

## **Thèse**

ECOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGENIEUR - UNIVERSITE  
LILLE I SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Préparée à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie  
IEMN, UMR CNRS 8520

En vue de l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université Lille I Sciences et technologies**

**Spécialité : Micro Et Nano technologies, Acoustique et Télécommunication**

Par

**Nan MENG**

### **Fabrication et caractérisation de transistors à base de Graphène Nano Ruban en vue d'application haute fréquence**

Thèse dirigée par : Prof. Henri Happy

Soutenue le 14/02/2011

Composition du jury :

Mr. R. Plana	Président du jury
Mr. H. Happy	Directeur de thèse
Mme. C. Maneux	Rapporteur
Mr. B. Plaçais	Rapporteur
Mr. G. Dambrine	Examineur
Mr. D. Vignaud	Examineur
Mme. M. Mouis	Examineur
Mr. D. Bensahel	Examineur

## Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le cadre d'un projet « ANR XP-Graphene » au sein de laboratoire IEMN. Je tiens à remercier Monsieur Alain CAPPY, directeur de l'IEMN, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour m'avoir offert d'excellentes conditions de travail, qui ont contribué au bon déroulement de cette étude.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame Cristell MANEUX, maître de conférences de l'Université de Bordeaux I, et à Monsieur Bernard Plaçais, Directeur de recherche CNRS et Responsable du Groupe de Physique Mésoscopique du Laboratoire de Pierre Aigrain, qui m'ont fait l'honneur de rapporter et examiner ce travail. Je tiens aussi à remercier Mireille Mouis, Robert Plana, Gilles Dambrine et Dominique Vignaud pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur Daniel BENSAHEL, Chef de projet et Directeur du programme Front-End de STMicroelectronics, pour avoir soutenue ces travaux en tant que responsable industrie de thèse.

Toute ma reconnaissance et ma sympathie vont également à Monsieur Henri HAPPY, Professeur de l'université de Lille I et Responsable du Groupe de Carbone de l'IEMN, pour m'avoir accueilli, orienté, encadré et soutenu au cours de ces travaux. Sa persévérance, son opiniâtreté et son engouement m'ont motivée dans les moments difficiles et ses connaissances scientifiques m'ont permis de progresser efficacement. Enfin, je le remercie pour les très bonnes conditions de travail qu'il m'a offertes.

Je remercie aussi les membres de l'équipe Anode et l'équipe de Carbone, en commençant par les permanents Sylvain Bollaert, Yannick Roelens, Mohammed Zaknoute et Nicolas Wichmann. Mais aussi les thésards et post-Doc, en commençant par Nicolas Waldhoff. Nicolas m'a transmis toutes ses connaissances sur l'aspect caractérisation hyperfréquence et qui est à l'origine des résultats de ce mémoire. Sa gaieté journalière a aussi permis de passer de très bons moments, nous discutons beaucoup à l'occasion de pause café qui m'a permis de bien comprendre les riches cultures française et de bien intégrer dans

l'équipe. Il y a aussi mes collègues Aurélien, Estelle, Laurianne, Andrei, Raphaël et Tao, pour leurs gentilles et leurs optimismes, toujours prêt à aider qui me soutient moralement et réellement au quotidien, les discussions entre nous sont toujours très fructueuses. Sans oublier les derniers arrivés : Alberto, Arame, Romain, Julien et Jiongjong. Mes travaux de thèse se déroulent dans une telle ambiance aimable me rend vraiment agréable et serait une de mes meilleurs souvenirs de ma vie.

Je remercie également Sylvie Lepilliet et Vanessa Sbrugnera-Avramovic, membres de centrale de caractérisation, qui m'ont tout appris de la mesure, des conversations patoisantes inoubliable.

Un grand merci aussi au personnel de la centrale de technologie sans lesquels ce travail n'aurait pu être possible : Marc François, Yves Deblock, François Vaurette, Pascal Tilmant, Christophe Boyaval, Annie Fattorini, Bertrand Grimbert, Christiane Legrand (et ceux que j'aurai malencontreusement oublié).

J'associe ma famille à ces remerciements pour le soutien apporté au cours de ces trois années.

# Table de matière

Remerciements .....	i
Table de matière .....	ii
Introduction générale .....	1
Chapitre I Introduction à l'électronique graphène.....	3
I.1 Aspect physique des matériaux à base de carbone.....	4
I.1.1 Carbone dans la nature.....	4
I.1.2 Matériaux synthétisés à base de carbone .....	5
I.2 Structure atomique du carbone.....	7
I.2.1 Configuration électronique de l'atome .....	7
I.2.1.1 Nombres quantiques .....	7
I.2.1.2 Les orbitales atomiques de carbone.....	8
I.2.1.3 Orbitale hybride.....	9
I.2.1.4 Liaisons covalentes .....	11
I.2.1.4.1 La liaison $\sigma$ .....	11
I.2.1.4.2 La liaison $\pi$ .....	12
I.3 Propriétés électriques du graphène .....	13
I.3.1 Le réseau réciproque et la zone de Brillouin .....	13
I.3.2 Structure de bande d'énergie du graphène .....	14

I.3.3	Électronique de nano ruban de graphène.....	15
I.4	Le principe de fonctionnement du GNRFET.....	17
I.5	Le point de départ de mes travaux de thèse .....	18
Chapitre II	La fabrication de GNRFET.....	20
II.1	La synthèse du graphène .....	21
II.1.1	Synthèse du graphène par exfoliation.....	21
II.1.2	Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur .....	23
II.1.3	Synthèse par la décomposition thermique du SiC.....	24
II.1.4	Principales étapes de graphitisation du SiC.....	25
II.1.4.1.1	Préparation de surface du SiC.....	26
II.1.4.1.2	Croissance du graphène.....	27
II.1.5	Caractérisation du graphène synthétisé.....	28
II.1.5.1	La morphologie du graphène.....	29
II.1.5.2	Le nombre de couche de graphène .....	32
II.1.5.3	Caractéristiques électriques du graphène synthétisé ...	33
II.2	Les étapes de fabrication de GNRFET .....	35
II.2.1	La géométrie du GNRFET .....	35
II.2.2	Processus de fabrication.....	36
II.2.3	Les marques d’alignement.....	37
II.2.4	La réalisation de zones d’accrochage .....	37
II.2.5	La réalisation de contacts ohmiques .....	39
II.2.6	La réalisation de GNR.....	39

II.2.6.1	Présentation de la lithographie électronique.....	40
II.2.6.2	Le choix de résine .....	41
II.2.6.3	La polymérisation de la HSQ.....	41
II.2.6.4	La révélation de HSQ.....	43
II.2.6.5	Le contraste de HSQ.....	43
II.2.6.6	La réalisation de masque de GNR.....	44
II.2.6.6.1	L'origine de l'effet de proximité .....	44
II.2.6.6.2	La correction de l'effet de proximité.....	46
II.2.6.6.3	L'optimisation des paramètres de lithographie électronique	48
II.2.6.7	La validation du processus sur le substrat de graphène	53
II.2.6.7.1	La contrainte de la surface.....	53
II.2.6.7.2	Réalisation du réseau dense de GNR.....	55
II.2.6.8	La gravure du graphène par plasma O <sub>2</sub> .....	58
II.2.6.9	L'élimination de HSQ.....	59
II.2.6.10	Le dépôt de la couche d'oxyde de grille .....	60
II.2.7	Le masque .....	62
II.3	Récapitulatif du procédé de fabrication .....	63
Chapitre III	La caractérisation de GNRFET .....	67
III.1	Caractérisation statique du GNRFET .....	68
III.1.1	Résistance de contact .....	69
III.1.2	Caractéristique de transfert du GNRFET 1 <sup>re</sup> génération.....	70

III.1.3	Caractéristique de sortie du GNRFET 1 <sup>re</sup> génération.....	73
III.1.4	Transconductance statique de GNRFET 1 <sup>re</sup> génération.....	74
III.1.5	Caractérisation statique du GNRFET 2 <sup>ème</sup> génération .....	75
III.2	Caractérisation hyperfréquence .....	77
III.2.1	Présentation du banc de mesure.....	77
III.2.2	Méthode de calibrage.....	78
III.2.3	Figures de mérites du GNRFET .....	79
III.2.3.1	Gain en courant et fréquence de coupure $f_T$ .....	79
III.2.3.2	Gain unilatéral de Mason et fréquence maximale d'oscillation	80
III.2.4	Plan de référence ramené .....	80
III.2.4.1	Méthode de « de-embedding ».....	82
III.2.4.1.1	Schéma équivalent.....	82
III.2.4.1.2	Plan extrinsèque .....	83
III.2.4.1.3	Plan intrinsèque .....	84
III.2.4.2	Choix de point de fonctionnement du GNRFET.....	85
III.2.5	Performances de GNRFET .....	86
III.2.5.1	Performances mesurées du GNRFET 1 <sup>re</sup> génération ....	86
III.2.5.2	Performances extrinsèques du GNRFET 1 <sup>re</sup> génération	87
III.2.5.3	Performances intrinsèques du GNRFET 1 <sup>re</sup> génération	88
III.2.5.4	Performances du GNRFET 2 <sup>ème</sup> génération .....	89
III.2.5.5	Evolution des performances en fonction de $V_{ds}$ .....	90

III.2.6	Processus complet d'une mesure radio fréquence .....	91
III.3	Caractérisation cryogénique du GNRFET 1 <sup>re</sup> génération .....	92
III.3.1	Présentation du banc.....	93
III.3.2	Caractérisation statique cryogénique.....	93
III.3.3	Caractérisation hyperfréquence cryogénique .....	94
III.4	Modélisation en régime petit signal .....	95
III.4.1	Détermination des éléments liés aux accès .....	96
III.4.2	Détermination des éléments extrinsèques .....	97
III.4.3	Détermination des éléments intrinsèques .....	97
III.4.4	Schéma équivalent pour deux générations de GNRFET .....	98
III.4.5	Validation de modèle électrique .....	99
III.5	État de l'art à la fin de nos travaux de recherche .....	101
	Conclusion et perspectives .....	103
	Références bibliographiques .....	107
	Liste des publications .....	121
	Annexe I. Détail de Masque SiC9V3.gds .....	123

---

# Introduction générale

Depuis plus de 40 ans, la simple réduction d'échelle des transistors a permis l'évolution fulgurante de la microélectronique au rythme effréné dictée par la loi de "Moore", qui prédit le doublement de la densité d'intégration des composants tous les deux ans. Cependant, aujourd'hui la loi de Moore semble être mise en défaut par les limitations physiques et technologiques des transistors MOS. En effet, la réduction incessante des dimensions caractéristiques des dispositifs MOS a provoqué l'apparition d'un grand nombre d'effet parasites. Le maintien de la progression des performances des composants MOS devient de plus en plus complexe, et nécessite de réaliser des compromis technologiques.

Afin de poursuivre la dynamique de la loi de Moore, diverses solutions sont envisagées et étudiées via l'introduction de nouveaux matériaux (matériaux III-V, Si-Ge, Nanotube de carbone...). En 2004, un nouveau matériau, le graphène, a été isolé pour la première fois sur un substrat de SiO<sub>2</sub>, en utilisant une technique d'exfoliation mécanique. Ce matériau présente des propriétés électriques et mécaniques extraordinaires, et fait l'objet d'intenses recherches. Dès lors, différentes méthodes de synthèse du graphène sur des substrats de plus en plus grands sont développées. Ce travail de thèse s'attache à démontrer les potentialités des transistors graphène, pour des applications hyperfréquences.

Le premier chapitre présente de manière générale les différentes méthodes de synthèse du graphène ainsi que leurs avantages et inconvénients. Nous insistons sur la synthèse du graphène par sublimation thermique de l'atome de silicium du substrat SiC qui conduit à la graphitisation sous ultra vide ( $\sim 10^{-9}$  Torr). C'est ce matériau qui sera utilisé dans ces travaux de thèse. Compte tenu du caractère semi métallique du graphène, il est difficile d'obtenir un état de pincement avec des transistors réalisés sur ce matériau. La solution envisagée pour améliorer ce point consiste à utiliser des nano-rubans de graphène comme canal de transistors.

Le deuxième chapitre traite du développement technologique à la réalisation de transistors à nano rubans de graphène. Le canal de transistor à nano ruban de graphène est constitué de rubans de largeur variant de 20nm jusqu'à 100nm pour des composants différents, qu'il convient de disposer de la manière la plus dense possible. La lithographie électronique, couplée à une résine négative –

la HSQ, est décrite. L'effet de proximité de la lithographie électronique a été discuté. Pour réduire la contrainte pendant la révélation de HSQ, le séchage supercritique est utilisé. Finalement, les rubans de HSQ sont transférés sur le graphène par gravure plasma d'oxygène.

Le chapitre trois expose les caractéristiques statiques et hyper fréquences des composants à base de nano rubans de graphène réalisés dans le chapitre deux. La méthode de caractérisation est présentée, et les différents résultats sont commentés en vue de révéler les principaux avantages d'utilisation du graphène nano rubans dans le domaine hyperfréquence. Nous avons élaboré et validé un modèle électrique pour modéliser le transistor à base de nano rubans de graphène. Les pistes d'optimisation de performances du transistor ont été discutées. Le meilleur résultat que nous avons obtenu pendant ce travail de thèse se situe parmi les meilleurs résultats obtenus dans la communauté internationale de composant à base de graphène.

# Chapitre I Introduction à l'électronique graphène

L'industrie de la micro électronique recherche toujours à répondre aux besoins du marché, qui demande des composants de plus en plus performants en terme de vitesse, d'économie d'énergie... L'un des éléments clés pour réaliser cette innovation est de pouvoir fabriquer des transistors répondant à ces besoins.

Dans le secteur de la micro électronique, environ 95% des composants électroniques sont basés sur silicium. L'évolution de la technologie est basée sur la loi de Moore [1]. En se basant sur des lois d'échelle, les dimensions des composants sont sans cesse réduites pour améliorer les performances. Il est évident qu'on ne peut pas miniaturiser des composants à l'infini. En effet, la limite ultime de ces transistors élémentaires devrait être atteinte d'ici dix à quinze ans, limite imposée par la physique des matériaux, notamment par le silicium.

Pour franchir cette limite, la recherche de solutions alternatives ou complémentaires est activement menée par des laboratoires de recherche à travers le monde. Ces études explorent de nouvelles architectures de composant [2],[3], de nouveaux concepts ou modes de fonctionnement [4], de nouveaux matériaux [5-7]... Parmi les matériaux potentiels, les perspectives ouvertes par l'électronique de carbone focalisent ces dernières années l'intérêt de nombreux groupes de recherche.

Les matériaux composés uniquement par l'atome de carbone possèdent des propriétés électriques extraordinaires qui ont attiré l'attention dans la communauté scientifique. De nombreux travaux ont été menés sur les nanotubes de carbone et des résultats remarquables ont été obtenus ces dernières années [8-12]. En 2004, pour la première fois, Novoselov et al. ont démontré une nouvelle forme allotropique de matériau carboné, stable dans la condition ambiante : le graphène, constitué d'une mono couche de carbone. Ils ont montré que le courant qui passe dans le graphène est modulable par un champ électrique extérieur [13]. Le graphène présente des propriétés de transport électronique très intéressantes et comparables aux nanotubes de carbone. La mobilité des électrons est supérieure à

200,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  sur une feuille de graphène suspendue [14], soit  $\sim 3$  fois la valeur théorique du matériau InSb (77,000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ), et la conductivité thermique mesurée est à  $\sim 5300$   $\text{W/mK}$  [15], valeur supérieure à celle des nanotubes de carbone (3000  $\text{W/mK}$  [16]) et du Diamant (1000-2000  $\text{W/mK}$  [17]). Le document de planification stratégique pour l'industrie de semi-conducteurs « road map », rédigé par l'ITRS, considère le graphène comme l'un des matériaux candidats pour des produits électroniques post-silicium. [18]

Les innovations technologiques récentes sur l'élaboration de couches de graphène sur un substrat de carbure de silicium (SiC) ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de la nanoélectronique. Le graphène est classifié comme semi-métal mais lorsqu'il est constitué seulement de quelques couches atomiques et si sa dimension latérale est nanométrique, ce matériau se comporte comme semi-conducteur. Par ailleurs, sa structure plane le rend potentiellement compatible avec les technologies micro électroniques existantes. Ce travail de thèse présente notre contribution au développement des composants graphènes, pour des applications en haute fréquence. Dans ce chapitre, nous présenterons quelques propriétés clés du carbone pour mieux comprendre l'origine de l'intérêt d'utilisation du graphène dans le transistor.

### ***1.1 Aspect physique des matériaux à base de carbone***

Le carbone est le sixième élément dans le tableau périodique des éléments. Il est présent abondamment dans l'atmosphère et la croûte terrestre sous plusieurs formes. Il est également un des éléments qui constitue les êtres vivants sur terre.

#### **1.1.1 Carbone dans la nature**

Le carbone pur existe sous différentes formes allotropiques dans la nature : le diamant, le graphite et le charbon (le carbone amorphe) (Figure I-1,[19]). Ils sont différenciés par leur aspect physique et leurs propriétés dû à leur différence d'arrangement des atomes de carbone.

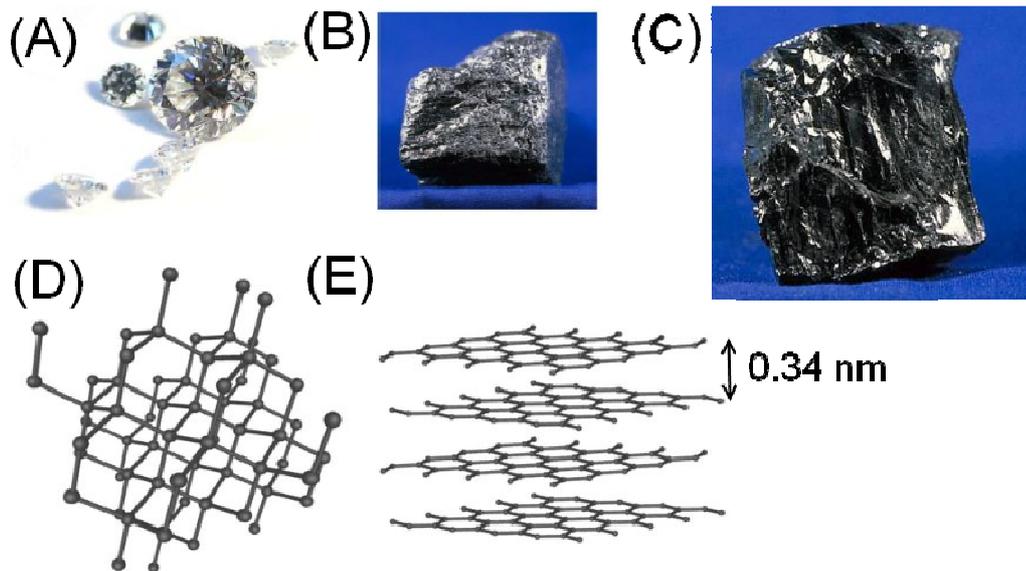


Figure I-1 Diamant (A), Graphite (B) et Charbon (C). (D) et (E) sont les structures moléculaires du diamant et du graphite. Image d'après [19]

Le diamant (Figure I-1A) est la variété allotropique du carbone la plus connue depuis longtemps. Cette allotropie est une forme métastable dans des conditions de température et de pression normales. L'arrangement tétraédrique des atomes de carbone lui confère une extrême résistance mécanique et une excellente conductivité thermique.

Le graphite (Figure I-1B) est depuis longtemps utilisé dans les crayons de papier. Il correspond à un empilement de milliers de mono couches de graphite. La distance entre les couches est de 0.34 nm et la force les reliant entre elles est celle de Van der Waals, qui lui confère une fragilité relative par rapport au diamant. La distance entre deux atomes de carbone liés est de 0.142 nm.

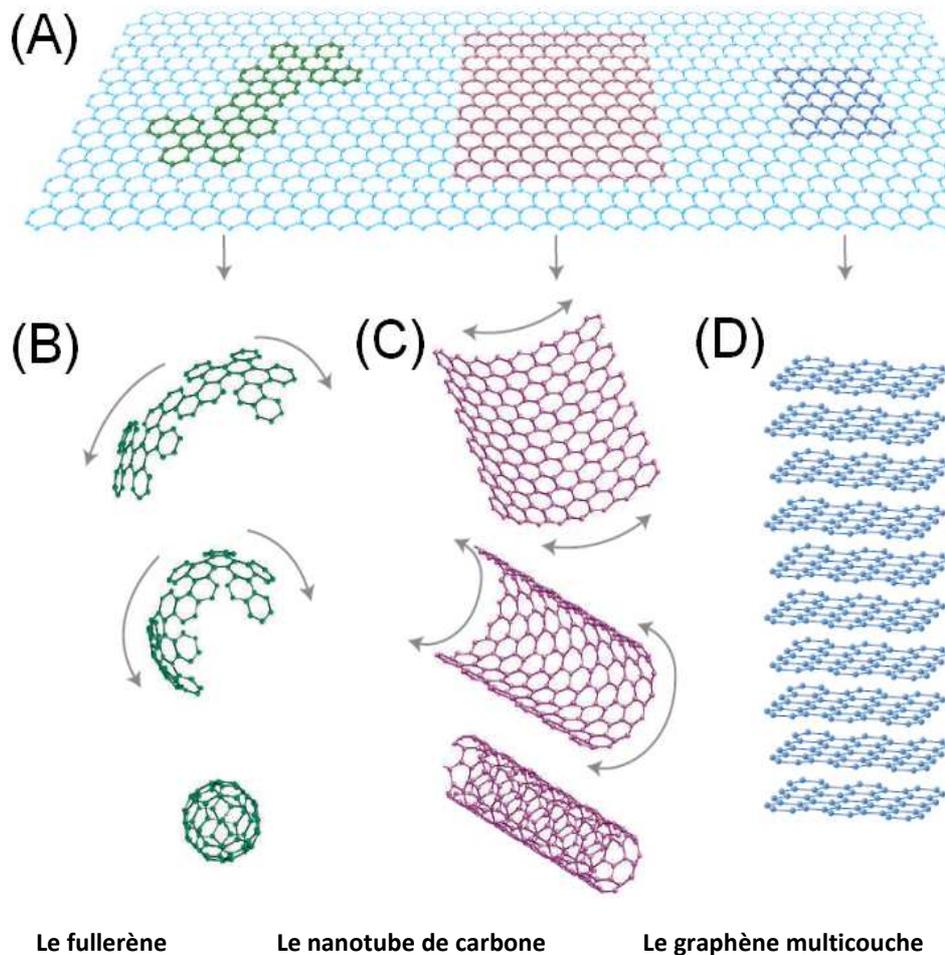
Le charbon (Figure I-1C) est une forme de matériau de carbone amorphe, il est connu depuis l'antiquité, issu de carbonisation de matières organiques, il est utilisé pour servir de combustible.

### I.1.2 Matériaux synthétisés à base de carbone

En dehors du diamant et du graphite, matériaux connus depuis longtemps, les découvertes récentes de fullerènes [20-23] (Figure I-2B) et de nanotubes de carbone [24] (Figure I-2C) ont suscité de nombreuses études. La découverte de graphène en 2004 [13] a permis d'introduire une nouvelle

dimension de transport électronique (transport à deux dimensions - 2D) dans les allotropes du carbone.

Cette forme insaisissable à deux dimensions de carbone a été nommée graphène (Figure I-2A). Il s'avère que cet allotrope est la forme la plus étudiée d'un point de vue théorique. En effet, le graphène est le point de départ de tous les calculs sur le graphite, les nanotubes de carbone et les fullerènes. Ce matériau était présumé ne pas exister à l'état libre, car selon le point de vue commun, les cristaux de deux dimensions ne peuvent pas exister [25-27].



**Figure I-2** Illustration structurelle de la formation des allotropes synthétisés de carbone. (A) Une mono couche de graphite (graphène) ; (B) La formation du fullerène C<sub>60</sub> ; (C) Nanotube de carbone mono paroi ; (D) Le graphène multicouches.

En 2004, la découverte du graphène à l'état libre par les chercheurs A. Geim et al., a déclenché immédiatement de nombreuses recherches [28],[29]. Les propriétés électriques de ce nouveau matériau en font un candidat potentiel pour les applications électroniques, tels que des transistors à effet de champ (FET).

## 1.2 Structure atomique du carbone

La mobilité des porteurs de charge dans le graphène découle de sa structure cristallographique. Plus précisément, c'est la liaison  $\pi$  conjuguée entre les atomes de carbone dans la structure cristallographique qui contribue à cette mobilité de porteurs. Nous présentons dans les paragraphes suivants la formation de l'orbitale moléculaire entre les atomes de carbone.

### 1.2.1 Configuration électronique de l'atome

L'atome de carbone est constitué d'un noyau de charge  $+6q$  ( $q$  est la charge élémentaire d'un électron) entouré de couches électroniques qui contiennent chacune un nombre donné d'électrons. Les électrons se situant sur les orbitales  $2S^22P^2$ , c'est-à-dire les orbitales les plus éloignées du noyau, sont des « électrons de valence » [30]. Ce sont les « électrons de valence » qui interviennent dans la liaison chimique, et jouent un rôle important d'une part, dans les propriétés chimiques du matériau et d'autre part, dans ses propriétés électriques.

#### 1.2.1.1 Nombres quantiques

Les électrons de valence dans le carbone se déplacent autour du noyau. Schrödinger [31] est le premier qui a défini une équation différentielle linéaire du second ordre dont les solutions permettent de déterminer la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  d'électrons dans un système couplé de noyau-électron.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{nlm}(\vec{r}, \theta, \varphi) = \hat{H} \Psi_{nlm}(\vec{r}, \theta, \varphi) \quad \text{Eq. 1 - 1}$$

Dans cette équation :

$\hat{H}$  est l'Hamiltonien de l'électron dans son mouvement autour du noyau

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

$\vec{r}, \theta, \varphi$  sont les coordonnées de l'électron dans l'espace

$\Psi_{nlm}(\vec{r}, \theta, \varphi)$  est la fonction d'onde

$m^*$  dans l'Hamiltonien est la masse effective de l'électron

$V(\vec{r})$  est l'énergie potentielle de confinement

$\hbar$  est la constante de Planck réduite ( $\hbar=h/2\pi$ ),  $\hbar =1.05458E-34$  J.s

$n$ ,  $l$  et  $m$  sont des nombres quantiques définis dans le Tableau I-1.

**Tableau I-1 Quatre nombres quantiques.**

Symbole	Dénomination	Valeur possible	
$n$	principal	1,2,3,4...	$n \geq 1$
$l$	Secondaire (ou azimutal)	0,1,2,...( $n-1$ )	$0 \leq l \leq (n-1)$
$m$	magnétique	$-l(-l+1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$	$-l \leq m \leq l$
$s$	spin	+1/2,-1/2	

En utilisant la fonction d'onde et son énergie associée, il est possible de décrire l'état de mouvement des électrons. Les électrons d'un atome se répartissent dans les différentes orbitales de celui-ci par ordre énergétique croissant, remplissant d'abord les orbitales peu énergétiques, minimisant ainsi l'énergie du système. Lorsque l'énergie totale du système noyau-électron est minimale, on dit que l'atome est dans son état fondamental.

### I.2.1.2 Les orbitales atomiques de carbone

Les électrons de l'atome de carbone sont localisés autour d'un noyau sur deux niveaux d'énergie quantiques ( $n=2$ ). La configuration électronique de l'atome de carbone est de la forme  $1S^22S^22P^2$ . Il y a quatre électrons de valence qui se trouvent dans le même niveau d'énergie. Dans ce cas, c'est le nombre quantique azimutal «  $l$  » qui définit la forme et la géométrie de l'orbitale. Dans le cas de carbone,  $l=0$  (orbitale « s », symétrie sphérique) et  $l=1$  (orbitale « p », symétrie axiale). Une illustration de la forme et de la symétrie de l'orbitale d'électron de valence dans le carbone est décrite dans la Figure I-3.

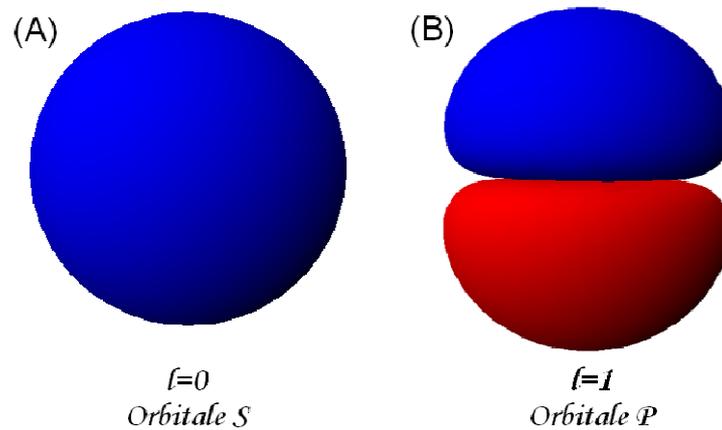


Figure I-3 Illustration de différentes formes d'orbitale d'électron pour  $n=2$ . «  $l$  » peut prendre les valeurs de 0 et 1 dans le cas du carbone. (A)  $l=0$ , l'orbitale est sous forme sphérique ; (B)  $l=1$ , l'orbitale est similaire au chiffre « 8 ».

L'orientation possible pour l'électron dans l'orbitale « p » n'est pas unique dans l'espace. En effet, l'orbitale d'électron autour du noyau peut s'orienter vers toutes les directions, c'est le nombre quantique magnétique, noté «  $m$  », qui définit cette orientation. L'orbitale « p » peut prendre trois directions différentes qui correspondent à  $m = [-1, 0, +1]$ , on note l'axe de ces trois orientations «  $P_x$  », «  $P_y$  » et «  $P_z$  » dans l'espace (Figure I-4).

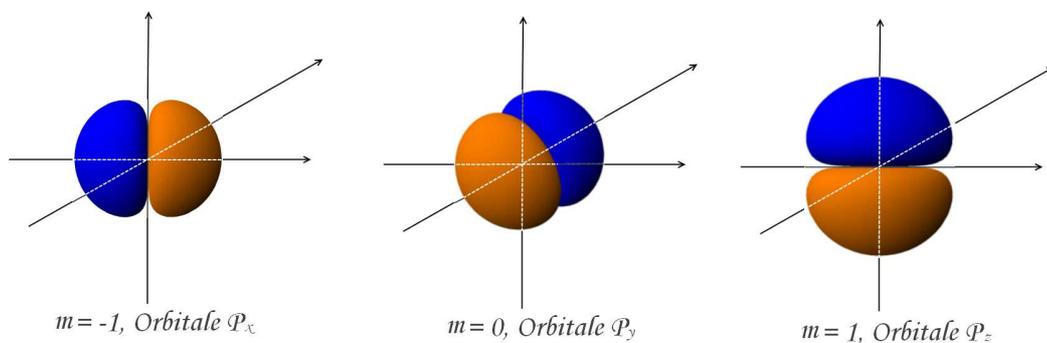


Figure I-4 Vues en perspective des orbitales selon les différentes valeurs de  $m$ , la fonction d'onde est nulle au centre.

### I.2.1.3 Orbitale hybride

Nous avons discuté dans le paragraphe précédent des différentes orbitales atomiques qui satisfont l'équation de Schrödinger. Nous l'avons présenté en supposant que les orbitales n'ont pas d'interaction entre elles, ce qui est vrai si

l'on considère un atome isolé. Lorsque l'atome de carbone est lié avec un autre atome identique, il en résulte des orbitales hybrides, qui sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde initiales. Il va également établir entre les atomes une liaison covalente, notée  $\sigma$ .

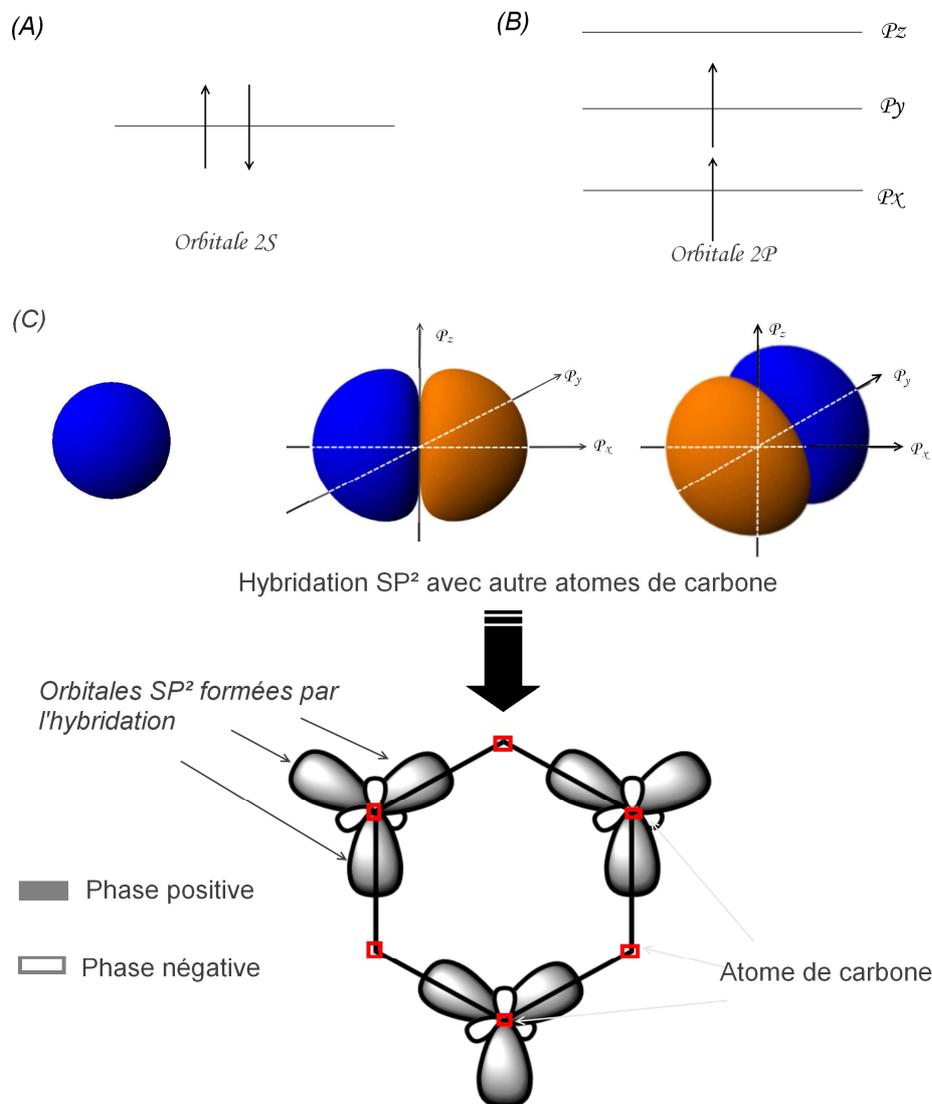


Figure I-5 (A) Etat de remplissage d'électrons dans l'orbitale S, les flèches correspondent au spin ; (B) Etat de remplissage d'électrons de l'orbitale P. (C) Illustration de l'hybridation de l'orbitale S avec les orbitales  $P_x$  et  $P_y$ .

L'hybridation des orbitales des deux atomes conduit à la formation de quatre nouvelles orbitales  $SP^2$  (Figure I-5C). Trois de ces orbitales sont disposées de façon trigonale dans le plan  $P_xP_y$ , formant entre elles un angle de  $120^\circ$ . La quatrième liaison est orientée dans la direction  $P_z$  perpendiculairement au plan  $P_xP_y$ . C'est avec ces nouvelles orbitales que les atomes de carbone

forment de liaison chimiques entre eux pour construire différents matériaux, tels que les nanotubes de carbone, les fullerènes, le graphène...

### I.2.1.4 Liaisons covalentes

Nous avons une liaison covalente lorsque deux atomes mettent en commun une paire d'électrons, pour former une liaison chimique. Dans la structure de carbone, on distingue deux types de liaison covalente : liaison  $\sigma$  et liaison  $\pi$ .

#### I.2.1.4.1 La liaison $\sigma$

Quand les orbitales atomiques se recouvrent d'une façon axiale, c'est-à-dire l'axe de l'orbitale atomique d'un atome se superpose avec celui d'un autre atome, la nouvelle orbitale formée garde le même axe que les orbitales avant superposition. La Figure I-6 illustre la formation de ce type de liaison. La répartition des électrons dans cette orbitale est de forme cylindrique, symétrique par rapport à l'axe de l'orbitale formée. La paire d'électrons est rotationnelle autour de l'axe d'orbital. Cette liaison est nommée « Liaison  $\sigma$  ».

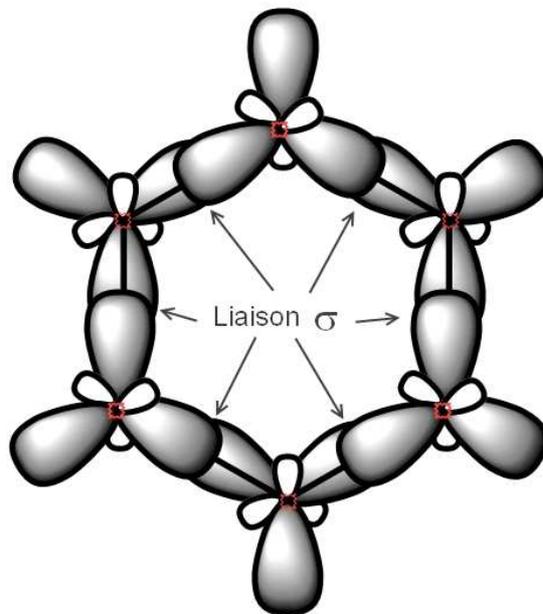


Figure I-6 Illustration de la formation de liaison  $\sigma$ . L'orbitales d'un atome de carbone se recouvre axialement avec celui de son voisin, forme liaison  $\sigma$ . L'axe de symétrie ( $P_x$ ) de l'orbitale ne change pas avant et après la formation de la liaison.

La liaison formée par le recouvrement axial d'orbitale est très énergétique (>348 kJ/mol). De ce fait, il est difficile de la dissocier, ce qui implique que le graphène est chimiquement inerte.

On remarque que grâce à l'orbitale  $SP^2$  hybride du même plan décalée de  $120^\circ$ , un atome de carbone formera trois liaisons  $\sigma$  avec trois voisins sous forme de triangles symétriques.

### 1.2.1.4.2 La liaison $\pi$

La liaison  $\pi$  sera obtenue par le recouvrement partiel des orbitales  $P_z$  de deux atomes de carbone liés (Figure I-7). Le faible recouvrement de ces orbitales implique que la liaison formée est moins énergétique (~250 KJ/mol). De ce fait, elle est plus facile à casser. C'est grâce à ce phénomène, que les électrons dans cette orbitale sont quasiment libres de se déplacer. C'est pourquoi, le graphène est un matériau de type gaz d'électron 2D naturel, qui rend la possibilité de fabriquer des transistors fonctionnant à haute fréquence.

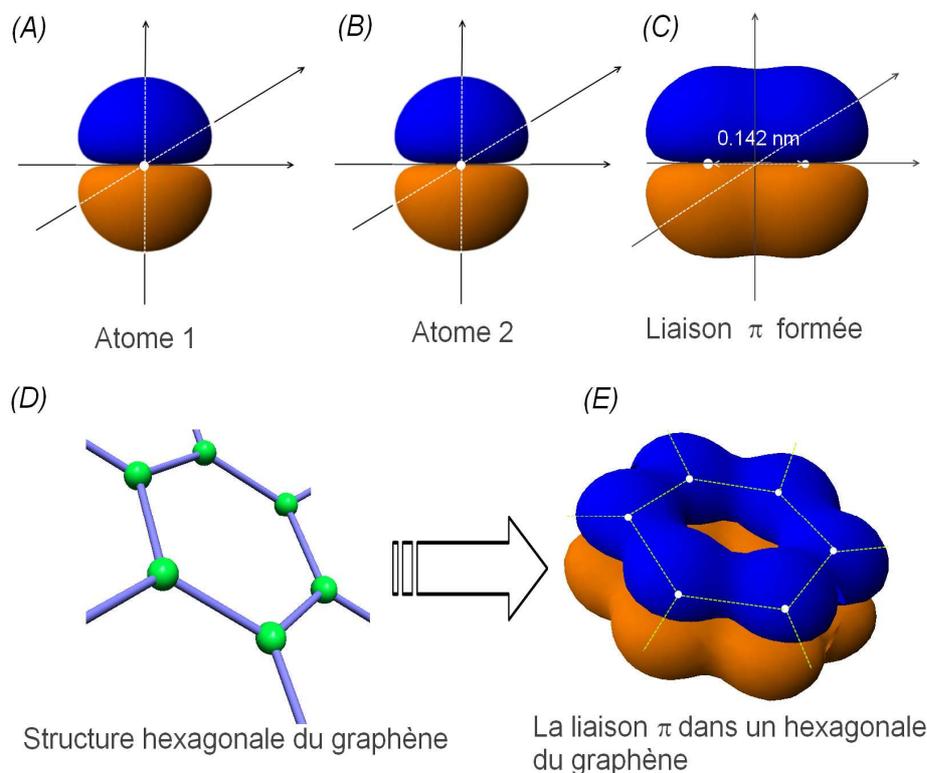


Figure I-7 Illustration de la formation de la liaison  $\pi$  (A),(B) et (C) Entre deux atomes de carbone (D) (E) Dans une structure hexagonale de graphène.

### I.3 Propriétés électriques du graphène

En connaissant la structure de l'atome de carbone, il est possible d'étudier les propriétés électriques du graphène.

#### I.3.1 Le réseau réciproque et la zone de Brillouin

L'arrangement d'atome de carbone dans le graphène, dans le cas du réseau cristallin direct est présenté dans la Figure I-8A. Cette structure n'étant pas périodique si on ne considère que chaque atome de carbone individuellement. Mais on peut construire une structure périodique en considérant une maille élémentaire constitué de deux atomes de carbone (Figure I-8B). Dans cette configuration, chaque maille est définie par les vecteurs élémentaire  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad \text{Eq. I - 2}$$

« a » est la distance entre deux atomes de carbone voisin,  $a=1.42 \text{ \AA}$ . En suivant la définition du réseau réciproque :  $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 = 2\pi$ , les vecteurs élémentaires du réseau réciproque peuvent être écrits comme :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad \text{Eq. I - 3}$$

A l'aide des vecteurs  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$ , nous pouvons construire le réseau réciproque du graphène (Figure I-8C).

La zone de Brillouin (Figure I-8C, zone grise) est alors obtenue en tirant les médiatrices des lignes joignant l'origine aux points voisins sur le réseau réciproque. Cette zone détermine les vecteurs  $\vec{k}$  qui permettent d'avoir des solutions indépendantes de l'équation de Schrödinger [32], [33]. Les points K et K' (appelés points de Dirac) ont une importance particulière pour étudier les propriétés du graphène. Les coordonnées de ces points de Dirac sont définies par les expressions :

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

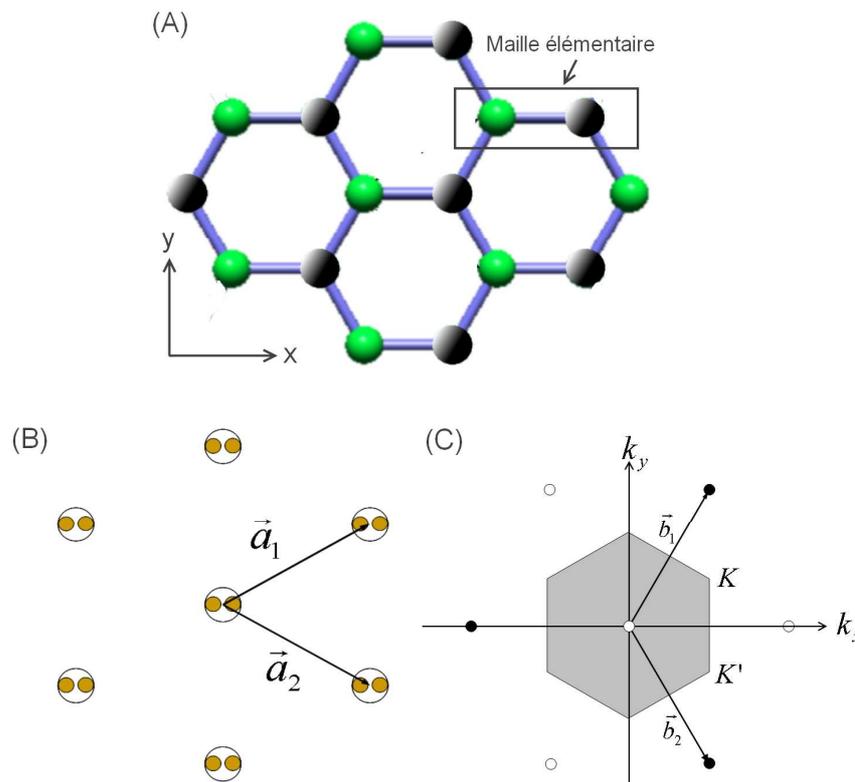


Figure I-8 (A) Arrangement des atomes de carbone dans le graphène ;(B) Réseau cristallin direct du graphene ; (C) Réseau réciproque du graphène et la première zone de Brillouin (zone grisée).

### I.3.2 Structure de bande d'énergie du graphène

L'étude théorique de la structure de bande d'énergie du graphène remonte en 1946 par P.R.Wallace [34]. Par une méthode dite « liaison forte<sup>1</sup> ». L'approche de cette méthode considère que l'électron d'un atome dans la liaison  $\pi$  ne peut sauter que vers ses plus proches voisins. Suivant cette approche, la valeur propre de Hamiltonien peut être écrite sous forme :

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{3 + f(k)} - t' f(k) \tag{Eq. I - 5}$$

Dans cette équation, le signe  $\pm$  présente l'énergie de bande  $\pi^*$  (bande supérieure) et  $\pi$  (bande inférieure) respectivement,  $t$  et  $t'$  sont les paramètres de

<sup>1</sup> Tight binding approximation

liaison forte. Généralement, dans les publications, on considère  $t=2.7\text{eV}$  et  $t'=0.2t$  eV [35],[36].  $f(k)$  est la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Elle est s'exprimé par :

$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad \text{Eq. I - 6}$$

L'allure de la bande d'énergie ( $E(k)$ ) du graphène simulée par la méthode de liaison forte est représentée sur la Figure I-9. Dans la figure, nous observons que les bandes de conduction et de valence se touchent aux points K et K' (cf. I.3.1) ; ce qui explique la propriété semi métallique du graphène.

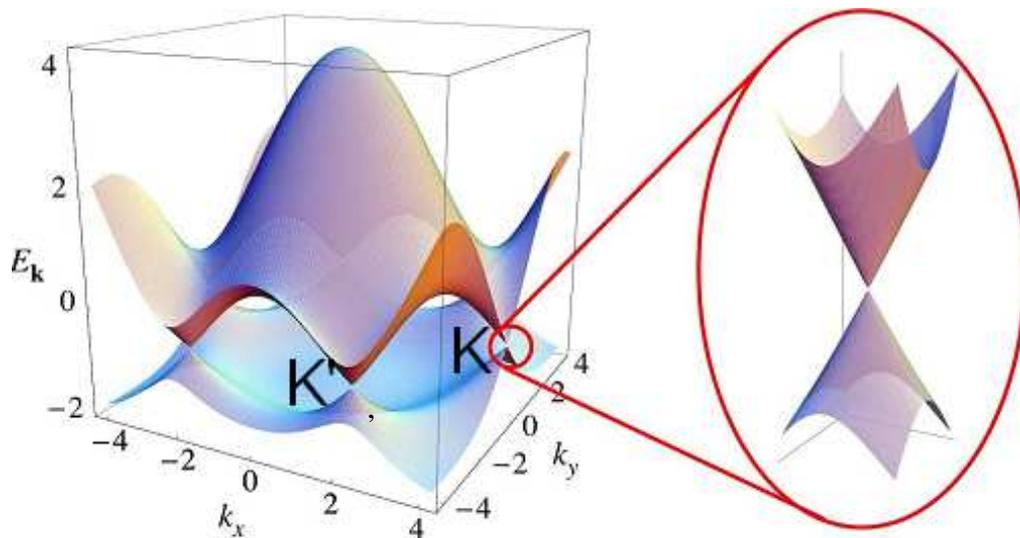


Figure I-9 La structure de bande d'énergie du graphène.

On remarque également que la structure de bande proche des points de Dirac varie linéairement en fonction du vecteur d'onde, traduit par le fait que la masse d'électrons est nulle dans cette zone [37],[38].

### I.3.3 Électronique de nano ruban de graphène

Le graphène est un matériau semi métallique ( $E_g=0$ ) [39-43]. Les applications électroniques requièrent l'utilisation des matériaux semi conducteurs. Pour franchir cette contrainte, de nombreuses solutions ont été proposées pour ouvrir un gap dans le graphène [43-60]. Nous pouvons distinguer ces propositions en quatre catégories :

- Ouverture d'un gap par la déformation uniaxiale du graphène [44], en appliquant une force extérieure de manière à rompre la symétrie de

sous-réseau du graphène,  $E_g = 0.3\text{eV}$  avec un contrainte de traction uniaxiale de 1%;

- Par l'interaction entre la couche de graphène et le substrat SiC [45]. En effet, la rupture de symétrie entre le graphène et le substrat SiC crée un gap (observé par ARPES<sup>2</sup>) qui varie en fonction de nombre de couches de graphène. On passe ainsi d'un gap de 0.26eV pour une mono couche à un gap nul au-delà de 4 couches;
- Par le confinement latéral [43],[46-54],[60], qui consiste à graver la couche de graphène sous forme de rubans de largeur nanométrique. Il se crée une quantification de l'énergie en fonction de la largeur du ruban et des effets de bord;
- Par le dopage électrostatique de bicouche de graphène en ajoutant un champ électrique [57],[58], ce qui consiste à fabriquer une structure possède une grille avant et une grille arrière, la grille arrière sert à moduler la concentration d'électrons dans la couche de graphène, en modulant cette concentration, un gap peut être créé,  $E_g = 0.2\text{eV}$ .

Parmi ces différentes solutions, le confinement latéral nous semble le plus prometteur d'un point de vue technologique. Il possède des avantages tels que la modulation du gap d'énergie en fonction de la largeur du ruban [49-54]. C'est dans ce contexte que nous souhaitons réaliser les transistors à effet de champ à base de nano rubans de graphène (GNRFET<sup>3</sup>) afin d'améliorer le rapport  $I_{on}/I_{off}$ .

Il est à noter que les propriétés de transport dans le nano ruban de graphène (GNR) sont différentes du graphène non structuré. L'ouverture d'un gap engendre une structure de bande parabolique. De ce fait, il en découle une augmentation de la masse effective de porteur qui contribue à réduire la mobilité des porteurs de charge [61],[62].

Le groupe de recherche de Dai [48] a publié un FET à base de GNR qui présente un rapport  $I_{on}/I_{off}$  supérieur à  $10^5$  pour le ruban de largeur de 12nm. Cette valeur est convenable à la demande de l'ITRS 2010, dans lequel il est précisé que pour tous les successeurs de technologie MOSFET silicium en vue d'application

---

<sup>2</sup> ARPES : angle-resolved photoemission microscopy

<sup>3</sup> GNRFET: graphene nano ribbon field effect transistor

numérique de type CMOS, le rapport entre l'état ON et l'état OFF doit être compris entre  $10^4$  et  $10^7$  [63].

La maîtrise de la gravure à l'échelle atomique pourrait permettre d'envisager la fabrication de circuits uniquement à base de graphène [64].

## 1.4 Le principe de fonctionnement du GNFET

Le GNFET que nous avons fabriqué est un transistor de type MOSFET. Avec une grille métallique déposée sur une fine couche d'oxyde, via l'effet de champ, la grille commandée par une tension extérieure  $V_{GS}$ , module la densité de charge dans le canal. Un schéma simplifié est présenté dans la Figure I-10.

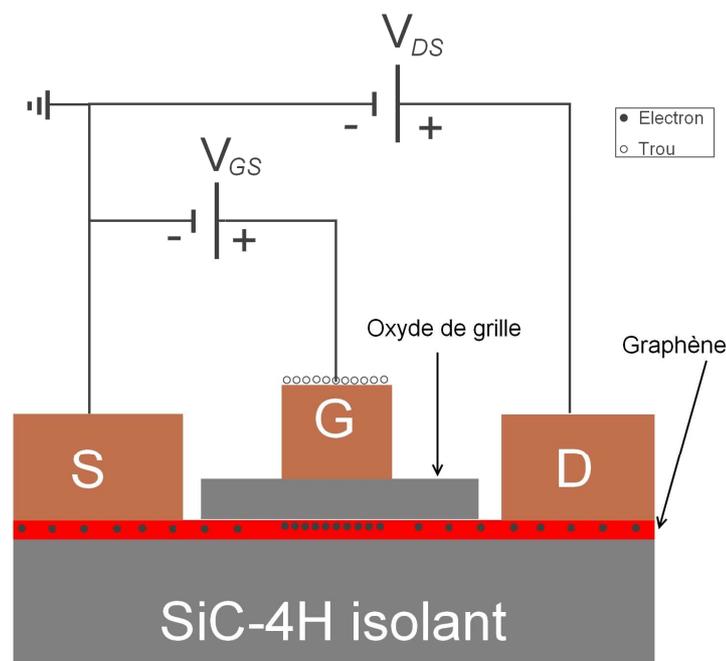


Figure I-10 Schéma de principe de fonctionnement du GNFET.

Le principe de fonctionnement de GNFET est similaire à celui d'un MOSFET classique. La tension de grille commande la densité de charge dans la zone active du transistor par l'effet de champ, le courant dans le canal est alors modulé par cette commande.

Notre approche consiste à utiliser les nanorubans de graphène dans le canal de ce transistor présenté dans la Figure I-10. Suivant le fait que le gap

d'énergie ouvert par le confinement 2D dans le GNR, nous souhaitons avoir une amélioration de  $I_{on}/I_{off}$ .

### ***1.5 Le point de départ de mes travaux de thèse***

L'effet de champ dans le graphène a été démontré en 2004 [13], et la possibilité de s'en servir dans le canal de transmission dans les composants actifs a été envisagée peu de temps après [61]. Au départ de mon travail de thèse, en septembre 2007, seuls quelques composants démonstratifs pour étudier les propriétés de transport dans le graphène étaient publiés [43],[65],[48],[66],[67]. Le premier FET à base de graphène pour des applications dans le domaine RF a été publié en fin d'année 2008, par IBM [118]. Dès lors, de nombreux travaux ont été menés dans ce sens. C'est dans ce contexte que se sont déroulés mes travaux de thèse.

Notre objectif principal était d'exploiter les potentialités du graphène dans le domaine des hyperfréquences. La difficulté étant de développer en parallèle la filière matériau (group EPIPHY de IEMN) et la filière composant (Equipe Carbone de IEMN).

Mon travail de thèse intitulé « fabrication et caractérisation de transistor à base de Graphène Nano Ruban en vue d'application haute fréquence » s'est déroulé dans le cadre du projet ANR (Xp-Graphène) qui a démarré en 2008. Il s'appuie sur un financement de thèse « CIFRE » entre STMicroelectronics et le CNRS.

Les actions principales envisagées dans ces travaux de thèse sont :

- Développement d'un processus technologique adapté à la fabrication de GNRFET ;
- Caractérisation haute fréquence de GNRFET fabriqués ;
- Modélisation électrique du GNRFET.

---

## Chapitre II La fabrication de GNRFET

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principales étapes technologiques pour la fabrication de transistor GNRFET développées durant ces travaux de thèse. Les contraintes technologiques liées au graphène dans la fabrication de transistor seront discutées, ainsi que les solutions mises en œuvre.

La première partie de ce chapitre est consacré à la synthèse du graphène. Après avoir décrit brièvement les différentes méthodes de synthèse du graphène, Nous nous sommes attardés sur la synthèse par « graphitisation du SiC » qui consiste à sublimer des atomes de silicium en surface. Ce matériau est bien adapté à la fabrication de transistors à grande échelle. C'est le graphène issu de cette méthode qui est utilisé tout au long de mes travaux de thèse. Ce matériau a été caractérisé de manière structurale (morphologie, nombre de couches) et électrique (mesure de mobilité).

La deuxième partie de ce chapitre présente les étapes technologiques mises en œuvre pour fabriquer les GNRFETs. Une importance est donnée à la nano-lithographie. Cette étape est essentielle pour réaliser des rubans de graphène étroits et denses. On vise pour les canaux des transistors des rubans de graphène de largeur autour de 20nm, de longueur de 1 $\mu$ m, avec un espacement de 40nm. Ceci nécessite l'utilisation de séchage par CO<sub>2</sub> super critique pendant la phase de révélation de la résine des nano rubans. Ces étapes technologiques sont validées par des caractérisations physiques (MEB, AFM, XPS) et électriques (mesure de capacité, courant de fuite).

En fin de ce chapitre, les étapes technologiques élémentaires de la fabrication du transistor GNRFET sont décrites dans le cas spécifique du procédé utilisé. Ces étapes illustrent la réalisation de contacts ohmiques, d'oxyde de grille et finalement, la grille du transistor.

## II.1 La synthèse du graphène

Toutes les couches de graphène que nous avons utilisées dans le cadre de cette thèse ont été fabriquées par le groupe Epiphy de l'IEMN. Actuellement dans le monde, il existe plusieurs méthodes pour la fabrication du graphène, nous allons discuter dans les paragraphes suivants, des principaux avantages et des contraintes de ces méthodes de synthèse.

### II.1.1 Synthèse du graphène par exfoliation

La stabilité du graphène à l'état libre a été prouvée, en condition ambiante, en 2004 par Novoselov et *al* [13]. La méthode que Novoselov utilise pour synthétiser du graphène est simple, il prend un graphite pyrolytique hyper orienté (HOPG<sup>4</sup>), en le posant sur un substrat silicium recouvert préalablement d'une couche de SiO<sub>2</sub>. Par simple force d'attraction micromécanique, de petits bouts de graphène (monocouche et quelques monocouches) ont été reportés sur la surface du SiO<sub>2</sub> après le retrait du graphite HOPG. L'identification du nombre de couches dans l'échantillon se fait par un microscope optique, en profitant des différents indices optique entre le graphène et le SiO<sub>2</sub>. La Figure II-1 montre les images acquises par différentes méthodes de caractérisation de surface (Optique, MEB<sup>5</sup> et AFM<sup>6</sup> respectivement) d'une monocouche de graphène, isolée par cette méthode.

L'avantage de cette méthode de synthèse du graphène est évident, elle ne requiert pas d'équipements spéciaux, elle est simple et rapide à mettre en œuvre. La qualité de la couche de graphène ne dépend que de la qualité du HOPG, l'estimation de nombre de couches par voie optique facilite la préparation d'échantillon (Figure II-1A).

---

<sup>4</sup> HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite.

<sup>5</sup> MEB : Microscopie électronique à Balayage.

<sup>6</sup> AFM : Microscopie à Force Atomique.

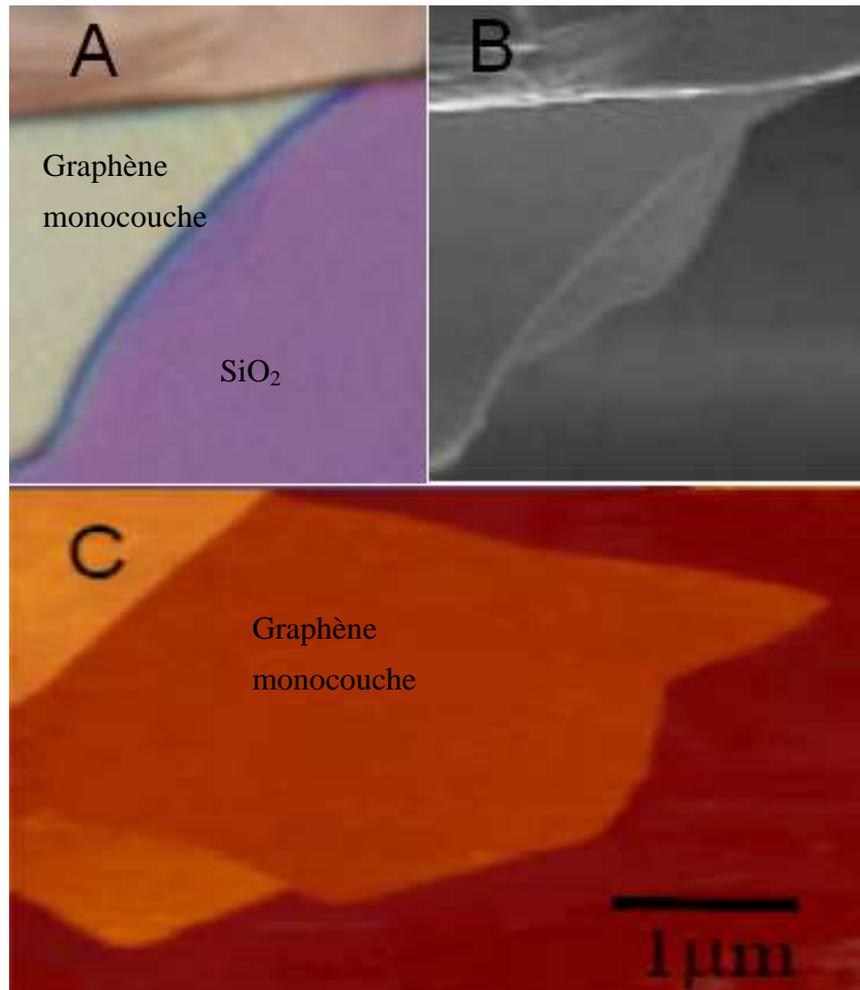


Figure II-1 (A) Image optique du graphène reporté sur la surface de  $\text{SiO}_2$ , les différentes couleurs correspondent à des nombres de couches différentes ; (B) Image MEB du graphène ; (C) Image AFM du graphène monocouche sur surface  $\text{SiO}_2$ .

Cette approche présente également des inconvénients. L'homogénéité du nombre de couches de graphène est quasiment incontrôlable, due à une non uniformité de la force mécanique appliquée sur la surface du HOPG. De plus le nombre de couches de graphène extraites par cette force est aléatoire et non reproductible. La surface du graphène synthétisé par cette méthode est de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}^2$ . De ce fait, il est difficile d'intégrer cette approche dans un processus industriel. Cette méthode reste donc une méthode académique.

Une approche similaire consiste à faire une exfoliation thermique du graphène à partir du graphite [48]. Le matériau ainsi obtenu en solution peut ensuite être déposé sur des zones prédéfinies sur un substrat par diélectrophorèse. Cette approche permet de contrôler la structure atomique de la gravure de nano ruban de graphène.

## II.1.2 Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur

La deuxième méthode consiste à réaliser la couche de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD<sup>7</sup>) sur un support métallique convenable, qui servira de précurseur de nucléation. Les métaux les plus utilisés par cette méthode sont le cobalt (Co) [68], le platine (Pt) [69],[70], l'iridium (Ir) [71],[72], le ruthénium (Ru) [73], le nickel (Ni) [74-78] et le cuivre (Cu) [79].

Les sources gazeuses utilisées pour ce dépôt sont des hydrocarbures. On utilise généralement le méthane, l'acétylène ou l'éthylène. Ces sources gazeuses se décomposent ou réagissent dans certaines conditions avec la surface des métaux pour former des couches de graphène.

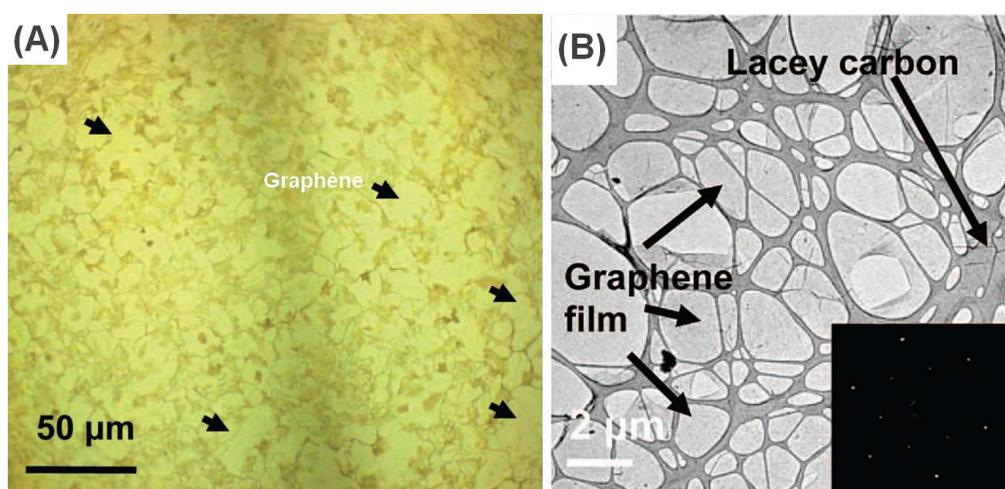


Figure II-2 Graphène synthétisé par la méthode CVD sur Ni. (A) Image optique du graphène sur Ni, les flèches marquent des zones couvertes par graphène ; (B) Image TEM du graphène sur Ni.

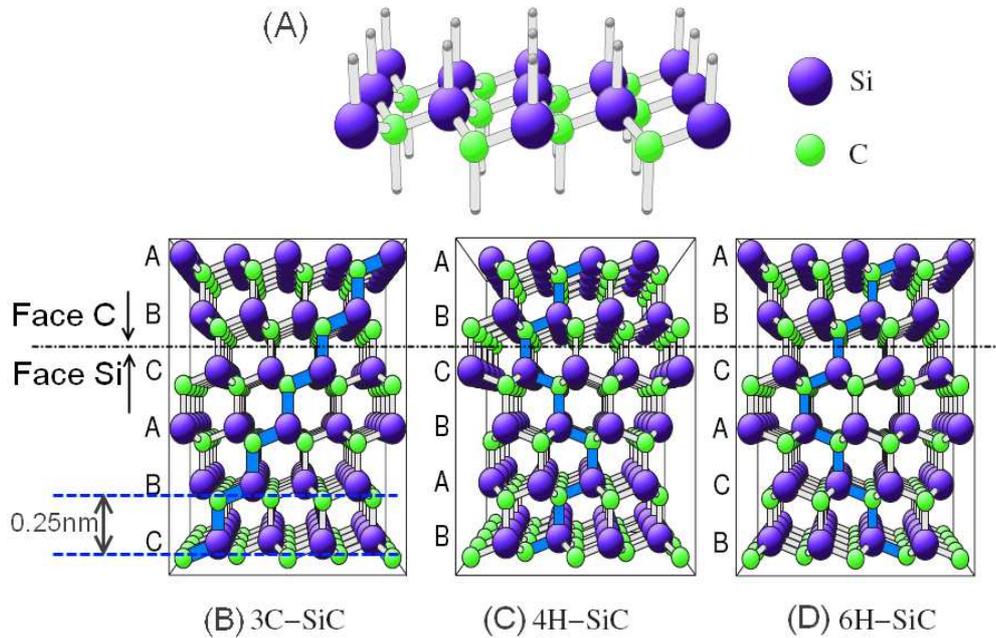
L'avantage de cette méthode est lié à son coût de fabrication relativement faible et sa reproductibilité. La surface de graphène synthétisé peut être très large par rapport à la technique d'exfoliation vue précédemment. En effet, elle dépend de la dimension du film métallique utilisé. La température et la pression sont des éléments clés de la croissance. [69-79].

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

<sup>7</sup> CVD : Chemical Vapor Deposition

### II.1.3 Synthèse par la décomposition thermique du SiC

La troisième méthode de synthèse de graphène consiste à chauffer la surface d'un substrat en carbure de silicium (SiC) [80],[81]. Le principe de cette méthode est de chauffer un substrat SiC dans un bâti sous ultra vide (UHV) à une certaine température de manière à faire sublimer le silicium. La formation du graphène est ensuite observée par RHEED<sup>8</sup> in situ.



**Figure II-3** Illustration des différents polytypes de SiC. La ligne pointillée représente une coupe de substrat présentant deux faces (Face C et Face Si). (A) Bicouche de SiC, composée d'une couche d'atomes de silicium et une couche d'atomes de carbone intercalée ; (B) Séquence d'empilement de bicouche Si-C du 3C-SiC, la maille cristalline est cubique ; (C) et (D) Séquence d'empilement pour 4H- et 6H- SiC, la maille cristalline est hexagonale.

La raison principale de l'utilisation du SiC comme base de croissance du graphène s'appuie sur ses propriétés uniques. SiC est formé par l'empilement de bicouche Si-C (Figure II-3A), la différence de température de sublimation d'atomes de silicium et de carbone dans SiC constitue la base de la méthode de graphitisation. On cherche à sublimer les atomes de silicium dans la bicouche par échauffement de SiC à la température de sublimation du silicium.

<sup>8</sup> RHEED : Reflexion High Energy Electron Diffraction

Selon les différentes séquences d'empilement des bicouches de carbone et de silicium, il existe plusieurs centaines de polytypes de SiC. Parmi ces polytypes, les plus communs sont SiC-3C, SiC-4H et SiC-6H (Figure II-3B, C et D respectivement). SiC-3C est de maille cubique à la différence des autres polytypes de SiC qui sont de maille hexagonale. L'inter distance entre les bicouches de SiC est de 0.25nm (Figure II-3B).

Nous notons A, B et C les différentes positions possibles de bicouche de SiC dans l'espace. Dans la séquence d'empilement du SiC-4H notée ABCB (Figure II-3B), la hauteur d'une couche unitaire de SiC-4H est donc de ~1 nm (soit  $4 \times 0.25$  nm [82],[83]). De même, la séquence d'empilement du SiC-6H peut prendre ABCACB (Figure II-3D), la hauteur d'une couche unitaire de SiC-6H est donc de ~1.5 nm.

Les avantages de cette méthode de synthèse sont similaires à ceux de la CVD – la possibilité de synthétiser du graphène en pleine plaque. Cette méthode est reproductible. La croissance du graphène est maîtrisable en ajustant le temps et la température dans le bâti.

Le graphène synthétisé par cette méthode est plus homogène que celui obtenu par CVD, la surface de SiC est recouverte totalement par le graphène, grâce aux multiples reconstructions de surface [84],[85]. De plus, en utilisant des substrats SiC isolants, il n'est pas nécessaire de transférer les couches de graphène sur un autre support.

L'inconvénient de cette méthode est lié au coût du substrat relativement élevé (~4000\$ /2pouces). Les substrats SiC 4H et 6H sont des matériaux à grand gap qui sont largement utilisés dans la réalisation de composants électroniques de puissance. Notre étude portera sur le graphène synthétisé par cette méthode. Nous présenterons brièvement le principe de cette méthode dans le paragraphe suivant, pour plus de détail, les lecteurs pourront se référer aux travaux de thèse d'Éléonore Moreau (soutenance prévue en 2011, thèse à l'IEMN).

### II.1.4 Principales étapes de graphitisation du SiC

Le substrat SiC dont nous disposons est un substrat SiC-4H commercialisé par CREE Co. Ltd. Selon la nature des atomes à la surface du substrat qui s'expose à l'air, on distingue une face silicium et une face carbone (Figure II-3B). Sous certaines conditions de température et de pression, l'atome

de silicium dans la surface du SiC s'évapore et l'atome de carbone reste, ce qui conduit à la formation d'une fine couche de graphène par plusieurs reconstructions de surface [84],[85]. Il est vérifié que trois bicouches de SiC sont nécessaires pour former une couche de graphène. Ceci est lié à la différence de densité d'atomes de carbone [80].

### *II.1.4.1.1 Préparation de surface du SiC*

Une tâche importante pour la synthèse du graphène de qualité à base de SiC consiste à préparer des surfaces de SiC propres, plates avec des marches atomiques régulières (Figure II-4). Toute la rugosité du substrat initial va transférer à la couche de graphène. Cette exigence est particulièrement difficile pour le SiC en raison de sa dureté mécanique et de son inertie chimique. Le polissage mécanique est la technique standard qui donne une surface spéculaire à l'échelle macroscopique, mais la morphologie microscopique reste [86]. Pour enlever les rayures après polissage mécanique, l'attaque chimique à haute température est une méthode communément utilisée pour son efficacité. Suivant les différentes compositions du gaz utilisé, on peut distinguer la gravure de surface par hydrogène ( $H_2$ ) [82],[83],[87],  $H_2/C_xH_y$  [88],  $H_2/HCl$  [89],  $HCl$  seul [90]... Parmi ces méthodes, la gravure  $H_2$  dans la gamme de température 1500-1600°C est le procédé le plus fréquemment utilisé. Il conduit à une structure composée de marches atomiques régulières [84],[85].

Nous utilisons également une autre méthode in situ pour obtenir des surfaces de SiC atomiquement réguliers. Ce procédé est basé sur une exposition à un flux de Si à haute température (~1100°C) pendant environ une heure [91].

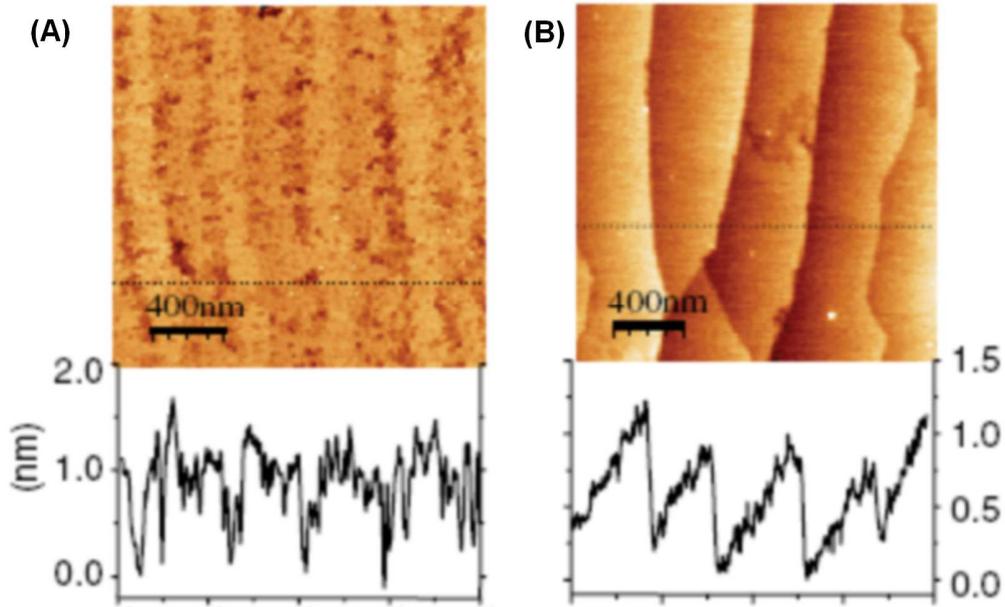


Figure II-4 La préparation de surface du SiC par exposition aux flux de silicium. (A) Avant le traitement ; (B) Après le traitement.

La Figure II-4 montre une couche de SiC avant et après le traitement. Avant le traitement (Figure II-4A), nous constatons que la surface présente une faible rugosité ( $\sim 0.2\text{nm}$  pour une surface de  $1\mu\text{m}^2$ , valeur RMS<sup>9</sup>), les bords des marches atomiques ne sont pas réguliers. Après le traitement (Figure II-4B), la hauteur de la plupart des marches atomiques est de multiple de  $0.5\text{nm}$ , soit la moitié d'hauteur d'une maille élémentaire du SiC-4H. La surface de SiC avec ces marches réguliers peut améliorer la qualité du graphène synthétisé.

#### II.1.4.1.2 Croissance du graphène

La synthèse du graphène sur SiC-4H en face Si est une technique couramment utilisée. Cette approche a été développée par le groupe de recherche de W.A.de Heer [80],[84],[85],[92]. Dans notre approche, le graphène est obtenu par chauffer le substrat SiC autour de  $1400^\circ\text{C}$ . L'état de croissance du graphène est observé par RHEED<sup>10</sup> in situ durant le recuit thermique. Cette analyse spectroscopique permet de déterminer précisément l'évolution de la maille cristalline. La Figure II-5 présente un exemple de l'évolution spectrale du

<sup>9</sup> RMS : Root Mean Square value, une figure de mérite pour caractériser la rugosité de surface.

<sup>10</sup> RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction, une technique commune utilisée pour caractériser les matériaux cristallins.

RHEED au cours de la synthèse du graphène sur surface 4H-SiC en face Si suivant deux axes cristallins différents ( $[11\bar{2}0]$  et  $[1\bar{1}00]$ ). De gauche à droite, en augmentant la température, nous voyons la disparition des spots de SiC et l'apparition des spots de graphène. Les spots de SiC et de graphène sont identifiés par la mesure de distance entre deux spots voisins.

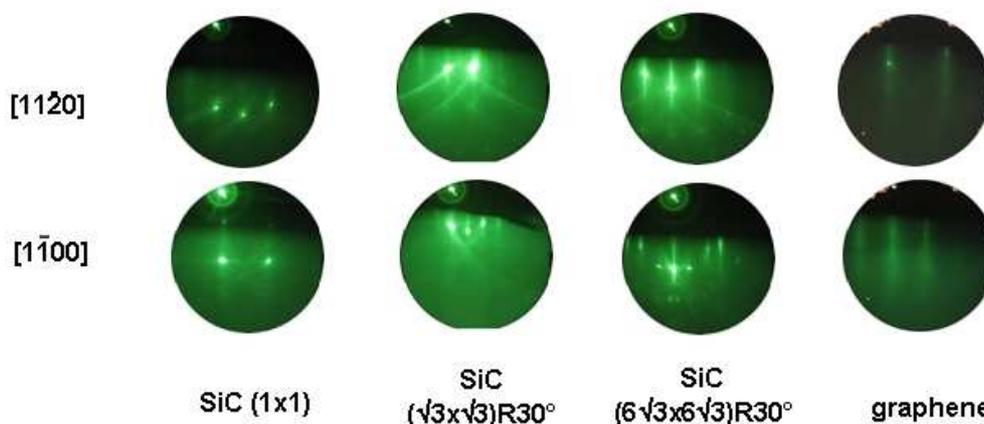


Figure II-5 L'évolution spectrale de la surface SiC observée par RHEED suivant deux axes différents, chacun des spots lumineux correspond à un nœud de réseau réciproque du matériau. Image provenant de D.Vignaud de l'équipe EPIPHY.

### II.1.5 Caractérisation du graphène synthétisé

Le graphène synthétisé est ensuite caractérisé par AFM pour étudier la morphologie de la surface, des mesures d'effet Hall sont réalisées pour connaître la mobilité moyenne. Pendant mes travaux de thèse, nous avons pu utiliser trois échantillons optimisés de graphène. Leurs conditions de croissance sont récapitulées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 Caractéristiques des échantillons utilisés

N° substrat	Substrat	Préparation	Paramètres de croissance	
			Température	Temps
SiC156	SiC 4H face silicium	Flux silicium	1300°C	6min
SiC165	SiC 4H face silicium	Flux silicium	1360°C	60min
SiC218	SiC 4H face carbone	Flux silicium	1300°C	5min

### II.1.5.1 La morphologie du graphène

La microscopie à force atomique à température ambiante est un moyen efficace pour la caractérisation de la morphologie de surface des matériaux. Il est facile à mettre en œuvre avec une précision jusqu'à l'échelle atomique. L'équipement qu'on utilise pour l'étude de la morphologie du graphène est un AFM de modèle Dimension 5000 (VEECO, Figure II-6A), avec champ d'analyse (latéral versus vertical):  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  versus  $7 \mu\text{m}$ . L'analyse peut s'effectuer sur de grands échantillons (substrat jusqu'à 6 pouces). Le déplacement de la table de porte échantillon s'effectue sur  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  avec positionnement de la pointe sur l'échantillon à quelques micromètres près grâce à la caméra intégrée.

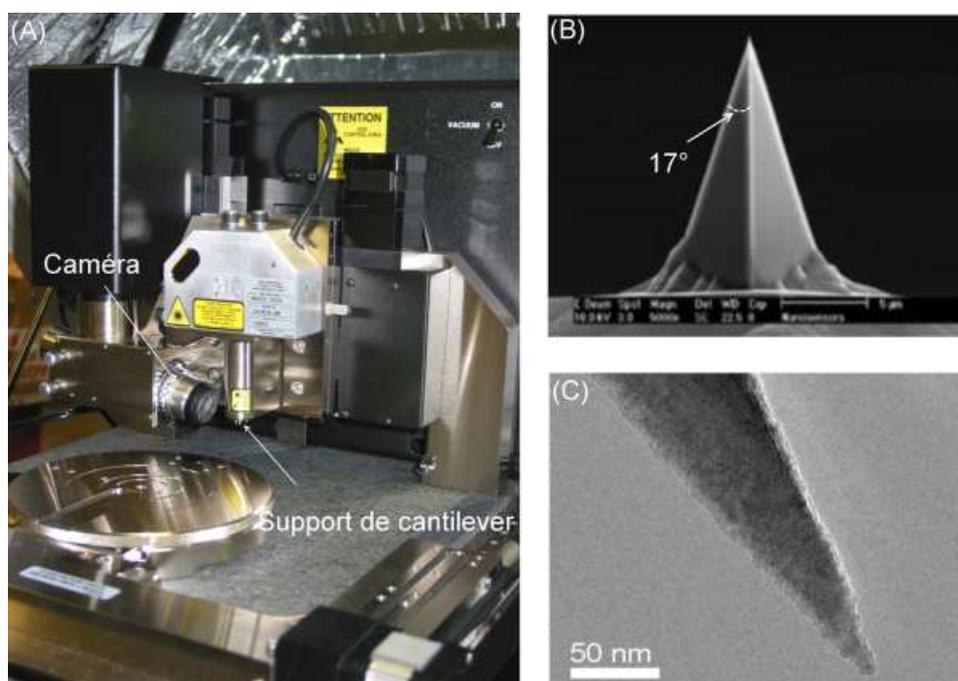


Figure II-6 (A) AFM utilisé pour la caractérisation de la morphologie du graphène ; (B) Image MEB d'une pointe utilisée, l'angle de convergence est de 17° ; (C) Image MEB de l'extrémité de la pointe, le diamètre de la pointe à l'extrémité est de l'ordre de 10nm.

La pointe AFM utilisée pour la caractérisation du graphène est une pointe silicium de la marque « Nanosensor » (Pointe PPP-NCH, Figure II-6B, C), les principales caractéristiques de la pointe sont données dans le Tableau II-2. Deux caractéristiques clés de la pointe sont liées directement à la précision latérale de mesure : le diamètre de l'extrémité de la pointe et l'angle de

convergence de la pointe. Le diamètre de l'extrémité de la pointe est d'environ 10nm avec un angle de convergence de 17° (Figure II-6B et C). Ces deux caractéristiques nous serviront dans la correction d'erreur des mesures latérales.

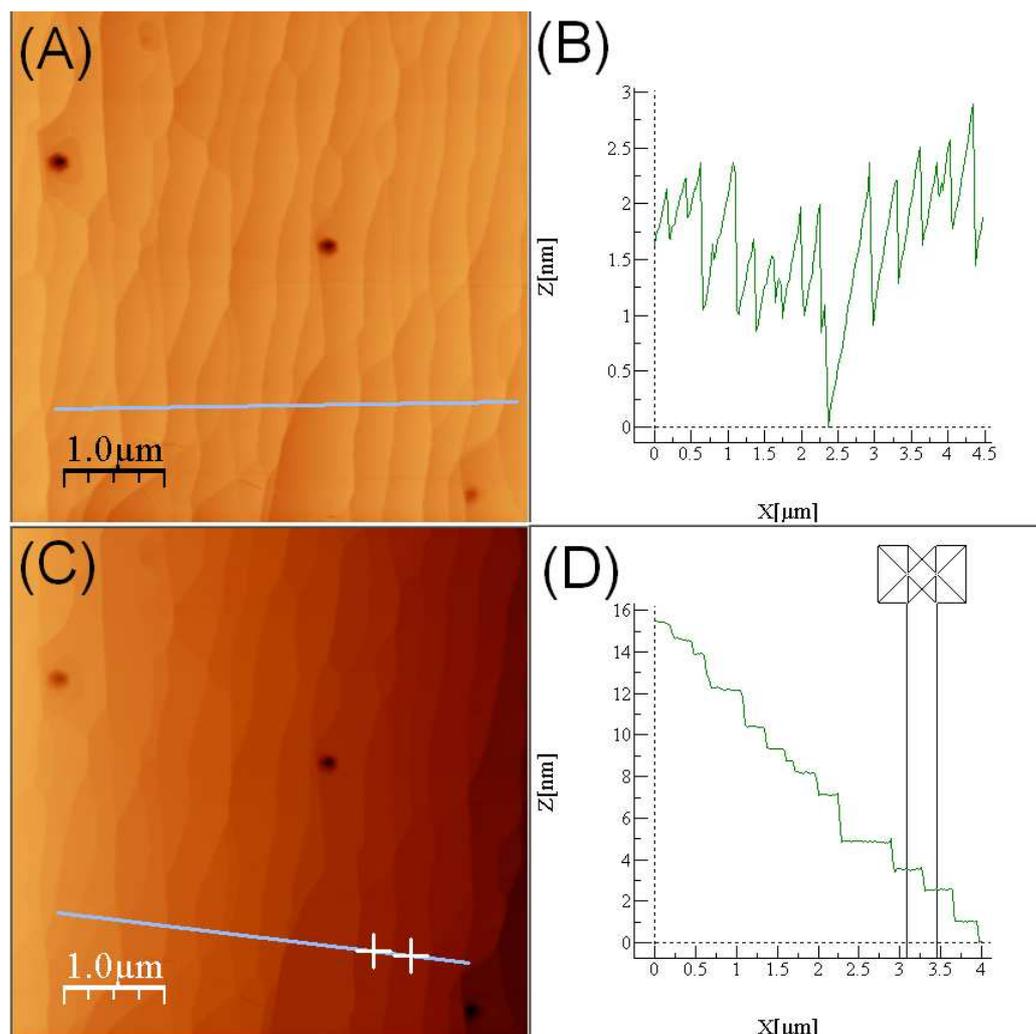
**Tableau II-2 Les caractéristiques principales de point AFM PPP-NCH**

Mode de fonctionnement	Angle de pointe	Fréquence de résonance	Constante de force	Diamètre au bout de la pointe
Tapping	17°	204-497 KHz	42 N/m	~7 nm

La caractérisation de la surface de graphène par AFM est présentée en Figure II-7. Elle peut présenter quelques défauts (des trous hexagonaux) qui nous semblent liés aux défauts cristallins du substrat SiC. L'analyse des informations acquises par l'AFM est effectuée par le logiciel WSxM 4.0 [93].

Les Figure II-7A et C comparent deux images avant et après l'introduction d'un plan de référence par WSxM. La Figure II-7A est l'image brute acquise directement par AFM. Sur son profil (Figure II-7B), il est difficile d'extraire des informations, car on n'a pas de plan de référence. En introduisant un plan de référence artificiel (Figure II-7D), nous pouvons observer que la hauteur de la marche de graphène est assez irrégulier, de 0.45nm à 2nm.

Un indice important pour caractériser l'état de surface du graphène est la rugosité, quantifiée par sa valeur RMS, valeur calculée directement à partir de l'image brute acquise par AFM (Figure II-7A). La configuration d'AFM tels que la fréquence de résonance ainsi que le point de fonctionnement sont identiques pour toutes les mesures. Avant la synthèse du graphène, la valeur de la rugosité RMS du SiC est de ~0.07 nm après l'étape de préparation [91]. Après la synthèse, la valeur RMS de graphène sur SiC est de ~0.7 nm, soit dix fois plus que le substrat de SiC ; ce qui traduit une accumulation de la rugosité. En effet, il faut trois empilements de SiC pour former une monocouche de graphène, notre échantillon comportant plusieurs monocouches de graphène (~10 couches), il en résulte une rugosité plus importante.



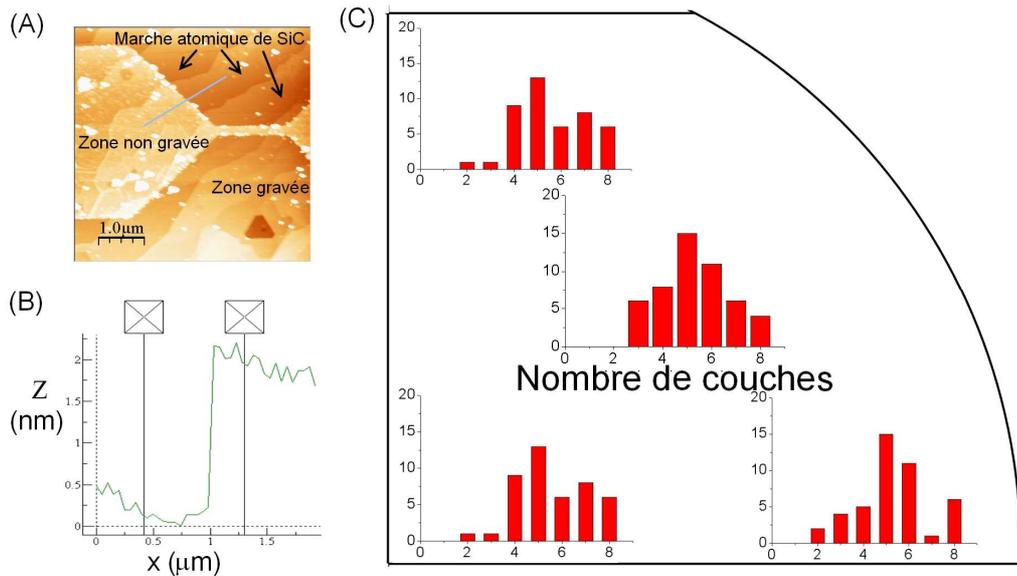
**Figure II-7** Caractérisation de surface du graphène par AFM sur une zone de  $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ . (A) Image directement acquise (aucun traitement d'image n'a été effectué) ; (B) Profile de A ; (C) Image avec plan de référence dans le logiciel WSxM ; (D) Profile de C.

Nous avons également développé la synthèse du graphène sur SiC face carbone, étant donné que c'est le graphène synthétisé à cette surface qui donne la meilleure mobilité publiée [81],[92]. La synthèse du graphène est différente que celle sur la face silicium [Thèse E. Moreau à IEMN]. La vitesse de croissance sur la face carbone est plus élevée que celle sur la face silicium ; ce qui se traduit par un nombre de couches élevé (supérieur à 10 couches). Pour cette raison, les composants ne sont pas développés dans le graphène synthétisé sur cette échantillon.

### II.1.5.2 Le nombre de couche de graphène

Le graphène synthétisé par la graphitisation SiC comporte de multiples couches. La littérature indique que les propriétés du graphène dépendent du nombre de couches [59],[94],[95], la connaissance de cette caractéristique du graphène que nous utilisons est important dans la compréhension de fonctionnement de nos transistors.

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour l'estimation du nombre de couches de graphène. Les méthodes communes sont basées sur la microscopie électronique en transmission (TEM) [95] ou la spectroscopie Raman [96]. La limite de ces méthodes est que lorsque le nombre de couche de graphène s'augmente, les spectres de TEM et de Raman sont fortement atténués (ou bruités), de sorte qu'on ne peut pas avoir une bonne estimation de nombre de couches pour plus de 2 couches de graphène.



**Figure II-8 Estimation du nombre de couches du graphène. (A) Réalisation du GNR par gravure sélective. (B) Profil de mesure de hauteur. (C) Statistiques d'estimation du nombre de couches sur l'échantillon 1/4 de 2 pouces.**

Nous présentons ici notre méthode adaptée à l'estimation du nombre de couches du graphène (plus de deux couches). Nous gravons sélectivement la zone du graphène pour réaliser des motifs de test, puis nous mesurons l'épaisseur totale de la zone non gravée, et enfin nous divisons cette épaisseur par la distance entre deux couches de graphène, soit 0.335nm. Nous avons une idée sur le nombre de

couche de notre échantillon, sachant que le graphène lui-même à une épaisseur d'un atome, donc le résultat obtenu (nombre entier) avec précision de  $\pm 1$  couche.

La Figure II-8 montre une mesure d'épaisseur de graphène sur l'échantillon numéro SiC218. Cette épaisseur est mesurée sur une même marche atomique du SiC afin d'éviter l'erreur liée à la hauteur de marche de substrat. Les statistiques de mesures dans les différentes parties du substrat montrent que nous avons un nombre de couche de graphène homogène dans l'échantillon. Le nombre de couche moyen est estimé à 5 couches.

### II.1.5.3 Caractéristiques électriques du graphène synthétisé

L'équipement que nous utilisons pour la mesure de mobilité du graphène est le HL 5500 PC (Figure II-9A). Son principe consiste à la mesure par effet Hall des propriétés du matériau sous un champ magnétique fixe (0.32 Tesla). Cette mesure peut s'effectuer à température ambiante ainsi qu'à basse température (77 K- Azote liquide).

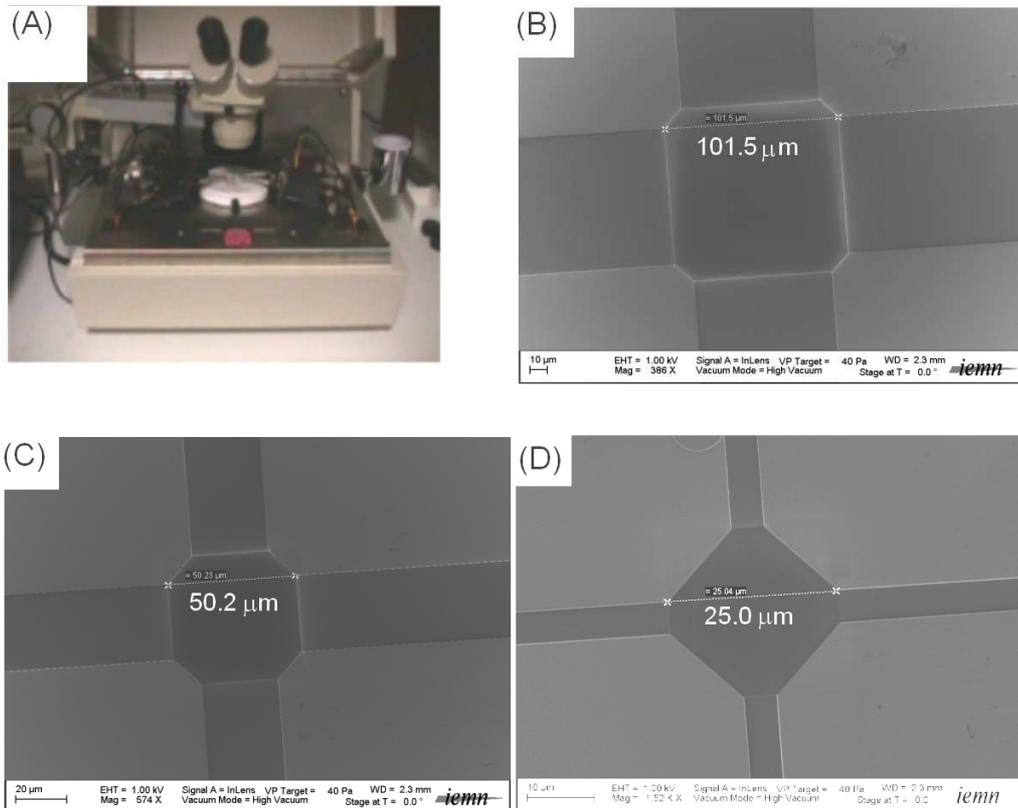


Figure II-9 Illustrations de la mesure d'effet Hall. (A) Banc de mesure sous 4 pointes ; (B) (C) et (D) Images MEB des dispositifs Hall de tailles différentes. Les zones d'accès sont de 10µm de chaque côté pour tous les dispositifs.

La caractérisation électrique de la couche de graphène consiste à mesurer la mobilité de la couche par effet Hall. Le motif d'effet Hall de type « Van der Pauw [97] » est réalisé (Figure II-9B). Il est composé d'une zone carrée de graphène de 100 X 100  $\mu\text{m}^2$ , connectée par des contacts métalliques identiques. La zone de graphène recouverte par les contacts métalliques est de 10  $\mu\text{m}$  de chaque côté. La structure « van der Pauw » est probablement la géométrie de mesure d'effet Hall la plus populaire, principalement parce qu'il nécessite moins de mesures géométriques de l'échantillon. Cette méthode permet la mesure d'effet Hall et de résistivité sur un échantillon d'épaisseur uniforme, à condition que l'échantillon soit homogène.

Nous avons aussi fait varier la taille du dispositif de Hall (50  $\mu\text{m}$ , 25  $\mu\text{m}$  respectivement, Figure II-9C et D), en gardant le même type de contact pour voir s'il y a une corrélation entre la taille et la mobilité moyenne. Les résultats de mesure sont présentés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 Récapitulatif de la mesure d'effet Hall des échantillons

N° d'échantillon	Nombre de couche	Taille du graphène	Mobilité	Densité de charge
SiC 156	~10	100 $\mu\text{m}$ X 100 $\mu\text{m}$	469 $\text{cm}^2/\text{Vs}$	-1.15E13 / $\text{cm}^2$
SiC 165	~10	100 $\mu\text{m}$ X 100 $\mu\text{m}$	625 $\text{cm}^2/\text{Vs}$	-1.24E13 / $\text{cm}^2$
SiC218	~5	100 $\mu\text{m}$ X 100 $\mu\text{m}$	427 $\text{cm}^2/\text{Vs}$	-7.33E12 / $\text{cm}^2$
		50 $\mu\text{m}$ X 50 $\mu\text{m}$	406 $\text{cm}^2/\text{Vs}$	-6.26E12 / $\text{cm}^2$
		25 $\mu\text{m}$ X 25 $\mu\text{m}$	91 $\text{cm}^2/\text{Vs}$	-9.2E13 / $\text{cm}^2$

Dans la rubrique « densité de charge », le signe « - » signifie que le porteur de charge majoritaire est des électrons, tous les échantillons de graphène que nous disposons sont de type « N », ce qui est cohérent avec la référence [92], grâce à un champ électrique incorporé à l'interface graphène/SiC.

Sur ces résultats, nous pouvons constater deux phénomènes intéressants. Le premier est la différence de mobilité entre l'échantillon SiC156 et SiC165. Même avec un nombre de couche et une géométrie du motif identique, la valeur de mobilité mesurée ( $\mu_H$ ,  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) diffère de ~33%, cela traduit l'importance des paramètres de croissance du graphène.

On peut observer dans le Tableau II-3 que pour l'échantillon SiC218, malgré la variation de la taille du motif (50  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ ), la mobilité ne varie presque pas. Par contre, à la taille de 25  $\mu\text{m}$ , la mobilité est réduite par rapport aux deux autres. Selon nous, deux approches peuvent être prises en compte. D'abord, la taille de la zone d'accès du contact. Elles sont identiques pour tous les motifs de Hall, soit 10  $\mu\text{m}$  chaque côté, sachant que l'erreur relative de mesure d'effet Hall par méthode de « van der Pauw » peut être modélisée dans l'équation suivante [98] :

$$\frac{\Delta\mu_H}{\mu_H} = -\frac{d^2}{4D^2 \ln 2} \quad \text{Eq. II - 1}$$

$d$  : la taille d'accès de contact ;

$D$  : la taille du graphène.

Nous estimons que l'erreur relative de mesure est 16 fois plus grande pour le motif de taille 25 $\mu\text{m}$  par rapport à celui de 100 $\mu\text{m}$ . Qualitativement, si l'on admet d'une erreur de 5% dans la mesure d'effet Hall de 100 $\mu\text{m}$ , soit 23  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , il sera agrandi à 96 $\text{cm}^2/\text{Vs}$  pour la mesure de 50 $\mu\text{m}$  et 368 $\text{cm}^2/\text{Vs}$  pour la mesure de 25 $\mu\text{m}$ , la précision de mesure du 25 $\mu\text{m}$  est inadmissible.

Une autre approche sur la chute de la mobilité dans le motif de 25  $\mu\text{m}$  s'appuie sur la densité de charge. Elle augmente un ordre de grandeur pour le motif de 25  $\mu\text{m}$  par rapport à celle de 100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . Sachant que dans le graphène, plus le niveau de fermi éloigne de la point de Dirac, moins les porteurs sont mobile.

## II.2 Les étapes de fabrication de GNRFET

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les étapes technologiques de fabrication d'un transistor à effet de champ à base de graphène.

### II.2.1 La géométrie du GNRFET

La Figure II-10 présente la structure du GNRFET de type haute fréquence. Il se compose d'un canal de transmission (le graphène sous forme de ruban), et d'une grille de commande séparée du canal par une couche d'oxyde. Le GNRFET est inséré dans l'accès coplanaire pour qu'il soit caractérisé par un analyseur de réseau vectoriel (VNA) sous pointe.

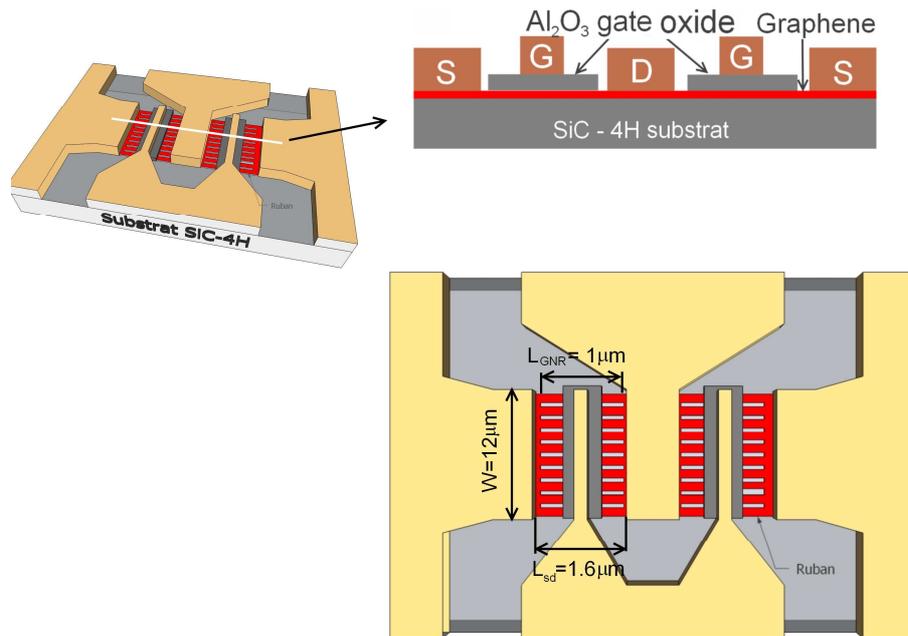


Figure II-10 Illustration de géométrie du G NRFET.

Les principales dimensions du G NRFET sont présentées dans la Figure II-10. La largeur du transistor G NRFET ( $W$ ) est de  $12 \mu\text{m}$ . La distance séparant le drain et la source métallique ( $L_{sd}$ ) est de  $1.6 \mu\text{m}$ , les rubans de graphène font  $1 \mu\text{m}$  de long ( $L_{GNR}$ ). Nous avons fabriqué des GNRs de largeur de  $100\text{nm}$ ,  $50\text{nm}$  et  $20\text{nm}$  pour connaître l'impact de la largeur de ruban sur les performances du G NRFET.

## II.2.2 Processus de fabrication

Dans la structure présentée Figure II-10, nous allons d'abord réaliser les contacts métalliques, puis nous allons graver les rubans de différentes tailles avec une densité de ruban différente. Ensuite, nous allons déposer une couche d'oxyde uniquement dans les zones dont nous avons besoin. Enfin, nous allons réaliser la grille de commande.

Les principales étapes technologiques pour la fabrication du G NRFET sont définies comme suit :

- Réalisation de marque d'alignement ;
- Réalisation de zones d'accrochage ;
- Réalisation de contacts métalliques ;
- Lithographie pour la zone active dont les GNR ;

- Croissance de l'oxyde de grille ;
- Réalisation de la grille.

### II.2.3 Les marques d'alignement

La réalisation de marques d'alignement est une étape commune pour toutes les micro- et nano- fabrications à multiples niveaux. Elle consiste à réaliser des marques spécifiques identifiables soient optiquement (pour la lithographie optique), soit électroniquement (pour la lithographie électronique), utilisées comme des références pour aligner les masques entre différents niveaux.

Compte tenu de notre application, nous réalisons des marques d'alignement électronique, qui sont des petits carrés métalliques de taille  $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ . Nous utilisons une bicouche de COPO<sup>11</sup>/PMMA<sup>12</sup> pour former un profil en casquette. Après le développement de résine dans MIBK, nous déposons par évaporation sous vide le Ti/Au (50nm/300nm), les métaux non désirés sont ensuite libérés par « lift off » dans un bain d'acétone.

*Remarque :* le substrat SiC que nous utilisons est un isolant, il est nécessaire d'ajouter une couche de germanium au dessus de la résine avant la lithographie électronique, pour échapper des électrons. Sachant que le germanium est un métal qui se grave dans le peroxyde d'hydrogène, les résines organiques ne réagissent pas avec ce produit chimique, la sélectivité Ge/résine est grande.

### II.2.4 La réalisation de zones d'accrochage

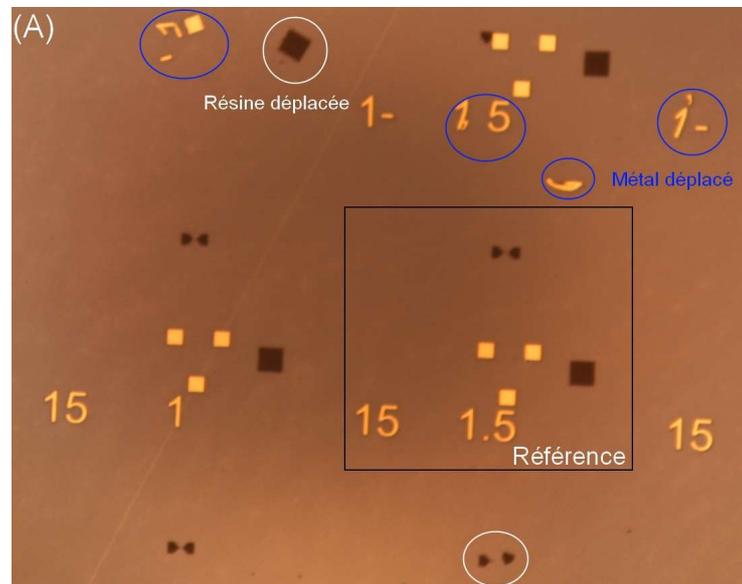
Les échantillons de graphène dont nous disposons sont des multi couches. La force qui maintient les couches sur le substrat est la force de Van der Waals [80],[84],[85]. Cette force étant faible, il en résulte que les couches de graphène sont mobiles entre elles. Ce phénomène présente une contrainte pour fabriquer des composants. Nous ne pouvons pas garantir que les couches restent à leur place dans les étapes suivantes. Dans la Figure II-11, nous montrons une image optique

---

<sup>11</sup> COPO : Copolymère MAA 8.5

<sup>12</sup> PMMA : Polyméthyl-méthacrylate 495K, une résine électronique

illustrant un déplacement de couches de graphène. Cette image a été obtenue après avoir clivé un substrat. Les motifs marqués par les cercles dans la Figure II-11 sont déplacés de leurs places origine après le clivage du substrat.



**Figure II-11** Image optique après le clivage du substrat, les motifs définisse sont déplacés aléatoirement.

Sachant que la bonne adhésion d'un film métallique à un substrat nécessite de remplir une de ces trois conditions: soit un verrouillage physique entre les matériaux, soit une inter-diffusion des films ou soit une liaison chimique entre le film et le substrat [99]. Malgré la couche d'adhérence a été utilisée, les marques métalliques de repérage se sont déplacées de leurs places d'origines. Etant donné que les orbitales de carbone dans le graphène sont saturées (Chapitre I, I.2.1), la couche de titane n'a pas pu former de liaison chimique avec ces atomes de carbone.

Pour surmonter ce problème, il est nécessaire d'ancrer des contacts métalliques, nous ouvrons à certains endroits la couche de graphène jusqu'au substrat de SiC, puis nous réalisons de gros plots métalliques. Une illustration est montrée en Figure II-12, les zones hachurées nous servent des zones d'accrochage. Cette solution possède un autre avantage, les couches de graphène sont aussi fixées par les contacts qui sont maintenant fortement fixés sur le substrat.

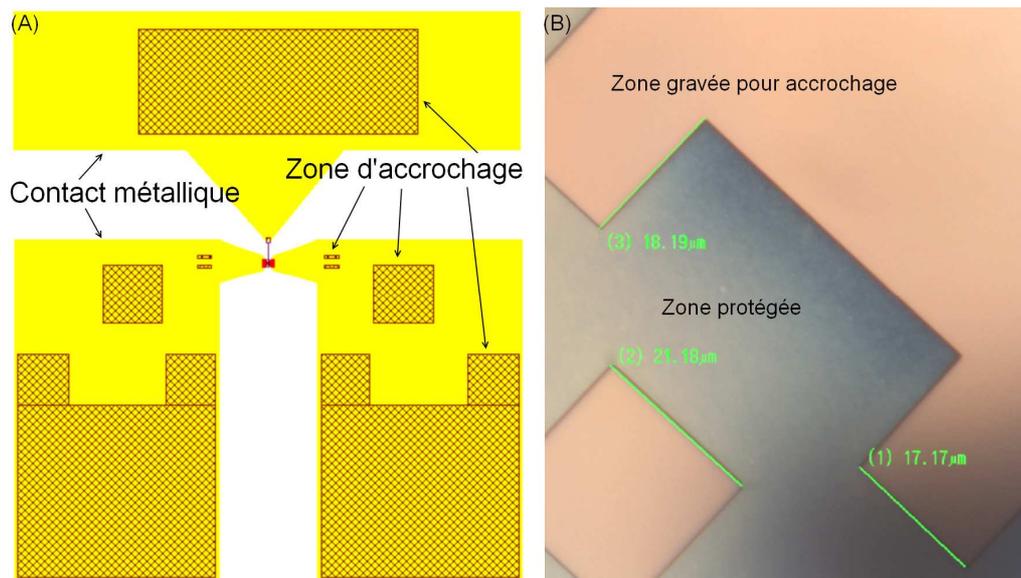


Figure II-12 Illustration de la zone d'accrochage.

## II.2.5 La réalisation de contacts ohmiques

Les contacts métalliques sont réalisés comme pour les marques d'alignement. Ils sont composés d'une couche de titane de 50nm et d'une couche d'or de 300nm.

## II.2.6 La réalisation de GNR

L'étape technologique la plus critique pour la fabrication de G NRFET consiste à réaliser les rubans de graphène nanométriques bien alignés avec une densité de GNR la plus grande possible. L'objectif est de réaliser des rubans de largeur variant entre 100nm et 10nm, la lithographie électronique (EBL<sup>13</sup>) est donc un choix approprié.

<sup>13</sup> EBL : Electron Beam Lithography.

### II.2.6.1 Présentation de la lithographie électronique

La lithographie électronique consiste à insoler séquentiellement la résine à partir d'un faisceau d'électron focalisé, comme illustré sur les schémas de la Figure II-13. Les avantages de la technologie à faisceau d'électrons sont multiples :

- Cette technique permet d'atteindre de très haute résolution, jusqu'à des dimensions inférieures à 10 nm [100],[101]. Comparée avec la lithographie optique, qui est la technologie majoritaire dans l'industrie, pour atteindre la même résolution que la lithographie électronique, de complexes systèmes de focalisation et de source de lumière doivent être mis en place, ce qui est généralement délicat [102];
- La lithographie électronique est une écriture directe sur la résine par balayage des motifs avec un faisceau d'électrons. Elle ne nécessite donc pas la fabrication de jeu de masque.

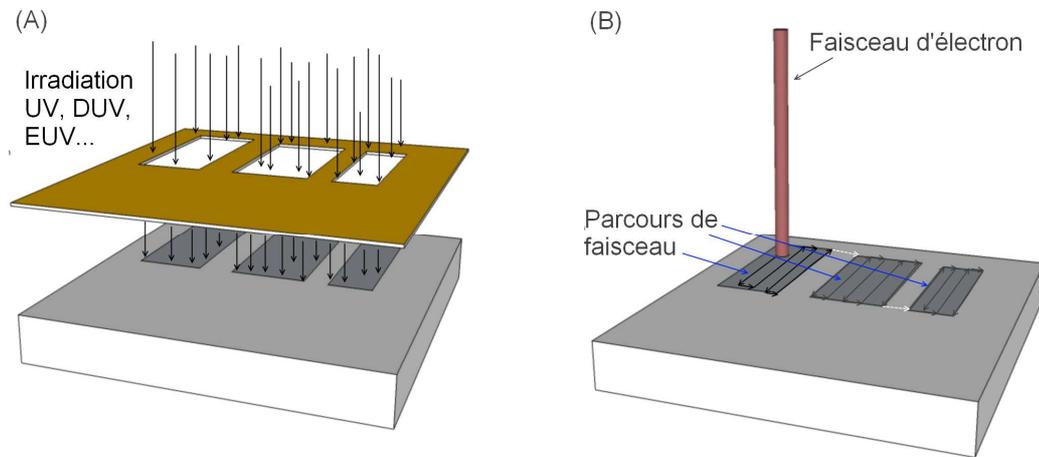


Figure II-13 Comparaison de techniques de lithographie en optique (A) et électronique (B).

La lithographie électronique se traduit par des temps d'écriture beaucoup plus long par rapport à lithographie optique. Le rendement de production présenté par cette technique est faible. Le système à multiples faisceaux présenté par Bruggen *et al.* en 2005 [103], devrait améliorer le rendement de cette approche, rendant la technologie de lithographie électronique plus compétitive.

### II.2.6.2 Le choix de résine

Nous avons choisi la résine HSQ Fox-12 (Hydrogen Silses Quioxane) de Dow Corning Corp. [104] pour réaliser le masque de protection de GNR. La HSQ est une résine de haute résolution qui est intensément utilisée dans la nano fabrication ces dernières années [105-111]. Namatsu et al [107] reporte en premier les résultats lithographiques obtenue avec la HSQ, il montre que la HSQ permet d'atteindre de faibles fluctuations de largeur de ligne ( $< 2\text{nm}$ ) grâce à la faible dimension de la chaîne moléculaire de ce polymère. Les motifs de taille en dessous de 20 nm sont obtenus par la lithographie électronique en utilisant la HSQ [100],[105],[106].

La résine HSQ est une résine électronique négative. Les zones insolées se polymérisent et ne sont pas attaquées par les solutions de développement. En plus de sa haute résolution, un autre avantage de l'utilisation de la résine HSQ comme masque de protection est sa résistance à la gravure plasma de type RIE<sup>14</sup> ou ICP<sup>15</sup>. Cette résistance est essentiellement liée au caractère inorganique de ce polymère. Le plasma oxygène est un moyen efficace pour la gravure de graphène, la résine HSQ constitue un masque adapté à notre application.

### II.2.6.3 La polymérisation de la HSQ

La formule chimique du polymère HSQ est  $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ . Le monomère HSQ présente une structure chimique de type « cage » (Figure II-14A). Lors de la réaction de polymérisation par insolation électronique, plusieurs mécanismes sont mis en jeu. Parmi ces mécanismes, la réaction principale est l'oxydation [107],[106],[112].

---

<sup>14</sup> RIE : Reactive Ion Etching

<sup>15</sup> ICP : Induction Coupled Plasma

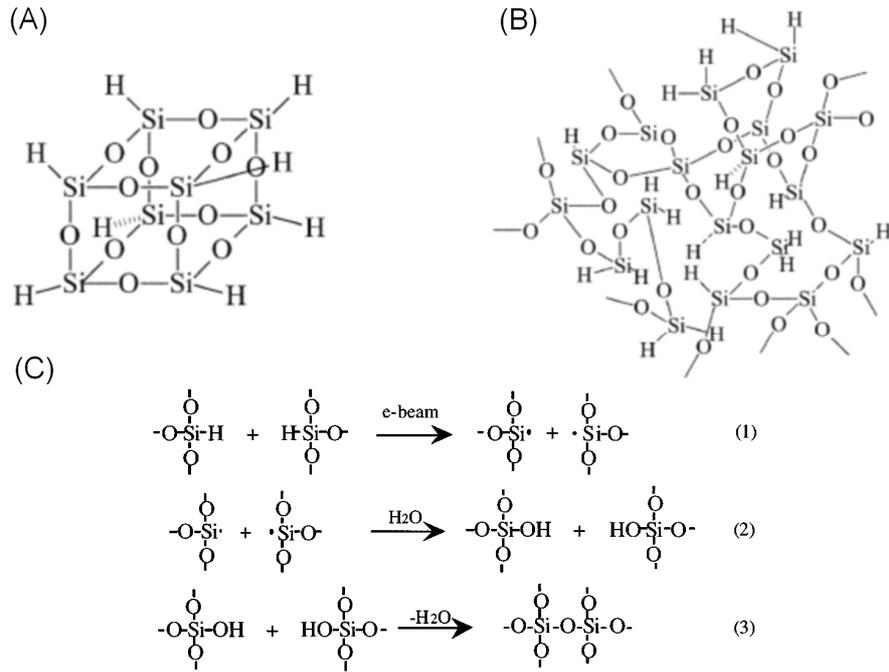


Figure II-14 Illustration de mécanisme de polymérisation de la HSQ par oxydation. (A) Forme chimique de HSQ monomère ; (B) Forme chimique de HSQ après polymérisation ; (C) Etapes de polymérisation par l'oxydation.

Lors de la réaction d'oxydation de la HSQ, l'énergie apportée par le faisceau d'électron casse des liaisons Si-H, laissant ainsi des liaisons pendantes sur les atomes de silicium [Figure II-14 C(1)], il se forme alors des groupements hydroxyles, au niveau de ces liaisons pendantes, par absorption d'eau résiduelle [Figure II-14C(2)]. Ces molécules intermédiaires se lient finalement entre elles pour créer des polymères plus complexes, sous forme de « réseaux » (Figure II-14B).

En plus de la réaction d'oxydation de la HSQ, d'autres mécanismes de polymérisation tel que le réarrangement atomique et la redistribution atomique ne peuvent pas être négligés. Ce sujet est décrit dans les travaux de thèse de F. Fruleux soutenue en 2006 [113].

Le résultat lithographique dépend fortement du rapport de transformation de la HSQ en structure « cage » et « réseau », caractérisé par le rapport  $T_R$ , de la HSQ :

$$T_R = \frac{\text{Structure\_cage\_HSQ}}{\text{Structure\_réseau\_HSQ}} \quad \text{Eq. II - 2}$$

Ce taux de transformation de HSQ de la structure « cage » par rapport à la structure « réseau » détermine sa sensibilisation au révélateur. Au-delà d'un seuil de  $T_R$ , la HSQ est totalement dissoute dans le révélateur.

#### II.2.6.4 La révélation de HSQ

La HSQ insolée est ensuite développée dans une solution de Tetra-Methyl-Ammonium-Hydroxide (TMAH). Le mécanisme de révélation de la HSQ se fait par dissolution au moyen d'une ionisation par cassure des liaisons atomiques. Dans la structure HSQ sous forme « cage » (Figure II-14A), les liaisons Si-H sont de faibles énergies, et se dissolvent facilement. Par contre, dans la structure polymérisée (Figure II-14B) les liaisons atomiques Si-O sont de plus forte énergie et la vitesse de dissolution est significativement réduite.

#### II.2.6.5 Le contraste de HSQ

Le contraste d'une résine est une figure de mérite importante qui décrit la qualité de révélation et le rapport d'aspect maximum d'un motif. Le contraste ( $\gamma$ ) d'une résine est défini par :

$$\gamma = \frac{1}{\log_{10}(D_1 / D_2)} \quad \text{Eq. II - 3}$$

D1 : Dose pour laquelle la résine commence à être polymérisé ;

D2 : Dose pour laquelle la résine est totalement polymérisée.

Nous avons mesuré la courbe de contraste de la HSQ utilisé (Figure II-15) suivant la même méthode dans [106]. Le contraste de HSQ est de 4.6 dans notre condition.

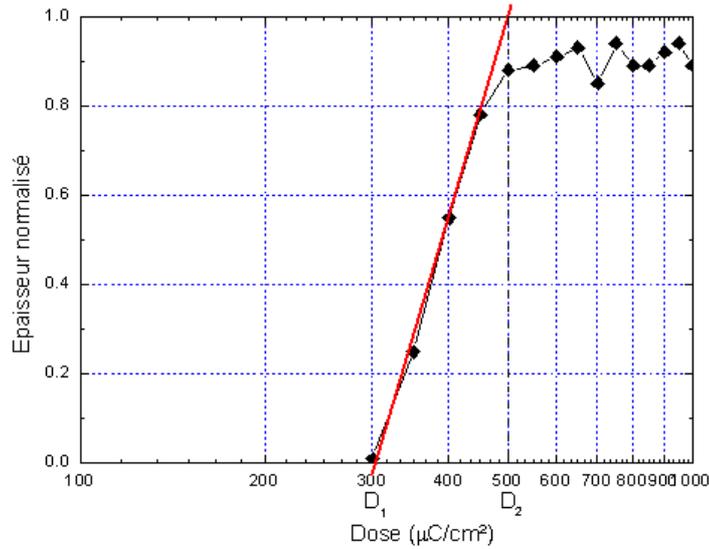


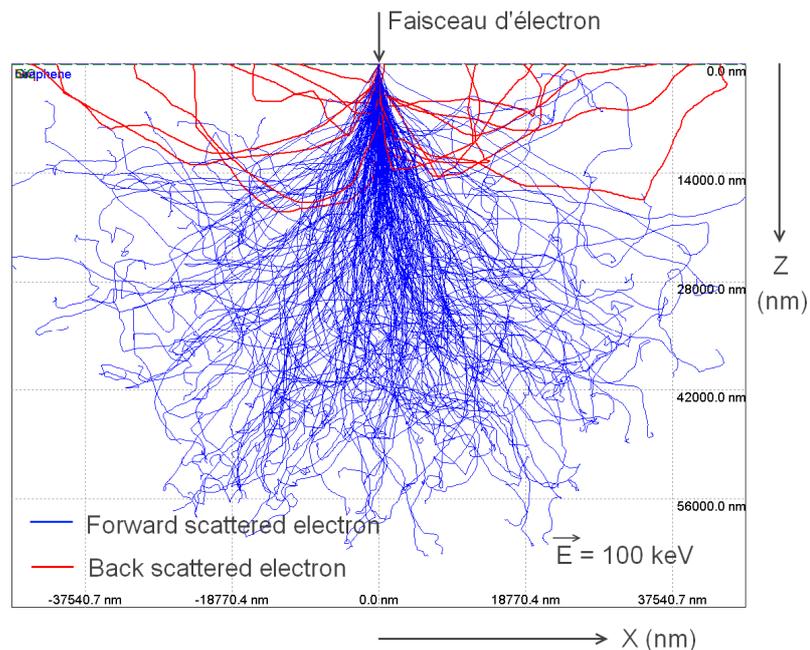
Figure II-15 Mesure du contraste de HSQ.

## II.2.6.6 La réalisation de masque de GNR

La lithographie électronique est réalisée sur un masqueur modèle LEIKA EBPG 5000+, la tension d'accélération peut varier entre 5 kV et 100 kV. La grande tension d'accélération est favorable pour obtenir des flancs verticaux. Nous avons choisi 100 kV pour notre application.

### II.2.6.6.1 L'origine de l'effet de proximité

Lors de l'exposition de la résine, les électrons émis entrent en collision avec le matériau qu'ils rencontrent. Il en résulte la diffusion d'électrons dans des directions indésirables. Cette diffusion entraîne une exposition de résine non souhaitée autour des motifs. Il en résulte que les motifs sont déformés. Cet effet s'appelle « effet de proximité ». Il est important de connaître l'état de diffusion d'électrons et comment diminuer cet effet.



**Figure II-16 Simulation de la trajectoire des électrons dans le faisceau de 10nm de diamètre. La tension d'accélération d'électron est de 100 kV.**

Nous avons simulé la trajectoire d'un faisceau contenant 1,000,000 d'électrons entrant en collision avec 50nm de HSQ ainsi que le substrat SiC à l'aide d'un logiciel "MONACO" basé sur la simulation Monte-Carlo [114]. La Figure II-16 montre le résultat. Nous pouvons observer que les électrons dans un faisceau de diamètre de 10nm peuvent se propager jusqu'à plusieurs dizaines de micro mètre par rapport à leur point d'impact. Parmi ces électrons, plusieurs parcours peuvent être distingués dans une exposition électronique :

- Lorsque les électrons arrivent dans le substrat, ils interagissent avec les matériaux qu'ils rencontrent, la trajectoire des électrons est faiblement déviée, nous appelons cette diffusion « *Forward scattered electrons* ». Elle est présentée sur la Figure II-16 par les trajectoires bleus ;
- une partie des électrons incidents entre en collision avec le matériau d'une manière quasiment élastique, ils sont renvoyés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie, ce qui résulte de l'exposition de la résine avec un angle aléatoire par rapport au faisceau, nous appelons ces électrons « *Back scattered electrons* ». Les trajectoires résultantes sont représentées en rouge sur la Figure II-16 ;

- au cours des collisions avec le substrat, certains électrons cèdent une énergie cinétique aux atomes de matériau, provoquant l'ionisation de ceux-ci par éjection d'un électron secondaire, ces électrons secondaires ont une faible énergie et contribuent à l'exposition de la résine.

Sachant que la lithographie électronique sépare un motif en une série de pixel et les expose de manière séquentielle, chaque pixel reçoit une dose d'énergie déterminée par la durée d'exposition du faisceau sur ce pixel. Suivant l'introduction des différents parcours d'électrons, nous pouvons en déduire que les électrons de type « Forward scattered » déterminent la résolution qu'on peut atteindre sur un pixel. Les électrons de type « Back scattered » affectent la résolution des pixels au voisinage. La dose d'énergie reçue par pixel est alors bien la somme des énergies amenées par deux types d'électrons.

### II.2.6.6.2 La correction de l'effet de proximité

Sauf pour un motif de surface à exposer inférieur à  $10^6$  pixels, isolé sur une zone supérieure à  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  (donnée du fabricant), l'effet de proximité est souvent négligeable, pour les autres cas, la contribution des électrons de type « Back scattered » et de type secondaire doit être prise en compte. La correction de cet effet doit être menée.

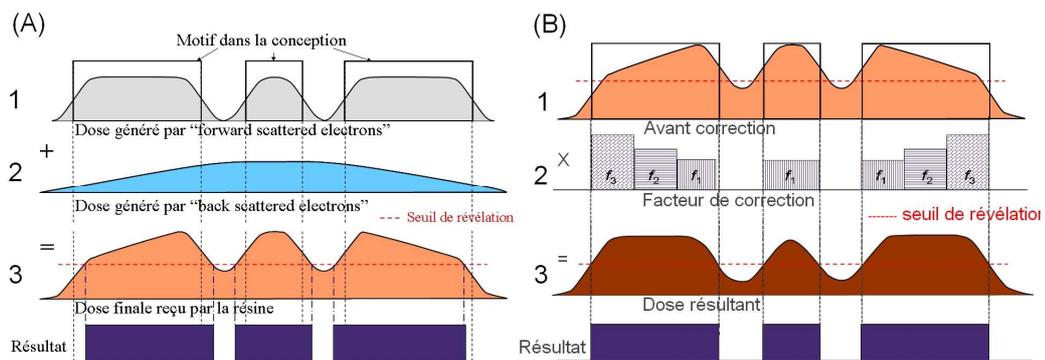
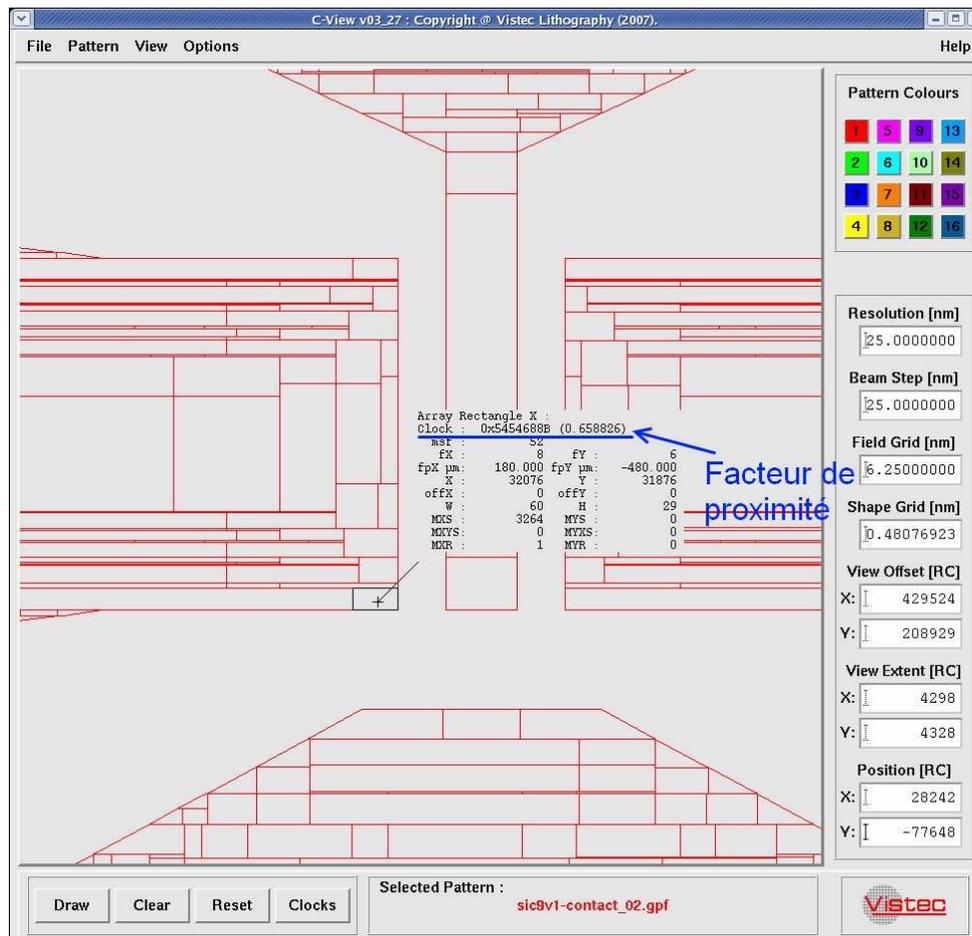


Figure II-17 Illustration de l'effet de proximité : (A) la dose réelle appliquée à la résine et son effet sur les motifs ; (B) Le cas de (A) mais avec la correction de proximité.

Une illustration de la correction de l'effet de proximité est démontrée dans la Figure II-17. Nous distinguons la dose générée par les électrons de type « Forward scattered » (Figure II-17A.1, zones grises) et la dose générée par l'électron « Back scattered » (Figure II-17A.2). La dose totale reçue par la résine est la somme de ces deux doses (Figure II-17A.3). Nous remarquons donc que la

dose réellement reçue par la résine est plus importante qu'on ne le souhaite. Il en résulte une dégradation de la dimension de la résine liée à l'extension des zones insolées et à la déformation de la résine due à la polymérisation (les zones au dessus du seuil de révélation). Après révélation, les motifs seront donc plus grands que dans le masque initial.

Pour résoudre le problème de déformation de résine, la dose réellement reçue par la résine doit être modulée en tenant compte des électrons « back scattered ». A partir de la dose finale reçue (Figure II-17B.1) avant la correction, nous fractionnons les motifs en petits carrés successifs en les attribuant chacun à un facteur noté  $f_1$ ,  $f_2$  et  $f_3$  (Figure II-17B.2), nous multiplions la dose par ces facteurs pour augmenter ou diminuer la dose, la dose résultante est présentée sur la Figure II-17B.3. Le résultat obtenu est en bonne concordance avec les motifs du masque.



**Figure II-18 Correction de proximité pour la lithographie de contacts métalliques (logiciel Cview®, qui sert à vérifier les facteurs de correction de proximité.**

Les logiciels utilisés pour la correction de proximité sont « Skeleton », « Paraprox », « Proxeco » et « Cats » développé par AISS®. Le principe de la correction de proximité consiste à estimer (par la simulation Monte-Carlo effectué par « Skeleton ») la distribution des électrons (« forward scattered » et « back scattered ») sur l'ensemble du masque, fractionner le masque en pixels successifs en contribuant chaque pixel un facteur de correction (par « Paraprox » et « Proxeco »), assembler tous les infos dans un fichier « .gpf » reconnaissable par le masqueur. La Figure II-18 présente un fichier résultant de cette procédure. Chaque carré dans la Figure II-18 correspond à un facteur de correction différente.

### II.2.6.6.3 L'optimisation des paramètres de lithographie électronique

- **Le pas d'insolation**

Dans la lithographie électronique, le pas d'insolation est la distance entre deux pixels séquentiels. C'est un paramètre essentiel qui impacte sur la fluctuation du bord de GNR et l'efficacité de la lithographie.

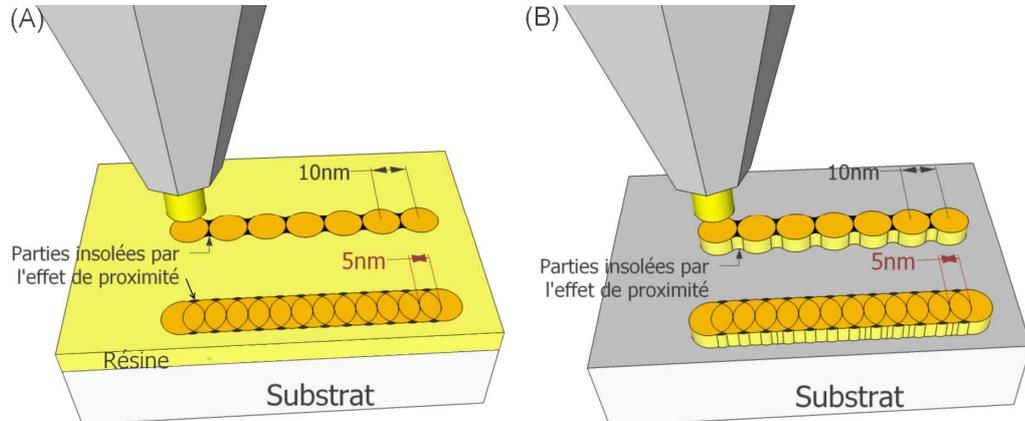


Figure II-19 Illustration de l'impact du pas d'insolation sur la fluctuation d'une ligne de 10 nm de largeur : (A) Avant révélation ; (B) Après la révélation.

Sur le système LEICA 5000+, pendant l'écriture, un faisceau d'électrons est projeté sur la surface de résine pour insoler un pixel ainsi de suite. La Figure II-19 illustre l'impact du pas d'insolation pour une ligne de 10 nm de largeur. Avec un pas de 5 nm, on obtient une ligne de largeur uniforme, pour un pas de 10 nm, cette définition est dégradée.

Le minimum de pas d'insolation pour le masqueur est de 2nm. Même si le plus petit pas d'insolation est favorable pour la précision du motif, il en résulte une augmentation du temps d'écriture, à cause de l'augmentation du nombre de pixels.

- **La taille de spot**

Le faisceau d'électrons généré par le canon d'électrons du masqueur atteint la surface de résine en formant un spot. Le diamètre minimum de ce spot détermine la résolution maximum d'un masqueur. Selon le courant d'écriture, la taille du spot varie. De même que le pas d'insolation, une petite taille de spot entraîne une grande résolution du motif, mais diminue l'efficacité de l'écriture. Le choix de la taille du spot doit satisfaire le compromis entre la précision et l'efficacité.

Pour notre application, nous souhaitons réaliser de rubans de largeur variée ([10, 20, 50, 100] nm), par conséquent, nous avons choisi une taille de spot de 10nm.

- **La dose optimale d'écriture**

Avant de lancer l'écriture, la dose de base optimale  $D_i$  pour la réalisation de notre masque de GNR doit être définie. La dose est le paramètre qui décrit le nombre d'électrons reçu par unité de surface. L'unité de dose est en  $C/m^2$  ou plus aisément  $\mu C/cm^2$ . La dose  $D_f$  réellement appliquée à chaque pixel (ou plutôt à un ensemble de pixel, voir Figure II-18) peut être calculée par :

$$D_f = D_i \times f \quad \text{Eq. II - 4}$$

$f$  est le facteur de correction de proximité.

En fait, le canon d'électrons dans le masqueur génère un flux d'électrons constant en fonction du courant appliqué. Le facteur de correction de proximité se traduit, pendant l'écriture, par la durée d'exposition, c'est-à-dire le temps que met le canon pour insoler un pixel. Plus  $f$  est élevé, plus la durée est importante.

Pour trouver la dose de base  $D_i$  optimale, nous avons effectué un balayage de dose sur un substrat de test. Ce processus consiste à écrire un masque à plusieurs reprises sur le substrat, en faisant varier la dose, nous avons effectué ce balayage de dose entre  $1500 \mu C/cm^2$  et  $3500 \mu C/cm^2$ . Nous observons, à l'aide d'une microscopie à balayage d'électrons, la variation de taille critique de notre motif, afin de pouvoir identifier la dose optimale. La Figure II-20 présente les résultats obtenus pour deux espacements de rubans différents. Nous avons repéré sur cette figure les doses qui nous semblent appropriées pour notre application. Le récapitulatif de ces doses est présenté dans le Tableau II-4, la dose finalement

retenue est de  $2900 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , c'est avec cette dose initiale que l'erreur de la largeur des rubans est en dessous de 10%.

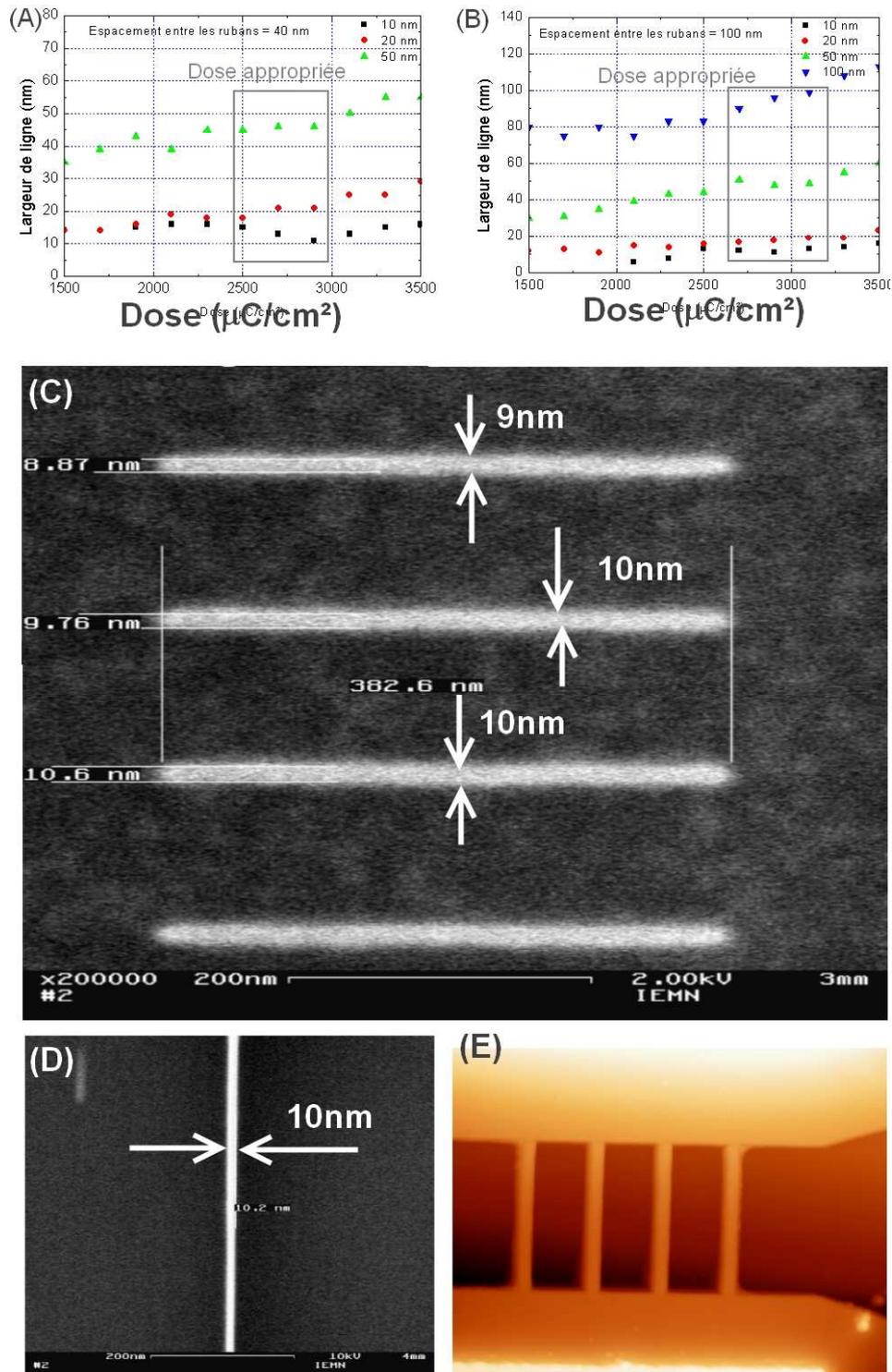


Figure II-20 L'évolution de largeur du ruban en fonction de dose d'écriture pour des rubans d'espacement de 40nm (A) et 100 nm (B). (C), (D) et (E) correspondent les résultats de calibrage de ruban de largeur de 10nm.

Tableau II-4 Récapitulatif des doses

Dose ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Espacement ( $\mu\text{m}$ )	Largeur désirée (nm)	Largeur réelle (nm)	Erreur (%)
2500	40	10	15	50%
		20	18	10%
		50	45	10%
	100	10	13	30%
		20	16	20%
		50	44	12%
		100	83	32%
	2700	40	10	13
20			21	5%
50			46	8%
100		10	12	20%
		20	17	6%
		50	51	2%
		100	90	10%
2900		40	10	11
	20		21	5%
	50		46	8%
	100	10	11	10%
		20	18	10%
		50	48	4%
		100	96	8%
	3100	40	10	13
20			25	25%
50			50	0%
100		10	13	30%

		20	19	5%
		50	49	2%
		100	99	1%

- **L'optimisation de l'efficacité d'écriture**

Suivant les paramètres d'optimisation choisis (pas d'insolation 5nm, taille de spot 10nm, dose initiale 2900  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), la surface d'un champ du masque (Figure II-29) qui est d'environ 83 mm<sup>2</sup>, le temps d'écriture serait d'environ 6.4 heures, ce qui n'est pas admissible.

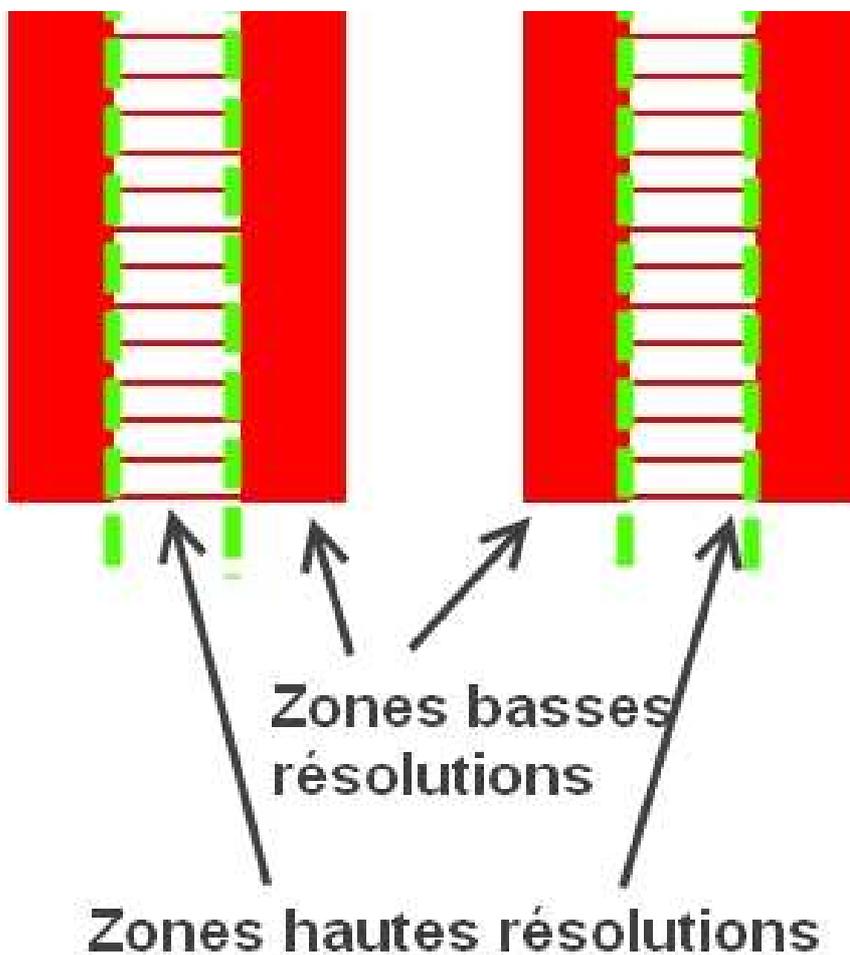


Figure II-21 Séparation de zones hautes résolutions et basses résolutions.

En regardant un motif que l'on souhaite réaliser (Figure II-21), on remarque qu'il y a des parties critiques (par exemple les rubans de graphène), qui demandent une grande résolution, et des parties non critiques (par exemple les accès du GNRFET), qui demande une faible résolution. Nous pouvons donc

utiliser des résolutions différentes pour réduire le temps d'écriture global. La stratégie est la suivante :

- Sur la zone critique, nous utilisons un pas d'insolation de 5nm, une taille de spot de 10nm, une dose de 2900  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ;
- Sur la zone non critique, nous utilisons un pas d'insolation de 25nm, taille de spot de 25nm, dose 1900  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ;

Grâce à cette stratégie, le temps d'écriture d'un champ est d'environ 26 minutes. Nous avons travaillé sur un quart de deux pouces pouvant contenir neuf champs, ce qui nous fait des temps d'écriture de 4 heures.

### **II.2.6.7 La validation du processus sur le substrat de graphène**

Pour des raisons de coût, tous ces essais ont été menés sur des substrats siliciums. Il a donc fallu faire migrer ces procédés technologiques sur des substrats SiC recouverts de graphène.

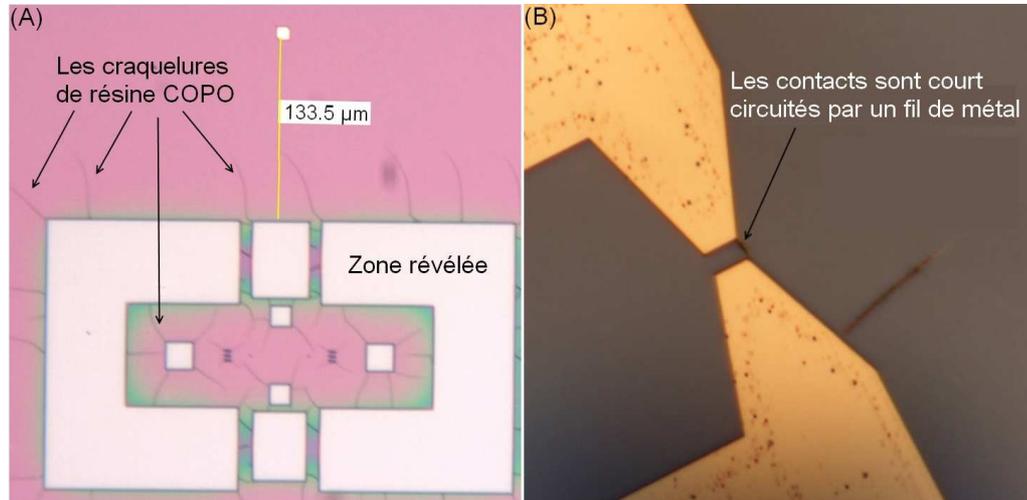
#### ***II.2.6.7.1 La contrainte de la surface***

L'état de surface du graphène est différent de celui du silicium. La saturation de l'orbitale atomique, ou plus pertinent, l'existence de liaison  $\pi$  entre les atomes de carbone dans le graphène (cf. chapitre I) joue un rôle important dans l'état de surface. Les atomes dans le graphène n'établissent aucune liaison avec les atomes exotiques. Ce qui entraîne la faible adhérence à la surface de graphène. Il est donc nécessaire d'utiliser un promoteur d'adhérence avant tout dépôt de résine. Nous avons opté pour le dépôt d'une couche de HMDS pour améliorer l'adhérence en surface. Ce produit est facile à utiliser et convient dans de nombreux cas.

Nous avons également observé sur le substrat SiC une apparition de contrainte sur les résines utilisées. Ceci se manifeste par la présence de craquelures dans la résine après la révélation. Un exemple est présenté sur la Figure II-22A ; nous utilisons une bicouche de résine COPO/PMMA. Après la révélation, les fissures apparaissent sur les pourtours des ouvertures de résine. Ces fissures peuvent générer des court-circuits après métallisation (Figure II-22B).

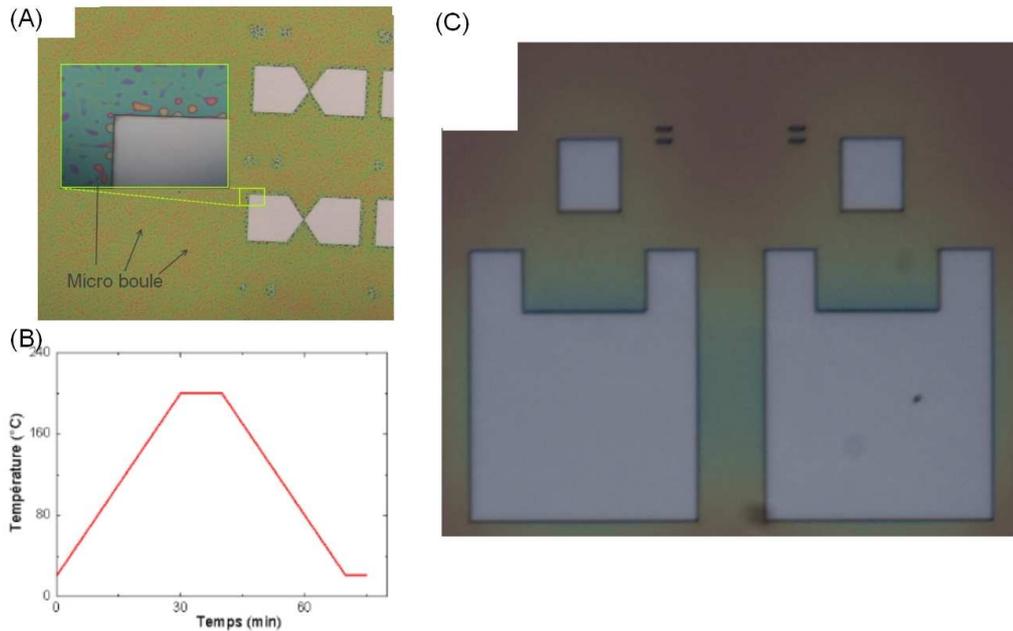
Etant donné que la résine est constituée d'un polymère dissout dans le solvant approprié, son taux d'expansion thermique est différent de celui du

matériau sur lequel il est déposé. La force de contrainte se cumule dans la résine pendant la phase d'évaporation du solvant. Lorsque la force due aux contraintes dépasse la limite de la force de la chaîne moléculaire du polymère, la couche de résine se craquelle.



**Figure II-22 Exemple de l'effet de la contrainte sur la surface de graphène. (A) Réalisation de zone d'accrochage par COPO d'épaisseur 400nm ; (B) Réalisation de contacts métalliques, les contacts sont court-circuités à cause des craquelures dans la résine.**

Une solution potentielle pour résoudre ce problème de contrainte est de réduire la température de recuit de la résine. Le but de ce recuit thermique est de stabiliser les propriétés de la résine et d'évaporer le solvant. Pour les processus standard sur le silicium, la température est généralement élevée (220°C sur une plaque chauffante) avec un temps de recuit relativement court (~10 min). Notre idée est de diminuer la température à 80°C en prolongeant le temps de recuit à 60 minutes sur une plaque chauffante, afin de minimiser la contrainte de résine.



**Figure II-23 (A) PMMA/COPO recuit à 80°C sur plaque chauffante pendant 60 minutes ; (B) Courbe de recuit progressif ; (C) Révélation de la résine par recuit progressif.**

Notre premier résultat montre que la contrainte dans la couche est bien maîtrisée, il n'y a pas de fissure après la révélation (Figure II-23A). Mais un nouveau problème apparaît, nous observons des microbulles dans la résine. Si nous prolongeons le temps de recuit à 3 heures, l'état de la résine n'est pas amélioré. Cette formation de microbulles dans la résine est probablement causée par des résidus de solvant dans la résine.

La solution optimale a consisté à utiliser un recuit progressif effectué sur une plaque chauffante automatisée (SAWATEK® modèle HP-401), dont la courbe de recuit est illustrée sur la Figure II-23B. Dans ce cas, partant de la température ambiante, on augmente la température progressivement jusqu'à 200°C sur une plage de 30 minutes, on maintient 10 minutes à cette température, puis on redescend à température ambiante avec la même pente. Le résultat obtenu après révélation est présenté sur la Figure II-23C, les fissures et les microbulles ont disparu.

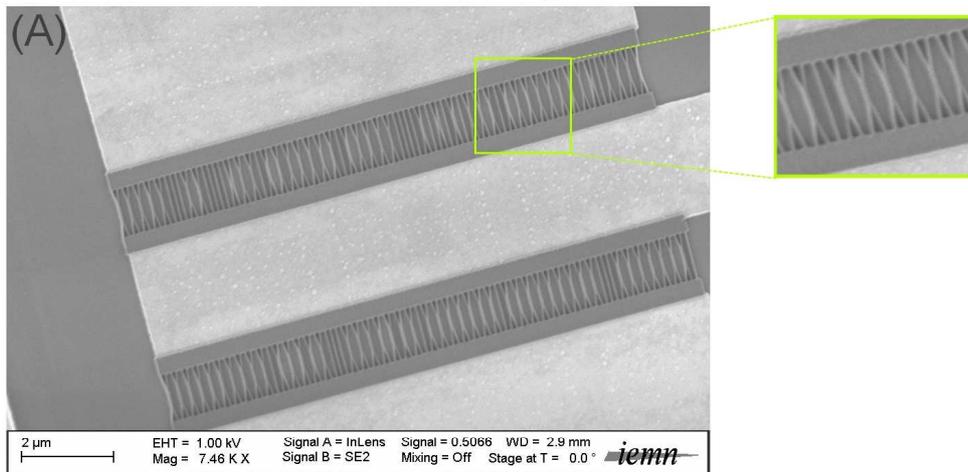
### ***II.2.6.7.2 Réalisation du réseau dense de GNR***

La réalisation de GNR fins demande un excellent contrôle de forme verticale de la résine HSQ. Sur les composants envisagés, le GNR le plus fin est de 10nm. L'épaisseur de la résine HSQ que nous avons utilisé est de 50nm, ce qui

donne dans ce cas, un rapport d'aspect du motif de 5. Après révélation, et séchage de résine avec l'approche classique (séchage sous flux d'azote), l'expérience nous montre que une partie des rubans de résine, très fragiles, sont déformés sous l'effet des forces de capillarité (voir Figure II-24A dans le cas de rubans de largeur de 20nm).

Pour résoudre ce problème, nous avons mis en place une méthode de séchage de l'échantillon après la révélation par la méthode du « séchage super critique ». Elle consiste à éliminer la phase liquide par un processus de sublimation de CO<sub>2</sub>. Les fluides appropriés au séchage super critique incluent le dioxyde de carbone (point critique 304.25 K à 7.39 Mpa) et le fréon (~300 K à 3.5-4 MPa). Dans la Figure II-24 C et D, nous avons comparé les résultats de réalisation de ruban de 20nm. En utilisant le séchage super critique, plus de 99% de rubans sont bien alignés.

Séchage par soufflet N<sub>2</sub>



Séchage par CO<sub>2</sub> (séchage critique)

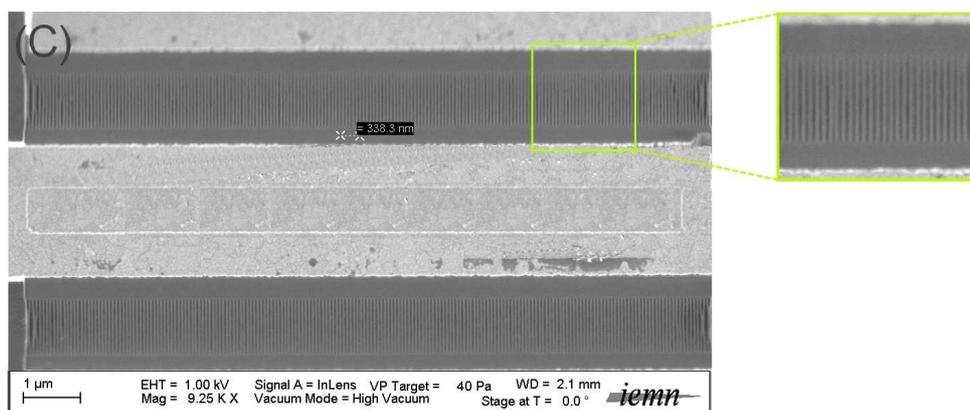
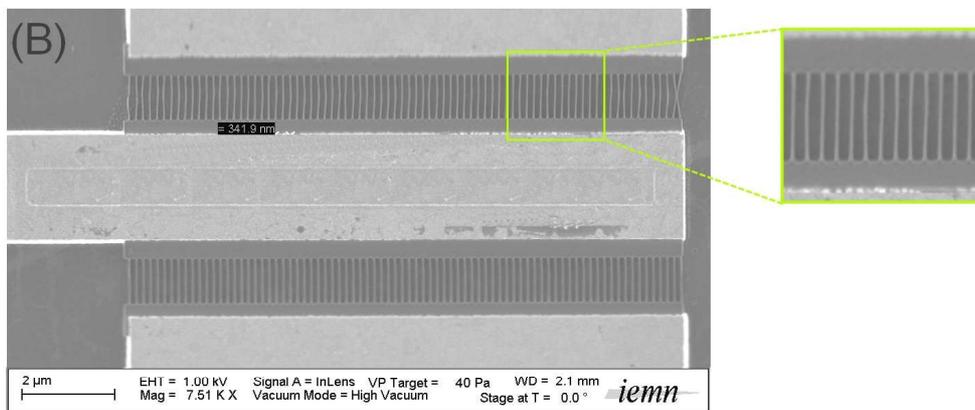


Figure II-24 Séchage de la HSQ par deux méthodes différentes. (A) Rubans de HSQ de largeur 20nm, espacés de 80nm, séchés par soufflet N<sub>2</sub>; (B) Même ruban que (A), réalisé par séchage critique; (C) Rubans de HSQ de largeur 20nm espacé 40nm, réalisés par séchage critique.

### II.2.6.8 La gravure du graphène par plasma O<sub>2</sub>

Le transfert du masque HSQ vers la couche de graphène se fait par une gravure *RIE*<sup>16</sup>. Il s'agit d'une gravure physico-chimique, car elle met en jeu à la fois un bombardement ionique, avec en même temps une réaction chimique entre le gaz ionisé et la surface de l'échantillon. Les atomes du gaz réagissent avec les atomes de l'échantillon pour former une nouvelle espèce volatile qui sera évacuée par le pompage. Le réglage des différents paramètres (pression, puissance, polarisation) permet de favoriser l'un ou l'autre des processus de gravure. En effet, en faible polarisation et forte pression dans le bâti, on favorisera le processus chimique. Par contre, une tension de polarisation importante et une pression basse favorisera le bombardement mécanique.

Un exemple de résultat de ce transfert est présenté sur la Figure II-26. Les réactions chimiques entre le gaz ionisé et l'échantillon produisent une gravure sélective et isotrope alors que l'érosion de la surface due au bombardement ionique est anisotrope et non sélectif (les flans quasi droits peuvent être obtenus en privilégiant la gravure mécanique due aux chocs des ions avec le matériau). La gravure par plasma est une procédure sèche, par opposition à la gravure humide de matériau.

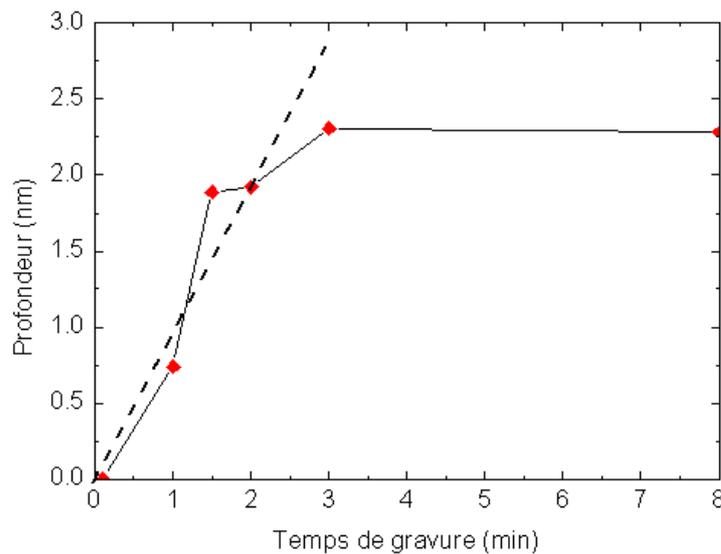


Figure II-25 Evaluation de la vitesse de gravure du graphène dans notre étude.

<sup>16</sup> RIE : Reactive Ionic Etching

Le graphène sera gravé dans un plasma d'oxygène. Le gaz d'oxygène ionisé est une espèce très réactive. Ces ions  $O^+$  atterrissent à la surface du graphène, les liaisons de carbone sont rompues par oxydation, parce que l'énergie de liaison C-O (à titre indicatif, 745 kJ/mol) est plus forte que celle de C-C (>348 kJ/mol). Il se forme des espèces de types CO ou  $CO_2$  sous forme gazeuse. Ces gaz sont ensuite évacués par le système de pompage. La résine HSQ polymérisée est sous forme de « réseau » de liaison Si-O, ce qui la rend insensible aux ions  $O^+$ .

Nous avons mesuré la vitesse de gravure de graphène dans les conditions suivantes : Pression=100mTorr, Puissance=50W, Débit  $O_2$ =25sccm, sur un échantillon de test. La Figure II-25 montre la dépendance linéaire avec le temps de gravure en dessous de trois minutes et une saturation au-delà. La vitesse de gravure est d'environ 0.75 nm/min, soit deux mono couches par minute.

*Remarque :* La saturation de la vitesse traduit également la sélectivité de gravure entre le graphène et le SiC.

### II.2.6.9 L'élimination de HSQ

Après le transfert de masque de HSQ vers la couche de graphène, nous éliminons la HSQ par un bain d'acide fluorhydrique (HF 5%) pendant une minute. En effet, la structure moléculaire est semblable à celle du  $SiO_2$ . L'attaque HF est un moyen communément utilisé pour gravure de cet oxyde. La figure montre un exemple de GNR après cette étape technologique.

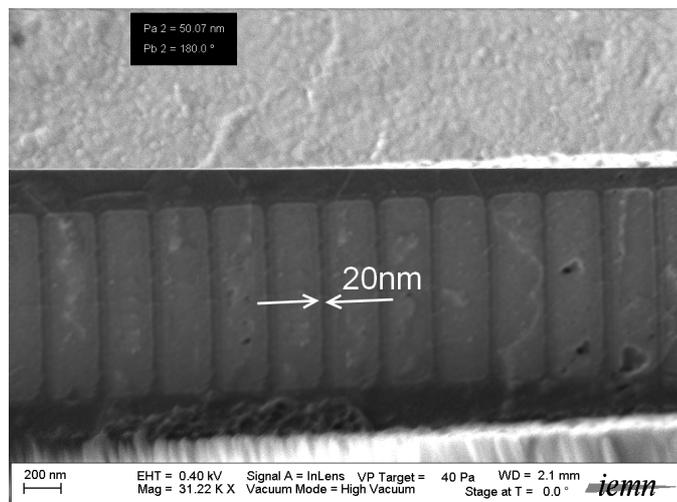


Figure II-26 Rubans de graphène après transfert du masque par gravure RIE.

Au cours de cette étape, nous avons constaté le non compatibilité entre l'acide fluorhydrique et les contacts ohmiques. En effet, la couche de titane déposée en dessous de l'or a été rapidement gravé dans le HF ( $>1100$  nm/min [115]), et les contacts en Ti/Au se sont décollés. Finalement nous avons choisi le nickel (Ni) pour remplacer le Ti, car sa vitesse de gravure dans le HF est bien en dessous de celle du titane ( $<2$ nm/min [115]).

### II.2.6.10 Le dépôt de la couche d'oxyde de grille

Le rôle principal de la grille est de moduler au maximum le courant dans le canal de transmission. Cette commande se fait à travers la capacité de grille. Pour augmenter la valeur de cette capacité, une solution potentielle est de déposer un matériau à forte constante diélectrique (*High-k*) [116]. Les procédés actuellement étudiés et développés sont à base d'oxyde amorphe comme le  $\text{HfO}_2$  ou l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [117],[12],[118].

Le dépôt de couche d'oxyde de grille sur le graphène est un problème à cause de sa structure atomique particulière, sur laquelle il est difficile à faire croître une couche d'oxyde de haute qualité et d'épaisseur maîtrisée.

Dans notre cas, nous avons opté pour le dépôt d'oxyde d'aluminium par évaporation sous vide. Pour cela, on dépose 2nm de film d'aluminium, qui ait ensuite oxydé à l'air pendant 4 heures. Cette opération se répète autant de fois jusqu'à obtention de l'épaisseur d'oxyde souhaité. En effet, l'oxydation naturelle d'aluminium n'excède pas 2nm de profondeur.

Cet oxyde a été caractérisé électriquement en effectuant une mesure de capacité de type Métal-Oxyde-Métal (MOM, Figure II-27B) sur substrat SiC. Pour une épaisseur d'environ 5nm (deux dépôts successifs), on détermine la constante diélectrique qui est de 6.33. Cette valeur est inférieure à celle de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  massif (environ 9.3), probablement à cause de sa structure granulaire (Figure II-27A).

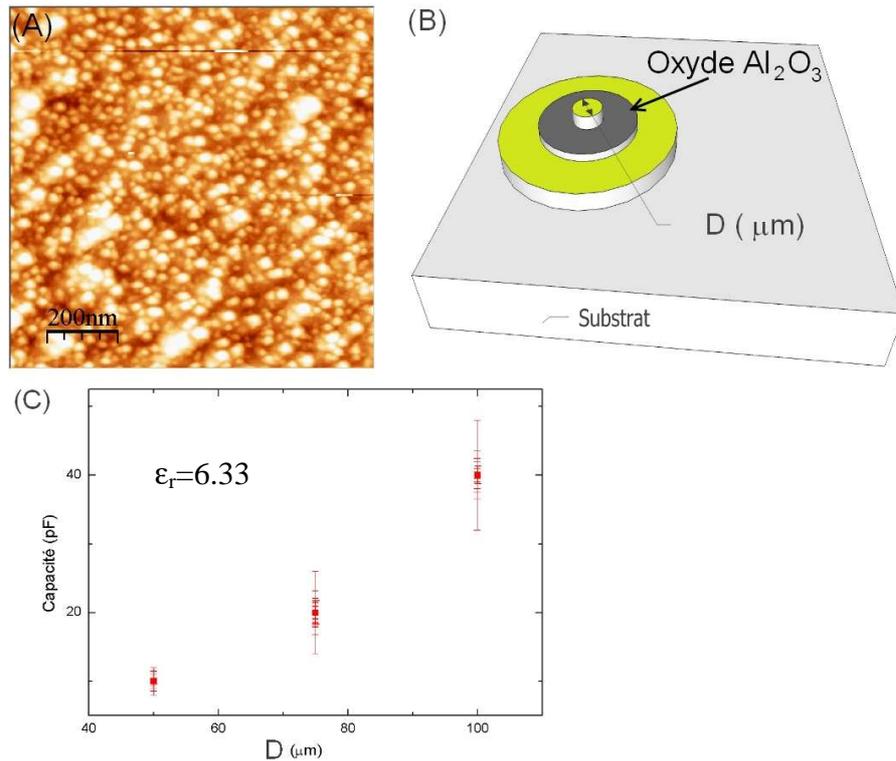


Figure II-27 Réalisation de l'oxyde de grille. (A) Dépôt de film aluminium (2nm) par e-beam évaporation sur graphène; (B) Structure du capa de type « MOM » utilisé pour la caractérisation de couche d'oxyde ; (C) Mesure de capacité type « MOM ».

Pour le transistor, nous avons opté pour deux dépôts successifs d'aluminium pour former l'oxyde de grille. L'analyse XPS montre que la couche d'oxyde est composée de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l' $\text{Al}_x\text{O}_y$ . La mesure du courant de fuite de grille en continue donne une valeur inférieure au nA.

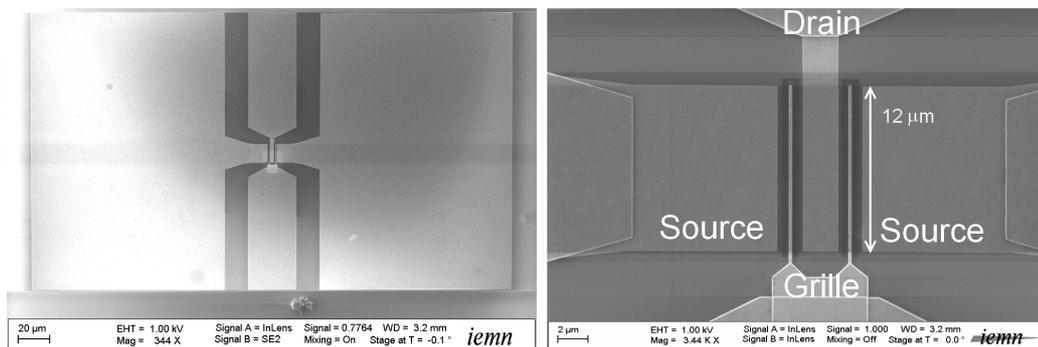


Figure II-28 Structure finale du GNRFET.

Finalement, la grille de GNRFET est réalisée par un dépôt de Ni/Au (50nm/300nm) au dessus de l'oxyde de grille par un processus de type lift off. La Figure II-28 présente la structure réalisée.

## II.2.7 Le masque

Le masque présenté sur la Figure II-29, est composé de différents composants en graphène nécessaires pour explorer les caractéristiques statiques et hyperfréquences du graphène. Une illustration et une description détaillée des différents composants est donnée dans l'annexe 1.

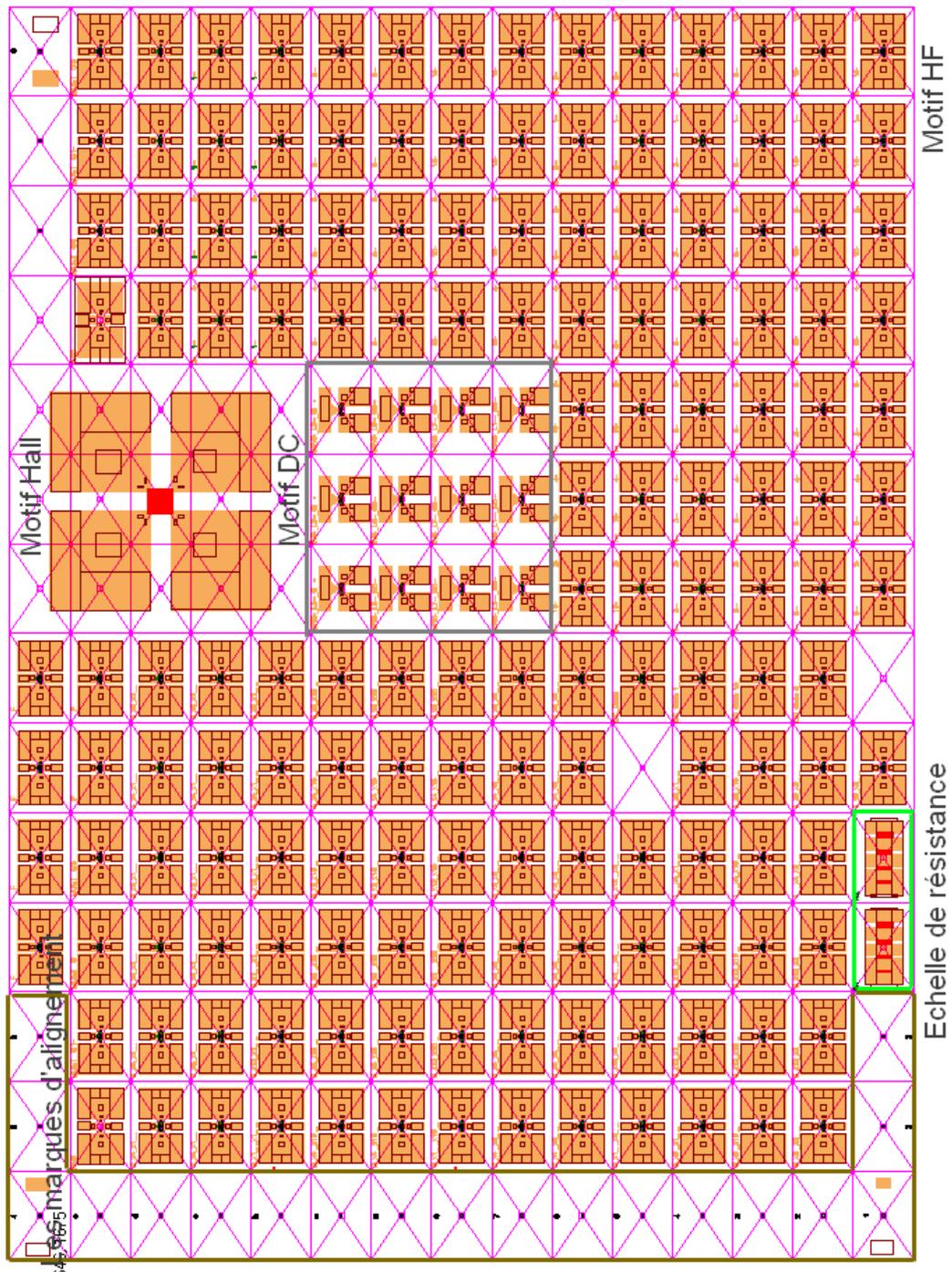


Figure II-29 Le masque utilisé (SiC9V3.gds).

## II.3 Récapitulatif du procédé de fabrication

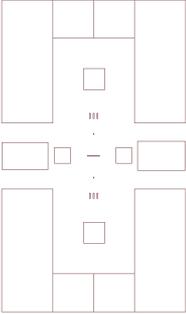
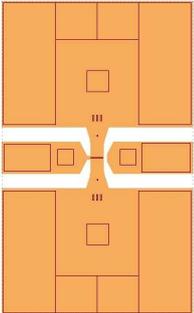
Une synthèse des étapes technologiques utilisées pour la réalisation de GNRFET est montrée dans le Tableau II-5. Il comporte 7 étapes technologiques et 6 niveaux de masque. Nous avons réalisé tous les niveaux de masques par lithographie électronique.

**Tableau II-5 les processus complets pour la réalisation de GNRFET\***

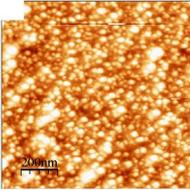
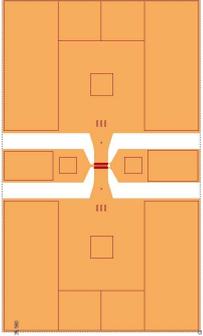
Étapes	Étapes élémentaires	Description des étapes	Résultat et observation
1. Nettoyage Élimination des contaminations potentielles dans la surface		Acétone 2min avec agitation Rinçage dans l'alcool	Pas de défaut dans la surface visible à la microscopie optique 20X
2. Marques d'alignement.  Définition des marques pour aligner les différents niveaux de masque  ■                    ■  ■                    ■	2.1 Enduction de la résine, avant le dépôt, déshydratation de la plaque à 200°C pendant 3min	- COPO 13%, V=3600, A=1000, T=12s, recuit thermique 200°C 5min  - PMMA 495K V=4000, A=1000, T=12s, recuit thermique 200°C 5min	Épaisseur COPO 560nm Épaisseur PMMA 60nm
	2.2 Exposition (lithographie électronique)	- Dose 590 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , avec correction de proximité	
	2.3 Développement	- MIBK :IPA=1 :2 Mélange de la solution 2min à 140 tours/min,  - Développé le motif à 110 tours/min	Motif de taille 8 $\mu\text{m}$ .
	2.4 Métallisation Ni/Au 50nm/300nm	e-beam évaporation	
	2.5 Lift off	- Acétone 20°C 4	Les films métalliques indésirables ne

\* Compte tenue de la propriété de substrat SiC semi isolant, avant chaque lithographie électronique, la résine est recouverte d'une couche de Ge (5nm) pour pouvoir échapper les électrons. Cette couche de Ge est ensuite éliminée dans un bain H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## Récapitulatif du procédé de fabrication

		heures	demandent pas de force extérieure pour se dégager
<p>3. Zone d'accrochage pour les contacts</p> 	3.1 Reprendre étape 1 pour nettoyer la surface et déshydratation 1 min		
	3.2 Enduction d'une couche de HSQ	- HSQ Fox-12 V=5000, A=1000, T=60s	HSQ est utilisé pour réduire la contrainte de la surface du graphène
	3.2 Densification de HSQ dans plasma O <sub>2</sub>	- Plasma O <sub>2</sub> P=120W, 50 mTorr, 40 sccm, 5min	
	3.2 Enduction de la résine. Déshydratation 200°C	- COPO EL 13 V=3600, A=1000, T=12s	Épaisseur COPO 560nm
	3.3 Lithographie électronique	- Dose 590 μC/cm <sup>2</sup> , avec correction de proximité	
	3.4 Développement	De même que l'étape 1.3	
	3.5 Gravure du graphène	- Plasma CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> P=180W, 50 mTorr, 40/40 sccm, 2min	Pour ouvrir le HSQ et le graphène
		- Plasma O <sub>2</sub> P=50W, 100 mTorr, 25 sccm, 6min	Pour assurer le graphène soit tous gravé
<p>4. Contact métallique</p> 	Même processus que la réalisation de marques d'alignement		
<p>5. Ruban de graphène</p>	5.1 Nettoyage de la surface de graphène		
	5.2 Enduction du HSQ	- HSQ Fox-12 V=5000, A=1000,	Épaisseur=55nm

## Récapitulatif du procédé de fabrication

		T=60s	
	5.3 Lithographie électronique	- Dose 2900 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , avec correction de proximité spécifique	
	5.4 Développement	- TMAH 25%, 1min Séchage critique $\text{CO}_2$	Vérification au MEB la précision de rubans
	5.5 Gravure du graphène	- Plasma $\text{O}_2$ P=50W, 100 mTorr, 25 sccm, 6min	Les mesures AFM montrent que les rubans sont transférés avec succès, le test électrique montre qu'il n'y a pas de fuite de courant entre deux motifs voisins
6. Réalisation d'oxyde de grille 	6.1 Reprendre étape 1 pour nettoyer l'échantillon		
	6.2 Même processus comme étape 2, avec niveau de masque différent		
	6.2 évaporation par e-beam 2nm d'aluminium, cette étape est répétée deux fois	- oxydation le film d'aluminium dans l'air pendant 4H	La surface est granuleuse par les sites de l'aluminium
	6.3 Lift off	- Acétone 21°C 4H	
7. Réalisation de « Top gate » 	7.1 Reprendre étapes 1.1-1.3		
	7.2 E-beam évaporation Ni/Au 50nm/300nm		
	7.3 Lift off		Vérification au MEB la précision de grille réalisée



## Chapitre III La caractérisation de GNRFET

Ce chapitre s'adresse à la caractérisation et la modélisation petit signal du GNRFET. Chaque transistor est étudié à travers ses comportements en régime statiques et en régime radio fréquences. La modélisation des caractéristiques hyperfréquences permet de remonter aux propriétés physiques, et d'optimiser la structure du transistor.

Actuellement, la centrale de caractérisation de l'IEMN dispose de nombreux analyseurs de réseau vectoriel permettant de réaliser les caractérisations statiques et fréquentielles de composants actifs et passifs. De nombreux bancs de mesure sont à disposition dont un banc de mesure sous pointe couvrant la bande de fréquence 0~67GHz (VNA E8361A).

Au début de ce chapitre, nous étudions les caractéristiques en régime statique de GNRFET. Cette étape préparatoire nous permet de vérifier le bon fonctionnement de composants fabriqués et d'en déduire le point optimal de polarisation.

La méthode utilisée pour la caractérisation radio fréquence est présentée dans ce chapitre. Cette méthode s'étend de la calibration du VNA jusqu'aux performances intrinsèques du transistor en passant par un « de-embedding ». De plus, un modèle électrique de GNRFET est proposé.

Nous avons pu fabriquer nos GNRFETs sur deux générations de couche de graphène. Les résultats de caractérisation sont exposés pour ces deux générations de GNRFETs. Ces études nous permettent ainsi d'étudier :

- L'influence du matériau ;
- L'influence des largeurs du ruban;
- L'influence de la température sur les performances en régime statique et dynamique.

### III.1 Caractérisation statique du GNRFET

La caractérisation statique de GNRFET constitue l'étape préliminaire pour tous les dispositifs. Elle révèle le bon fonctionnement du composant en régime statique et conditionne ses performances hyperfréquences. Une cartographie, étape primordiale, est réalisée pour déterminer les motifs représentatifs. Notre étude se focalise ensuite sur les composants ayant les meilleures performances statiques.

Au cours de ma thèse, j'ai pu fabriquer et caractériser entièrement des transistors sur deux échantillons de graphène décrits dans le Tableau III-1 :

La couche référencée SiC156 est la première génération de transistor ;

La couche référencée SiC218 est la deuxième génération de transistor.

La première génération de transistors est caractérisée par la réalisation de rubans larges et peu denses, sur un substrat ayant environ 10 mono couches de graphène. Dans la seconde génération, les largeurs de rubans atteignent 20nm avec une forte densité. Le nombre de couche de graphène est réduit (5 mono couches).

**Tableau III-1 Récapitulatifs des composants réalisé sur les deux générations de graphène**

Matériau	$\mu_{Hall}$ ( $cm^2/Vs$ )	Nombre de couche	$W_{ruban}$ ( $\mu m$ )	$N_{ruban}$	$L_g$ (nm)
SiC156	469	~10	50	80	150
					300
					500
			100	40	150
					300
					500
			300	20	150
					300
					500
SiC218	427	~5	20	200	150
					300
			50	120	150
					300
			100	40	150
					300

### III.1.1 Résistance de contact

La première caractérisation statique consiste à déterminer la résistance de contact du G NRFET. Ce paramètre a une influence sur le courant maximum du G NRFET (c'est-à-dire  $I_{on}$ ). En fait, un contact ohmique peut être obtenu sans difficulté en raison de l'absence de gap d'énergie [119].

Nous avons intégré des échelles de résistances sur notre masque pour étudier la résistance de contact (Figure III-1). L'écartement entre les contacts est de  $5\mu\text{m}$ ,  $10\mu\text{m}$ ,  $15\mu\text{m}$  et  $20\mu\text{m}$ , respectivement, la largeur d'échelle de résistances est de  $65\mu\text{m}$ .

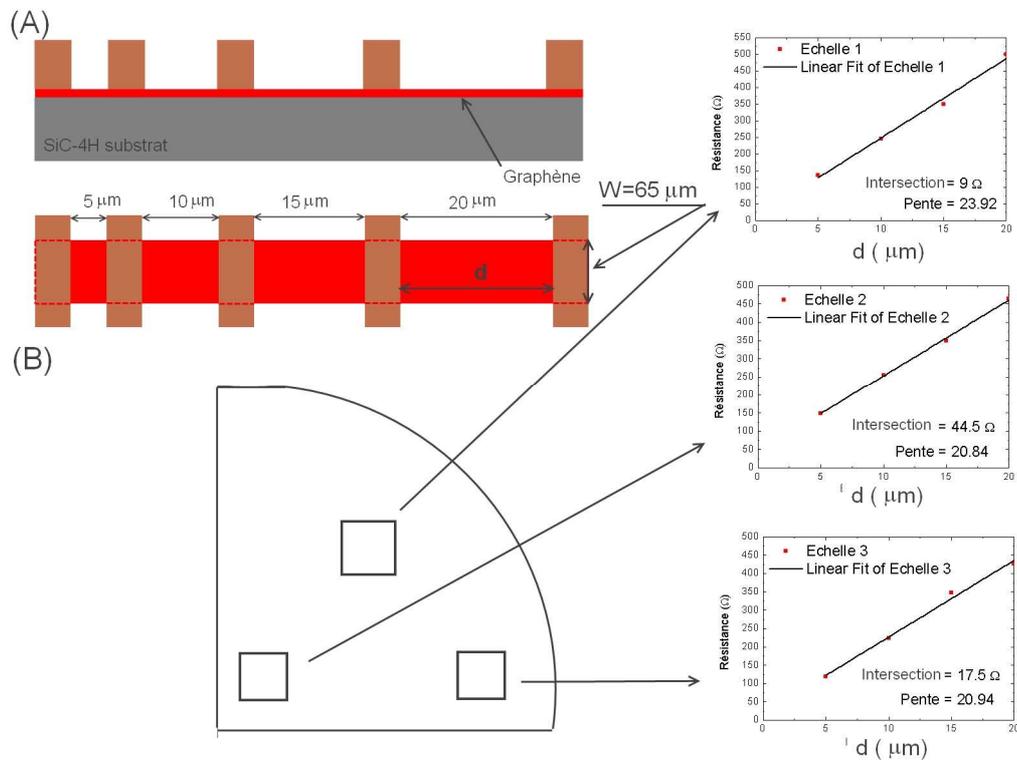


Figure III-1 Caractérisation des contacts sur le graphène de 1<sup>re</sup> génération- N°SiC156 :

(A) Illustration de structure d'une échelle de résistances ; (B) Mesure de l'échelle de résistances prises à différents endroits sur le substrat.

La mesure de l'échelle de résistances est effectuée à différents endroits du substrat afin de voir l'homogénéité de la couche de graphène. Sur les résultats, nous observons que les résistances sont bien linéaires à tous les endroits mesurés, ce qui signifie un recouvrement total de substrat par le graphène.

La mesure de l'échelle de résistances nous permet aussi de connaître les propriétés du graphène telles que la résistivité du graphène, les résistivités du

contact et la longueur de transfert  $L_T$ . Sachant que la résistance entre deux électrodes peut être décrite par l'équation [120] :

$$R_{Totale} = \frac{\rho_s}{W} d + 2 * R_c \quad \text{Eq. III - 1}$$

Dans cette équation,  $R_{Totale}$  est la résistance totale entre deux électrodes,  $\rho_s$  la résistivité surfacique du graphène,  $W$  la largeur de contact,  $d$  la distance entre deux électrodes et  $R_c$  la résistance de contact.

Partant de la courbe de mesure de résistances, nous pouvons extraire directement  $\rho_s$  (pente de la courbe),  $R_c$  (intersection avec l'axe Y) et  $L_T$  (intersection avec l'axe X). La résistivité de contact  $\rho_c$  peut obtenir à l'aide de relation [120] :

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_s}} \quad \text{Eq. III - 2}$$

**Tableau III-2 Extraction des paramètres de mesure d'échelle de résistances**

	$R_c$ ( $\Omega$ )	$\rho_s$ ( $\Omega/\mu m$ )	$L_T$ ( $\mu m$ )	$\rho_c$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )
Echelle 1	4.5	1554	0.19	$5.6^E-7$
Echelle 2	22.3	1354	1.07	$1.55^E-5$
Echelle 3	8.7	1361	0.42	$2.40^E-6$

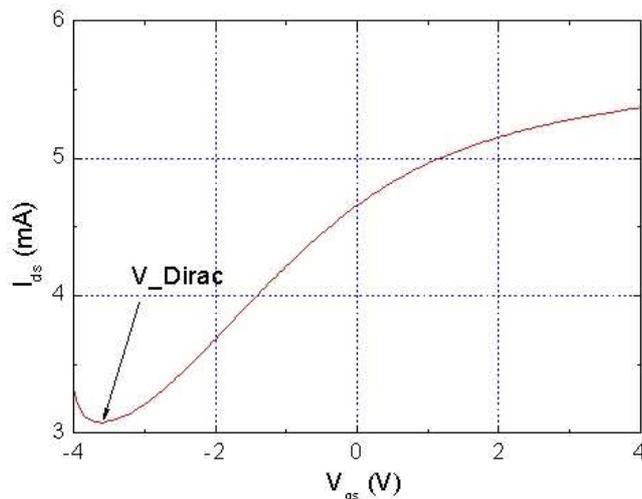
Les paramètres extraits sont récapitulés dans le Tableau III-2. La valeur de  $\rho_s$  (résistivité surfacique du graphène) reste stable pour les échelles de résistance à des endroits différents du substrat, ce qui indique que la couche de graphène est homogène. Nous pouvons également observer que la résistivité de contact  $\rho_c$  est très variée, ceci peut être lié à l'état de surface entre le métal et le graphène, sachant qu'aucun recuit de contact n'a été effectué.

### III.1.2 Caractéristique de transfert du GNRFET 1<sup>re</sup> génération

La première étape de caractérisation statique du GNRFET consiste à déterminer la réponse de transfert  $I_{ds}=f(V_{gs})$  à  $V_{ds}$  constant ( $V_{ds}=1V$ ). Cette caractéristique révèle le pouvoir de contrôle de charges dans le canal. En général, cette caractéristique présente un minimum de courant  $I_{ds}$  pour une tension  $V_{gs}$  appelée tension de Dirac ( $V_{Dirac}$ ). Ce minimum de courant traduit le fait que le

niveau de Fermi passe par le point de Dirac dans la structure de bande du graphène. Dans le cas d'un mono feuillet de graphène suspendu, cette tension est obtenue pour  $V_{Dirac}=V_{gs}=0$ .

La Figure III-2 montre cette caractéristique de transfert pour un GNRFET avec  $W_{ruban}=100nm$ ,  $N_{ruban}=40$  et  $L_g=150nm$ . Pour ce composant, la tension de Dirac se trouve à  $V_{gs}=V_{Dirac}=-3.6V$ , cette valeur nous indique la position du niveau de fermi par rapport à point de Dirac. Nous pouvons aussi en déduire que notre matériau est de type N car la tension de Dirac ( $V_{Dirac}$ ) est négative. Ceci est confirmé par les mesures d'effet Hall présentées au Chapitre II (chapitre II.1.5.3), et corrobore les résultats obtenus avec ce type de matériau issue de sublimation thermique du SiC {0001} sous UHV<sup>17</sup> [92]. L'origine de ce dopage vient du champ électrique interne qui se situe entre l'interface du substrat du SiC et le graphène [92].



**Figure III-2** Caractéristique de transfert  $I_{ds}=f(V_{gs})$  d'un GNRFET avec  $W_{ruban}=100nm$ ,  $N_{ruban}=40$  et  $L_g=150nm$ , sur le graphène de 1<sup>re</sup> génération – N°SiC156.

Au-delà de  $V_{Dirac}$ , on observe que le courant  $I_{ds}$  augmente de nouveau. Cet effet s'appelle « effet ambipolaire » [121]. Il est lié à la structure de bande du graphène [122],[123], qui traduit le fait de conduction est assurée par les trous de la bande de valence après  $V_{gs}$  en dessous le point de Dirac. Dans notre composant, le courant  $I_{ds}$  n'est pas symétrique autour de  $V_{gs}=V_{Dirac}$ , parce que le graphène que nous utilisons est dopé.

<sup>17</sup> UHV : Ultra High Vacuum, la pression de l'ordre de  $10^E-7$  pascal ou  $10^E-9$  Torr.

Par contre, sur le graphène exfolié, le courant de part et d'autre du point de Dirac est symétrique [122],[123]. Ceci est lié au caractère intrinsèque du matériau.

Sur le graphène de première génération, les principales caractéristiques des composants de différentes géométries sont récapitulées dans le Tableau III-3. Dans ce tableau, le courant dans le GNRFET est présenté de trois façons différentes,  $I_{ds}$  est le courant brut qui est mesuré directement de composant sous  $V_{ds}=1V$ .  $I_{ds}/ruban$  représente le courant  $I_{ds}$  normalisé par rapport au nombre de rubans et  $I_{ds}/W_{ruban}$  représente le courant normalisé par unité de largeur. La valeur normalisée nous permet de comparer les caractéristiques des composants avec des géométries différentes.

**Tableau III-3 Récapitulatifs des caractéristiques statiques de composants sur le graphène de 1<sup>ère</sup> génération – N° SiC 156**

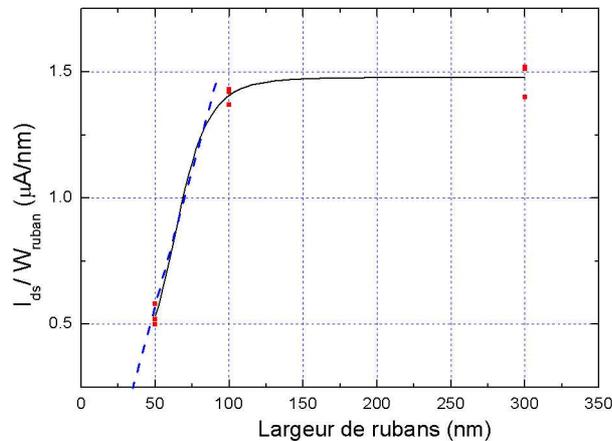
Géométrie des composants			$V_{Dirac}$ (V)	$I_{ds}$ (mA)	$I_{ds}/ruban$ ( $\mu A/ruban$ )	$I_{ds}/W_{ruban}$ ( $\mu A/nm$ )	$G_m$ ( $\mu S$ )
$W_{ruban}$ (nm)	Nombre de rubans	Lg (nm)					
300	20	150	-3.9	8.4	420	1.40	324
		300	-3.4	9.1	455	1.51	590
		500	-3.7	7.4	470	1.57	1100
100	40	150	-3.6	5.4	135	1.35	590
		300	-3.2	5.74	144	1.44	622
		500	-3.8	5.5	137	1.37	640
50	80	150	-3.6	1.98	24.8	0.50	106
		300	-3.1	2.32	29	0.58	187
		500	-3.8	2.07	25.9	0.52	210

Dans le Tableau III-3, nous observons que la position du point de Dirac ( $V_{Dirac}$ ) est autour de -3.5V pour tous les composants mesurés, la taille du GNR ne semble pas avoir un impact sur la position de point de Dirac.

Nous pouvons aussi observer que le courant par unité de largeur ( $I_{ds}/W_{ruban}$ ) entre 50nm et 100nm augmente de 148%, ce qui n'est plus le cas

lorsqu'on passe de 100nm à 300nm. Ceci traduit l'impact des effets de bord sur la conduction des rubans.

En effet, en utilisant la méthode de Yan [60], nous avons représenté sur la Figure III-3, l'évolution de la densité de courant ( $I_{ds}/W_{ruban}$ ) en fonction de la largeur des rubans. On en déduit qu'en dessous de 32nm, le courant est nul. Ceci est fort probable lié au processus de gravure des rubans. La gravure de rubans par plasma  $O_2$  ne peut pas donner un contrôle précise de bord, grâce à l'effet de sous gravure. Les défauts de mailles hexagonaux du graphène au bord de ruban est inévitablement présent.



**Figure III-3 Influence des effets de bord sur le courant : évaluation de la largeur minimale des rubans de graphène (mesure effectuée sur le graphène 1<sup>re</sup> génération – N° SiC156).**

Dans la Figure III-3, une zone de saturation où le courant ( $I_{on}$ ) ne suit pas l'augmentation de largeur de ruban est observée. Ce phénomène peut être expliqué par l'Eq. III - 1. En effet, plus le ruban est large, moins il est résistif, le courant est limité par la résistance de contact.

### III.1.3 Caractéristique de sortie du G NRFET 1<sup>re</sup> génération

Nous vérifions aussi le bon fonctionnement du transistor par une mesure de sa caractéristique  $I_{ds}=f(V_{ds})$  pour différentes valeurs de  $V_{gs}$ . La valeur minimale de  $V_{gs}$  est fixée par la tension de Dirac.

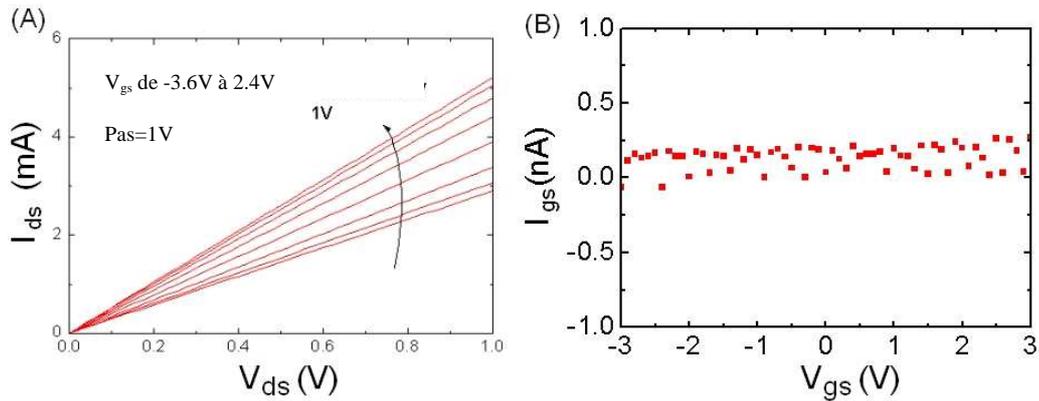


Figure III-4 : (A) Caractéristique  $I_{ds}=f(V_{ds})$  ; (B) Caractéristique  $I_{gs}=f(V_{gs})$ .

G NRFET ( $W_{ruban}=100\text{nm}$ ,  $N_{ruban}=40$  et  $L_g=150\text{nm}$ , graphène de 1<sup>re</sup> génération – N° SiC156)

La Figure III-4A présente cette caractéristique pour un transistor avec  $W_{ruban}=100\text{nm}$ ,  $N_{ruban}=40$  et  $L_g=150\text{nm}$ . La relation courant tension est linéaire et le rapport  $I_{on}/I_{off}$  est environ 1.5. Nous avons également mesuré le courant entre la grille et la source  $I_{gs}$  pour évaluer la fuite de courant entre la grille et le canal.  $I_{gs}$  est en dessous de 0.25nA, ce qui traduit la bonne isolation entre la grille et le canal du G NRFET (Figure III-4B).

La Figure III-4A montre également qu'il n'y a pas de régime de saturation sur nos composants jusqu'à  $V_{ds}$  à 3V (n'a pas présenté dans cette manuscript). Dans le travail de Chauhan et *al.* [124], la vitesse de saturation des porteurs de charge dans le graphène est proportionnelle à la racine carrée de tension de grille  $V_{gs}$ , ou plus directement, la racine carrée de la densité de charge surfacique  $n_s$ . Pour pouvoir atteindre la saturation avec nos composants,  $V_{gs}$  doit être plus grande que 4V, or au-delà de 4V, l'oxyde de grille est détruit. L'épaisseur d'oxyde (5nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que nous avons utilisé ne permet pas d'atteindre cette valeur.

### III.1.4 Transconductance statique de G NRFET 1<sup>re</sup> génération

A partir de la caractéristique de transfert du G NRFET, la transconductance,  $G_m$ , peut être calculée par l'Eq. III - 3 :

$$G_m = \left. \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \right|_{V_{ds}=\text{constant}} \quad \text{Eq. III - 3}$$

C'est un facteur qui révèle le contrôle du courant dans le graphène par la tension de grille. La valeur maximale de  $G_m$  atteint  $590\mu S$  pour  $V_{gs}=-2V$ . Le  $G_m$  est nul au point de Dirac. Et le  $G_m$  change de signe en dessous de point de Dirac.

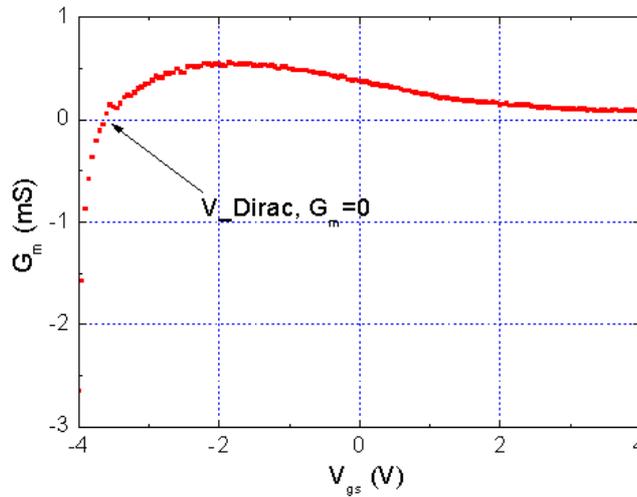


Figure III-5 Transconductance  $G_m$  calculée à partir de  $I_{ds}=f(V_{gs})$  de la Figure III-2. ( $W_{ruban}=100nm$ ,  $N_{ruban}=40$  et  $L_g=150nm$ , graphène de 1<sup>re</sup> génération – N° SiC156)

### III.1.5 Caractérisation statique du G NRFET 2<sup>ème</sup> génération

Nous avons repris les mêmes processus de fabrication pour le graphène deuxième génération (SiC218).

Pour les G NRFETs avec largeur de ruban de 20nm, le courant  $I_{ds}$  est de quelques  $\mu A$ , l'effet de champ n'a pas pu observer sur ces composants. Dans l'étude de G NRFET première génération, nous avons obtenu une largeur effective de 32nm. Malgré les optimisations des étapes technologiques mises en place, cette largeur effective n'a pas pu descendre en dessous de 27nm pour les G NRFET de deuxième génération.

Le composant ayant la meilleure performance en statique est un G NRFET avec  $W_{ruban}=50nm$ ,  $N_{ruban}=120$ , avec  $L_g=150nm$ . Sur la Figure III-6, on présente les caractéristiques de transfert et de sortie de ce composant.

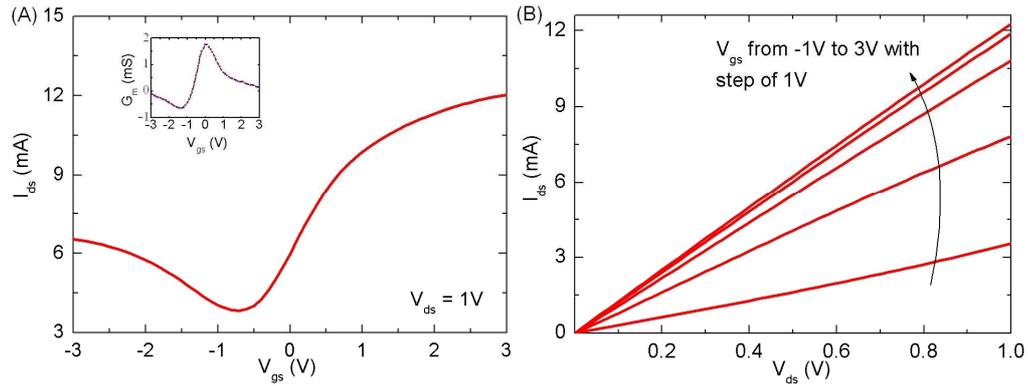


Figure III-6 : (A) Caractéristique de transfert; (B) Caractéristique de sortie.

GNRFET avec  $W_{ruban}=50\text{nm}$ ,  $N_{ruban}=120$  et  $L_g=150\text{nm}$ , graphène de 2<sup>ème</sup> génération – N° SiC218.

Cette composant présente un rapport  $I_{on}/I_{off}$  de 4, le courant maximum ( $I_{ds}$ ) s’élève à plus de 12mA, et un  $G_m$  de 1.95mS. Ses performances statiques sont nettement meilleures que les performances des composants de la première génération. Une comparaison des caractéristiques statiques entre les meilleurs composants des deux générations est montrée dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 Comparaison des principales caractéristiques statiques des meilleurs composants sur deux génération de graphène (@ $V_{ds}=1\text{V}$ )

Substrat	Géométrie			$I_{ds}$ (mA)	$I_{ds}/W_{ruban}$ ( $\mu\text{A}/\mu\text{m}$ )	$I_{on}/I_{off}$	$G_m$ ( $\mu\text{S}$ )	$G_m/N_{ruban}$ ( $\mu\text{S}/ruban$ )	$G_m/W_{ruban}$ ( $\mu\text{S}/\mu\text{m}$ )
	$W_{ruban}$ (nm)	$N_{ruban}$	$L_g$ (nm)						
SiC156	100	40	150	5.4	1350	1.5	590	14.8	148
	50	80	150	1.98	500	1.5	106	1.3	26
SiC218	50	120	150	12	2000	4	1950	16.3	326

Nous pensons que cette amélioration des performances est liée à la réduction du nombre de couches de graphène. La commande de grille devient plus efficace, ce qui résulte de l’augmentation du  $G_m$ . On remarque également que le point de Dirac se rapproche de  $V_{gs}=0\text{V}$ , ce qui traduit la réduction de la densité de charge, ainsi que l’augmentation de la mobilité [125].

## III.2 Caractérisation hyperfréquence

Ces dernières années, la réduction spectaculaire des dimensions des transistors s'est accompagnée d'une augmentation des performances de ces transistors, notamment les fréquences de transition ( $f_t$  et  $f_{max}$ ). Dans le domaine des hautes fréquences, la mesure en *paramètre S*<sup>18</sup> est bien adaptée pour le développement de ces nouvelles technologies ainsi que pour l'élaboration des modèles des dispositifs, indispensables à la conception des circuits électroniques. Nos études sur le GNRfet en haute fréquence sont focalisées sur la mesure et l'exploitation des paramètres S.

### III.2.1 Présentation du banc de mesure

La caractérisation statique et hyperfréquence (de 10MHz à 20GHz) a été réalisée sur l'analyseur de réseau E8361A d'Agilent® connecté à la station sous pointe (Figure III-7). Cette station sous pointe est équipée de sondes coplanaires Infinity® GSG de la société Cascade Microtech® utilisant un kit de calibrage. L'écartement est de 100  $\mu\text{m}$  entre les pointes de la sonde. Cet écartement a été pris en compte lors de la conception de l'accès du transistor de test. A l'aide des micro-positionneurs (Figure III-7A) sur une table semi automatique, nous pouvons alors poser les pointes sur les accès des composants à quasiment la même condition de mesure (distance entre les pointes, force d'appuie sur les accès coplanaires...), afin de minimiser la différence de mesure liée à l'effet de la pose des pointes.

---

<sup>18</sup> Paramètres S : Scattering Parameters

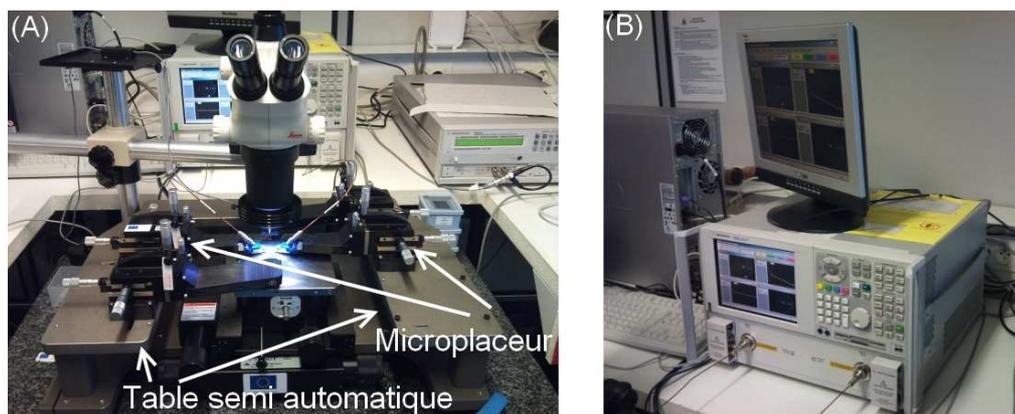


Figure III-7 Banc de mesure utilisé dans cet étude : (A) Station de mesure sous pointe ; (B) Analyseur de réseau vectoriel E8361A d'Agilent®.

### III.2.2 Méthode de calibrage

La caractérisation en hyperfréquence demande un plan de référence de mesure au plus proche du transistor afin d'avoir une bonne estimation des performances du transistor. L'idée est de compenser les différentes erreurs commises dues aux imperfections du système de mesure, comme les câbles et les sondes. La mesure de dispositifs standards sur un cal-Kit (Figure III-8) permet de connaître l'erreur liée au système de mesure jusqu'au bout des pointes.

La définition du plan de référence à la sortie des pointes est rendue possible par l'étape de calibrage « *off-wafer* »<sup>19</sup>. Compte tenu de la bande de fréquence dans laquelle nous allons caractériser le GNRfet, la méthode de calibrage *LRRM*<sup>20</sup> a été retenue, étant donné qu'elle apporte un bon compromis entre précision et reproductibilité de mesure. Le substrat d'alumine utilisé pour le calibrage, aussi appelé *ISS cal Kit*<sup>21</sup>, est fourni par le fabricant de la sonde (Figure III-8). Plusieurs éléments passifs sont disponibles dont une ligne de transmission (*L*), une résistance de  $50\Omega$  (*M*) et un dispositif de court circuit (*R*), la réflexion du circuit ouvert est mesurée avec les sondes en l'air.

<sup>19</sup> Off-wafer : ce terme désigne le fait de réaliser des mesures en dehors du substrat considéré.

<sup>20</sup> LRRM : ce terme consiste à mesurer de 4 dispositifs standards : Ligne de transmission-Réflexion (Circuit ouvert)-Réflexion (court circuit)- Charge adaptée ( $50\Omega$ ).

<sup>21</sup> ISS cal\_Kit : Impedance standard substrat, le substrat de dispositifs standards.

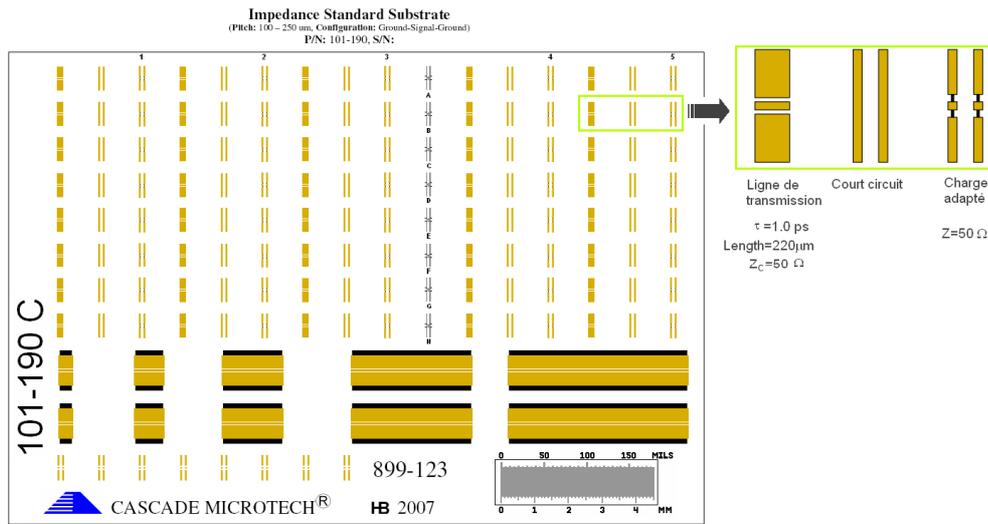


Figure III-8 Cartographie du substrat standard « ISS cal\_Kit », le zoom présente les trois types de dispositifs que nous utilisons pour le calibrage.

### III.2.3 Figures de mérites du GNERFET

L'évaluation des figures de mérite donne la potentialité d'un transistor pour diverses applications radio fréquence. La fréquence de coupure du gain en courant  $f_T$  et la fréquence maximale d'oscillation  $f_{max}$  sont deux figures de mérite couramment utilisées. A partir des paramètres S mesurés, nous pouvons calculer le gain en courant  $h_{21}$  et gain unilatéral de Mason  $U$ . A partir de ces gains, les fréquences  $f_T$  et  $f_{max}$  peuvent être extraits.

#### III.2.3.1 Gain en courant et fréquence de coupure $f_T$

Le gain en courant, noté  $h_{21}$ , en régime dynamique petit signal, diminue avec l'augmentation de la fréquence du signal. La fréquence de coupure du gain en courant  $f_T$  est déduite de la fréquence de transition pour laquelle le module du gain en courant vaut 1 ( $|h_{21}|=1$ ). Le gain en courant peut être calculé par l'Eq. III - 4 :

$$|h_{21}| = \left| \frac{2 * S_{21}}{(1 - S_{11})(1 + S_{22}) + S_{12} * S_{21}} \right| \quad \text{Eq. III - 4}$$

### III.2.3.2 Gain unilatéral de Mason et fréquence maximale d'oscillation

C'est le gain en puissance que l'on obtient en adaptant entrée et sortie, et en ajoutant une contre-réaction sans pertes qui permet d'avoir  $S_{12}'=0$ . Son expression est la suivante :

$$U = \frac{\left| \frac{S_{21}}{S_{12}} - 1 \right|^2}{2 * \left[ k * \left| \frac{S_{21}}{S_{12}} \right| - \operatorname{Re} \left( \frac{S_{21}}{S_{12}} \right) \right]} \quad \text{Eq. III - 5}$$

Avec « k » le facteur de stabilité qui s'exprime par :

$$k = \frac{1 - |S_{11}|^2 - |S_{22}|^2 + |\Delta S|^2}{2 * |S_{12}| |S_{21}|} \quad \text{Eq. III - 6}$$

A partir de celui-ci, on détermine la fréquence maximale d'oscillation  $f_{\max}$ , fréquence de transition où  $U=1$ , et au-delà de laquelle le quadripôle est passif. Lorsqu'elle n'est pas directement mesurable, sa détermination s'appuie sur une évolution théorique de  $U$  en  $-20$  dB/décade.

### III.2.4 Plan de référence ramené

Avant d'aborder la notion de plan de référence ramené, il faut préciser que pour qu'un dispositif soit mesurable sous pointes, il doit nécessairement être inséré au milieu d'un accès coplanaire (Figure III-9A). Ces accès ont un impact important sur les performances fréquentielles, venant majoritairement du fait de la désadaptation avec le système de mesure.



déterminer les performances intrinsèques. La structure « Muette » ne possède pas de rubans de graphène.

### **III.2.4.1 Méthode de « de-embedding »**

En utilisant les structures « Pad » et « Muette », on remarque que La technique utilisée pour une méthode conventionnelle consiste à faire une correction circuit ouvert (« *de-embedding open* »). Cette méthode, introduite par VanWijnen et al. en 1987 [126], est encore la plus couramment utilisée. Cette méthode consiste à éliminer la contribution des parasites des performances du transistor mesuré. Ceci est équivalent à ramener le plan de mesure des pointe au plan extrinsèque (ou intrinsèque).

#### ***III.2.4.1.1 Schéma équivalent***

La Figure III-10A montre un schéma équivalent conventionnel d'un transistor à effet de champ [127-129] ainsi que la position des différents plans de référence. Ce schéma illustre le fait que la partie intrinsèque du composant (zone encadrée par lignes rouges en pointillés) est entourée par les éléments parasites. Le « de-embedding » consiste à éliminer la contribution de ces parasites afin de ramener le plan vers l'endroit où nous avons les performances plus pertinentes qui révèlent les potentialités du composant. Dans le plan de référence, ce schéma équivalent peut être aussi présenté sous la forme d'un schéma bloc comme illustré sur la Figure III-10B, et est caractérisé par la matrice admittance [ $Y_{total}$ ].

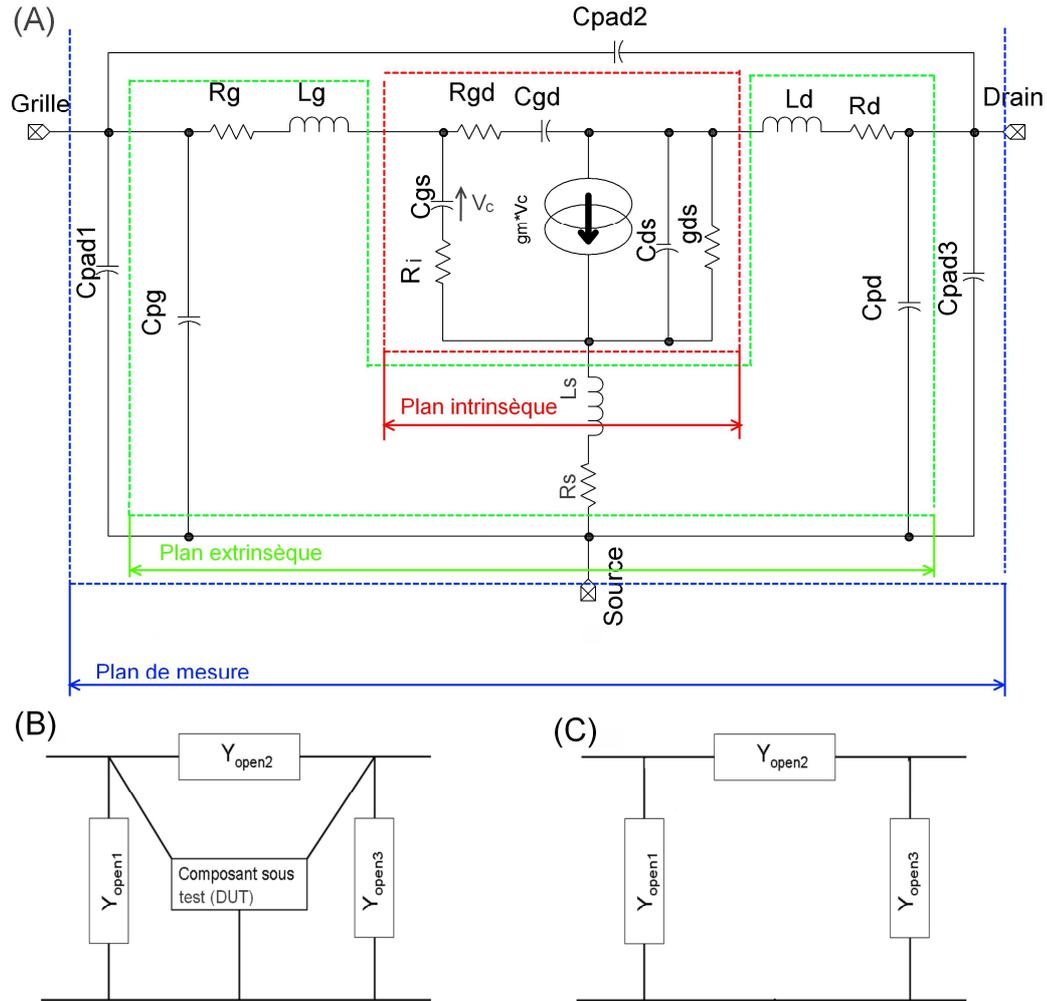


Figure III-10 (A) Schéma équivalent conventionnel du transistor à effet de champ; (B) Schéma bloc du transistor dans le plan de référence; (C) Schéma bloc du « Pad ».

Nous distinguons sur le schéma équivalent deux catégories d'éléments parasites :

- Catégorie 1.**  $C_{pad1}$ ,  $C_{pad2}$ ,  $C_{pad3}$  sont liées aux accès coplanaires ;
- Catégorie 2.**  $C_{pgd}$ ,  $C_{pgs}$ ,  $C_{pds}$  les capacités de couplage des contacts, et  $R_g$ ,  $L_g$ ,  $R_s$ ,  $L_s$ ,  $R_d$ ,  $L_d$  sont liées à la connexion de zone active.

### III.2.4.1.2 Plan extrinsèque

Pour pouvoir ramener le plan de mesure au plan extrinsèque sur la Figure III-10A, les parasites de catégorie 1 doivent être « de-embeddé ».

Ce schéma équivalent peut être présenté sous schéma de block comme illustré dans Figure III-10B. La partie extrinsèque du GNRFET, représenté par le

bloc DUT<sup>22</sup> (Figure III-10B). A l'aide de mesure de paramètre S de la structure de test « Pad » réalisée, nous pouvons accéder aux différents éléments lié aux accès coplanaires.

On remarque que le composant extrinsèque est monté en parallèle avec la structure coplanaire d'accès. On peut donc calculer la matrice admittance du composant extrinsèque ( $[Y_{extr}]$ ) par l'opération suivante :

$$[Y_{extr}] = [Y_{total}] - [Y_{open}] \quad \text{Eq. III - 7}$$

Par cette opération, le plan de référence est ramené depuis le plan de mesure au plan extrinsèque. Le  $[Y_{extr}]$  est ensuite transformé en paramètres S pour calculer les performances extrinsèques du GNRfet. Les performances extrinsèques sont utilisées dans la conception de circuit.

$[Y_{open}]$  est obtenue par la mesure des paramètres S de la structure « Pad », ces paramètres S mesurés sont ensuite transformés en paramètres d'admittance :

$$[Y_{open}] = \begin{bmatrix} Y_{open1} + Y_{open2} & -Y_{open2} \\ -Y_{open2} & Y_{open2} + Y_{open3} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. III - 8}$$

### III.2.4.1.3 Plan intrinsèque

Pour pouvoir ramener le plan de mesure au plan intrinsèque sur la Figure III-10A, tous les éléments parasites doivent être « de-embeddé ». Sur ce schéma nous avons non seulement les éléments en parallèle avec la partie intrinsèque du transistor, mais aussi les éléments en série tels que  $R_g, L_g, R_s, L_s, R_d, L_d$  dues aux connexions entre les contacts métalliques et la zone active du transistor. Conventionnellement, ces éléments en série sont « de-embeddé » à l'aide de structures de test particulières qui n'ont pas été prises en compte lors de réalisation du masque. De ce fait, ces éléments seront englobés dans le schéma intrinsèque.

A partir de ce nouveau schéma global (Figure III-11), nous pouvons calculer les performances intrinsèques en procédant de la même manière qu'avec les performances extrinsèques. On utilisera comme élément de « de-embedding » la structure « Muette » montrée en Figure III-9C. Cette structure a exactement la

<sup>22</sup> DUT : Device under test.

même géométrie qu'un GNR-FET, sauf qu'il n'y a pas de ruban de graphène entre la source et le drain. On a donc :

$$[Y_{intr}] = [Y_{total}] - [Y_{muet}] \quad \text{Eq. III - 9}$$

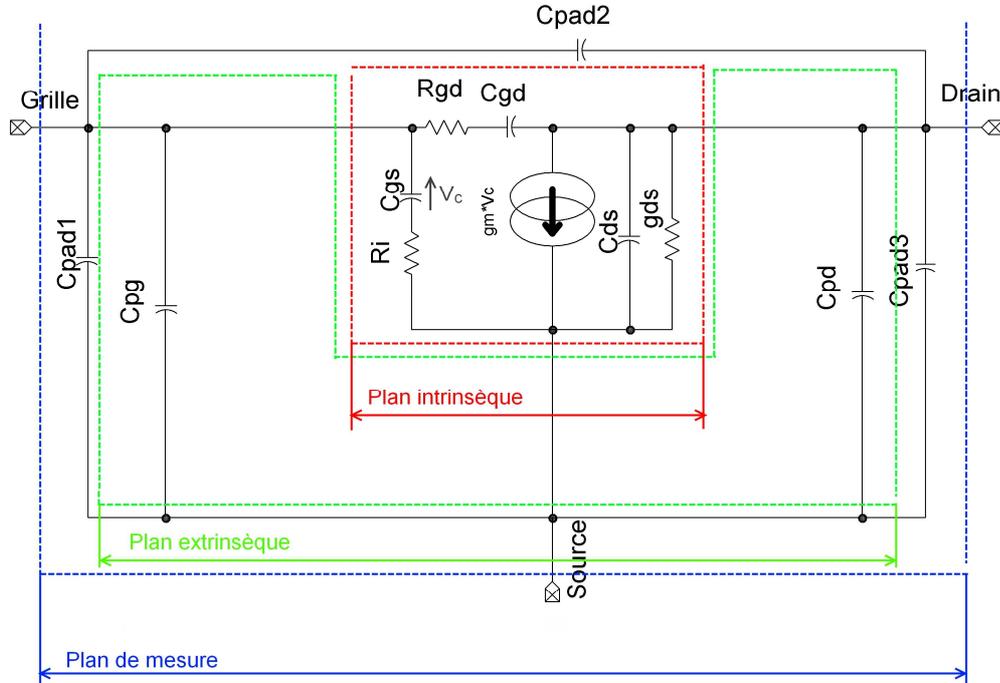


Figure III-11 Nouveau schéma équivalent global du GNR-FET.

### III.2.4.2 Choix de point de fonctionnement du GNR-FET

La polarisation  $V_{ds}$  est fixée à 1V comme pour la caractérisation statique. Le point de fonctionnement du GNR-FET est trouvé par balayage du potentiel de grille  $V_{gs}$  à une fréquence fixe, puis à chaque point de  $V_{gs}$  nous mesurons les paramètres S du GNR-FET.  $V_{gs}$  est varié entre le potentiel de Dirac et la tension maximale déduite de caractéristique  $I_{ds}=f(V_{gs})$ , avec un pas de 50mV. Cette étude est menée afin de trouver le point de polarisation optimal, pour laquelle le GNR-FET a un maximum de transconductance en régime dynamique ( $g_m$ ).

La Figure III-12 présente un exemple de cette étude, c'est un GNR-FET première génération avec  $W_{ruban}=100nm$ ,  $L_g=150nm$  et nombre de rubans=40. Pour ce GNR-FET  $V_{gs\_opti}=-1V$  et  $g_m= 406\mu S$ .

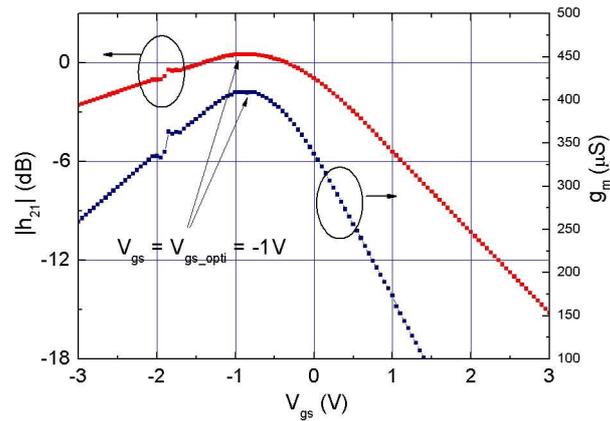


Figure III-12 Mesure du  $|h_{21}|$  et de la transconductance dynamique ( $g_m$ ) à une fréquence fixe ( $f=3.01\text{GHz}$ ).

G NRFET avec  $W_{\text{ruban}}=100\text{nm}$ ,  $N_{\text{ruban}}=40$  et  $L_g=150\text{nm}$ , graphène 1<sup>re</sup> génération – N° SiC156.

### III.2.5 Performances de G NRFET

La mesure des paramètres S des deux générations de G NRFET est ensuite effectuée sur le banc après la calibration. Le logiciel qui pilote le VNA E8361A est ICCAP® d'Agilent, il permet l'acquisition des données mesurées ainsi que leur traitement sous différents formats.

#### III.2.5.1 Performances mesurées du G NRFET 1<sup>re</sup> génération

La polarisation du G NRFET est alors fixée à  $V_{ds}=1\text{V}$  et  $V_{gs}=-1\text{V}$ . Le gain en courant  $h_{21}$  et le gain unilatéral de Mason  $U$  dans le plan de référence de mesure sont ensuite calculés par l'Eq. III - 4 et l'Eq. III - 5. La Figure III-13 montre le résultat obtenu. Les fréquences de coupure  $f_T=2.5\text{GHz}$  et  $f_{max}=6.8\text{GHz}$  ont été extrapolées par une pente de  $-20\text{dB/Dec}$  [130].

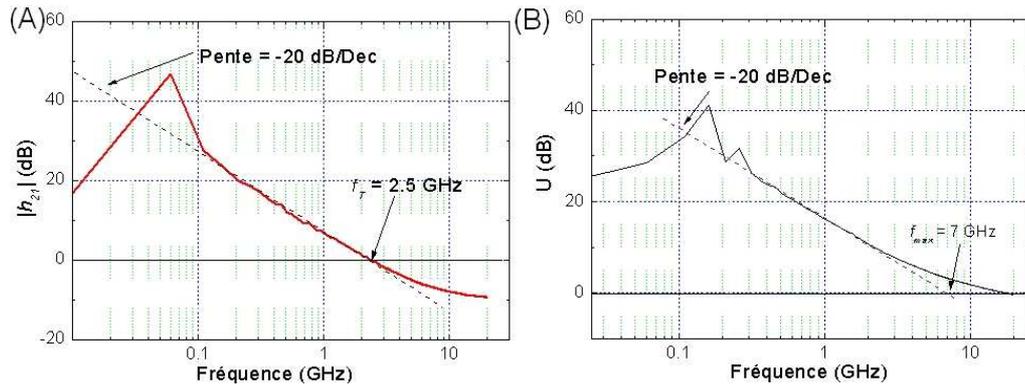


Figure III-13 Performances mesurées dans le plan des sondes -  $V_{ds}=1V$  et  $V_{gs}=-1V$ .

(A) Gain en courant ( $|h_{21}|$ ) au plan de référence ; (B) Gain unilatéral de Mason (U).

G NRFET avec  $W_{ruban}=100nm$ ,  $N_{ruban}=40$  et  $L_g=150nm$ , graphène 1<sup>re</sup> génération - N° SiC156

### III.2.5.2 Performances extrinsèques du G NRFET 1<sup>re</sup> génération

Les performances extrinsèques sont représentées dans la Figure III-14. Grâce au même principe d'extrapolation utilisé précédemment, la fréquence de coupure du gain en courant et la fréquence maximale d'oscillation sont respectivement  $f_T=4.2GHz$  et  $f_{max}=6.5GHz$ .

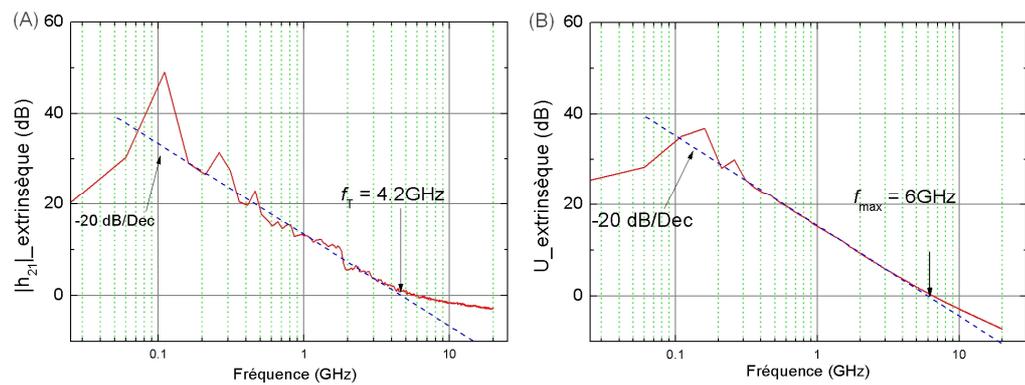


Figure III-14 Performances extrinsèque du G NRFET -  $V_{ds}=1V$  et  $V_{gs}=-1V$ .

(A) Gain en courant  $|h_{21}|$  ;

(B) Gain unilatéral de Mason.

G NRFET avec  $W_{ruban}=100nm$ ,  $N_{ruban}=40$  et  $L_g=150nm$ , graphène 1<sup>re</sup> génération - N° SiC156

Cette augmentation de la fréquence de coupure du gain en courant  $f_T$  traduit l'impact des accès sur cette figure de mérite. Cette augmentation de

fréquence de coupure peut être expliquée par l'expression analytique de la fréquence de coupure présentée dans l'Eq. III - 10 [131].

$$f_T = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{g_m}{C_{gs} + C_{pgs} + C_{pds} + C_{pad1} + C_{pad3}} \quad \text{Eq. III - 10}$$

avec  $C_{pad1}$ ,  $C_{pad3}$  les capacités parasites dues aux accès,  $C_{pgs}$ ,  $C_{pds}$  les capacités de couplage entre les contacts,  $C_{gs}$  la capacité intrinsèque d'entrée. En éliminant l'impact des accès, cette équation devient :

$$f_T = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{g_m}{C_{gs} + C_{pg} + C_{pd}} \quad \text{Eq. III - 11}$$

Ce qui explique l'amélioration de fréquence de coupure  $f_T$  au plan de référence extrinsèque.

La fréquence maximum d'oscillation  $f_{max}$  est peu affectée par le processus de « de-embedding ». Ce qui peut être expliqué par l'Eq. III - 12,

$$f_{max} = \frac{f_T}{2\sqrt{R_{gs}(g_{ds} + 2\pi f_t C_{pad2})}} \quad \text{Eq. III - 12}$$

avec  $R_i$  la partie réelle d'impédance intrinsèque d'entrée du GNRFET,  $g_{ds}$  la conductance de sortie et  $C_{pad2}$  la capacité de couplage entre les accès coplanaire. La faible valeur de  $C_{pad2}$  ( $\sim 2.9\text{fF}$ ) résulte que  $f_{max}$  n'est pas sensible aux parasites dus aux accès.

### III.2.5.3 Performances intrinsèques du GNRFET 1<sup>re</sup> génération

Nous nous intéressons également sur les performances intrinsèques de GNRFET réalisé, en vue d'évaluer la potentialité de graphène en tant que matériau.

Sur les explications précédentes, nous pouvons ramener le plan de référence à la partie intrinsèque du GNRFET par « de-embedding » en passant par la structure « Muette ». Par rapport au « de-embedding Pad », ici nous avons pris en compte la contribution des capacités non seulement au niveau des accès, mais aussi celles entourant les dispositifs. Les figures de mérites obtenues par ce

processus sont présentées dans la Figure III-15. Nous obtenons un  $f_{T\_intr}$  de 9.3GHz. Le  $f_{max}$  reste à 7GHz, pour les raisons déjà évoquées dans III.2.5.2.

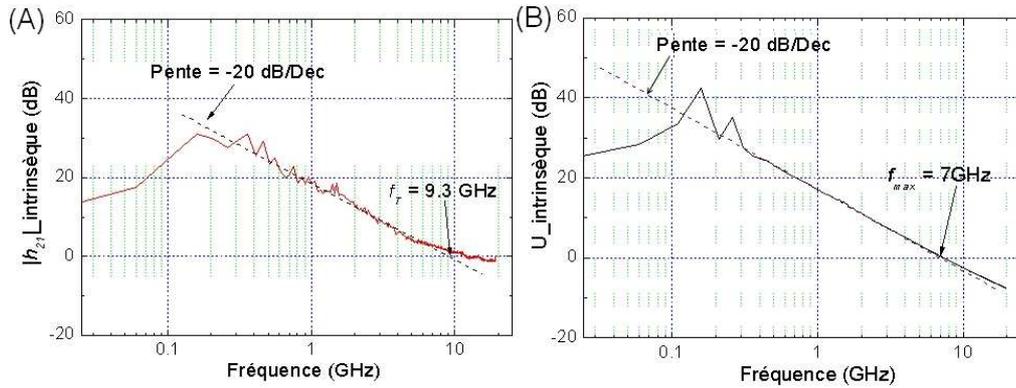


Figure III-15 Performances intrinsèques -  $V_{ds}=1V$  et  $V_{gs}=-1V$ .

(A) Gain en courant  $|h_{21}|$  ;

(B) Gain unilatéral U.

G NRFET avec  $W_{ruban}=100nm$ ,  $N_{ruban}=40$  et  $L_g=150nm$ , graphène 1<sup>re</sup> génération - N° SiC156.

### III.2.5.4 Performances du G NRFET 2<sup>ème</sup> génération

Dans les même conditions de mesure que précédemment, pour une tension de grille optimale  $V_{gs}= 0.1V$ , nous mesurons les G NRFETs de 2<sup>ème</sup> génération en hyperfréquence. Les figures de mérite du G NRFET intrinsèques et extrinsèques sont présentées dans la figure ci-dessous.

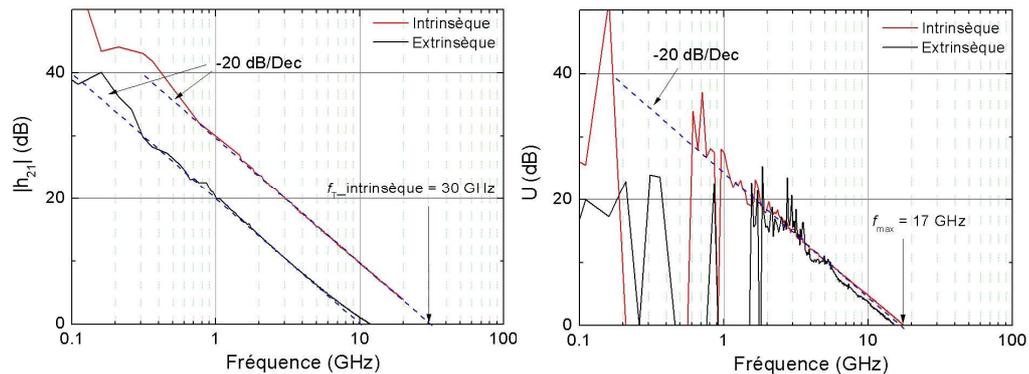


Figure III-16 Performances extrinsèques et intrinsèques -  $V_{ds}=1V$  et  $V_{gs}=0.1V$ .

(A) Gain en courant  $|h_{21}|$  ;

(B) Gain unilatéral de Mason U.

G NRFET avec  $W_{ruban}=50nm$ ,  $N_{ruban}=120$  et  $L_g=150nm$ , graphène 2<sup>ème</sup> génération - N° SiC218.

La fréquence de coupure intrinsèque  $f_T$  de ce G NRFET est de 30GHz et la fréquence maximum d'oscillation est de 17GHz à température ambiante. Ces

résultats ne sont pas une surprise car le  $G_m$  statique par unité de largeur du composant de deuxième génération est deux fois plus grand qu'en première génération, ce qui entraîne une augmentation de performances fréquentielles.

### III.2.5.5 Evolution des performances en fonction de $V_{ds}$

Dans les études précédentes, nous avons pu voir l'impact du  $G_m$  en performances fréquentielles du GNRFET, étant donné que la relation entre le courant de canal  $I_{ds}$  et la tension  $V_{ds}$  de GNRFET est linéaire, nous obtenons une augmentation du  $G_m$  statique en augmentant  $I_{ds}$  grâce à l'Eq. III - 3, c.-à-d. l'augmentation de  $V_{ds}$  entrainera l'augmentation de  $G_m$ . Ce qui nous donne une idée sur les performances du GNRFET lorsque  $V_{ds}$  varie [132].

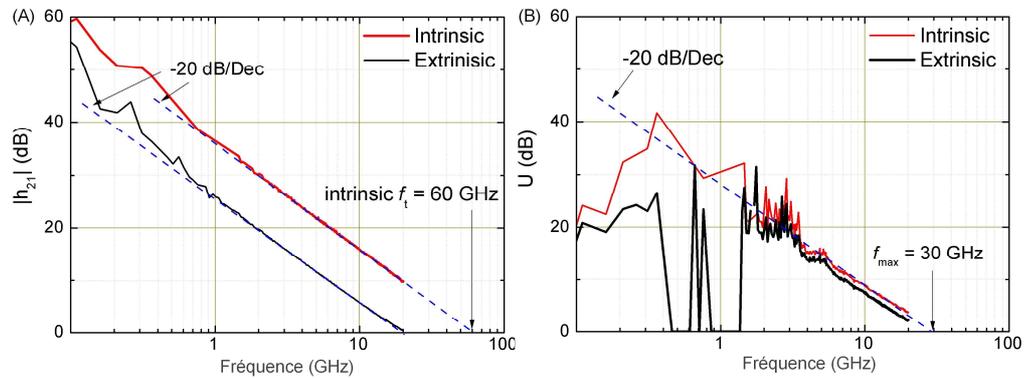


Figure III-17 Performances extrinsèques et intrinsèques  $-V_{ds}=3V$  et  $V_{gs}=0.1V$ .

(A) Gain en courant  $|h_{21}|$ ;

(B) Gain unilatéral de Mason  $U$ .

GNRFET avec  $W_{ruban}=50nm$ ,  $N_{ruban}=120$  et  $L_g=150nm$ , graphène 2<sup>ème</sup> génération - N° SiC218.

Nous avons poussé  $V_{ds}$  jusqu'à 3V pour voir l'évolution des performances du GNRFET. A  $V_{ds}=3V$ , nous avons obtenu un  $G_m$  statique de 5.4mS, soit une augmentation quasiment proportionnelle que celle de  $V_{ds}$ . C'est une valeur qui n'a jamais été rapportée dans la littérature [133]. Malheureusement, en régime dynamique, on passe à  $g_{m_i}=4.05mS$  à  $V_{ds}=3V$ . Les différents gains sous  $V_{ds}=3V$  sont présentés dans la Figure III-17. Néanmoins, on obtient une amélioration des performances extrinsèques et intrinsèque du transistor. On a mesuré  $f_{T\_extr}=20GHz$ ,  $f_{T\_intr}=60GHz$ , et une fréquence maximum d'oscillation  $f_{max}=30GHz$ , ce qui présente la forte potentialité du GNRFET dans les applications hyperfréquences.

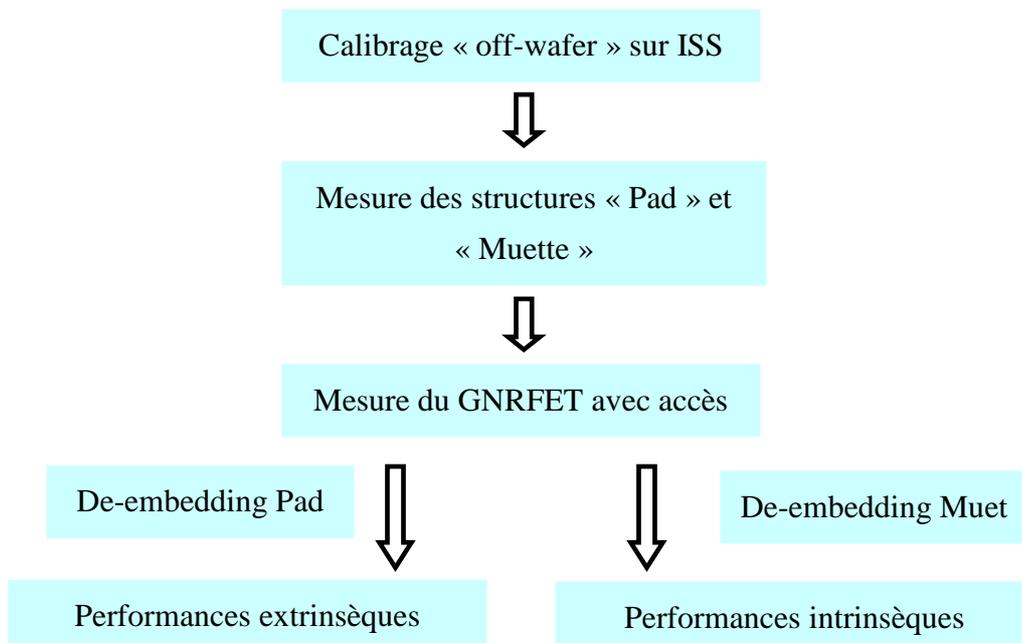
Une comparaison de GNRFET de 2<sup>ème</sup> génération sous différentes polarisation  $V_{ds}$  sont listées dans le Tableau III-5.

**Tableau III-5 Comparaisons des performances du GNRFET 2<sup>ème</sup> génération sous  $V_{ds}=1V$  et  $V_{ds}=3V$ .**

$V_{ds}$	Statique		Extrinsèque		Intrinsèque		
	$I_{ds}/W_{ruban}$ ( $\mu A/\mu m$ )	$G_m/W_{ruban}$ ( $\mu S/\mu m$ )	$f_T$ (GHz)	$f_{max}$ (GHz)	$g_m$ ( $\mu S$ )	$f_T$ (GHz)	$f_{max}$ (GHz)
1V	2000	326	10.5	16	1440	30	17
3V	6000	900	20	26	4050	60	30

### III.2.6 Processus complet d'une mesure radio fréquence

L'organigramme ci-dessous résume toutes les étapes nécessaires pour déterminer correctement les performances du GNRFET. Cette technique utilisée à l'IEMN a été complété par des vérifications supplémentaires pour s'assurer du bon fonctionnement de l'analyseur de réseau et de la qualité de poser des sondes.



### III.3 Caractérisation cryogénique du GNRFET 1<sup>re</sup> génération

Dans le paragraphe III.2.4.2, sur le graphène de 1<sup>re</sup> génération, lorsqu'on cherche le point de polarisation optimal, nous avons obtenue la valeur maximale de transconductance dynamique de  $410\mu\text{S}$  ( $g_{m\_dynamique} = |Y_{\text{intr}}[1,2]-Y_{\text{intr}}[2,1]|$ ), ce qui a attiré notre attention. Nous avons regardé cette valeur en fonction de fréquence (Figure III-18), la variation en dessous de 3% prouve sa fiabilité.

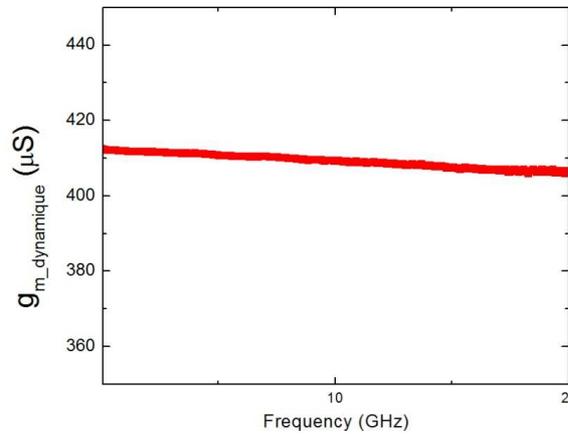


Figure III-18 Evolution de  $g_{m\_dynamique}$  en fonction de fréquence –  $V_{ds}=1\text{V}$  et  $V_{gs}=-1\text{V}$ .

GNRFET avec  $W_{\text{ruban}}=100\text{nm}$ ,  $N_{\text{ruban}}=40$  et  $L_g=150\text{nm}$ , graphène 1<sup>re</sup> génération – N°SiC156.

La valeur de  $g_m$  en dynamique présente une diminution de 30% par rapport à sa valeur en régime DC ( $G_m=590\mu\text{S}$ ) pour ce même point de fonctionnement. Par l'expression analytique de fréquence de coupure  $f_T$  ( $f_T = \frac{g_m}{2\pi C_{gs}}$ ), il est évident que  $g_m$  est un élément clé dans la performance fréquentielle d'un transistor à effet de champ. Cette diminution en  $g_m$  résultera la chute en  $f_T$ . Il est important de trouver la raison de cette chute de  $g_m$ .

Sachant que l'oxyde de grille de GNRFET est obtenu par une méthode de multi dépôt de film d'aluminium par évaporation (Chapitre II). Ce contact oxyde/graphène semble créer des pièges d'interface qui dégrade les propriétés de transport dans le canal du transistor. Pour vérifier cette hypothèse, une campagne de mesure cryogénique jusqu'à 77K a été menée sur le GNRFET.

### III.3.1 Présentation du banc

La station cryogénique sous pointes de type JANIS® permet d'effectuer des mesures radio fréquences jusqu'à 67GHz pour des températures allant de 400K à 4K. C'est une station à flux cryogénique continu utilisant des bras micro-manipulés sous pointes.

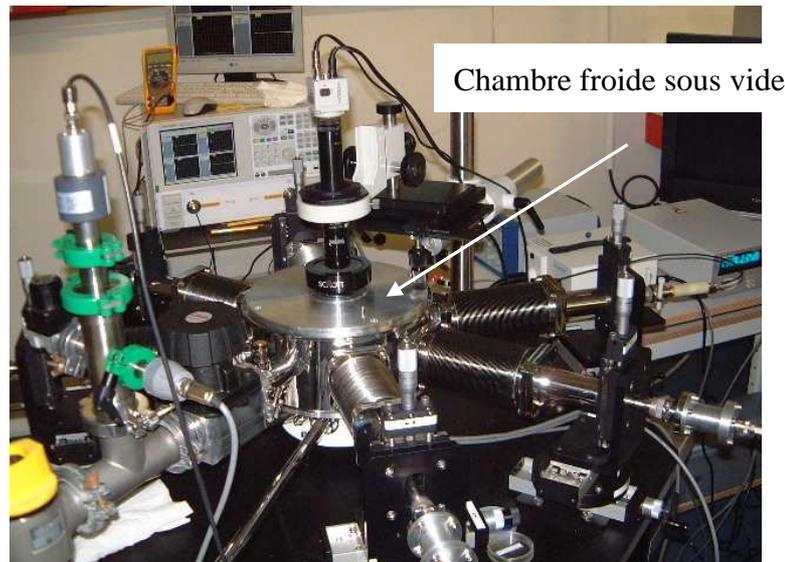


Figure III-19 Banc de mesure cryogénique sous pointes.

La Figure III-19 est une photo de la station utilisée à l'IEMN. Le système complet inclut aussi une pompe permettant de mettre sous vide la chambre d'échantillons et ainsi réaliser l'isolation nécessaire. Un analyseur de réseau vient compléter le système afin de réaliser la mesure de paramètre S.

### III.3.2 Caractérisation statique cryogénique

Comme la même procédure utilisée pour la caractérisation du GNRFET à l'ambient, nous effectuons d'abord la mesure statique pour vérifier le bon fonctionnement du transistor. La Figure III-20 présente cette mesure à 77K et à 300K sur le même banc.

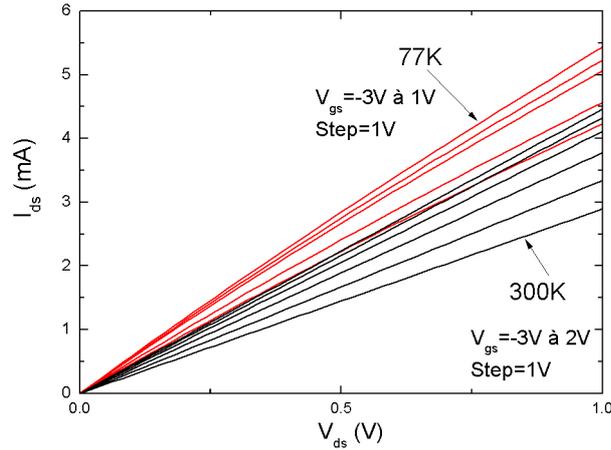


Figure III-20 Caractéristique de sortie du GNFET à 300K et 77K (Mesures effectuées dans la chambre sous vide).

GNFET avec  $W_{\text{ruban}}=100\text{nm}$ ,  $N_{\text{ruban}}=40$  et  $L_g=150\text{nm}$ , graphène 1<sup>re</sup> génération – N°SiC156.

On constate rapidement une amélioration du courant  $I_{ds}$ . Nous avons calculé le  $G_m$  statique en utilisant l'Eq. III - 3, un  $G_m=634\mu\text{S}$  a été trouvé, soit une variation de 7.4% par rapport à celui qu'on a trouvé à température ambiante.

### III.3.3 Caractérisation hyperfréquence cryogénique

Les extrapolations des gains en courant intrinsèque  $|h_{21}|$  et de Mason U sont présentées sur la Figure III-21. Chaque mesure est comparée aux valeurs que l'on a trouvées à température ambiante. Sur ce même composant, nous obtenons une fréquence de coupure du gain en courant intrinsèque  $f_{T\_intr}$  de 14GHz à 77K, contre 9.3GHz à température ambiante. La fréquence maximum d'oscillation passe de  $f_{max}=7\text{GHz}$  (à 300K) à  $f_{max}=14\text{GHz}$  (à 77K).

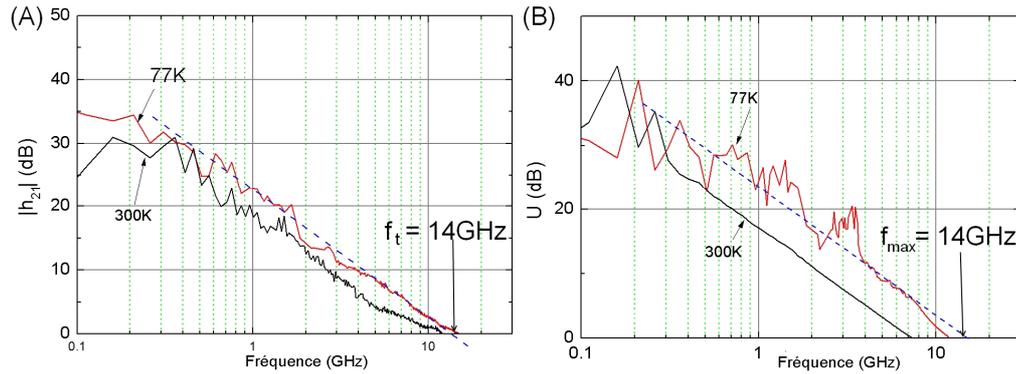


Figure III-21 (A) Gain en courant intrinsèque  $h_{21}$  et (B) gain unilatéral de Mason  $U$  pour deux températures différentes.

GNRFET avec  $W_{\text{ruban}}=100\text{nm}$ ,  $N_{\text{ruban}}=40$  et  $L_g=150\text{nm}$ , graphène 1<sup>re</sup> génération – N°SiC156.

Un récapitulatif des caractéristiques du GNRFET 1<sup>re</sup> génération pour deux températures différentes est présenté dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 Comparaison des principales caractéristiques du GNRFET 1<sup>re</sup> génération à 300K et à 77K.

Matériau		Géométrie			Statique		Extrinsèque		Intrinsèque		
T (K)	$\mu_{\text{Hall}}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$W_{\text{ruban}}$ (nm)	$N_{\text{ruban}}$	$L_g$ (nm)	$G_m$ (μS)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$f_T$ (GHz)	$f_{\text{max}}$ (GHz)	$g_m$ (μS)	$f_T$ (GHz)	$f_{\text{max}}$ (GHz)
300	625	100	40	150	590	1.5	4.2	6	410	9.3	7
77	-				634	1.5	7	11	640	14	14

Nous avons vérifié la valeur de transconductance en statique et en dynamique à 77K. Cette fois ci, on a  $g_m=640\mu\text{S}$  en dynamique, et  $G_m=634\mu\text{S}$  en statique. Ce qui traduit la faible influence des pièges à basse température. L'effet de piège est d'autant plus important que l'échantillon n'est pas refroidi [134-136].

Ces résultats mettent en évidence la présence des pièges à l'interface oxyde/graphène.

### III.4 Modélisation en régime petit signal

Nous avons élaboré un schéma équivalent petit signal simplifié qui s'appuie sur le comportement physique du GNRFET (III.2.4.1.3). La particularité

de déterminer un modèle en HF repose sur le fait de prédire le plus précisément possible le comportement en régime dynamique petit signal intrinsèque, mais aussi l'influence des éléments d'accès.

### III.4.1 Détermination des éléments liés aux accès

Les éléments parasites liés aux accès, noté  $C_{pad1}$ ,  $C_{pad2}$  et  $C_{pad3}$  dans la Figure III-11, sont les premiers éléments extraits et leur valeur dépend de la qualité de « de-embedding ». Ces éléments sont obtenus par la mesure de structure « Pad ».

Ces éléments sont déterminés à partir de la matrice admittance de la structure « Pad » notée  $[Y_{open}]$ . A partir de l'équation Eq. III - 13, Eq. III - 14 et Eq. III - 15, nous pouvons calculer individuellement ces trois dipôles  $Y_{open1}$ ,  $Y_{open2}$  et  $Y_{open3}$  par les relations suivantes :

$$Y_{open1} = Y_{open}[1,1] + Y_{open}[1,2] \quad \text{Eq. III - 13}$$

$$Y_{open2} = -Y_{open}[1,2] \quad \text{Eq. III - 14}$$

$$Y_{open3} = Y_{open}[2,2] + Y_{open}[2,1] \quad \text{Eq. III - 15}$$

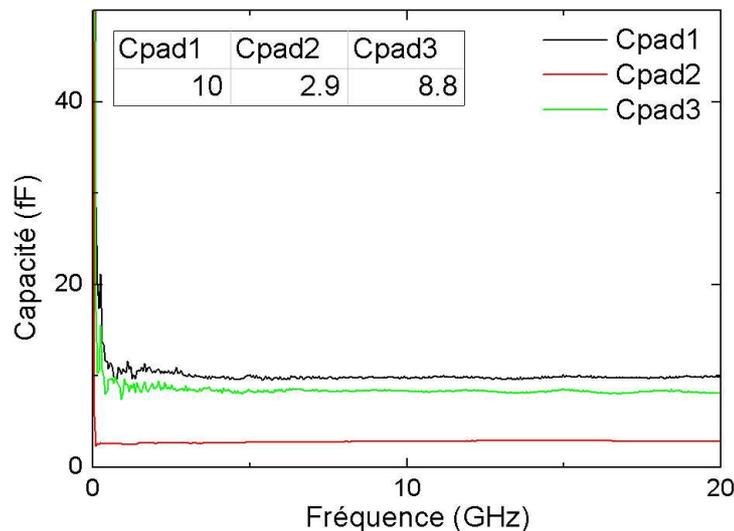


Figure III-22 Exemple d'un extraction des éléments parasites liés aux accès coplanaire (GNRFET avec  $W_{ruban}=100$ ,  $N_{ruban}=40$  et  $L_g=150\text{nm}$  sur le graphène N° SiC156).

La Figure III-22 présente un exemple de résultat du transistor de 1<sup>re</sup> génération. Les paramètres extraits sont indépendance de fréquence, ce qui prouve la validité de notre extraction. Nous avons vérifié les parties réelles de  $Y_{open1}$ ,  $Y_{open2}$  et  $Y_{open3}$ , elles sont à un ordre de grandeur plus petit que leurs parties imaginaire, ce qui prouve la nature de  $Y_{open1}$ ,  $Y_{open2}$  et  $Y_{open3}$  est dominée par l'effet capacitif.

### III.4.2 Détermination des éléments extrinsèques

Cette étape consiste à déterminer  $C_{pg}$  et  $C_{pd}$  dans la Figure III-10. En utilisant la structure « Muette », par le même principe que pour extraire les éléments liés aux accès. D'après l'Eq. III - 13, Eq. III - 14 et Eq. III - 15, la partie imaginaire de ces dipôles obtenue peut être écrite comme :

$$\Im(Y_{Muet1}) = (C_{pad1} + C_{pg}) * 2\pi f \quad \text{Eq. III - 16}$$

$$\Im(Y_{Muet3}) = (C_{pad3} + C_{pd}) * 2\pi f \quad \text{Eq. III - 17}$$

Le  $C_{pg} = 5.9\text{fF}$  et  $C_{pd} = 6.7\text{fF}$  ont été obtenue pour le GNRFET de 1<sup>re</sup> génération. Dans la conception de GNRFET, il n'y a pas de zone superposée entre la grille et le drain (source) en vue de diminuer les effets liés aux contacts, ce qui explique les faibles valeurs de  $C_{pg}$  et  $C_{pd}$ .

### III.4.3 Détermination des éléments intrinsèques

Les éléments intrinsèques peuvent être extraits depuis la matrice résultante de processus « de-embedding Muette » ( $Y_{intr}$ ). Pour déterminer la valeur de chaque élément sur la Figure III-23, partons de la définition de  $[Y_{intr}]$  :

$$Y_{intr}[1,1] = \left. \frac{I_1}{V_1} \right|_{V_2=0} = Y_1 + Y_2 \quad \text{Eq. III - 18}$$

$$Y_{intr}[1,2] = \left. \frac{I_1}{V_2} \right|_{V_1=0} = -Y_2 \quad \text{Eq. III - 19}$$

A partir de l'Eq. III - 18 et l'Eq. III - 19, la branche contient  $Y_1$  et  $Y_2$  dans la Figure III-11 peut être calculées.

$$Y_1 = Y_{intr}[1,1] + Y_{intr}[1,2] \quad \text{Eq. III - 20}$$

Nous pouvons en déduire les valeurs de  $C_{gs}$ ,  $C_{gd}$ ,  $R_i$  et  $R_{gd}$  par la séparation de partie réelle et imaginaire d'admittance.

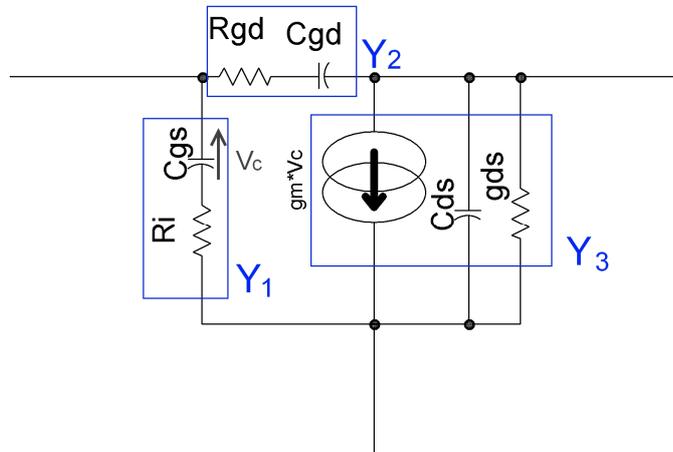


Figure III-23 Schéma équivalent de la partie intrinsèque du GNRFET.

La branche  $Y_3$  sur la Figure III-23 de la partie intrinsèque contient une source contrôlée ( $g_m * V_c$ ), une capacité ( $C_{ds}$ ) et une conductance ( $g_{ds}$ ), nous utilisons les équations suivantes pour déduire leurs valeurs. Un résumé de l'extrait des éléments intrinsèques et extrinsèques sont présentés dans le tableau. Les valeurs de capacité sont indépendantes de fréquence.

$$Y_{intr}[2,2] = \left. \frac{I_2}{V_2} \right|_{V_1=0} = Y_3' + Y_2 \quad \text{Eq. III - 21}$$

$$\left. \begin{aligned} Y_{intr}[2,1] &= \left. \frac{I_2}{V_1} \right|_{V_2=0} \\ V_1 &= -\frac{I_2 - g_m V_1}{Y_2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow g_m = Y_{intr}[2,1] + Y_2 \quad \text{Eq. III - 22}$$

$Y_3'$  représente la branche  $Y_3$  sans la source contrôlée ( $g_m * V_c$ ).

### III.4.4 Schéma équivalent pour deux générations de GNRFET

Nous pouvons alors extraire tous les éléments de schéma équivalent des GNRFETs que nous avons étudié précédemment. Ces éléments sont listés dans le Tableau III-7. Nous constatons le même problème que l'étude précédente, le  $g_m$  dynamique ( $1440\mu S$ ) a chuté de 46.7% par rapport à sa valeur en statique à cause de l'effet de piège. Nous avons extrait des éléments à 77K en prenant le même

modèle électrique. La comparaison des éléments extraits entre 77K et 300K est présentée dans le Tableau III-7.

**Tableau III-7 Récapitulatif des éléments extraits pour les GNRFETs.**

	Remarque	Pad			Extrinsèque		Intrinsèque					
		$C_{pad1}$ (fF)	$C_{pad2}$ (fF)	$C_{pad3}$ (fF)	$C_{pg}$ (fF)	$C_{pd}$ (fF)	$C_{gs}$ (fF)	$R_i$ ( $\Omega$ )	$C_{gd}$ (fF)	$R_{gd}$ ( $\Omega$ )	$g_m$ ( $\mu S$ )	$g_{ds}$ (mS)
<b>Génération 1</b>	300K, $V_{ds}=1V$	10	2.9	8.8	5.9	6.7	3.6	357	4.8	442	410	3.6
	77K, $V_{ds}=1V$	10.6	2	9.9	4.9	4.8	3.1	601	6	107	640	3.8
<b>Génération 2</b>	300K, $V_{ds}=1V$	8.5	2.5	9.8	5	5.3	4.1	401	4	307	1440	3.1
	300K, $V_{ds}=3V$	10	3	12	4.8	6	3.98	248	6.7	219	4050	6.1

### III.4.5 Validation de modèle électrique

Pour valider notre modèle, les paramètres S ont été simulés dans le logiciel ADS d'Agilent® en vue de comparer avec ceux de mesure. La comparaison d'amplitude et de phase des paramètres S est présentée dans la Figure III-24 pour le composant de 2<sup>ème</sup> génération, avec  $W_{ruban}=50nm$ ,  $N_{ruban}=120$  et  $L_g=150nm$ . Ces résultats sont assez satisfaisants avec des déviations minimales ce qui est de bon augure pour la validation du modèle considéré.

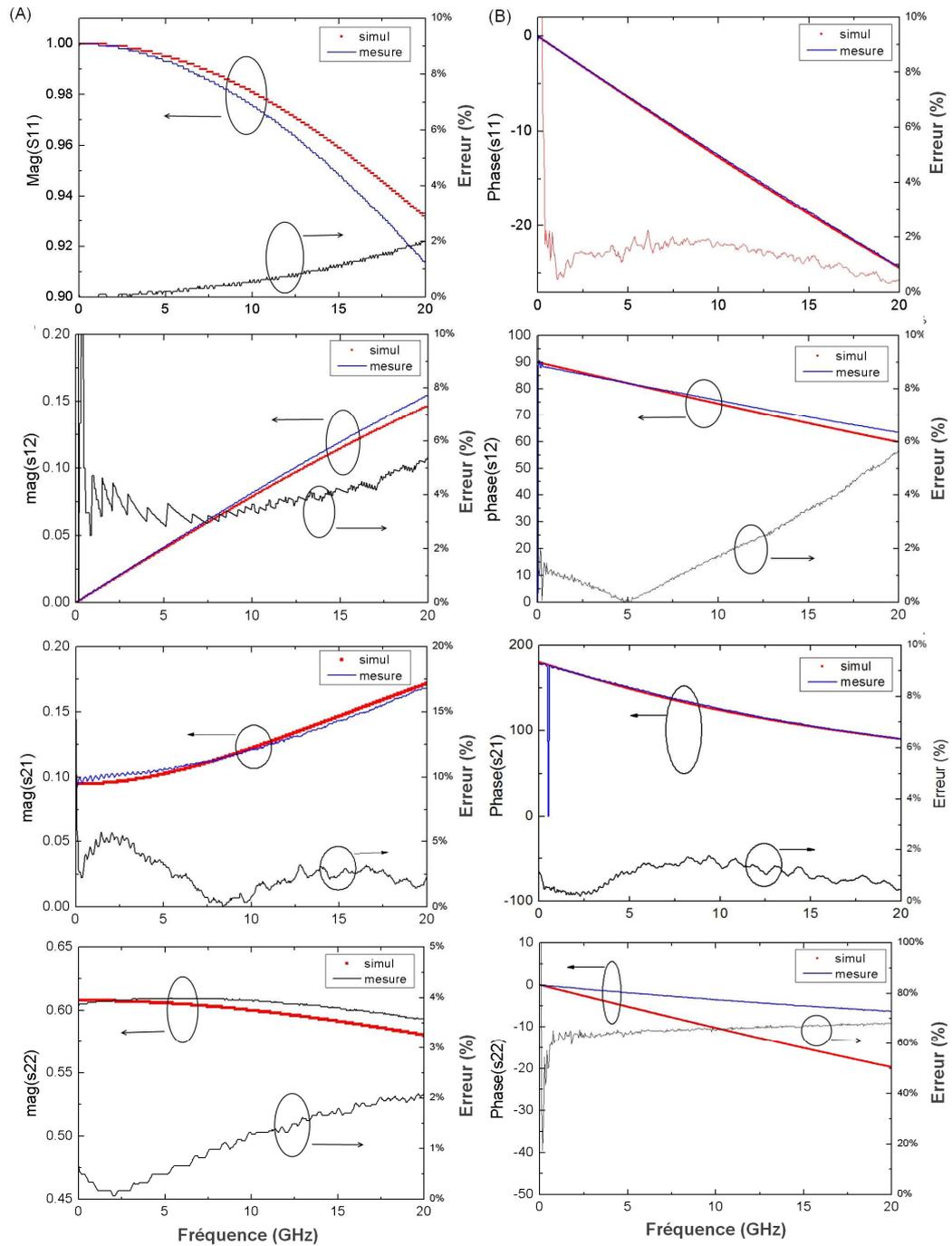


Figure III-24 Comparaison de modules (A) et de phases (B) des paramètres S mesurés et simulés avec leur déviation pour le GNR-FET caractérisé.

GNRFET avec  $W_{\text{ruban}}=50\text{nm}$ ,  $N_{\text{ruban}}=120$  et  $L_g=150\text{nm}$  sur le graphène 2<sup>ème</sup> génération – N° SiC218.

### III.5 État de l'art à la fin de nos travaux de recherche

Nous avons étudié deux générations de GNRFETs. Cet état de l'art présente une comparaison de nos résultats obtenus avec les résultats publiés dans la littérature actuelle. Il permet de voir les avancées en termes de performances des transistors à base de graphène à la fin de nos travaux de thèse.

Le Tableau III-8 et la Figure III-25 renseignent l'état de l'art des transistors à base de graphène en 2010 en comparant les divers acteurs participant à la montée en fréquence [117],[118],[130],[132],[133],[137-139].

**Tableau III-8 Comparaison de principales caractéristiques du GNRFET avec l'état de l'art**

Matériau		N	$\mu_{\text{Hall}}$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$L_g$ (nm)	W ( $\mu\text{m}$ )	$I_{\text{ds}}$ (mA)	$I_{\text{ds}}$ $\mu\text{A}/\mu\text{m}$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$G_m$ mS	$G_m$ $\mu\text{S}/\mu\text{m}$	$f_r$ (GHz)	$f_{\text{max}}$ (GHz)	
Farmer [137]	Exfolié	1	7600	1100	10	-	-	-	-	-	9	-	
Lin [117]	Epitaxie	2	1500	240	30	24	800	2	4.2	140	100	14	
Lin [138]	Epitaxie	1	2700	350	27	20	700	1.25	6	220	50	-	
Lin [118]	Epitaxie	2	400	150	40	24	200	1.1	-	45	26	-	
Moon. [133]	Epitaxie	1	1200	2000	4	24	600	10	2.4	600	8.8	-	
Liao [139]	Exfolié	1	3300	144	2	12	600	1.5	2.5	1270	300	-	
Ce travail	T=77K [130]	Epitaxie	10	625* à 300K	150	4	5	1250	1.5	0.6	125	14	14
	$V_{\text{ds}}=1\text{V}$ [132]	Epitaxie	5	460	150	6	12	2000	4	1.9	326	30	17
	$V_{\text{ds}}=3\text{V}$ [132]	Epitaxie	5	460	150	6	36	6000	4	5.4	900	60	30

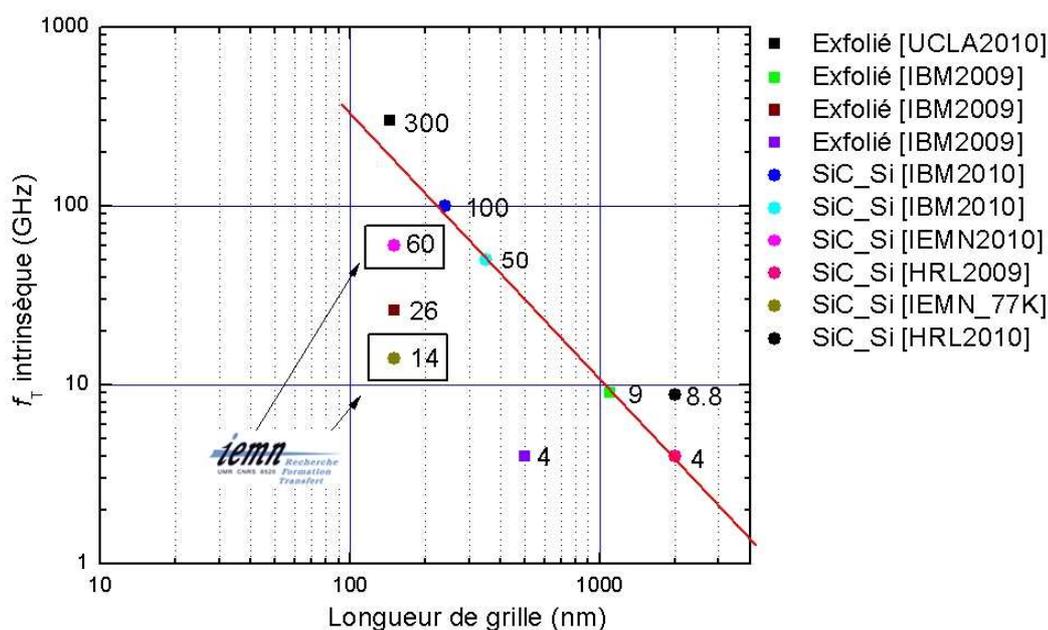


Figure III-25 Comparaison de nos résultats avec l'état de l'art à ce jour.

Parmi les résultats publiés, nous constatons l'évolution énorme en termes de fréquence. Le record en fréquence de coupure du gain en courant a été obtenu avec grille auto alignée décrite dans [139], le transistor a une fréquence de coupure intrinsèque de 300GHz, basé sur le graphène exfolié.

Parmi les résultats de transistors basés sur le graphène issu de graphitisation de SiC (face silicium), nos résultats est parmi les meilleurs qui mettent en valeur nos travaux de recherche. De plus, notre GNRfet présente une  $f_{\max}$  de 30GHz qui n'a jamais été publié ailleurs, dont l'état de l'art.

Nos résultats encore une fois prouvent la forte potentialité du graphène dans l'application haute fréquence. En plus, notre meilleur GNRfet présente un rapport  $f_{t\_extrinsèque}/f_{\max}$  de 1.5, ce qui mérit de réaliser des circuits analogiques basé sur le graphène epitaxié, qui n'a pas été publié ailleurs.

## Conclusion et perspectives

Ce mémoire apporte ma contribution au développement de la filière graphène à l'IEMN. Cette activité a été lancée au début de ma thèse en septembre 2007, dans le cadre du projet ANR XPGraphene. Ce travail propose les premiers résultats de cette filière de composants, qui est très prometteuse eu égard aux propriétés intrinsèques du graphène. Il est à noter que le développement des procédés de fabrication de composants s'est développé en parallèle avec le développement du matériau (Thèse de Eléonore MOREAU en cours). Il était donc indispensable de travailler en étroite collaboration avec le groupe EIPHY qui a en charge la croissance du matériau, pour mener à bien ce projet. L'exploration des performances d'un nouveau matériau a été pour moi un challenge important.

### I. Synthèse

Dans ce mémoire de thèse, nous avons abordé la physique du graphène, en mettant en avant les aspects ayant un fort impact sur notre dispositif final, aussi bien sur les aspects « procédés technologiques » que sur les aspects performances électriques. Après avoir décrit les différentes manières de synthétiser le graphène, un accent a été mis sur la synthèse du graphène par graphitisation d'un substrat SiC. C'est sur ce type de substrat que nous avons effectué nos travaux. Des méthodes ont été mises au point pour extraire différentes caractéristiques du matériau telles que le nombre de couche, la rugosité de la surface et la mobilité d'effet Hall. Ces méthodes viennent en compléments d'autres caractérisations physiques développées par E. Moreau.

Nous avons ensuite développé les procédés technologiques de fabrication de transistors à effet de champ à base de nano rubans de graphène. Ces nano rubans constituent une solution intéressante pour ouvrir un gap dans le graphène qui est semi-métallique. Tout au long de ces développements technologiques, nous avons été confrontés à des problèmes nouveaux (liés à la chimie de surface et aux propriétés mécaniques du graphène) auxquels il a fallu sans cesse trouver des solutions. Un travail important a été mené sur les aspects de la

nanolithographie, de manière à réaliser de manière courante des réseaux de nanorubans de largeur 20 nm, de longueur 1  $\mu\text{m}$ , et espacés de 40 nm, ce qui représente une densité de 16 nanorubans par micron. Cette densité est largement au dessus des densités requises pour fabriquer des transistors performants à base de nanotubes de carbone [140].

Les premiers transistors fabriqués et caractérisés avec ce nouveau matériau nous ont permis d'obtenir de bonnes performances en régime statique et dynamique, et ce malgré une mobilité obtenue par effet Hall assez modeste. Il est à noter que cette mobilité est associée à la forte densité de charge dans le matériau, et est en cours d'optimisation. L'impact de cette caractéristique est assez marqué sur la deuxième génération de transistors présentés dans ce mémoire. Le meilleur transistor de cette génération présente, pour le point de polarisation  $V_{ds}=3\text{V}$  et  $V_{gs} = 0.1\text{V}$ :

- Un rapport  $I_{on}/I_{off} = 4$ , et une transconductance  $G_m = 5.4\text{mS}$  ;
- Une fréquence de coupure du gain en courant extrinsèque et intrinsèque qui sont respectivement  $f_{t\_extr} = 20\text{ GHz}$ ,  $f_{t\_intr} = 60\text{ GHz}$  ;
- Une fréquence maximale d'oscillation  $f_{max} = 30\text{ GHz}$ .

## II. Perspectives

Grâce à un développement technologique important, ces travaux ont permis la mise au point d'un procédé prometteur apportant une solution potentielle aux transistors à effet de champ de future génération. Cette étude a principalement consisté à la réalisation des premiers démonstrateurs de transistors graphène pour des applications haute fréquence. Ainsi les perspectives suivantes se dégagent naturellement :

### II.1 Optimisation de matériau

Une optimisation du matériau pourrait améliorer les performances du composant. Pendant nos travaux, la couche de graphène utilisée est multi couche, ce qui entraine une baisse de contrôle de charge [92]. Elle est aussi l'origine du faible rapport  $I_{on}/I_{off}$  de la première génération de transistors. La réduction du nombre de couches de graphène entre la première et la seconde génération

(passage 10 à 5 mono-couches) s'est traduite par l'amélioration du rapport de  $I_{on}/I_{off}$  (on passe de 1.5 à 4).

Au delà de la réduction du nombre de couches de graphène, une solution envisagée consiste à dissocier la couche de graphène avec le substrat SiC par dopage. Ceci aura pour effet de diminuer le champ électrique interne entre l'interface graphène/SiC [92]. Il devrait en résulter une augmentation de la mobilité. Il est également envisagé d'optimiser la synthèse du graphène sur la face carbone du SiC, sur laquelle les meilleures mobilités ont été obtenues dans la littérature.

Les techniques de gravure des rubans de graphène doivent également être améliorées, pour réduire l'impact des effets de bord sur la conduction. En effet l'extraction de la largeur effective des canaux « actifs » permet de comprendre pourquoi les canaux de 20 nm sont peu conducteurs. Des approches de type fonctionnalisation des liaisons pendantes, ou de type gravure chimique doivent être envisagées.

Le dépôt de la couche d'oxyde d'aluminium par évaporation directement sur le graphène est à l'origine des effets d'interface qui dégradent les performances de composant. Le dépôt par ALD [141].de cet oxyde sur graphène nécessite l'utilisation d'une couche organique qui sert de précurseur de croissance. Des solutions sont en cours d'investigation pour améliorer ce point [117],[142],[143].

### II.3 Optimisation de structure du composant

Dans la gamme de fréquence considérée dans nos études, les éléments en séries, telles que les résistances et les inductances dues aux contacts du composant, n'ont pas été pris en compte. Mais dans le futur, pour des applications à très haute fréquence, la contribution de ces éléments ne sera plus négligeable. Des structures de caractérisation spécifiques doivent être introduites dans le masque de fabrication, pour déterminer ces éléments avec précision.

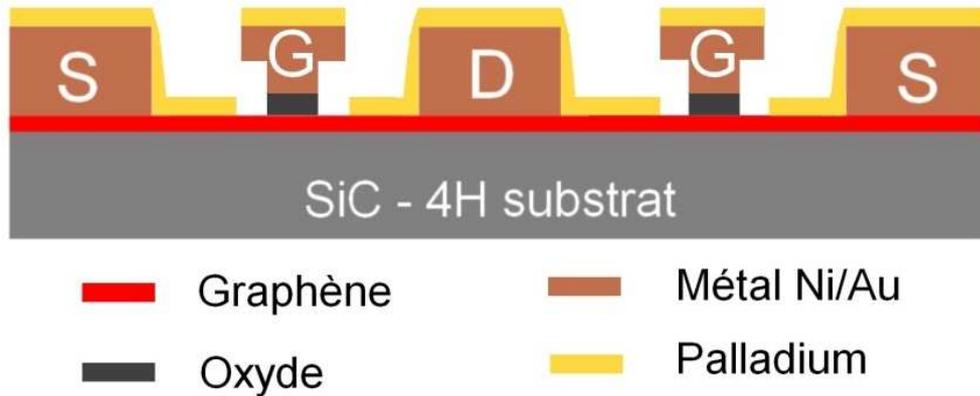


Figure C-1. Illustration du GNRFET avec grille en "T".

Sur la figure ci-dessus, nous proposons une solution originale dite « contacts auto aligné » qui nous semble une solution à fort potentiel, pour réduire les résistances d'accès. Il consiste à réaliser le GNRFET à grille en « T », puis dépôt une fine couche de palladium (~10nm), grâce à la grille en forme de T, les contacts seront auto alignés au plus près de la zone active du composant.

Enfin, compte tenu de ces résultats préliminaires, il est d'ores et déjà possible d'envisager la conception et la fabrication de circuits démonstrateurs à base de graphène fonctionnant dans le domaine des radio fréquences et au-delà.

## Références bibliographiques

- [1] G. Moore, "Cramming More Components Onto Integrated Circuits," *Proceedings of the IEEE*, vol. 86, no.1, p. 82-85, 1998.
- [2] F. Balestra, S. Cristoloveanu, M. Benachir, J. Brini, et T. Elewa, "Double-gate silicon-on-insulator transistor with volume inversion: A new device with greatly enhanced performance," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 8, no.9, p. 410-412, 1987.
- [3] H. Takato, K. Sunouchi, N. Okabe, A. Nitayama, K. Hieda, F. Horiguchi, et F. Masuoka, "High performance CMOS surrounding gate transistor (SGT) for ultra high density LSIs," *Electron Devices Meeting, 1988. IEDM '88. Technical Digest., International*, 1988, p. 222-225.
- [4] I. Appelbaum, B. Huang, et D.J. Monsma, "Electronic measurement and control of spin transport in silicon," *Nature*, vol. 447, no.7142, p. 295-298, Mai. 2007.
- [5] M.E. Levinshtein et S.L. Rumyantsev, *Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, Wiley-IEEE, 2001.
- [6] D.K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley and Sons, 2006.
- [7] F. Schwierz, "Graphene transistors," *Nat Nano*, vol. advance online publication, Mai. 2010.
- [8] J. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, M. Goffman, et J. Bourgoïn, "An 8-GHz ft carbon nanotube field-effect transistor for gigahertz range applications," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 27, no.8, p. 681-683, 2006.
- [9] J. Bethoux, H. Happy, A. Siligaris, G. Dambrine, J. Borghetti, V. Derycke, et J. Bourgoïn, "Active properties of carbon nanotube field-effect transistors deduced from S parameters measurements," *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, vol. 5, no.4, p. 335-342, 2006.
- [10] M.S. Fuhrer, B.M. Kim, T. Durkop, et T. Brintlinger, "High-Mobility Nanotube Transistor Memory," *Nano Letters*, vol. 2, no.7, p. 755-759, Juil.

- 2002.
- [11] A. Le Louarn, F. Kapche, J. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, P. Chenevier, N. Izard, M.F. Goffman, et J. Bourgoïn, “Intrinsic current gain cutoff frequency of 30 GHz with carbon nanotube transistors,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no.23, p. 233108-3, Juin. 2007.
  - [12] L. Nougaret, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, J.-. Bourgoïn, A.A. Green, et M.C. Hersam, “80 GHz field-effect transistors produced using high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no.24, p. 243505-3, Juin. 2009.
  - [13] 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, no.5696, p. 666-669, Oct. 2004.
  - [14] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, et H. Stormer, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,” *Solid State Communications*, vol. 146, no.9-10, p. 351-355, Juin. 2008.
  - [15] 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 Letters*, vol. 8, no.3, p. 902-907, Mar. 2008.
  - [16] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, et A. Zettl, “Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 59, no.4, p. R2514, Jan. 1999.
  - [17] A. Sukhadolau, E. Ivakin, V. Ralchenko, A. Khomich, A. Vlasov, et A. Popovich, “Thermal conductivity of CVD diamond at elevated temperatures,” *Diamond and Related Materials*, vol. 14, no.3-7, p. 589-593, Mar. .
  - [18] Semiconductor Industry Association, “The international Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS),” 2009.
  - [19] “Carbone - Wikipédia.”
  - [20] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, et R.E. Smalley, “C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, no.6042, p. 162-163, Nov. 1985.
  - [21] R.F. Curl, “Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, no.3, p. 691, Juil. 1997.
  - [22] H. Kroto, “Symmetry, space, stars and C<sub>60</sub>,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, no.3, p. 703, Juil. 1997.
  - [23] R.E. Smalley, “Discovering the fullerenes,” *Reviews of Modern Physics*,

- vol. 69, no.3, p. 723, Juil. 1997.
- [24] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no.6348, p. 56-58, Nov. 1991.
- [25] R. Peierls, "Quelques propriétés typiques des corps solides."
- [26] L.D. Landau et E. Lifshitz, *Statistical Physics, Third Edition, Part 1: Volume 5*, Butterworth-Heinemann, 1980.
- [27] N.D. Mermin, "Crystalline Order in Two Dimensions," *Physical Review*, vol. 176, no.1, p. 250, Déc. 1968.
- [28] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, et A.K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, no.30, p. 10451 -10453, Juil. 2005.
- [29] Y. Zhang, Y. Tan, H.L. Stormer, et P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene," *Nature*, vol. 438, no.7065, p. 201-204, Nov. 2005.
- [30] E. Francis, "Valence Electrons."
- [31] Erwin Schrödinger, *Mémoires sur la mécanique ondulatoire*, Gabay(Sceaux): 1988.
- [32] Henry Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques - problèmes résolus*, Dunod, 2001.
- [33] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 7th Edition*, John Wiley & Sons Canada, Ltd., 1995.
- [34] P.R. Wallace, "The Band Theory of Graphite," *Physical Review*, vol. 71, no.9, p. 622, Mai. 1947.
- [35] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, et P. Ordejon, "Tight-binding description of graphene," *Physical Review B*, vol. 66, no.3, p. 035412, Juil. 2002.
- [36] R.S. Deacon, K. Chuang, R.J. Nicholas, K.S. Novoselov, et A.K. Geim, "Cyclotron resonance study of the electron and hole velocity in graphene monolayers," *Physical Review B*, vol. 76, no.8, p. 081406, 2007.
- [37] A.K. Geim et K.S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat Mater*, vol. 6, no.3, p. 183-191, Mar. 2007.
- [38] 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, no.7065, p. 197-200, Nov. 2005.

- [39] G. Gu, S. Nie, R.M. Feenstra, R.P. Devaty, W.J. Choyke, W.K. Chan, et M.G. Kane, "Field effect in epitaxial graphene on a silicon carbide substrate," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no.25, p. 253507-3, Juin. 2007.
- [40] I. Meric, N. Baklitskaya, P. Kim, et K. Shepard, "RF performance of top-gated, zero-bandgap graphene field-effect transistors," *Electron Devices Meeting, 2008. IEDM 2008. IEEE International*, 2008, p. 1-4.
- [41] I. Meric, M.Y. Han, A.F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, et K.L. Shepard, "Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors," *Nat Nano*, vol. 3, no.11, p. 654-659, Nov. 2008.
- [42] J.S. Moon, D. Curtis, M. Hu, D. Wong, C. McGuire, P.M. Campbell, G. Jernigan, J.L. Tedesco, B. VanMil, R. Myers-Ward, C. Eddy, et D.K. Gaskill, "Epitaxial-Graphene RF Field-Effect Transistors on Si-Face 6H-SiC Substrates," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 30, no.6, p. 650-652, Juin. 2009.
- [43] 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," *Physical Review Letters*, vol. 100, no.20, p. 206803-4, Mai. 2008.
- [44] Z.H. Ni, T. Yu, Y.H. Lu, Y.Y. Wang, Y.P. Feng, et Z.X. Shen, "Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening," *ACS Nano*, vol. 2, no.11, p. 2301-2305, Nov. 2008.
- [45] S.Y. Zhou, G. Gweon, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, D. Lee, F. Guinea, A.H. Castro Neto, et A. Lanzara, "Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene," *Nat Mater*, vol. 6, no.10, p. 770-775, Oct. 2007.
- [46] P. Shemella, Y. Zhang, M. Mailman, P.M. Ajayan, et S.K. Nayak, "Energy gaps in zero-dimensional graphene nanoribbons," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no.4, p. 042101-3, Juil. 2007.
- [47] K.A. Ritter et J.W. Lyding, "The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons," *Nat Mater*, vol. 8, no.3, p. 235-242, Mar. 2009.
- [48] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, et H. Dai, "Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors," *Science*, vol. 319, no.5867, p. 1229-1232, Fév. 2008.
- [49] Zhufeng Hou et M. Yee, "Electronic and transport properties of graphene

- nanoribbons,” *Nanotechnology*, 2007. *IEEE-NANO 2007. 7th IEEE Conference on*, 2007, p. 554-557.
- [50] Y. Son, M.L. Cohen, et S.G. Louie, “Energy Gaps in Graphene Nanoribbons,” *Physical Review Letters*, vol. 97, no.21, p. 216803-4, Nov. 2006.
- [51] V. Barone, O. Hod, et G.E. Scuseria, “Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons,” *Nano Letters*, vol. 6, no.12, p. 2748-2754, Déc. 2006.
- [52] M. Ezawa, “Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons,” *Physical Review B*, vol. 73, no.4, p. 045432, Jan. 2006.
- [53] Y. Miyamoto, K. Nakada, et M. Fujita, “First-principles study of edge states of H-terminated graphitic ribbons,” *Physical Review B*, vol. 59, no.15, p. 9858, Avr. 1999.
- [54] Y. Son, M.L. Cohen, et S.G. Louie, “Half-metallic graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 444, no.7117, p. 347-349, Nov. 2006.
- [55] H. Lee, Y. Son, N. Park, S. Han, et J. Yu, “Magnetic ordering at the edges of graphitic fragments: Magnetic tail interactions between the edge-localized states,” *Physical Review B*, vol. 72, no.17, p. 174431, Nov. 2005.
- [56] S. Okada et A. Oshiyama, “Magnetic Ordering in Hexagonally Bonded Sheets with First-Row Elements,” *Physical Review Letters*, vol. 87, no.14, p. 146803, 2001.
- [57] E.V. Castro, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, N.M.R. Peres, J.M.B.L. dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A.K. Geim, et A.H.C. Neto, “Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no.21, p. 216802, Nov. 2007.
- [58] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, et E. Rotenberg, “Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene,” *Science*, vol. 313, no.5789, p. 951-954, Aoû. 2006.
- [59] J. Hass, F. Varchon, J.E. Millan-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W.A. de Heer, C. Berger, P.N. First, L. Magaud, et E.H. Conrad, “Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(000) Behaves Like a Single Sheet of Graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 100, no.12, p. 125504-4, Mar. 2008.
- [60] M.Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, et P. Kim, “Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons,” *Physical Review Letters*, vol. 98,

- no.20, p. 206805-4, Mai. 2007.
- [61] B. Obradovic, R. Kotlyar, F. Heinz, P. Matagne, T. Rakshit, M.D. Giles, M.A. Stettler, et D.E. Nikonov, "Analysis of graphene nanoribbons as a channel material for field-effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no.14, p. 142102, 2006.
- [62] H. Raza et E.C. Kan, "Armchair graphene nanoribbons: Electronic structure and electric-field modulation," *Physical Review B*, vol. 77, no.24, p. 245434, Juin. 2008.
- [63] ITRS, *ITRS 2009 Edition*.
- [64] V.M. Pereira et A.H. Castro Neto, "Strain Engineering of Graphene's Electronic Structure," *Physical Review Letters*, vol. 103, no.4, p. 046801, Juil. 2009.
- [65] J. Kedzierski, P. 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 Transactions on*, vol. 55, no.8, p. 2078-2085, 2008.
- [66] Y.Q. Wu, P.D. Ye, M.A. Capano, Y. Xuan, Y. Sui, M. Qi, et J.A. Cooper, "Top-gated graphene field-effect-transistors formed by decomposition of SiC," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no.092102, Fév. 2008.
- [67] M. Lemme, T. Echtermeyer, M. Baus, et H. Kurz, "A Graphene Field-Effect Device," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 28, no.4, p. 282-284, 2007.
- [68] J. Vaari, J. Lahtinen, et P. Hautojärvi, "The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001)," *Catalysis Letters*, vol. 44, no.1, p. 43-49, Mar. 1997.
- [69] H. Ueta, M. Saida, C. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki, et S. Yamamoto, "Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(1 1 1) by a supersonic methane beam," *Surface Science*, vol. 560, no.1-3, p. 183-190, Juil. 2004.
- [70] D. Starr, E. Pazhetnov, A. Stadnichenko, A. Boronin, et S. Shaikhutdinov, "Carbon films grown on Pt(1 1 1) as supports for model gold catalysts," *Surface Science*, vol. 600, no.13, p. 2688-2695, Juil. 2006.
- [71] N. Gall', E. Rut'kov, et A. Tontegode, "Interaction of silver atoms with iridium and with a two-dimensional graphite film on iridium: Adsorption, desorption, and dissolution," *Physics of the Solid State*, vol. 46, no.2, p. 371-377, Fév. 2004.

- [72] J. Coraux, A.T. N`Diaye, C. Busse, et T. Michely, “Structural Coherency of Graphene on Ir(111),” *Nano Letters*, vol. 8, no.2, p. 565-570, Fév. 2008.
- [73] A.L. Vazquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M.C.G. Passeggi, J.J. Hinarejos, F. Guinea, et R. Miranda, “Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure,” *Physical Review Letters*, vol. 100, no.5, p. 056807, Fév. 2008.
- [74] H.H. Madden, “Interaction of carbon monoxide with (110) nickel surfaces,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 58, no.8, p. 3401, 1973.
- [75] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, et C. Oshima, “Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111),” *Surface Science*, vol. 374, no.1-3, p. 61-64, Mar. 1997.
- [76] T. Kawano, M. Kawaguchi, Y. Okamoto, H. Enomoto, et H. Bando, “Preparation of layered B/C/N thin films on nickel single crystal by LPCVD,” *Solid State Sciences*, vol. 4, no.11-12, p. 1521-1527, Nov. .
- [77] 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 Letters*, vol. 9, no.1, p. 30-35, Jan. 2009.
- [78] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S. Zhu, S.H. Sim, Y.I. Song, B.H. Hong, et J. Ahn, “Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films,” *Nano Letters*, vol. 10, no.2, p. 490-493, Fév. 2010.
- [79] 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, no.5932, p. 1312-1314, Juin. 2009.
- [80] 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,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no.52, p. 19912-19916, Déc. 2004.
- [81] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, et W.A. de Heer, “Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene,” *Science*, p. 1125925, Avr. 2006.
- [82] F. Owman, C. Hallin, P. Mårtensson, et E. Janzén, “Removal of polishing-induced damage from 6H-SiC(0001) substrates by hydrogen etching,”

- Journal of Crystal Growth*, vol. 167, no.1-2, p. 391-395, Sep. 1996.
- [83] V. Ramachandran, M. Brady, A. Smith, R. Feenstra, et D. Greve, "Preparation of atomically flat surfaces on silicon carbide using hydrogen etching," *Journal of Electronic Materials*, vol. 27, no.4, p. 308-312, Avr. 1998.
- [84] T. Li, "CHARACTERISTICS OF GRAPHITE FILMS ON SILICON- AND CARBON- TERMINATED FACES OF SILICON CARBIDE," School of Physics, Georgia Institute of Technology, 2006.
- [85] X. Li, "Epitaxial Graphene Films on SiC: Growth, Characterization, and Devices. Dissertation," Dissertation, Georgia Institute of Technology, 2008.
- [86] W. Qian, M. Skowronski, G. Augustine, R.C. Glass, H.M. Hobgood, et R.H. Hopkins, "Characterization of Polishing-Related Surface Damage in (0001) Silicon Carbide Substrates," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 142, no.12, p. 4290-4294, Déc. 1995.
- [87] T.L. Chu et R.B. Campbell, "Chemical Etching of Silicon Carbide with Hydrogen," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 112, no.9, p. 955-956, 1965.
- [88] C. Hallin, F. Owman, P. Mårtensson, A. Ellison, A. Konstantinov, O. Kordina, et E. Janzén, "In situ substrate preparation for high-quality SiC chemical vapour deposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 181, no.3, p. 241-253, Nov. 1997.
- [89] Z.Y. Xie, C.H. Wei, L.Y. Li, Q.M. Yu, et J.H. Edgar, "Gaseous etching of 6H-SiC at relatively low temperatures," *Journal of Crystal Growth*, vol. 217, no.1-2, p. 115-124, Juil. 2000.
- [90] S. Nakamura, T. Kimoto, H. Matsunami, S. Tanaka, N. Teraguchi, et A. Suzuki, "Formation of periodic steps with a unit-cell height on 6H-SiC (0001) surface by HCl etching," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no.23, p. 3412, 2000.
- [91] 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," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 24, no.12, p. 125014, 2009.
- [92] W.A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P.N. First, E.H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M.L. Sadowski, M. Potemski, et G. Martinez, "Epitaxial graphene," *Solid State Communications*, vol. 143, no.1-2, p. 92-100, Juil. 2007.

- [93] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, et A.M. Baro, “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no.1, p. 013705-8, Jan. 2007.
- [94] CraciunM. F., RussoS., YamamotoM., OostingaJ. B., MorpurgoA. F., et TaruchaS., “Trilayer graphene is a semimetal with a gate-tunable band overlap,” *Nat Nano*, vol. advanced online publication, Avr. 2009.
- [95] J.H. Warner, “The influence of the number of graphene layers on the atomic resolution images obtained from aberration-corrected high resolution transmission electron microscopy,” *Nanotechnology*, vol. 21, no.25, p. 255707, 2010.
- [96] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, et A.K. Geim, “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,” *Physical Review Letters*, vol. 97, no.18, p. 187401, Oct. 2006.
- [97] L. van der Pauw, “A mehtode of measureing specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape,” *Philips Res. Repts.*, vol. 13, no.1, p. 1-9, Fév. 1958.
- [98] D.W. Koon, “Effect of contact size and placement, and of resistive inhomogeneities on van der Pauw measurements,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 60, no.2, p. 271, 1989.
- [99] K. Vogt, P. Kohl, W. Carter, R. Bell, et L. Bottomley, “Characterization of thin titanium oxide adhesion layers on gold : resistivity, morphology, and composition,” *Surface Science*, vol. 301, no.1-3, p. 203-213, 1994.
- [100] V. Sidorkin, A. van Run, A. van Langen-Suurling, A. Grigorescu, et E. van der Drift, “Towards 2-10 nm electron-beam lithography: A quantitative approach,” *Microelectronic Engineering*, vol. 85, no.5-6, p. 805-809, 2008.
- [101] K. Yamazaki et H. Namatsu, “5-nm-Order Electron-Beam Lithography for Nanodevice Fabrication,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, p. 3767-3771, 2004.
- [102] G.L. Chiu et J.M. Shaw, “Optical lithography: Introduction,” *IBM Journal of Research and Development*, vol. 41, no.1, p. 3-6, 1997.
- [103] T. Haraguchi, T. Sakazaki, S. Hamaguchi, et H. Yasuda, “Development of electromagnetic lenses for multielectron beam lithography system,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and*

- Nanometer Structures*, vol. 20, no.6, p. 2726, 2002.
- [104] <http://www.dowcorning.com/>, “Dow Corning Silicones - Dow Corning.”
- [105] A. Grigorescu, M. van der Krogt, C. Hagen, et P. Kruit, “10 nm lines and spaces written in HSQ, using electron beam lithography,” *Microelectronic Engineering*, vol. 84, no.5-8, p. 822-824, Mai. .
- [106] F. Fruleux-Cornu, J. Penaud, E. Dubois, M. François, et M. Muller, “Optimisation of HSQ e-beam lithography for the patterning of FinFET transistors,” *Microelectron. Eng.*, vol. 83, no.4-9, p. 776-779, 2006.
- [107] H. Namatsu, “Three-dimensional siloxane resist for the formation of nanopatterns with minimum linewidth fluctuations,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 16, no.1, p. 69, 1998.
- [108] M. Zegaoui, N. Choueib, P. Tilmant, M. François, C. Legrand, J. Chazelas, et D. Decoster, “A Novel Bondpad report process for III-V semiconductor devices using full HSQ properties,” *Microelectronic Engineering*, vol. 86, no.1, p. 68-71, Jan. 2009.
- [109] Falco C. M. J. M. van Delft, Jos P. Weterings, Anja K. van Langen-Suurling, et Hans Romijn, “Hydrogen silsesquioxane novolak bilayer resist for high aspect ratio nanoscale electron-beam lithography.”
- [110] M. B, H. W, K. H, R. B, P. R, et K. P, “Sub-10 Nm Linewidth and Overlay Performance Achieved with a Fine-Tuned EBPG-5000 TFE Electron Beam Lithography System.,” *Jpn J Appl Phys Part 1*, vol. 39, no.12B, p. 6836-6842, 2000.
- [111] Hideo Namatsu, Yasuo Takahashi, Kenji Yamazaki, Toru Yamaguchi, et Masao Nagase, “Three-dimensional siloxane resist for the formation of nanopatterns with minimum linewidth fluctuations,” *American Vacuum Society*, vol. J. Vac. Sci. Technol. B 16,, p. 69, Fév. 1998.
- [112] C. Yang et W. Chen, “The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (HSQ) films produced by thermal curing,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no.4, p. 1138-1141, 2002.
- [113] F. Fruleux-Cornu, “Conception, Elaboration et Caractérisation de dispositifs CMOS émergents: Une nouvelle approche d'intégration de transistors multi-grille de type FinFET,” USTL, 2007.
- [114] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, et R. Gauvin, “CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users,” *Scanning*, vol. 29, no.3, p.

- 92-101, 2007.
- [115] K. Williams et R. Muller, “Etch rates for micromachining processing,” *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol. 5, no.4, p. 256-269, 1996.
- [116] R.M. Wallace et G.D. Wilk, “High- $\kappa$  Dielectric Materials for Microelectronics,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 28, no.4, p. 231, 2003.
- [117] Y. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H. Chiu, A. Grill, et P. Avouris, “100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene,” *Science*, vol. 327, no.5966, p. 662, Fév. 2010.
- [118] Y. 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, no.1, p. 422-426, Jan. 2009.
- [119] K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita, et A. Toriumi, “Metal/graphene contact as a performance Killer of ultra-high mobility graphene analysis of intrinsic mobility and contact resistance,” *Electron Devices Meeting (IEDM), 2009 IEEE International*, 2009, p. 1-4.
- [120] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley-Interscience, 1998.
- [121] Wikipedia contributors, “Ambipolar\_diffusion,” *Wikipedia, The Free Encyclopedia*, Wikimedia Foundation, 2010.
- [122] A. Akturk et N. Goldsman, “Electron transport and full-band electron-phonon interactions in graphene,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no.5, p. 053702, 2008.
- [123] J. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, et M.S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>,” *Nat Nano*, vol. 3, no.4, p. 206-209, Avr. 2008.
- [124] J. Chauhan et J. Guo, “High-field transport and velocity saturation in graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no.2, p. 023120, 2009.
- [125] J.A. Robinson, M. Wetherington, J.L. Tedesco, P.M. Campbell, X. Weng, J. Stitt, M.A. Fanton, E. Frantz, D. Snyder, B.L. VanMil, G.G. Jernigan, R.L. Myers-Ward, C.R. Eddy, et D.K. Gaskill, “Correlating Raman Spectral Signatures with Carrier Mobility in Epitaxial Graphene: A Guide to Achieving High Mobility on the Wafer Scale,” *Nano Letters*, vol. 9, no.8, p. 2873-2876, 2009.
- [126] P. vanWijnen, H. Claessen, et E. Wolsheimer, “A new straightforward

- calibration and correction procedure for "on-wafer" high frequency S-parameter measurement (45MHz-18GHz)," 1987, p. pp. 70-73.
- [127] G. Dambrine, A. Cappy, F. Heliodore, et E. Playez, "A new method for determining the FET small-signal equivalent circuit," *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, vol. 36, no.7, p. 1151-1159, 1988.
- [128] P. Pouvil, *Composants semiconducteurs micro-ondes*, Masson, 1994.
- [129] D. Lovelace, J. Costa, et N. Camilleri, "Extracting small-signal model parameters of silicon MOSFET transistors," *Microwave Symposium Digest, 1994., IEEE MTT-S International*, 1994, p. 865-868 vol.2.
- [130] N. Meng, J.F. Fernandez, D. Vignaud, G. Dambrine, et H. Happy, "Influence of temperature on high frequency performance of graphene nano ribbon field effect transistor," *68th Device Research Conference*, Notre Dame, IN, USA: 2010, p. 69-70.
- [131] S.M. Sze et K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, John Wiley and Sons, 2007.
- [132] N. Meng, J.F. Fernandez, D. Vignaud, G. DAMBRINE, et H. Happy, "60 GHz current gain cut-off frequency graphene nanoribbon FET," *International Journal of Microwave and Wireless Technologies*, p. 1, 2010.
- [133] J.S. Moon, D. Curtis, S. Bui, M. Hu, D.K. Gaskill, J.L. Tedesco, P. Asbeck, G.G. Jernigan, B.L. VanMil, R.L. Myers-Ward, C.R. Eddy, P.M. Campbell, et X. Weng, "Top-Gated Epitaxial Graphene FETs on Si-Face SiC Wafers With a Peak Transconductance of 600 mS/mm," *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 31, no.4, p. 260-262, 2010.
- [134] F. Balestra, L. Audaire, et C. Lucas, "Influence of substrate freeze-out on the characteristics of MOS transistors at very low temperatures," *Solid-State Electronics*, vol. 30, no.3, p. 321-327, Mar. 1987.
- [135] J. Ayubi-Moak, B. Benbakhti, K. Kalna, G. Paterson, R. Hill, M. Passlack, I. Thayne, et A. Asenov, "Effect of interface state trap density on the characteristics of n-type, enhancement-mode, implant-free In<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As MOSFETs," *Microelectronic Engineering*, vol. 86, no.7-9, p. 1564-1567, 2009.
- [136] V.S. Lysenko, I.P. Tyagulski, Y.V. Gomeniuk, et I.N. Osiyuk, "Effect of oxide-semiconductor interface traps on low-temperature operation of MOSFETs," *Microelectronics Reliability*, vol. 40, no.4-5, p. 735-738, Avr. 2000.
- [137] D.B. Farmer, H. Chiu, Y. Lin, K.A. Jenkins, F. Xia, et P. Avouris,

- “Utilization of a Buffered Dielectric to Achieve High Field-Effect Carrier Mobility in Graphene Transistors,” *Nano Letters*, vol. 9, no.12, p. 4474-4478, Déc. 2009.
- [138] Y. Lin, H. Chiu, K. Jenkins, D. Farmer, P. Avouris, et A. Valdes-Garcia, “Dual-Gate Graphene FETs With ft of 50 GHz,” *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 31, no.1, p. 68-70, 2010.
- [139] L. Liao, Y. 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, no.7313, p. 305-308, 2010.
- [140] C. Rutherglen, D. Jain, et P. Burke, “Nanotube electronics for radiofrequency applications,” *Nat Nano*, vol. 4, no.12, p. 811-819, Déc. 2009.
- [141] R.L. Puurunen, “Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process,” *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no.12, p. 121301, 2005.
- [142] E. Ghiraldelli, C. Pelosi, E. Gombia, G. Chiavarotti, et L. Vanzetti, “ALD growth, thermal treatments and characterisation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no.1, p. 434-436, Nov. 2008.
- [143] F. Speck, M. Ostler, J. Röhl, K.V. Emtsev, M. Hundhausen, L. Ley, et T. Seyller, “Atomic layer deposited aluminum oxide films on graphite and graphene studied by XPS and AFM,” *physica status solidi (c)*, vol. 9999, no.9999, p. NA, 2009.

---

## Liste des publications

### Article dans une revue internationale avec comité de lecture :

[1] N. Meng, J.F. Fernandez, D. Vignaud, G. DAMBRINE, et H. Happy, “60 GHz current gain cut-off frequency graphene nanoribbon FET,” *International Journal of Microwave and Wireless Technologies*, p. 1, 2010.

[2] N. Meng, J.F. Fernandez, D. Vignaud, G. DAMBRINE, et H. Happy, “Fabrication and Characterization of epitaxial-graphene nano ribbon field-effect transistor”, *Electron Device, IEEE Transactions on*, paper accepted on Jan 2011.

### Comunications internationales avec acte:

[3] N. Meng, J.F. Fernandez, D. Vignaud, G. Dambrine, et H. Happy, “Fabrication and characterization of passive and active devices based on epitaxially grown graphene”, *10<sup>th</sup> International Conference on the Science and Application of Nanotubes*, Beijing, China, 2009.

[4] N. Meng, J.F. Fernandez, D. Vignaud, G. Dambrine, et H. Happy, “Influence of temperature on high frequency performance of graphene nano ribbon field effect transistor,” *68th Device Research Conference*, Notre Dame, IN, USA: 2010, p. 69-70.

[5] N. Meng, J.F. Fernandez, D. Vignaud, G. Dambrine, et H. Happy, “A 60GHz current gain cut off frequency Graphene Nano Ribbon FET”, *2<sup>nd</sup> International Symposium on the Science and Technology of Epitaxial Graphene*, Amelia Island, FL, USA: 2010.

[6] N. Meng, J.F. Fernandez, D. Vignaud, G. Dambrine, et H. Happy, “A 10GHz cut-off frequency transistor based on epitaxial graphene”, *Europeen Microwave Week (EUMW)*, Paris, France, 2010.

---

---

# Annexe I. Détail de Masque

## SiC9V3.gds

Le masque qu'on a réalisé sur le graphène contient plusieurs types de motif pour étudier différentes caractéristiques de graphène. Nous présentons ici leurs géométries ainsi que leurs fonctions.

### L'échelle de résistance

C'est le motif pour caractériser la résistance de contact, par une méthode dite « TLM<sup>23</sup> » (Cf. III.1.1).

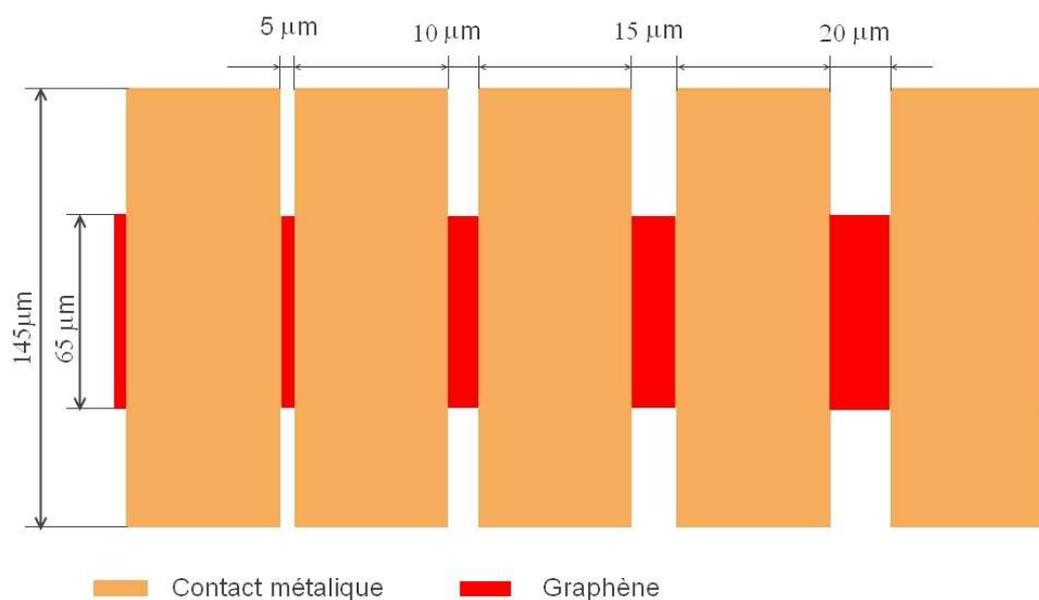


Figure A1- 1 Illustration d'échelle de résistance.

### Le motif à mesure d'effet Hall

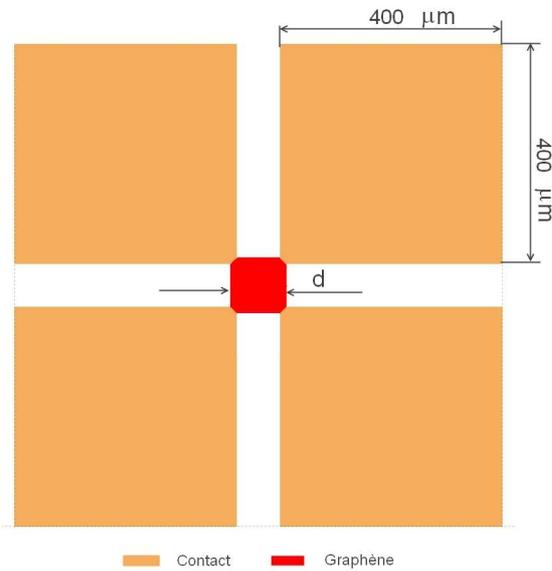
C'est le motif pour caractériser la mobilité du graphène par méthode de Van der Pauw. La taille du graphène (noté d dans la figure A1-2) est de

---

<sup>23</sup> TLM : Transmission Line Measurement

---

100 $\mu\text{m}$ x100 $\mu\text{m}$ , 50 $\mu\text{m}$ x50 $\mu\text{m}$  et 25 $\mu\text{m}$ x25 $\mu\text{m}$ . Les contacts sont de tailles identiques.



**Figure A1- 2 Illustration du motif d'effet Hall. (Dimensions en  $\mu\text{m}$ )**

## **Les motifs DC**

Ce sont des motifs de caractérisation DC pour vérifier le bon fonctionnement du transistor sans devoir passer par l'analyseur de réseau.

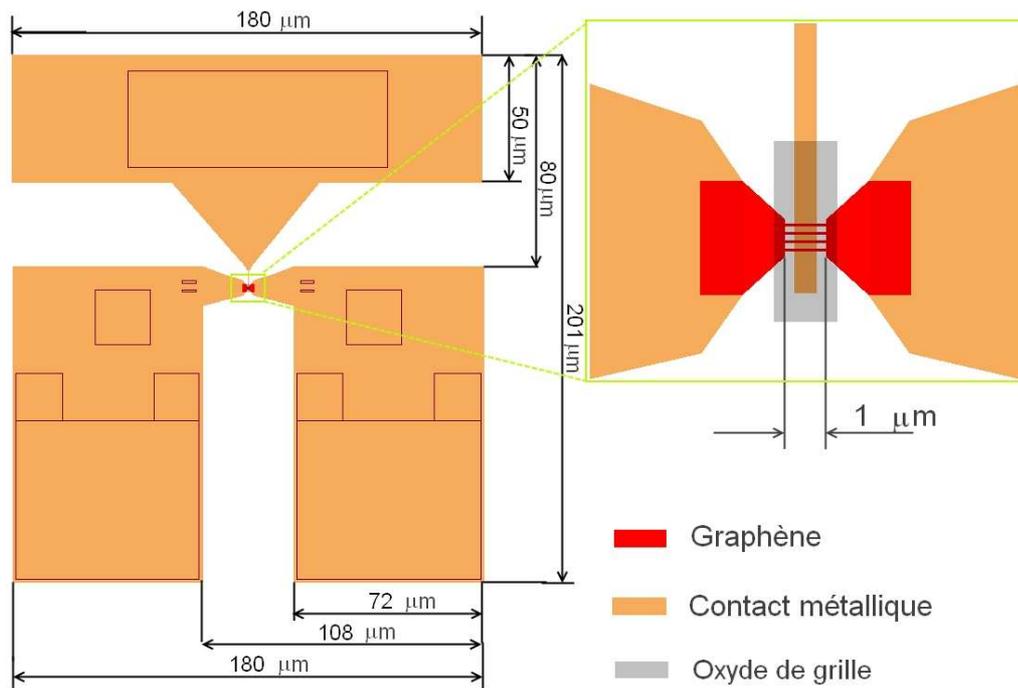


Figure A1- 3 Illustration d'un motif DC.

## Les motifs hyperfréquences

Ce sont des motifs adaptés à la mesure en hyperfréquence. Les transistors sont entourés par les accès coplanaires qui sont nécessaires pour la mesure sous pointes. Le développement du transistor (largeur de grille) est de 12 $\mu\text{m}$ .

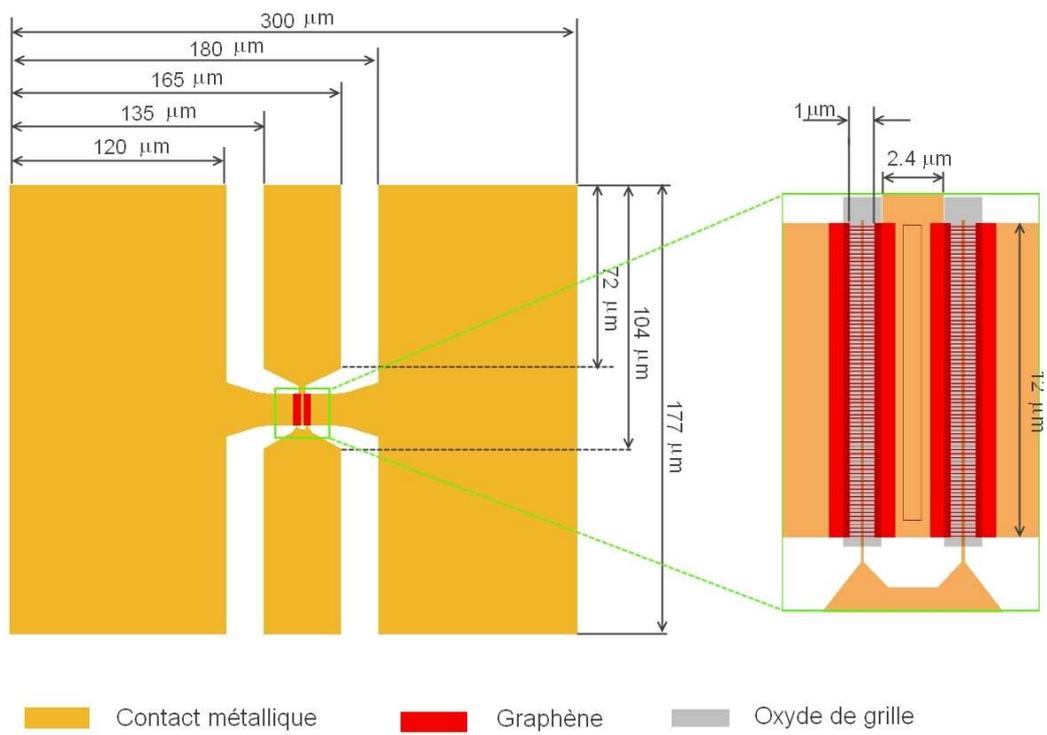


Figure A1- 4 Illustration du motif HF.

## La cartographie du masque SiC9V3.gds



## Résumé

---

Le graphène est un nouveau matériau possède des propriétés électriques extraordinaires. L'objectif de mes travaux de recherche est de démontrer les potentialités des transistors à base de graphène, pour des applications hyperfréquences. Notre choix s'est orienté sur la synthèse du graphène par graphitisation du SiC. Ces travaux se sont déroulés en étroite collaboration avec le groupe EIPHY en charge de la synthèse du matériau, dans le cadre du projet ANR XP-Graphene labellisé en 2007, avec le soutien de ST-Microelectronics.

Après avoir mis en évidence les propriétés du matériau ayant un impact sur les caractéristiques des transistors à effet de champ sur ce matériau, j'ai développé au cours de ma thèse des procédés technologiques permettant de fabriquer des transistors sur ce type de matériau, ainsi qu'une procédure de caractérisation des différentes étapes technologiques. Le meilleur transistor obtenu au cours de ma thèse présente des performances globales au meilleur niveau : Un rapport  $I_{on}/I_{off} = 4$ , des fréquences de coupure du gain en courant extrinsèque et intrinsèque qui sont respectivement  $f_{t\_extr} = 20$  GHz,  $f_{t\_intr} = 60$  GHz ; une fréquence maximale d'oscillation  $f_{max} = 30$  GHz et ce pour une longueur de grille  $L_g = 150$  nm.

## Title

---

### FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE NANO RIBBON BASED FIELD EFFECT TRANSISTOR FOR MICROWAVE APPLICATION

## Abstract

---

Graphene is a new material that has extraordinary electrical properties. The aim of my research works is to demonstrate the potential of graphene-based transistors for microwave applications. Our choice was directed towards the synthesis of graphene by graphitization of SiC. These studies were conducted in close collaboration with the EIPHY group of IEMN which supports the synthesis of the material within the ANR Graphene XP-certified in 2007, with support from ST-Microelectronics.

Having identified the material properties that affect the characteristics of field effect transistors on this material, I developed during my thesis work a technology process for fabricating the transistors on such material, as well as a procedure for characterizing the different technological steps. The best transistor obtained during my thesis works presents the best overall performance level: A ratio  $I_{on} / I_{off} = 4$ , extrinsic and intrinsic current gain cutoff frequencies  $f_{t\_extr} = 20$  GHz and  $f_{t\_intr} = 60$  GHz respectively, a maximum oscillation frequency  $f_{max} = 30$  GHz and for a gate length  $L_g = 150$  nm.

## Mot clés :

Transistor a effet de champ, graphène, nano ruban, caractérisation HF, nano fabrication.