13].

III.3.1 Extraction des paramètres petit signal

A partir du schéma de la Figure III-10, nous proposons un schéma équivalent simple représentant le comportement intrinsèque d'un transistor de type MOS en régime petit signal (Figure III-21) [9]. Les résistances séries R_s et R_d sont cette fois sorties du plan de référence intrinsèque et estimées grâce à des motifs de tests ainsi que R_g , calculée par approches matériels et géométriques [8][14].

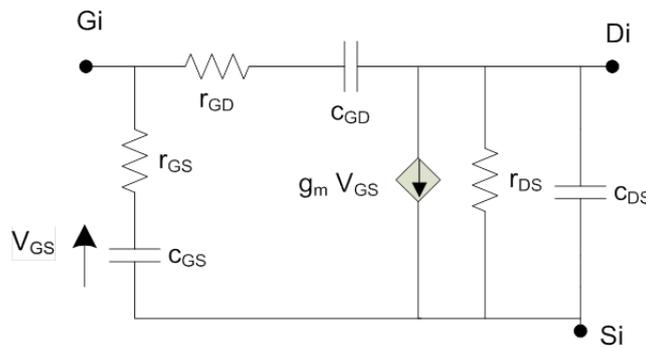


Figure III-21: Schéma équivalent intrinsèque petit signal d'un transistor de type MOS.

L'extraction des valeurs des différents paramètres est réalisée grâce au système d'équations suivantes [9][10]:

$$\left. \begin{aligned} C_{GS} &= \frac{-1}{\text{Im}\left[\frac{1}{Y_{11intr} + Y_{12intr}}\right]2\pi f} \\ C_{GD} &= \frac{1}{\text{Im}\left[\frac{1}{Y_{12intr}}\right]2\pi f} \\ C_{DS} &= \frac{\text{Im}[Y_{22intr} + Y_{12intr}]}{2\pi f} \\ R_{GS} &= \text{Re}\left[\frac{1}{Y_{11intr} + Y_{12intr}}\right] \\ R_{GD} &= \text{Re}\left[-\frac{1}{Y_{12intr}}\right] \\ R_{DS} &= \frac{1}{g_{ds}} = \text{Re}\left[\frac{1}{Y_{22intr} + Y_{12intr}}\right] \\ g_m &= \text{Re}[Y_{21intr} - Y_{12intr}] \end{aligned} \right\} \text{Eq.III-9}$$

Ces relations, calculées à partir des paramètres S_{intr} obtenus sur une large gamme de fréquences (jusqu'à 67GHz) et pour de nombreux points de polarisations (Figure III-18.b),

déterminent des plages de variation pour chaque élément (Figure III-22.a). Chaque plage de variation d'élément est alors restreinte à la gamme de fréquences étudiée (de 0 à 20GHz) avant que soit déterminée, pour chaque polarisation, une valeur optimisée pour laquelle l'erreur relative entre les paramètres S intrinsèques mesurés et paramètres S simulés par le schéma équivalent soit minimum.

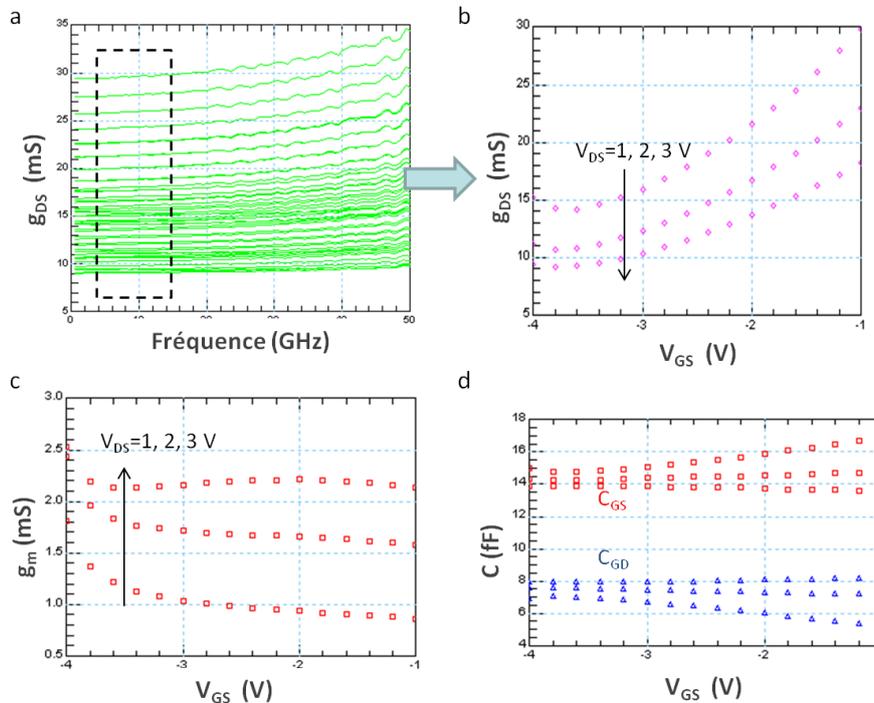


Figure III-22: Exemple d'extraction d'éléments intrinsèques. Valeurs de g_{ds} à partir des paramètres S (a). Valeurs de g_{ds} (b), de la transconductance g_m (c) et des capacités C_{GS} et C_{GD} (d) moyennées sur une gamme de fréquence de 0 à 20GHz en fonction de V_{GS} à différents V_{DS} .

Ces opérations ont été réalisées sur deux transistors GFETs de 6 et 24 μ m de développement, pour une grille de 150nm. Les valeurs des éléments du schéma équivalent pour une polarisation donnée telle que $V_{DS}=3$ V et $V_{GS}=-2$ V, sont résumées dans le tableau suivant:

W	C_{GS}	C_{GD}	R_{GD}	R_{GS}	g_M	R_{DS}	$R_{S/d}$	R_g
6 μ m	1,36 fF/ μ m	1,11 fF/ μ m	924 $\Omega \cdot \mu$ m	624 $\Omega \cdot \mu$ m	0,20 mS/ μ m	1884 $\Omega \cdot \mu$ m	144 $\Omega \cdot \mu$ m	0,25 $\Omega \cdot \mu$ m
24 μ m	1,33 fF/ μ m	1,04 fF/ μ m	1728 $\Omega \cdot \mu$ m	624 $\Omega \cdot \mu$ m	0,12 mS/ μ m	2400 $\Omega \cdot \mu$ m	144 $\Omega \cdot \mu$ m	0,25 $\Omega \cdot \mu$ m

Tableau III-5: Eléments du schéma équivalent petit signal extraits à $V_{DS}=3$ V et $V_{GS}=-2$ V pour deux GFETs ($W=6$ et 24 μ m, $L_{DS}=1,1\mu$ m, $L_g=200$ nm).

III.3.2 Modélisation du circuit équivalent petit signal

La simulation des paramètres S à partir des valeurs des éléments intrinsèques s'opère sous le logiciel ADS (*Advanced Design System*). Afin de valider ce schéma équivalent petit signal, il est primordial de systématiquement comparer les quatre paramètres S simulés avec ceux de la mesure expérimentale. La confrontation avec l'expérience est illustrée par les courbes de la Figure III-23 et montre une bonne corrélation entre notre modèle petit signal

et nos mesures sur cette gamme de fréquences (0 à 20GHz). Ce comportement reste fidèle au-delà des fréquences de coupures (qui sont autour de 10GHz) et ce pour différentes polarisations choisies.

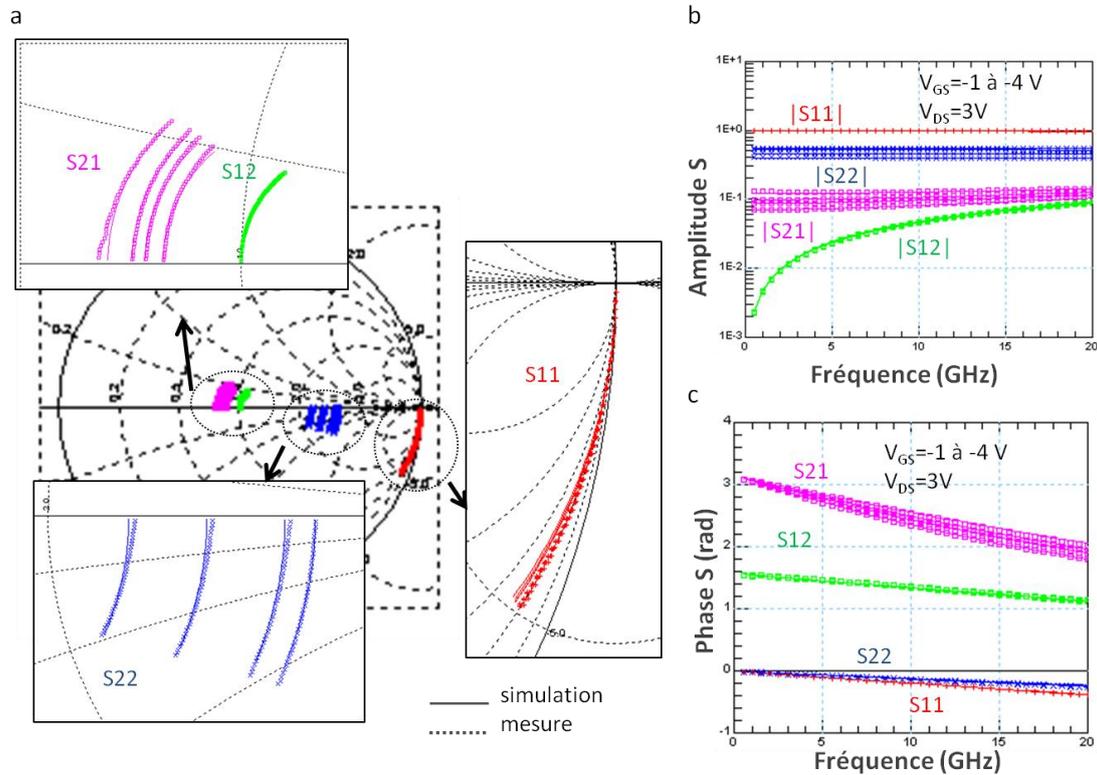


Figure III-23: Comparaison entre mesures et simulations des paramètres S du modèle petit signal sur l'abaque de Smith (a) ainsi que leurs représentations en amplitude (b) et en phase (c). En pointillé la mesure expérimentale et ligne continue le modèle petit signal simulé.

III.3.3 Validation du modèle petit signal

La modélisation des paramètres S permet alors de recalculer les performances hyperfréquences via les équations III-7 et III-8. Ainsi les fréquences de coupures extrinsèques de différents transistors simulées à partir du modèle petit signal montrent une très bonne corrélation avec ceux réellement mesurés et traduisent bien le comportement physique des transistors étudiés.

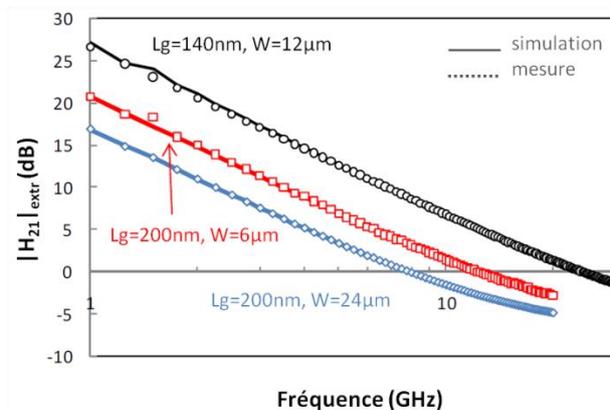


Figure III-24: Représentation des gains en courant et des fréquences de coupures de transistors de différentes géométries (en pointillé) comparés à leur modèle compact petit signal (en ligne continue).

III.4 MESURES DE BRUIT HYPERFREQUENCE DANS LES GFETs

L'utilisation de transistors pour amplifier un faible signal extérieur conduit inévitablement à amplifier des signaux parasites qui se superposent au signal informatif. Ces sources de bruit peuvent être externes au composant (terrestre et extraterrestre) mais aussi propres aux éléments actifs et passifs des composants. Les mesures réalisées dans cette partie ont pour but d'évaluer le niveau de bruit de cette technologie émergente. De plus, cette caractérisation permet de déterminer la polarisation et la fréquence de fonctionnement la plus appropriée pour une application donnée et par la suite envisager d'optimiser l'environnement d'un circuit pour la conception d'amplificateur faible bruit.

III.4.1 Le bruit dans les transistors à effet de champ

III.4.1.1 Sources de bruit

Les sources de bruit dans les transistors à effet de champ sont multiples et trouvent leur origine au niveau microscopique. Dans cette première approche sur le bruit hyperfréquence dans les transistors graphène, nous ne considérons que le bruit thermique (ou bruit blanc) d'une résistance. Celui-ci est lié aux fluctuations thermiques des porteurs de charges et dépend de la résistance de l'élément considéré et de la largeur de bande de fréquences de la mesure. Ce bruit thermique peut être vu comme une source de tension ou de courant (même en l'absence de polarisation) dont les valeurs quadratiques moyennes s'expriment grâce au formalisme de Johnson–Nyquist [15]:

$$\left. \begin{aligned} \langle e^2 \rangle &= 4kTR\Delta f \\ \langle i^2 \rangle &= 4kT \frac{1}{R} \Delta f \end{aligned} \right\} \text{Eq.III-10}$$

où k représente la constante de Boltzmann, T la température absolue du dispositif, R la résistance de l'élément et Δf la bande passante en bruit.

III.4.1.2 Facteur de bruit

En considérant un bruit thermique d'entrée, normalisé à la température $T_0=290\text{K}$, la puissance de bruit d'entrée N_0 permet d'exprimer le rapport de densité spectrale signal sur bruit (noté S/N_0). Mise en rapport avec la densité spectrale signal sur bruit en sortie, il renvoie à un facteur de bruit⁶ F donné comme [16]:

$$F = \frac{S/N_{0\text{entrée}}}{S/N_{\text{sortie}}} \text{Eq.III-11}$$

A partir d'une admittance de source donnée $Y_s = G_s + jB_s$ et d'une résistance équivalente de bruit R_n (qui traduit la sensibilité du système à la désadaptation), on peut réécrire ce facteur de bruit tel que [17]:

⁶ Si le sigle F représente la dégradation d'un signal traversant un système linéaire, alors $F \geq 1$, et dans le cas idéal non bruité, $F=1$. Sur une échelle logarithmique, ce facteur de bruit se note NF tel que $NF=10\log(F)\geq 0$ où NF s'exprime en dB.

$$F = F_{min} + \frac{R_n}{G_s} |Y_s - Y_{opt}|^2 \quad \text{avec } F_{min} = 1 + 2 \cdot R_n (G_{opt} + G_{cor}) \quad \text{Eq.III.12}$$

Cette expression laisse apparaître une valeur particulière d'admittance $Y_{opt} = Y_s$ pour laquelle le bruit est minimal ($F = F_{min}$). Elle peut aussi se réécrire en terme de coefficient d'adaptation de source Γ_s à laquelle on applique un coefficient d'adaptation optimal Γ_{opt} (Z_0 étant ici l'impédance caractéristique du système pour obtenir $\Gamma_s = 0$).

$$F = F_{min} + \frac{4R_n}{Z_0} \frac{|\Gamma_s - \Gamma_{opt}|^2}{(1 - |\Gamma_s|^2)|1 + \Gamma_{opt}|^2} \quad \text{Eq.III.13}$$

Un transistor est entièrement caractérisé en bruit par les 4 paramètres que sont F_{min} , R_n et les parties réelles et imaginaires de Γ_{opt} .

III.4.2 Mesures du bruit en hyperfréquences

III.4.2.1 Présentation du banc de mesure

Les mesures de ces facteurs de bruit ont été réalisées grâce à un analyseur de facteur de bruit (ou NFA) *HP 8970B* de la société *Hewlett Packard*. L'échantillon contenant les composants à mesurer est placé entre une source de bruit connue et l'analyseur préalablement calibré, le DUT est connecté via des pointes RF et des tés de polarisation (Figure III-25).

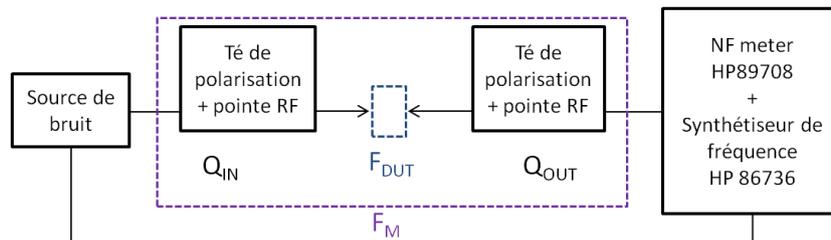


Figure III-25: Illustration du banc de mesure de bruit hyperfréquence.

L'analyseur NFA permet de mesurer l'ensemble de la cascade de bruit F_M pour chaque point de polarisation et pour chaque fréquence répartie sur deux différentes gammes, de 2 à 4GHz puis de 4 à 6GHz. Ces mesures doivent ensuite subir une procédure de *de-embedding* pour retrouver le facteur de bruit F_{DUT} au plan de référence du composant sous pointes via les termes de bruit Q_{IN} et Q_{OUT} des éléments de la chaîne et les formules de Friis [16].

III.4.2.2 Méthode de mesure F_{50}

La méthode conventionnelle de caractérisation F_{50} proposée par G. Dambrine [17] permet l'extraction des quatre paramètres de bruit d'un transistor à effet de champ. Cette mesure de bruit s'opère alors que l'impédance unique vue de l'entrée du dispositif est $Z_0=50\Omega$ ($Y_s = G_0= 20\text{mS}$) et dans ce cas le facteur de bruit devient :

$$F_{50} = 1 + R_n \cdot G_0 + \frac{R_n}{G_0} (2 \cdot G_0 \cdot G_{cor} + |Y_{opt}|^2) \quad \text{Eq.III.14}$$

Cette mesure sous 50Ω permet d'extraire facilement deux des paramètres de bruit. En effet, R_n ne varie que très peu avec la fréquence, la conductance de corrélation G_{cor} et le

module de l'admittance optimale $|Y_{opt}|^2$ eux varient selon le carré de la pulsation. On peut donc extraire R_n de l'ordonnée à l'origine de $F_{50} = f(\omega^2)$ qui vaut alors $(1 + R_n \cdot G_0)$. La pente de cette même courbe permet aussi de déterminer $|Y_{opt}|^2$ en faisant l'approximation que $G_{cor} \approx G_{11}$ [17].

III.5.2.3 Figure de bruit sous 50Ω

Les valeurs de facteurs de bruit (en dB) mesurées sous 50Ω pour un transistor ($W=24\mu m$) ont été reportées sur la Figure III-26.

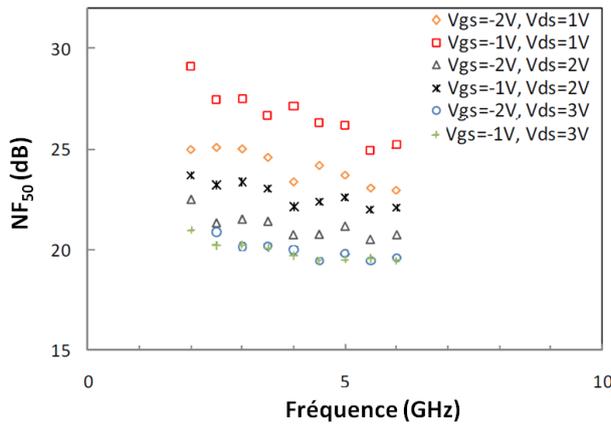


Figure III-26: Evolution des figures de bruit sous 50Ω d'un GFET ($W=24\mu m$) suivant plusieurs polarisations entre 2 et 6GHz.

III.4.2.4 Modélisation du bruit sous 50Ω

Un modèle de bruit HF basé sur deux sources de bruit non corrélées permet de décrire parfaitement les caractéristiques en bruit d'un transistor à effet de champ. A un schéma équivalent intrinsèque non bruyant on ajoute d'une part une source de bruit en tension e_{in} coté grille et une source de courant i_{out} coté drain (Figure III-27) [17].

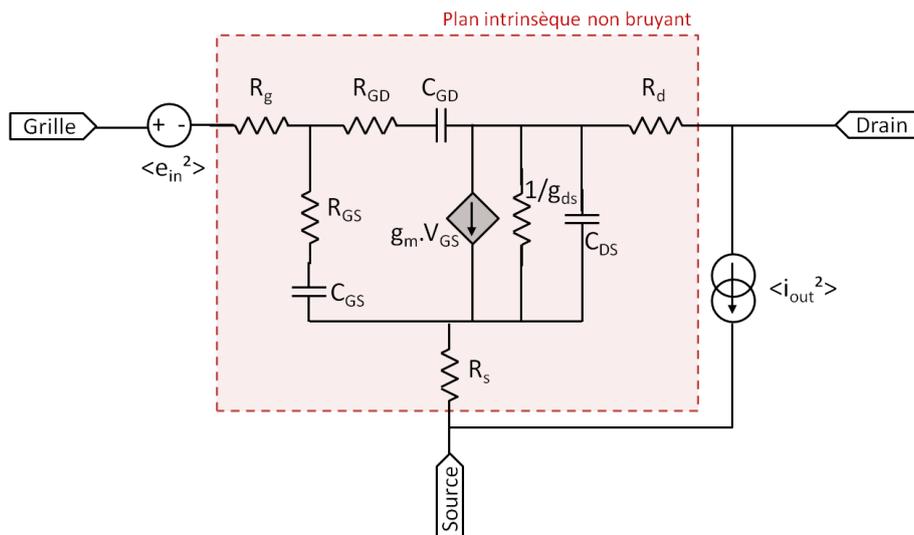


Figure III-27: Schéma équivalent d'un GFET prenant en compte le bruit représenté par une source de tension et de courant.

Ces sources de tension et de courant sont associées respectivement à une température équivalente T_{in} et T_{out} tel que le proposait l'équation III.15 de sorte que :

$$\left. \begin{aligned} T_{in} &= \frac{\langle e_{in}^2 \rangle}{4kRe(h_{11})\Delta f} \approx T_{ambiante} \\ T_{out} &= \frac{\langle i_{out}^2 \rangle}{4kRe(h_{22})\Delta f} = \text{inconnue} \end{aligned} \right\} \text{Eq.III.15}$$

Le modèle compact petit signal en bruit a été réalisé sous le logiciel de simulation SPICE en reprenant les paramètres du quadripôle non bruyant présentés dans le Tableau III-5 auquel on a ajouté les sources de bruit $\langle e_{in}^2 \rangle$ et $\langle i_{out}^2 \rangle$. Si la détermination de T_{in} peut facilement être assimilée à la température ambiante T_a de la mesure, T_{out} doit être approximé pour chaque point de polarisation afin que les courbes du modèle correspondent aux valeurs NF_{50} mesurées sur l'ensemble de la gamme de fréquences. La détermination de T_{out} à différentes polarisations (Figure III-28.b) conduit à un modèle présentant, sur la gamme de fréquences considérée (2-6GHz), une assez bonne concordance avec l'expérience et ce quel que soit la polarisation choisie (Figure III-28.a).

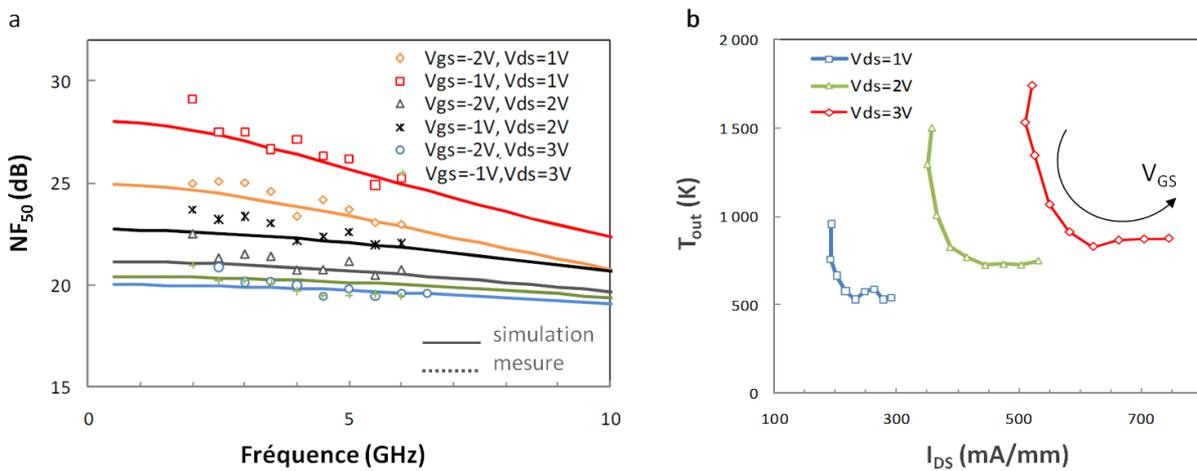


Figure III-28 : Caractérisation NF_{50} en fonction de la fréquence associée au modèle compact petit signal pour plusieurs points de polarisation ($W=24\mu m$) (a).

L'extraction de T_{out} tracé en fonction du courant de drain est un autre moyen de voir le caractère ambipolaire du graphène (Figure III-29). T_{out} présente en effet deux différents régimes autour du point de Dirac selon si le courant est dominé par les trous ou par les électrons.

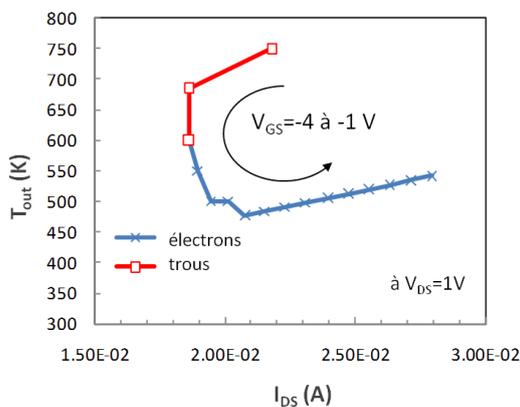


Figure III-29 : Détermination de T_{out} à un V_{DS} donné laissant apparaître un régime de conduction de trous (en rouge) et un régime de conduction d'électrons (en bleu) autour de la tension de Dirac (b).

III.4.2.5 Détermination des paramètres de bruit NF_{min} , R_n et Γ_{opt}

Le modèle ainsi établi, il est possible via les équations III-13 et III-14, d'extraire les quatre paramètres de bruit NF_{min} , R_n , le module $|\Gamma_{opt}|$ et la phase de Γ_{opt} représentés dans les courbes de la Figure III-30.

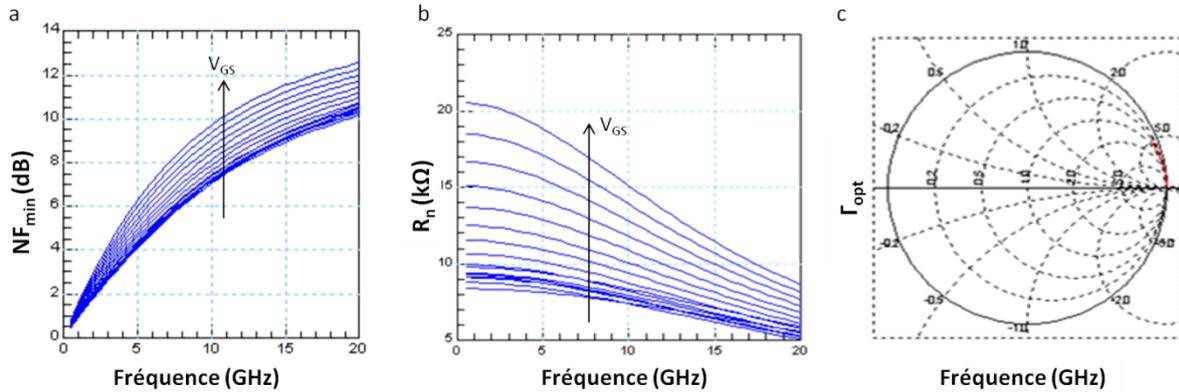


Figure III-30 : Détermination des paramètres de bruit à partir du modèle compact petit signal. Evolution de NF_{min} (a), de la résistance équivalente de bruit R_n (b) et du coefficient de réflexion optimal Γ_{opt} (c) en fonction de la fréquence.

III.4.2.6 Détermination du point de fonctionnement optimal

La détermination des facteurs de bruit minimum via des mesures de bruit F_{50} a été réalisée sur deux composants GFETs de $W=6$ et $24\mu\text{m}$ ($L_{DS}=1,1\mu\text{m}$, $L_g=200\text{nm}$) dont les performances hyperfréquences $f_{t_{extr}}$ ont été reportés respectivement à 11,5 et 7,5GHz. Les différentes courbes NF_{min} extraites à une fréquence de 3GHz en fonction de la polarisation et présentées dans la Figure III-31 montrent des minima de bruit de 2,4dB ($W=6\mu\text{m}$) et 3,3dB ($W=24\mu\text{m}$) pour une tension respective $V_{GS}=-2$ et $-1,5\text{V}$ à $V_{DS}=3\text{V}$.

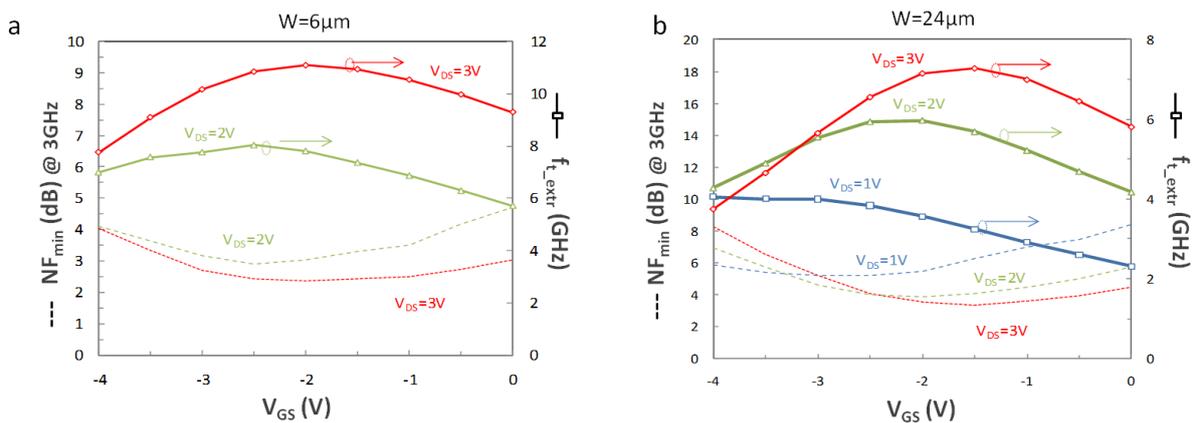


Figure III-31 : Détermination du point de fonctionnement optimal. Extraction du NF_{min} à 3GHz associé à l'évolution de f_t en fonction des polarisations V_{DS} et V_{GS} pour deux transistors GFETs de $6\mu\text{m}$ (a) et $24\mu\text{m}$ (b) de développement.

À ces points optimaux de fonctionnement, les NF_{min} continuent de varier fortement en fonction de la fréquence mais permettent néanmoins de déterminer des niveaux de bruit inférieurs à 1dB à une fréquence de 1GHz (Figure III-32.a).

Le lieu des impédances optimales en bruit (Γ_{opt} - Figure III-32.b) des GFETs est très éloigné de la configuration de mesure en bruit F_{50} , où l'impédance de source présentée au transistor sous test est de 50Ω . Ce qui explique pourquoi les valeurs de F_{50} (20dB à 3GHz) sont si importantes par rapport au minimum de bruit rapporté dans la Figure III-32.a (autour de 3dB à 3 GHz). De plus, le plus petit transistor ($W=6\mu\text{m}$) présente une plus faible capacité d'entrée, ce qui entraine un déphasage de Γ_{opt} en fonction de la fréquence plus faible que dans le cas du GFET de $24\mu\text{m}$ de développement (Figure III-32.b). Bien que ce composant de $6\mu\text{m}$ semble montrer de meilleures performances hyperfréquences, il sera cependant désavantagé au moment de la conception d'un amplificateur faible bruit (ou LNA pour *Low Noise Amplifier*). En effet, le compromis entre minimum de bruit et maximum de puissance devient optimal quand le conjugué S_{11}^* du réseau d'adaptation se superpose au Γ_{opt} du transistor. Ce conjugué peut être obtenu ici par l'apport d'éléments passifs dans le circuit qui devront être d'autant plus grands que le parcours de Γ_{opt} sur l'arc de cercle est faible (ce qui est d'autant plus vrai quand W est petit).

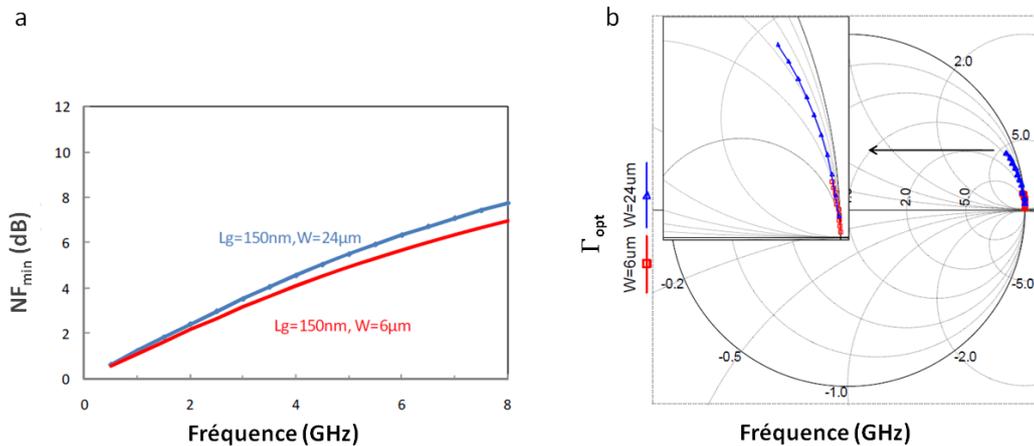


Figure III-32 : Evolution du NF_{min} (a) et du Γ_{opt} en fonction de la fréquence au point optimal de fonctionnement ($V_{GS}=-2$ et $-1,5V$ à $V_{DS}=3V$) pour deux GFETs ($W=6$ et $24\mu\text{m}$, $L_{DS}=1,1\mu\text{m}$ et $L_g=200\text{nm}$).

III.5 MESURES EN REGIME STATIQUE DES TRANSISTORS DE 2EME GENERATION

L'échantillon GF26 est composé d'un bicouche de graphène découplé du substrat SiC par intercalation d'hydrogène après graphitisation. Sur ce quart de wafer, quatre champs de 216 transistors ont été réalisés. A la rédaction de ce manuscrit 183 transistors ont été caractérisés dont plus de la moitié se sont révélés fonctionnels. Nous comparerons ici les caractérisations DC puis RF des meilleurs composants d'une même géométrie ($W=6\mu\text{m}$, $L_{DS}=0,6\mu\text{m}$ et $L_g=75\text{nm}$). Parmi ces 5 composants, le composant $b6_2$ est un GFET, les composants $h5_4$, g_4 , $i6_2$ et $i5_2$ sont des GNRFETs de largeurs/espacements de rubans de 30/50nm, 30/30nm et les deux derniers 50/30nm. Ces composants sont repérés sur le masque par leur réticule en annexes.

III.5.1 Caractéristique de transfert

A la grande différence du premier échantillon, l'échantillon GF26 présente un dopage de type p pour une densité de porteurs de charge d'environ $+8,3 \cdot 10^{12}/\text{cm}^2$. Les courbes DC des GFETs et des GNRFETs présents sur cet échantillon de deuxième génération présentent donc des points de Dirac décalés vers les V_{GS} positifs (Figure III-33).

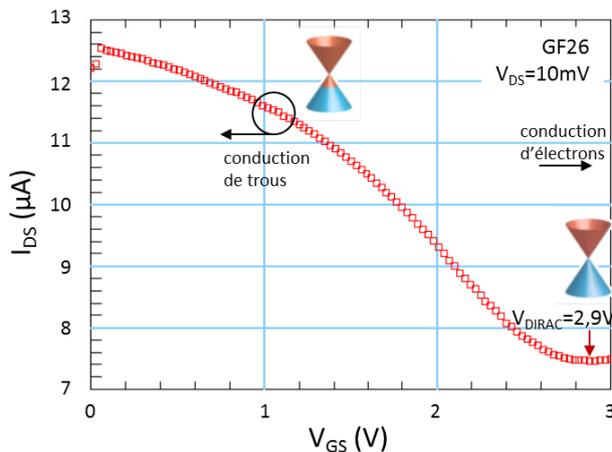


Figure III-33 : Caractéristique de transfert $I_{DS}(V_{GS})$ à $V_{DS} = 10\text{mV}$ d'un GFET (a).

Investiguer l'évolution du courant d'électrons de drain au-delà de ce point nous exposerait à appliquer une tension V_{GS} trop importante pour nos composants qui ne tiennent en général pas au-dessus de 2,5-3V. Nous avons choisi de mesurer chaque transistor GFET et GNRFET à une tension $V_{DS}=300\text{mV}$ et 1V jugées tout à fait suffisante pour des applications RF. Comme sur l'échantillon précédent, pour un $V_{GS}=0\text{V}$ fixé, les meilleurs courant I_{DS} rapportés à $V_{DS}=1\text{V}$ sur les différents composants de cet échantillon sont relevés autour de 1,5 et 2 $\text{mA}/\mu\text{m}$ (Figure III-34.d).

III.5.2 Transconductance statique des GFETs et GNRFETs de 2^{ème} génération

Les courbes de la Figure III-34 présentent les caractéristiques des GFETs et des GNRFETs de l'échantillon GF26. Celles-ci montrent des propriétés statiques (niveau de courant et transconductance) similaires ou supérieures à $V_{DS}=300\text{mV}$ et 1V par rapport à la génération G129 précédente à $V_{DS}=3\text{V}$. Malgré une importante dispersion des performances

de transistor en transistor, les meilleures transconductances sont reportées sur les GNRFETs. Le Tableau III-2 présente des transconductances statiques maximales de 2,7mS pour le meilleur GFET contre 5,7mS pour le meilleur GNRFET (de 50nm tous les 30nm) à $V_{DS}=1V$.

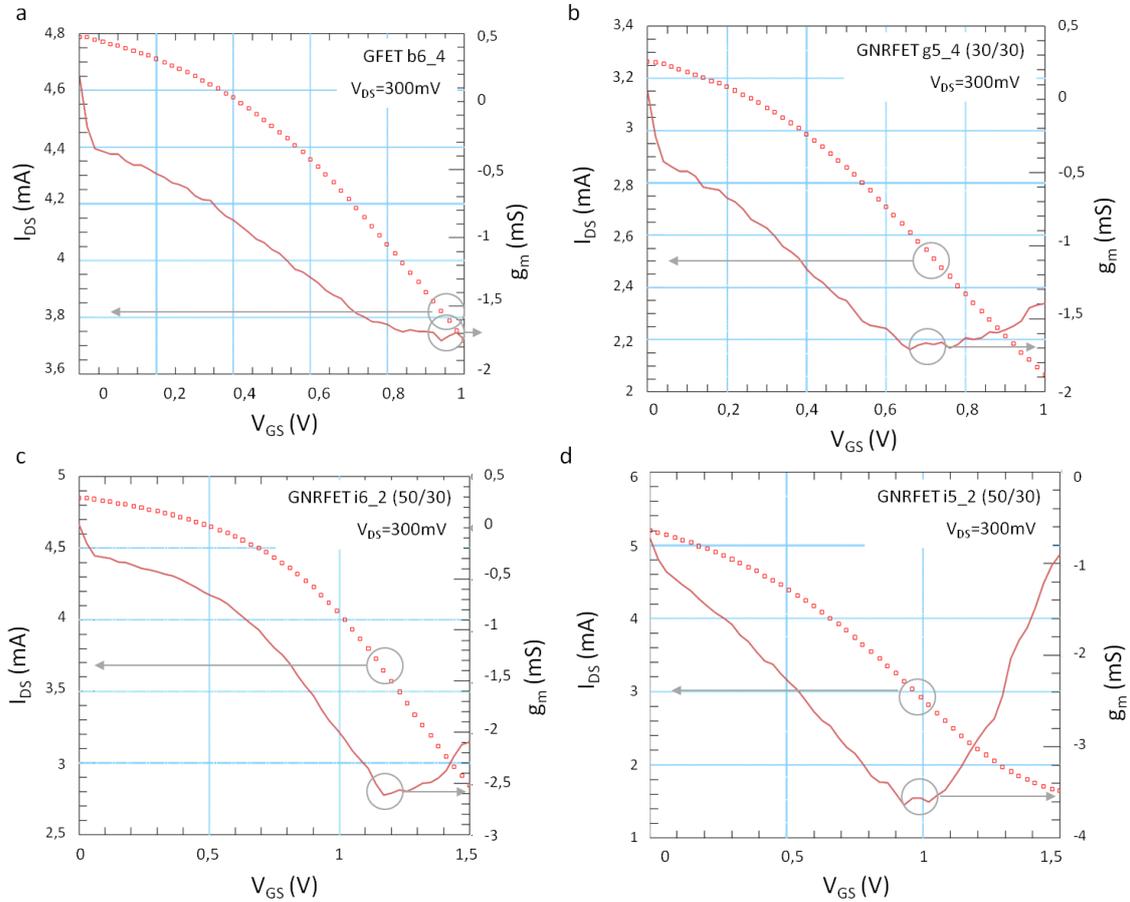


Figure III-34 : Courant de drain I_{DS} associé à la transconductance g_m en fonction de V_{GS} à $V_{DS}=300mV$ pour différents GFETs et GNRFETs de l'échantillon G129.

Réticule	W_{ruban} / d_{ruban}	$V_{DS}=300mV$			$V_{DS}=1V$				
		g_{m_max} (μS)	I_{DS} (mA)	V_{GS} (V)	g_{m_max} (μS)	I_{DS} (mA)	V_{GS} (V)		
Echantillon GF26	GFET		$W=6\mu m$ $L_{DS}=0,6\mu m$ $L_g=75nm$ (en T)	1700	3,85	1	2700	12,2	1
	GNRFET								
	h5_4	30/50nm		1630	1,8	0,6	2500	8	0,9
	g5_4	30/30nm		1600	2,5	0,6	2800	8,6	1
	i6_2	50/30nm		2600	3,7	1,2	2800	11,6	1,4
	i5_2		3600	3	1	5700	10,9	1,2	

Tableau III-6 : Récapitulatif des maximums de courant I_{DS} reportés au g_{m_max} en fonction de V_{GS} pour $V_{DS}=300mV$ et 1V sur les GFETs et GNRFETs de l'échantillon GF26.

III.5.3 Caractéristique de sortie des GFETs et GNRFETs de 2ème génération

L'amélioration des transconductances g_m statiques de l'échantillon de 2^{ème} génération se retrouve sur les caractéristiques de sortie en étalant les courbes $I_{DS}(V_{DS})$ sur la plage de V_{GS} considérée. Le régime du courant I_{DS} des transistors GFETs et GNRFETs reste

quasi linéaire mais les niveaux de courant I_{DS} mesurés à $V_{DS}=300\text{mV}$ permettent néanmoins d'atteindre un facteur 2,3 (Figure III-35.d) entre les mesures à $V_{GS}=1\text{V}$ et 0V pour les composants ($i5_2$) à nano-rubans de 50nm tous les 30nm contrairement aux GFETs qui ne montrent qu'une évolution d'un facteur d'environ 1,5 entre $V_{GS}=1\text{V}$ et 0V .

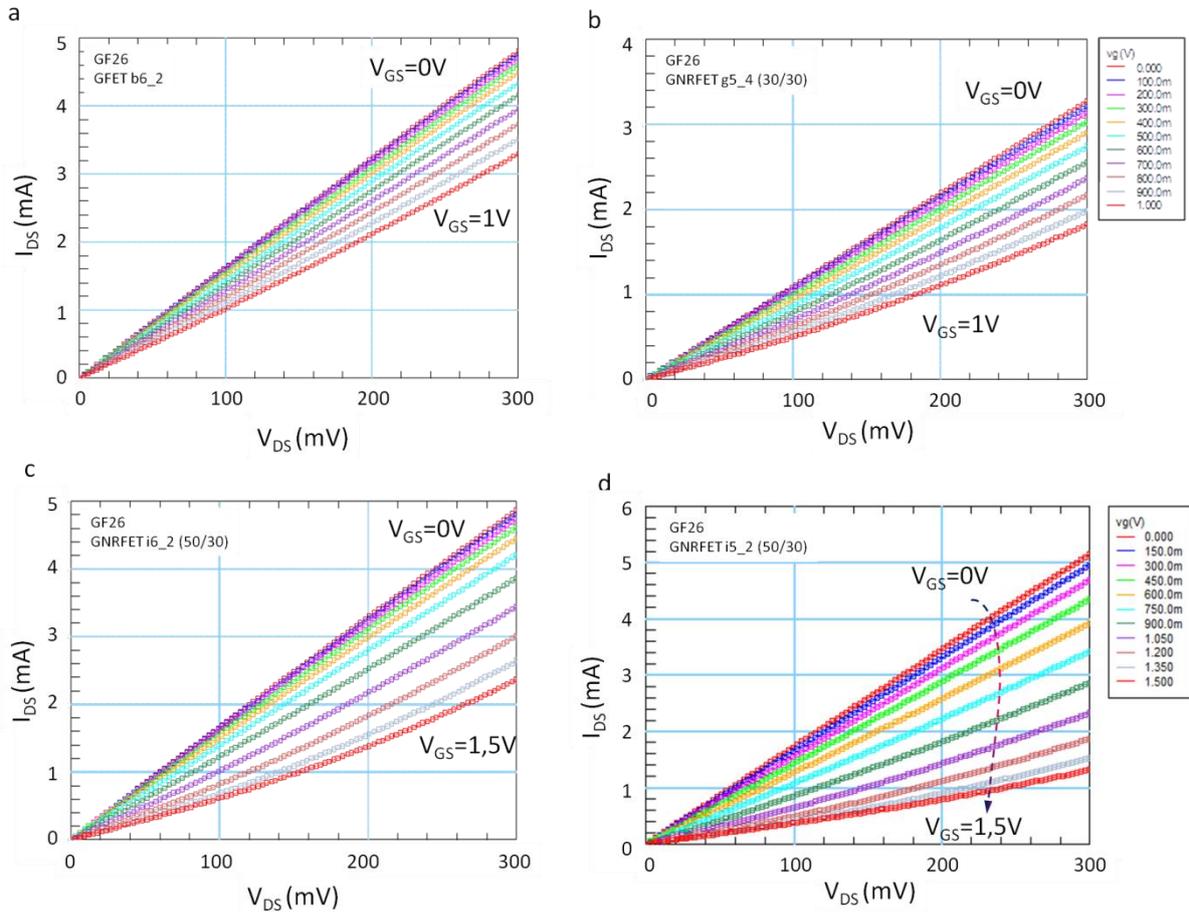


Figure III-35 : Caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ à $V_{DS}=300\text{mV}$ des GFET (a) et des GNRFETs composés de 100 rubans de 30nm (b) et 75 rubans de 50nm (c), (d).

A plus forte tension de drain (au delà de 300mV), les différentes pentes de $I_{DS}(V_{DS})$ deviennent semblables et leurs résistances de sortie se confondent (Figure III-36).

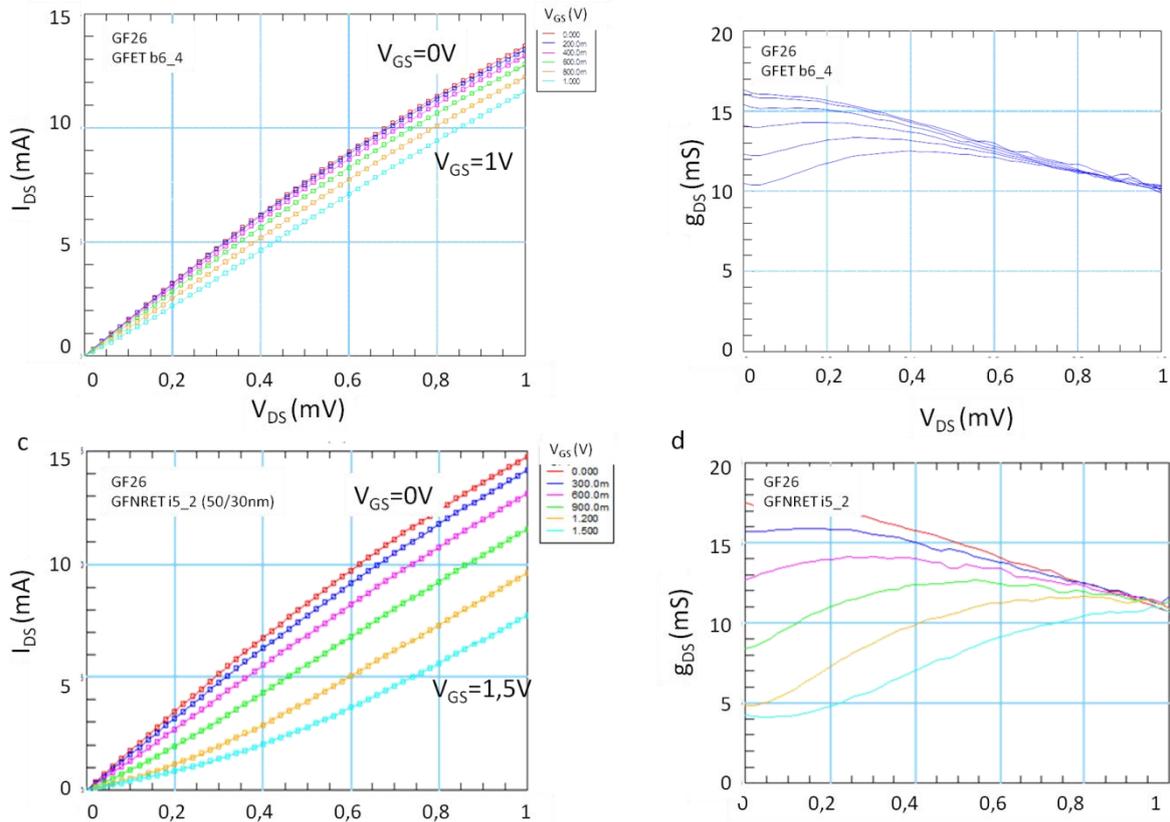


Figure III-36 : Caractéristique de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$ jusqu'à $V_{DS} = 1V$ d'un GFET (a) et d'un GNRFT (c) associé à leur résistances de sortie g_{ds} respective (b) et (d) pour différents V_{GS} (Echantillon GF26, $W=0,6\mu m$, $L_{DS}=0,6\mu m$ et $L_g=75nm$).

Le Tableau III-7 reprend les différentes caractéristiques des GFETs et GNRFTs mesurées sur cet échantillon GF26.

Réticule	W_{ruban} / d_{ruban}	$V_{DS}=300mV$			$V_{DS}=1V$			
		g_{DS} (mS)	I_{DS} à $V_{GS}=1V$ (mA)	I_{DS} à $V_{GS}=0V$ (mA)	g_{DS} (mS)	I_{DS} à $V_{GS}=1V$ (mA)	I_{DS} à $V_{GS}=0V$ (mA)	
Echantillon GF26	GFET							
	b6_4		12,8	3,3	4,8	10,2	11,8	13,5
	GNRFET							
	h5_4	30/50nm	6,35	1,8	3,3	9,25	8	10
	g5_4	30/30nm	7,9	1,8	3,3	9,1	8,5	10,5
	i6_2	50/30nm	10,5	2,4	5,9	10,2	12,5	13,6
	i5_2	50/30nm	8,7	2,7	5,1	10,9	10,6	14,7

Tableau III-7: Récapitulatif des caractéristiques de sortie aux points de fonctionnement déterminés à partir du $g_{m,max}$ ainsi que les courants de drain I_{DS} à $V_{DS}=300mV$ et $1V$ pour $V_{GS}=0V$ et $V_{GS}=1V$ sur les GFET et GNRFT de l'échantillon GF26.

Les rapports de courants à même V_{DS} se sont révélés relativement élevés sur ces GNRFTs par rapport au GFET considéré. De plus, les faibles valeurs du réseau de G_{DS} à $V_{DS}=1V$ laissent entrevoir de bonnes performances dans le domaine radiofréquence.

III.6 MESURES HYPERFREQUENCES DES TRANSISTORS DE 2^{EME} GENERATION

III.6.1 Performances hyperfréquences des GFETs et GNRFETs au plan DUT

La même mesure des paramètres S que celle des composants de première génération est opérée sur les GFETs et GNRFETs de seconde génération (GF26) mais pour des polarisations V_{DS} de seulement 300mV et 1V. Les fréquences de coupure au plan des pointes (Figure III-37) ont été calculées à partir des paramètres S bruts de chaque échantillon.

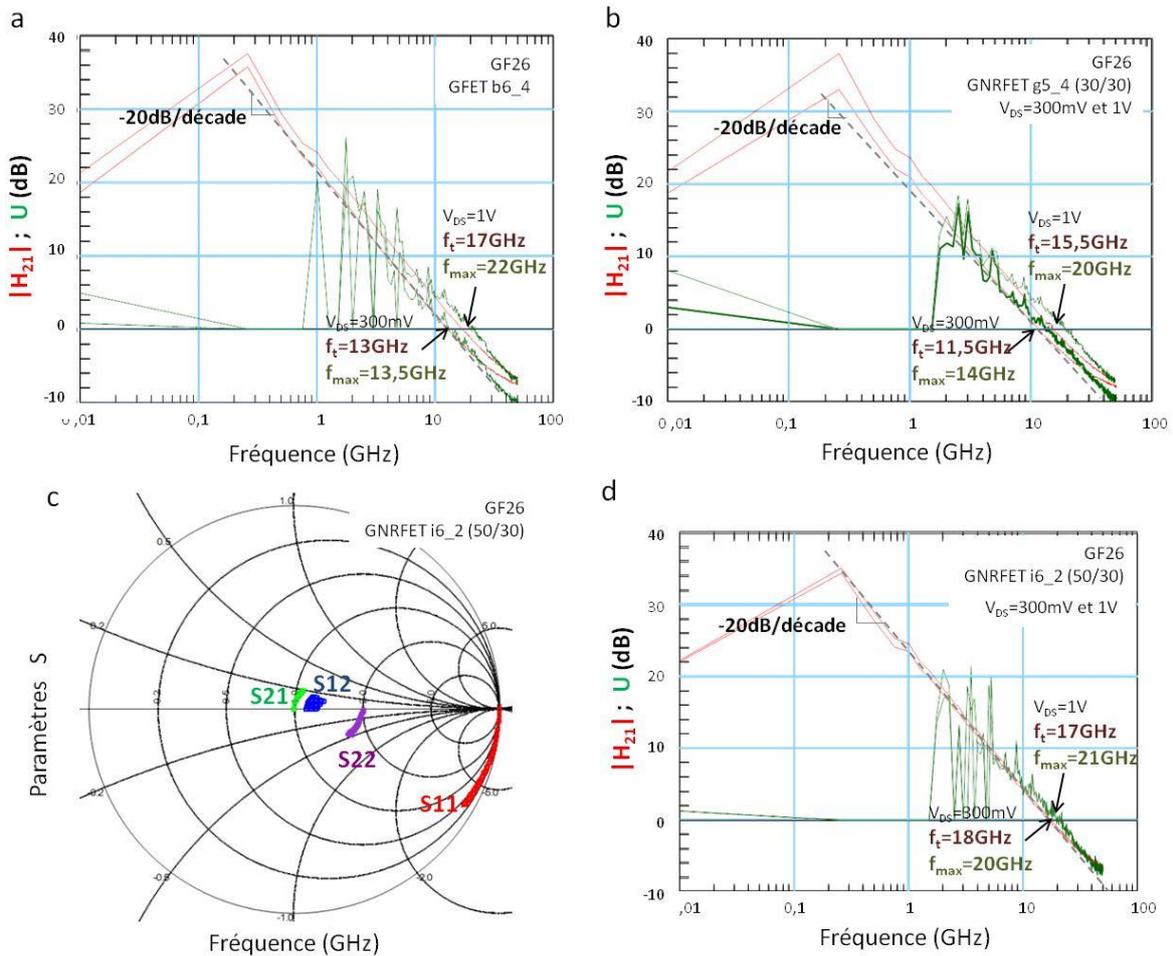


Figure III-37 : Performances hyperfréquences au plan des pointes mesurées à $V_{DS}=300mV$ et $1V$ aux V_{GS} optimales. Fréquences de coupure de GFETs (a), de GNRFETs (b) obtenus sur l'échantillon G26 pour une grille en T Lg=75nm. Exemple de paramètres S (c) et fréquences de coupure (d).

Le tableau ci-après résume les meilleures fréquences de coupure f_t et f_{max} obtenues sur la couche GF26. Bien qu'à l'état de l'art pour des GNRFETs à $V_{DS}=300mV$ et $1V$, les performances hyperfréquences de certains composants souffrent d'une chute de leur transconductance dynamique⁷ par rapport à leur transconductance mesurée en statique.

⁷ La transconductance dynamique est calculée à partir des paramètres S et de la matrice impédance par la relation $g_m = Re[Y_{21} - Y_{12}]$ (voir Eq III.9 [9][10]).

Réticule	$W_{\text{ruban}} / d_{\text{ruban}}$	$V_{DS}=300\text{mV}$				$V_{DS}=1\text{V}$				
		V_{GS} (V)	g_{m_max} (μS) dynamique	f_t (GHz)	f_{max} (GHz)	V_{GS} (V)	g_{m_max} (μS) dynamique	f_t (GHz)	f_{max} (GHz)	
Echantillon GF26	GFET									
	b6_4		1	1350	13	13,5	1	1750	17	22
	G NRFET									
	h5_4	30/50nm	0,6	1500	11,7	13,8	0,9	1880	15,7	20
	g5_4	30/30nm	0,65	1400	11,5	14	1	1850	15,5	20
		$W=6\mu\text{m}$ $L_{DS}=0,6\mu\text{m}$ $L_g=75\text{nm}$ (en T)	1,2	1750	18	20	1,4	1600	17	21
	i5_2	50/30nm	1	800	7,5	8,5	1,2	1400	12	16

Tableau III-8 : Tableau récapitulatif des mesures hyperfréquences au plan DUT des GFETs et G NRFETs réalisés à $V_{DS}=3\text{V}$ sur l'échantillon GF26.

Cette diminution de g_m varie d'un composant à l'autre et semble plus marquée à fort V_{DS} et pouvant aller jusqu'à une baisse de 75%. Ceci explique pourquoi certains composants présentent à $V_{DS}=300\text{mV}$, des fréquences de coupures supérieures ou égales à celles mesurées à $V_{DS}1\text{V}$. Cette perte peut s'expliquer par les effets de pièges d'interfaces que des mesures sous banc cryogénique ou de mesures RF pulsées pourraient mettre en évidence.

III.6.2 Performances hyperfréquences intrinsèques des GFETs et G NRFETs

De la même manière que pour les échantillons de la première génération, des motifs muets ont permis d'extraire les éléments parasites et de remonter aux performances intrinsèques des GFETs et G NRFETs de l'échantillon GF26 (Figure III-38). Cette fois les paramètres S obtenus après procédure d'épluchage montrent bien un $S_{22_{intr}}$ centré sur l'abaque de Smith.

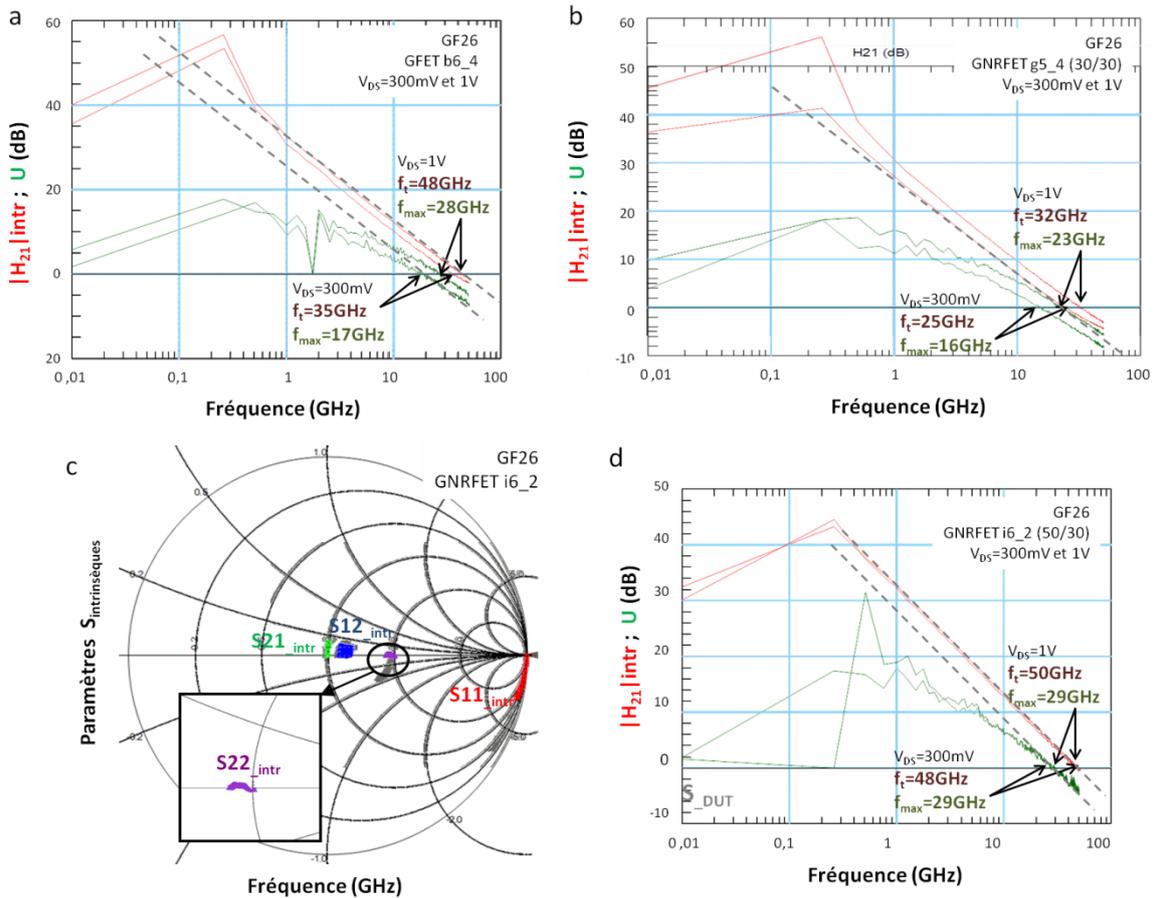


Figure III-38: Performances hyperfréquences intrinsèques mesurées à $V_{DS}=300$ mV et 1V aux V_{GS} optimales de l'échantillon GF26. Fréquences de coupure de GFET (a), de GNRFETs (b). Exemple de paramètres S de-embeddés de GNRFET (c) et fréquences de coupure associées (d).

Le Tableau III-9 reprend les différentes fréquences de coupures de gain en courant et fréquences maximales d'oscillation intrinsèques dont les valeurs maximales ont été reportées à $f_{t_{intr}}=50$ GHz et $f_{max}=29$ GHz à $V_{DS}=300$ mV et 1V pour des polarisations de grille respectives $V_{GS}=1,2$ et 1,4V.

Réticule	W_{ruban} / d_{ruban}	$V_{DS}=300$ mV			$V_{DS}=1$ V				
		V_{GS} (V)	$f_{t_{intr}}$ (GHz)	f_{max} (GHz)	V_{GS} (V)	$f_{t_{intr}}$ (GHz)	f_{max} (GHz)		
Echantillon GF26	GFET		$W=6\mu\text{m}$ $L_{DS}=0,6\mu\text{m}$ $L_g=75\text{nm}$ (en T)	1	35	17	1	48	28
	GNRFET								
	h5_4	30/50nm		0,6	27	15	0,9	36	23
	g5_4	30/30nm		0,65	25	16	1	32	23
	i6_2	50/30nm		1,2	48	29	1,4	50	29
i5_2	50/30nm	1	19	8,7	1,2	29	18		

Tableau III-9: Tableau récapitulatif des différentes fréquences de coupures obtenues à $V_{DS}=300$ mV et 1V sur les GFETs et GNRFETs de l'échantillon GF26.

III.5 CONCLUSION

L'échantillon GF26 (de meilleure mobilité et possédant une architecture de grille en T) a permis d'obtenir des résultats sur GFET améliorés par rapport aux transistors de première génération à $V_{DS}=1V$ ($f_{t_{intr}}/f_{max}=48/28$ GHz sur GF26 contre $f_{t_{intr}}/f_{max}=12,75/9$ GHz sur G129).

Les performances statiques des GNFETs de GF26 présentent de meilleures transconductances que les GFETs des deux générations confondues (les valeurs statiques de $g_{m_{max}}$ sont présentées dans le Tableau III-10 pour G129 et GF26). Mais les analyses hyperfréquences ont montré des fréquences de coupures intrinsèques quasi similaires entre ces deux types de composants issus de la seconde génération ($f_{t_{intr}}/f_{max}=48/28$ GHz pour les GFETs contre $f_{t_{intr}}/f_{max}=50/29$ GHz pour les GNFETs de 50nm sur GF26 à $V_{DS}=1V$). Cela s'explique par d'importantes pertes de la transconductance dynamique qui restent à investiguer.

L'analyse d'un des composants GNFETs a même permis d'obtenir des performances RF identiques à $V_{DS}=300mV$ qu'à $V_{DS}=1V$.

Echantillon	Meng [1]	G129	GF26
		1 ^{ère} génération	2 ^{ème} génération
$V_{DS}=1V$			
		$W=12\mu m$ $L_{DS}=1,1\mu m$ $L_G=150nm$	$W=6\mu m$ $L_{DS}=0,6\mu m$ $L_G=75nm$
GFET	I_{DS} (mA/ μm) à $V_{GS}=0V$	1,3	2,25
	$g_{m_statique}$ ($\mu S/\mu m$)	153	450
	$g_{m_dynamique}$ ($\mu S/\mu m$)	154	312
	g_{ds} ($\mu S/\mu m$)	875	1700
	f_{t_extr} (GHz)	12,75	27
	f_{t_intr} (GHz)	26	48
	f_{max} (GHz)	9	28
	$W=12\mu m$ $L_{DS}=1,6\mu m$ $L_G=150nm$ $Wr/dr=50/100nm$		$W=6\mu m$ $L_{DS}=0,6\mu m$ $L_G=75nm$ $Wr/dr=50/30nm$
GNRFET	I_{DS} (mA/ μm) à $V_{GS}=0V$	2	2,25
	$g_{m_statique}$ ($\mu S/\mu m$)	326	950
	$g_{m_dynamique}$ ($\mu S/\mu m$)	240	266
	g_{ds} ($\mu S/\mu m$)	-	1702
	f_{t_extr} (GHz)	10,5	28
	f_{t_intr} (GHz)	30	50
	f_{max} (GHz)	17	29

Tableau III-10: Table comparative à $V_{DS}=1V$ des différentes performances statiques normalisées par rapport au développement W et performances hyperfréquences des deux générations de transistors à base de graphène par rapport aux travaux précédents [1].

Les différents résultats présentés sont à mettre en perspective avec les performances hyperfréquences globales à l'état de l'art des composants RF à base de graphène. Les

courbes ci dessous montrent les fréquences de coupure de gain en courant extrinsèques (Figure III-39.a) et intrinsèques (Figure III-39.b) ainsi que les fréquences maximales d'oscillation (Figure III-39.c) des composants RF à base de graphène à l'état de l'art et tracées en fonction des longueurs de grille. Malgré de bonnes performances dans le plan de mesure et extrinsèque, les résultats obtenus sur la première génération de GFET sont encore loin des valeurs intrinsèques parfois obtenues par des *de-embedding* agressifs [18]. La seconde génération de GFETs et de GNRFETs avec grilles en T permet d'ores et déjà d'atteindre des performances comparables aux anciennes générations mais pour des tensions de drain beaucoup plus faibles. Une compréhension plus poussée des mécanismes de piégeage ou du schéma équivalent permettrait peut être de remonter la valeur de transconductance dynamique au niveau du g_m statique et de gagner encore un facteur 2 ou 3 sur les fréquences de coupure de gain en courant.

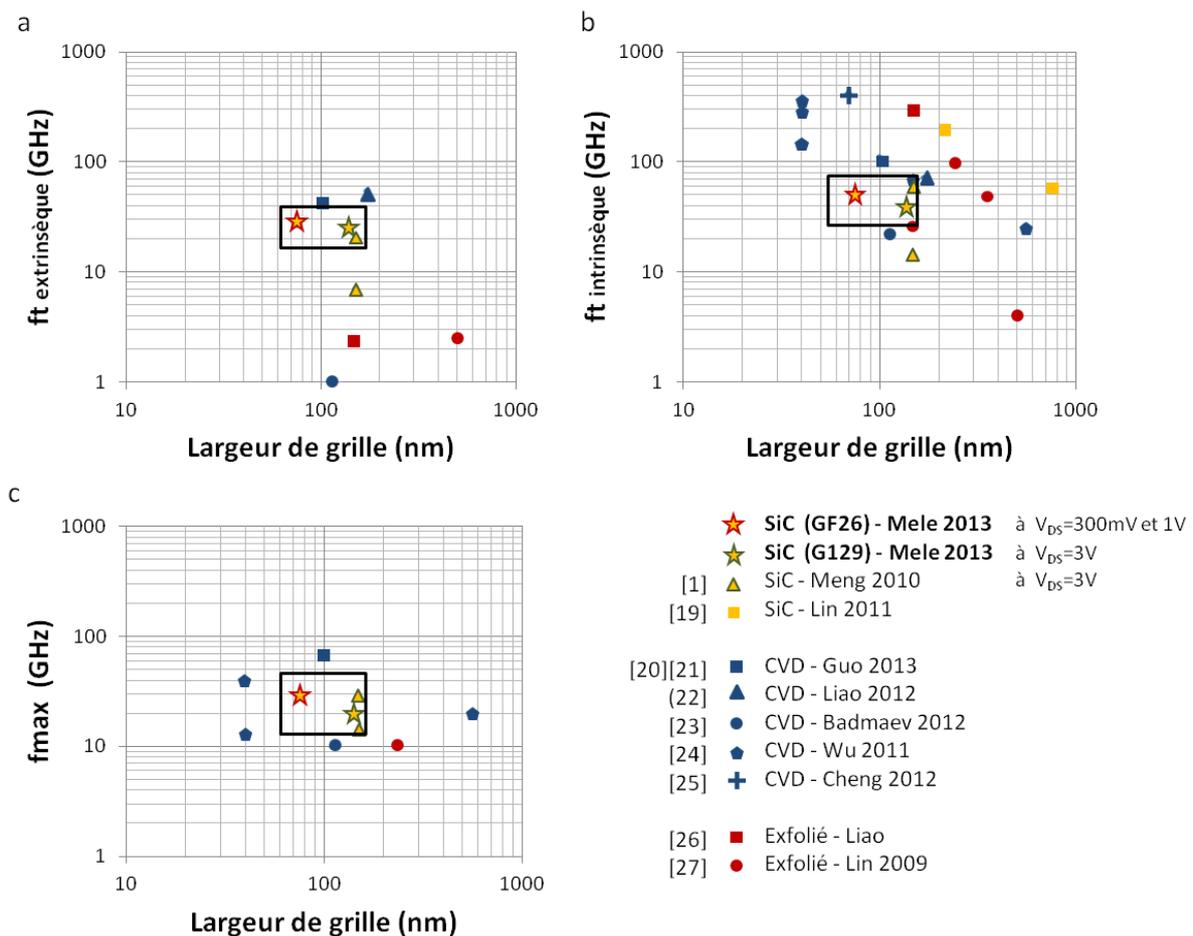


Figure III-39 : Fréquences de coupure du gain en courant f_t extrinsèque (a), intrinsèque (b) et fréquence maximale d'oscillation f_{max} (c) à l'état de l'art en fonction de la longueur de grille L_g pour différentes technologies de graphène (graphitisé sur SiC, CVD ou exfolié) telles qu'elles sont reportées dans [2][1][19][20][21][22][23][24][25][26][27].

En ce qui concerne les mesures de bruit dans nos GFETs, la comparaison est faite avec les travaux de thèse de M. Andersson de l'université Chalmers [28]. Ces premiers résultats présentés dans [2] et résumés dans le Tableau III-11 montrent des performances HF et des niveaux de bruit améliorés par rapport à [28] mais qui restent encore très loin des standards actuels de technologies plus matures [29].

	CHALMERS Univ. [28]	IEMN [2]
Graphène	Exfolié	SiC face Si
Lg (nm)	1000	200
Oxyde (nm)	Al ₂ O ₃ 4nm	Al ₂ O ₃ 10nm
Contact	Ti/Pd/Au	Ni/Au
V _{DS} (V)	-1,25	3
f _t (GHz)	5	11,5
f _{max} (GHz)	7	10
NF _{min} à 1GHZ (dB)	3,5	0,92

Tableau III-11 : Comparaison du niveau de bruit à 1GHz et des performances hyperfréquences des GFETs réalisés à l'IEMN avec [28].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CHAPITRE III

- [1] N. Meng, « Fabrication et caractérisation de transistor à base de Graphène Nano Ruban en vue d'application haute fréquence », Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2011.
- [2] D. Mele, S. Fregonese, S. Lepilliet, E. Pichonat, G. Dambrine, et H. Happy, « High frequency noise characterisation of graphene FET device », in *Microwave Symposium Digest (IMS), 2013 IEEE MTT-S International*, 2013, p. 1-4.
- [3] J. K. Hunton, « Analysis of Microwave Measurement Techniques by Means of Signal Flow Graphs », *Microwave Theory and Techniques, IRE Transactions on*, n° 2, p. 206 - 212, 1960.
- [4] K. Kurokawa, « Power Waves and the Scattering Matrix », *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 13, n° 2, p. 194-202, mars 1965.
- [5] P.-F. Combes et R. Crampagne, « Circuits passifs hyperfréquences - Eléments passifs réciproques ». *Techniques de l'Ingénieur*, 10-août-2003.
- [6] L. Hayden, « Line-reflect-reflect match calibration », US7908107 B215-mars-2011.
- [7] « Impedance Standard Substrates : Cascade Microtech, Inc. » [En ligne]. Disponible sur: <http://www.cmico.com/products/calibration-tools/impedance-substrate>.
- [8] Y. Cheng, M. J. Deen, et C.-H. Chen, « MOSFET modeling for RF IC design », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 52, n° 7, p. 1286-1303, juill. 2005.
- [9] F. Kapche Tagne, A. Le Louan, H. Happy, et G. Dambrine, « Schéma équivalent petit signal d'un transistor à effet de champ à base de nano tube de carbone. », *Journal des Sciences Pour l'Ingénieur*, vol. 9, n° 1, p. 70-74, 2008.
- [10] J.-M. Bethoux, H. Happy, A. Siligaris, G. Dambrine, J. Borghetti, V. Derycke, et J.-P. Bourgoïn, « Active properties of carbon nanotube field-effect transistors deduced from S parameters measurements », *IEEE Transactions On Nanotechnology*, vol. 5, n° 4, p. 335-342, juill. 2006.
- [11] T. Parenty, « Etude et perspective des transistors à hétérostructure AlInAs/GaInAs de longueur de grille inférieur à 100 nm et conception de circuits intégrés en bande G », Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2003.
- [12] M. S. Gupta, « Power gain in feedback amplifiers, a classic revisited », *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 40, n° 5, p. 864-879, 1992.
- [13] S. Frégonèse, N. Meng, H.-N. Nguyen, C. Majek, C. Maneux, H. Happy, et T. Zimmer, « Electrical compact modelling of graphene transistors », *Solid-State Electronics*, vol. 73, p. 27-31, juill. 2012.
- [14] R. L. Kuvas, « Equivalent circuit model of FETs including distributed gate effects », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 27, n° 6, p. 1193-1195, juin 1980.
- [15] J. B. Johnson, « Thermal Agitation of Electricity in Conductors », *Phys. Rev.*, vol. 32, n° 1, p. 97-109, juill. 1928.

- [16] H. T. Friis, « Noise Figures of Radio Receivers », *Proceedings of the IRE*, vol. 32, n° 7, p. 419-422, juill. 1944.
- [17] G. Dambrine, H. Happy, F. Danneville, et A. Cappy, « A new method for on wafer noise measurement », *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 41, n° 3, p. 375-381, 1993.
- [18] F. Schwierz, « Graphene Transistors: Status, Prospects, and Problems », *Proceedings of the IEEE*, vol. 101, n° 7, p. 1567-1584, juill. 2013.
- [19] Y.-M. Lin, D. B. Farmer, K. A. Jenkins, Y. Wu, J. L. Tedesco, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy, D. K. Gaskill, C. Dimitrakopoulos, et P. Avouris, « Enhanced Performance in Epitaxial Graphene FETs With Optimized Channel Morphology », *IEEE Electron Device Letters*, vol. 32, n° 10, p. 1343-1345, oct. 2011.
- [20] Y. Wu, Y. Lin, A. A. Bol, K. A. Jenkins, F. Xia, D. B. Farmer, Y. Zhu, et P. Avouris, « High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon », *Nature*, vol. 472, n° 7341, p. 74-78, avr. 2011.
- [21] Y. Q. Wu, D. B. Farmer, A. Valdes-Garcia, W. J. Zhu, K. A. Jenkins, C. Dimitrakopoulos, P. Avouris, et Y.-M. Lin, « Record high RF performance for epitaxial graphene transistors », in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International*, 2011, p. 23.8.1-23.8.3.
- [22] L. Liao, J. Bai, R. Cheng, H. Zhou, L. Liu, Y. Liu, Y. Huang, et X. Duan, « Scalable Fabrication of Self-Aligned Graphene Transistors and Circuits on Glass », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 6, p. 2653-2657, juin 2012.
- [23] A. Badmaev, Y. Che, Z. Li, C. Wang, et C. Zhou, « Self-Aligned Fabrication of Graphene RF Transistors with T-Shaped Gate », *ACS Nano*, vol. 6, n° 4, p. 3371-3376, avr. 2012.
- [24] R. Cheng, J. Bai, L. Liao, H. Zhou, Y. Chen, L. Liu, Y. C. Lin, S. Jiang, Y. Huang, et X. Duan, « High-frequency self-aligned graphene transistors with transferred gate stacks », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, n° 29, p. 11588-11592, 2012.
- [25] Z. Guo, R. Dong, P. S. Chakraborty, N. Lourenco, J. Palmer, Y. Hu, M. Ruan, J. Hankinson, J. Kunc, J. D. Cressler, C. Berger, et W. A. de Heer, « Record Maximum Oscillation Frequency in C-Face Epitaxial Graphene Transistors », *Nano Lett.*, févr. 2013.
- [26] Y.-M. Lin, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, et P. Avouris, « Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies », *Nano Letters*, vol. 9, n° 1, p. 422-426, janv. 2009.
- [27] L. Liao, Y.-C. Lin, M. Bao, R. Cheng, J. Bai, Y. Liu, Y. Qu, K. L. Wang, Y. Huang, et X. Duan, « High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate », *Nature*, vol. 467, n° 7313, p. 305-308, sept. 2010.
- [28] M. Andersson, « Noise Characterisation of Graphene FETs », 2012.
- [29] F. Danneville, « Microwave Noise and FET Devices », *IEEE Microwave Magazine*, vol. 11, n° 6, p. 53-60, 2010.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION

Nous avons rappelé dans ce manuscrit les spécificités physiques qui font du graphène l'un des matériaux prometteurs pour l'électronique de demain. Les différences en termes de propriétés électroniques des diverses approches de croissance et la collaboration au sein du projet ANR *Migraquel* avec le Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN), nous ont amené à réaliser nos composants sur des échantillons obtenus après graphitisation de substrats de carbure de silicium.

Chaque échantillon fourni par le LPN a été caractérisé par différentes méthodes de microscopie et de spectroscopie afin de contrôler la qualité cristalline et le nombre de couches de graphène. Les premières croissances (échantillon G129) ont été obtenues par graphitisation sous vide à 1150°C et étaient constituées d'un dépôt de quelques couches de graphène, aboutissant à des mobilités d'environ $600 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La seconde génération (échantillon GF26) a été synthétisée à pression quasi-atmosphérique à 1500°C avant de subir un traitement hydrogène afin de découpler la couche d'interface et d'obtenir de meilleures mobilités. Les mesures d'effet Hall ont effectivement montré des mobilités d'environ $2500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, supérieures à la première génération. Les paramètres liés à la technologie comme les résistances de contact ont révélé des valeurs autour de $950 \Omega \cdot \mu\text{m}$ pour le choix de la métallisation nickel/or.

A partir de cela, l'accent a été mis sur l'optimisation du procédé technologique. Un des objectifs affichés était de fixer avec précision les paramètres nano-lithographique pour la réalisation de réseaux denses de nano-rubans de graphène (GNRFET), en plus de transistors à canal de graphène plein (GFET). Ces travaux ont abouti à la réalisation de réseaux de rubans de 30 et 50nm espacés des mêmes dimensions. Nous avons également réalisé pour la première fois des transistors constitués d'un nano-maillage de graphène (GNMFET *Graphene nano-mesh FET*) avec des largeurs de lignes de 10 à 50nm. La modélisation des structures de bande de ces structures a été effectuée dans le cadre du projet *Migraquel* à l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) [1]. Le dépôt par ALD d'un oxyde de grille sur le graphène chimiquement neutre a été rendu possible en déposant une couche d'accroche de 2nm d'aluminium par évaporation, laissé naturellement oxydé à l'air ambiant avant le dépôt d' Al_2O_3 par ALD thermique [2]. Un point important de ces travaux en salle blanche a été de changer l'architecture des grilles droites en des grilles à chapeau et qui ont permis d'atteindre des longueurs de pieds de grille d'environ 75nm.

Les transistors GFETs à grille droite réalisés sur la première génération de graphène (échantillon G129) ont fait l'objet d'études portant sur leurs propriétés électriques en régime statique, l'analyse des performances hyperfréquences, la modélisation petit signal et une première étude en bruit. Sur cet échantillon, les caractéristiques de transfert ont montré un décalage important du point de Dirac vers les tensions de grille négatives qui prouvent un fort couplage du graphène avec le substrat et l'oxyde. Le maximum de

transconductance a été rapporté à $153\mu\text{S}/\mu\text{m}$ pour un courant $I_{DS}=1,3\text{mA}/\mu\text{m}$ à $V_{GS}=-2\text{V}$, $V_{DS}=1\text{V}$ et une grille mesurée à 140nm . Au niveau hyperfréquence, l'analyse des paramètres S a permis d'extraire de ce même composant des fréquences de coupure f_t/f_{max} de 9GHz chacune dans le plan des pointes. La procédure d'épluchage des éléments parasites (« *de-embedding* ») a permis d'affiner ces résultats et d'obtenir des valeurs de fréquences de coupure du gain en courant $f_{t_extr}=12,75\text{GHz}$ et de la fréquence maximale d'oscillation $f_{max}=9\text{GHz}$ pour $V_{DS}=1\text{V}$ (et jusqu'à $f_{t_extr}=25\text{GHz}$ et $f_{max}=19\text{GHz}$ à $V_{DS}=3\text{V}$) [3]. L'extraction des éléments d'un schéma équivalent représentatif du GFET a permis d'établir un modèle petit signal, fidèle au comportement hyperfréquence des transistors. Cette étude a été complétée par une première mesure expérimentale de facteurs de bruit entre 2 et 6GHz , en collaboration avec le Dr. Sébastien Frégonèse, lors de son séjour à l'IEMN. Malgré des niveaux de bruit expérimentaux très élevés ($>20\text{dB}$), la méthode conventionnelle NF_{50} nous a permis d'extraire les quatre paramètres de bruit qui, associés au modèle petit signal, ont permis de déterminer un point optimal de fonctionnement à 1GHz pour un facteur de bruit inférieur à 1dB [4]. Cette première étude ouvre donc la voie à la conception d'un amplificateur faible bruit (LNA).

Le second échantillon GF26 a lui aussi été analysé. Cette couche s'est révélée dopée p, probablement à cause de l'intercalation des atomes d'hydrogène entre le substrat et la couche d'interface du graphène. Sur cette couche, ont été comparées les performances des GFETs et celles des transistors à nano-rubans (GNRFET) de même dimension ($W=6\mu\text{m}$, $L_{DS}=0,6\mu\text{m}$ et longueur de pied de grille en T de 75nm). Dans cette étude, nous avons reporté à $V_{DS}=1\text{V}$ des transconductances statiques pouvant atteindre $950\text{mS}/\mu\text{m}$ pour des GNRFETs composés de réseaux de rubans de 50nm tous les 30nm contre $450\text{mS}/\mu\text{m}$ pour des transistors à canal de graphène plein. Ces performances en régime statique sont 3 à 7 fois plus importantes que celles des échantillons de première génération. Malheureusement l'analyse hyperfréquence montre une forte réduction de la transconductance extraite du schéma équivalent. Cette variation de la transconductance dynamique est encore sous investigation. Néanmoins, en conservant une polarisation $V_{DS}=1\text{V}$ comme sur la génération précédente, des performances extrinsèques mènent à des fréquences de coupure f_{t_extr}/f_{max} de $27/28\text{GHz}$ pour les deux types de composants graphène. Au plan intrinsèque, les performances à $V_{DS}=1\text{V}$ montrent elles aussi des fréquences de coupures proches entre les deux structures (f_{t_intr}/f_{max} de $48/28\text{GHz}$ pour le GFET et $50/29$ pour les GNRFET de 50nm espacé de 30nm). L'analyse de ce dernier GNRFET montrent des performances stables (f_{t_intr}/f_{max} de 50 et 29GHz) à des tensions de drain V_{DS} de seulement 300mV .

L'apport de ce travail de thèse et le développement du procédé technologique mis en place servent déjà de point de départ aux futurs travaux de recherche et font sans cesse l'objet d'optimisations:

- Ainsi, la lithographie de grille en T est choisie dans les développements actuels de GFETs qui ont lieu dans l'équipe Carbon de L'IEMN, et un objectif a été fixé de définir les futurs longueurs de grille à 40 ou 50nm.

- Un autre point d'amélioration est la réalisation de « contacts auto-alignés ». En effet, une métallisation masquée par l'ombrage du chapeau de la grille en T devrait rapprocher les contacts ohmiques au plus près de la zone active et diminuer, à terme, les résistances d'accès.

- Diminuer l'épaisseur d'oxyde de grille devra se faire en parallèle de l'amélioration de la qualité de sa couche afin d'éviter les courants de fuite. Ainsi le remplacement de l' Al_2O_3 par d'autres matériaux *high-k* ainsi que le remplacement des 2nm d'alumine d'accroche à l'ALD par d'autres métaux (Ti ou Pt par exemple) est d'ores-et-déjà à l'étude.

- L'idée d'intercaler une couche de nitrure de bore hexagonal (hBN) afin de diminuer l'interaction entre le graphène et l'oxyde de grille et ainsi limiter la perte de mobilité peut également être envisagée [5].

- Enfin, la recherche de réseaux de nano-rubans plus denses et mieux définis devra peut être se passer de masque lithographié de HSQ. Ainsi, les travaux récents sur les *block copolymer* (BCP) proposent une alternative intéressante pour la réalisation de GNRFETs et de GNMFETs avec des largeurs de ligne inférieures à 10nm [6][7].

- Les caractérisations récentes de nos GFETs ont démontré la nécessité d'intégrer aux futurs masques des structures de test court-circuitées dites « shorts » afin de réellement évaluer les contributions résistives et inductives des contacts métalliques. Ces différents développements, couplés à d'autres études plus poussées sur le bruit, devraient déboucher prochainement sur la conception de premiers démonstrateurs. Cette synergie devrait rapidement nous permettre d'atteindre toutes les promesses que nous offre le graphène dans le domaine hyperfréquence.

Ces travaux de thèse contribuent au développement de composants électroniques à base de graphène au sein de l'équipe Carbon de l'IEMN. Cette activité, démarrée en 2007, complétée par ce projet ANR *Migraquel* fin 2010, puis suivie par deux autres projets européens, est aujourd'hui pleinement reconnue puisqu'elle est intégrée dans plusieurs thématiques du *Flagship Graphene*, l'un des deux premiers FET (*Future and Emerging Technology*) sélectionnés par la Commission européenne.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES – CONCLUSION ET PERSPECTIVES

- [1] S. Berrada, V. Hung Nguyen, D. Querlioz, J. Saint-Martin, A. Alarcón, C. Chassat, A. Bournel, et P. Dollfus, « Graphene nanomesh transistor with high on/off ratio and good saturation behavior », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 18, p. 183509, 2013.
- [2] D. Mele, R. Fleurier, E. Pichonat, et H. Happy, « Improvement in Graphene nanoribbons process for field effect transistors », in *Proceedings of 20th European Workshop on Heterostructure Technology*, Villeneuve d'Ascq, France, 2011, p. 1-2.
- [3] D. Mele, E. Pichonat, S. Fregonese, A. Ouerghi, et H. Happy, « High Frequency Epitaxial Graphene Fields Effect Transistors (GFET) on SiC. », in *Proceedings of 13th Trends in Nanotechnology International Conference, TNT2012*, 2012, p. 1-2.
- [4] D. Mele, S. Fregonese, S. Lepilliet, E. Pichonat, G. Dambrine, et H. Happy, « High frequency noise characterisation of graphene FET device », in *Microwave Symposium Digest (IMS), 2013 IEEE MTT-S International*, 2013, p. 1-4.
- [5] H. Wang, T. Taychatanapat, A. Hsu, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, et T. Palacios, « BN/Graphene/BN Transistors for RF Applications », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 32, n° 9, p. 1209-1211, sept. 2011.
- [6] G. Liu, Y. Wu, Y.-M. Lin, D. B. Farmer, J. A. Ott, J. Bruley, A. Grill, P. Avouris, D. Pfeiffer, A. A. Balandin, et C. Dimitrakopoulos, « Epitaxial Graphene Nanoribbon Array Fabrication Using BCP-Assisted Nanolithography », *ACS Nano*, vol. 6, n° 8, p. 6786-6792, août 2012.
- [7] J. G. Son, M. Son, K.-J. Moon, B. H. Lee, J.-M. Myoung, M. S. Strano, M.-H. Ham, et C. A. Ross, « Sub-10 nm Graphene Nanoribbon Array Field-Effect Transistors Fabricated by Block Copolymer Lithography », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 34, p. 4723-4728, sept. 2013.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

LISTE DES PUBLICATIONS

Communications internationales avec actes

D. Mele, S. Fregonese, S. Lepilliet, E. Pichonat, G. Dambrine, et H. Happy, « *High Frequency Noise Characterisation of Graphene FET Device* », in Microwave Symposium Digest (IMS), 2013 IEEE MTT-S International, Seattle, USA, 2013, p. 1-4

H. Happy, **D. Mele**, S. Frégonèse, H. Kim, E. Pichonat, S. Lepilliet, C. Sire, V. Derycke, D. Vignaud, et G. Dambrine, « *Graphene : what challenges for RF applications ?* », in Actes de TELECOM'2013 and 8èmes Journées Franco-Maghrébines des Micro-ondes et leurs Applications, Marrakech, Maroc, 2013, p. papier 324, 1-4.

D. Mele, E. Pichonat, S. Fregonese, A. Ouerghi, et H. Happy, « *High Frequency Epitaxial Graphene Fields Effect Transistors (GFET) on SiC* », in Proceedings of 13th Trends in Nanotechnology International Conference, Madrid, Spain, 2012, p. 1-2.

D. Mele, R. Fleurier, E. Pichonat, et H. Happy, « *Improvement in Graphene nanoribbons process for field effect transistors* », in Proceedings of 20th European Workshop on Heterostructure Technology, Villeneuve d'Ascq, France, 2011, p. 1-2.

En attente de publication:

W. Wei, M. Belhaj, G. Deokar, **D. Mele**, E. Pallecchi, E. Pichonat, D. Vignaud, H. Happy, « *Back-gated Microwave Field-Effect Transistors Based on Transferred CVD-Grown Graphene* », 4th edition of European Graphene Conference, Toulouse, France, May 2014

H. Happy, **D. Mele**, I. Colambo, M. S. Khenissa, M. M. Belhaj, E. Pallecchi, A. Ouerghi, D. Vignaud, G. Dambrine, « *High Frequency Electronic Devices: Impact of Beyond Graphene Materials* », IEEE International Microwave Symposium, IMS2014, Tampa, USA, June 2014

P. Nakkala, A. Martin, M. Campovecchio, H. Happy, M. S. Khenissa, M. M. Belhaj, **D. Mele**, I. Colambo, E. Pallecchi, D. Vignaud, « *High Frequency Characterization and Compact Electrical Modelling of Graphene Field effect Transistors* », European Microwave Week, Roma, Italy, October 2014

W. Wei, G. Deokar, M. M. Belhaj, **D. Mele**, E. Pallecchi, E. Pichonat, D. Vignaud, H. Happy, « *Fabrication and characterization of CVD-grown graphene based Field-Effect Transistor* », European Microwave Week, Roma, Italy, October 2014

M. Khenissa, **D. Mele**, M. Belhaj, I. Colambo, E. Pallecchi, D. Vignaud, H. Happy, « *Graphene Field Effect Transistors on SiC with T-Shaped Gate: Homogeneity and RF performance* », European Microwave Week, Roma, Italy, October 2014

Communications nationales avec actes

En attente de publication:

M. Khenissa, **D. Mele**, M. Belhaj, I. Colambo, E. Pallecchi, D. Vignaud, H. Happy, « *Transistors à Effet de champ à base de Graphène sur SiC avec Grille en T: Homogénéité et Performances* », 17^{ème} Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-électronique (JNRDM 2014), Lille, mai 2014

LISTE DES PUBLICATIONS

W. Wei, G. Deokar, M. M. Belhaj, **D. Mele**, E. Pallecchi, E. Pichonat, D. Vignaud, H. Happy, « *Key parameters of CVD-grown graphene on copper foil and it's transfer for RF application* », 17^{ème} Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-électronique (JNRDM 2014), Lille, mai 2014

ANNEXES

PROCESS TECHNOLOGIQUES AVEC GRILLE EN T

Le tableau ci-dessous reprend l'ensemble des étapes technologiques de réalisation de GFET et GNRFETs avec grille en T opérées sur l'échantillon GF26 de seconde génération.

n°	Niveau de masque	Process	
1	Niveau 0 Marques d'alignement	1 Nettoyage Acétone 2min + IPA 2min + séchage N ₂	
		2 Déshydratation 200°C 1min + laisser refroidir 3min	
		3 HMDS V=2000 A=1000 T=40s capot fermé	
		4 COPO MAA8.5 EL13% V=4000 A=1000 T=12s capot fermé Recuit 200JCG sous N ₂ : 60s at 1mm + 300s en contact	Epaisseur=460nm
		5 PMMA 3% 495K V=3000 A=1000 T=12s capot fermé Recuit 200JCG sous N ₂ : 60s at 1mm + 300s en contact	Epaisseur=460+60nm
		6 Métallisation Ge 5nm (sans gravure Ar)	
		7 Lithographie E-beam (avec Ge) <i>Ecriture niveau 0 marques d'alignement</i> 490μC/cm ² 25000pA résolution=25nm fichier de correction: Si100kV	
		8 Gravure de Ge 1 H ₂ O ₂ : 1 H ₂ O 30s + EDI 2min + séchage N ₂	
		9 Révélation Sans échantillon, mélanger 1MIBK:2IPA à 140tr/min 2min Avec échantillon à 110tr/min 1min Rinçage IPA 2min + N ₂ Vérification optique	
		10 Métallisation Ni(500Å)/Au(1500Å) avec gravure plasma Ar 200eV 1min	
		11 Lift-off à l'acétone Rinçage IPA 2min	
2	Niveau 1 Gravure pour ancrer les contacts	1 Nettoyage Acétone 2min + IPA 2min + séchage N ₂	
		2 Déshydratation 200°C 1min + laisser refroidir 3min	
		3 HMDS V=2000 A=1000 T=40s capot fermé	
		4 HSQ 4% V=2000, A=1000, T=12s capot fermé	

ANNEXES

		<p style="text-align: center;">Recuit 200JCG sous N₂: 60s à 1mm + 300s en contact</p> <p>5 Densification de la HSQ Plasma O₂ 40sccm 180W 3 min 50mTorr</p> <p>6 Déshydratation 200°C 1min + laisser refroidir 3min</p> <p>7 COPO 13% MAA 8.5 V=2000, A=1000, T=30s F Recuit 200JCG sous N₂: 60s at 1mm + 300s en contact</p>	
			Epaisseur=700nm
		<p>8 Métallisation Ge 5nm (sans gravure Ar)</p> <p>9 Lithographie E-beam (avec Ge) <i>Ecriture niveau 1</i> 490μC/cm² 25000pA résolution=45nm fichier de correction: Si100kV</p> <p>10 Gravure de Ge 1 H₂O₂ : 1 H₂O 30s + EDI 2min + séchage N₂</p> <p>11 Révélation Sans échantillon, mélanger 1MIBK:2IPA à 140tr/min 2min Avec échantillon à 110tr/min 1min Rincage IPA 2min + N₂ Vérification optique</p> <p>12 Gravure plasma Plasma CHF₃/CF₄ 40/40sccm 180W 50mTorr 5min</p> <p>13 Dérésinage Acétone ~2h (pour la COPO) Rinçage acétone 1min + IPA 1min HF 25% 3min (pour la HSQ) Rinçage H₂O 10min dans différents bains</p>	
2	Niveau 2 Contacts fins	<p>1 Nettoyage Acétone 2min + IPA 2min + séchage N₂</p> <p>2 Déshydratation 200°C 1min + laisser refroidir 3min</p> <p>3 HMDS V=2000 A=1000 T=40s capot fermé</p> <p>4 COPO EL 6% V=1500 A=1000 T=12s capot fermé V=800 A=1000 T=8s capot ouvert Recuit 170°C avec rampe sur SAWATEC 200 (30+5+30min)</p> <p>5 PMMA 3% 495K V=3000 A=1000 T=12s capot fermé Recuit 200JCG sous N₂: 60s at 1mm + 300s en contact</p> <p>6 Métallisation Ge 5nm (sans gravure Ar)</p>	Epaisseur=235+60nm

ANNEXES

		<p>7 Lithographie E-beam (avec Ge) <i>Ecriture niveau 2</i> 490μC/cm² 25000pA résolution=25nm fichier de correction: Si100kV</p> <p>8 Gravure de Ge 1 H₂O₂ : 1 H₂O 30s + EDI 2min + séchage N₂</p> <p>9 Révélation Sans échantillon, mélanger 1MIBK:2IPA à 140tr/min 2min Avec échantillon à 110tr/min 1min Rinçage IPA 2min + N₂ Vérification optique</p> <p>10 Métallisation Ni(20Å)/Au(300Å) sans gravure</p> <p>11 Lift-off à l'acétone Rinçage IPA 2min</p>	
3	Niveaux 10, 11, 12	Nanorubans de graphène	Epaisseur=40-50m
		<p>1 Nettoyage Acétone 2min + IPA 2min + séchage N₂</p> <p>2 Déshydratation 200°C 1min + laisser refroidir 3min</p> <p>3 HMDS V=2000 A=1000 T=40s capot fermé</p> <p>4 Dépôt HSQ XR1412 6% V=3600 tr/min A=1000 tr/min T=60 s capot fermé Recuit sur plaque chauffante 120°C 5 min</p> <p>5 métallisation Ge 5nm (sans gravure)</p> <p>6 Lithographie E-beam (avec Ge) <i>Ecriture niveau 10 rubans 20nm ==> 950μC/cm²</i> <i>Ecriture niveau 11 rubans 30nm ==> 1050μC/cm²</i> <i>Ecriture niveau 12 rubans 50nm et gros motifs ==> 1400μC/cm</i> 100kV 1000pA résolution=5nm fichier de correction: Ge5-HSQ50-SiC_100_z25.pec</p> <p>7 Gravure de Ge 1 H₂O₂ : 1 H₂O 30s + EDI 2min + séchage N₂</p> <p>8 Révélation TMAH 25 % 1min30 sans agitation EDI 5 min sans agitation IPA sans séchage Sécheur supercritique à l'IPA Vérification MEB</p> <p>10 Densification HSQ Recuit plaque chauffante 200°C 15 min</p> <p>11 Gravure du graphène Plasma O₂ 25 sccm 100mTorr 50W 2 min (~2 monocouche/min)</p>	

ANNEXES

		12 Dérésinage HSQ HF 25% 3min EDI 10 min + séchage N ₂ très doucement	
4	Dépôt d'oxyde	1 Métallisation de 2nm d'Aluminium Laisser oxyder à l'air ambiant pendant 24h 2 ALD thermique (Al ₂ O ₃) 10nm à 300°C	
5	Level 8 Gravure de l'oxyde	1 Nettoyage Acétone 2min + IPA 2min + séchage N ₂ 2 Déshydratation 200°C 1min + laisser refroidir 3min 3 HMDS V=2000 A=1000 T=40s capot fermé 4 PMMA 5% 950K V=2500 A=1000 T=10s capot fermé V=500 A=1000 T=6s capot ouvert Recuit TECHNO: 180°C sous N ₂ , 120s à 1mm + 600s en contact 5 Métallisation Ge 5nm (sans gravure) 6 Lithographie E-beam (avec Ge) <i>Ecriture niveau 8</i> 490µC/cm ² 25000pA résolution=25nm fichier de correction: Si100kV 7 Gravure de Ge 1 H ₂ O ₂ : 1 H ₂ O 30s + EDI 2min + séchage N ₂ 8 Révélation Sans échantillon, mélanger 1MIBK:2IPA à 140tr/min 2min Avec échantillon à 110tr/min 1min Rincage IPA 2min + N ₂ Vérification optique 9 Gravure de l'oxyde BOE 7:1 dilué avec 2EDI 20s EDI 10 min dans différents bains !Attention! Risque important de sous gravure lié à l'adhérence de la résine 10 Dérésinage Acétone 2h + rinçage IPA MEB en mode ESB pour voir le contraste entre métal avec et sans diélectrique	Epaisseur=360m
6	Niveau 5, 6, 7 Grille en T (en 2 écritures)	1 Nettoyage Acétone 2min + IPA 2min + séchage N ₂ 2 Déshydratation 200°C 1min + laisser refroidir 3min 3 HMDS V=2000 A=1000 T=40s capot fermé 4 PMMA 4% 950K (pied)	

ANNEXES

	V=3000 A=1000 T=10s capot fermé V=500 A=1000 T=8s capot ouvert Recuit TECHNO: 180°C sous N ₂ , 120s à 1mm + 600s en contact	Epaisseur=160m
5	PMMA 33% (chapeau) V=1600 A=1000 T=8s capot fermé V=500 A=1000 T=8s capot ouvert Recuit TECHNO: 180°C sous N ₂ , 120s à 1mm + 600s en contact	Epaisseur=800m
6	PMMA 3% (casquette) V=1500 A=1000 T=8s capot fermé V=500 A=1000 T=8s capot ouvert Recuit TECHNO: 180°C sous N ₂ , 120s à 1mm + 600s en contact	Epaisseur=60m
7	Métallisation Ge 5nm (sans gravure)	
8	Lithographie E-beam (avec Ge) <i>Ecriture niveau 5 (chapeau)</i> 320μC/cm ² 1000pA résolution=25nm sans correction <i>Ecriture niveau 7 (plot d'accès)</i> 490μC/cm ² 25000pA résolution=25nm fichier de correction: Si100kV	
9	Gravure de Ge 1 H ₂ O ₂ : 1 H ₂ O 30s + EDI 2min + séchage N ₂	
10	1ère Révélation (casquette) Toluène 1min30 + rinçage IPA 15s	
11	2nde Révélation (chapeau et plot d'accès) Sans échantillon: mélanger 1 méthanol : 3 IPA 110tr/min 2min Avec échantillon 110tr/min 1min30 Rinçage IPA 1min + séchage N ₂ Vérification optique et MEB	
12	Métallisation Ge 5nm (sans gravure) (Pour échapper les électrons mais surtout pour éviter au masqueur de charger sur les marques d'alignement et de se désaligner)	
13	Lithographie E-beam (avec Ge) <i>Ecriture niveau 5 (pied)</i> 700μC/cm ² 1000pA résolution=10nm sans correction	
14	Gravure de Ge 1 H ₂ O ₂ : 1 H ₂ O 30s + EDI 2min + séchage N ₂	
15	3ème Révélation Sans échantillon, mélanger 1MIBK:2IPA à 140tr/min 2min Avec échantillon à 110tr/min 1min30 Rinçage IPA 2min + N ₂ Vérification MEB	
16	Métallisation Ni(500Å)/Au(3000Å) sans gravure	
17	Lift-off Remover PG 70°C 30min minimum + acétone 10 min + rinçage IPA 2min	

ANNEXES

7	Niveau 3	Accès coplanaires	1	Nettoyage Acétone 2min + IPA 2min + séchage N ₂	
			2	Déshydratation 200°C 1min + laisser refroidir 3min	
			3	HMDS V=2000 A=1000 T=40s capot fermé	
			4	LOR 10A V=2400 A=1000 T=12s capot fermé V=1200 A=1000 T=8s capot ouvert Recuit sur plaque: 110°C 60s + 170°C 7min	Epaisseur<800nm
			5	UV 210 V=3100 A=1000 T=12s capot fermé V=1800 A=1000 T=8s capot ouvert Recuit sur plaque: 140°C 90S	Epaisseur=400+800nm
			6	Métallisation Ge 5nm (sans gravure)	
			7	Lithographie E-beam (avec Ge) <i>Ecriture niveau 3 accès coplanaires</i> 34μC/cm ² 18000pA résolution=25nm sans correction	
			8	Gravure de Ge 1 H ₂ O ₂ : 1 H ₂ O 30s + EDI 2min + séchage N ₂	
			9	Révélation MIF 1726 pur statique 80s Rinçage EDI + séchage N ₂	
			10	Métallisation Ni(500Å)/Au(3000Å) avec gravure plasma Ar 200eV 1min	
			11	Lift-off Acétone + rinçage IPA + séchage N ₂ Vérification MEB	

Tableau Annexe-1 : Recette reprenant l'ensemble des étapes technologiques de l'échantillon GF26.

NOTATIONS

.gds	Extension de fichier « Graphic Data System »
ADS	« <i>Advance Design System</i> »
AFM	« <i>Atomic Force Microscopy</i> », microscopie à force atomique
Al₂O₃	Oxyde d'aluminium ou alumine
ALD	« <i>Atomic Layer Deposition</i> », technique de dépôt de couches atomique
ARPES	« <i>Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy</i> », spectroscopie de photoémission résolue en angle
C-C	Liaison covalente simple ou double entre deux atomes de carbone plus proches voisins
CFC	Réseau Cubique à Face Centrée
COPO	Résine à base de Copolymère
C_{ox}	Capacité de l'oxyde par unité de surface (en F)
CVD	« <i>Chemical Vapor Deposition</i> », dépôt chimique en phase vapeur
DMA	Diméthylacetamide
DMF	Diméthylformamide
DOS	« <i>Density Of States</i> », densité d'états électroniques
DUT	« <i>Device Under Test</i> », composant sous pointes de mesure
EBL	« <i>Electron-Beam Lithography</i> », lithographie à faisceau électronique
ECR	« <i>Electron Cyclotron Resonance</i> », résonance cyclotron électronique
E_F	Energie de Fermi
e_{in}	Terme de bruit symbolisé par une source de tension à l'entrée du quadripôle
F	Facteur de bruit
F₅₀	Facteur de bruit mesuré sous une impédance unique de 50Ω
FET	« <i>Field Effect Transistor</i> », transistor à effet de champ
FIB	« <i>Focused Ion Beam</i> », faisceau d'ions focalisés
FLG	« <i>Few-Layer Graphene</i> », graphène multi-couches
f_{max}	fréquence maximale d'oscillation (en GHz)
F_{min}	Facteur de bruit minimum
f_t	fréquence de coupure du gain en courant (en GHz)
FWHM	« <i>Full Width at Half Maximum</i> », largeur à mi hauteur au maximum d'intensité du pic
g_{ds}	Conductance de sortie
GFET	« <i>Graphene Field Effect Transistor</i> », transistor à effet de champ à base de graphène
GFET	« <i>Graphene Field Effect Transistor</i> », transistor à effet de champ à base de graphène
g_m	Transconductance ou conductance de transfert (normalisée en mS/μm)
GNMFET	« <i>Graphene Nano-Mesh Field Effect Transistor</i> », Transistor à effet de champ à base de nano-maille de graphène.
GNERFET	« <i>Graphene Nano-Ribbons Field Effect Transistor</i> », transistor à effet de champ à base de nano-rubans de graphène
GO	« <i>Graphene Oxide</i> », oxyde de graphène
H	Matrice hybride
H₂₁	Gain en courant
hBN	Nitrure de Bore hexagonal
HF	Hyper-Fréquence ou micro-ondes (compris entre 1 et 1000GHz)
HOPG	« <i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i> », graphite pyrolytique hautement orienté
HSQ	Résine négative à base d'Hydrogène SilsesQuioxane
I_D	Courant de drain du transistor MOS
I_{DS}	Courant drain-source
I_{DSat}	Courant de saturation à VDS = VDSat
I_g	Courant de fuite entra la grille et le canal

ANNEXES

I_{off}	Courant drain-source minimum à $V_{GS} = 0V$ et $V_{DS} = V_{lim}$
I_{on}	Courant drain-source saturé à $V_{GS} = V_{DS} = V_{lim}$
i_{out}	Terme de bruit symbolisé par une source de courant à la sortie du quadripôle
IPA	Alcool isopropylique
ITO	« <i>Indium Tin Oxide</i> », oxyde d'étain-indium
ITRS	« <i>International Technology Roadmap for Semiconductors</i> », feuille de route de l'industrie des semi-conducteurs
k	Constante de Boltzmann (en $J.K^{-1}$)
L_{chap}	Longueur du chapeau de grille en T (en nm)
LEED	« <i>Low-Energy Electron Diffraction</i> », diffraction élastique d'électrons lents
L_g	Longueur de grille du transistor (en nm)
LO	Phonons optiques longitudinaux
MBE	« <i>Molecular Beam Epitaxy</i> », épitaxie par jets moléculaires
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MIBK	Solution de Méthylisobutylcétone
ML (MLG ou LG)¹	« <i>Mono-Layer Graphene</i> », graphène monocouche
MOS	Métal Oxyde Semi-conducteur
MoS₂	Disulfure de molybdène
MWCNT	« <i>Multi-Walled Carbone NanoTube</i> », nanotube de carbone multi-parois
NF	Figure de bruit (en dB)
NFA	« <i>Noise Figure Analyser</i> », analyseur de figure de bruit
NF_{min}	Figure de bruit minimum (en dB)
NMP	N-Methyl-pyrrolidone
PEALD	« <i>Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition</i> », dépôt de couches atomiques assisté par plasma
PMMA	Résine à base de Polyméthyl-méthacrylate
PTCA	<i>Perylene TetraCarboxylic Acid</i>
R_c	Résistance de contact (rapporté en $\Omega.\mu m$)
RF	Radio-Fréquence (compris entre 3kHz et 300GHz)
RHEED	« <i>Reflection High-Energy Electron Diffraction</i> », diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante
RIE	« <i>Reactive-Ion Etching</i> », gravure ionique réactive
R_n	Résistance équivalente de bruit
S	« <i>Scattering parameters</i> », paramètres S
S/N ou SNR	« <i>Signal to Noise Ratio</i> », rapport des densités spectrales signal sur bruit
STM	« <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> », microscopie par effet tunnel
SWCNT	« <i>Single-Walled Carbone NanoTube</i> », nanotube de carbone mono-paroi
TEM	« <i>Transmission Electron Microscopy</i> », microscopie à transmission électronique
T_{in}	Température relié à la source de tension de bruit $\langle e^2_{in} \rangle$
TLM	« <i>Transmission-Line Model</i> », ligne de transmission
TMAH	Solution de Tetra-Methyl-Ammonium Hydroxide
TO	Phonons optiques traverses
T_{out}	Température relié à la source de courant de bruit $\langle i^2_{out} \rangle$
U	Gain unilatéral de Mason
UHV	« <i>Ultra High Vacuum</i> », ultra vide
V_{DD}	Tension d'alimentation

¹ Certaines publications utilisent le terme MLG pour parler des multi-feuillets de graphène (*Multi-Layer Graphene*) en les distinguant des SLG (*Single-Layer Graphene*) pour parler des monocouches. Dans cette thèse, nous utiliserons la notation ML et FL pour parler respectivement des monocouches et des multi-feuillets de graphène.

ANNEXES

V_{DS} (ou V_D)	Tension entre le drain et la source
V_{GS} (ou V_G)	Tension entre la grille et la source
VNA	« <i>Vector Network Analyzer</i> », analyseur de réseau vectoriel
VSEPR	« <i>Valence Shell Electron Pairs Repulsion</i> », répulsion des paires électroniques de la couche de valence
Y	Matrice admittance (en Siemens)
Z	Matrice impédance (en Ohms)
Γ_{opt}	Coefficient complexe de réflexion optimal
Γ_s	Coefficient complexe de réflexion des source
ρ_c	Résistivité de contact (en $\Omega \cdot \text{cm}^2$)
ρ_s ou R_{\square}	Résistance carré (normalisé en Ω/\square)

ANNEXES

TITRE

DEVELOPPEMENT DE DISPOSITIFS A BASE DE GRAPHENE POUR DES APPLICATIONS HAUTES FREQUENCES

RESUME

Les propriétés électriques et mécaniques exceptionnelles du graphène font de ce matériau bidimensionnel à base de carbone, l'un des matériaux phare de la micro-électronique. L'objectif de ces travaux de recherche est de démontrer les possibilités nouvelles offertes par le graphène dans le domaine des transistors ultra-rapides et faible bruit. La fabrication de transistors RF a été réalisée sur des échantillons obtenus par graphitisation de substrat SiC. Ce travail s'est déroulé dans le cadre du projet ANR MIGRAQUEL, en partenariat avec le Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN), le Laboratoire Pierre Aigrain (LPA) de l'ENS, et l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF). Les couches de graphène utilisées dans cette thèse ont été synthétisées au LPN.

Le développement et l'optimisation des différents procédés technologiques se sont déroulés en salle blanche. Les propriétés du matériau tels que la mobilité, la résistance par carré, ainsi que certaines caractéristiques technologiques comme les résistances de contact sont déduites de structures spécifiques. Ensuite, des caractérisations électriques en régime statique et dynamique effectuées sur des transistors graphène à effet de champ (GFET) ont été effectuées. Les meilleures performances hyperfréquence ont été obtenues sur des transistors à base de nano-rubans de graphène (GNRFET), avec une fréquence de coupure « intrinsèque » du gain en courant $f_{t_{intr}}=50\text{GHz}$ et une fréquence maximale d'oscillation $f_{max}=29\text{GHz}$; et ce pour une longueur de grille de $L_g=75\text{nm}$ à $V_{DS}=300\text{mV}$.

Mots clés: Graphène, Nano-rubans, Transistor à effet de champ, GFET, GNRFET, Caractérisation hyperfréquence

TITLE

DEVELOPMENT OF GRAPHENE-BASED FIELD EFFECT TRANSISTORS FOR HIGH FREQUENCY APPLICATIONS

ABSTRACT

Outstanding electrical and mechanical properties of graphene make this two-dimensional carbon-based material, one of the leading microelectronics materials. The aim of this thesis is to demonstrate the new possibilities offered by the graphene in the field of high-speed and low-noise transistors. RF transistors have been produced on samples obtained by graphitization of SiC substrates. This was possible through the ANR program MIGRAQUEL in partnership with the Laboratory of Photonics and Nanostructures (LPN), the Pierre Aigrain Laboratory (LPA) of ENS and the Institute of Fundamental Electronics (IEF). Graphene samples used in this thesis were synthesized in LPN.

The development and optimization of the different technological steps process took place in clean-rooms. Material properties such as mobility, sheet resistance and some technological parameters such as contact resistance are made using specific samples. Then, each GFET and GNRFET (Graphene Nano-Ribbons FET) transistor were analyzed both in static and high-frequency regime. Finally, the best RF measurement in terms of intrinsic current gain cut-off frequency and maximum oscillation frequency are respectively $f_{t_{intr}}=50\text{GHz}$ and $f_{max}=29\text{GHz}$; for a gate length of $L_g=75\text{nm}$ at $V_{DS}=300\text{mV}$.

Key words: Graphene, Nanoribbons, Field-Effect transistor, GFET, GNRFET, High-frequency characterization