



Méthodologie de fabrication de transistors à base de Graphène : application aux composants optoélectroniques hyperfréquences

Sana Mzali

► To cite this version:

Sana Mzali. Méthodologie de fabrication de transistors à base de Graphène : application aux composants optoélectroniques hyperfréquences. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLX086 . tel-01504030

HAL Id: tel-01504030

<https://pastel.hal.science/tel-01504030>

Submitted on 8 Apr 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2016SACLX086

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
PRÉPARÉE À L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Ecole doctorale n°573
INTERFACES
Spécialité de doctorat : Physique
Par

MME. SANA MZALI

Méthodologie de fabrication de transistors à base de Graphène :
application aux composants optoélectroniques hyperfréquences

Thèse présentée et soutenue à "Palaiseau", le 8 décembre 2016.

Composition du Jury :

Mme.	MIREILLE MOUIS	Directeur de Recherche IMEP-LAHC - Grenoble	(Présidente du jury)
M.	HENRI HAPPY	Professeur IEMN - Lille	(Rapporteur)
Mme.	CRISTELL MANEUX	Professeur Université de Bordeaux	(Rapporteur)
Mme.	ODILE BEZENCENET	Docteur THALES - Palaiseau	(Examinatrice)
M.	OLIVIER MAURICE	Directeur de Recherche ESIGELEC - Rouen	(Examineur)
M.	PIERRE SENEOR	Professeur CNRS/THALES - Palaiseau	(Examineur)
M.	PIERRE LEGAGNEUX	Docteur THALES - Palaiseau	(Examineur)
M.	COSTEL SORIN COJOCARU	Directeur de Recherche LPICM - Palaiseau	(Directeur de thèse)

A la mémoire de Fares
Un ange parti trop vite...

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes encadrants de thèse à Thales Research & Technology. Je remercie Odile Bezencenet pour son soutien pendant ces trois années de recherche, ses encouragements permanents et sa patience. Je remercie également Pierre Legagneux de m'avoir proposé ce sujet de thèse et d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son équipe Nanocarb. Je vous remercie également pour la relecture du manuscrit.

J'aimerais également remercier Pierre Seneor et Bruno Dlubak de l'unité mixte CNRS-Thales pour leur soutien indéfectible, leur disponibilité et leurs idées qui ont alimenté cette thèse.

Je tiens à remercier Costel Sorin Cojocaru du laboratoire de physique des interfaces et des couches minces de l'Ecole Polytechnique, d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Je le remercie pour sa passion de la recherche et de m'avoir impliquée dans les activités du laboratoire.

J'aimerais ensuite remercier tous les membres du jury d'avoir aimablement accepté d'évaluer mon travail doctoral. Vos remarques pertinentes lors de la soutenance m'ont été d'une grande aide pour enrichir ce travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail : Stéphane Xavier, Jean-Paul Mazellier, Bernard Servet, Frédéric Wyczisk, Didier Thenot, Martine Carbonnelle et Dominique Carisetti. Et j'en oublie sûrement quelques-un. Merci à tous.

Je remercie également toute l'équipe Nanocarb : Alberto, Lucie, Laurent, Pierre-Louis, Florian et Sylvain.

Un grand merci à Nadia et Amal, de vraies amies que je n'oublierais jamais.

Last but not least, toute ma gratitude va à ma famille : mes parents Fethi et Kmaira, mon petit frère Midou et mon mari Montassar pour leur soutien et leurs encouragements. Je vous dois beaucoup.

Table des matières

Table des matières	1
1 Introduction	5
2 Le graphène	9
2.1 Le carbone	9
2.2 Le graphène	10
2.2.1 Historique	10
2.2.2 Structure	10
2.2.3 Transport électronique dans le graphène	12
2.2.4 Autres propriétés	16
2.2.5 Techniques de croissance	16
2.2.6 Applications : GFETs, photodétecteurs	20
2.3 Conclusion du chapitre	23
3 Techniques expérimentales de fabrication et caractérisation des dispositifs à base de graphène	25
3.1 Techniques de micro et nano fabrication	25
3.1.1 Masques : Différents designs	25
3.1.2 Techniques de lithographie	27
3.1.2.1 Lithographie optique	27
3.1.2.2 Lithographie électronique	29
3.1.3 Méthodes de dépôt	31
3.1.3.1 Evaporation sous vide	31
3.1.3.2 Pulvérisation Cathodique	33
3.1.3.3 Croissance électrolytique	33
3.1.3.4 ALD : Atomic Layer Deposition	35
3.1.4 Méthodes de gravure	37
3.1.4.1 Gravure chimique	37
3.1.4.2 Plasma à couplage inductif : ICP	38
3.1.4.3 Techniques de gravure du graphène sans étape de lithographie	40
3.1.5 Méthodes de nettoyage	41
3.1.5.1 Etat de l'art	41
3.1.5.2 Recuit	42
3.1.5.3 AFM	44
3.2 Caractérisation structurale	44
3.2.1 Microscopie optique	45

3.2.2	La Spectroscopie Raman	46
3.2.2.1	Introduction	46
3.2.2.2	Qualité du graphène	49
3.2.2.3	Nombre de couches	50
3.2.2.4	Niveau de dopage	50
3.2.3	La microscopie à force atomique : AFM	52
3.2.3.1	Introduction	52
3.2.3.2	Morphologie du graphène	53
3.2.4	La microscopie électronique à balayage : MEB	54
3.2.5	La spectroscopie d'électrons Auger	55
3.2.5.1	Introduction	55
3.2.5.2	Mesures	55
3.3	Caractérisation électrique	56
3.3.1	Techniques expérimentales	56
3.3.1.1	Banc de mesures	56
3.3.1.2	Performances des dispositifs	56
3.3.2	Mobilité et Résistance de contact	61
3.3.2.1	Mobilité	61
3.3.2.2	Résistance de contact	61
3.3.2.3	Méthodes de calcul de la mobilité et des résistances de contact	62
3.4	Conclusion du chapitre	71
4	Développement technologique de la fabrication des GFETs	73
4.1	Fabrication des dispositifs sans contact graphène-résine	73
4.1.1	Méthode du micro pochoir	73
4.1.1.1	Contexte de l'étude	73
4.1.1.2	Technique de fabrication : Protocole expérimental	74
4.1.1.3	Dépôt des contacts métalliques	75
4.1.1.4	Gravure du graphène	84
4.1.1.5	Mesures électriques	86
4.1.1.6	Conclusions de l'étude	88
4.1.2	Méthode de la couche de protection	89
4.1.2.1	Contexte de l'étude	89
4.1.2.2	Choix du design	89
4.1.2.3	Mesures électriques des transistors circulaires	89
4.1.2.4	Développement du procédé de fabrication	92
4.1.2.5	Conclusions de l'étude	101
4.2	Etude du procédé de fabrication	102
4.2.1	Process Flow	102
4.2.1.1	Procédé avec les couches de protection et passivation (c)	103
4.2.1.2	Procédé avec la couche de protection (b)	105
4.2.1.3	Procédé sans passivation du graphène (a)	106
4.2.2	Etude de l'impact du procédé sur la qualité du graphène	106
4.2.2.1	Impact de la couche de protection	106
4.2.2.2	Impact des étapes technologiques	107
4.2.2.3	Impact de la couche de passivation	108

4.2.2.4	Conclusions	109
4.2.3	Etude statistique	110
4.2.3.1	Intérêt	110
4.2.3.2	Présentation	110
4.2.3.3	Résultats	111
4.2.3.4	Conclusions de l'étude statistique	115
4.2.4	Mobilité	117
4.2.4.1	Etat de l'art	117
4.2.4.2	Résultats expérimentaux	118
4.2.4.3	Comparaison et conclusions	122
4.2.5	Résistance de contact	126
4.2.5.1	Etat de l'art	126
4.2.5.2	Résultats expérimentaux	129
4.2.5.3	Comparaison et conclusions	139
4.2.6	Stabilité dans le temps	140
4.2.6.1	Intérêt	140
4.2.6.2	Résultats avec la couche de protection	140
4.2.6.3	Résultats avec les couches de protection et passivation	141
4.3	Conclusion du chapitre	142
5	Application au modèle hyperfréquence : Photodétecteurs	145
5.1	Concept	145
5.2	Design	146
5.3	Simulation	147
5.3.1	Choix de l'espacement	147
5.3.2	Choix du design	148
5.4	Fabrication des lignes coplanaires	149
5.4.1	Structuration du masque	149
5.4.1.1	Premier bloc	149
5.4.1.2	Second bloc	150
5.4.2	Fabrication des lignes coplanaires	151
5.4.2.1	Fabrication des lignes coplanaires sans graphène	151
5.4.2.2	Fabrication des lignes coplanaires intégrant une couche de graphène	152
5.5	Mesures	153
5.5.1	Mesures RF	153
5.5.1.1	Sur les dispositifs sans graphène	153
5.5.1.2	Sur les structures tests	155
5.5.1.3	Sur les dispositifs à base de graphène	155
5.5.2	Mesures I(V)	157
5.5.3	Mesures de photodétection	158
5.6	Conclusion du chapitre	161
6	Conclusions et perspectives	163
6.1	Conclusions	163
6.2	Perspectives	165

7	Communication	167
A	Annexe I	169
B	Annexe II	177
C	Annexe III	181
D	Annexe IV	187
E	Annexe V	189
F	Annexe VI	193
	Bibliographie	197

Chapitre 1

Introduction

Contexte de l'étude

Cette thèse a été effectuée dans le cadre de Nanocarb, une équipe de recherche commune entre le laboratoire de micro et nanophysique de Thales Research & Technology (TRT) et le Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) de l'Ecole Polytechnique sous la direction de Pierre Legagneux et Costel Sorin Cojocaru. Nanocarb, qui a vu le jour en 2004, a pour objectif de développer des dispositifs électroniques à base de nanotubes de carbone et de graphène. Nanocarb et l'UMR 137 CNRS - Thales ont décidé de mettre en commun leurs efforts de recherche technologique afin de développer des dispositifs électroniques hautes performances à base de graphène.

Objectifs

THALES est un leader mondial des hautes technologies pour l'aéronautique, le spatial, la défense, le transport et la sécurité. En collaboration avec le CNRS et les Universités (telles que l'Ecole Polytechnique et l'Université d'Orsay), la mission de Thales Research & Technology (TRT) est de fournir aux divisions opérationnelles du groupe un avantage technologique à moyen et long terme.

La télécommunication sans fil nécessite l'utilisation de composants qui permettent d'amplifier des signaux électroniques et qui présentent un gain significatif à haute fréquence. Les bandes de fréquence utilisées actuellement sont saturées alors que la demande de débit d'information augmente. Ces deux contraintes impliquent l'utilisation de nouvelles bandes de plus haute fréquence. Comme les performances des transistors décroissent avec la fréquence, il y a une intense recherche dans le domaine des composants haute fréquence. Ces composants sont aussi utilisés dans les radars civils (surveillance trafic aérien, radars anticollision pour l'automobile) et les radars militaires.

Le graphène présente des propriétés extrêmement intéressantes qui dérivent de sa structure cristalline bidimensionnelle monoplan et de son diagramme de bandes électroniques. Les porteurs de charge ont une masse effective nulle et présentent des mobilités extraordinaires (supérieures à $10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$).

L'émergence du graphène en 2004 a suscité l'intérêt de nombreux groupes de recherche. Depuis, les performances des transistors évoluent très rapidement. Des fréquences de coupure très élevées ont été obtenues dès 2010 notamment par IBM et l'Université de Californie. A longueur de grille équivalente, les fréquences de coupure (f_t) sont supérieures à celles obtenues sur silicium et comparables à celles obtenues sur matériau III-V. Ses propriétés uniques et la possibilité de transférer le graphène sur substrats CMOS en font donc un bon candidat pour intégrer de nouvelles fonctions hyperfréquence sur ces substrats.

La forte mobilité des porteurs de charge, associée à l'absorption large bande du graphène et à la faible durée de vie des photo-porteurs, font du graphène un excellent candidat pour de futurs composants optoélectroniques hyperfréquences. C'est principalement ce type d'application que vise Thales dans un premier temps.

Les propriétés électroniques du graphène sont extrêmement sensibles à l'environnement. En particulier, il est sujet à un dopage (involontaire) qui apparaît lors de la fabrication des dispositifs. Pour nos applications en optoélectronique, le photocourant est optimal dans le graphène si le niveau de Fermi se trouve assez proche du point de Dirac. Le défi à relever est donc d'arriver à fabriquer des dispositifs intégrant une couche de graphène faiblement dopée et présentant une forte mobilité des porteurs de charge.

L'utilisation de transistors graphène par l'industrie hyperfréquence nécessite donc :

- l'intégration de couches de graphène dans des transistors sur un substrat compatible hyperfréquence, le graphène présentant une forte mobilité « effet de champ »
- la minimisation des résistances de contact (elles étaient 10 fois supérieures à celles obtenues sur Si et GaAs)
- la maîtrise de la passivation du graphène (sans dégrader les propriétés de transport)
- la démonstration de photo-détection à haute fréquence.

L'objet de cette thèse est de développer un procédé de fabrication de transistors à base de graphène afin de répondre à ces besoins.

Structure du manuscrit

Ce manuscrit comporte 5 chapitres.

Le premier chapitre présente le contexte général de l'étude et les objectifs fixés pour cette thèse.

Le second chapitre détaille l'histoire du graphène, sa structure unique et les différentes méthodes de croissance. Nous présenterons également les propriétés caractéristiques de ce matériau carboné ainsi que son vaste champ d'applications.

On s'attachera dans le troisième chapitre à énumérer toutes les techniques expérimentales auxquelles on a eu recours au cours de cette thèse et notamment les moyens de micro et nano fabrication et de caractérisation structurale et électrique.

Le quatrième chapitre sera l'occasion de présenter les différents procédés technologiques développés au cours de cette thèse dont le procédé de protection du graphène après transfert et

de sa passivation après fabrication. Le but est d'obtenir des dispositifs intégrant du graphène faiblement dopé et présentant des caractéristiques de transfert dépourvues d'hystérèse et stables dans le temps.

Finalement, le cinquième chapitre présentera la simulation, la fabrication et la caractérisation de photodétecteurs hyperfréquence à base de graphène.

Chapitre 2

Le graphène

Dans ce premier chapitre, nous passerons en revue l'histoire, la structure cristallographique et les propriétés du graphène. Dans une première partie, on s'attachera plus généralement à présenter les propriétés intrinsèques des matériaux carbonés. La deuxième partie sera consacrée à l'étude du matériau graphène et notamment les techniques de croissance et ses propriétés électroniques qui ont fait sa renommée dont la mobilité des porteurs de charge. Enfin, nous verrons les différentes applications visées pour le graphène.

2.1 Le carbone

Le carbone est présent de manière abondante sous différentes formes allotropiques dont le diamant, le graphite et les nanotubes de carbone sont les formes les plus connues (Figure 2.1).

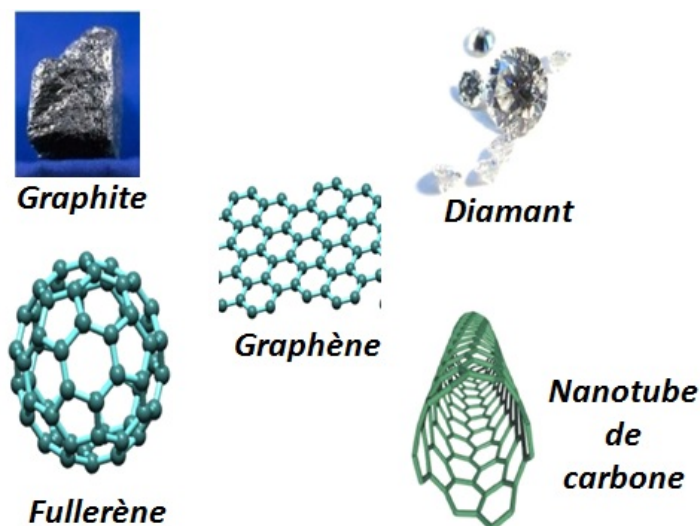


FIGURE 2.1 – Les formes allotropiques du carbone.

Le graphite correspond à un empilement de couches de graphène liées entre elles par des forces de Van der Waals. D'autres formes plus récentes de carbone ont été découvertes : les fullerènes (à zéro dimension) [1] [2] et les nanotubes de carbone à 1 dimension [3] qui suscitent

l'engouement de la communauté scientifique. Mais ce n'est qu'en 2004 que le transport à deux dimensions dans le carbone a finalement été mis en exergue [4].

2.2 Le graphène

2.2.1 Historique

Le graphène a été étudié de manière théorique en tant que matériau de base du graphite depuis les années 40. Les premiers travaux sur les propriétés électroniques d'un matériau 2D stable ont été présentés en 1947 [5].

Et c'est en 2004 que K. Novoselov et A. Geim ont mis en évidence pour la première fois la stabilité de quelques couches de graphène et ont étudié les propriétés de transport [4].

Ces travaux ont ouvert la voie au développement de nouvelles technologies se basant sur les propriétés exceptionnelles de ce matériau d'où le nombre impressionnant de publications théoriques et expérimentales qui en découlent depuis (Figure 2.2).

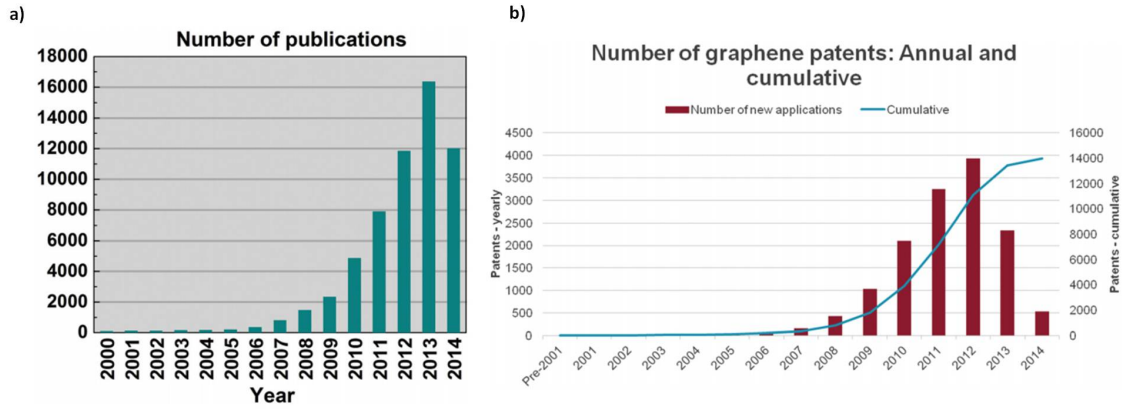


FIGURE 2.2 – a) Nombre de publications sur le graphène de 2000 à 2014 b) Nombre de brevets sur le graphène (Source : [6]).

2.2.2 Structure

La configuration cristallographique

Le graphène représente une des formes allotropiques du carbone. Il se définit comme une monocouche bidimensionnelle d'atomes de carbone arrangés en nid d'abeille suivant un réseau hexagonal.

On distingue dans la Figure 2.3 (a) une périodicité dans la structure cristallographique du graphène en considérant une maille élémentaire constituée de deux atomes de carbone voisins (A et B). Deux vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ définissent chacune des mailles :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.1)$$

Avec $a = 1.42 \text{ \AA}$ correspondant à la distance entre deux atomes de carbone voisins.

2.2 Le graphène

A partir de ces deux vecteurs élémentaires, on peut en extraire les vecteurs du réseau réciproque $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ (Figure 2.3 (b)). Ce qui nous donne :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.2)$$

A partir de la maille élémentaire du réseau réciproque, on obtient la zone de Brillouin (Figure 2.3 (b)). Dans l'espace réciproque, les points remarquables sont K et K', appelés points de Dirac. Ces deux vecteurs sont intéressants pour l'étude des propriétés du graphène.

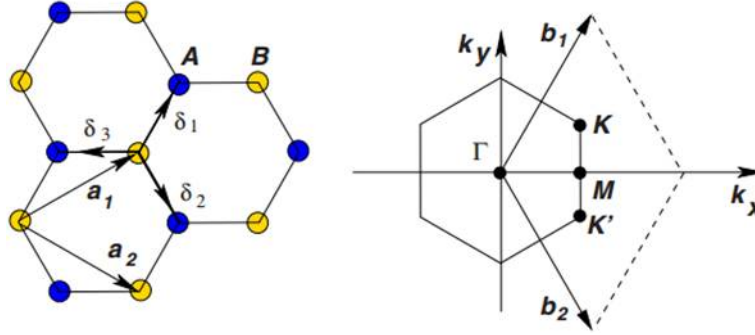


FIGURE 2.3 – Représentation de la structure du graphène en nid d'abeille dans (a) l'espace réel et (b) l'espace réciproque avec la zone de Brillouin. Les vecteurs de base sont représentés dans chaque espace (a_i et b_i). D'après [7].

La configuration atomique

La configuration électronique d'un atome de carbone est donnée par $1s^2 2s^2 2p^2$. Il comprend donc 6 électrons dont deux de l'orbitale $1s$ sont les plus proches du noyau et donc y sont liés. Les 4 électrons de valence des deux orbitales externes lui permettent de former des liaisons covalentes de type σ et π .

Si on adopte le modèle de liaisons fortes (ou Tight binding approximation) pour le graphène, un atome de carbone est lié à ces trois voisins par des liaisons σ issues du recouvrement des orbitales sp^2 formées par hybridation de l'orbitale atomique $2s$ et des deux orbitales $2p$ comprises dans le plan du graphène. En plus de ces liaisons, il reste à chaque atome un électron dans l'orbitale p_z , perpendiculaire au plan du graphène. Ces électrons π , très mobiles, confèrent au graphène la plus grande partie de ses propriétés de transport. La grande différence d'énergie entre les bandes liantes et anti-liantes des liaisons σ autour de 10 eV fait que les électrons σ n'interviennent pas pour expliquer les propriétés électroniques et optiques du graphène [8].

La structure de bande d'énergie

Toujours dans le modèle des liaisons fortes [5], le calcul de l'Hamiltonien donne la formule suivante pour l'énergie des électrons π [7] :

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{3 + f(k)} - t' f(k) \quad (2.3)$$

Avec :

$$f(k) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (2.4)$$

t : l'énergie de saut vers un site de plus proche voisin (d'un site A vers un site B ou inversement)

t' : énergie de saut vers un site de second plus proche voisin (d'un site A vers un autre site A ou d'un site B vers un autre site B)

a : distance entre deux atomes de carbone

$\vec{k}(k_x, k_y, k_z)$: vecteur d'onde.

La structure de bande d'énergie du graphène est présentée sur la Figure 2.4. Aux points K et K', les bandes de valence et de conduction sont tangentes (gap nul), ce qui confère au graphène sa nature semi-métallique.

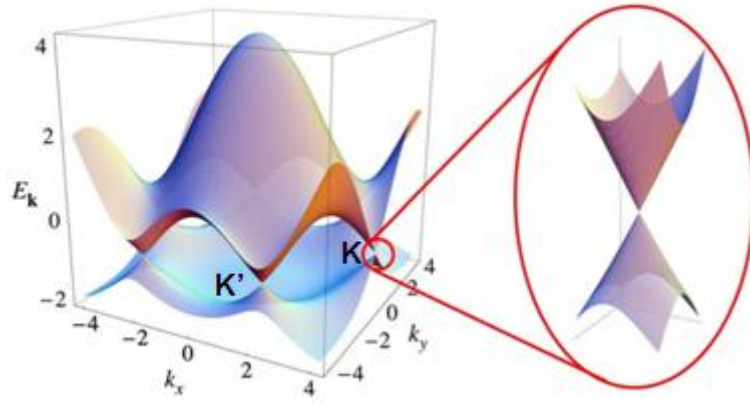


FIGURE 2.4 – Structure de bande du graphène. D'après [7].

En développant cette expression autour des points K et K', on trouve une expression de l'énergie linéaire avec le module du vecteur d'onde :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \hbar v_F |\vec{k}|, \hbar v_F = \frac{3}{2}ta \quad (2.5)$$

Avec v_F la vitesse de Fermi.

Dans cette structure de bande en cône que l'on trouve autour des points K et K', le comportement des électrons est décrit par l'équation de Dirac. C'est pourquoi K et K' sont appelés points de Dirac.

2.2.3 Transport électronique dans le graphène

Le transport dans le graphène peut être décrit par des porteurs sans masse [9] [10] [11] [12], se déplaçant dans un espace 2D avec une vitesse (v_F) égale à 1/300 celle de la lumière. Grâce à

2.2 Le graphène

sa structure de bande unique, le graphène présente des propriétés de transport extraordinaires et notamment des propriétés d'effet de champ ambipolaire et de fortes valeurs de mobilité de porteurs comparé aux autres semi-conducteurs classiques. Le tableau de la Figure 2.5 compare différentes propriétés électroniques du graphène avec d'autres semi-conducteurs et notamment les mesures expérimentales de mobilité des porteurs et la vitesse de saturation des électrons.

	Si	Ge	GaAS	4H-SiC	GaN	AlGaIn/GaN 2DEG	Graphene
Energy band gap (eV) @ 300 K	1.1	0.67	1.43	3.3	3.4	3.4	~ 0
Electron effective mass (m^*/m_e)	1.08	0.55	0.067	0.3	0.19	0.19	~ 0
Electron mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) @ 300 K	1,350	3,900	4,600	800	1,300	1,500–2,000	2×10^5
Saturated electron drift velocity v_s (10^7cm s^{-1})	1	0.6	2	2	3	3	> 5
Carrier concentration (cm^{-3})	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	10^{15}	$10^{19}\text{--}10^{20}$	$10^{19}\text{--}10^{20}$

FIGURE 2.5 – Comparaison des propriétés électroniques du graphène avec d'autres semi-conducteurs : gap, masse effective de l'électron, mobilité, vitesse de saturation et concentration de porteurs (d'après [13]).

L'effet de champ

L'avantage considérable du graphène est la possibilité de moduler la densité de porteurs entre électrons et trous en appliquant une tension de grille externe. Il est donc possible de moduler le niveau de Fermi du graphène dans la structure de bande d'énergie [14].

L'effet de champ dans le graphène est schématisé dans la Figure 2.6. L'application d'une tension positive entraîne un courant porté par des électrons (dopage type n) alors qu'une tension négative induit au contraire un dopage type p avec des trous.

Le transport dans le graphène

On dénombre deux régimes de transport dans le graphène :

- Le transport balistique : lorsque le libre parcours moyen des électrons l est supérieur à la longueur du canal L du graphène ($l > L$).
- Le transport diffusif : lorsque $l < L$, des collisions élastiques et inélastiques gênent le parcours des porteurs. Le transport est alors décrit par la formule de Drude-Boltzmann [16].

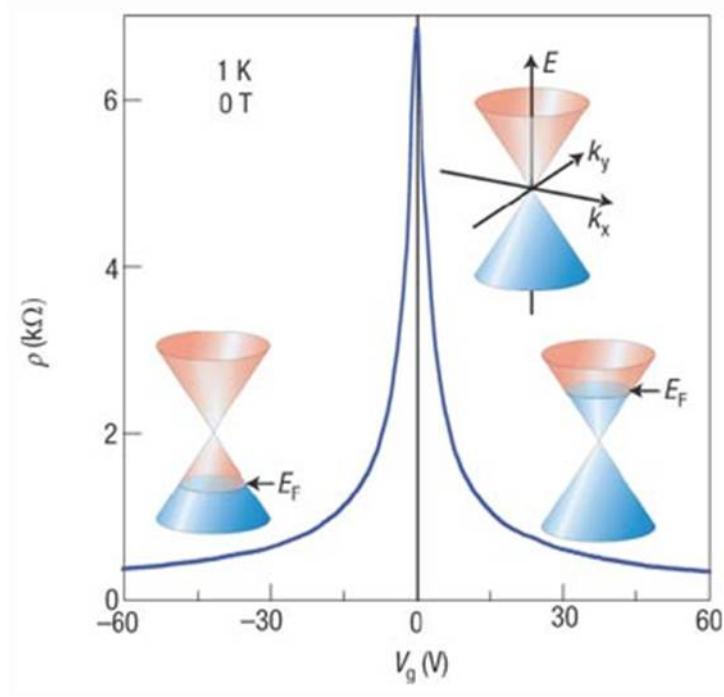


FIGURE 2.6 – Effet de champ dans le graphène : changement de la position du niveau de Fermi en fonction de la tension de grille (D'après [15]).

Dans un graphène idéal, la densité de porteurs au point de Dirac devrait être nulle. Néanmoins, la présence de désordre dans le matériau ou d'impuretés chargées au contact du graphène induit l'apparition de "flaques" d'électrons et de trous, plus communément appelés en anglais : electron/hole puddles [17]. Par conséquent, au point de neutralité la conductivité du graphène est non nulle.

Le graphène réel contient des défauts [18], des impuretés [19], interagit avec le substrat [20] et est affecté par l'interaction des porteurs avec les phonons du substrat [21]. Ce type de perturbations altèrent donc les propriétés du graphène en introduisant des inhomogénéités dans la densité de porteurs et en limitant le libre parcours moyen des électrons [13]. On peut citer plusieurs types de mécanismes de diffusion dont :

- La diffusion à courte portée : due aux défauts et aux adsorbats
- La diffusion à longue portée : due aux charges piégées dans l'interface avec le substrat ou sur le graphène
- La diffusion par interaction avec les phonons du substrat : c'est un mécanisme quasi-élastique qui limite la mobilité des porteurs

Afin de minimiser l'effet de la diffusion, plusieurs solutions ont été suggérées et notamment l'utilisation d'autres substrats comme du nitrure de bore BN (Figure 2.7) ou bien la suppression complète du substrat dans le cas du graphène suspendu (Figure 2.8).

L'approche du graphène suspendu a été mise en place par une gravure chimique de la silice [22]. L'avantage du BN est qu'il présente une surface lisse, quasiment dépourvue de charges piégées et présente une structure proche de celle du graphène.

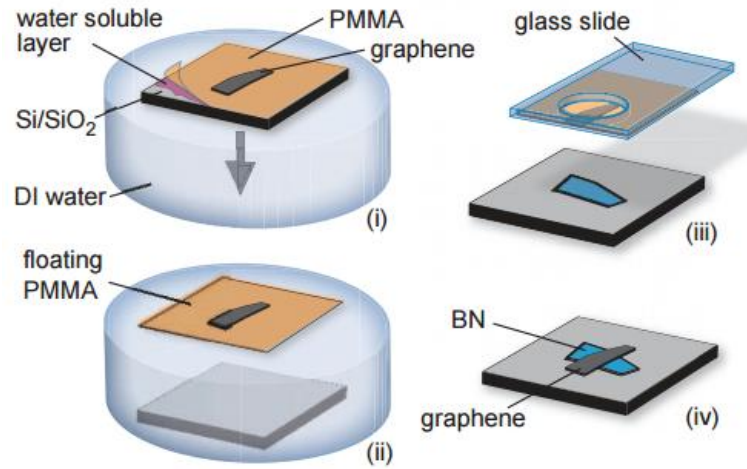


FIGURE 2.7 – Schéma du transfert du graphène sur BN (image extraite de [22]).

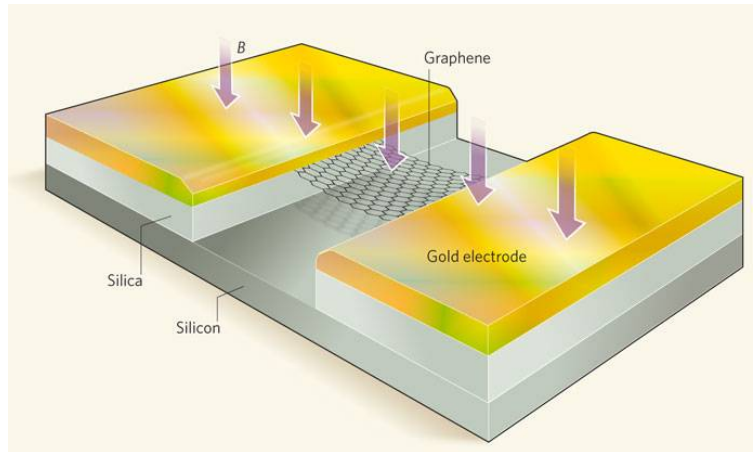


FIGURE 2.8 – Schéma d'un dispositif avec du graphène suspendu (image extraite de [23]).

La mobilité

La mobilité dans le graphène sera largement abordée dans ce manuscrit. Le graphène est bien connu pour ses fortes valeurs de mobilité de porteurs. Une mobilité électronique jusqu'à $200.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ a été présentée sur du graphène suspendu [24].

Dans le Tableau 2.1, on présente une comparaison des valeurs de mobilité de porteurs et de minimum de conductivité pour différents types de graphène et différents substrats.

Substrat	Type de de croissance	μ ($\times 10^3$ cm ² /V.s)	$\sigma_{\min}$ (e ² /h)	Référence
SiO ₂ /Si	Exfoliation	10 - 15	4	[4]
BN	Exfoliation	25 - 140	6	[22]
Suspendu	Exfoliation	120 - 200	$1.7/\pi$	[24]
SiC	Sublimation du SiC	1 - 5	-	[25]
SiO ₂ /Si	Ni - CVD	2 - 5	-	[26]
SiO ₂ /Si	Cu - CVD	1 - 16	-	[27]

TABLE 2.1 – Mobilité et minimum de conductivité du graphène dans la littérature.

2.2.4 Autres propriétés

Le graphène possède également d'autres propriétés uniques et notamment mécaniques étant donné que c'est un matériau à la fois très fin et flexible mais également très résistant grâce à l'hybridation de ses orbitales sp². Ce qui le rend très attractif pour l'électronique flexible. De plus, il présente des propriétés optiques intéressantes de forte transparence avec un taux d'absorption de 2.3% de la lumière visible par monocouche de graphène [28].

Enfin, le graphène est un très bon conducteur thermique [29] [30] [31].

Des valeurs atteignant les 5000 W/m.K ont été obtenues sur du graphène à température ambiante [32] [33].

Toutes ces propriétés sont résumées dans le Tableau 2.2 :

Propriété	Valeur	Référence
Mécanique	Module de Young à 0.5 TPa	[34] [35] [36]
Thermique	Conductivité thermique à 50 Wcm ⁻¹ K ⁻¹	[32]
Optique	Transparence à 97.7% (visible et IR)	[28]

TABLE 2.2 – Différentes propriétés physiques du graphène.

2.2.5 Techniques de croissance

Il existe plusieurs méthodes de synthèse du graphène que nous allons détailler ci-dessous tout en rappelant les avantages et les inconvénients de chacune.

L'exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique constitue la technique la plus traditionnelle pour obtenir du graphène. Elle permet de produire du graphène haute qualité. C'est grâce à cette technique que le graphène a été isolé pour la première fois en 2004 par K. Novoselov et A. Geim [4]. Il s'agit d'utiliser un simple ruban adhésif afin d'arracher des couches de graphène d'un graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). L'opération est renouvelée plusieurs fois afin d'obtenir une monocouche correspondant à du graphène. Les couches sont par la suite reportées sur un substrat. La Figure 2.9 montre une image des premières couches de graphène exfolié synthétisées par Novoselov sur un substrat Si/SiO₂.

Cette technique de production de graphène est donc simple à mettre en œuvre et ne requiert aucun équipement lourd. Bien que le graphène produit par exfoliation mécanique soit

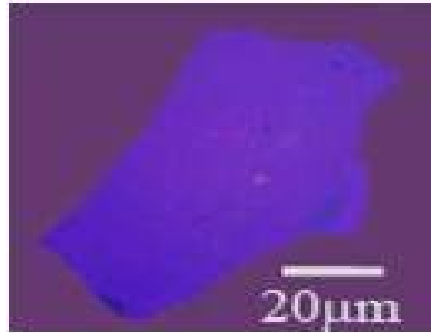


FIGURE 2.9 – Image d'un graphène multicouche (épaisseur = 3 nm) exfolié sur du Si/SiO₂ (tirée de [4]).

pratiquement dépourvu de défauts et que les dimensions obtenues soient compatibles avec les techniques de lithographie, il demeure tout de même peu enclin à une production industrielle de masse pour deux raisons. D'une part, la surface produite est de quelques μm^2 . D'autre part, cette méthode n'est pas reproductible en raison de la non-homogénéité du nombre de couches obtenues.

L'exfoliation chimique

Cette méthode est basée sur la production de graphène oxydé également appelée la procédure Hummers [37]. Elle consiste à oxyder du graphite en milieu acide. On récupère par la suite le graphène grâce à une exfoliation thermique dans un solvant réducteur (Figure 2.10).

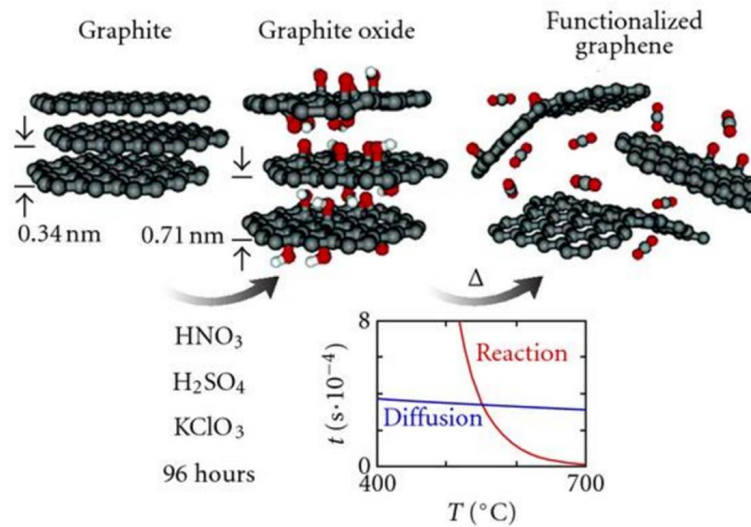


FIGURE 2.10 – Synthèse chimique du graphène par la méthode Hummers combinée à une réduction thermique. (Image tirée de [38]).

La sublimation du SiC

Le graphène obtenu par épitaxie est synthétisé à partir d'une graphitisation d'un substrat de carbure de silicium [39] [40] [41]. Au cours de cette synthèse, le carbure de silicium est chauffé

jusqu'à 1300-1400 °C dans un bâti sous ultra vide afin que les atomes de silicium s'évaporent et que ceux du carbone se réorganisent en couche de graphène [42] [43] [44].

Cette méthode présente l'avantage d'être adaptée à une production à grande échelle avec une synthèse possible en pleine plaque. De plus, la croissance se fait directement sur un substrat isolant (le SiC) et donc il n'y a pas besoin de recours à un transfert de la couche. Néanmoins, cet avantage peut également être considéré comme un inconvénient puisque la couche n'est pas transférable sur un autre substrat. Par ailleurs, la sublimation requiert le chauffage à des températures élevées, ce qui rend le contrôle du procédé de graphitisation et donc du nombre de couches assez complexe. De plus, le coût des substrats de carbure de silicium est assez élevé.

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur, également appelé CVD pour Chemical Vapor Deposition en anglais, repose sur un mécanisme de décomposition catalytique à haute température d'un gaz carboné (généralement du méthane) sur un métal qui servira de précurseur de nucléation. Cette technique a été développée progressivement avec plusieurs métaux dont : le platine (Pt) [45] [46], le ruthénium (Ru) [47] [48], l'iridium (Ir) [49] [50], le nickel (Ni) [51] [52] [53], le cobalt (Co) et le cuivre (Cu) [54] [55].

En vue de son utilisation dans des applications en électronique, le graphène doit obligatoirement être transféré sur un substrat adéquat à l'aide de la technique standard utilisant une résine PMMA (poly(methyl methacrylate)) (Figure 2.11).

Il s'agit de déposer de la résine PMMA directement sur la surface du graphène (b). Ensuite, on place l'ensemble métal/graphène/PMMA dans une solution de gravure du métal de croissance (c). On place par la suite le graphène couvert avec la PMMA sur un substrat (d) avant de le sécher (e) et de dissoudre la résine PMMA dans l'acétone (f). Cette étape demeure assez délicate en raison du traitement infligé au graphène et qui peut donner lieu à une contamination du graphène par la présence de la résine de transfert et différents solvants. Ceci entraîne donc une détérioration des propriétés du graphène.

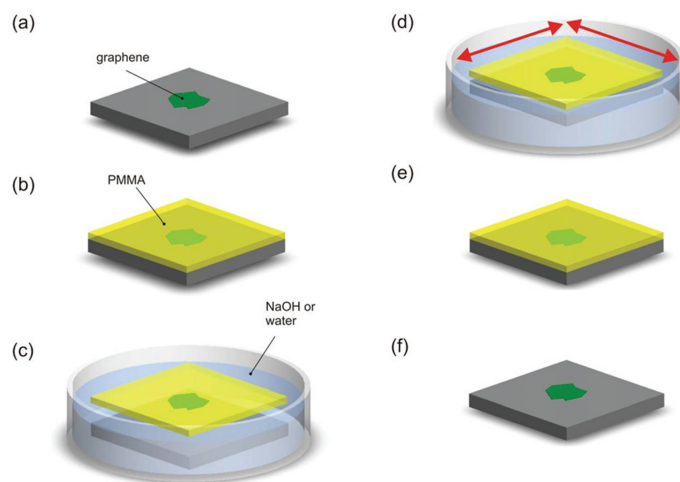


FIGURE 2.11 – Principe du transfert humide du graphène CVD (adapté de [56]).

Nous avons utilisé du graphène CVD transféré sur un substrat Si/SiO₂ [57] [58].

La Figure 2.12 montre une image d'un graphène monocouche de type CVD cru sur cuivre

2.2 Le graphène

et transféré sur un substrat Si /SiO₂ de taille 4".

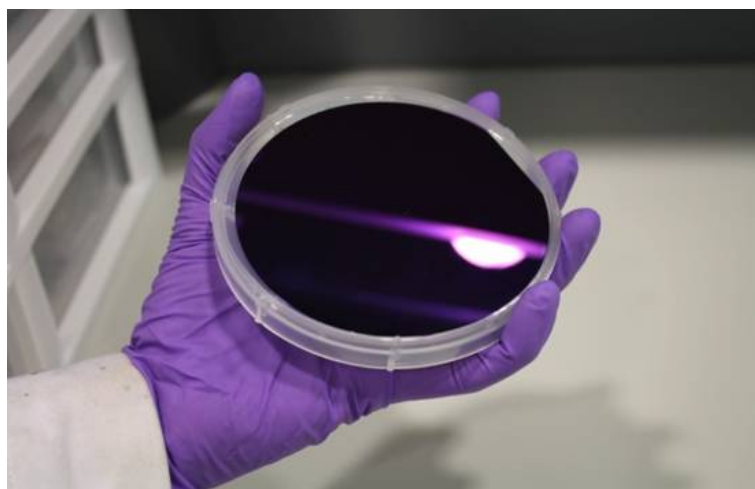


FIGURE 2.12 – Image d'un graphène CVD monocouche transféré sur un substrat Si/SiO₂ de taille 4".

Cette méthode est reproductible, de faible coût et permet l'obtention d'un graphène sur une large surface avec des tailles atteignant le mètre [55] avec une technique "roll-to-roll" (Figure 2.13). Néanmoins, le recours à l'étape de transfert accentue la difficulté de sa mise en œuvre.

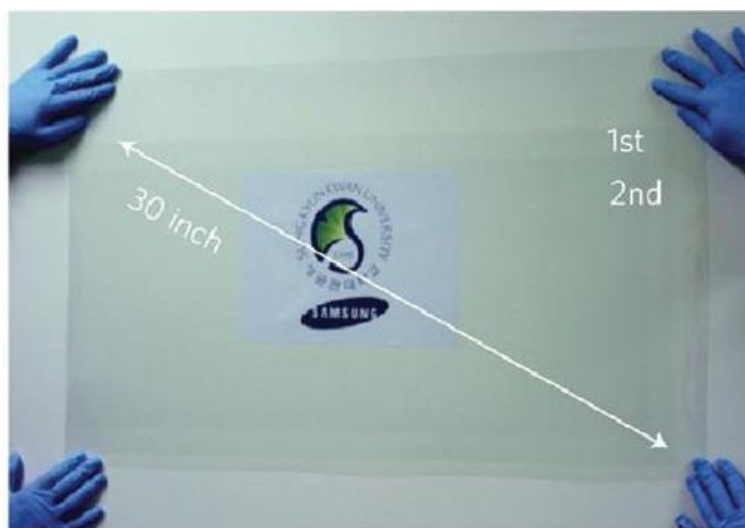


FIGURE 2.13 – Graphène grande surface (Process roll-to-roll). (Image tirée de [55]).

D'autres méthodes de synthèse du graphène existent comme :

- Le dépôt par épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) [59].
- L'ouverture de nanotubes de carbone pour former des nanorubans de graphène [60].
- La formation de feuillets de graphène par décharge d'arc du graphite [61].

2.2.6 Applications : GFETs, photodétecteurs

Grâce à ses nombreuses propriétés électroniques, mécaniques, optiques et thermiques, le champ des applications du graphène est très large. Les Figures 2.14 et 2.15 résument la roadmap du projet européen Flagship. Ces images illustrent bien les différentes applications futures du graphène dans les technologies de l'information et de la communication (ICT), l'énergie, la santé, l'électronique etc.

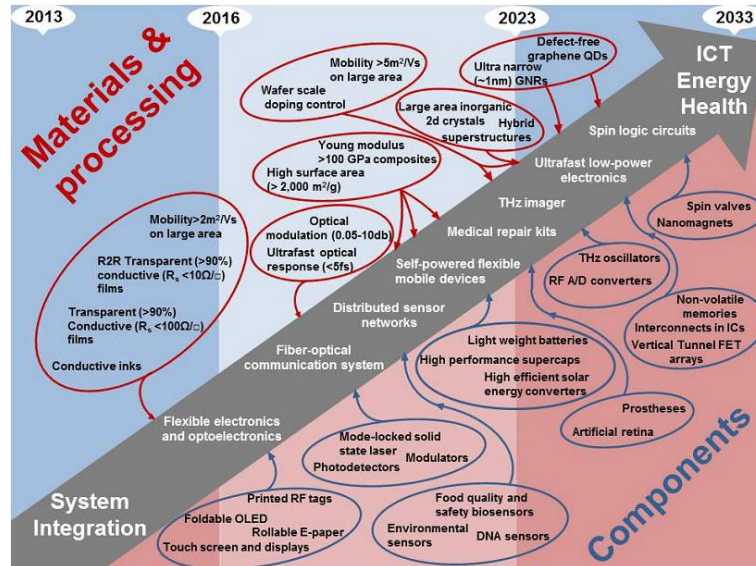


FIGURE 2.14 – Roadmap du graphène pour la période 2013-2023 pour le développement des matériaux et procédés pour différentes composants et applications. (Image tirée du rapport du projet flagship).

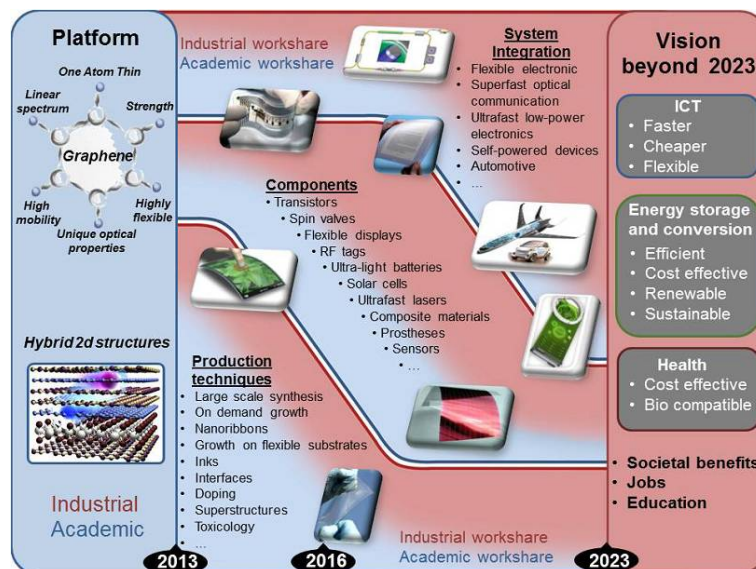


FIGURE 2.15 – Roadmap du graphène pour la période 2013-2023 (Image tirée du rapport du projet flagship) avec une distinction entre le travail académique et industriel.

Parmi les applications possibles utilisant le graphène, on retrouve les GFETs et c'est ce type de transistors qu'on a fabriqué au cours de cette thèse. Il y a également les photodétecteurs qui constituent les composants visés par ce travail.

GFETs

L'objectif de ce travail doctoral est d'identifier une méthodologie de fabrication de transistors à effet de champ : GFETs (Graphene Field Effect Transistors). Le principe de fonctionnement de ce genre de dispositifs sera plus amplement abordé dans le chapitre suivant. Néanmoins, une présentation de la structure est présentée dans la Figure 2.16. La démonstration de l'effet du champ dans le graphène a été établie lors de la découverte de ce matériau en 2004 [4]. En 2008, IBM a publié le premier GFET pour des applications hautes fréquences [62].

Les dispositifs fabriqués seront des transistors à grille arrière. Cette structure permet d'ajuster le niveau de Fermi du graphène afin d'optimiser le courant photogénéré. Nos dispositifs sont constitués d'une feuille de graphène reliée à deux électrodes métalliques formant la source et le drain. La grille, constituée par le substrat (du silicium fortement dopé) est séparée du graphène par une couche d'oxyde SiO_2 . L'épaisseur de cette couche est choisie de façon à pouvoir voir les feuilles de graphène au microscope optique par effet d'interférence dans le visible [63]. Deux valeurs sont couramment utilisées : 90 nm et 300 nm.

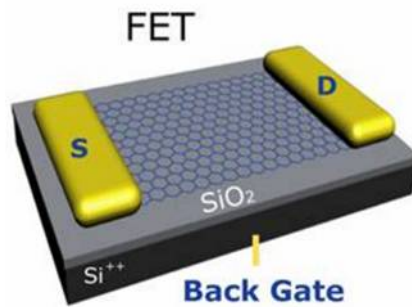


FIGURE 2.16 – Schéma d'un GFET. La feuille de graphène est séparée du substrat (qui forme la grille) par une couche de SiO_2 . Des contacts métalliques source et drain sont déposés sur le graphène pour permettre une mesure par des pointes de test (Structure extraite de [64]).

La photodétection

L'application principale qu'on vise avec nos dispositifs à base de graphène est d'observer leur réponse à une excitation lumineuse : c'est le principe de photodétection. On utilisera un laser à $1.55 \mu\text{m}$ en longueur d'onde qui est typique des applications en télécommunication. Cette valeur correspond à une énergie de photons de 0.8 eV. Un schéma d'un photodétecteur est représenté dans la Figure 2.17. Le mécanisme de fonctionnement sera traité dans le dernier chapitre.

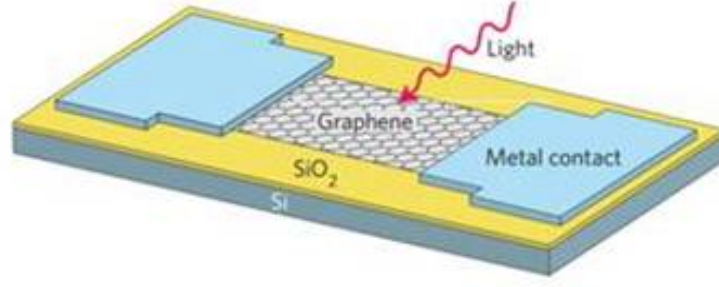


FIGURE 2.17 – Schéma représentatif d'un photodétecteur (D'après [8]).

Dans les deux cas de graphène dopé p ou n (Figure 2.18), pour qu'un photon incident puisse engendrer une paire électron-trou et participer à la photoconduction par effet photovoltaïque, il faut que le niveau de Fermi du graphène se trouve dans un intervalle de $\pm$ la moitié de l'énergie du photon par rapport au point de Dirac, ce qui correspond à ± 0.4 eV dans notre cas. Pour le graphène intrinsèque cette contrainte est relâchée et le graphène peut absorber sur une très grande gamme de longueur d'onde. D'où, l'importance de développer un procédé de fabrication de dispositifs à base de graphène avec un bon contrôle du niveau de dopage du graphène et avec une stabilité à long terme.

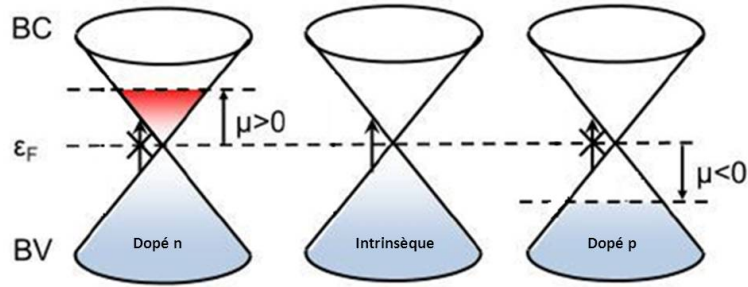


FIGURE 2.18 – Structure de bandes du graphène autour du point de Dirac pour du graphène dopé n, intrinsèque et dopé p. Les flèches noires indiquent les transitions possibles.

Le graphène constitue un matériau intéressant pour cette application pour plusieurs raisons :

- une gamme spectrale d'absorption lumineuse très large (de l'UV au THz) grâce à sa structure de bande particulière comme vu précédemment [65] [66]. Ainsi il pourrait remplacer les QWIPs (quantum-well-infrared photodetectors) et les photodétecteurs MCT (mercury cadmium telluride) dans le domaine $2 - 10 \mu\text{m}$ avec l'avantage de pouvoir être utilisable à température ambiante. De plus son absorption lumineuse (environ 2.3 % [28]) est très élevée pour une couche monoatomique mais reste faible par rapport aux MCT et QWIPs. Ce niveau d'absorption est indépendant de la longueur d'onde dans la gamme 300 - 900 nm [8] ;
- une très grande mobilité de porteurs. Ceci permet d'obtenir des temps de réponse très courts. La réponse photoélectrique du graphène ne décroît pas pour des modulations d'intensité lumineuse jusqu'à 40 GHz [67] ;
- son potentiel d'intégration. En effet ce matériau peut être reporté à basse température sur de nombreux substrats ce qui facilite son intégration dans des dispositifs avancés avec un coût faible. De plus il peut être intégré dans des dispositifs submicrométriques,

ce qui permet d'envisager des dispositifs très haute fréquence à base de graphène.

2.3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été l'occasion de dresser le profil du matériau graphène avec ses propriétés uniques, ses différentes méthodes de synthèses et ses applications potentielles et de comprendre ainsi l'intérêt qui est porté pour ce matériau carboné.

Les chapitres suivants seront consacrés à détailler les techniques de fabrication et caractérisation effectuées sur les dispositifs à base de graphène, présenter les procédés de fabrication développés et les résultats électriques associés.

Chapitre 3

Techniques expérimentales de fabrication et caractérisation des dispositifs à base de graphène

Ce chapitre met l'accent sur les techniques utilisées pour la fabrication et la caractérisation des dispositifs à base de graphène. Tout d'abord, nous passerons en revue les différentes méthodes de micro et nano fabrication des dispositifs avant de nous concentrer sur les moyens de caractérisation structurale du graphène. Enfin, nous verrons plus en détail les techniques d'évaluation de la performance des dispositifs fabriqués.

3.1 Techniques de micro et nano fabrication

Cette partie est consacrée à la présentation des outils utilisés pour la fabrication des dispositifs à base de graphène. En effet, il faudra développer un procédé technologique de fabrication pour la validation des composants avec toutes les étapes que ça requiert : lithographie, métallisation, gravure, recuit . . .

3.1.1 Masques : Différents designs

On présente ici une étape cruciale pour la fabrication des échantillons, il s'agit de la définition du design des dispositifs. Nous avons développé plusieurs designs à base de graphène. Plusieurs masques avec différentes géométries et dimensions ont été dessinés à l'aide du logiciel CleWin.

Chaque masque comprend plusieurs niveaux, chacun correspondant à une étape de fabrication. La première étape est celle de la définition des marques d'alignement. Ces petites structures qu'on dessine généralement aux quatre coins de l'échantillon permettent le bon alignement masque-échantillon à chaque étape de fabrication. Le masque présentant le design de ces marques est présenté dans la Figure 3.1. On retrouve deux types de marques selon le type de lithographie utilisée : les marques de lithographie optique et celle de la lithographie électronique.

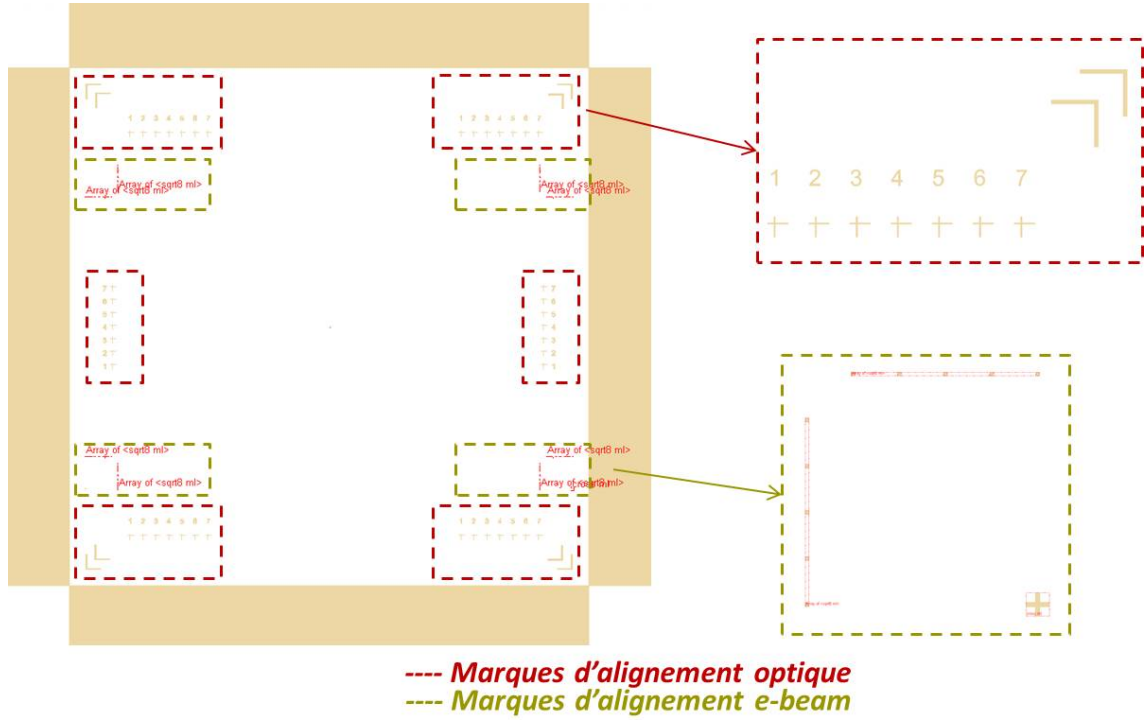


FIGURE 3.1 – Les marques d'alignement de lithographie optique et électronique

On présente ci-dessous (Figure 3.2) les différents designs à base de graphène qui ont été développés.

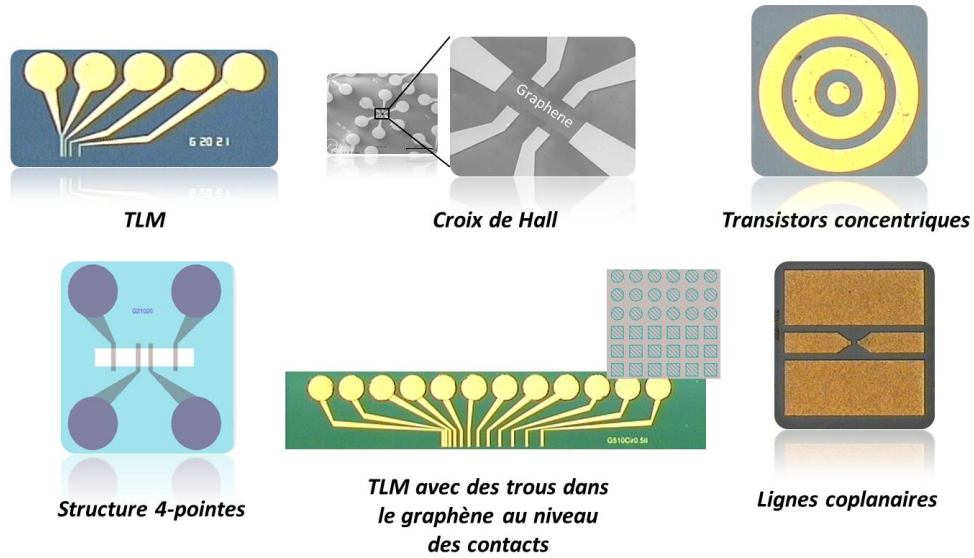


FIGURE 3.2 – Les différents designs de dispositifs à base de graphène : TLM, croix de Hall, transistors concentriques, structures 4-pointes, TLM avec des trous et lignes coplanaires.

On retrouve d'abord les designs les plus classiques notamment les TLM (Transmission Line Method ou Transfer Length Method) et les croix de hall. Nous avons également développé

des designs bien spécifiques pour extraire les résistances du canal et des contacts comme la structure 4-pointes ou bien les TLM à plusieurs canaux et avec des trous au niveau du contact graphène-métal. On peut distinguer sur la Figure 3.2 un zoom du graphène sous le contact avec différents trous circulaires et rectangulaires. Par ailleurs, nous avons également développé un design assez original de transistors à base de graphène en forme concentrique. Finalement, un design en forme de lignes coplanaires a été dessiné pour les mesures hyperfréquences. On représente ci-dessous les dimensions de certaines structures dessinées (Tableau 3.1).

Design/Dimensions	Longueur du canal L (μm)	Largeur du canal (μm)	Rayon (μm)
TLM	2, 5, 10, 20	2, 5, 10, 20	
Croix de Hall	14, 20, 24, 48	4, 6, 12	
Transistors concentriques			2, 5, 10, 15, 20, ..., 60
TLM avec des trous	2, 5, 10, 15, 20, 25, ..., 50	5, 10	

TABLE 3.1 – Dimensions caractéristiques des principales structures étudiées

3.1.2 Techniques de lithographie

La réalisation de dispositifs à base de graphène repose sur des techniques de lithographie. C'est une étape clé qui permet de définir les motifs à réaliser. On a eu recours à deux méthodes lithographiques largement utilisées dans le milieu de la micro et nano fabrication : la lithographie optique et la lithographie électronique.

3.1.2.1 Lithographie optique

La lithographie optique ou photolithographie permet de transférer les motifs d'un masque sur un substrat avec une résolution de $0.5 \mu\text{m}$. Le principe de cette technique se décompose en 3 étapes qui sont détaillées ci-dessous.

Enduction de résine (Figure 3.4 a))

La première étape consiste à déposer une résine photosensible sur toute la surface de l'échantillon. Ce film est étalé de manière uniforme grâce à une enduction centrifuge effectuée à l'aide d'une tournette en salle blanche. L'épaisseur de la résine est définie par la vitesse de rotation de la tournette et dépend de la viscosité de la résine. Il existe plusieurs résines, le choix se fera en fonction de la technique de lithographie (optique, électronique), de l'épaisseur souhaitée (viscosité), de la résolution demandée, etc ... Cette étape d'enduction de résine est suivie d'un recuit afin d'éliminer les solvants et d'assurer une épaisseur uniforme de la couche de polymère.

Insolation (Figure 3.4 b))

L'insolation de l'échantillon se déroule sous une exposition à des radiations ultraviolettes UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) à travers un masque en quartz comportant des zones transparentes et des zones

opaques. Cette étape nécessite un bon alignement du masque sur l'échantillon. L'aligneuse de masque utilisée au cours de ces travaux est la Karl Suss MA4 (Figure 3.3). Etant donné qu'un procédé de fabrication comprend plusieurs étapes correspondant à plusieurs niveaux du masque, il est nécessaire d'effectuer un alignement à chaque étape.



FIGURE 3.3 – Photographies de l'aligneuse de masque MA4

La lumière UV modifie les propriétés de solubilité de la résine photosensible exposée à travers les zones transparentes du masque (Figure 3.4). Le temps de d'exposition est un paramètre variable selon le type de résine choisie.

Développement de la résine (Figure 3.4 c))

Cette étape consiste à dissoudre les zones insolées (respectivement non insolées) avec une résine positive (respectivement négative) afin de révéler les motifs. La polarité de la résine est également un facteur clé pour la lithographie. En effet, il y a deux catégories de résines : les résines positives et les résines négatives. Dans le cas des résines positives, la région exposée à la lumière est dissoute lors du développement à cause de la rupture qui intervient au niveau des molécules. Alors que, pour les résines négatives, la région exposée aux UV subit une réaction de polymérisation et devient insoluble dans la solution de développeur et la région non-insolée est donc dissoute. La Figure 3.4 résume cette spécificité de la polarité. La nature du bain (généralement une solution aqueuse basique) pour le développement de la résine après insolation dépend de la nature de la résine utilisée. Par exemple, pour la résine SPR 700, on utilise un développeur MF 319 et pour la PMMA, un mélange de MIBK/IPA.

Par la suite, le transfert du motif dans le matériau se fera par gravure ou lift-off.

Transfert du motif par lift-off La dissolution de la résine s'effectue tout simplement par une attaque chimique dans un bain d'acétone. Cette technique est particulièrement utilisée lors de la formation des plots métalliques par lift-off. Il s'agit de déposer le métal sur les plots de résine et également sur les zones développées et donc directement sur le substrat. Lors du lift-off, l'acétone s'infiltre entre les deux niveaux des couches et permet donc d'éliminer la couche métallique se trouvant au-dessus de la résine tandis que celle qui est en contact avec le substrat reste intacte. Le bain d'ultrasons n'est pas approprié dans notre cas puisqu'on risque d'arracher la couche de graphène. Le schéma décrivant cette technique est présenté dans la Figure 3.5.

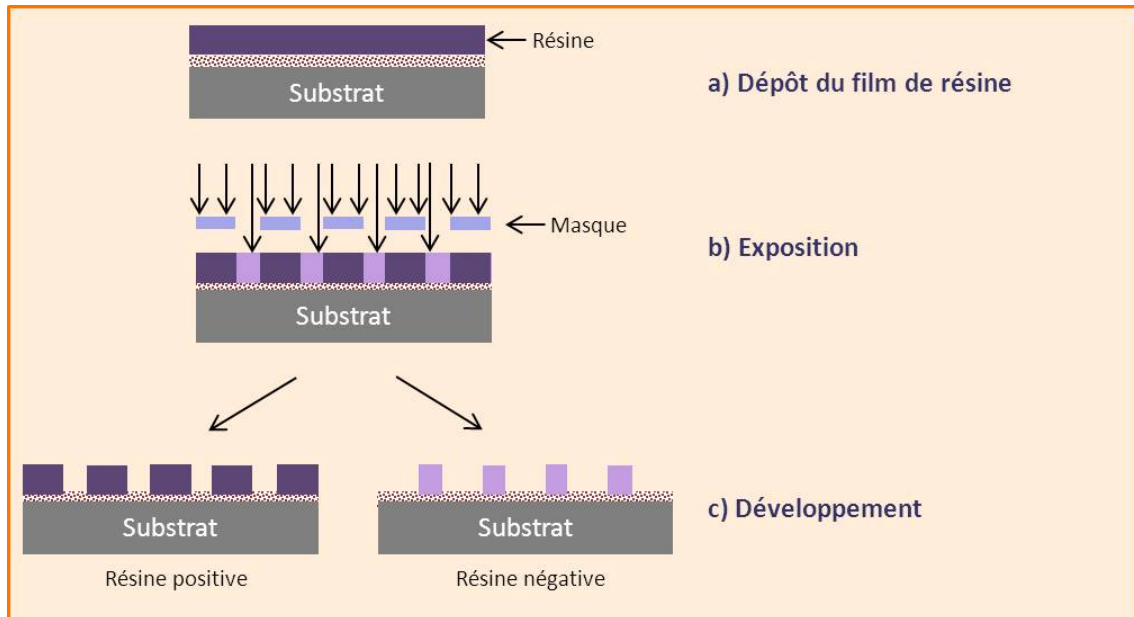


FIGURE 3.4 – Principe général de la lithographie selon la polarité de la résine

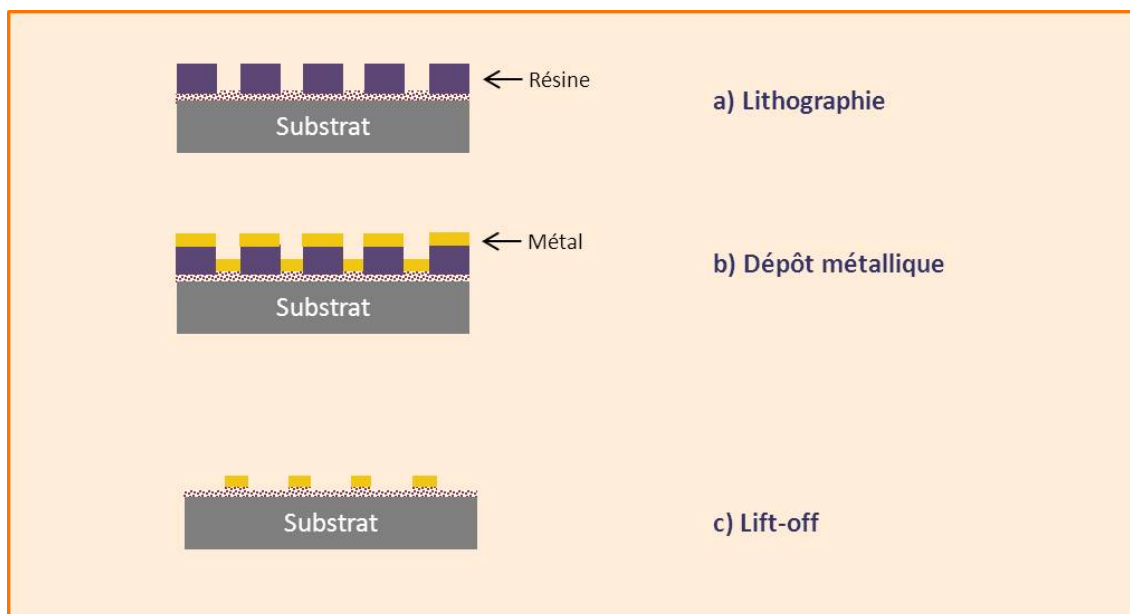


FIGURE 3.5 – Procédé général du lift-off

3.1.2.2 Lithographie électronique

La lithographie électronique est une technique indispensable pour la fabrication des dispositifs de taille nanométrique (50 - 500 nm). Il s'agit de balayer l'échantillon avec un faisceau d'électrons (3-4 nm de diamètre) afin d'agir sur les propriétés d'une résine électrosensible et donc de dessiner directement les motifs sur la résine. Le recours à cette technique est primordial dans deux cas : d'abord, pour l'obtention de structures de très haute résolution (10 nm). Ceci

a été par exemple le cas pour la fabrication des structures TLM avec des trous au niveau du contact graphène-métal. L'absence de commande de masque constitue également un deuxième avantage qui justifie le recours à la lithographie électronique surtout pour les structures dites « tests » qui servent à mettre au point le procédé technologique. Nous avons travaillé avec le nanomasqueur Nb4 de NanoBeam (Figure 3.6).



FIGURE 3.6 – Photographie du nanomasqueur Nb4 de NanoBeam

La préparation de l'échantillon nécessite comme en lithographie optique une étape d'enduction de résine et de recuit. Deux résines ont été utilisées au cours de nos tests : la PMMA (polyméthyl-méthacrylate) et l'UVIII. Par la suite, l'échantillon est placé dans le nanomasqueur. Enfin, les zones irradiées par le faisceau électronique sont dissoutes dans la solution de développeur.

Principe Les électrons sont accélérés sous l'effet d'une haute tension. Le faisceau est focalisé et scanné à l'aide d'une colonne électronique maintenue sous ultra-vide (5.10^{-10} mbar). Durant le procédé d'écriture, on peut différencier deux types de phénomènes d'interaction électron/matière :

- la diffusion des électrons du faisceau ou *forward scattering* : les électrons subissent de multiples pertes d'énergie dues aux collisions avec les atomes de la résine ; ce qui produit une poire d'interaction de 1 à quelques microns (voir Figure 3.30 a)). Pour que cette poire d'interaction soit localisée bien en dessous de la couche de résine, on utilise de préférence un faisceau de haute énergie (ici 80 keV) ;
- la rétrodiffusion ou *backscattering* : les électrons sont rétrodiffusés dans toutes les directions même vers la résine ; ce qui donne lieu à une exposition de la résine autour des motifs. Si les motifs sont proches, leur forme sera modifiée (effet de proximité).

Dans notre cas, nous avons fixé l'énergie à 80 keV. La résolution est également déterminée par l'énergie apportée par le faisceau d'électrons appelée dose d'exposition et qui dépend du courant et du temps d'insolation. La dose est définie par le nombre d'électrons reçus par unité d'aire exprimée en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ comme suit :

$$D = \frac{I \cdot D_t}{\Delta^2} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Avec D dose surfacique $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

I courant du faisceau (nA)

D_t temps d'exposition sur un même point (ms)

Δ pas d'exposition d'un point à l'autre (μm)

Afin de bien calibrer nos procédés, nous avons effectué à chaque fois des "tests de dose" sur des échantillons sans graphène afin d'éviter tout risque de surexposition (les effets de proximité) et donc d'optimiser les conditions d'utilisation de la lithographie électronique. La dose dépend de plusieurs paramètres et plus particulièrement le type de résine et du niveau de lithographie.

Bien que très avantageuse de par ses performances en matière de résolution nanométrique, le traçage séquentiel rend la lithographie électronique moins attrayante vu son manque de rapidité d'exécution.

3.1.3 Méthodes de dépôt

Plusieurs techniques ont été utilisées pour les dépôts métalliques sur les échantillons. En voici un résumé succinct.

3.1.3.1 Evaporation sous vide

C'est la technique la plus ancienne et la plus répandue pour les dépôts de couches minces métalliques. On peut déposer plusieurs métaux : le nickel, le titane, l'or, le palladium, le platine etc avec plusieurs combinaisons possibles.

Dans notre cas, on a principalement utilisé le nickel et l'or avec le titane comme couche d'accroche afin d'améliorer l'ancrage de l'or sur l'échantillon.

Principe Cette technique consiste en l'évaporation d'un matériau source (métal ou diélectrique), le transfert de la matière évaporée puis le dépôt par condensation sur un substrat cible. L'énergie des espèces est de l'ordre de 0.1-0.2 eV et l'évaporation est effectuée sous un très bon vide (dans notre cas inférieur à 10^{-7} mbar). Le substrat est situé à une certaine distance en face de la source. Un équipement d'évaporation comporte typiquement une chambre de dépôt avec un système de pompage, des sources d'évaporation, des porte-substrats et une source d'énergie pour le chauffage. Trois étapes sont nécessaires pour tout dépôt par évaporation :

- Etape 1 : Evaporation : passage de la phase condensée à la phase vapeur. Cette première étape peut être effectuée par la technique d'échauffement d'une nacelle/fil par effet joule (Figure 3.7 (a)) ou par bombardement électronique grâce à un canon à électrons (Figure 3.7 (b)). Le choix dépend des caractéristiques du matériau (température d'évaporation, température pour obtenir la pression de vapeur nécessaire au dépôt).
- Etape 2 : Transport de la vapeur de la source au substrat sous vide ; ce qui permet d'éviter les collisions lors du parcours.
- Etape 3 : Croissance du film sur le substrat par condensation. Ce procédé dépend de nombreux paramètres : l'énergie des vapeurs incidentes, la température et la nature du substrat, la vitesse d'évaporation etc ...

Dans le cadre de ces travaux, nous avons utilisé un bâti Plassys MP 550 (Figure 3.8). Pour chaque dépôt, plusieurs paramètres sont à définir :

- Les paramètres de décapage ionique du substrat
- Le métal à déposer

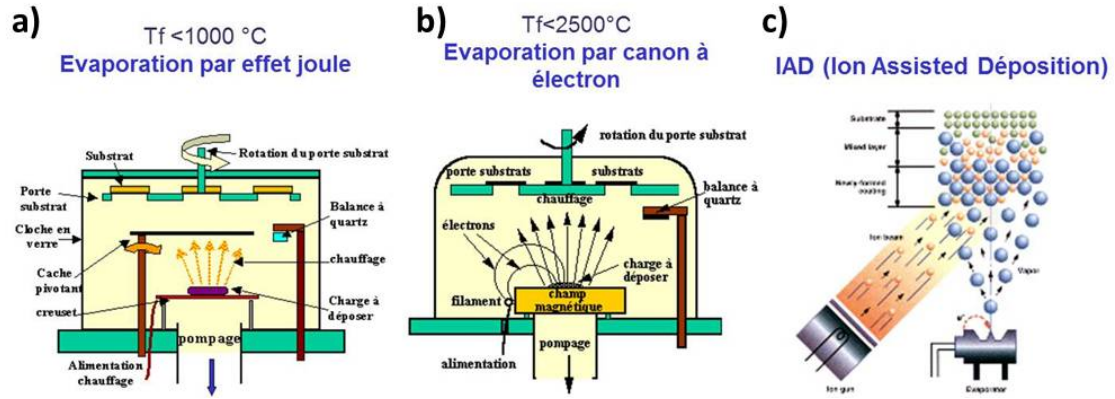


FIGURE 3.7 – a) Evaporation thermique par effet joule. b) Evaporation par canon à électrons. c) Assistance ionique au dépôt. (Images tirées de [68])

- L'épaisseur de chaque couche métallique
- La pression de dépôt

Le contrôle de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt se fait à l'aide d'une microbalance à quartz.



FIGURE 3.8 – Photographie du bâti de dépôt par évaporation « Plassys »

Le décapage ionique

Le décapage ionique est un traitement appliqué en amont du dépôt métallique par évaporation. Il intervient donc dans le bâti d'évaporation une fois l'échantillon en question placé pour être métallisé. Le substrat est bombardé avec des ions Argon. Il s'agit d'un procédé fréquemment utilisé afin de nettoyer la surface et d'améliorer l'accroche entre le métal qui va être déposé et le substrat. On peut choisir différentes conditions de décapage ionique définies par les paramètres énergie, courant et temps.

Cas particulier de l'IAD

Le dépôt assisté par canon à ions (IAD ou IBAD (**I**on **b**eam **A**ssisted **D**eposition)) est une des variantes de dépôt par évaporation par faisceau d'électrons (Figure 3.7 (c)) avec bombardement ionique du substrat.

Principe Cette technique repose sur une combinaison d'évaporation et de bombardement ionique de manière séquentielle : l'échantillon, fixé sur un porte substrat en rotation, se retrouve successivement exposé à un flux d'ions et au flux dû à l'évaporation d'un matériau (généralement des oxydes). Le bombardement ionique supplémentaire effectué avant le dépôt permet un nettoyage du substrat et une meilleure adhérence de la couche déposée.

Dans le cas du dépôt de couches d'oxydes, un bombardement par des ions oxygène permet la densification des couches et une meilleure stœchiométrie. Cette technique répond aux besoins de la micro-électronique (limiter les courants de fuite) et l'optique (contrôle et stabilité de l'indice de réfraction).

3.1.3.2 Pulvérisation Cathodique

La pulvérisation est une deuxième technique de dépôt de couche mince métallique ou isolante.

Principe Le dépôt par pulvérisation cathodique repose sur l'accélération d'atomes d'argon (Ar) ionisés (quelques keV) qui viennent bombarder la cible afin d'arracher des atomes de surface de cette cible (métallique ou isolante). Les atomes pulvérisés vont ensuite se déposer sur le substrat (Figure 3.9 (a)). Les atomes pulvérisés possèdent des énergies de 1 à 10 eV et vont se déposer sur le substrat.

Il existe deux modes de dépôt par pulvérisation :

- Le mode DC : utilisé pour les dépôts métalliques. La cible étant conductrice, elle peut écouler les charges.
- Le mode RF : plus utilisé car il permet les dépôts de matériaux à la fois diélectriques et métalliques. Le changement rapide de polarité permet de décharger les cibles sans perturbation de la pulvérisation.

Cette technique présente plusieurs avantages. Tout d'abord, elle permet de réaliser un dépôt en couche mince d'un alliage directement à partir d'une cible. De plus, l'énergie des particules arrivant sur le substrat permet d'améliorer la densité et l'adhérence des couches obtenues. Il est possible d'ajuster les paramètres de dépôt afin d'optimiser les contraintes induites par celui-ci (gaz, pression, puissance, etc.). Tout comme pour l'évaporation thermique, la réalisation de films diélectriques par pulvérisation cathodique nécessite l'ajout d'espèces réactives en utilisant un mélange argon/oxygène.

L'équipement utilisé pendant ces travaux est présenté dans la Figure 3.9(b)

3.1.3.3 Croissance électrolytique

La croissance électrolytique d'or a été utilisée pour la fabrication des dispositifs RF qui nécessitaient une épaisseur importante de métal (quelques μm). Il s'agit de déposer de l'or dans notre cas sur notre échantillon suivant le principe d'électrolyse.

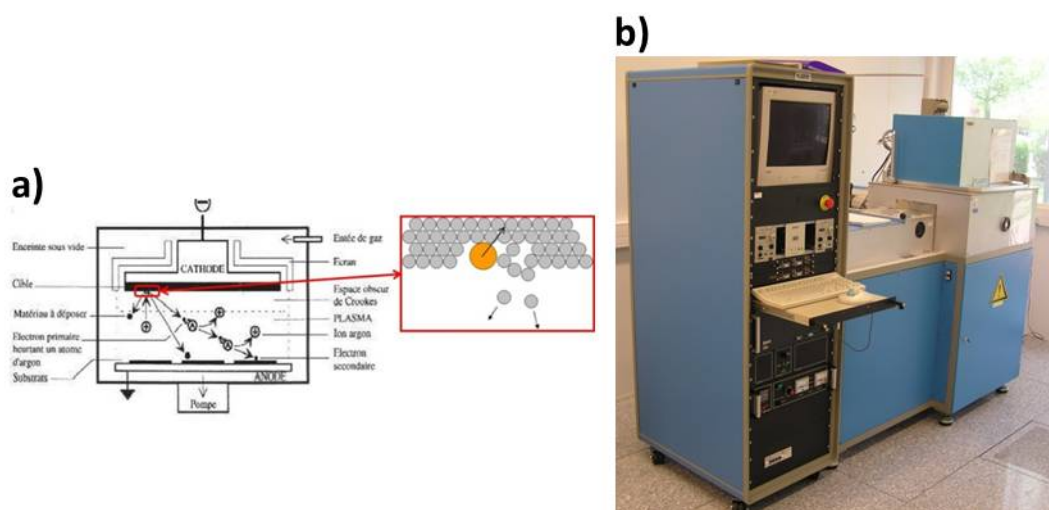


FIGURE 3.9 – a) Mécanisme de dépôt en couches minces par pulvérisation cathodique([69]). b) Photographie du bâti de dépôt par pulvérisation « Plassys »

Principe La croissance électrolytique repose sur la technique galvanoplastie. Il s'agit de l'utilisation de l'électrolyse pour réaliser une électrodéposition en couche épaisse (1 à plus de 50 μm). On utilise un courant continu pour réaliser ce dépôt métallique, le métal à déposer étant sous forme ionique dans la solution.

Le montage d'électrodéposition utilisé est montré dans la Figure 3.10. Il s'agit d'un bain électrolytique (cyanure d'or : l'aurocyanure $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$) dans le cas de la croissance électrolytique d'or) où on plonge les deux électrodes : la plaque d'or (ou plus généralement le métal à déposer) représentant l'anode et l'échantillon/substrat la cathode. Une première réaction d'oxydation ayant lieu au niveau de l'anode permet d'avoir les ions d'or. Une différence de potentiel est appliquée au moyen d'un générateur auquel les électrodes sont reliées. Cette polarisation génère la migration des ions métalliques vers l'échantillon. Ceci déclenche la seconde réaction de réduction au niveau de la cathode, ce qui donne le dépôt métallique d'or sur l'échantillon.



FIGURE 3.10 – Photographie du système de croissance d'or électrolytique

La loi de Faraday permet de déterminer les différents paramètres nécessaires au dépôt par

voie électrolytique :

$$m = \rho V = \frac{M.I.t}{n.F} \quad (3.2)$$

Avec m la masse du métal déposé en g, ρ sa masse volumique g/cm³, V le volume déposé en cm³, M sa masse molaire en g/mol, I l'intensité du courant électrique en A, t la durée du dépôt en s, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique et F la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹).

En fonction de l'épaisseur de métal choisie et de la surface à couvrir, on calcule donc le temps de dépôt qu'il faut. On obtient de l'or assez rugueux comme on peut le voir sur cette image prise au microscope optique (Figure 3.11).

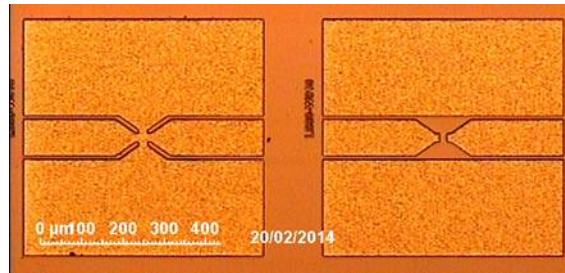


FIGURE 3.11 – Observation au microscope optique de dispositifs type lignes coplanaires avec de l'or électrolytique

3.1.3.4 ALD : Atomic Layer Deposition

L'ALD (Atomic Layer Deposition) est un type de dépôt séquentiel de couches ultra-minces à résolution atomique. Il existe différents modes de dépôts ALD (thermique, plasma). Le mode le plus classique est le mode dit « thermique » qui repose sur l'utilisation de la vapeur d'eau ou l'ozone comme réactif pour obtenir l'oxydation d'un premier précurseur ayant saturé les sites atomiques en surface de l'échantillon.

Principe Cette technique constitue une variante du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) où les précurseurs sont introduits de manière cyclique dans l'enceinte avec une purge du réacteur avec un gaz inerte entre deux pulses ou injections de précurseurs. On peut subdiviser un cycle de dépôt par ALD en deux étapes pour un dépôt d'une couche binaire constituée de deux éléments :

1. Introduction du premier précurseur gazeux dans la chambre de réaction. Le dépôt d'une monocouche de cet élément à la surface du substrat par adsorption est contrôlé par la température de ce dernier jusqu'à saturation. Les résidus de ce premier précurseur (réactifs et produits de réaction) sont évacués via une purge du réacteur avec de l'azote ou de l'argon.
2. Injection du second précurseur qui vient réagir avec la première couche déposée et forme la couche binaire. Un précurseur oxydant est utilisé au cours de cette étape dans le cas de dépôt de couches d'oxyde. Cette réaction est également suivie d'une deuxième purge.

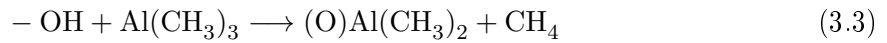
Le principal avantage de cette méthode est l'obtention de couches homogènes, denses et reproductibles avec un excellent recouvrement de surface grâce au processus de saturation de

surface lors du dépôt. De plus, on note également le caractère non dégradant de la technique envers les surfaces sensibles (polymère, graphène, etc). Par ailleurs, grâce au très bon contrôle de la croissance (monocouche par monocouche), la qualité des matériaux réalisés peut être bien supérieure aux autres matériaux obtenus par CVD, PVD classique.

L'oxyde d'aluminium Al_2O_3

Le dépôt d'alumine par ALD est largement utilisé dans le milieu de la microélectronique [70] et notamment pour le graphène [71] [72] [73]. Le dépôt d'alumine par ALD se fait à travers une succession de cycles avec comme précurseurs : le Triméthylaluminium (TMA) (1 Torr, 60 sec de purge) et l'ozone (500 Torr, 20 sec de purge) pour l'oxydation. La température de la chambre de réaction est fixée à 80 °C. Dans ces conditions, la vitesse de croissance est d'environ 1Å/cycle [74].

Le schéma de la réaction (Figure 3.12) est représenté ci-dessous. La surface du substrat doit présenter des groupes hydroxyle OH afin d'amorcer la réaction. L'injection du premier précurseur le TMA donne lieu à cette première réaction entre le TMA et les groupes OH comme suit :



Le méthane est évacué lors de la purge. Par la suite, la vapeur d'eau est injectée dans la chambre de réaction et va interagir avec les terminaisons CH_3 du produit de la première réaction comme suit :



La saturation de surface aura lieu lorsque toutes les groupes méthyles (CH_3) auront réagi.

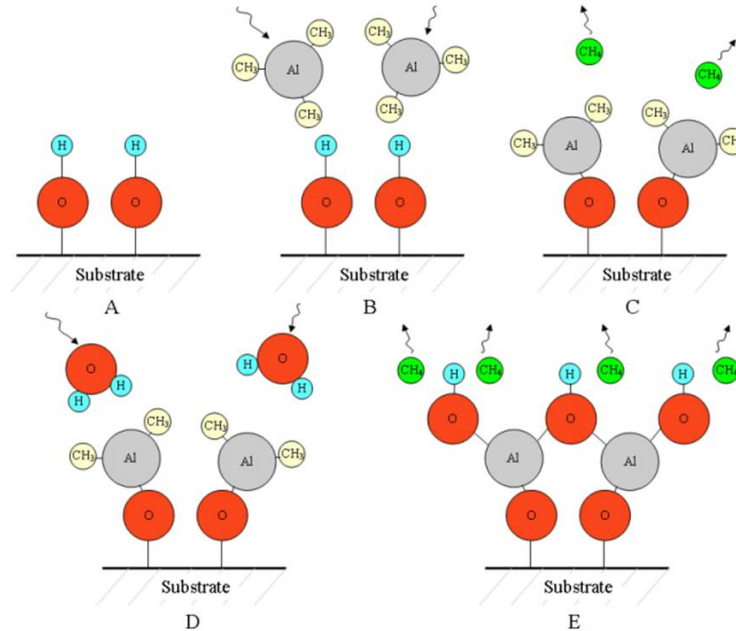


FIGURE 3.12 – Mécanisme de réaction pour le dépôt d' Al_2O_3 par ALD (tiré de [75])

L'oxyde d'hafnium(IV) HfO_2

Le dépôt d'oxyde de hafnium utilise comme source d'oxygène soit H_2O soit O_3 et comme précurseur de Hf : le TEMAH (Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium(IV)). Dans notre cas, nous avons utilisé l'eau comme précurseur avec le TEMAH. Le mécanisme de réaction est présenté dans la Figure 3.13. Dans le cas d'un précurseur H_2O , la réaction de la molécule de TEMAH avec les groupes hydroxyles donne des terminaisons amines sur le Hf. Par la suite, une seconde réaction d'hydrolyse avec l'eau permet de remplacer les deux ligands d'amine par des groupes hydroxyles.

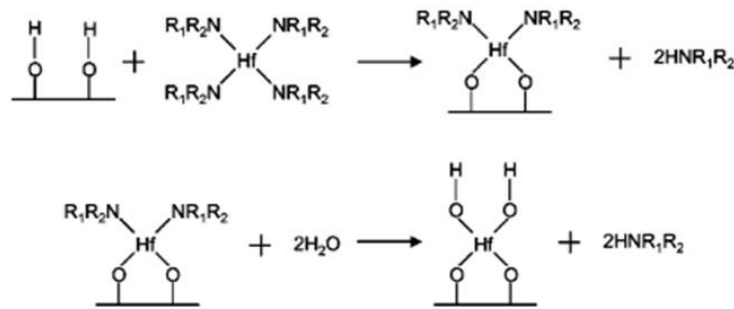


FIGURE 3.13 – Mécanisme de réaction pour le dépôt de HfO_2 par ALD (tiré de [76])

3.1.4 Méthodes de gravure

Nous détaillerons ci-dessous les différentes techniques utilisées pour la gravure de nos matériaux qu'il s'agisse de gravure sèche (en phase gazeuse) ou de gravure humide (phase aqueuse) selon la finalité désirée. Il s'agit de transférer les motifs de la résine dans la couche sous-jacente. La gravure sèche regroupe l'ensemble des gravures effectuées en phase gazeuse. La gravure humide fait appel quant à elle à une attaque chimique en solution aqueuse qui se produit dans une solution dite solution de gravure.

3.1.4.1 Gravure chimique

Nous avons souvent été amenés à utiliser des méthodes de gravure humide et notamment pour la gravure de certains métaux et diélectriques. Ce type de gravure consiste à immerger l'échantillon dans une solution d'attaque spécifique au matériau que l'on souhaite graver. Le mécanisme de gravure humide repose sur des réactions chimiques. Les produits de la réaction deviennent généralement solubles dans l'eau.

Gravure des métaux

Les métaux peuvent être gravés par voie sèche ou humide. La gravure sèche permet une gravure anisotrope mais peut endommager la couche sous-jacente. En revanche, le caractère isotrope de la gravure humide rend impossible le transfert de motif à rapport de forme élevé. La gravure du nickel et de l'or s'est faite par voie chimique, respectivement dans des solutions de chlorure de fer III (FeCl_3) et d'iodure de potassium (KI). Le choix de la vitesse de gravure a été déterminé suivant des essais sur des échantillons tests sans graphène et selon l'épaisseur

de métal déposée. L'observation au microscope optique et les analyses par spectroscopie Auger ont permis de s'assurer de la bonne efficacité de nos méthodes de gravure.

Gravure de l' Al_2O_3

La gravure chimique de l'alumine a été développée au cours de ces travaux et notamment :

- La gravure de l'alumine déposée par évaporation
- La gravure de l'alumine déposée par ALD

Cette gravure se fait au moyen du MF319, une solution basique diluée de TMAH, et sera développée dans l'annexe A.

3.1.4.2 Plasma à couplage inductif : ICP

L'ICP (Inductively Coupled Plasma ou Plasma à Couplage Inductif) fait référence à un type de système de gravure RIE (Reactive Ion Etching RIE en anglais) qui repose principalement sur la création d'ions et de radicaux réactifs à partir d'un plasma pour graver un matériau. Cette technique utilise l'induction pour générer un plasma et un système capacitif permet l'accélération des ions vers le porte échantillon (Figure 3.14).

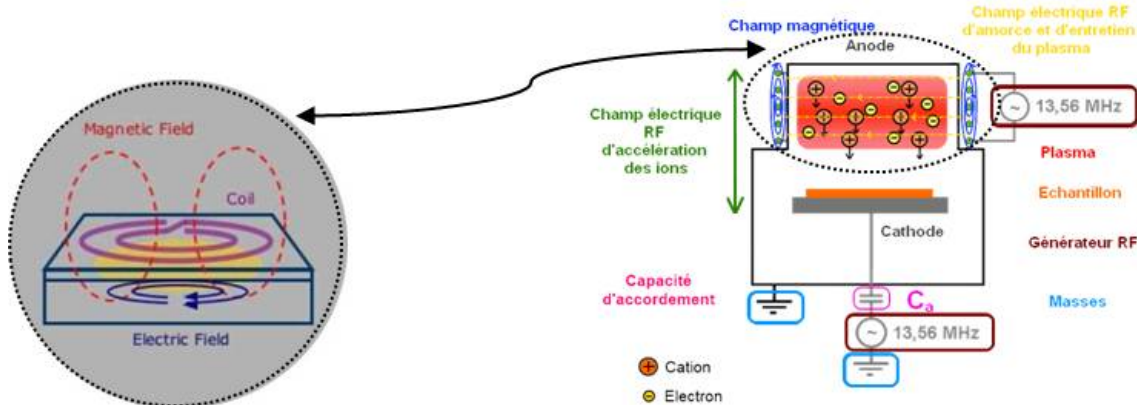


FIGURE 3.14 – Schéma représentant le mécanisme de gravure ICP

La chambre est constituée de deux parties (Figure 3.15) :

- La partie haute, où ont lieu l'ionisation et la dissociation des gaz en radicaux et ions réactifs.
- La partie basse, où se situe l'échantillon. Les ions sont accélérés vers celle-ci grâce à la polarisation de l'électrode basse et les espèces chimiques diffusent dans tout l'espace.

L'électrode basse et la bobine sont reliées à des générateurs RF (fréquence de 13.56 MHz) de puissance maximum 600 et 3000 W respectivement.

Principe Un plasma peut être défini comme un milieu contenant plusieurs espèces : radicaux, ions, électrons. Il est obtenu si on soumet un milieu gazeux à de fortes températures ou à de forts champs électriques ou magnétiques. Les espèces issues du plasma vont interagir avec l'échantillon à graver. Les résidus de réactions sont évacués par le système de pompage de l'équipement.

La technique de gravure ICP fait intervenir deux méthodes de gravure :

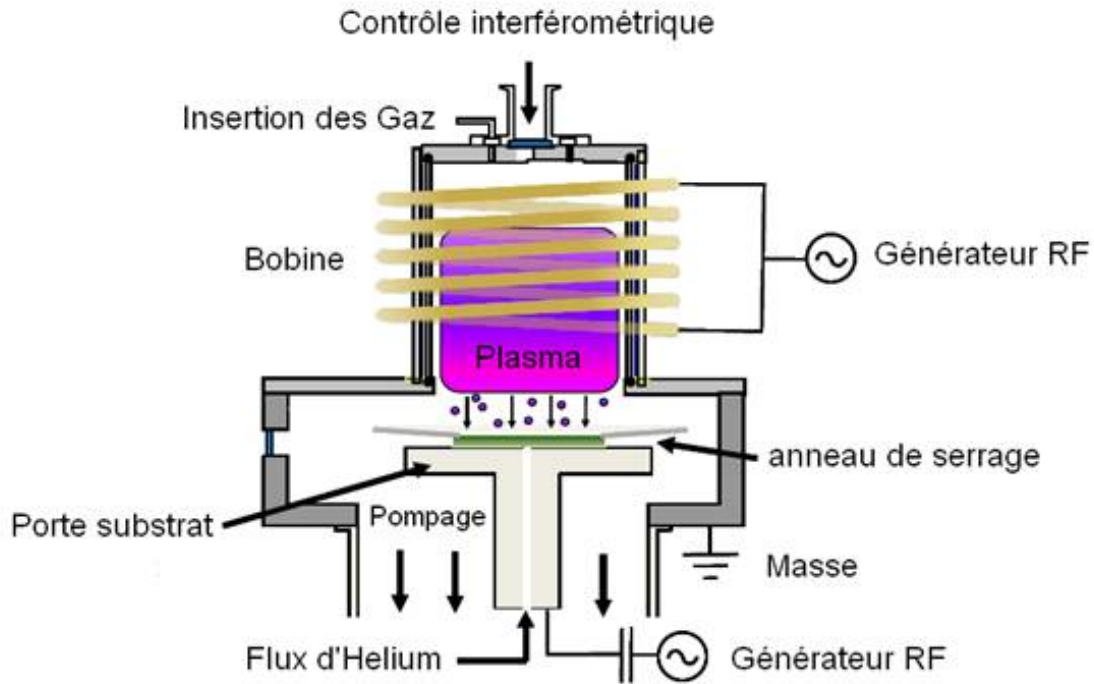


FIGURE 3.15 – Schéma de la chambre de gravure ICP ([77])

- La gravure chimique due à l'apparition de certaines réactions de surface grâce à la décomposition des neutres en radicaux réactifs dans le plasma
- La gravure physique due à la pulvérisation obtenue par accélération des ions et leurs chocs avec la surface (bombardement ionique).

Ces deux mécanismes de gravure ont des propriétés différentes. De par sa nature, la gravure chimique donnera des profils isotropes. L'avantage de la gravure chimique est la sélectivité. Par contre, la gravure physique, qui repose sur la pulvérisation des atomes de surface par des ions accélérés, donnera des profils anisotropes mais présentera peu de sélectivité.

L'avantage de la gravure ICP est de pouvoir contrôler indépendamment les aspects physiques et chimiques de la gravure. En effet, le choix du type de gravure se fait à travers celui des paramètres de gravure à savoir la pression, le débit et la nature de gaz, la puissance injectée dans le plasma etc. D'une part, la source ICP contrôle la dissociation des neutres en radicaux réactifs, on acquiert ainsi une certaine maîtrise sur l'aspect chimique de la gravure. D'autre part, la polarisation de la cathode permet de contrôler l'énergie cinétique des ions et donc de maîtriser l'aspect physique de la gravure. Suivant les besoins, on peut travailler en mode inductif seul, avec une polarisation nulle de la cathode ou en mode capacitif, la bobine n'étant pas utilisée, on parle dans ce cas de gravure RIE.

Grâce au découplage entre la densité des ions et leur énergie, la gravure ICP présente plusieurs avantages. L'avantage principal de cette technique de gravure est les forts rapports d'aspects obtenus. De plus, la haute densité en ions et radicaux réactifs permet des gravures rapides. Par ailleurs, les faibles pressions associées à ce type de gravure nous donnent un bon contrôle du profil de gravure. Enfin, la technique ICP permet à la fois un bon contrôle de la sélectivité et de l'état de surface grâce la polarisation du porte-substrat et également une grande

flexibilité au niveau des procédés de gravure grâce à un contrôle indépendant de la chimie et du bombardement.

Gravure RIE du graphène

La gravure RIE est une technique fortement utilisée lors de nos travaux étant donné qu'elle nous permet de définir les canaux de graphène de nos dispositifs au moyen d'un plasma oxygène. Une photographie du bâti de gravure Alcatel Nextral RIE NE 110 est présentée dans la Figure 3.16.



FIGURE 3.16 – Photographie du bâti de gravure RIE

Le principe de la gravure du graphène repose sur une réaction entre le carbone et les ions et radicaux oxygène.

Paramètres L'optimisation du procédé a permis de fixer les paramètres suivants pour une gravure efficace d'une monocouche de graphène :

- Débit d'oxygène = 100 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute)
- Pression = 100 mTorr
- Puissance RF = 30 W
- Temps = 15 à 20 secondes

3.1.4.3 Techniques de gravure du graphène sans étape de lithographie

Découpe Laser

La découpe laser de couches minces a été appliquée pendant nos travaux afin de graver le graphène sans recours à la résine pour dessiner les motifs. Cette technique de fabrication d'échantillons ainsi que les différents résultats obtenus seront explicités dans la section 4.1.1. Plusieurs lasers possédant des caractéristiques différentes (longueurs d'onde, puissance) ont été testés. L'efficacité de la découpe est par la suite évaluée avec des mesures Raman.

Laser à gaz 514 nm D'abord, nous avons utilisé le laser du Raman (paragraphe 3.2.2) à 514 nm avec différentes puissances testées atteignant les dizaines de mW. Cette méthode de découpe nous paraissait pratique puisque très facile à mettre en œuvre et son efficacité est directement évaluée par des mesures Raman juste après.

Laser UV On a également testé l'intensité d'un laser Nd :YAG de classe IV de l'équipement Karl Suss. D'abord, on a choisi d'utiliser une longueur d'onde dans l'Ultraviolet de 355 nm et sous les conditions énumérées ci-dessous :

- Objectif : 50X ou 100X NUV
- Puissance : 10 à 20% HI (HI correspondant à la puissance maximale : $P_{\max} = 0.4$ mJ)
- Déplacement en continu du laser
- Dimensions du trait du laser : 4,42 et 60 μm

Laser IR Cette méthode a nécessité plusieurs tests en amont. Le laser fonctionne à la longueur d'onde de 1064 nm ainsi. L'impact du nombre de passages du laser sur la même zone a été étudié. Voici les conditions qui ont été testées :

- Objectif : 50X ou 100X IR
- Puissance : 10 à 50% LO (LO correspondant à la moitié de la puissance maximale : $P_{\max} = 0.5$ mJ)
- Nombre de passage du laser : de 1 à 5

Découpe FIB

La sonde ionique focalisée (FIB pour **F**ocused **I**on **B**eam en anglais) est un équipement dont le fonctionnement est très proche de celui du microscope électronique à balayage (MEB)(paragraphe 3.2.4). Cet instrument génère comme son nom l'indique un faisceau d'ions focalisé.

Principe Cette technique fait généralement appel à des ions gallium accélérés par un champ électrique. L'avantage de cet appareil réside dans le fait qu'il permet à la fois la gravure de certains motifs et le dépôt de matériaux par FIBID (**F**ocused **I**on **B**eam **I**nduced **D**eposition). L'intérêt principal de cette technique est le contrôle en temps réel du dépôt ou de la gravure.

3.1.5 Méthodes de nettoyage

Dans le cadre de ce travail, les étapes de nettoyage par traitement de la surface sont très présentes étant donné la forte sensibilité du graphène à l'environnement. Le nettoyage constitue donc une étape essentielle dans le cas du graphène pour avoir une bonne qualité de surface en éliminant la contamination. Nous allons décrire dans les paragraphes suivants les différentes solutions envisagées afin de nettoyer la surface du graphène.

3.1.5.1 Etat de l'art

On présente dans le tableau 3.2 ci-dessous un récapitulatif des traitements en température sur le graphène qu'on retrouve dans la littérature.

Particularités	Température de recuit	Atmosphère	Temps	Référence
Graphène suspendu	500 ° C	UHV	24 heures	[78]
G/SiC	500 ° C	UHV	60 min	[79]
G/SiC	500 ° C	Ar	10 min	[79]
G/SiO ₂ /Si	300 ° C	5.10 ⁻³ mbar	2h	[80]
G/SiO ₂ /Si	400 ° C	10 ⁻⁵ Torr	3h	[81]
G/SiO ₂ /Si	250 ° C	air + H ₂ /Ar (200/400 sccm)	1h+1h	[82]
G/SiO ₂ /Si	200-400 ° C	N ₂ ou H ₂ ou vide	10 min	[83]

TABLE 3.2 – Etat de l’art des recuits sur graphène

3.1.5.2 Recuit

Dans l’idée d’optimiser les performances des dispositifs à base de graphène, nous avons mis en place une première technique de nettoyage avec un traitement en température soit post-transfert soit post-procédé de fabrication. L’idée principale du premier recuit après transfert de graphène sur le substrat consiste à éliminer les particules organiques accumulées à la surface du graphène [84] [85] et notamment la résine de transfert utilisée : la PMMA [86]. De plus, un recuit permet d’éliminer les molécules d’eau piégées entre le substrat et la couche de graphène lors du processus de transfert. Ces molécules sont d’autant plus importantes à évaporer car elles jouent un rôle dans l’apparition de l’hystérèse au cours de nos mesures. Les traitements en température du graphène ont également prouvé leur efficacité pour réduire la résistance de contact des dispositifs [87] [88].

Un recuit doit donc être en mesure de limiter les charges piégées entre le substrat et le graphène ainsi que les nombreuses impuretés ainsi que des résidus de résine [89] [82] [90]. Certains ont même avancé qu’un recuit pouvait aussi réparer des défauts présents dans le graphène [91]. Un recuit forming gas associé à un traitement plasma O₂ a déjà prouvé son efficacité pour réduire la résistance de contact en passant d’une valeur $>1000 \Omega \mu m^2$ à $7.5 \Omega \mu m^2$ [92] (Figure 3.17).

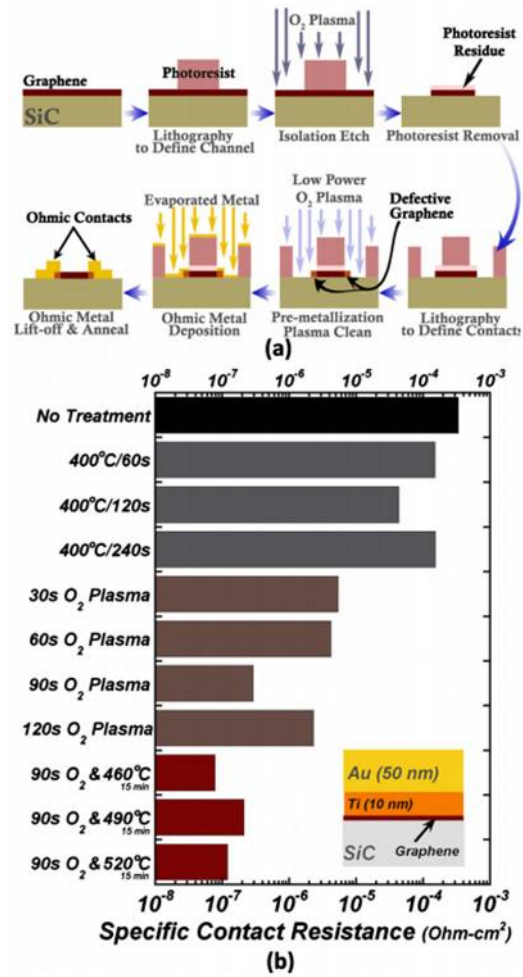


FIGURE 3.17 – Schéma du traitement développé pour réduire la résistance de contact/ Evolution des valeurs de résistance de contact en fonction de différents paramètres du traitement (Figure tirée de [92])

Les paramètres de recuit sont : l'atmosphère, la température et la durée. Nous avons étudié l'effet de ces paramètres de recuit sur la qualité du graphène (Tableau 3.3).

Type de recuit	Atmosphère	Température de recuit	Temps	Pression (mbar)	Bâti	Référence
Recuit sous vide	UHV	250 ° C	1h/3h	10 ⁻⁸	Bâti ultravide UHV Astemec (Figure 3.18 (a))	[93]
Recuit sous azote	N ₂	100 ° C	1h	6	Bâti de croissance des nanotubes de carbone : l'Aixtron Black Magic (Figure 3.18 (b))	[94]
Recuit sous forming gas	H ₂ /N ₂	400	1h	-	Four de forming gas	[92]

TABLE 3.3 – Recuits testés sur graphène

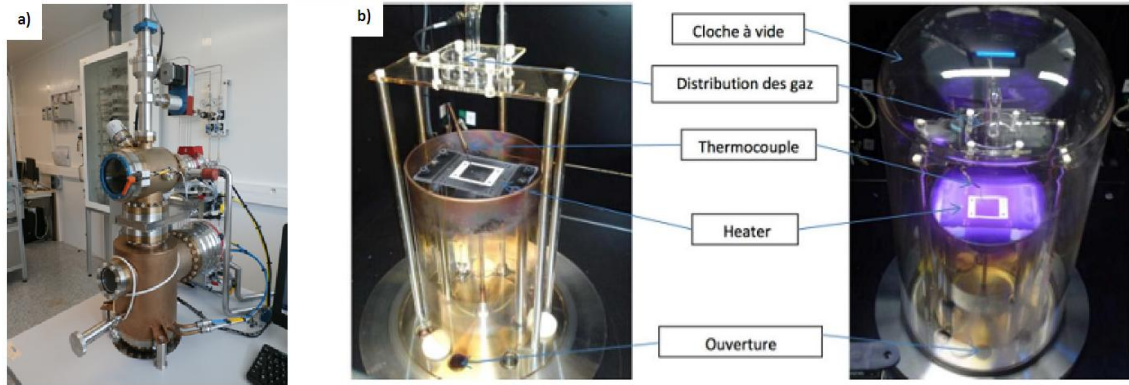


FIGURE 3.18 – a) Bâti ultravide UHV Astemec b) Bâti de croissance de nanotubes de carbone Aixtron

3.1.5.3 AFM

L'AFM en mode contact a démontré son efficacité en éliminant des contaminants qui dopent le graphène ; la tension de grille pour laquelle apparaît le point de Dirac diminue [95]. Nous avons tenté cette technique pour éliminer les résidus de résine restés en surface de la feuille de graphène.

3.2 Caractérisation structurale

Le graphène utilisé pendant ces travaux de thèse est essentiellement du graphène CVD provenant de la société Graphenea. Il s'agit d'une entreprise espagnole spécialisée dans la synthèse et le transfert de couches de graphène et qui fait partie des partenaires de THALES dans les projets européens GRAFOL et Graphene Flagship. On a également travaillé avec d'autres fournisseurs de graphène et notamment : Graphene Square de Corée du Sud et le graphène de l'université de Cambridge. Finalement, le dernier type de graphène utilisé est celui synthétisé

au Laboratoire PICM.

Dans cette partie, nous allons aborder les différentes techniques mises à disposition au cours de la thèse en vue de la caractérisation structurale du graphène avant et pendant le procédé de fabrication.

3.2.1 Microscopie optique

Bien que rudimentaire, le microscope optique est un bon moyen pour visualiser le graphène. En effet, l'association microscope optique avec une certaine spécificité du substrat permet une rapide identification du graphène. Nous disposons de substrats de type Si/SiO₂. Le contraste optique est dû à des interférences lumineuses au sein de l'oxyde. Cette fine couche de silice agit comme une cavité Fabry Perrot. Le transfert du graphène sur ce type de substrat pour des épaisseurs spécifiques de SiO₂ accentue le contraste optique et rend le graphène visible au microscope optique [63].

La Figure 3.19 représente le contraste optique en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la silice. Le contraste optique est maximum pour des épaisseurs de 90 et 285 nm pour une longueur d'onde de 555 nm qui correspond au maximum de sensibilité de l'œil humain [96].

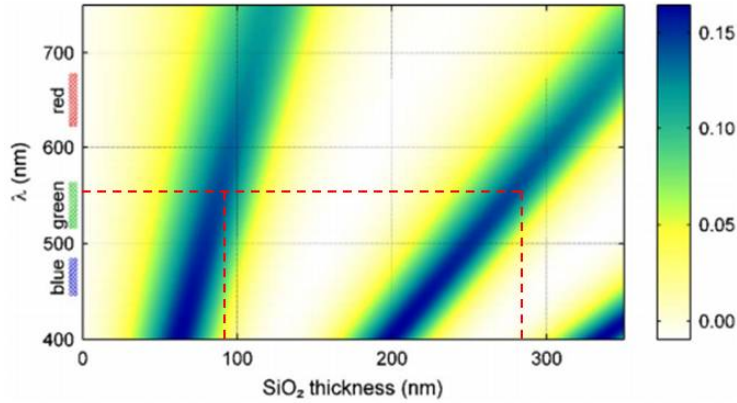


FIGURE 3.19 – Contraste optique du graphène en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la silice, figure extraite de [63]

L'épaisseur de silice sur nos substrats est de 90 ou 300 nm, ce qui est très répandu dans la communauté du graphène.

L'observation des échantillons de graphène au microscope optique permet non seulement d'affirmer sa présence sur l'échantillon mais également constitue un outil primordial pour le suivi de la fabrication de nos dispositifs. Nous avons présenté dans la figure ci-dessous deux observations au microscope optique d'échantillons de graphène présentant des trous (cf Figure 3.20 ci-dessous).

Cette technique permet également d'observer l'apparition d'impuretés ou de repliement sur la couche et de vérifier la gravure du graphène pendant la fabrication (cf Figure 3.21 ci-dessous).



FIGURE 3.20 – Image prise au microscope optique d'un échantillon de graphène présentant des trous

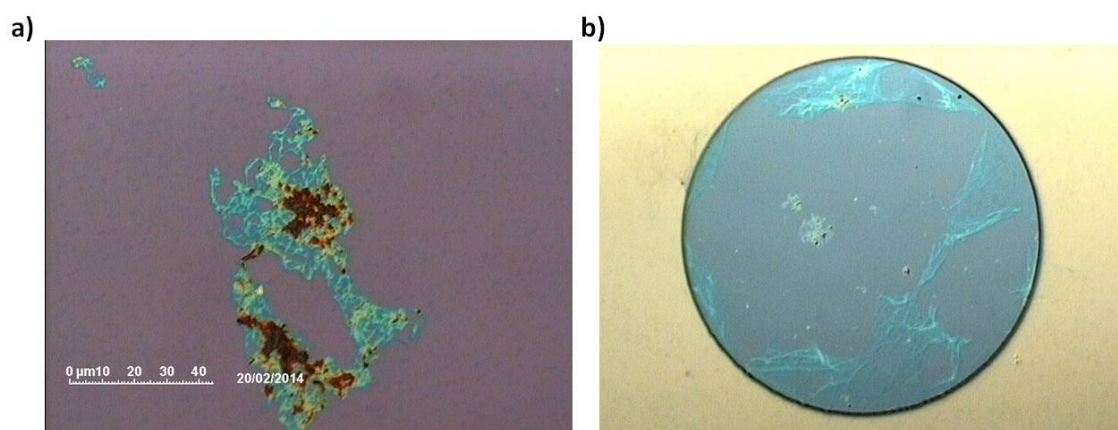


FIGURE 3.21 – Image prise au microscope optique d'un échantillon de graphène (a) présentant des résidus (b) replié

On signale également que le microscope optique est très utile lors de l'étape d'exfoliation mécanique du graphène : un faible contraste avec le substrat indiquant une faible épaisseur des feuillets; ce qui constitue un bon indicateur du faible nombre de couches de graphène. Néanmoins, le nombre exact de couches ne peut être déterminé par la technique du microscope optique auquel on devrait associer une autre technique de caractérisation comme la spectroscopie Raman ou l'AFM qu'on va détailler dans les paragraphes suivants.

3.2.2 La Spectroscopie Raman

3.2.2.1 Introduction

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation non-destructive, ce qui constitue un avantage pour l'analyse d'un matériau comme le graphène. De plus, c'est une méthode assez rapide à utiliser et qui ne nécessite aucune préparation au préalable pour l'échantillon. Cette technique, découverte en 1928 par Chandrasekhar Raman [97], repose sur une interaction rayonnement-matière ou plus précisément photon-phonon.

Principe Il s'agit de focaliser un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon et d'analyser la lumière qui est diffusée. En effet, sous l'influence du rayonnement des photons incidents, le matériau est porté à un niveau énergétique virtuel. Il en résulte la réémission de photons d'énergies différentes à celle des photons incidents. Le rayonnement réémis met en relief deux types de signaux (Figure 3.22) :

- La diffusion Rayleigh avec une diffusion élastique des photons incidents sans changement d'énergie.
- La diffusion Stokes (ou anti-Stokes) dans le cas où des photons incidents interagissent avec des phonons de l'échantillon avec respectivement absorption/cession d'énergie aux photons. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

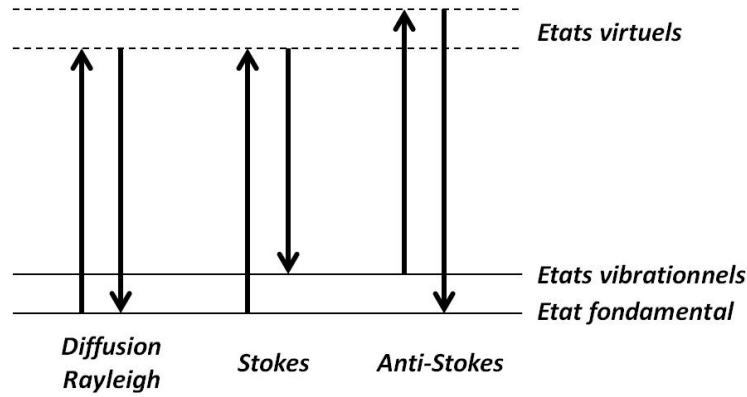


FIGURE 3.22 – Diagramme énergétique des différents types de processus de diffusion Raman

Cette variation d'énergie est analysée par un détecteur et correspond au déplacement (ou shift) Raman. Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, cette différence de fréquence est convertie en nombre d'onde $\bar{\nu}$ défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (3.5)$$

Avec $\bar{\nu}$: nombre d'onde (en cm^{-1}), λ : longueur d'onde de la radiation (en cm), ν : fréquence de la radiation (en Hz) et c : vitesse de la lumière dans le vide.

Spectre Raman du graphène

L'utilisation de la spectroscopie Raman pour l'analyse des matériaux carbonés n'est pas récente [98] et plus particulièrement pour le graphène [99].

Le spectromètre Raman mis à disposition pendant ces travaux est un équipement Renishaw qui fonctionne avec un laser à gaz 514 nm. La taille du spot laser est d'environ $0.7 \mu\text{m}$ avec un objectif 100X. Pour cette longueur d'onde, le spectre Raman du graphène présente 3 pics importants que sont le pic G, le pic 2D et le pic D de défauts (Figure 3.23) :

1. Pic G (1590 cm^{-1}) : il est caractéristique du signal du graphène et est associé à des vibrations planaires des atomes de carbone sp^2 . Il correspond à un processus Raman du 1^{er} ordre. Il fait intervenir des phonons de symétrie E_{2G} qui correspond à un déplacement de cisaillement dans le plan de la maille.
2. Pic 2D ou pic G' (2700 cm^{-1}) : Il correspond à un processus Raman du 2nd ordre. Dans cette configuration, il en découle une diffusion de deux phonons : un premier suite à la diffusion d'un électron excité d'une bande proche du point K vers une bande proche du point K' et un second par le même processus mais dans le sens inverse. Il correspond à un mode de respiration de la maille.
3. Pic D (1350 cm^{-1}) : il est caractéristique des défauts ou désordres présents dans la couche de graphène et est associé à des vibrations hors plan. Il est dû à un processus Raman du 2nd ordre avec un phonon de symétrie E_{2G} et un défaut du système nécessaire pour l'activation du pic D [100]. D'une part, une diffusion élastique d'un électron excité se déroule d'une bande proche du point K vers une bande proche du point K' sur un défaut. D'autre part, une seconde diffusion engendre l'émission d'un photon. Ce mode est absent pour un graphène de haute qualité (graphène exfolié par exemple) [101].

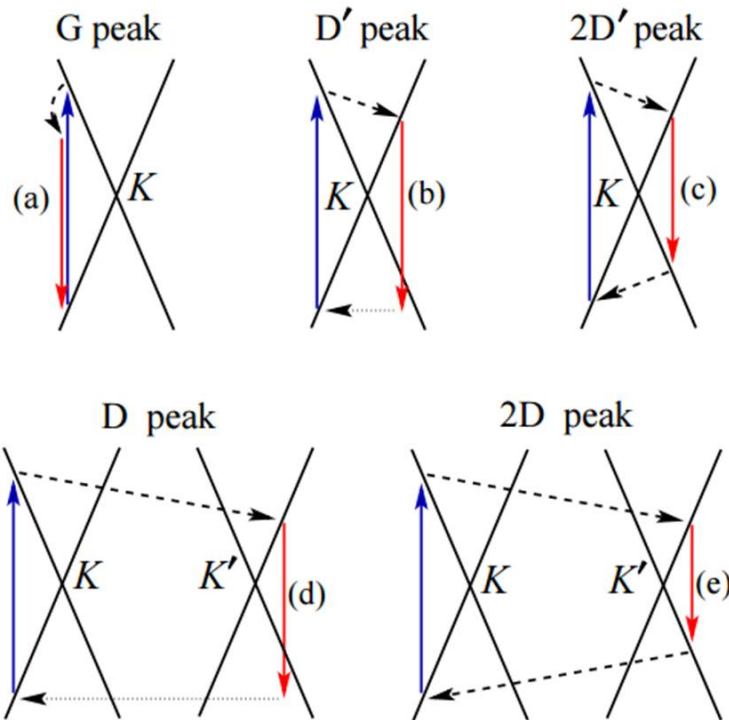


FIGURE 3.23 – Représentation des différents processus Raman à l'origine des pics G(a), D' (b), 2D'(c), D(d) et 2D (e) (figure extraite de [100]). Les flèches bleues correspondent à l'absorption d'un photon par un électron, les flèches rouges à la désexcitation de l'électron avec émission de photon, les flèches horizontales discontinues représentent une diffusion élastique à cause d'un défaut et les flèches en pointillé décrivent le processus de diffusion.

Deux autres pics peuvent également être détectés lors des mesures : le pic D' et le pic D+G :

1. Bande D+G (2940 cm^{-1}) : Cette bande fait intervenir un processus à deux phonons et un

défaut. Il s'agit, comme son nom l'indique, d'une configuration qui combine les diffusions qui interviennent pour le pic D et le pic G. Donc, d'une part, il y a à la fois une 1^{ère} diffusion élastique d'un défaut d'une bande proche du point K vers une bande proche du point K' et une 2^{ème} diffusion inélastique cette fois avec émission d'un photon (pic D). D'autre part, il y a également une 2^{ème} diffusion inélastique avec émission d'un phonon (pic G).

2. Bande D'(1635 cm^{-1}) : Cette bande est issue d'un électron excité qui diffuse de manière inélastique à cause d'un défaut tout en gardant le même cône avec un retour accompagné d'une émission d'un phonon.

On représente ci-dessous un spectre Raman typique du graphène CVD avec les différents pics observés précédemment (Figure 3.24) :

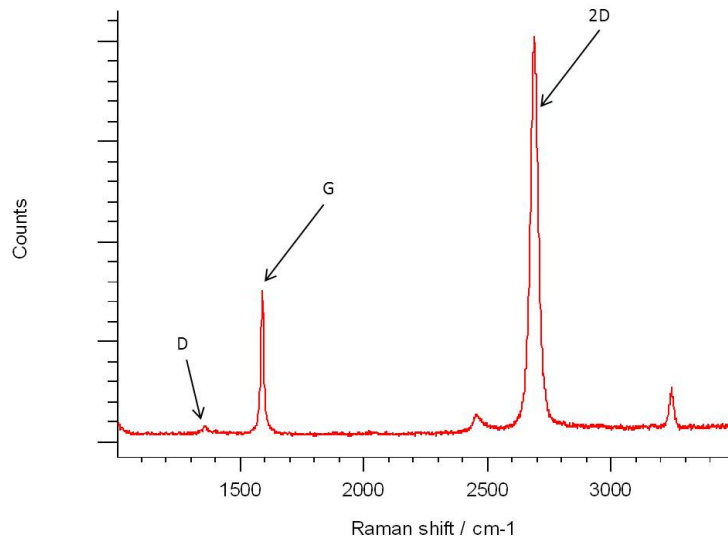


FIGURE 3.24 – Spectre Raman typique de graphène

L'étude des spectres Raman nous renseigne sur la qualité de la couche de graphène (présence de défauts), le nombre de couches, le niveau de dopage etc. Effectivement, le rapport des intensités de certains pics nous permet de déterminer à la fois le nombre de couches de graphène présentes sur l'échantillon mais également de quantifier les défauts du film.

3.2.2.2 Qualité du graphène

La qualité cristalline de la monocouche de graphène est appréciable grâce à l'estimation des défauts présents dans l'échantillon, ce qui revient donc à mesurer l'intensité du pic D caractéristique des défauts relativement à celle du pic G relatif au signal du graphène. Un ratio faible I_D/I_G est révélateur du peu de désordre dans la couche et donc d'une bonne qualité cristalline du feuillet de graphène. La Figure 3.25 montre deux spectres Raman de graphène, l'un de bonne qualité avec un faible ratio I_D/I_G d'environ 2-3 % et l'autre présentant des défauts avec un ratio I_D/I_G d'environ 35 %.

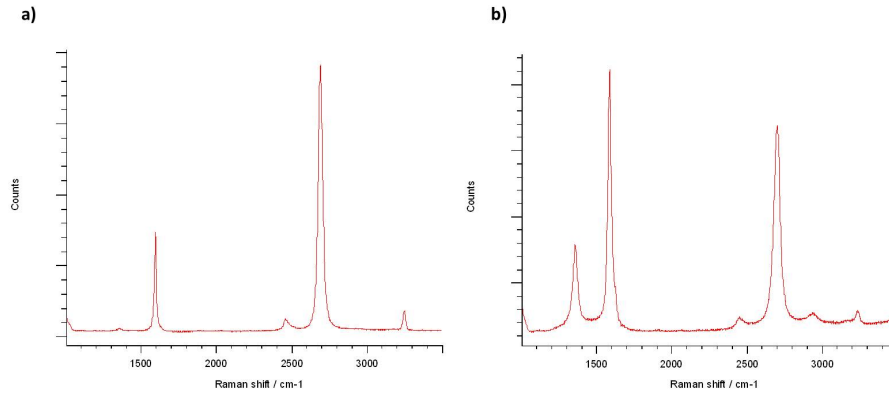


FIGURE 3.25 – Spectres Raman d’un graphène de bonne qualité (a) et d’un graphène avec des défauts (b).

3.2.2.3 Nombre de couches

Une monocouche de graphène présente un pic 2D très fin et plus intense que le pic G. Plus le nombre de couche augmente, plus le pic 2D s’élargit et devient moins intense. En effet, A.Ferrari a démontré que le graphène monocouche présente un pic 2D fin alors que le graphite est caractérisé par un dédoublement du pic 2D. Par ailleurs, le pic 2D présente 4 composantes lorentziennes pour un graphène bi-couche contrairement à la monocouche avec une seule lorentzienne (Figure 3.26) [102] [103].

Un troisième élément permet également d’estimer le nombre de couches de graphène par la technique de spectroscopie Raman ; il s’agit du ratio de l’intensité du pic G par rapport au pic 2D [104]. En effet, un pic 2D 2 à 3 fois plus intense que le pic G est indicateur d’une monocouche de graphène. D’ailleurs, le rapport d’intensité du pic G par rapport au pic 2D est inférieur à 1 uniquement pour le monofeuillet de graphène ; le rapport est égal à 1 pour du bi-couche et supérieur à 1 au-delà de deux couches (Figure 3.26).

Cette méthode apparaît comme simple et assez rapide pour estimer le nombre de couches de graphène.

3.2.2.4 Niveau de dopage

Le Raman est sensible au niveau de dopage de la couche de graphène. Cette corrélation peut donc être observée sur le spectre Raman du graphène dopé. L’effet d’un dopage par polarisation de la grille arrière sur le spectre Raman a déjà été démontré : un décalage du pic G avec un dopage en électrons ou en trous vers des nombres d’onde plus grands [106] et également un décalage positif (respectivement négatif) de la position du pic 2D pour un dopage en trous (respectivement en électrons) [107] (Figure 3.27).

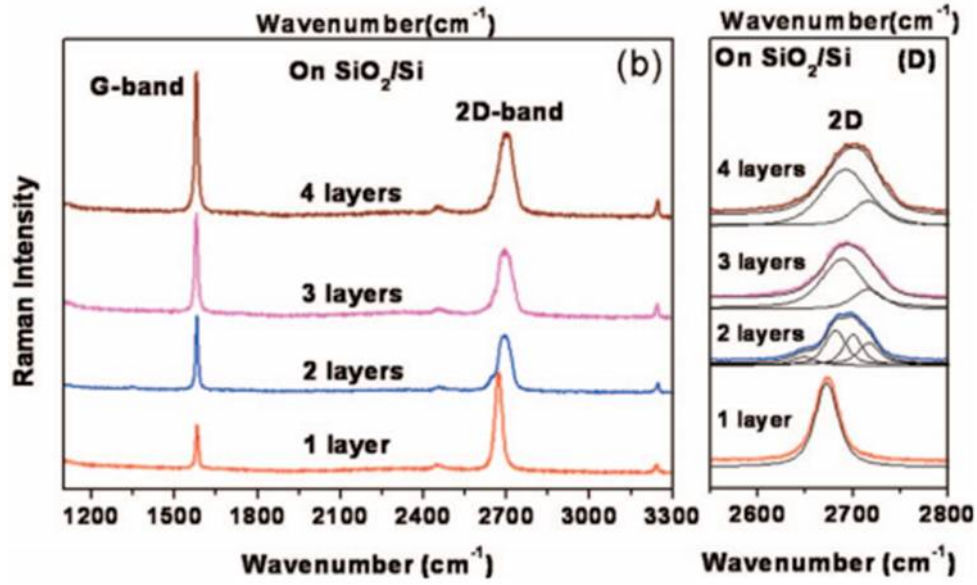


FIGURE 3.26 – Spectres Raman de graphène à 1, 2, 3 et 4 couches sur un substrat Si/SiO₂ (300 nm). Image issue de [105]

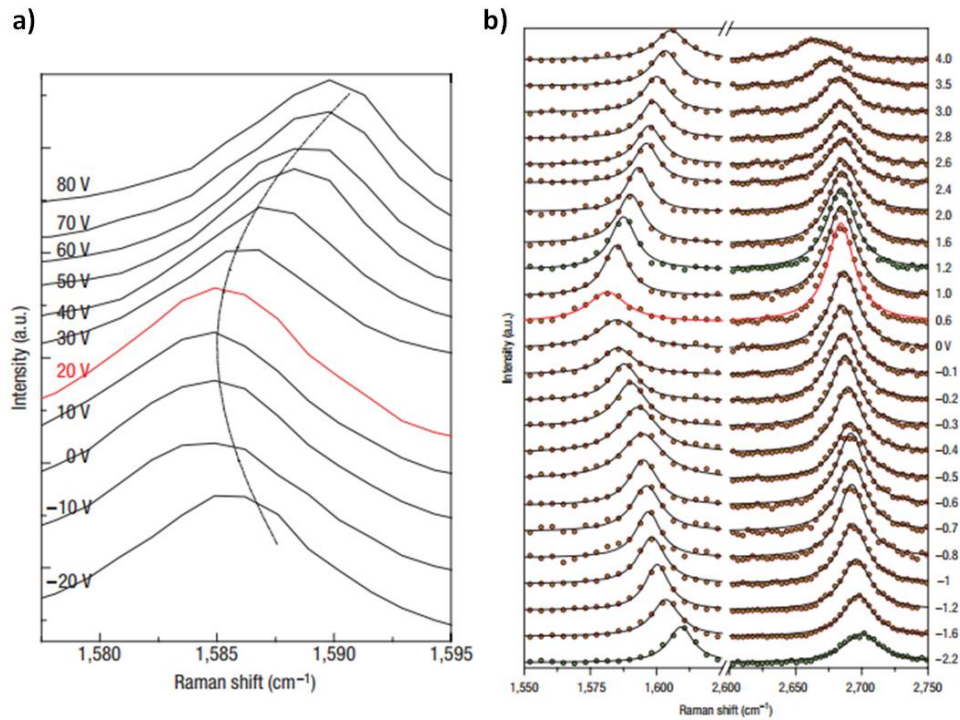


FIGURE 3.27 – a) Raman du pic G d'un graphène dopé en fonction de la tension de grille (back-gate) (figure extraite de [106]) b) Raman des pics G et 2D en fonction de la tension de grille (top-gate) (figure extraite de [107])

3.2.3 La microscopie à force atomique : AFM

3.2.3.1 Introduction

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation utilisée pour étudier la topographie tridimensionnelle de surface d'un matériau. Cette technique, inventée par G. Binnig en 1986 [108], permet donc de reconstruire par la suite la topographie de cette surface.

Principe Le principe de l'AFM est basé sur l'interaction entre la surface de l'échantillon à imager et une pointe sonde nanométrique, fixée sur un micro-levier. La pointe balaye la surface et suit la topographie de l'échantillon avec une précision sub-nanométrique grâce à un ensemble de céramiques piézo-électriques (X,Y,Z). Les flexions du levier sont détectées grâce à un faisceau laser réfléchi sur la face arrière du micro-levier et dirigé sur un bloc de deux photodiodes. Une boucle de contre-réaction maintient constante la flexion du levier (setpoint) en régulant le piézo-électrique Z. Par exemple, si au point (X_i, Y_i) , le piézo-électrique Z doit descendre de 7 nm pour ramener la flexion du levier à son setpoint, c'est que la pointe se trouve sur une bosse « d'altitude » $Z_i=7$ nm. Le principe de l'AFM repose sur la mesure de différentes forces d'interaction (forces de Van der Waals, forces électrostatiques, ...) entre les atomes de la surface et ceux de la pointe. Il existe plusieurs modes de fonctionnement :

1. Le mode contact où le cantilever est en contact avec la surface de l'échantillon. Les forces répulsives de très courte portée sont les forces majeures d'interaction pointe/surface. Le principal problème de ce mode provient des forces de frottement qui limitent la finesse des pointes utilisables.
2. Le mode non-contact où la pointe est en oscillation à une fréquence voisine de sa fréquence de résonance. La pointe est approchée de la surface d'une distance de quelques dizaines de nanomètres afin de ne faire intervenir que les forces à longue portée qui feront varier l'amplitude des oscillations. Le principal inconvénient de ce mode est sa faible résolution ($\sim$ centaine de nm) et une grande sensibilité à la pollution des surfaces (eau, hydrocarbures, ...).
3. Le mode tapping est un mélange des deux précédents. La pointe est en oscillation à une fréquence voisine de sa fréquence de résonance et vient « tapoter » la surface, sondant les forces répulsives. L'oscillation est libre initialement mais son amplitude est diminuée au voisinage de la surface, à cause des fortes interactions pointe-surface. Ce mode permet d'utiliser des pointes très fines ($R \sim 5$ nm), d'avoir une excellente résolution latérale et d'être peu sensible aux polluants de surface.

En vue de ces différents modes d'utilisation de l'AFM, le mode tapping est le plus approprié pour étudier le graphène.

Mesure AFM du graphène

La Figure 3.28 présente une image AFM d'une monocouche de graphène avec deux surfaces différentes. On observe que la monocouche de graphène recouvre bien toute la surface. L'AFM utilisé est de type Bruker Dimension icon.

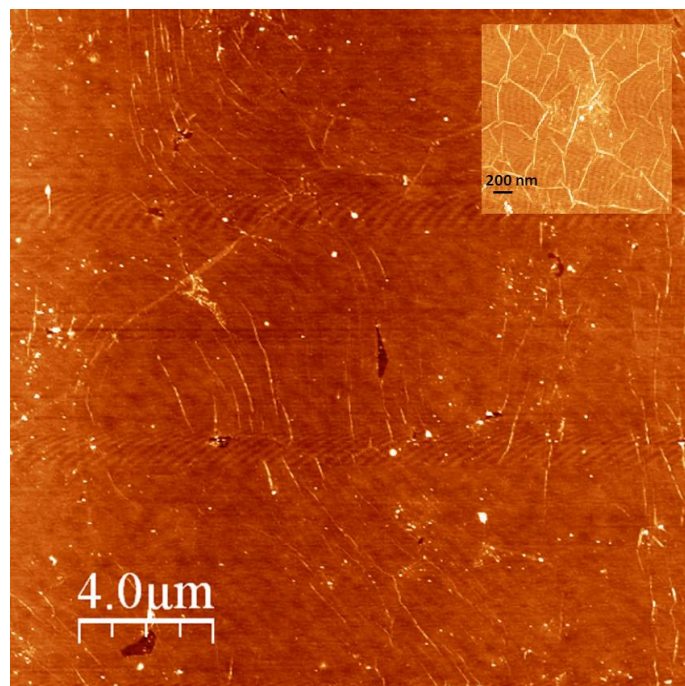


FIGURE 3.28 – Image AFM d'un graphène CVD

3.2.3.2 Morphologie du graphène

La microscopie à force atomique (AFM) permet une bonne visualisation de l'homogénéité de la couche de graphène. En effet, elle permet la détection d'éventuelles discontinuités/trous dans le film de graphène et d'estimer le nombre de couches de graphène.

Défauts

Les défauts de la couche de graphène sont perceptibles à l'AFM. En effet, des mesures de surface peuvent mettre l'accent sur la présence de trous ou bien de résidus de résine.

Nombre de couches

L'estimation du nombre de couches de graphène peut également se faire au moyen d'une mesure AFM. Il s'agit donc de calculer la moyenne des profils de hauteur du graphène par rapport au substrat. Ceci nous fournit une approximation de l'épaisseur du graphène. Le nombre de couches est par la suite extrait en se basant sur une distance inter-couches de graphène de 0.335 nm, c'est à dire, de l'espacement dans le graphite [109].

Cette méthode est utilisée soit sur du graphène présentant quelques trous soit sur du graphène avec des zones gravées. Dans la littérature, les épaisseurs obtenues pour une monocouche de graphène sur du Si/SiO₂ avec cette méthode varie de 0.5 [110] à 1 nm [4]. Un récapitulatif de ces différents résultats est présenté dans la Figure 3.29.

Cette méthode, bien que facile à mettre en œuvre, manque de précision. En effet, le résultat obtenu doit être un nombre entier et donc le fait d'arrondir le chiffre mesuré nous donne une précision de ± 1 couche. Par ailleurs, la corrélation entre l'épaisseur et le nombre de couches n'est pas si évidente à mettre en exergue vu le manque de reproductibilité de ce type de mesures : l'épaisseur d'une monocouche dépend principalement des interactions entre

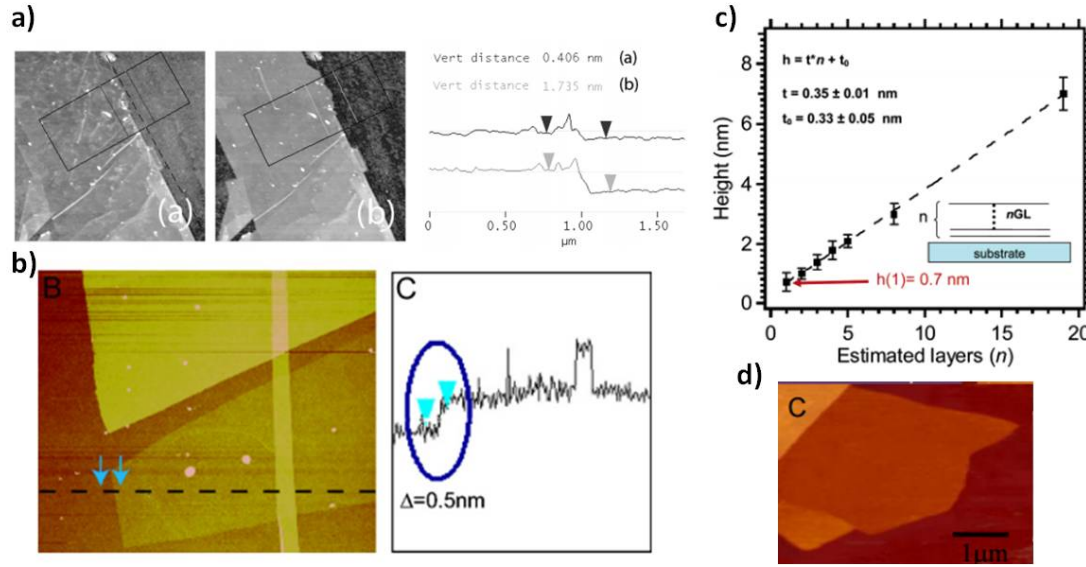


FIGURE 3.29 – Etat de l’art des épaisseurs d’une monocouche de graphène : a) 0.4 nm ([111]), b) 0.5 nm ([110]), c) 0.7 nm ([112]) et d) 1 nm ([4])

le graphène et le substrat. Par ailleurs, le temps de scan, assez long sur certains appareils, représente un inconvénient à l’utilisation de l’AFM comme outil d’estimation du nombre de couches de graphène.

Jointes de grain/taille des domaines

Les mesures AFM de petites surfaces permettent également de mettre en avant les différents joints de grain dans l’échantillon ; ce qui est un élément important avant d’entamer la fabrication des échantillons.

3.2.4 La microscopie électronique à balayage : MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour **S**canning **E**lectron **M**icroscopy) est une technique d’imagerie rapide et non-destructrice qui repose sur l’interaction électrons-matière. Elle fournit plusieurs données sur l’échantillon en question comme la visualisation du graphène et le suivi de la fabrication à chaque étape. Un MEB de type Zeiss Sigma VP (Figure 3.30 b)) a été utilisé au cours de cette thèse.

Principe Le principe du MEB fait intervenir un balayage d’un échantillon à l’aide d’un faisceau d’électrons et la détection de manière synchrone des électrons émis point par point pour reconstituer une cartographie de toute la surface. Les électrons secondaires arrivant sur le détecteur proviennent d’une zone d’une dizaine de nanomètres en surface de l’échantillon et sont très sensibles à la topographie. La résolution latérale est proche du diamètre (1 à quelques nm) du faisceau d’électrons primaires (Figure 3.30 a)). On a donc une très bonne résolution. Le MEB est un outil important pour les caractérisations morphologiques et dimensionnelles et requiert peu de contraintes concernant la taille de l’échantillon.

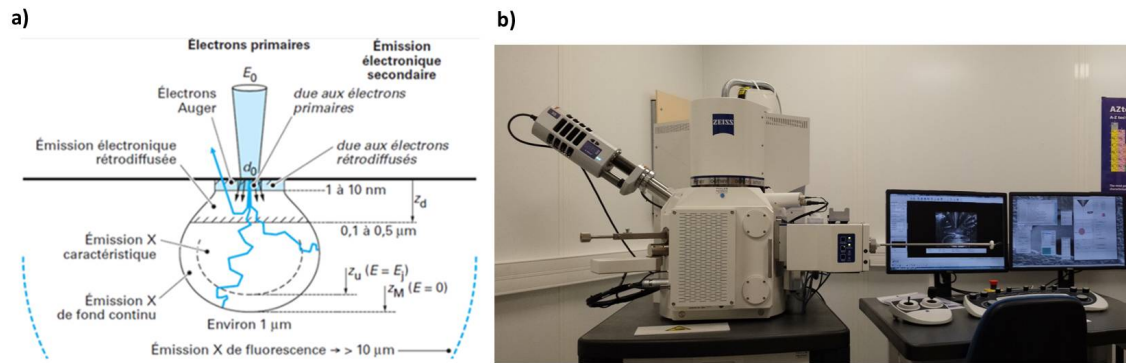


FIGURE 3.30 – Photographie du microscope MEB

3.2.5 La spectroscopie d'électrons Auger

3.2.5.1 Introduction

La spectroscopie d'électrons Auger (AEG) est une technique d'analyse de surface. Elle permet une analyse qualitative des éléments présents en surface et des indications sur le type de liaison chimique. C'est en 1923 que Pierre Auger a découvert l'effet Auger. Mais, il a fallu attendre la fin des années 60 pour que la technique connaisse un réel engouement de la part de la communauté scientifique, ce qui coïncide avec le développement des technologies du vide.

Principe Le principe de la spectroscopie Auger repose sur deux effets :

- Une excitation qui arrache un électron d'une sous-couche atomique de cœur, l'atome est donc dans un état instable.
- Une désexcitation qui met en jeu deux mécanismes compétitifs : l'un de nature radiative : la fluorescence et l'autre de nature non radiative. Ce dernier processus de désexcitation non radiative des atomes ionisés sous le bombardement électronique est appelé émission ou effet Auger. Il met en jeu des niveaux d'énergie de l'atome concerné [113] [114]. L'analyse de l'ensemble des raies d'un spectre Auger permet donc une analyse élémentaire de la surface d'un échantillon.

L'équipement utilisé pendant ces travaux (nano-sonde Auger PHI680) est pourvu d'un détecteur d'électrons de type Auger qui mesure leur énergie cinétique. Les électrons émis sont filtrés en énergie par un analyseur cylindrique CMA (Cylindrical Mirror Analyzer) et détectés à l'aide d'un channel plate. On obtient donc un signal proportionnel au nombre d'électrons émis $N(E)$. Il est plus commun de visualiser en mode dérivé $dN(E)/dE$. Etant donné la faible énergie de ce type d'électrons, l'analyse se fera seulement sur les électrons Auger émis à partir des couches de surface (quelques nm). Cette technique requiert une atmosphère sous ultravide ($\leq 1.10^{-9}$ mbar).

3.2.5.2 Mesures

Au cours de cette thèse, l'analyse Auger a fortement contribué à l'avancement des travaux et ce dans plusieurs situations :

1. Détermination du type de carbone : amorphe (carbone de contamination) ou graphitique (graphène).

2. Vérifier la gravure de certains métaux et notamment le nickel et l'or (gravure chimique), le titane (par ICP) etc.
3. Vérifier la gravure de l'alumine déposée par évaporation et par ALD (annexe A).
4. Développer la gravure du graphène au laser UV et IR (paragraphe 3.1.4.3).
5. Développer la fabrication de dispositifs avec grille pochoir (paragraphe 4.1.1) et notamment les dépôts métalliques en surface.

3.3 Caractérisation électrique

Dans cette section, nous nous attacherons à présenter les moyens mis à disposition pour la caractérisation électrique et les différents paramètres d'évaluation de la performance des dispositifs fabriqués.

3.3.1 Techniques expérimentales

3.3.1.1 Banc de mesures

Les dispositifs à base de graphène fabriqués en salle blanche ont été caractérisés à l'aide de la station sous pointe Cascade microtech Summit 12000 (Figure 3.31). Il s'agit d'un équipement qui intègre 4 sondes DC et 2 sondes RF. Les sondes DC sont constituées de pointes en tungstène et sont très flexibles et donc facilement adaptables aux différents designs de nos dispositifs. Les pointes RF sont quant à elles équipées d'un système de pointes Masse-Signal-Masse adaptés à notre design de lignes coplanaires. L'espacement entre les pointes de la sonde est soit de 100 μm soit de 250 μm selon les dispositifs. Chaque sonde est dotée d'un micro-positionneur permettant de les déplacer selon les 3 directions XYZ afin de poser les pointes sur les contacts des dispositifs. Le « chuck » peut, quant à lui, être déplacé selon les directions XY et on peut également avoir un contrôle en θ du positionnement de l'échantillon.

Cette station sous pointe permet une large gamme de mesures de 0 à 50 GHz sous flux d'azote. Ce qui en fait un appareil déterminant pour les mesures des propriétés électriques d'un matériau tel que le graphène étant donné sa forte sensibilité à l'air.

3.3.1.2 Performances des dispositifs

En fonction de la finalité désirée, plusieurs mesures de caractérisation électriques ont été effectuées. Nous les détaillerons dans les lignes suivantes.

Mesures DC

Principe de fonctionnement d'un GFET Dans la perspective de mesures de transport, le graphène est transféré sur un matériau isolant. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi un substrat de silicium fortement dopé pour être conducteur avec du silicium oxydé par-dessus. Cette configuration Si/SiO₂, largement répandue dans le milieu de la microélectronique, nous permet d'utiliser le substrat comme grille arrière afin de contrôler la densité de porteurs dans le graphène et donc de faire varier son niveau de Fermi : c'est le principe d'un transistor à effet de champ. On utilise donc la polarisation de la grille arrière pour créer un champ électrique externe



FIGURE 3.31 – Photographie de la station sous pointe Cascade microtech Summit 12000

afin de contrôler les propriétés d'un canal de notre matériau. La Figure 3.32 ci-dessous, démontre l'effet de champ sur les premiers transistors avec quelques feuillets de graphène (FLG pour few-layer graphene) fabriqués par le groupe de Manchester [4]. La figure ci-dessous caractéristique de ces premiers transistors démontre la dépendance en tension de grille de la résistivité d'un canal de graphène. Ce résultat confirme les propriétés ambipolaires du graphène ; la variation du niveau de Fermi par effet de champ permet donc jouer sur la nature des porteurs dans le canal avec des électrons et des trous. Cette caractéristique nous fournit des informations sur le dopage : tout d'abord, un décalage entre le point de Dirac et le 0 V de la tension de grille indique un dopage du graphène dû à l'environnement comme les résidus de résine, les charges prises au piège à l'interface avec le diélectrique ou bien le dopage dû aux agrégats métalliques. De plus, le pic de résistance ou résistivité correspond à la situation où le niveau de Fermi est au point de Dirac. Par ailleurs, lorsque la tension de grille tend vers des valeurs négatives, le niveau de Fermi se situe dans la bande valence on a donc un courant dans le canal de type p avec des trous. À l'inverse, lorsque la tension de grille tend vers des valeurs positives, le niveau de Fermi se situe dans la bande conduction, le transport du courant est donc assuré par les électrons.

On note deux types de GFET : Les transistors "back-gate" avec grille arrière et les "top-gate" (avec grille par-dessus le canal de graphène)(Figure 3.33).

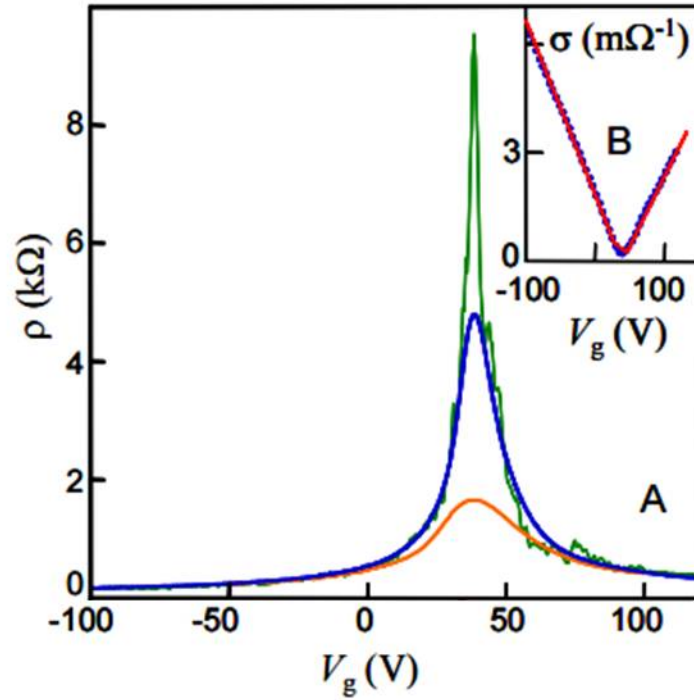


FIGURE 3.32 – (A) Résistivité d'un FLG (few-layer graphene) en fonction de la tension de grille pour différentes températures ($T = 5, 70$ et 300 K de haut en bas). (B) Conductivité de l'échantillon en fonction de la tension de grille (figure adaptée de [4])

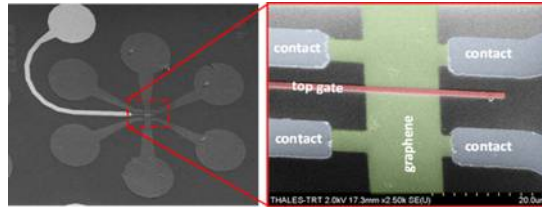


FIGURE 3.33 – Croix de Hall à base de graphène avec une top gate

Principe des mesures DC Les mesures DC sont effectuées à l'aide de la station sous pointes qui est reliée à deux unités de source et mesure de type Keithley : un 2635 à 1 voie et un 2636 à 2 voies. Elles sont pilotées via un port GPIB par le logiciel LabVIEW.

La courbe de la caractéristique de transfert du graphène est obtenue par une simple mesure 2 points du dispositif en configuration back-gate : une tension V_{bg} est appliquée sur la grille arrière afin de contrôler le niveau de Fermi. Le drain est polarisé à une tension V_{ds} et un courant drain-source I_{ds} est mesuré. La Figure 3.34 ci-dessous présente le montage utilisé pour ce type de mesures.

La caractéristique de transfert est ensuite déterminée par la courbe représentant l'évolution du courant I_{ds} mesuré en fonction de la tension de grille V_{bg} appliquée pour un V_{ds} constant (Figure 3.35).

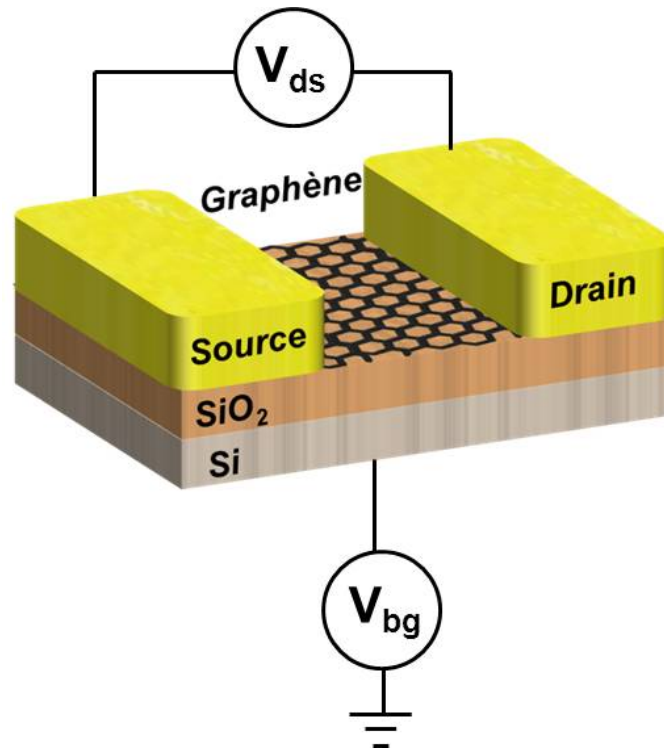


FIGURE 3.34 – Schéma du montage électrique : V_{ds} et V_{bg} sont imposés par des sources de tension de type Keithley qui mesurent aussi le courant passant par ces trois branches. Les deux pointes de mesure sont posées sur deux plots de mesure d'un transistor. Ce montage permet de mesurer le courant I entre la source et le drain en fonction de la tension de grille V_{bg} , le substrat étant utilisé comme grille

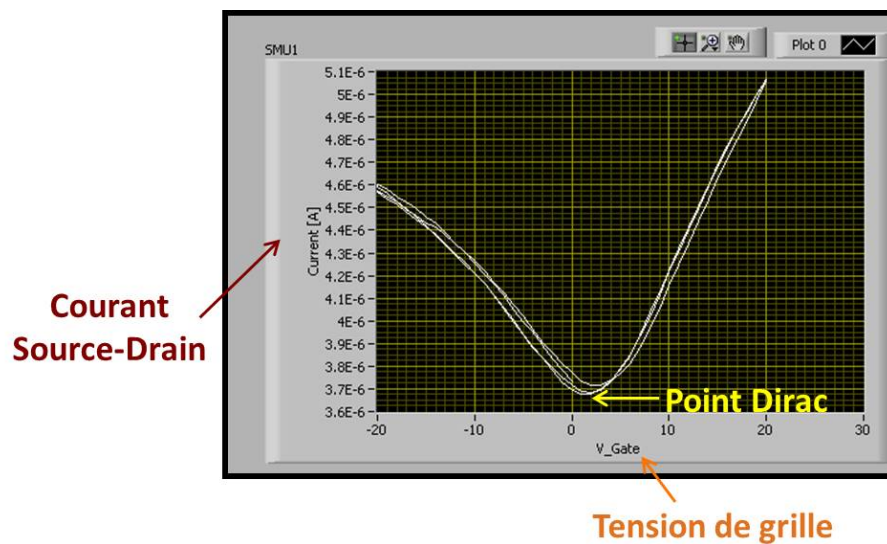


FIGURE 3.35 – Capture d'écran LabVIEW d'une mesure $I(V)$ d'un GFET

Mesures des paramètres S

Dans le domaine des hyperfréquences, il est important d'avoir une bonne connaissance des différents paramètres S des dispositifs. En effet, la connaissance de ces paramètres permet une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu au sein d'une ligne. La caractérisation s'est effectuée au moyen d'un analyseur de réseau connecté à la station sous pointes. Tout d'abord, une étape de calibration a été nécessaire afin d'éliminer les pertes liées aux équipements de la mesure comme le câblage, les pointes etc. Deux paramètres ont été mesurés sur nos lignes coplanaires : Le facteur de réflexion S11 et le facteur de transmission S21.

Mesures de photo-détection

On a représenté ci-dessous le schéma descriptif des mesures de photo-détection effectuées sur nos dispositifs (Figure 3.36). Ces mesures comprennent d'une part une mesure DC classique avec une tension de grille V_{bg} appliquée et une tension V_{ds} constante afin de positionner le niveau de Fermi au niveau du point de Dirac. Cette démarche est nécessaire étant donné que le niveau de photocourant est maximum au point de Dirac. D'autre part, un laser modulé à $1.55 \mu\text{m}$ est envoyé en direction du canal du graphène. Le signal est par la suite mesuré grâce à un analyseur de spectre. Des mesures à basse et haute fréquence ont été effectuées.

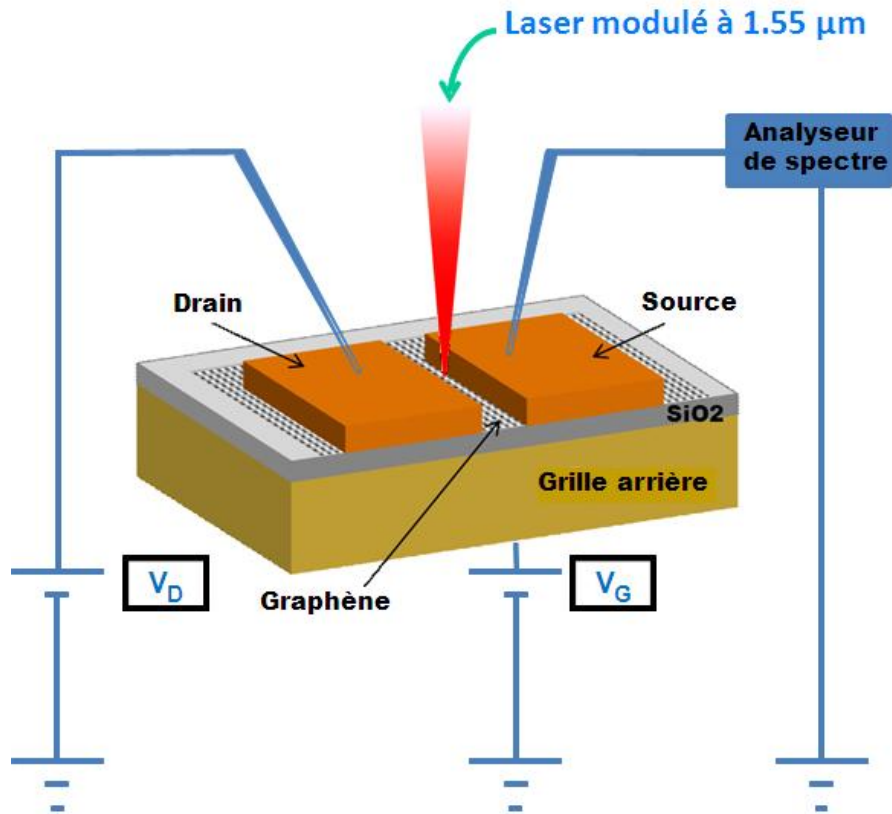


FIGURE 3.36 – Schéma du montage de photo-détection

3.3.2 Mobilité et Résistance de contact

3.3.2.1 Mobilité

La mobilité est considérée comme un indicateur de qualité pour les matériaux type semi-conducteurs et pour le graphène. En effet, la valeur de mobilité fait référence à celle de la conductivité et du libre parcours moyen des porteurs dans le matériau. On l'exprime en cm^2/Vs . Le graphène est bien connu pour présenter de fortes mobilités de porteurs de charge. D'ailleurs, les valeurs retrouvées dans la littérature dépassent celles d'autres matériaux comme les matériaux III-V ou le silicium (Figure 3.37) [115]. Un état de l'art des différentes valeurs de mobilité sera présenté dans le paragraphe 4.2.4.1.

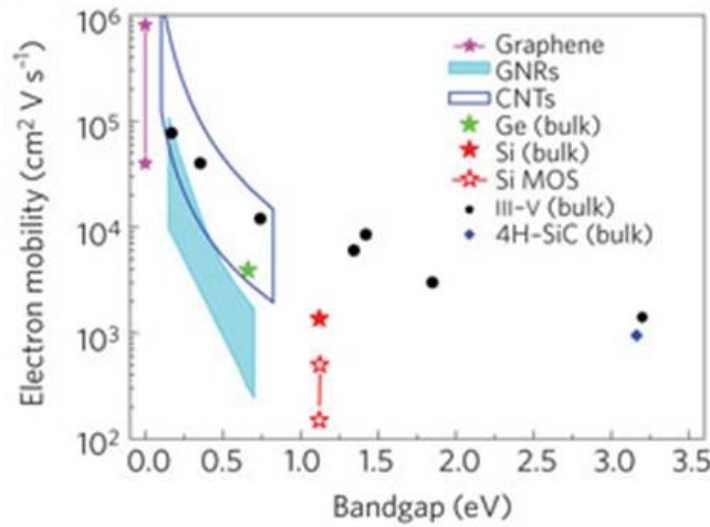


FIGURE 3.37 – Mobilité des électrons dans différents matériaux en fonction du gap d'énergie ([115]).

Sa structure de bandes particulière lui confère des propriétés électroniques intéressantes et notamment celle de la vitesse des porteurs qui y circulent. Il y a différents moyens d'estimer la mobilité des porteurs dans le graphène. On retrouve tout d'abord la mobilité Hall. De plus, on peut également citer la mobilité effet de champ. L'extraction de ce type de mobilité se fait soit en se basant sur le calcul de la transconductance soit avec la méthode de fit [71] basée sur une mobilité constante indépendante de la tension de grille.

3.3.2.2 Résistance de contact

Un travail a été mené en vue d'optimiser le procédé technologique des dispositifs à base de graphène et notamment la réalisation et la caractérisation des premiers dispositifs. Le développement de l'électronique à base de graphène demeure limité par la qualité des contacts graphène-électrodes métalliques qui affecte les propriétés de transport électrique des dispositifs. Il est indispensable de contrôler la résistance de contact afin d'améliorer la performance d'un dispositif à base de graphène et intégrer le graphène dans l'électronique de demain [116]. Un état de l'art sera présenté dans le paragraphe 4.2.5.1.

3.3.2.3 Méthodes de calcul de la mobilité et des résistances de contact

Mobilité Hall

Des mesures Hall sont effectuées sur des dispositifs type croix de hall fabriqués en salle blanche. Des croix de Hall de plusieurs dimensions ont été dessinées. 6 contacts sont nécessaires pour ce type de mesures (Figure 3.38). Il s'agit de mesurer à la fois la résistance longitudinale et transversale (Hall) en fonction du champ magnétique. On applique un courant I entre les 2 contacts externes et on enregistre les mesures d'une tension horizontale V_{xx} et d'une verticale V_{xy} . On extrait les résistances correspondantes. Une fois les mesures effectuées, on peut évaluer la densité de porteurs avec la relation suivante et ce à faible champ magnétique :

$$R_{xy} = \frac{B}{en_s} \quad (3.6)$$

Avec e la charge élémentaire, R_{xy} la résistance transversale, et n_s la densité de porteurs. Il suffit donc de tracer la droite de la résistance de Hall en fonction du champ magnétique appliqué. La mobilité est par la suite extraite selon la formule suivante :

$$\mu = \frac{1}{e\rho_{xx}n_s} \quad (3.7)$$

où ρ_{xx} est la résistivité du graphène

$$\rho_{xx} = \frac{R_{xx}}{L/W} \quad (3.8)$$

avec L et W correspondant à la longueur et à la largeur des contacts adjacents.

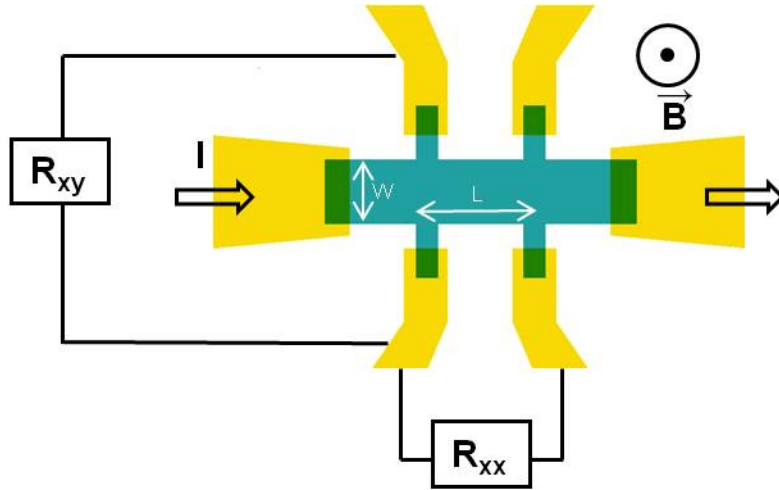


FIGURE 3.38 – Schéma descriptif d'une mesure de croix de Hall : R_{xx} est la résistance longitudinale et R_{xy} est la résistance transversale ou résistance de Hall

Cette méthode permet de déterminer à la fois la mobilité Hall et la densité de porteurs. On notera également qu'elle élimine l'effet de la résistance de contact.

Mobilité effet de champ

Le courant I_{DS} d'un transistor à effet de champ (pour $V_{DS} \ll V_{bg,dirac}$) est :

$$I_{DS} = \mu_{FE} C_{ox} \frac{W}{L} (V_{bg} - V_{bg,dirac}) V_{DS} \quad (3.9)$$

$$= \mu_{FE} C_{ox} \frac{W}{L} V_{bgd} V_{DS} \quad (3.10)$$

Avec : μ_{FE} : la mobilité effet de champ, L et W représentent respectivement la longueur et la largeur du canal de graphène, V_{bg} : la tension de la grille arrière et C_{ox} : la capacité surfacique de l'oxyde qui s'écrit ainsi :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad (3.11)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative et d l'épaisseur de la silice.
Or, la transconductance g_m est définie par :

$$g_m(V_{bgd}) = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{bgd}} \quad (3.12)$$

$$= \frac{\partial (\mu_{FE} C_{ox} \frac{W}{L} (V_{bg} - V_{bg,dirac}) V_{DS})}{\partial V_{bgd}} \quad (3.13)$$

$$= \mu_{FE} C_{ox} \frac{W}{L} V_{DS} \quad (3.14)$$

La mobilité s'écrit donc à partir de 3.14 comme suit :

$$\mu_{FE} = g_m(V_{bgd}) \frac{L}{W} \frac{1}{C_{ox} V_{DS}} \quad (3.15)$$

Cette méthode suppose que les résistances de contact sont nulles et donc sous-estime la valeur de la mobilité.

Mobilité Drude

Contrairement au régime balistique, les porteurs de charge dans le régime diffusif sont sujets à des diffusions de type élastique (elastic scattering) essentiellement dues aux collisions avec des impuretés chargées. Dans le modèle de Drude, les électrons sont accélérés grâce à un champ électrique E . Si on considère l'expression de Drude-Boltzman à un champ magnétique nul, on peut écrire la conductivité comme ceci :

$$\sigma = ne\mu_{Drude} \quad (3.16)$$

Avec :

$$\sigma = \frac{L}{W} \frac{1}{R_{can}} \quad (3.17)$$

La modèle de Drude permet d'extraire une mobilité spécifique pour chaque concentration en porteurs de charge. Les mobilités rapportées dans la littérature sont celles à des concentrations de porteurs élevées [117]. On a appliqué le modèle Drude directement à partir d'une mesure $I(V)$ en 2 pointes, ce qui revient à supposer comme pour la méthode effet de champ que la résistance de contact est nulle. Pour calculer la mobilité Drude à partir de la résistance de canal, il est nécessaire d'appliquer la méthode TLM ou 4-pointes.

Méthode TLM

La première et la plus classique des méthodes de caractérisation des dispositifs, est la méthode TLM (Transfer/Transmission Length Method)[118] [119]. Il s'agit d'un design approprié de dispositifs qui nous permet d'extraire directement à partir de mesures expérimentales de transfert $I(V)$ la résistance de canal et les résistances de contact. Cette méthode nécessite plusieurs contacts de même dimension espacés d'une distance variable sur le même film de graphène. On applique une tension sur tous les couples de contacts adjacents et on mesure le courant à chaque fois. Nous avons représenté en Figure 3.39 a) une illustration de structure type TLM.

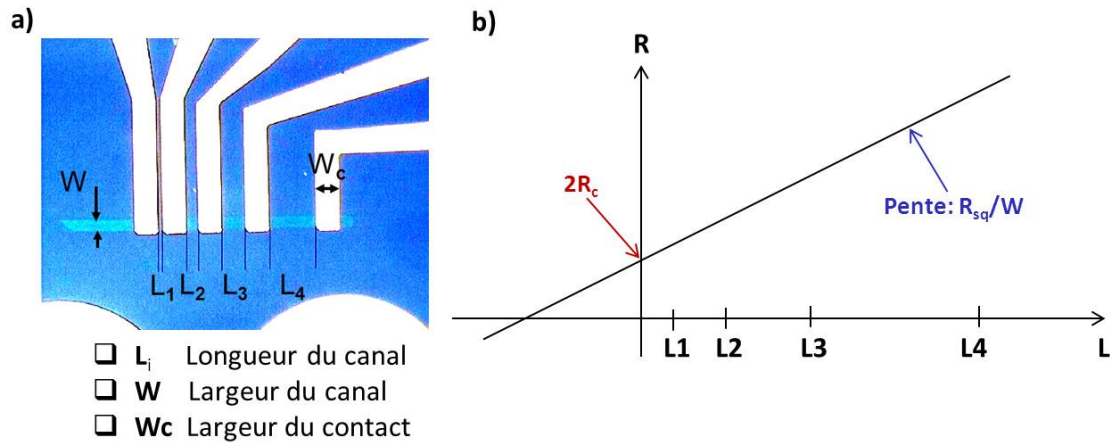


FIGURE 3.39 – a) Schéma descriptif d'un motif TLM b) Caractéristique de la résistance totale en fonction de la longueur du canal d'un dispositif TLM

La méthode, représentée en Figure 3.39 b), consiste donc à mesurer la résistance totale entre la source et le drain de notre transistor pour différentes longueurs de canal. L'espacement entre les contacts est de : 2, 5, 10 et 20 μm . La résistance totale entre deux électrodes peut s'écrire sous la forme de la combinaison de la résistance du canal et de la résistance de contact sous la forme suivante :

$$R_{tot} = R_{sq} \frac{L}{W} + 2R_c \quad (3.18)$$

$$R_{tot} = R_{sq} L/W + 2R_c$$

Avec R_{sq} : la résistance par carré du canal, L : longueur du canal, W : largeur du canal et R_c résistance de contact.

Ceci revient à supposer que la résistance de contact est la même pour tous les contacts. A partir de cette mesure, la représentation de la résistance totale R_{tot} en fonction de la longueur du canal nous permet non seulement d'extraire la résistance carrée (à partir de la pente : R_{sq}/W mais également la résistance de contact (à partir de l'ordonnée à l'origine). Nous avons effectué ce type de mesure sur plusieurs dispositifs du même échantillon afin de vérifier l'homogénéité de notre couche de graphène.

La détermination de la résistance de canal R_{can} permet d'en déduire la mobilité des porteurs :

$$\mu = \frac{1}{R_{sq} n e} \quad (3.19)$$

Or :

$$n_{tot} = \sqrt{n_0^2 + \left(\frac{C_{ox} V_{bgd}}{e}\right)^2} \quad (3.20)$$

$$\sim \frac{C_{ox} V_{bgd}}{e} \quad (3.21)$$

La mobilité loin du point de Dirac s'écrit donc :

$$\mu = \frac{1}{R_{sq} C_{ox} V_{bgd}} \quad (3.22)$$

La méthode TLM présente l'avantage d'extraire plusieurs paramètres : la résistance du canal, la résistance de contact et la mobilité loin du point de Dirac. Néanmoins, peu de dispositifs sont fonctionnels étant donné qu'elle exige que le graphène soit homogène tout le long du canal et que les résistances de contact soient identiques.

Méthode 4-pointes

Cette méthode est largement utilisée pour évaluer la résistivité des couches minces et a été étudiée pour le graphène [120]. La Figure 3.40 représente le design développé pour ce type de mesures avec un canal de graphène et quatre contacts.

Le processus de mesure repose sur deux mesures : une mesure 4-pointes et une mesure 2-pointes comme suit : on commence d'abord par placer les quatre pointes sur les quatre contacts. Ensuite, on injecte du courant I entre les deux contacts externes et on mesure la différence de

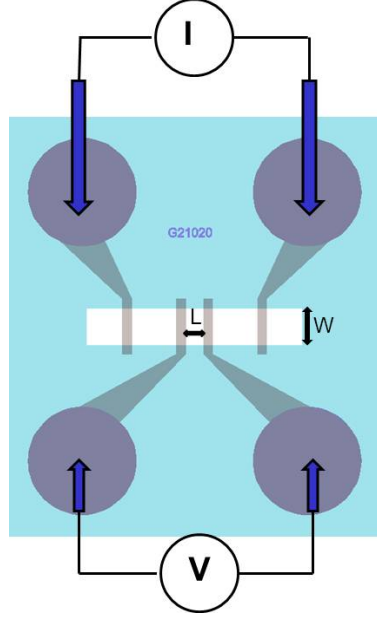


FIGURE 3.40 – Configuration de mesures 4-pointes

potentiel (V) entre les deux contacts internes. Les pointes internes ne font passer quasiment aucun courant, il n'y a donc aucune contribution de résistance de contact. Donc, le rapport de cette tension mesurée par l'intensité de courant qui traverse l'échantillon nous donne accès à la résistance du canal situé entre les deux contacts internes.

$$R_{can} = \frac{V}{I} \quad (3.23)$$

$$R_{sq} = R_{can} \frac{W}{L} \quad (3.24)$$

Avec R_{can} la résistance du canal et I le courant appliqué

On mesure ensuite la résistance totale entre les deux contacts internes et qui correspond à la combinaison des deux résistances de canal et des contacts. Une opération de soustraction nous permet par la suite d'estimer la résistance de contact.

Cas particulier des mesures 4-pointes sur croix de Hall Dans le cas d'un dispositif type croix de Hall, deux mesures sont effectuées afin de mesurer la différence de potentiel entre les contacts internes : une première mesure pour récupérer le V_+ , et une seconde pour le V_- . La soustraction de ces deux valeurs nous donne la différence de potentiel V :

$$V = V_+ - V_- \quad (3.25)$$

Par ailleurs, la mesure 2-pointes permet de récupérer la résistance de contact. La résistance totale entre les deux contacts externes peut s'écrire :

$$R_{tot} = 2R_c + R_{can} \frac{L}{l} \quad (3.26)$$

R_{can} étant la résistance du canal "interne", L la longueur du canal entre la source et le drain et l la longueur du canal interne (cf Figure 3.41 ci-dessous).

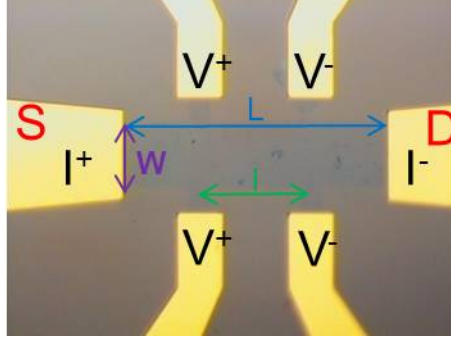


FIGURE 3.41 – Méthode de mesure 4-pointes sur croix de Hall

Mobilité constante

Le modèle de la mobilité constante a été mis au point par Kim [71] et démontrée pour des transistors intégrant une grille arrière et une grille au-dessus du canal. Il s'agit d'une méthode permettant d'extraire différents paramètres à partir de mesures électriques expérimentales. Il s'agit d'un modèle développé afin de « fitter » les valeurs expérimentales avec une seule valeur de mobilité, ce qui suppose donc une mobilité indépendante de la tension de grille. Selon cette approche, la concentration en porteurs de charge s'écrit de la manière suivante :

$$n_{tot} = \sqrt{n_0^2 + n^{*2}} \quad (3.27)$$

Sachant que n_0 est la densité de porteurs au point de Dirac. Elle peut être générée par les corrugations topographiques dans le graphène, des impuretés chargées dans le diélectrique ou bien dans l'interface graphène/diélectrique [121]. Et n^* : la densité de porteurs induite par la grille.

Cette densité est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$V_{bg} - V_{bg,dirac} = \frac{e}{C_{ox}} n^* + \frac{h v_F \sqrt{\pi n^*}}{e} \quad (3.28)$$

Pour les faibles valeurs de C_{ox} , cette expression a été approximée par Meric *et al.* [122] à :

$$V_{bg} - V_{bg,dirac} = \frac{e}{C_{ox}} n^* \quad (3.29)$$

ce qui revient à négliger l'effet de la capacité quantique.

La résistance totale peut donc être exprimée ainsi :

$$R_{tot} = R_c + R_{can} \quad (3.30)$$

R_c étant la résistance de contact et R_{can} la résistance du canal de graphène

La résistance de canal s'écrit :

$$R_{can} = \frac{N_{sq}}{n_{tot} e \mu} \quad (3.31)$$

Avec $N_{sq} = L/W$ le nombre de carrés.

A partir de 3.27 et 3.31, l'équation 3.30 s'écrit de la manière suivante :

$$R_{tot} = R_c + \frac{N_{sq}}{\sqrt{n_0^2 + n^{*2}} e \mu} \quad (3.32)$$

A partir de cette équation, un fit de la résistance totale modélisée ci-dessus avec celle mesurée nous permet d'extraire trois paramètres importants : la concentration résiduelle de porteurs n_0 , la mobilité μ et la résistance de contact R_c en fonction de la tension de grille arrière.

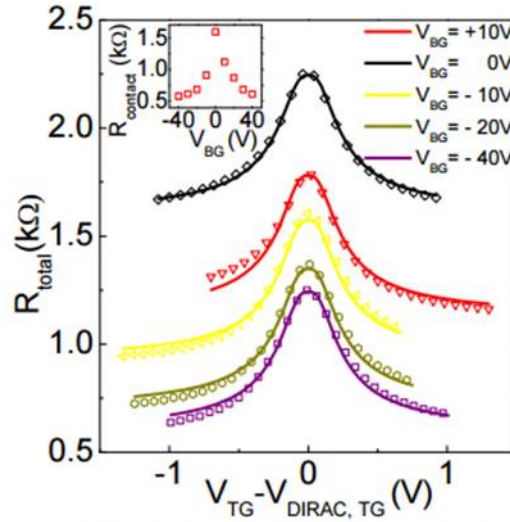


FIGURE 3.42 – La résistance totale mesurée en fonction de $V_{TG} - V_{Dirac,TG}$ (lignes continues) et la résistance totale modélisée (symboles) (V_{TG} : V top gate) (figure extraite de [71]).

Les détails concernant la méthode du fit sont présentés dans l'annexe B. On notera que Kim applique cette méthode à partir des caractéristiques de la résistance en fonction de la tension V_{TG} (Top gate). Dans cette configuration, la résistance des contacts est peu impactée par la tension de grille et peut être approximée par une constante. De nombreux papiers utilisent cette méthode, dénommée méthode de Kim, avec des transistors disposant d'une seule grille arrière. La résistance de contact dépend alors de la tension de grille comme montré par Kim (Figure

3.42). D'après Zhong *et al.* [123], cette approximation donne donc des valeurs de mobilités supérieures aux valeurs réelles.

D'ailleurs, une comparaison entre les valeurs obtenues avec cette méthode et celles de la méthode dite de Drude, a été proposée par A. Venugopal [124] et E. Vogel [125] (Figure 3.43). Ils ont remarqué que les valeurs de la mobilité extraites du modèle de la mobilité constante correspondent à celles du modèle de Drude pour des tensions de grille élevées. Les différences observées pour les tensions de grilles faibles s'expliquent par le fait que, contrairement au modèle Drude qui ne prend en considération que l'effet des porteurs de charge générés, le modèle de la mobilité constante tient compte également de la densité de porteurs intrinsèque ou résiduelle au point de Dirac.

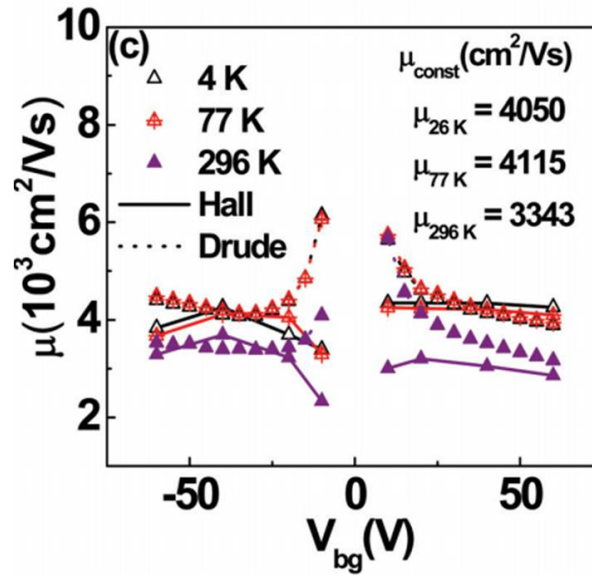


FIGURE 3.43 – Comparaison des mobilités extraites avec différents modèles : Drude, la mobilité constante et Hall. (Figure extraite de [124])

Méthode pour améliorer les résistances de contact : la méthode des trous

Une voie possible a également été étudiée qui est celle de la perforation du graphène de contact. Il s'agit plus précisément d'insérer volontairement des trous et donc d'introduire des défauts dans le graphène qui se trouve en dessous du contact.

L'amélioration de l'injection des porteurs de charge du métal au graphène peut être obtenue par la formation de « trous » au niveau du graphène en dessous des contacts. Ces trous permettent de faciliter l'injection des porteurs au niveau de la tranche de la feuille de graphène [126].

L'étude s'est donc focalisée sur l'élaboration d'une méthode de gravure prédéfinie du graphène en dessous du contact. Nous avons donc opté pour le dessin d'un nouveau masque qui tient compte de ce nouvel aspect de l'étude. En effet, l'étape de gravure du graphène comprend dorénavant non seulement la gravure du canal mais aussi la perforation du graphène sous les contacts avec plusieurs figures géométriques données de dimensions différentes : des ronds, des carrés et une combinaison des deux formes (Figure 3.44).

On définit l'aire du contact A par :

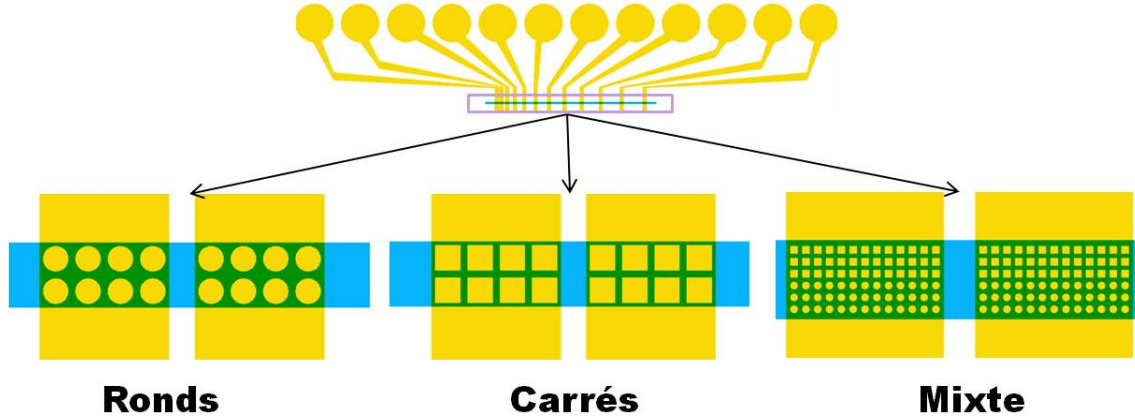


FIGURE 3.44 – Schéma d'une structure TLM à 12 contacts avec des trous dans le graphène au niveau du contact de type : ronds, carrés et mixte.

$$A = WW_c \quad (3.33)$$

Avec W = largeur du canal et W_c = largeur du contact.
On définit deux types de résistivité : La résistivité surfacique :

$$\rho_c = R_c A \quad (3.34)$$

La résistance de contact est décrite par l'unité $\Omega\mu\text{m}^2$. et la résistivité :

$$\rho_c = R_c W \quad (3.35)$$

La résistance de contact est décrite par l'unité $\Omega\mu\text{m}$.

Selon [127], il existe deux types de conduction au niveau du contact la conduction par la "tranche" du graphène ($\rho_c = R_c W$) et la conduction surfacique à travers l'aire de recouvrement métal/graphène ($\rho_c = R_c A$)(Figure 3.45). La transition entre la conduction par la tranche et la conduction surfacique apparaît pour des longueurs de recouvrement de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$.

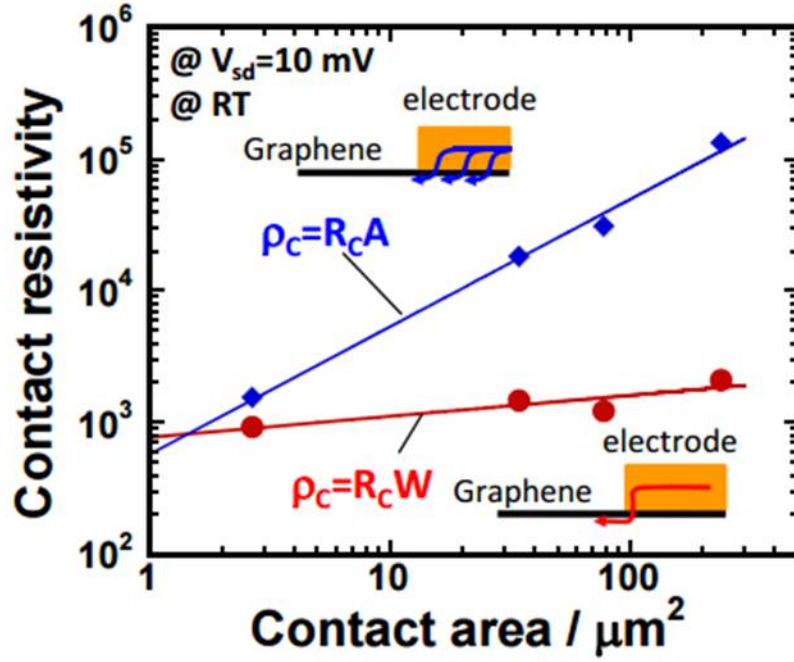


FIGURE 3.45 – Résistivités de contact $R_c A$ et $R_c W$

3.4 Conclusion du chapitre

On a parcouru dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail doctoral :

- Les techniques de fabrication : lithographie, méthodes de dépôt et techniques de gravure.
- Les techniques de caractérisation structurale : spectroscopie Raman, microscopie à force atomique, spectroscopie d'électrons Auger ...
- Les techniques de caractérisation électrique : mesures (DC, paramètres S, photo-détection) et méthodes d'extraction de la mobilité et des résistances de contact.

Nous allons à présent détailler les différents procédés de fabrication développés et les principaux résultats obtenus.

Chapitre 4

Développement technologique de la fabrication des GFETs

4.1 Fabrication des dispositifs sans contact graphène-résine

Le graphène, est un matériau dont les propriétés électroniques sont extrêmement sensibles à l'environnement. En particulier, il est facilement dopé au contact de certains matériaux. Pour comprendre l'influence des produits fréquemment utilisés au cours des procédés de fabrication sur le dopage du graphène, nous avons développé deux procédés de fabrication de dispositifs sans contact direct graphène-résine :

- l'un utilisant un micro pochoir et sans aucune étape lithographique (sans résine)
- l'autre utilisant une couche de protection du graphène déposée avant les étapes de lithographie.

4.1.1 Méthode du micro pochoir

4.1.1.1 Contexte de l'étude

L'idée est de définir les contacts métalliques différemment qu'avec une étape lithographique qui comprend l'utilisation d'une résine. Il s'agit ici d'utiliser un micro pochoir, en l'occurrence une grille TEM (pour **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy en anglais) dans notre cas, afin de déposer les contacts métalliques directement sur le graphène. Chaque transistor sera ensuite isolé en gravant le graphène autour des motifs. Cette technique, dénommée "micro pochoir", présente plusieurs avantages. Tout d'abord, elle est assez simple à mettre en œuvre et surtout assez rapide car elle permet de fabriquer des dispositifs à base de graphène en seulement deux étapes. De plus, elle évite le recours aux méthodes lithographiques classiques avec un contact du graphène avec la résine utilisée en lithographie. Cette méthode permettra donc de mieux comprendre l'effet de la résine sur les propriétés du graphène, étant donné qu'elle a été longtemps décrite dans la littérature comme principale source de dopage du graphène [128]. Néanmoins, cette technique est limitée en résolution (dizaines de μm).

4.1.1.2 Technique de fabrication : Protocole expérimental

Mise au point du procédé de fabrication

Dans le cadre de ce procédé de fabrication, il est important de s'assurer que les motifs métalliques (en l'occurrence des carrés dans notre cas) sont bien espacés et isolés les uns des autres. Il est important de vérifier qu'il n'y aurait pas de résidus métalliques sur le canal. Il faudra également s'assurer de l'efficacité de la technique d'isolation des différents dispositifs et notamment le fait de ne pas endommager la silice. La grille utilisée pour l'ensemble de nos expérimentations est une grille TEM (Figure 4.1) qui comporte plusieurs carrés de $70\text{ }\mu\text{m}$ de côté et espacés de $6\text{ }\mu\text{m}$.

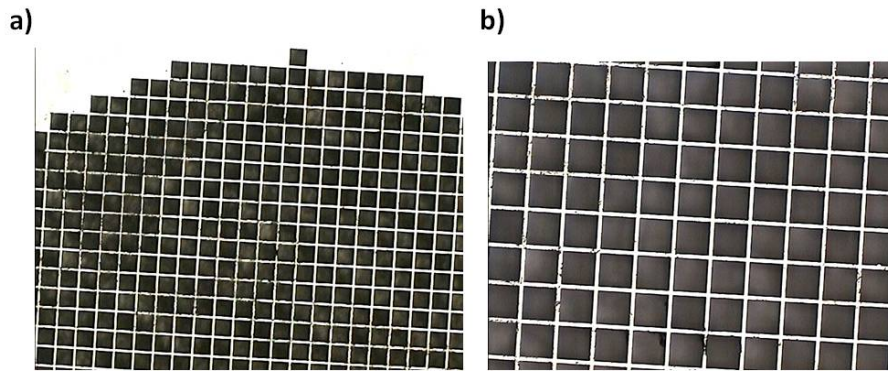


FIGURE 4.1 – Images prises au microscope optique de la grille TEM avant son utilisation

On présente à la Figure 4.2 une image d'un transistor "pochoir" qui comprend un canal et deux contacts.

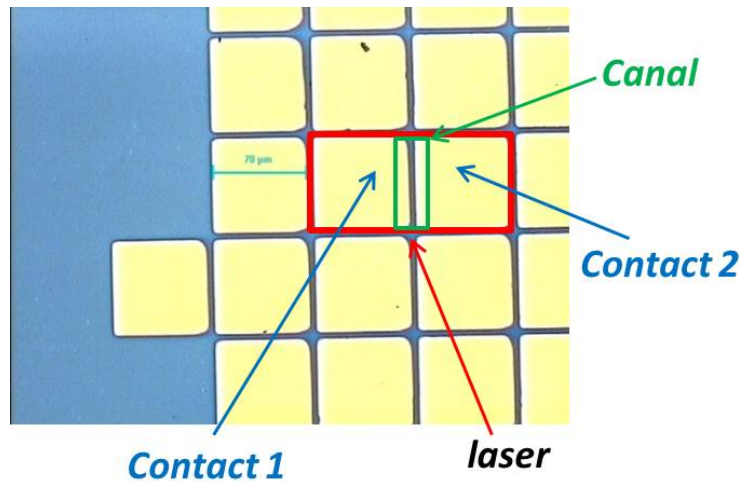


FIGURE 4.2 – Images prises au microscope optique d'un transistor pochoir

4.1 Fabrication des dispositifs sans contact graphène-résine

Un schéma descriptif qui résume les étapes de fabrication des transistors « pochoir » à base de graphène est présenté dans la Figure 4.3.

C'est un procédé en deux étapes :

- Dépôt des contacts métalliques : Le masque (grille TEM dans notre cas) est placé sur l'échantillon. Le métal (généralement Ti/Au) est déposé par évaporation.
- Définition des dispositifs : étape de gravure du graphène pour définir le dispositif composé de deux contacts et d'un canal de graphène.

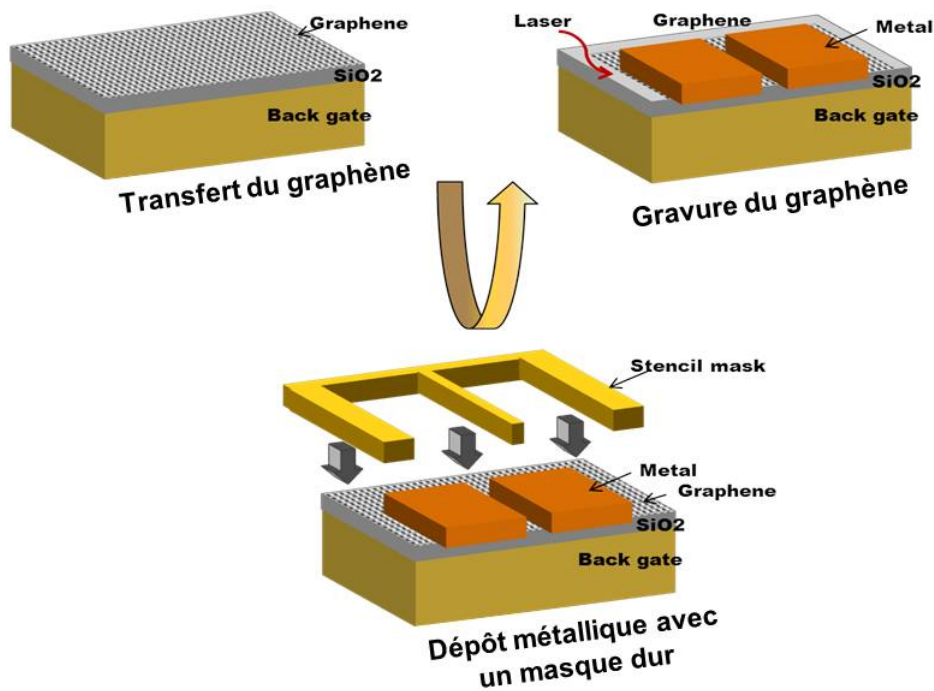


FIGURE 4.3 – Schéma descriptif du procédé de fabrication des transistors « pochoir »

La première étape consiste à tester la technique sur un substrat Si/SiO₂ nu avant de la transposer aux substrats recouverts de graphène. La définition des carrés métalliques obtenue sur l'échantillon test a été vérifiée au microscope optique (Figure 4.4). On observe des carrés d'or de 70 μm de large espacés de 6 μm .

4.1.1.3 Dépôt des contacts métalliques

Une fois la technique « pochoir » bien mise en place grâce à l'échantillon test sur silice, nous avons donc entrepris de fabriquer des échantillons « pochoir » directement sur graphène. Dans un premier temps, la grille TEM a été nettoyée plusieurs fois dans une solution d'eau régale (1 : 3 HNO₃/HCl), rincée à l'eau distillée et puis séchée (Figure 4.5).

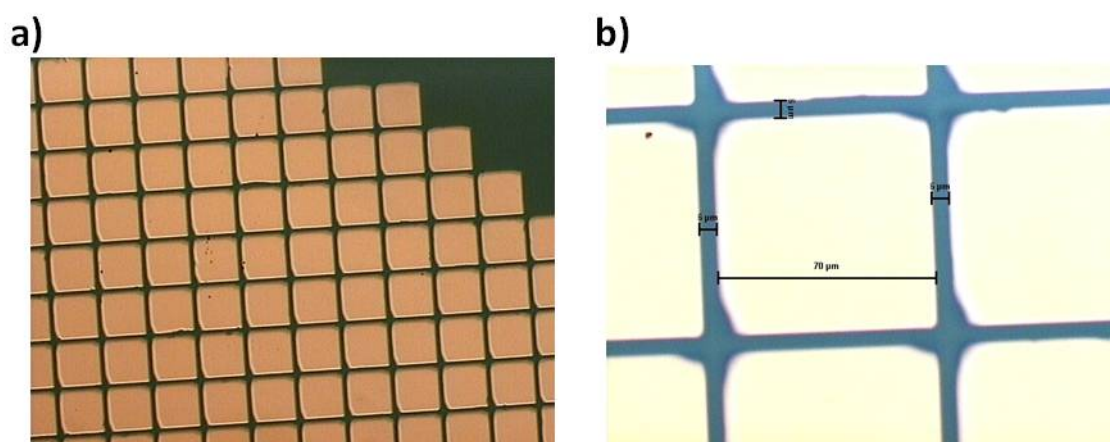


FIGURE 4.4 – Images prises au microscope optique des carrés métalliques obtenus après dépôt par évaporation sur l'échantillon test

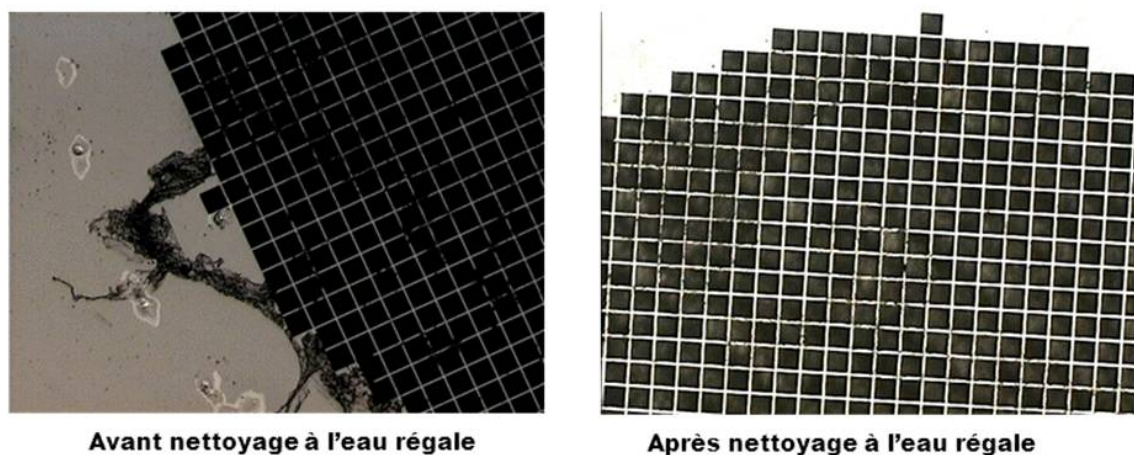


FIGURE 4.5 – Images prises au microscope optique de la grille TEM avant/après nettoyage à l'eau régale

Le même procédé de dépôt que l'échantillon test est appliqué avec une métallisation en évaporation classique de Ti/Au (20/80 nm). On obtient des carrés de 70 μm espacés de 5 μm (Figure 4.6).

Afin d'étudier l'impact des différentes étapes de cette technique sur les propriétés du graphène, des analyses de spectroscopies Raman et Auger ont été effectuées à chaque étape du procédé de fabrication :

- Sur le graphène avant toutes étapes de fabrication
- Après dépôt métallique
- Après gravure du graphène

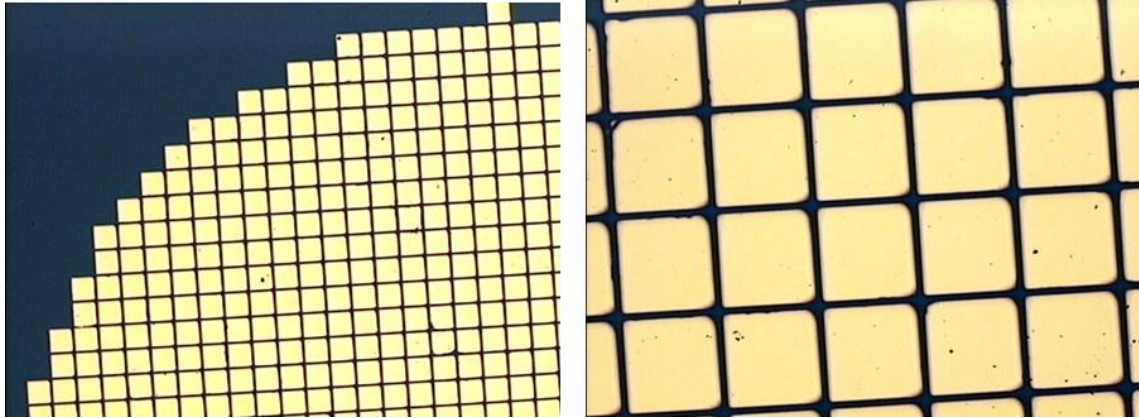


FIGURE 4.6 – Images prises au microscope optique des carrés métalliques obtenus après dépôt par évaporation sur l'échantillon graphène

Des mesures de spectroscopie Auger ont été effectuées à la fois sur une zone périphérique (Figure 4.7) et une zone centrale (Figure 4.8) de l'échantillon, juste après le dépôt métallique et donc avant la découpe laser, pour évaluer l'effet de la métallisation sur le graphène.

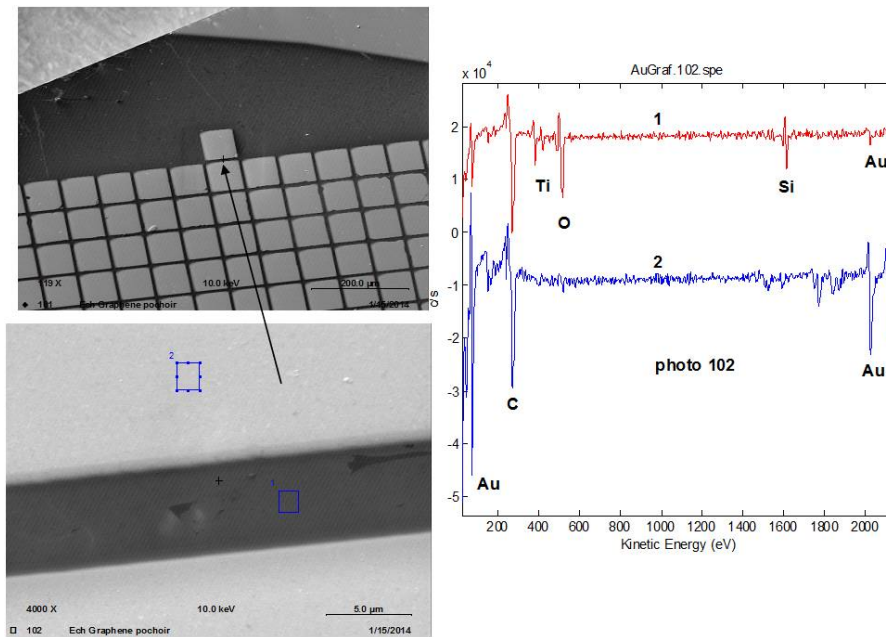


FIGURE 4.7 – Spectre Auger d'un échantillon pochoir juste après le dépôt métallique et avant la découpe laser, zone périphérique

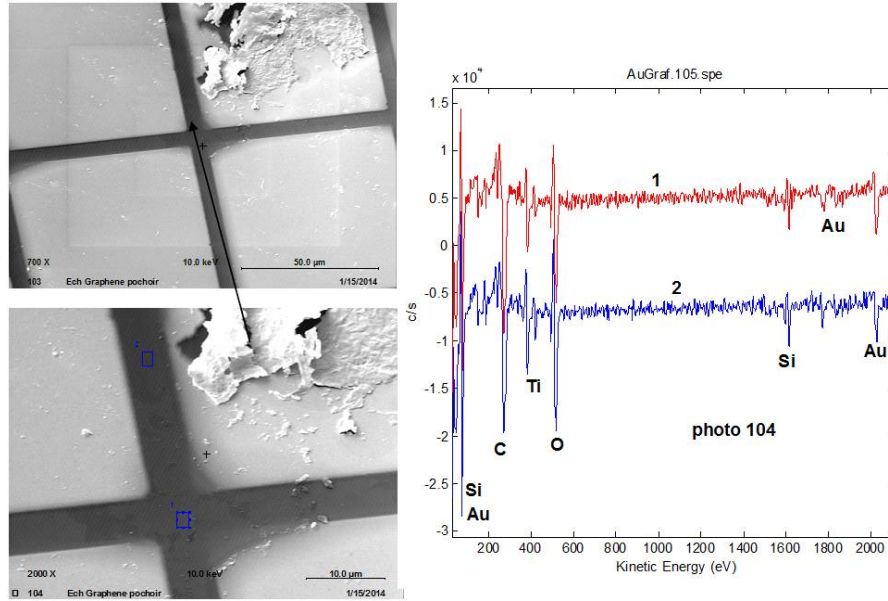


FIGURE 4.8 – Spectre Auger d'un échantillon pochoir juste après le dépôt métallique et avant la découpe laser, zone centrale

A la périphérie du réseau (Figure 4.7), la zone 2 correspond bien à un plot d'or (spectre bleu). Néanmoins, on détecte également la présence parasite d'or et de titane entre les plots d'or (photo 102, zone 1), ce qui correspond en réalité à un canal en graphène.

Sur une zone centrale de l'échantillon (Figure 4.8), les pics caractéristiques de l'or et du titane sont encore plus intenses entre les plots d'or (photo 104, zones 1 et 2). Cet effet se traduit par la présence d'un fond continu sur le spectre Raman (Figure 4.9). On représente ci-dessous les spectres Raman correspondant à ces zones.

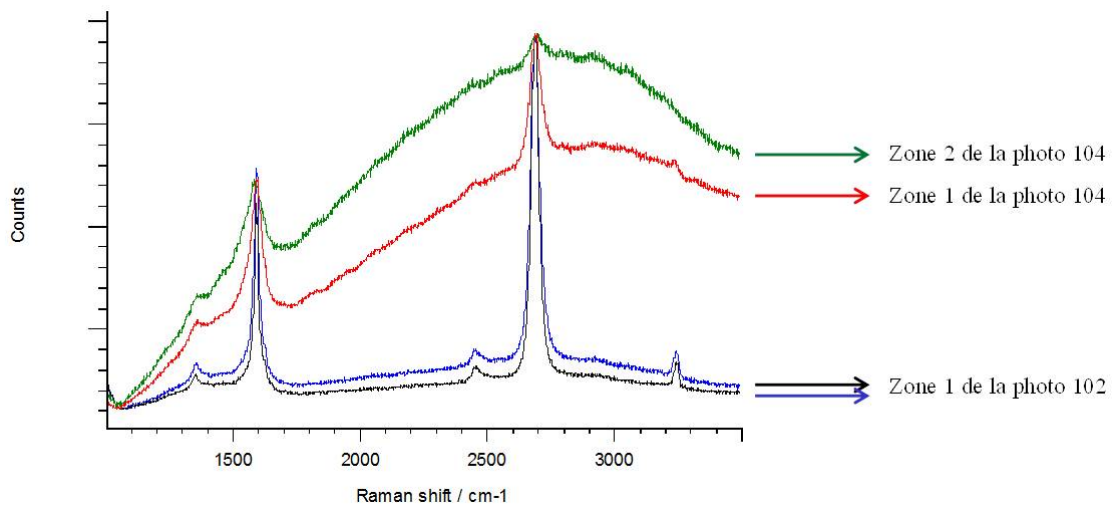


FIGURE 4.9 – Spectre Raman d'un échantillon pochoir juste après le dépôt métallique et avant la découpe laser, zones périphérique et centrale

La forte présence métallique au niveau des zones centrales 1 et 2 de la photo 104 explique bien les spectres modifiés observés (en vert et rouge) avec un graphène couvert de traces de métaux, à l'inverse des spectres (en bleu et noir) représentatifs de la zone 1 de la photo 102 avec peu de traces métalliques.

Ces mesures Raman et Auger combinées ont fini par démontrer l'effet de certains phénomènes souvent observés lors de dépôts : le « blurring » et le "clogging" qu'on va étudier dans les paragraphes suivants.

Etant donné la présence de traces métalliques sur le canal en graphène à la suite du dépôt métallique, nous avons essayé d'apporter des améliorations lors de cette étape, intitulée "stencil lithography" (Figure 4.10).

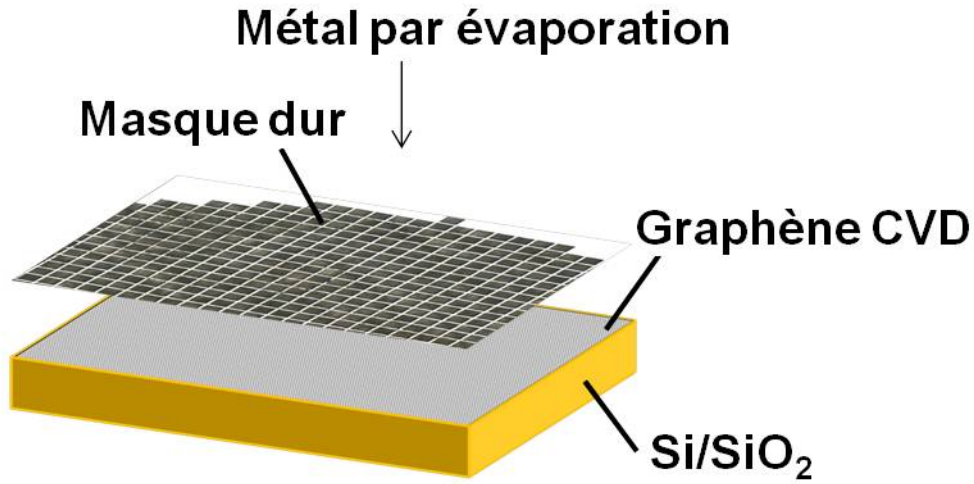


FIGURE 4.10 – Stencil lithography

Effet du gap entre la grille et le substrat

L'effet de "flou" ou blurring fait référence à un élargissement de la zone de dépôt comme une sorte d'auréole qui l'entoure. Il a été démontré que la cause essentielle était le gap entre la grille et le substrat (Figure 4.11 (c)) [129]. O. Vazquez-Mena *et al.* définissent deux types de blurring :

1. Le blurring géométrique (B_G) qui, comme son nom l'indique, est dû à la géométrie de la configuration source-grille-substrat. Une relation de linéarité a été démontrée entre le gap entre la grille et le substrat (Figure 4.11 b) :

$$B_G = \frac{GS}{D} \quad (4.1)$$

Si $D \gg T$, $G \gg T$ et $S \gg A$ avec G , le gap en question, S la largeur de la source de dépôt, D distance source-substrat et T l'épaisseur de la grille. La configuration Source-Grille-Substrat est présentée dans la Figure 4.11 a).

2. Le halo-blurring (B_H), qui est dû aux résidus de particules métalliques qui se propagent sous la grille et se dispersent autour de la zone de dépôt, augmente non seulement avec le gap grille-substrat mais également avec la taille des ouvertures au niveau du masque (a) (b) de la Figure 4.11).

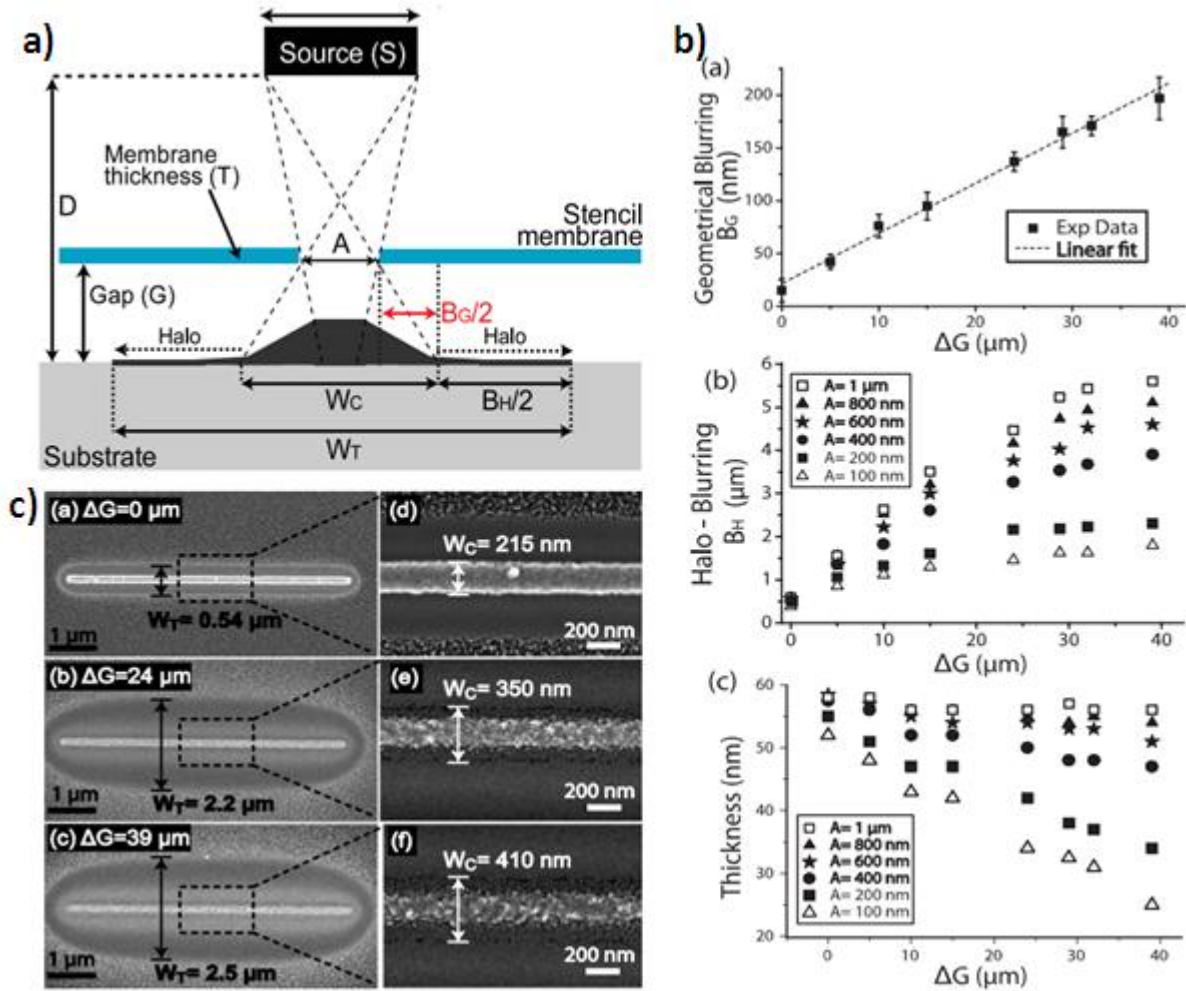


FIGURE 4.11 – a) La configuration Source-Grille-Substrat b) Dépendance du blurring c) Relation gap-blurring. Images extraites de [129]

En vue de ces résultats, la première solution envisagée a été de diminuer au maximum le gap entre la source et la grille, un contact direct source-grille n'étant pas possible avec ce genre de dépôt étant donné les courbures des wafers et les contraintes de membrane.

Les mesures Auger effectuées suite à ces dépôts démontrent que le micro pochoir (grille), même directement collé sur l'échantillon n'empêche pas les atomes de titane et d'or de se déposer au niveau du canal (Figure 4.12).

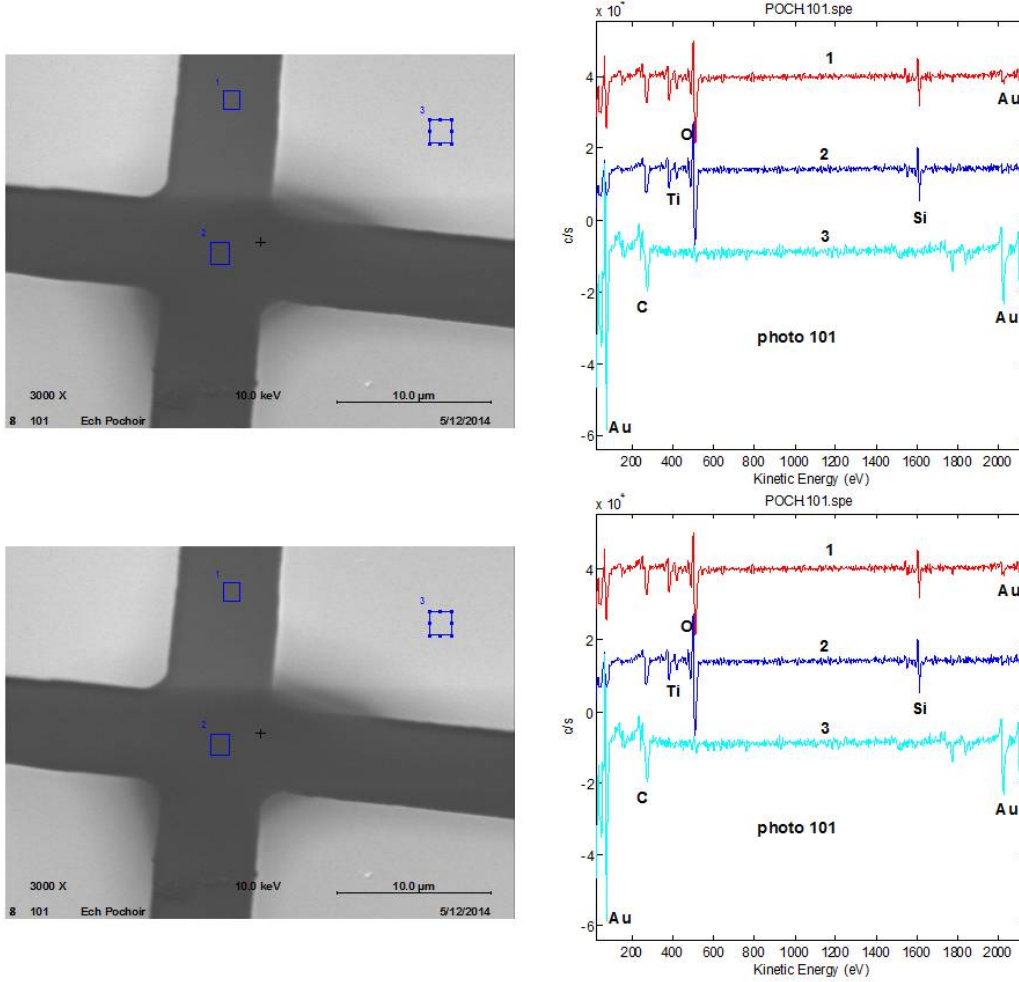


FIGURE 4.12 – Spectres Auger d'un échantillon graphène après dépôt métallique à travers un pochoir

Nous avons essayé d'estimer l'importance du blurring obtenu sur nos échantillons. Une image AFM d'un canal d'un dispositif pochoir avec son profil de mesure en hauteur est présentée à la Figure 4.13. On estime le blurring B_G pour un dépôt métallique de 100 nm à environ 6 μm .

Cette présence métallique (Figure 4.14 a)) peut également s'expliquer par un effet de "clogging" ou colmatage (Figure 4.14 b)). Ce terme désigne l'accumulation de particules évaporées sur et à l'intérieur de la grille TEM lors du dépôt. Ce phénomène a un impact sur la géométrie des ouvertures du masque, ce qui change évidemment le profil de dépôt [130] [131]. Afin de réduire l'effet de ce paramètre, la grille est nettoyée à l'eau régale après chaque dépôt.

Des analyses avec des cartographies Auger ont révélé l'uniformité de répartition de ces résidus et leur fine épaisseur. En effet, ils correspondent juste à une fraction de monocouche et ne font pas nécessairement un court-circuit. Ce constat a également été confirmé par des mesures d'isolation électrique.

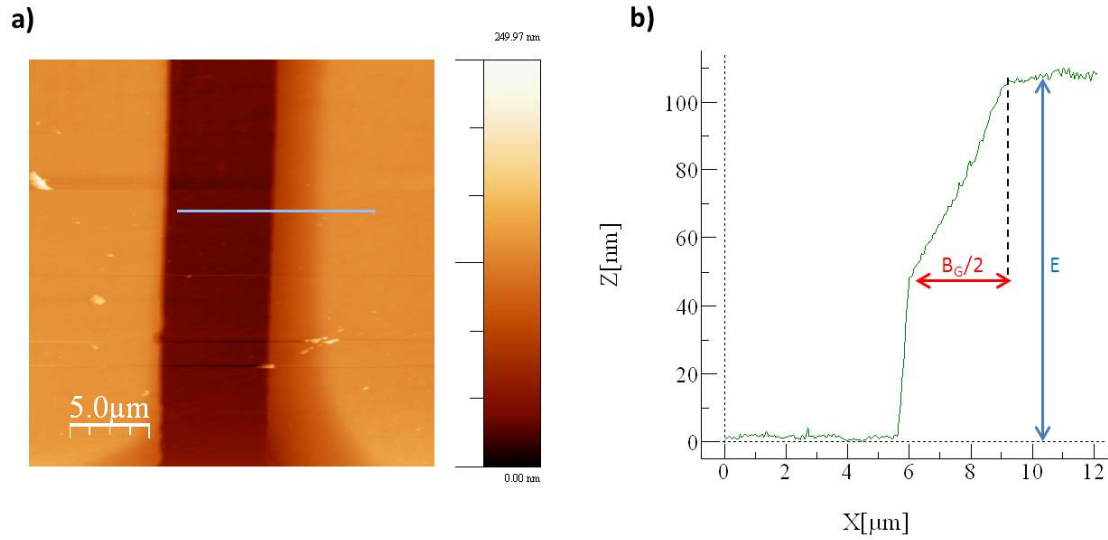


FIGURE 4.13 – a) Image et b) profil de mesure AFM d'un échantillon graphène pochoir après dépôt métallique

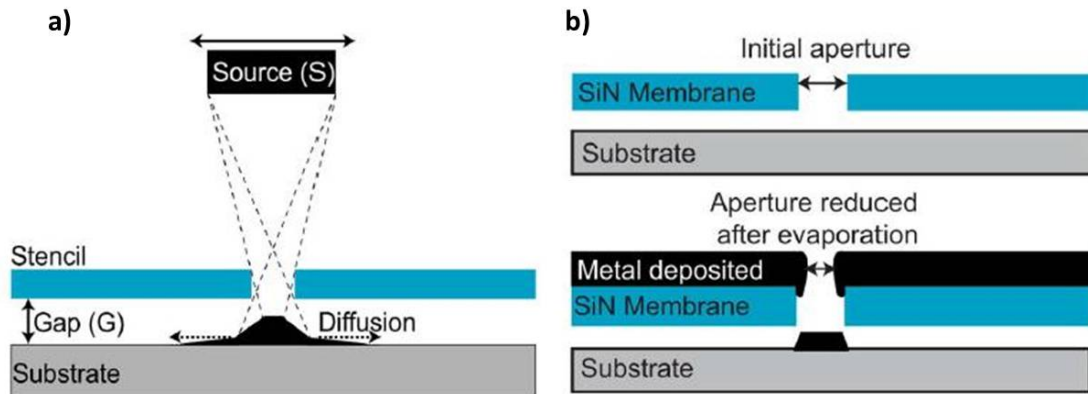


FIGURE 4.14 – Phénomènes de a) Blurring (flou) et b) Clogging (colmatage) (images tirées de [131])

Effet du type de métal

Il s'est avéré que le phénomène de blurring était indépendant de la nature du métal. En effet, on retrouve également des traces métalliques sur un dépôt test de nickel (Figure 4.15)[129]. De plus, le profil de mesure en hauteur à l'AFM de l'échantillon était semblable à celui du Ti/Au.

Effet de la dynamique de dépôt

Par la suite, nous avons essayé d'optimiser les paramètres de dépôt par évaporation. D'habitude, un dépôt s'effectue en rotation, c'est-à-dire, en tournant l'échantillon pendant le dépôt. Afin de visualiser l'impact de ce paramètre sur le blurring, nous avons donc effectué deux dépôts métalliques sur le même échantillon : l'un sans et l'autre avec rotation.

4.1 Fabrication des dispositifs sans contact graphène-résine

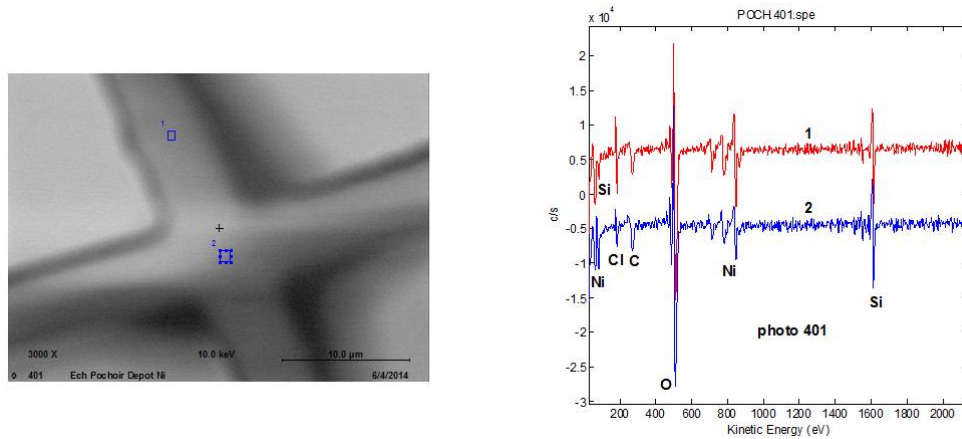


FIGURE 4.15 – Spectre Auger d'un échantillon graphène pochoir après dépôt métallique de nickel

Si on compare l'intensité des pics des mesures Auger (Figure 4.16), on retrouve très peu de résidus métalliques (Ti, Au) au centre de la grille du dépôt sans rotation contrairement au dépôt avec rotation.

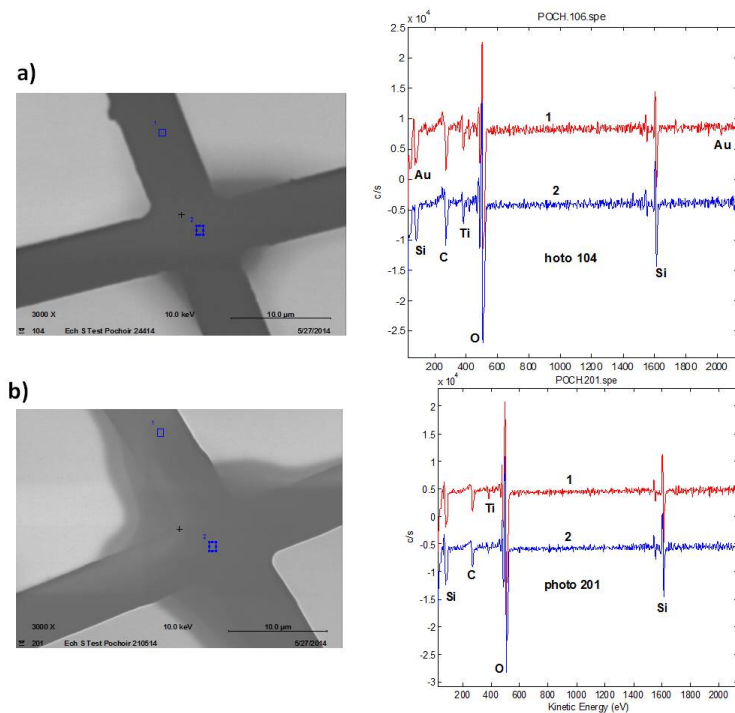


FIGURE 4.16 – Spectre Auger d'un échantillon graphène pochoir après dépôt métallique de nickel avec rotation (a) et sans rotation (b)

Toute cette étude sur le blurring nous a permis d'optimiser notre procédé de fabrication de dispositifs type « pochoir » à base de graphène en réduisant progressivement l'impact de cet effet.

4.1.1.4 Gravure du graphène

Après le dépôt des contacts métalliques, il est nécessaire d'isoler chaque transistor en gravant localement le graphène. Plusieurs techniques de découpe ont été testées pour graver le graphène :

- La découpe avec le laser du Raman
- La découpe avec le laser UV
- La découpe avec le laser IR
- L'isolation par combustion électro-assistée locale

Concernant la découpe avec le laser du Raman, elle n'a pas été suffisante même à puissance maximale pour graver le graphène. La découpe au laser UV comme l'isolation par combustion électro-assistée locale, ont quant à elles, engendré des défauts au niveau des contacts métalliques sans aboutir à une gravure efficace. Ces différents résultats seront développés dans l'annexe C.

Résultats avec la découpe laser IR

Nous avons entrepris beaucoup d'essais afin de trouver les conditions optimales de gravure de graphène avec une découpe laser. Dans ce sens, le protocole suggéré a été de tester plusieurs longueurs d'onde et puissances laser ainsi que de faire varier le nombre de passages du laser sur la zone à graver et d'ensuite mesurer les spectres Raman correspondants.

Nous avons opté pour une longueur d'onde dans l'infrarouge à 1064 nm et qui est typique du laser Nd :YAG (voir paragraphe 3.1.4.3). On utilise un objectif 50 X ou 100 X et on fait varier la puissance en % LO (100 % LO correspond à la moitié de la puissance maximale). Voici les différentes matrices obtenues (Figure 4.17) ; l'axe des « abscisses » (1,2,3,4,5) correspond au nombre d'impacts du laser (appelés également nombre de coups) et l'axe des « ordonnées » correspond quant à lui au % LO de la puissance du laser.

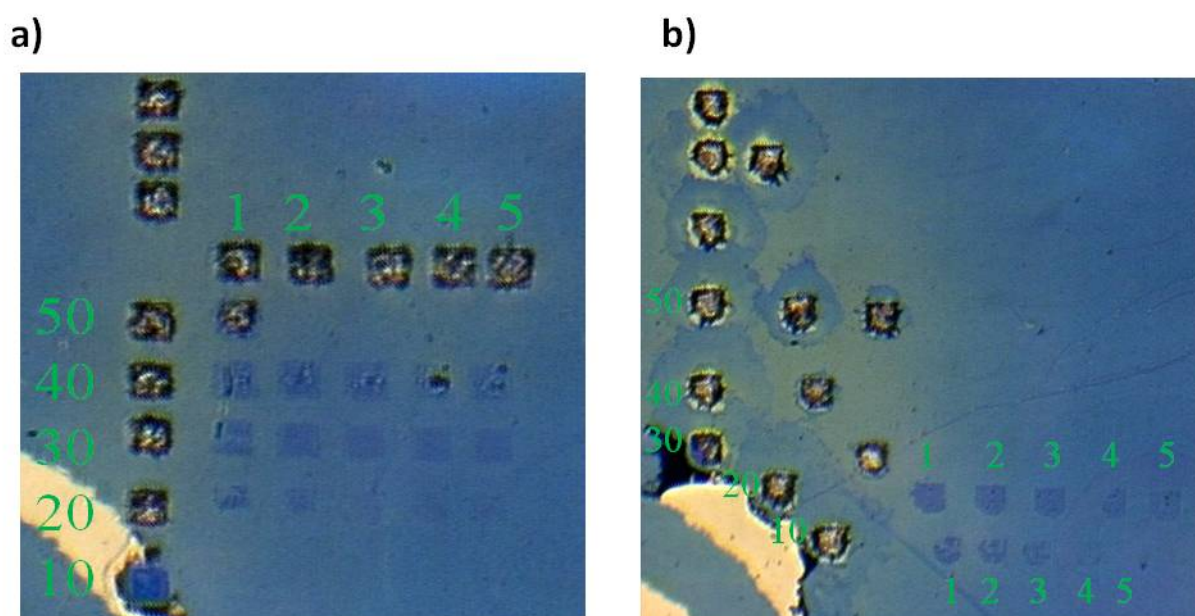


FIGURE 4.17 – Images prises au microscope optique d'un échantillon pochoir après dépôt métallique et découpe laser avec un objectif 50X (a) et 100X (b)

Plus la puissance est élevée, plus le contraste est visible ; on remarque qu'à partir de 50%

4.1 Fabrication des dispositifs sans contact graphène-résine

LO en objectif 50X et 30% LO en objectif 100X, la silice est endommagée. Nous nous sommes donc arrêtés à 50% LO en objectif 50X avec 1 seul coup pour les tests. Les analyses Raman montrent que le pic 2D commence à disparaître à partir de 40% LO en objectif 50X avec un pic D plus intense que le pic G ((Figure 4.18)). Le signal du graphène disparaît à 30% LO en objectif 100X (Figure 4.19).

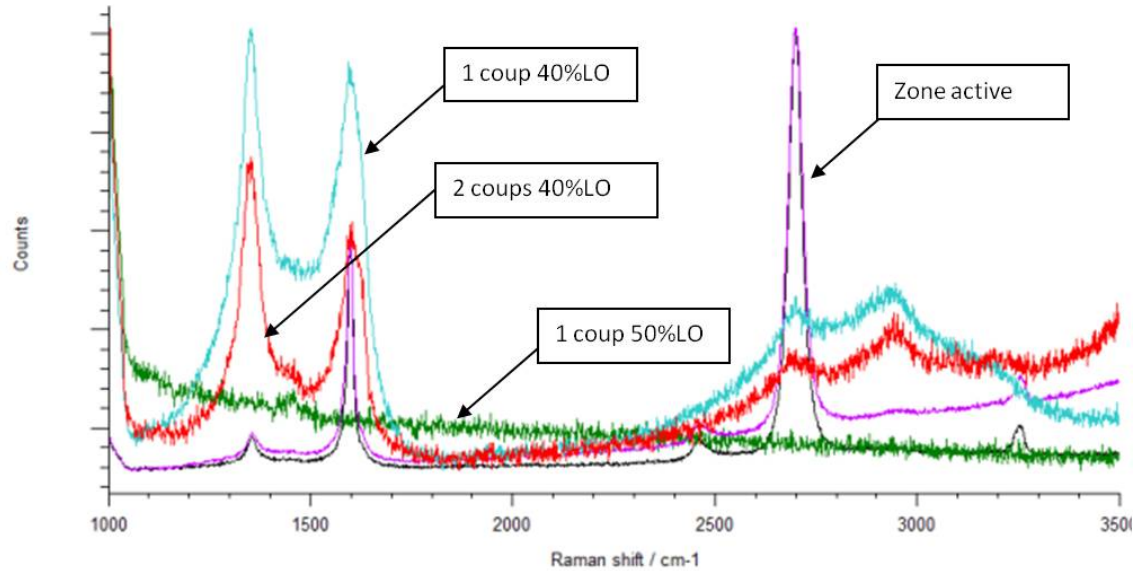


FIGURE 4.18 – Spectres Raman d’un échantillon pochoir après dépôt métallique et découpe laser avec un objectif 50X à plusieurs puissances (% LO) et pour différents impacts (coups)

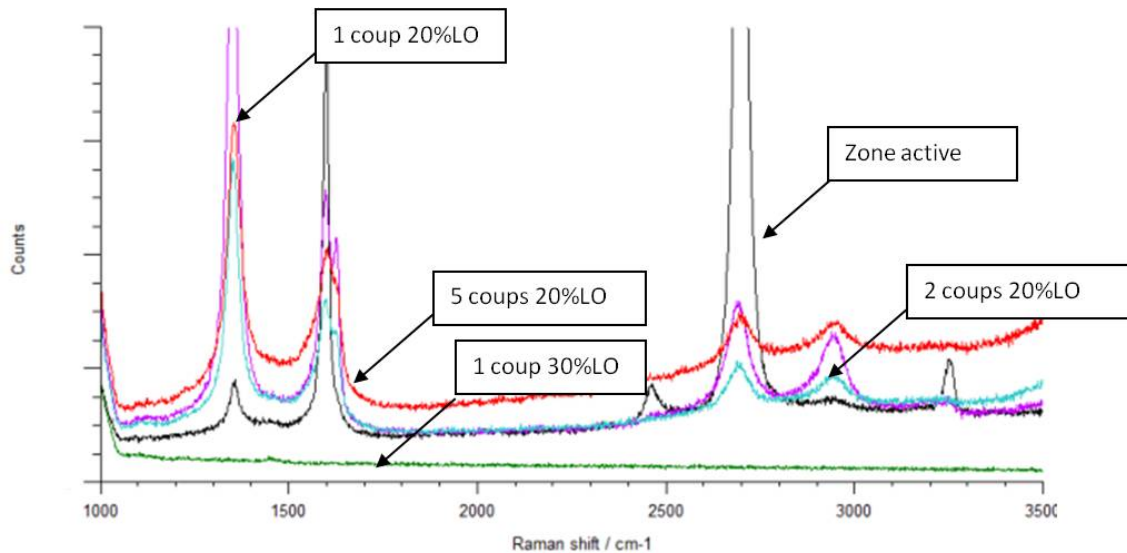


FIGURE 4.19 – Spectres Raman d’un échantillon pochoir après dépôt métallique et découpe laser avec un objectif 100X et à plusieurs puissances

Il est donc possible de graver le graphène au laser sans endommager la silice en dessous, à des puissances assez importantes (Figure 4.20) : 40% LO/ plusieurs coups pour un objectif

50X et 20% LO/plusieurs coups pour un objectif 100X; ce qui peut paraître étonnant pour un matériau bidimensionnel, très fin et monocouche.

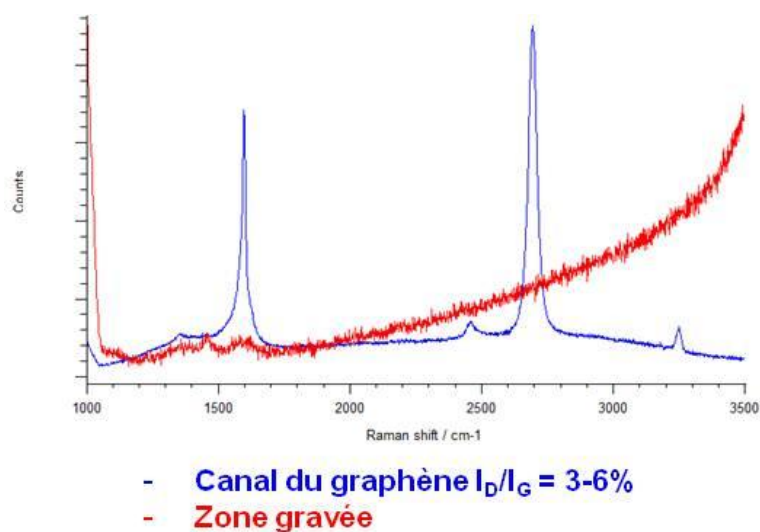


FIGURE 4.20 – Spectres Raman d'un échantillon pochoir avant/après découpe laser IR (objectif 100X 20% LO/2 coups)

4.1.1.5 Mesures électriques

Tout d'abord, l'isolation des dispositifs a été vérifié avec un multimètre en mesurant la résistance entre 2 carrés situés de part et d'autre de la ligne de découpe laser. Les valeurs n'étaient pas mesurables, car supérieures à 20 M Ω .

Ensuite, des mesures 2-pointes ont été effectuées (Figure 4.21) entre 2 carrés situés de part et d'autre du canal.

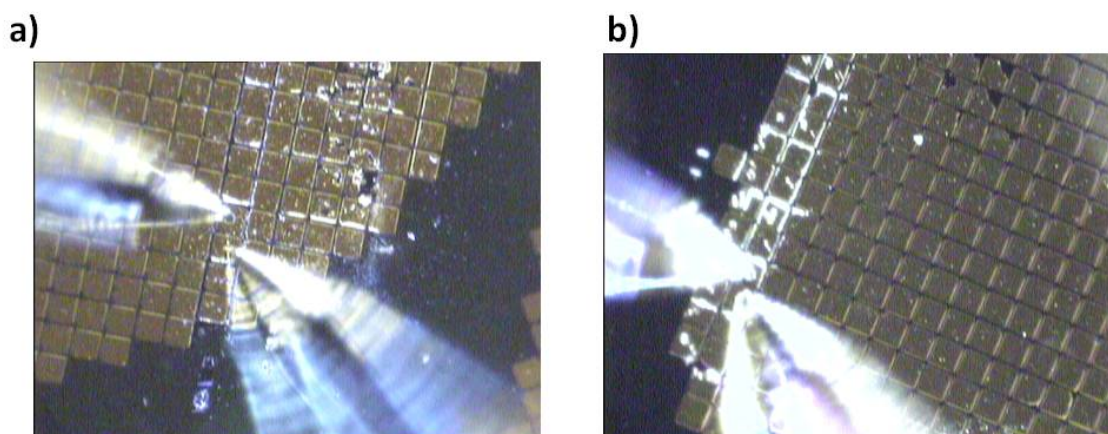


FIGURE 4.21 – Images d'un échantillon graphène pochoir prises lors des mesures électriques

Les mesures $I(V)$ ont démontré qu'il y avait du courant mais que le graphène est fortement dopé, aucun point de Dirac n'a été observé jusqu'à 150 V (Figure 4.22).

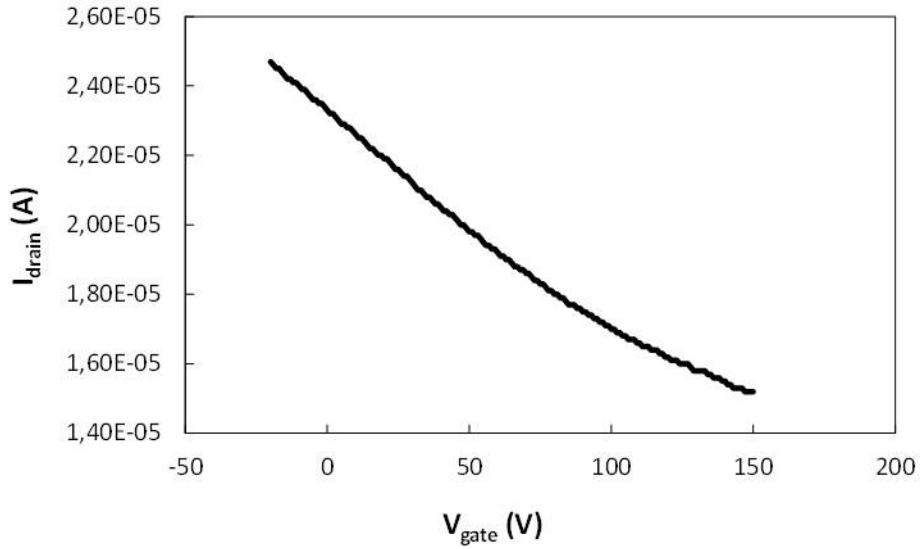


FIGURE 4.22 – Mesures I(V) d'un échantillon pochoir après fabrication

Un recuit sous flux d'azote a été effectué sur les dispositifs afin de diminuer le niveau de dopage avec les conditions cités dans le paragraphe 3.1.5.2 :

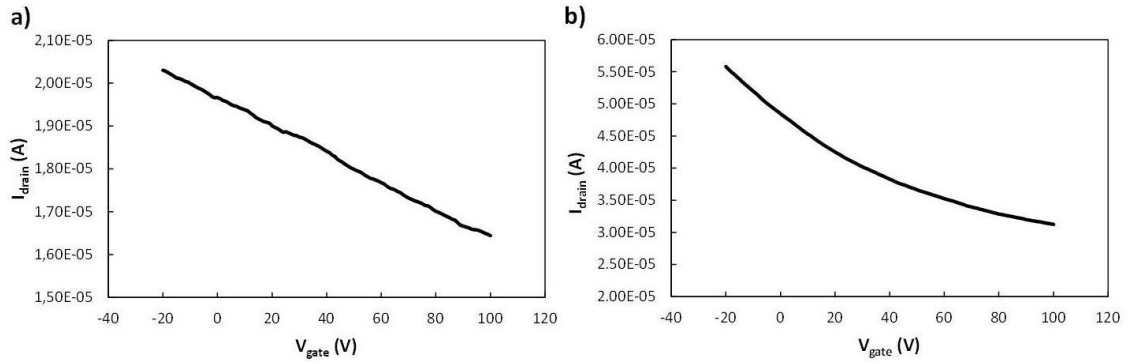


FIGURE 4.23 – Mesures I(V) d'un transistor pochoir avant (a) et après (b) recuit à 100°C sous N_2

Ce recuit augmente le courant de drain mais on n'observe pas de point de Dirac (Figure 4.23). Plusieurs échantillons de graphène ont été fabriqués et mesurés avec cette méthode. Le contrôle de la grille a été mesuré mais aucun point de Dirac n'a été observé.

Nous avons passivé le graphène avec une couche d'alumine déposée par ALD (cf paragraphe 3.1.3.4). Une comparaison des caractéristiques d'un transistor pochoir est présentée dans la Figure 4.24 ci-dessous. On observe un point de Dirac suite à la passivation du graphène.

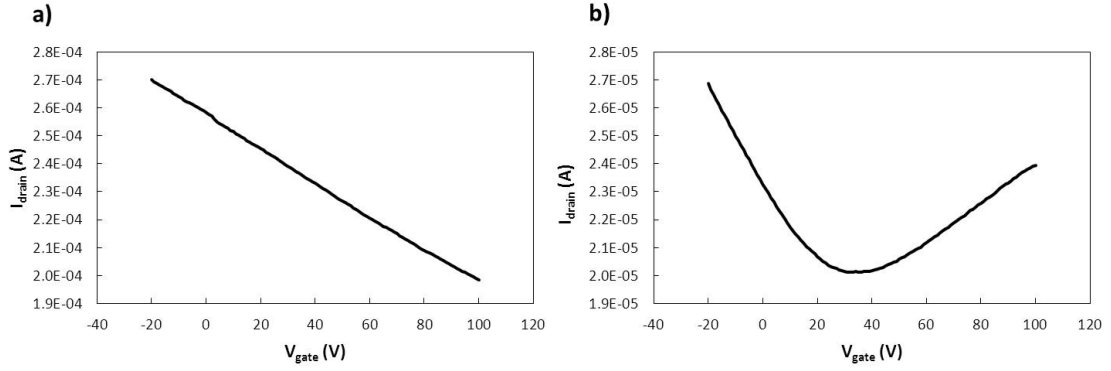


FIGURE 4.24 – Courbe de transfert $I(V)$ d'un transistor concentrique graphène a) avant et b) après passivation avec de l'alumine déposée par ALD à 200 ° C

En vue de ces résultats, nous avons également développé une deuxième technique de fabrication où les transistors de type "pochoir" sont d'abord passivés avec de l'alumine déposée par ALD et ensuite isolés au laser. Ces échantillons se sont également révélés fonctionnels et présentant des points de Dirac.

4.1.1.6 Conclusions de l'étude

Nous avons mis en place au cours de cette étude une nouvelle méthode assez originale de fabrication de transistors à base de graphène par une méthode dite « pochoir » qui évite tout recours aux produits de lithographie classique (résine, solvant, ...).

L'optimisation du procédé a permis la fabrication des dispositifs. Néanmoins, le graphène demeure très fortement dopé p. La résine n'est donc pas la cause du dopage du graphène.

Ce dopage peut être lié aux adsorbats ou aux particules métalliques présentes sur le graphène (effet de halo).

Un recuit à 100 ° C sous N_2 ne réduit pas le dopage. En revanche, le dépôt d'une couche d'alumine par ALD permet d'obtenir un point de Dirac pour une tension de grille entre 30 et 80. On notera que le dépôt ALD qui s'effectue à 200 ° C débute par un recuit sous vide à la même température. On peut donc supposer que ce recuit réduit la concentration d'adsorbats à la surface du graphène mais ne modifie pas par contre celle des particules métalliques. En conclusion, le dopage de type p semble essentiellement dû aux adsorbats. D'où l'intérêt de le protéger juste après transfert. Cette étude va être détaillée dans le paragraphe suivant.

4.1.2 Méthode de la couche de protection

4.1.2.1 Contexte de l'étude

Notre principal objectif est dorénavant de bien protéger le graphène pendant tout le procédé de fabrication classique afin d'éviter l'accumulation d'adsorbats à la surface du graphène. Nous avons donc opté dans un premier temps pour une protection du graphène à l'aide d'une couche déposée directement sur le graphène après transfert avant d'entamer la réalisation de nos échantillons.

4.1.2.2 Choix du design

Le choix du design (Figure 4.25) s'est porté sur les transistors concentriques pour plusieurs raisons. D'abord, c'est un procédé qui est assez facile et rapide à mettre en place puisqu'il requiert seulement 1 voire 2 étapes lithographiques selon la technique de gravure du graphène. De plus, il permet d'éviter tout contact du graphène avec la résine. Enfin, il constitue un design assez original et peu commun en microtechnologie permettant d'extraire à la fois la mobilité et la résistance de contact.

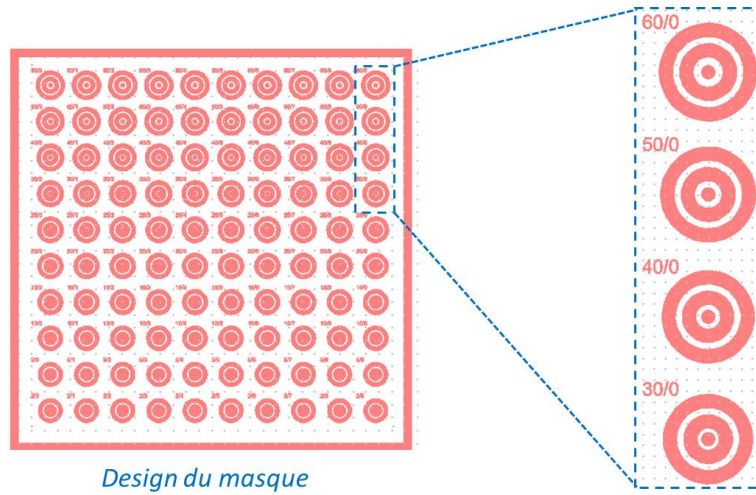


FIGURE 4.25 – Design du masque des transistors concentriques

4.1.2.3 Mesures électriques des transistors circulaires

On va détailler maintenant l'expression de la résistance pour un dispositif circulaire (Figure 4.26) avec deux arcs de rayons respectifs R_1 et R_2 à deux potentiels différents et qui correspondent à la source et au drain d'un transistor circulaire.

En appliquant le théorème de Gauss sur une surface du canal de rayon r (Figure 4.26), on obtient :

$$E(r)2\pi r = \frac{Q}{\epsilon} \quad (4.2)$$

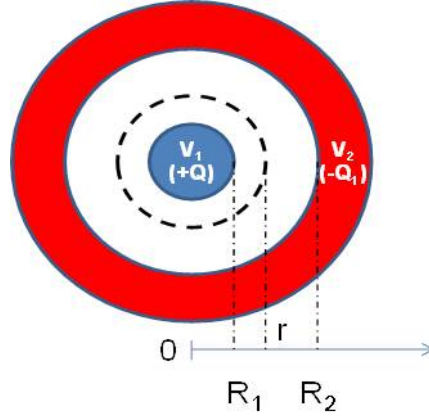


FIGURE 4.26 – Schéma d'un dispositif circulaire

Ce qui revient à écrire que :

$$E(r) = \frac{Q}{2\pi\epsilon r} \quad (4.3)$$

Après intégration, on obtient :

$$\Delta V = V_2 - V_1 = Q \frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi\epsilon} \quad (4.4)$$

En combinant (4.3) et (4.4), on obtient :

$$E(r) = \frac{\Delta V}{\ln(R_2/R_1)r} \quad (4.5)$$

On peut exprimer la densité de courant de conduction qui passe dans cette surface de rayon r comme ceci :

$$J(r) = \frac{I}{2\pi r} \quad (4.6)$$

Or :

$$J(r) = \sigma E(r) \quad (4.7)$$

Avec σ la conductivité.

La résistance par carré du canal s'exprime comme suit :

$$R_{sq} = \frac{1}{\sigma} = \frac{E(r)}{J(r)} \quad (4.8)$$

En combinant (4.5) et (4.8), on obtient :

$$R_{sq} = \frac{\Delta V}{I} \frac{2\pi}{\ln(R2/R1)} \quad (4.9)$$

La résistance de canal s'exprime à partir de (4.9) comme suit :

$$R_{canal} = R_{sq} \frac{\ln(R2/R1)}{2\pi} \quad (4.10)$$

Ainsi la résistance totale d'un dispositif concentrique s'écrit :

$$R_{totale} = R_{sq} \frac{\ln(R2/R1)}{2\pi} + R_c \quad (4.11)$$

Cette évolution s'apparente à celle d'un dispositif type TLM qu'on appelle CTLM pour Circular transmission line method.

On représente dans la Figure 4.27 l'évolution de la résistance d'un de nos CTLM en fonction de R2/R1. L'ordonnée à l'origine nous donne la résistance de contact qui tend vers 0. Des valeurs faibles de résistance de contact peuvent être expliquées par les circonférences larges de nos dispositifs (environ 200 μm). D'où l'intérêt de ce design avec des résistances de contact négligeables par rapport à celles du canal de graphène.

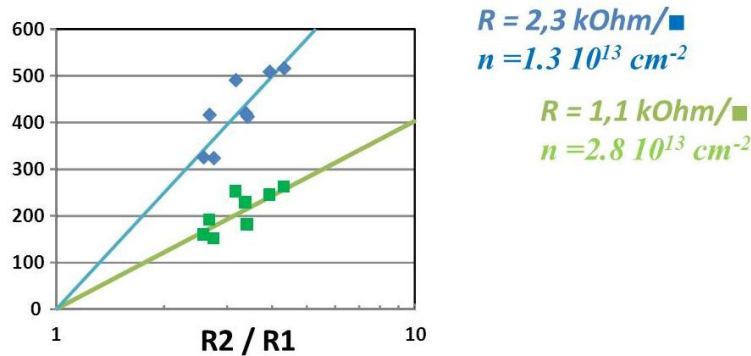


FIGURE 4.27 – Evolution d'un CTLM à base de graphène en fonction du rapport des rayons des arcs Source et Drain ($R2/R1$)

4.1.2.4 Développement du procédé de fabrication

L'idée principale était de développer un procédé assez rapide à mettre en œuvre et qui protégerait le graphène. Le choix de la couche protectrice s'est très vite portée vers le nickel pour ses faibles résistance de contact sur le graphène [132] [127]. Par ailleurs, le choix de l'évaporation comme type de dépôt métallique s'est également fait assez rapidement afin de ne pas dégrader les propriétés du graphène.

Le schéma du process flow de fabrication est présenté ci-dessous (Figure 4.28). C'est un procédé en trois étapes. Il comprend d'abord le dépôt de la couche de protection puis, une étape de lithographie pour définir les contacts concentriques du masque transistors circulaires soit par gravure humide (Figure 4.28 a)) soit par procédé de lift-off (Figure 4.28 b)). Afin de délimiter chaque dispositif, nous avons eu recours soit une seconde étape lithographique afin de graver le graphène soit à la technique laser développée dans la section précédente.

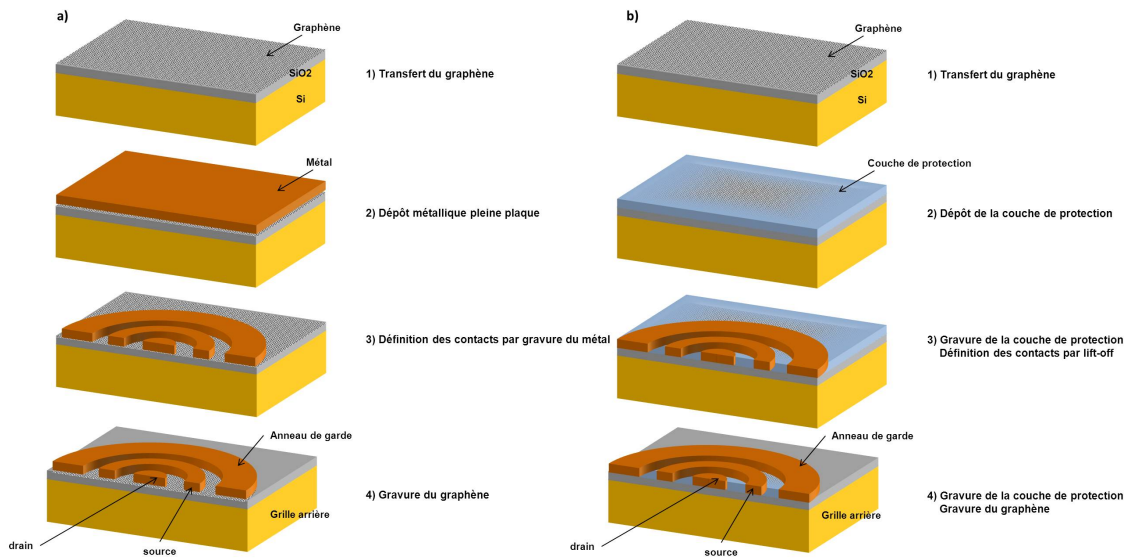


FIGURE 4.28 – Schéma du procédé de fabrication des transistors circulaires

Premier procédé avec gravure du nickel

Afin de mettre en place ce procédé de fabrication, il a fallu dans un premier temps développer une méthode de gravure du nickel sans endommager le graphène. Les méthodes de gravure sèche n'étant pas compatibles avec le graphène (gravure non sélective), nous nous sommes tournés vers des solutions de gravure humide.

Choix de la solution chimique de gravure

Plusieurs solutions capables de graver le nickel ont été trouvées dans la littérature et sont résumées dans le tableau 4.1.

En vue d'étudier l'effet de chaque solution sur le graphène, des tests ont été effectués avec un échantillon de graphène plongé dans différentes solutions chimiques (tableau 4.2).

4.1 Fabrication des dispositifs sans contact graphène-résine

Solutions de gravure	Concentrations	Références
FeCl ₃	1 M	[26] [133] [134] [135] [136]
HCl	5 M, 0.05 M	[137] [138] [139] [140]
FeCl ₃ /HCl	1 M FeCl ₃ /0.2 M HCl FeCl ₃ (1 M)/HCl (1 M) FeCl ₃ (1 M)/HCl (5 M) 30 % FeCl ₃ + 3-4 % HCl + H ₂ O, 20 ° C	[141] [104] [139] [142]
HNO ₃	5.5 M	[143]
Fe(NO ₃) ₃		[140]
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		[140]
FeCl ₃ + HNO ₃	FeCl ₃ (1 M)/HNO ₃ (5.5 M)	[139]
Marble's reagent	CuSO ₄ /HCl/H ₂ O : 10 g/50 mL/50 mL	[144]
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + HNO ₃ + eau	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ /HNO ₃ /H ₂ O (45g/80 ml/420 ml) à 45 °C	[145]
HNO ₃ + H ₂ O ₂		[146]
HCl/HNO ₃	5 HCl /1 HNO ₃ (38 %, 70%)	[147]
HF/HNO ₃	HF/HNO ₃ (49 % ,70 %)	[147]
Mélange piranha	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	[142]
L'eau régale	HNO ₃ /HCl 1 : 3	[142]

TABLE 4.1 – Etat de l'art des solutions de gravure du nickel en présence de graphène

Solution chimique	Effet sur le graphène
FeCl ₃	Aucun effet
HCl	Dégrade le graphène : apparition de trous
HNO ₃	Dégrade le graphène : apparition de trous
HF(très dilué (0.2%))	Le graphène s'arrache

TABLE 4.2 – Effets de différentes solutions chimiques sur le graphène

Les solutions d'acide chlorhydrique et nitrique induisent des trous dans la couche de graphène et l'acide fluorhydrique provoque un décollement de cette couche. Ces solutions ne conviennent pas pour une gravure du nickel en présence de graphène. En revanche, le nickel peut-être gravé avec une solution chimique de chlorure de fer III qui est compatible avec le graphène. Ceci a été confirmé par l'analyse Raman de l'échantillon après gravure FeCl₃ présenté à la Figure 4.29.

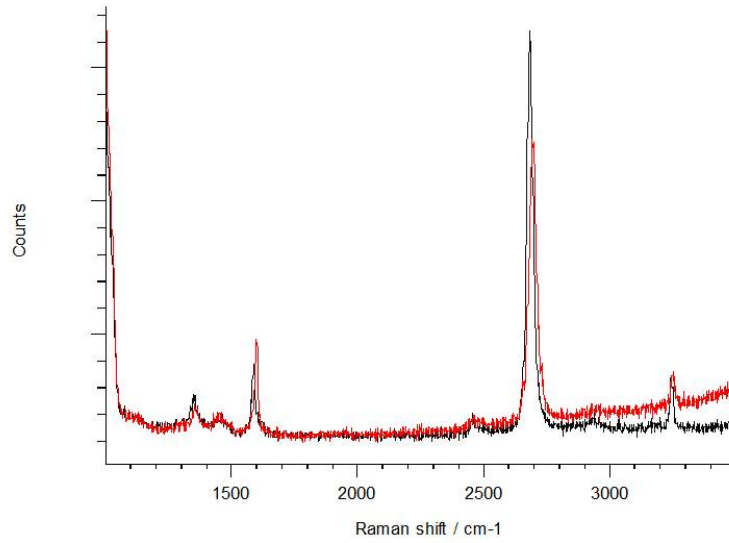


FIGURE 4.29 – Spectres Raman de l'échantillon graphène avant (en noir) et après gravure FeCl_3 (en rouge)

Développement de la gravure humide du nickel

On a réalisé des essais avec une solution commerciale 30 % FeCl_3 . 1L de cette solution commerciale pèse 1820 g (densité $\text{FeCl}_3 = 1.82$). Or, seulement 30 % de cette solution correspond bien à l'acide. Ainsi, la masse de l'acide dans 1L de solution est de :

$$0.3 \times 1820 = 546g. \quad (4.12)$$

La concentration est de :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} = \frac{546}{270.3 \times 1} = 2M. \quad (4.13)$$

Une étude approfondie des paramètres de concentration et temps de gravure a été mise en place afin d'optimiser les conditions de gravure humide des 100 nm de nickel.

La gravure s'est avérée efficace avec une solution de gravure FeCl_3 concentrée à 2 M pour la gravure de 100 nm de nickel en 3-4 minutes. Néanmoins, la résine n'a pas résisté à cette opération et s'est décollée à cause de la sous-gravure.

Deux explications sont donc envisageables : soit la résine n'est pas adaptée à ce type de gravure (faible épaisseur, structure etc.) soit il s'agit d'un problème d'adhérence de la couche de nickel. Concernant la première hypothèse, des essais avec une résine plus épaisse n'ont pas été concluants. Donc, il s'agit bien d'un problème d'adhérence de la couche de nickel. La solution qui paraît la plus pertinente est de diluer la solution de chlorure de fer III afin de ralentir la réaction de gravure sur le nickel et de pouvoir contrôler la sous-gravure. Différentes concentrations de solutions diluées ont été étudiées pour caractériser le temps de gravure optimal du nickel. Après optimisation, une gravure plus douce avec une solution de chlorure de fer III diluée à 0.2 M s'est avérée la plus appropriée et a donné les motifs les mieux définis. Ceci permet de diminuer les sous-gravures.

Résultats de la gravure sans décapage ionique

Les premiers échantillons n'ont pas subi de décapage ionique avant le dépôt du nickel. Les motifs de résine sont bien définis après lithographie (Figure 4.30).

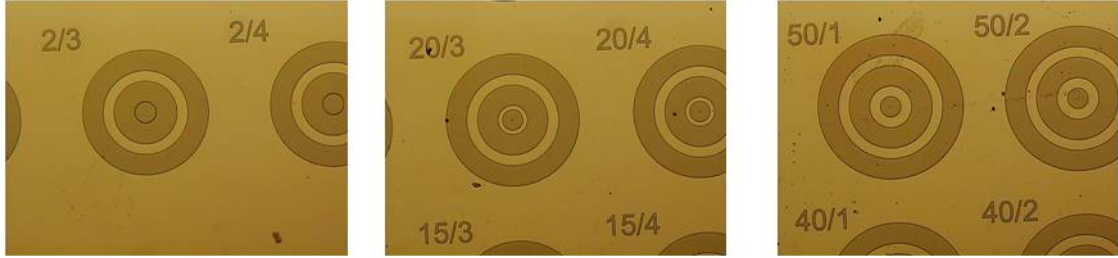


FIGURE 4.30 – Images microscope optique de l'échantillon graphène sans décapage ionique après lithographie

On retrouve ci-dessous la signature du graphène dans les spectres Raman de l'échantillon après lithographie (Figure 4.31).

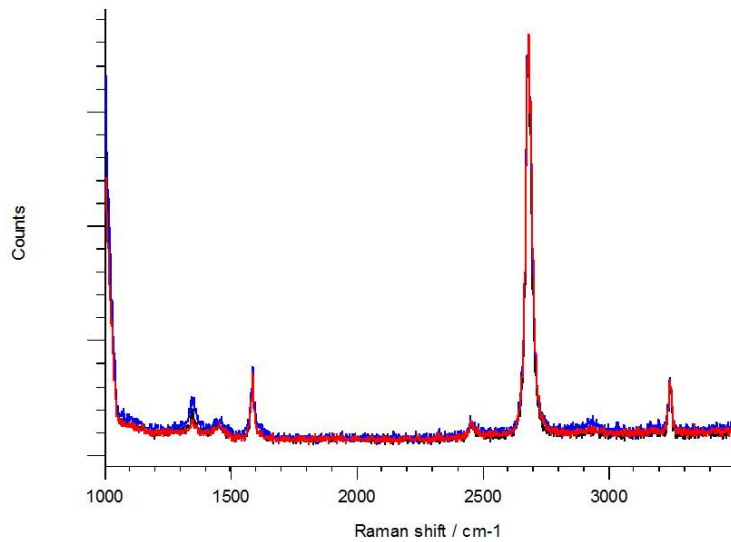


FIGURE 4.31 – Spectres Raman de l'échantillon graphène sans décapage ionique après lithographie en plusieurs points

Au bout d'une minute et demi de gravure au FeCl_3 , la sous-gravure était importante sur plusieurs dispositifs et notamment ceux situés au centre de l'échantillon atteignant parfois une sous-gravure de 50 μm . Les dispositifs situés au bord de l'échantillon sont mieux définis (Figure 4.32). Les mesures Auger révèlent des traces de nickel sur l'échantillon après 4 minutes de gravure (Figure 4.33).



FIGURE 4.32 – Images microscope optique de l'échantillon graphène sans décapage ionique après 1min30 de gravure

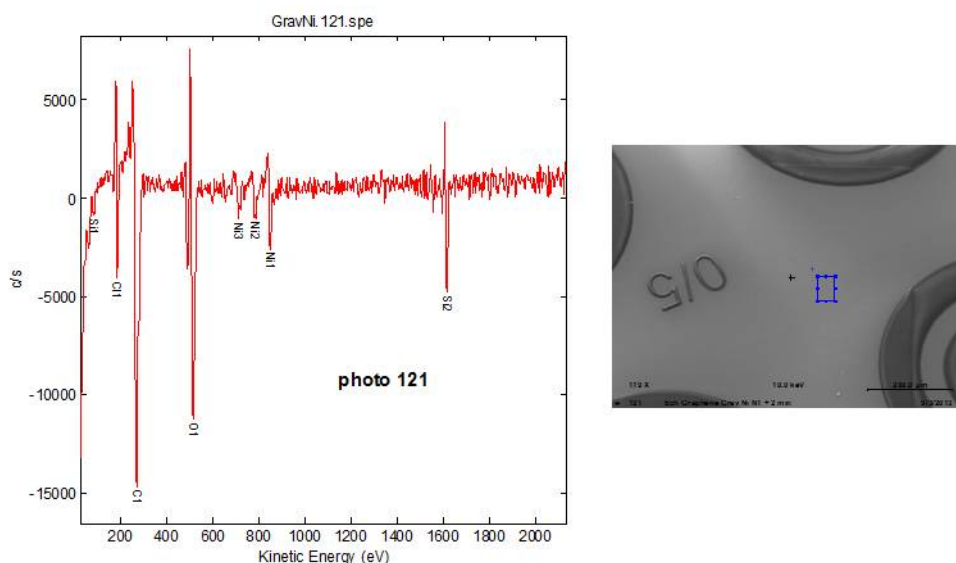


FIGURE 4.33 – Spectre Auger de l'échantillon graphène sans décapage ionique après 4 minutes de gravure

Résultats de la gravure avec décapage ionique

La forte sous-gravure qu'on vient d'observer nous invite à étudier l'adhérence du nickel sur le graphène. Pour évaluer l'adhérence d'un matériau, on peut utiliser la technique du scotch qui consiste à voir si le matériau se décolle du substrat avec du scotch. Lors d'essais expérimentaux, le nickel s'est décollé au scotch sur un échantillon graphène. Nous avons testé un décapage ionique (paragraphe 3.1.3.1) assez léger en amont du dépôt du nickel par évaporation. Ce traitement s'est avéré efficace puisque contrairement au premier dépôt sans décapage ionique, le nickel ne s'est pas décollé sur l'échantillon qui a bien subi un décapage ionique.

C'est donc avec ces conditions que le second lot d'échantillons de transistors circulaires a été fabriqué. On présente ci-dessous (Figure 4.34) des images au microscope optique des transistors circulaires après gravure du nickel. On remarque une sous-gravure qui a été réduite à environ 14 μm .

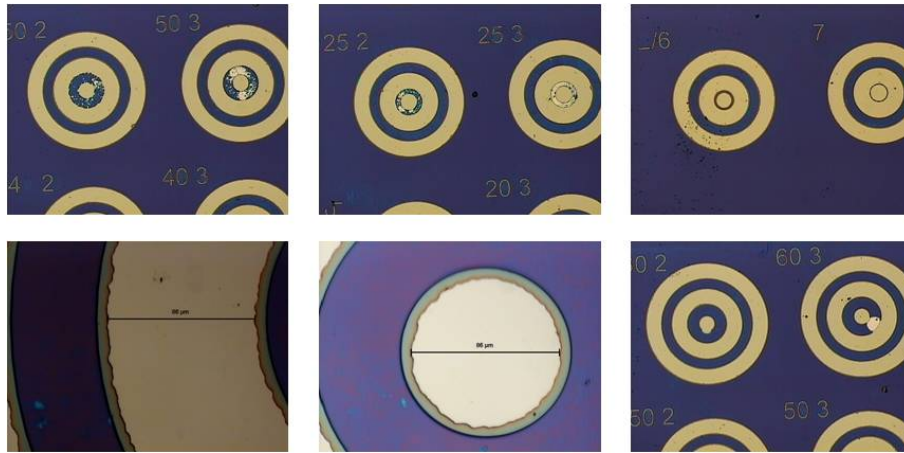


FIGURE 4.34 – Images microscope optique de l'échantillon graphène avec décapage ionique après 5 minutes de gravure dans une solution à 0.2 M

Etant donné que le décapage ionique est effectué directement sur le graphène avant la métallisation pleine plaque. Nous avons donc étudié son effet sur la qualité du graphène (Voir Annexe D). Il s'est avéré que le décapage ionique dégradait logiquement le graphène. L'utilisation du décapage ionique nous a permis de valider que la sous-gravure était liée à l'adhérence nickel-graphène.

Conclusions sur la méthode de la gravure humide

Pour conclure sur la gravure FeCl_3 , on peut dire que l'adhérence faible nickel-graphène ne permet pas de fabriquer des dispositifs aux dimensions bien contrôlées.

D'autres couches métalliques protectrices, autres que le nickel, ont été envisagées afin d'améliorer l'adhérence métal-graphène : Titane/Nickel, Titane/Or et Cobalt. Le titane étant bien connu pour être un métal qui adhère bien au graphène et qui le dope n par différence entre les deux valeurs de travail de sortie [148] [149]. Les résultats de ces essais seront développés dans l'annexe E.

Second procédé avec lift-off

Nous nous sommes tournés par la suite vers un second procédé alternatif préalablement présenté dans la sous-section 4.1.2.4 qui comprend une couche de protection. Son rôle, comme son appellation l'indique, est de protéger le graphène tout au long du procédé de fabrication des dispositifs. On dépose donc directement sur le graphène après transfert une fine couche d'aluminium par évaporation (environ 1 nm) qu'on laisse oxyder à l'air libre. Cette couche est appelée couche de protection.

Le développement de la technique de gravure de l'alumine est présenté à l'annexe A.

Etude du procédé sans couche de protection

Nous avons fabriqué des transistors concentriques avec, dans un premier temps, un procédé sans couche de protection comprenant un lift-off de nickel déposé sans décapage ionique. L'adhérence faible entre le graphène et le nickel empêche l'accroche du métal. D'ailleurs, la couche métallique ne résiste pas au lift-off et la plupart des dispositifs ont été arrachés (Figure 4.35). Nous avons réussi à mesurer certains échantillons. On remarque que le graphène est dopé

p et qu'aucun point de Dirac n'a été observé avec une polarisation atteignant 150 V (Figure 4.36).

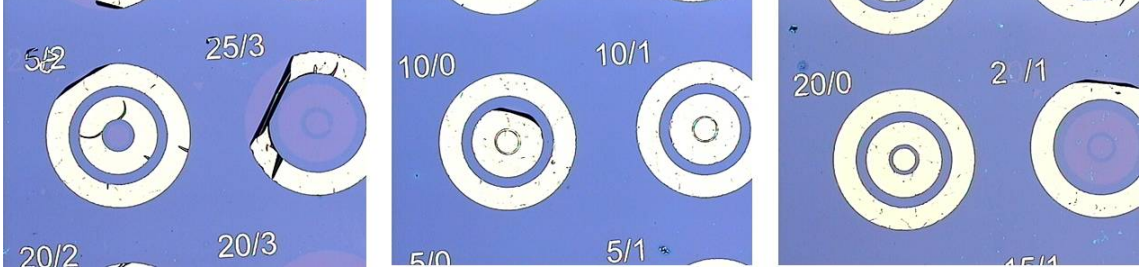


FIGURE 4.35 – Images microscope optique de l'échantillon graphène après lift-off du nickel déposé sans décapage ionique

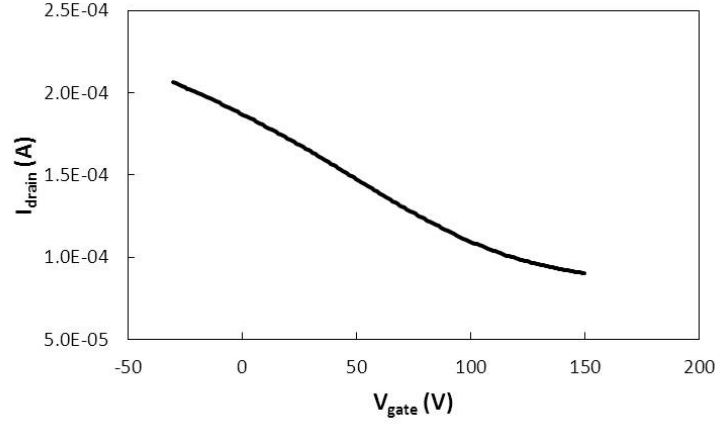


FIGURE 4.36 – Courbe de transfert I(V) d'un transistor concentrique graphène après lift-off du nickel déposé sans décapage ionique

Afin d'améliorer l'adhérence du nickel, nous avons fabriqué d'autres transistors concentriques avec un lift-off du nickel dont le dépôt est précédé d'un décapage ionique léger. Un décapage ionique est, pour ce procédé, compatible avec ce procédé de fabrication étant donné que seul le graphène localisé au niveau du contact métallique est endommagé (le canal est protégé par la résine lors du décapage). Comme prévu, le décapage ionique s'est avéré efficace pour améliorer l'adhérence entre le nickel et le graphène. Néanmoins, le lift-off n'a pas fonctionné au niveau du canal (Figure 4.37).

Finalement, nous avons décidé d'étudier des dispositifs avec une autre couche métallique (Ti/Au). Il s'agit de transistors concentriques fabriqués avec un lift-off d'une couche de titane/or. Le dépôt est précédé d'un décapage ionique léger. Les dispositifs obtenus ont une bonne définition (Figure 4.38). Néanmoins, aucun point de Dirac n'a été obtenu sur ces dispositifs (polarisation de la grille arrière jusqu'à 150 V) (figure 4.39).

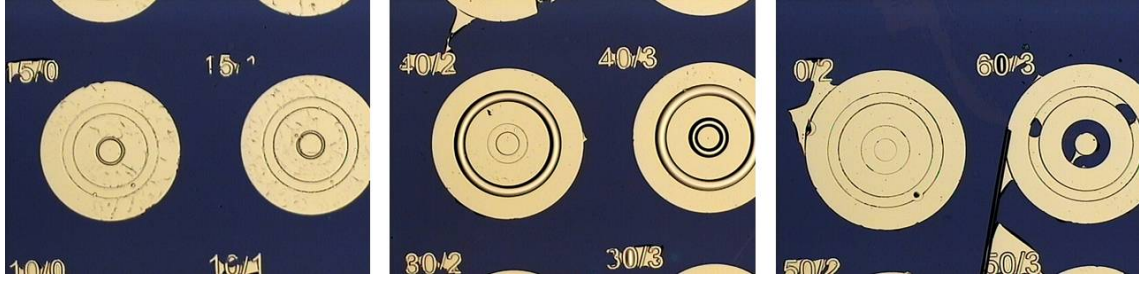


FIGURE 4.37 – Images microscope optique de l'échantillon graphène après lift-off du nickel déposé avec décapage ionique

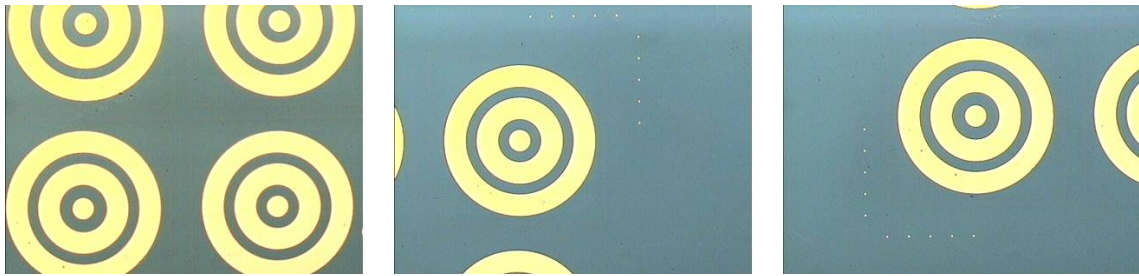


FIGURE 4.38 – Images microscope optique de l'échantillon graphène après lift-off d'une couche de Ti/Au déposée avec décapage ionique

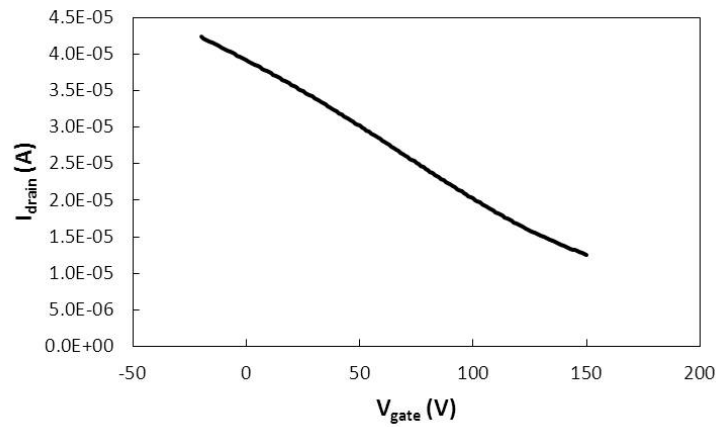


FIGURE 4.39 – Courbe de transfert I(V) d'un transistor concentrique graphène après lift-off du Ti/Au déposé sans décapage ionique

Etude du procédé avec couche de protection

En vue de ces résultats, nous avons développé des transistors concentriques dont le graphène est protégé durant le procédé de fabrication. Le dépôt de la couche métallique s'est fait sans décapage ionique. On remarque une bonne définition des motifs (Figure 4.40).

Par ailleurs, deux techniques de gravure du graphène ont été testées :

1. La gravure plasma O₂ (paragraphe 3.1.4.2) du graphène : ce qui requiert une seconde étape lithographique
2. La gravure laser IR (paragraphe 3.1.4.3)

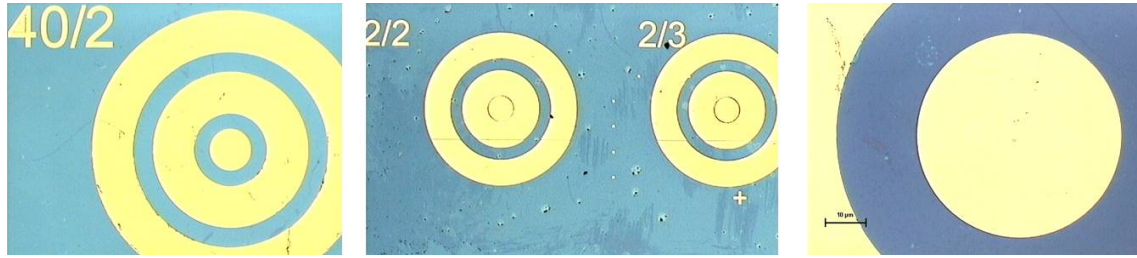


FIGURE 4.40 – Images microscope optique de l'échantillon graphène protégé après lift-off d'une couche de Ti/Au déposée sans décapage ionique

Des images de transistors concentriques après gravure du graphène sont présentées dans la Figure 4.41. On peut distinguer sur le zoom de l'image la différence de contraste entre le graphène et la silice.

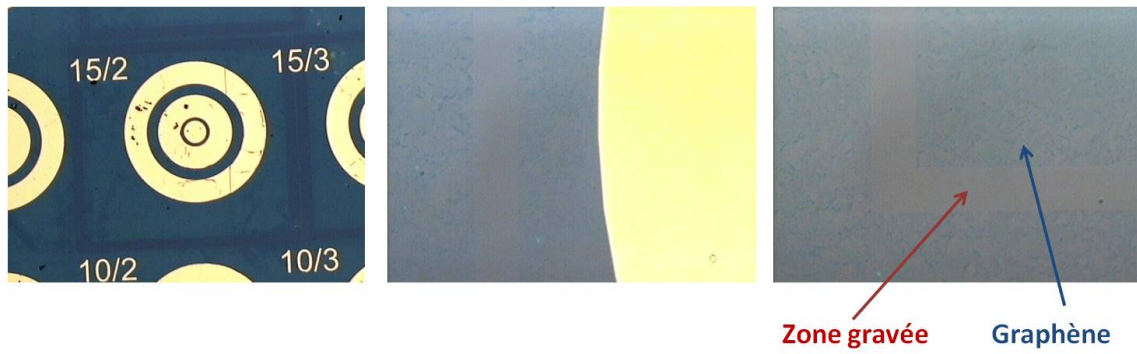


FIGURE 4.41 – Images microscope optique de l'échantillon graphène après gravure du graphène

Un exemple des caractéristiques électriques de ces dispositifs est présenté dans la Figure 4.42. On observe un bon contrôle du niveau de Fermi avec un point de Dirac établi à environ 10 V.

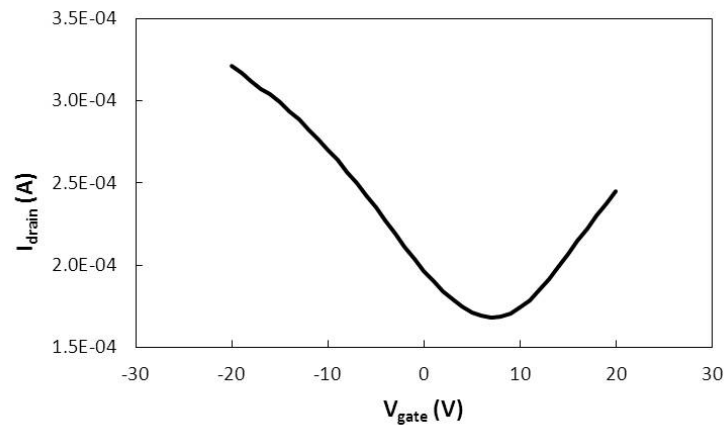


FIGURE 4.42 – Courbe de transfert I(V) d'un transistor concentrique graphène après lift-off du nickel déposé sans décapage ionique

Certains dispositifs présentaient un fort dopage avec un point de Dirac vers 60 V. Un recuit sous azote (paragraphe 3.1.5.2) a été effectué à 100 °C pendant 1 heure. On note dans la Figure 4.43 que ce recuit permet de décaler ce point de Dirac de 60 à 40 V. On verra dans la sous-section 4.2.6.2 que ce point de Dirac n'est pas stable dans le temps.

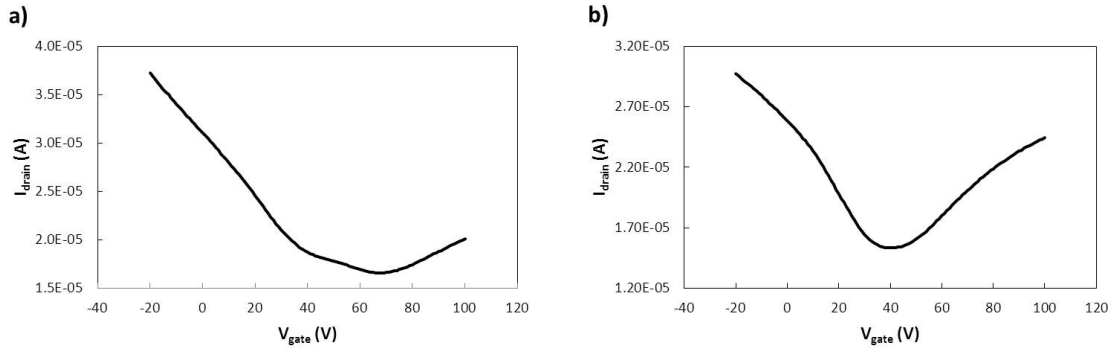


FIGURE 4.43 – Courbe de transfert $I(V)$ d'un transistor concentrique graphène a) avant et b) après recuit sous azote

4.1.2.5 Conclusions de l'étude

L'approche de protection du graphène a été testée sur plusieurs échantillons de transistors circulaires avec différents paramètres : métaux/couche de protection, solutions de gravure, résines de lithographie, techniques de dépôt ...

Tout d'abord, nous avons constaté des problèmes d'adhérence de la première couche de protection métallique avec du nickel sur le graphène. En revanche, l'intégration d'une couche de protection avec de l'aluminium oxydé déposé par évaporation permet d'obtenir des dispositifs avec un point de Dirac pour une tension relativement faible.

4.2 Etude du procédé de fabrication

La nécessité de protéger et passiver le graphène demeure le fil conducteur de notre développement technologique.

L'étude sur les transistors "pochoir" a mis en évidence l'intérêt d'une couche de passivation déposée par ALD après fabrication des dispositifs. Celle sur les transistors circulaires a mis en exergue la nécessité d'une couche de protection déposée après transfert du graphène.

L'objet de cette partie est d'intégrer ces deux couches dans notre procédé et d'étudier l'intérêt de chacune. Différentes couches de diélectrique ont été testées et sont détaillées ci-dessous.

4.2.1 Process Flow

Le procédé de passivation décrit dans la littérature est effectué après fabrication des composants [150].

Nous avons développé 3 différents procédés de fabrication de transistors à base de graphène, schématisés dans la Figure 4.44 :

- Procédé a : sans couche de protection/passivation
- Procédé b : avec une couche de protection
- Procédé c : avec une couche de protection et une couche de passivation

L'originalité du procédé c repose dans le fait que nous avons rajouté une couche d'aluminium oxydé obtenue par évaporation qui sert à protéger le graphène de tout type de contamination durant le procédé de fabrication.

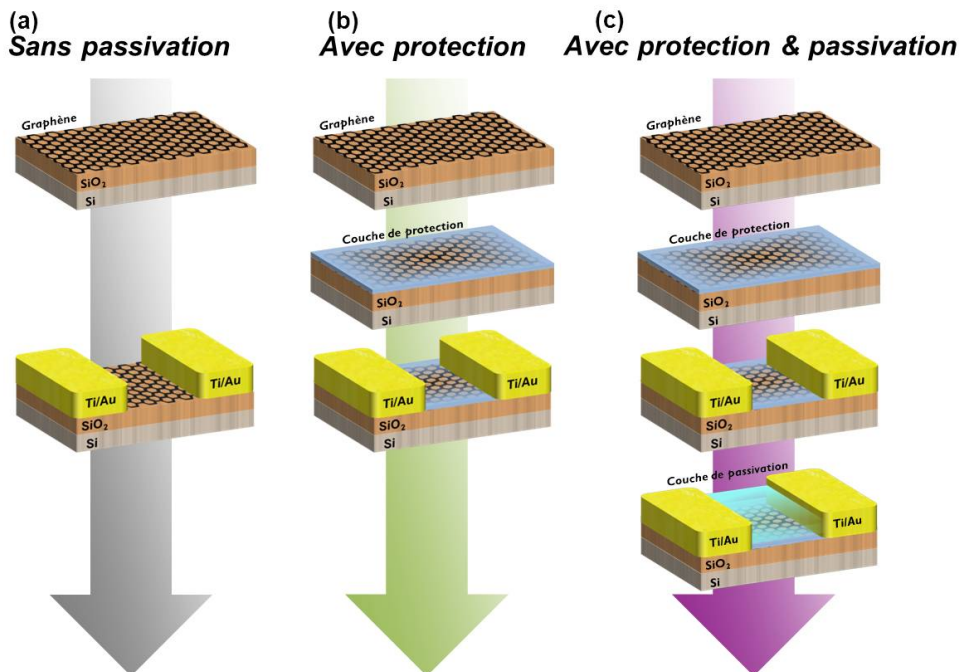


FIGURE 4.44 – Process Flow de fabrication de dispositifs à base de graphène sans couches de protection/passivation (a), avec une couche de protection (b) et avec deux couches de protection et passivation (c).

4.2.1.1 Procédé avec les couches de protection et passivation (c)

Un lot d'échantillons a été fabriqué avec le procédé c qui comprend l'utilisation d'une couche de protection avec une étape de passivation à la fin de la fabrication des dispositifs (Figure 4.45) ; c'est donc une étape post-procédé de fabrication afin de stabiliser les propriétés électriques de nos dispositifs à base de graphène. Cette couche a déjà prouvé son efficacité pour minimiser les mécanismes de diffusion à l'interface du graphène [151] [152].

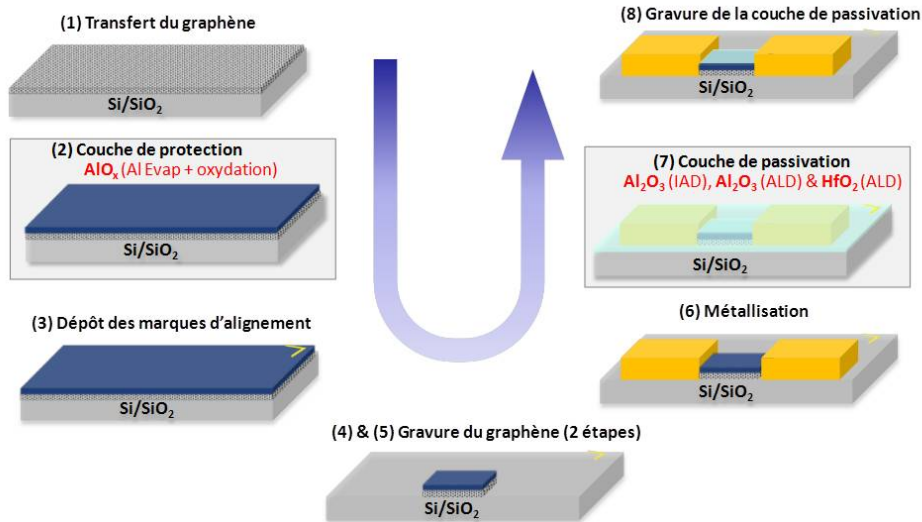


FIGURE 4.45 – Process Flow de fabrication de dispositifs à base de graphène avec les couches de protection/passivation

Couche de protection Une couche de protection du graphène en aluminium oxydé (cf paragraphe 4.1.2.4) est déposée avant toute étape technologique de fabrication, après transfert du graphène. Elle consiste en l'évaporation d'une couche d'aluminium d'épaisseur 1 nm qu'on laisse oxyder à l'air.

Marques d'alignement La première étape lithographique comprend la définition des marques d'alignement qui serviront par la suite à l'alignement du masque sur l'échantillon lors des prochaines étapes.

Gravure du graphène La seconde étape consiste à graver le graphène pour délimiter une zone active appelée canal pour chaque dispositif. Le graphène est gravé par gravure RIE (voir paragraphe 3.1.4.2) avec un plasma O_2 . Nos dispositifs, étant de dimension assez fine, nous avons opté pour une gravure en deux étapes du graphène. Un exemple de canal d'un motif type croix de Hall est présenté dans la Figure 4.46. On définit tout d'abord un rectangle de graphène sur le premier niveau de gravure. Par la suite, on dessine le motif désiré sur le second niveau.



FIGURE 4.46 – Définition du canal de graphène en deux étapes de gravure ; exemple d'une croix de Hall

Contacts métalliques Enfin, on définit les électrodes par lithographie suivie d'un dépôt d'une couche métallique par évaporation ou pulvérisation suivi d'un lift-off (Figure 4.47).

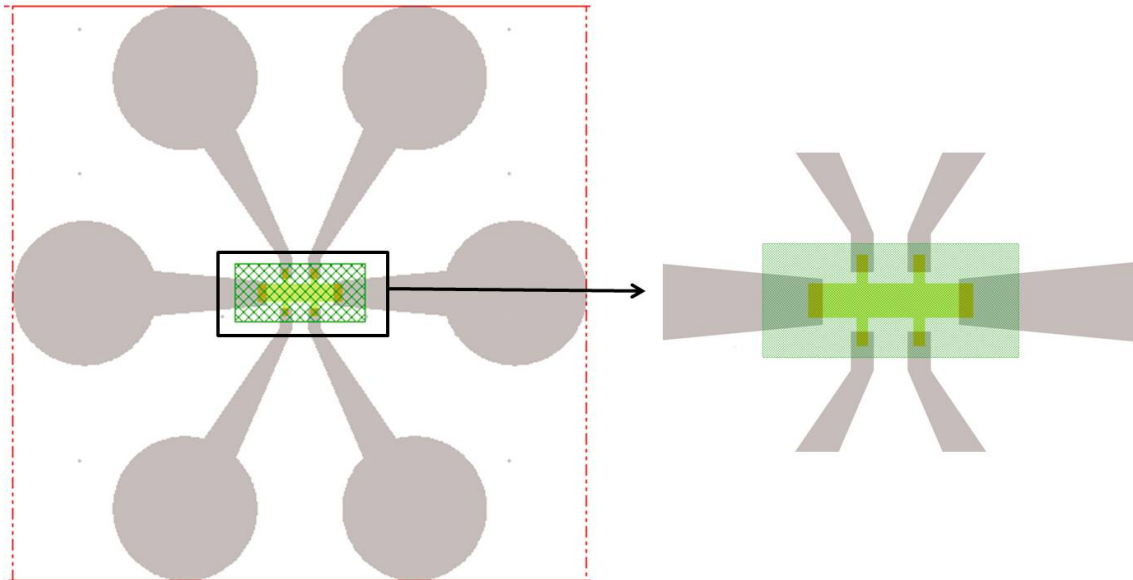


FIGURE 4.47 – Définition des contacts métalliques ; exemple d'une croix de Hall

Couche de passivation Nous avons étudié pour plusieurs couches de passivation avec différentes techniques :

- L'alumine Al_2O_3 par IAD (Ion Assisted Deposition) (paragraphe 3.1.3.1)

- L'alumine Al_2O_3 par ALD (Atomic Layer Deposition) (paragraphe 3.1.3.4) [74] [153]
- L'oxyde d'hafnium HfO_2 par ALD

On notera que la couche de protection joue également le rôle de couche d'accroche pour le dépôt par ALD [71] [148]. En effet, le dépôt d'un oxyde par la technique d'ALD directement sur le graphène est difficile à mettre en œuvre. Ceci est dû au peu de liaisons pendantes et de groupes fonctionnels de surface nécessaires comme sites de nucléation, comme on l'a déjà vu au paragraphe 3.1.3.4, pour réagir avec les précurseurs d'un dépôt par ALD et enclencher la réaction [154].

Al_2O_3 par IAD La Figure 4.48 montre la présence de la monocouche de graphène après passivation avec de l' Al_2O_3 déposée par IAD.

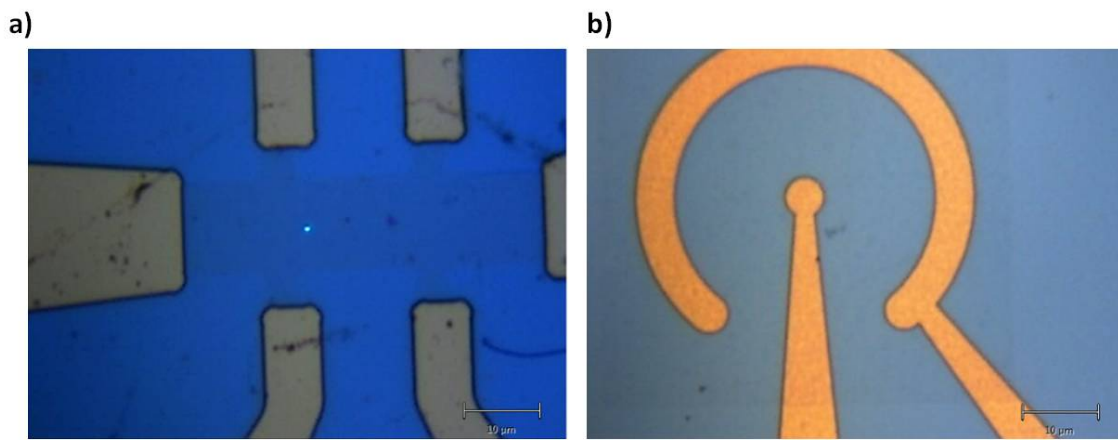


FIGURE 4.48 – Images prise au microscope optique du Raman d'une croix de Hall a) et d'un concentrique déporté b) après passivation IAD

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ par ALD Nous avons utilisé deux types de passivation par ALD : l'alumine et le HfO_2 . Afin de comparer les deux techniques de dépôt IAD et ALD, un même échantillon a été clivé en 4 après fabrication des dispositifs, puis :

- 1/4 de l'échantillon a été passivé avec de l' Al_2O_3 par IAD
- 1/4 de l'échantillon a été passivé avec de l' Al_2O_3 par ALD
- 1/4 de l'échantillon a été passivé avec du HfO_2 par ALD
- 1/4 de l'échantillon n'a pas été passivé et sert d'échantillon témoin

L'idée était de comparer des dispositifs basés sur le même graphène et présentant les mêmes conditions de fabrication et de stockage. C'est dans cette optique qu'on a également choisi de déposer la même épaisseur de couche pour les 3 dépôts. Le développement de la technique de gravure de l'alumine déposée par ALD est présenté à l'annexe A.

4.2.1.2 Procédé avec la couche de protection (b)

Le deuxième lot d'échantillons fabriqués est préparé de la même manière que pour le premier procédé à l'exception de l'étape 7 qui correspond au dépôt de la couche de passivation du graphène. Ce procédé comprend donc les étapes de 1 à 6 du process de flow décrit dans la Figure 4.45.

4.2.1.3 Procédé sans passivation du graphène (a)

Le dernier procédé développé ne comprend aucun traitement préalable sur le graphène. C'est un procédé classique qui comprend des étapes lithographiques successives sans les étapes 2 (protection) et 7 (passivation) de la Figure 4.45.

4.2.2 Etude de l'impact du procédé sur la qualité du graphène

Avant toute fabrication, des mesures de spectroscopie Raman (514 nm) et de microscopie à force atomique (AFM) en mode tapping ont été effectuées afin d'évaluer la qualité et l'état de surface du graphène. Nous avons effectué des mesures Raman et AFM sur le même échantillon à différentes étapes du procédé de fabrication pour évaluer l'impact de chaque étape sur la qualité du graphène : avant/après dépôt de la couche de protection, après chaque étape lithographique et enfin après dépôt de la couche de passivation.

4.2.2.1 Impact de la couche de protection

On compare ici la qualité du graphène suite au dépôt de la couche de protection. Le spectre en vert de la Figure 4.49 (a) correspond à celui du graphène avant toute étape de fabrication. On retrouve la signature du graphène avec les pics G et 2D à 1593 cm^{-1} et 2690 cm^{-1} . On remarque la quasi-absence du pic D, ce qui, correspond au pic des défauts dans le graphène. Le ratio des intensités du pic G et 2D est d'environ 0.3, et la bande 2D présente une allure symétrique et un pic fin confirmant la nature monocouche de notre graphène [104] [54] [155] [156]. Le ratio des pics D et G est très faible ($< 5\%$), ce qui nous montre que la couche est de bonne qualité. La courbe en rouge correspond au spectre Raman du même graphène après dépôt de la couche de protection. On ne remarque aucun changement au niveau de l'intensité du pic de défauts, ce qui montre l'absence d'effet de ce type de dépôt sur la qualité de la monocouche de graphène.

L'image AFM de la Figure 4.49 (b) du graphène après dépôt de la couche de protection montre une rugosité RMS assez faible (généralement de 1 à 3 nm sur $4\text{ }\mu\text{m}^2$).

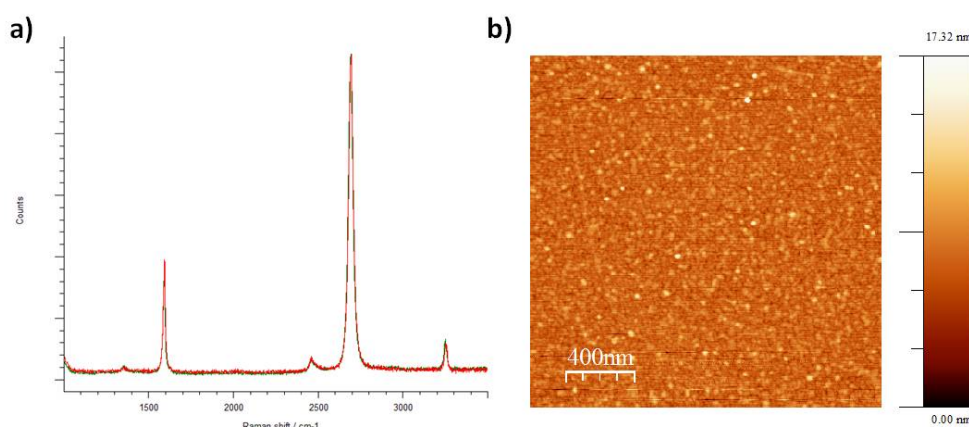


FIGURE 4.49 – Caractérisation typique du graphène après dépôt de la couche de protection. a) Spectres Raman avant (vert) et après (rouge) le dépôt. Les spectres sont normalisés. b) Image AFM en mode tapping après dépôt.

4.2.2.2 Impact des étapes technologiques

Par la suite, on s'est également intéressé à étudier l'impact de toutes les étapes technologiques de fabrication sur la qualité du graphène une fois qu'il est protégé durant le procédé de fabrication.

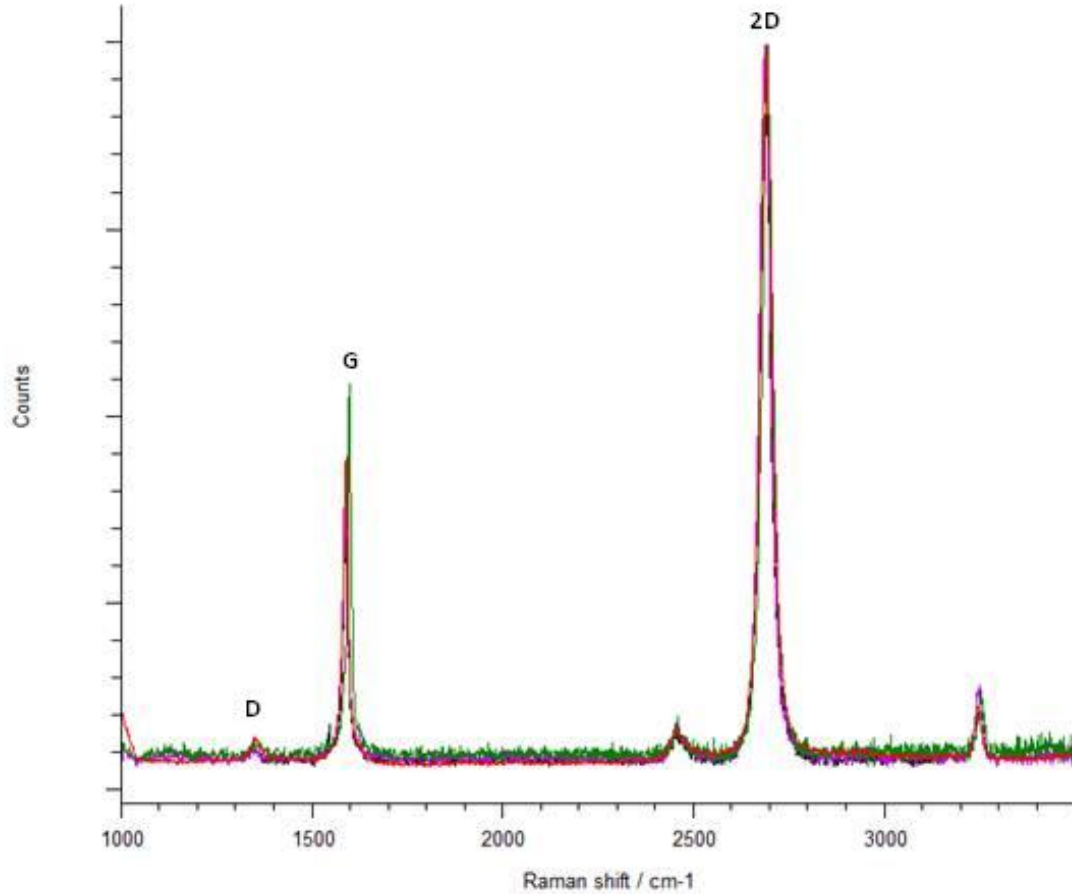


FIGURE 4.50 – Spectres Raman normalisés d'un canal de graphène pendant la fabrication d'un dispositif à base de graphène. Les spectres sont normalisés.

On représente ci-dessus (Figure 4.50) les spectres Raman obtenus après chacune des étapes du procédé de fabrication :

- Spectre en noir correspond au Raman après la première lithographie des marques d'alignement (Etape 3 de la Figure 4.45).
- Spectre en rose correspond à celui du Raman après lift-off de la métallisation des marques d'alignement (Etape 3 de la Figure 4.45).
- Spectre en vert correspond à l'étape après lithographie, plasma O_2 et dérésinage pour la gravure du graphène (Etapes 4 et 5 de la Figure 4.45).
- Spectre en rouge correspond à la dernière étape de métallisation et lift-off des dispositifs finis (Etape 6 de la Figure 4.45).

On observe peu de différence entre les différents spectres et on note surtout que le pic D de défauts reste peu intense tout le long de la fabrication des dispositifs.

4.2.2.3 Impact de la couche de passivation

On évalue à présent l'impact des différentes couches de passivation via des mesures Raman (Figure 4.51). Peu, voire aucune modification ne peut être associée à ce type de dépôt par IAD ou ALD, ce qui prouve l'absence d'impact de ces procédés de passivation sur la qualité cristalline et les propriétés structurales du graphène (évaluées par des mesures Raman).

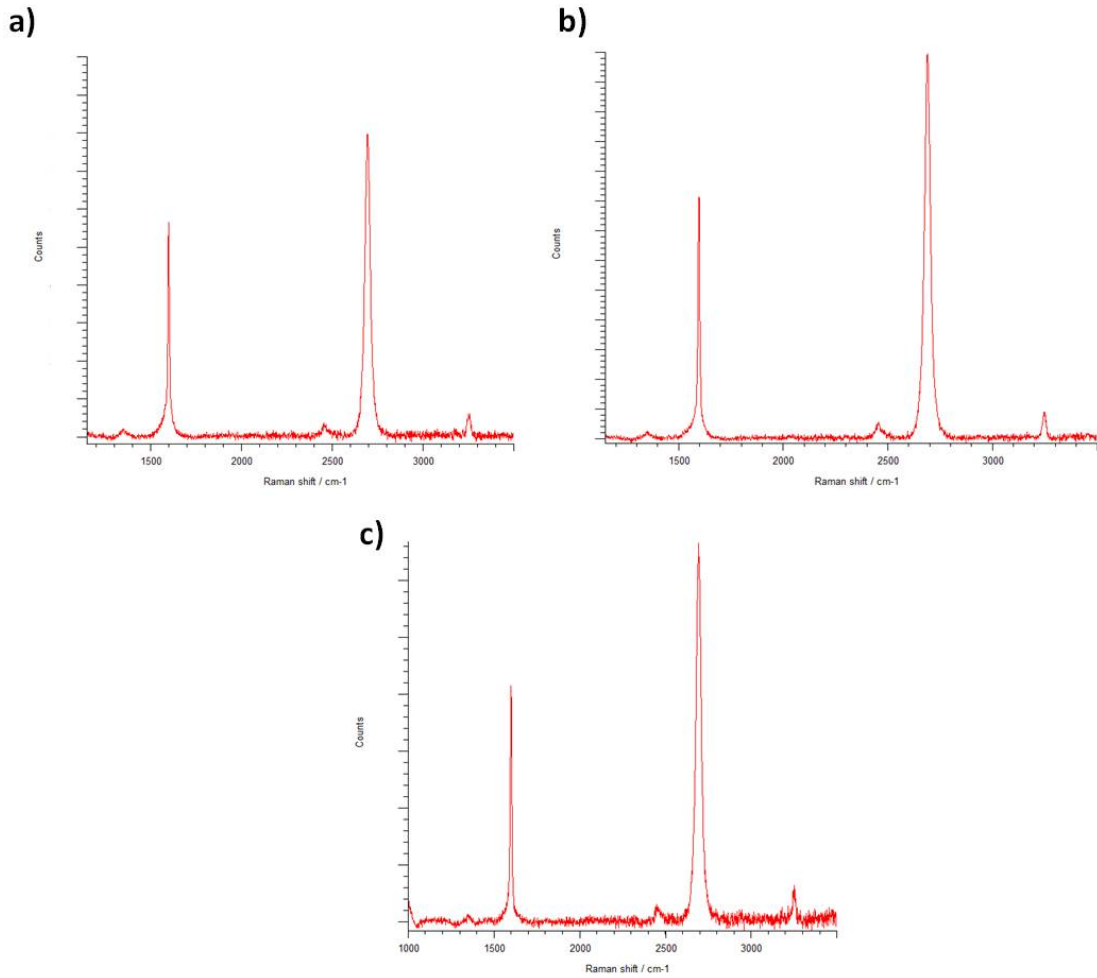


FIGURE 4.51 – (a) (b) (c) Spectres Raman du graphène après passivation avec respectivement de l' Al_2O_3 par IAD, de l' Al_2O_3 par ALD et du HfO_2 par ALD.

Les images (a), (b) et (c) de la Figure 4.52 présentent les résultats des mesures à l'AFM de structures à base de graphène passivées respectivement avec de l' Al_2O_3 par IAD, de l' Al_2O_3 par ALD et du HfO_2 par ALD. Ces images montrent le bon recouvrement de la couche de passivation sur le graphène et une rugosité qui varie entre 0.8 nm à 1.7 nm sur $4 \mu\text{m}^2$.

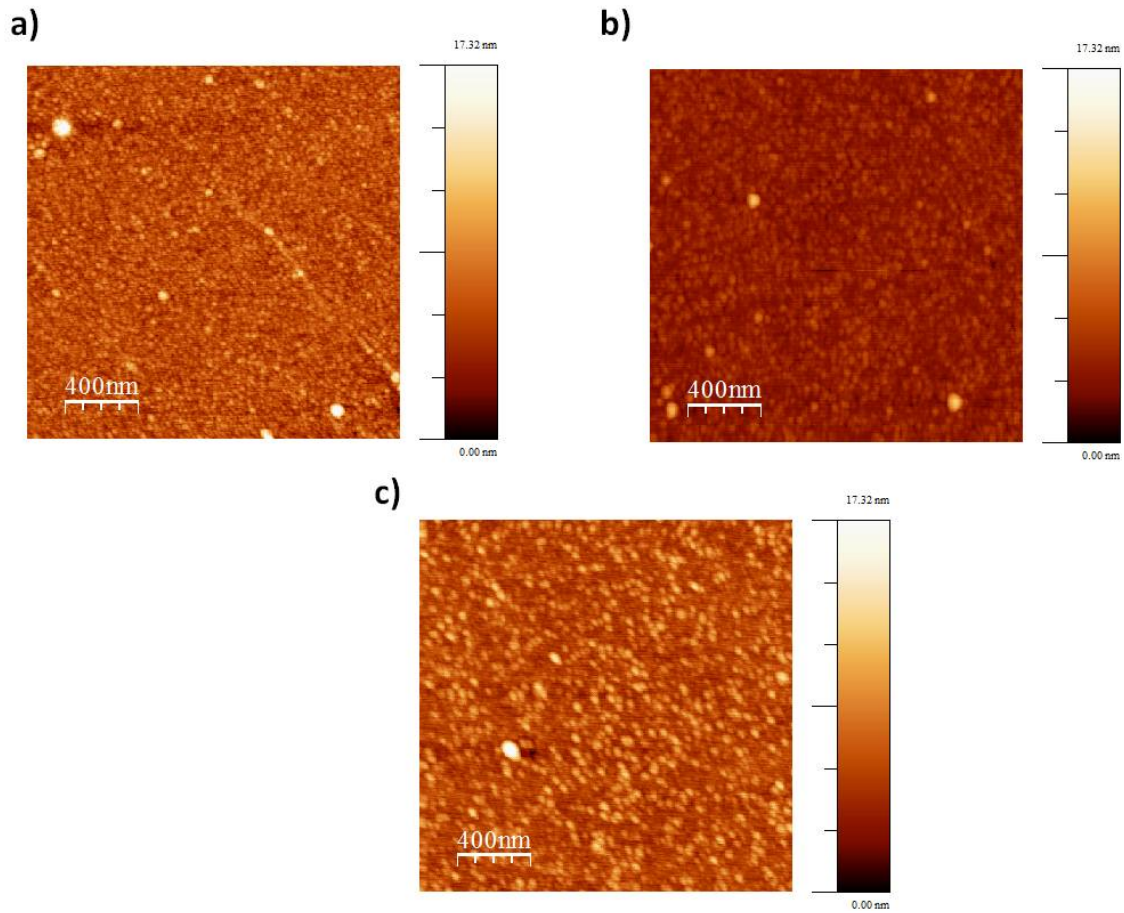


FIGURE 4.52 – (a) (b) (c) Mesures AFM de graphène après passivation avec respectivement de l' Al_2O_3 par IAD, de l' Al_2O_3 par ALD et du HfO_2 par ALD.

4.2.2.4 Conclusions

En résumé, on dispose tout d'abord d'un graphène monocouche de bonne qualité. La qualité n'est pas altérée par les différentes étapes lors de la fabrication des échantillons.

Ceci est bien résumé dans la figure 4.53 qui compare des spectres Raman du graphène juste après transfert donc sans aucun traitement spécifique (courbe en noir) et juste après dépôt des couches de protection et passivation (courbe en bleu). Les deux courbes se superposent bien, ce qui prouve que la qualité de notre graphène est bien conservée pendant tout le procédé technologique.

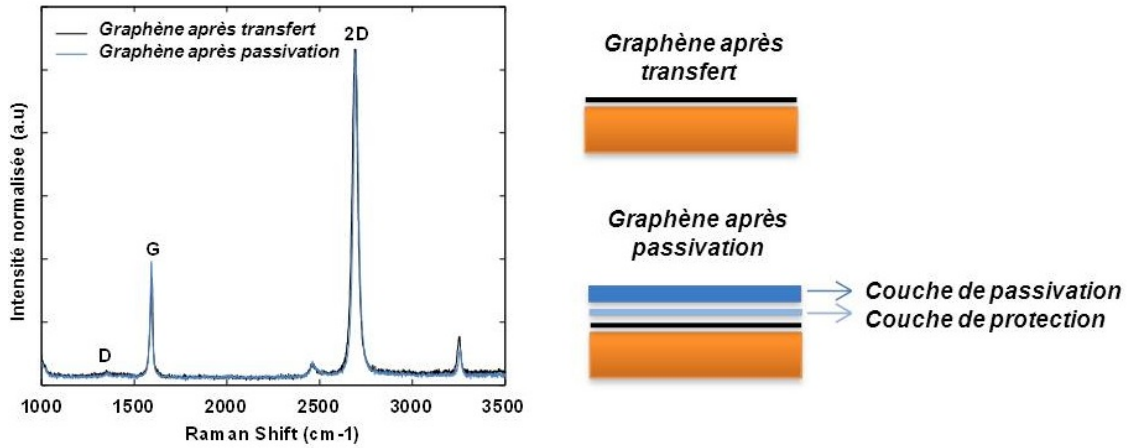


FIGURE 4.53 – Spectre Raman du graphène transféré sur Si/SiO₂ (courbe en noir) et du canal de graphène après (courbe en bleu) le procédé de fabrication et le dépôt des couches de protection et passivation. La longueur d'onde du laser est de 514nm.

4.2.3 Etude statistique

4.2.3.1 Intérêt

Cette étude statistique a été menée pour deux raisons. Tout d'abord, malgré ses propriétés uniques, le chemin menant le graphène du monde de la recherche vers celui de l'industrie présente beaucoup d'obstacles. D'où la nécessité de démontrer des résultats homogènes pour faciliter l'implémentation du graphène à l'échelle industrielle. D'autre part, la diversité des résultats apparus dans la littérature concernant les propriétés du graphène nous a amené à nous focaliser sur une étude statistique des propriétés du graphène. En effet, Les dispositifs présentés dans la plupart des publications scientifiques sur le graphène sont accompagnés de résultats assez exceptionnels avec des valeurs de mobilité très variables [125].

Etant donné qu'on vise une application commerciale avec du graphène CVD, on s'est donc interrogés sur la reproductibilité des résultats obtenus. Nous avons donc décidé de mener une étude statique sur tous les dispositifs fabriqués à base de graphène. On notera que nos résultats concernent différents designs, différentes dimensions, . . . Cette étude nous a également permis de lever le voile sur l'intérêt significatif et même primordial des différentes couches de passivation mises en jeu au cours de nos procédés de fabrication et plus particulièrement celui de l'alumine par ALD qui a été largement étudiée [157] [151] [158] [150].

On recense plus de 500 dispositifs qui ont été testés pour cette étude statistique.

4.2.3.2 Présentation

Afin de déterminer les propriétés intrinsèques du graphène, nous nous sommes basés dans ce travail statistique sur deux modèles simples d'extraction des paramètres : la méthode de la mobilité constante [71] et le modèle classique dit de Drude avec une comparaison systématique des résultats obtenus selon la méthode établie par A. Venugopal *et al.* [124]. Ces deux méthodes d'extraction ont déjà été abordées dans le paragraphe 3.3.2.3.

Pour rappel, d'une part, la méthode de la mobilité constante (voir paragraphe 3.3.2.3) permet de déterminer pour chaque dispositif trois paramètres : la résistance de contact R_c , la

mobilité μ et la densité des porteurs au niveau du minimum de conductivité n_0 . D'autre part, le modèle dit de Drude sert à obtenir l'évolution de la mobilité en fonction de la tension de grille ou du niveau de dopage du graphène.

4.2.3.3 Résultats

Fonctionnalité des dispositifs

Cette étude a été menée sur plus de 500 dispositifs fabriqués à base de graphène avec une répartition assez homogène entre les trois différentes catégories de dispositifs :

- 185 dispositifs sans protection ni passivation (procédé a)
- 168 dispositifs avec seulement la couche de protection (procédé b)
- 166 dispositifs avec les deux couches de protection et passivation (procédé c)

Nous avons défini un critère qui nous permet de qualifier un dispositif de fonctionnel. Il s'agit de la tension de grille arrière mesurée au niveau du point de conductance minimum ramenée à l'épaisseur de la couche de silice, ce qui nous donne donc le champ électrique induit. Un dispositif à base de graphène est dit fonctionnel si le minimum de conductance est obtenu pour un champ électrique induit inférieur à $E1 = 0.17$ V/nm ; ce qui correspond à 50 V pour une épaisseur d'oxyde de 300 nm et surtout à 15 V pour du 90 nm SiO_2/Si . Cette valeur de $E1$ peut être considérée pertinente pour les composants discrets avec une tension de référence appliquée à 15 V.

Par ailleurs, nous nous sommes également attachés à analyser ces résultats avec une plus grande exigence sur le critère de fonctionnalité des dispositifs. Nous avons donc défini un deuxième critère plus strict qui correspond à un champ électrique induit inférieur à $E2 = 0.034$ V/nm ce qui correspond à 3 V pour une épaisseur d'oxyde de 90 nm. Ce critère est important pour l'électronique de faible puissance à 3V selon les normes établies par JEDEC (Joint Electron Device Engineering Council) [159].

La Figure 4.54 illustre les résultats obtenus avec ces deux critères. On constate donc qu'aucun dispositif ne s'est révélé fonctionnel dans le cas où le graphène transféré n'est ni protégé ni passivé. Cependant, on relève que 58% des dispositifs « protégés » et 75% des dispositifs à la fois « protégés » et « passivés » le sont. Ce résultat met surtout l'accent sur l'intérêt de la couche de protection sur le graphène avant d'entamer la fabrication des échantillons.

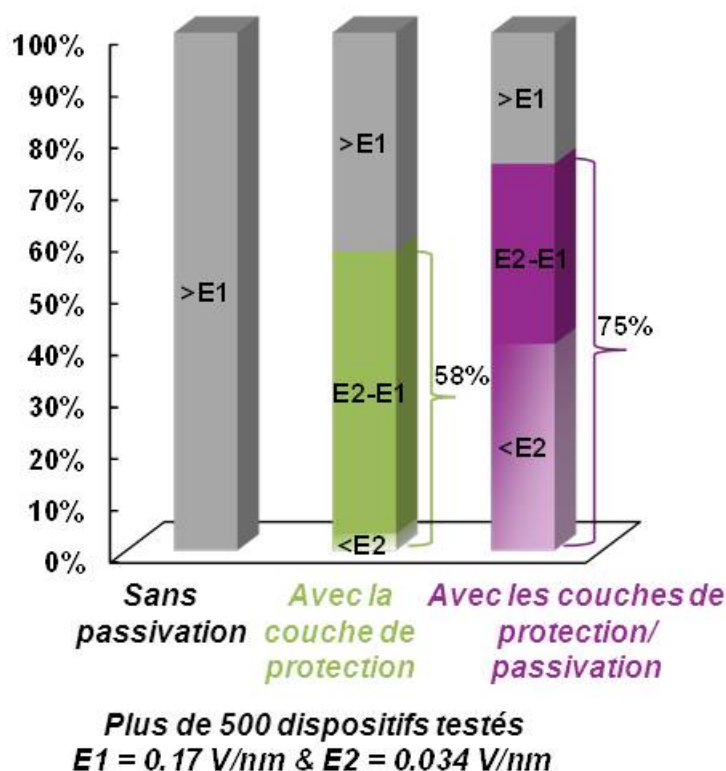


FIGURE 4.54 – Pourcentage des dispositifs présentant un minimum de conductance avec deux critères de champ induit par la grille : E1 (0.17 V/nm) et E2 (0.034 V/nm) pour chaque procédé : sans protection/passivation, avec seulement la couche de protection et avec les deux couches de protection et passivation.

L'intérêt de la couche de passivation est exacerbé en analysant les résultats statistiques obtenus avec le second critère plus strict (voir Figure 4.55).

En effet, si on considère un champ électrique induit par la tension de grille inférieur à $E2 = 0.034 \text{ V/nm}$, on constate qu'environ 40% des dispositifs protégés et passivés sont fonctionnels alors que seulement 3% des dispositifs protégés présentent un minimum de conduction dans cette petite fenêtre de mesures. Si notre application exige un faible niveau de dopage du graphène, l'intérêt significatif d'un dépôt d'une couche de passivation après fabrication apparaît évident.

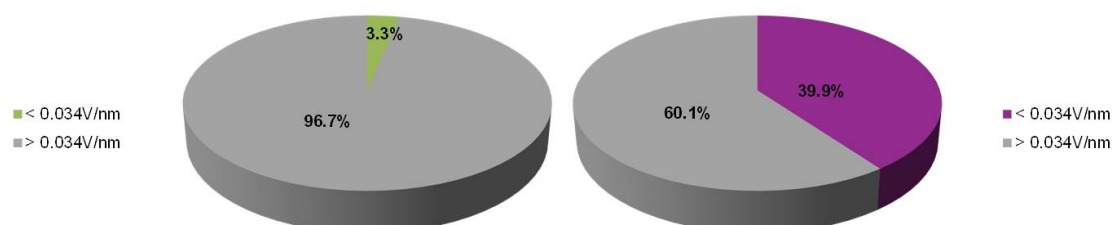


FIGURE 4.55 – Pourcentage des dispositifs fonctionnels avec un critère de champ induit plus strict : E2 (0.034 V/nm) pour chaque procédé : a) avec seulement la couche de protection et b) avec les deux couches de protection et passivation.

Si on compare deux types de passivation avec des couches de : Al_2O_3 et HfO_2 déposées par ALD (Figure 4.56), on note que la différence est peu significative ; 82% des dispositifs passivés par alumine présentent un point de Dirac V_d à une tension inférieure à 50 V contre 72% pour l'oxyde d'hafnium.

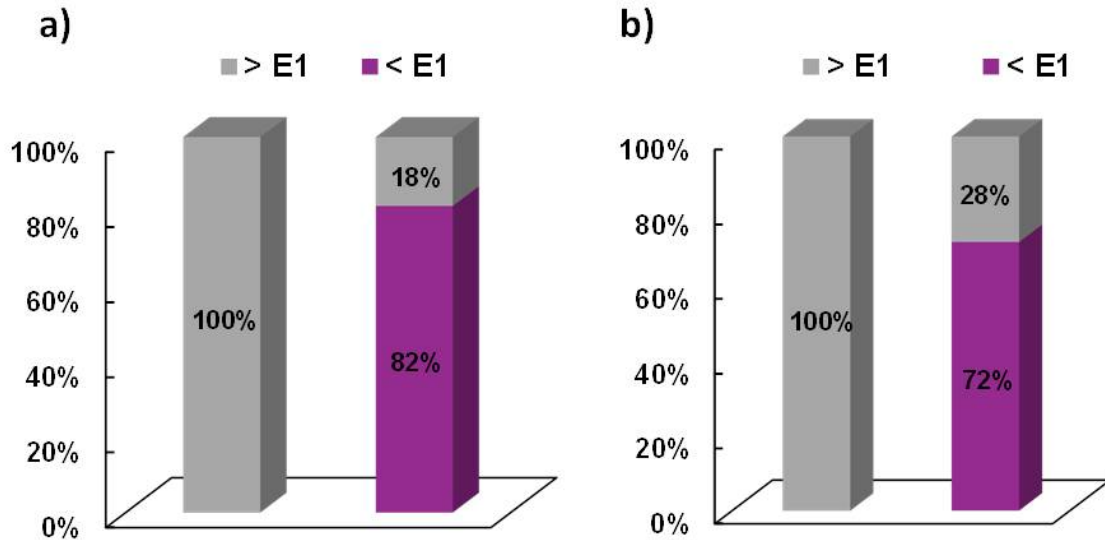


FIGURE 4.56 – Pourcentage des dispositifs fonctionnels ($V_d < 50$ V) pour une passivation a) avec de l' Al_2O_3 et b) avec du HfO_2 par ALD.

Nous avons également essayé d'identifier « un design optimal » de transistors à base de graphène. Pour cela, nous avons rassemblé les dispositifs fonctionnels selon leur design et taille. Néanmoins, nous n'avons pas pu déceler une tendance significative.

Dopage

Nous avons également étudié la distribution des transistors en fonction de la valeur absolue de la tension de grille V_d pour laquelle le niveau de Fermi coïncide avec le point de Dirac. On remarque sur l'histogramme en vert de la Figure 4.57 pour les dispositifs « protégés », que le maximum de distribution se trouve à 35 V (ce qui correspond à un dopage équivalent de $2.5 \cdot 10^{12}/\text{cm}^2$). Tous les dispositifs présentent alors un canal de graphène dopé p. En revanche, le maximum de distribution est décalé vers une fenêtre bien plus basse de 0-5 V (dopage équivalent de $0.5 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$) pour les dispositifs à la fois « protégés » et « passivés » (Figure 4.57 (b)). Nous obtenons donc un graphène très peu dopé (mélange de type p et n). L'intérêt de notre procédé de passivation en deux étapes est d'autant plus accentué si on étudie les courbes de distribution de la tension V_d des dispositifs fonctionnels (Figure 4.58). On observe un écart important entre les deux courbes représentant la distribution avec seulement le procédé de protection en vert et avec les deux passivations en violet. D'ailleurs, on retrouve à 10 V les pourcentages de la Figure 4.58 avec 3% pour la protection et avec 40% pour le procédé en deux étapes.

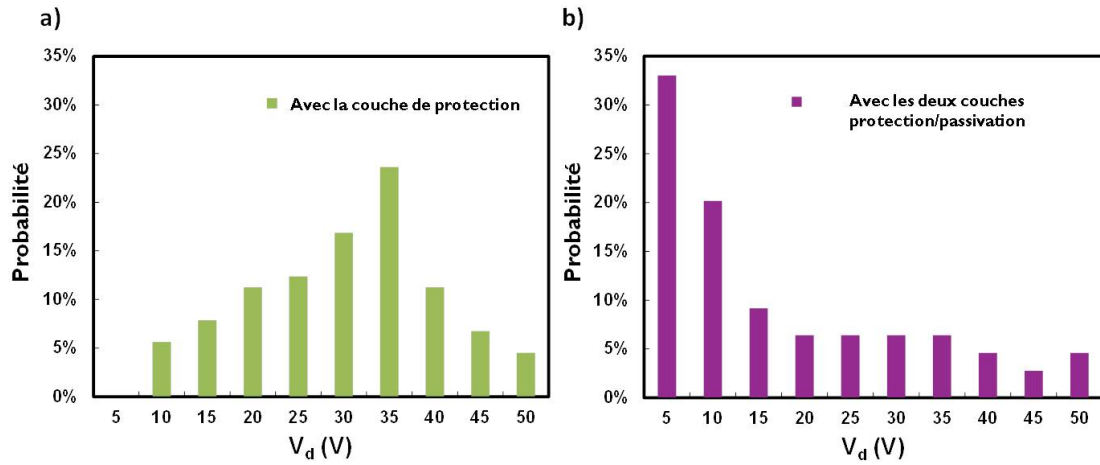


FIGURE 4.57 – Histogrammes représentant la répartition de la tension de grille au point de Dirac V_d avec seulement la couche de protection a) et avec les deux couches de protection et passivation b).

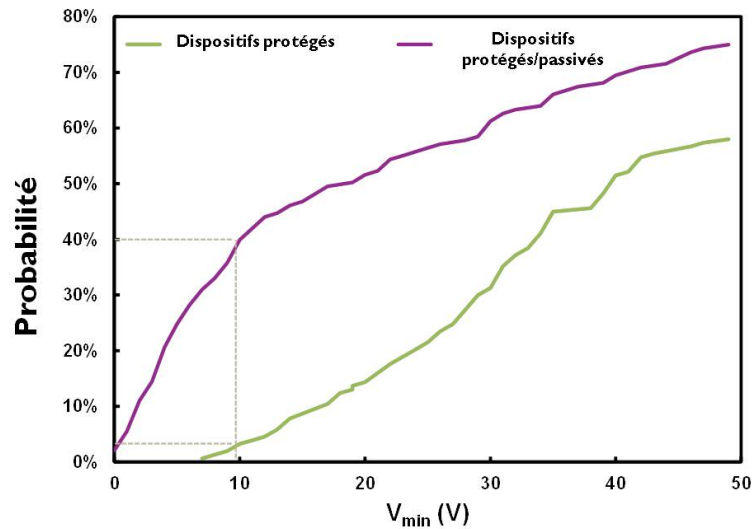


FIGURE 4.58 – Courbes de distribution de la tension de grille au point de Dirac V_d avec seulement la couche de protection (courbe en vert) et avec les deux couches de protection et passivation (courbe en violet)

Hystérèse

De plus, afin d'évaluer l'intérêt de la passivation du graphène, nous avons également relevé l'amplitude d'hystérèse, qui constitue un inconvénient majeur pour l'émergence de dispositifs à base de graphène et qui a fait l'objet de plusieurs études [152]. On définit ce paramètre en calculant pour chaque dispositif la différence de la tension V_d pour deux mesures consécutives sur un cycle de balayage en tension de grille. Une courbe de transfert typique d'un GFET fabriqué avec les deux couches de protection et passivation est présenté dans le Figure 4.59 (a). Le dispositif est très peu dopé et ne présente pas d'hystérèse.

Il s'est avéré qu'environ 23% des dispositifs à la fois protégés et passivés ont un point de Dirac stable dans le temps sans aucun comportement hystérétique. Ce pourcentage atteint les 73% si on considère une hystérèse inférieure à $\Delta E1 = E1/10 = 0.017$ V/nm. Si on considère maintenant les dispositifs avec seulement la couche de protection, on retrouve que seulement 1% d'entre eux ne présentent pas d'hystérèse et que le taux est de 66% pour une hystérèse inférieure à $\Delta E1$ 0.017 V/nm. Si on considère maintenant un critère plus strict : $\Delta E2 = E2/10 = 0.0034$ V/nm , les pourcentages sont de 44% pour les dispositifs « protégés » et « passivés » et seulement 8% pour les dispositifs « protégés ».

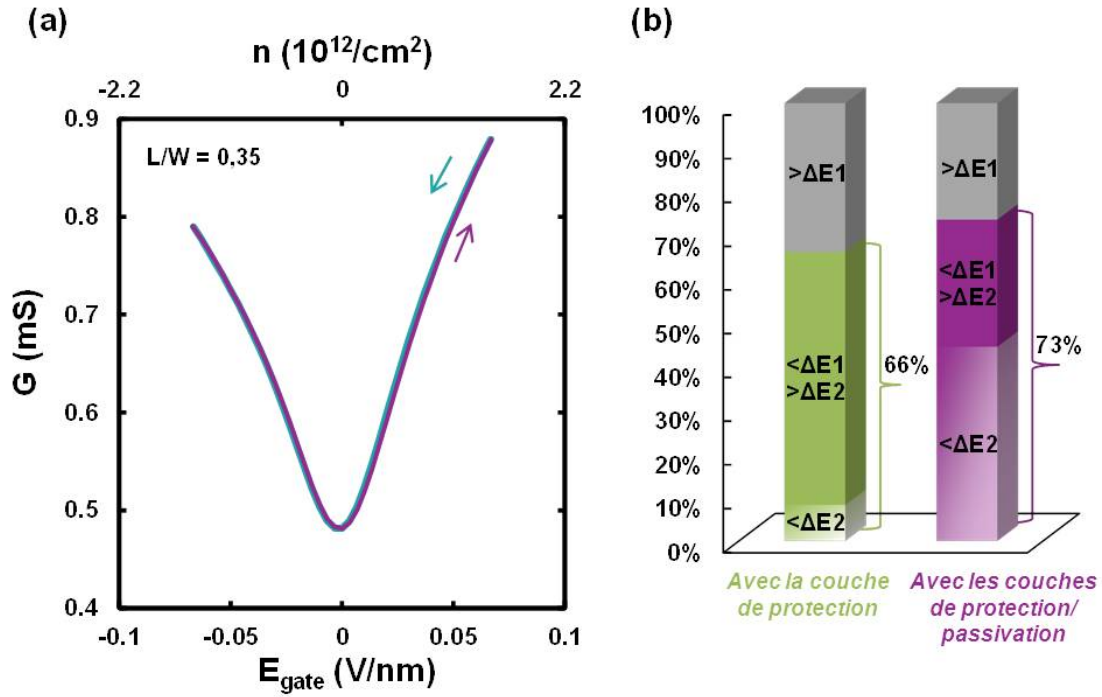


FIGURE 4.59 – a) Courbe de transfert typique d'un GFET avec les deux couches de protection et passivation ne présentant aucun comportement hystérétique (mesure effectuée à l'air libre) b) Statistiques sur le comportement hystérétique des dispositifs fonctionnels pour les deux procédés de fabrication : avec le procédé de protection seulement et avec le procédé de protection et passivation. Les deux critères sélectionnés correspondent à une amplitude hystérétique ΔE de 10% de $E1$ ($\Delta E1$) et de $E2$ ($\Delta E2$)

Les résultats obtenus que ce soit pour la fonctionnalité des dispositifs ou bien pour l'hystérèse démontrent l'utilité de déposer les deux couches de protection et passivation afin d'obtenir du graphène peu dopé et des dispositifs stables sans hystérèse.

4.2.3.4 Conclusions de l'étude statistique

Nous avons développé un procédé de fabrication de dispositifs à base de graphène présentant des performances statistiquement stables à partir d'un graphène CVD déjà commercialisé [57] [58]. Ce procédé fait appel à une couche de protection avec de l'aluminium oxydé déposé après transfert et une seconde couche de passivation avec l'alumine déposée par ALD. Ces différentes couches de passivation ont permis d'obtenir un graphène très peu dopé et dépourvu d'hystérèse.

D'ailleurs, 75% des dispositifs sont compatibles avec l'électronique des composants discrets.
 Le Tableau 4.3 résumé les résultats obtenus lors de l'étude statistique.

Type de procédé	% de dispositifs fonctionnels	Maximum de distribution de V_d (V)	% de dispositifs sans hystérèse
Sans passivation	0	-	-
Avec la couche de protection	58	35	1
Avec les couches de protection et passivation	75	0 - 5	23

TABLE 4.3 – Résumé des résultats de l'étude statistique selon le type procédé choisi

4.2.4 Mobilité

4.2.4.1 Etat de l'art

On recense de nombreuses publications liées à la mobilité dans le graphène. Alors que certaines présentent des chiffres atteignant les millions cm^2/Vs avec du graphène suspendu [160], d'autres présentent des valeurs « plus réalistes » avec des valeurs en milliers de cm^2/Vs [24]. Le tableau 4.4 résume les principales valeurs de mobilité trouvées dans la littérature.

Substrat	Type de graphène	Particularités	Diélectrique top-gate	Valeur de mobilité (cm^2/Vs)	Référence
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Back-gate		3.000-10.000	[4]
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Top-gate	Al ₂ O ₃ -ALD	8.600	[71]
Si/SiO ₂ (15,90,300nm)	Exfolié	Back-gate		3.343	[125]
Si/SiO ₂ (15,90,300nm)	Exfolié	Back-gate		2.342	[125]
Si/SiO ₂ (15,90,300nm)	Exfolié	Suspendu		230.000	[24]
Si/SiO ₂ (15,90,300nm)	Exfolié	Back-gate		28.000	[24]
Si/SiO ₂ (285nm)	Exfolié	Back-gate		5.591	[123]
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Top-gate	NFC/HfO ₂ -ALD	Avant 4.400 Après 3.700	[161]
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Top-gate	NFC/HfO ₂ -ALD	Avant 8.500 Après 7.300	[161]
Si/SiO ₂ (300nm)	CVD	Back-gate		Trous : 3.000 Electrons : 1.000	[155]
Si/SiO ₂ (300nm)	CVD	Back-gate		2.000	[162]
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Top-gate	SiO ₂ /Ti/Au	Avant $\mu_h=4.790$ $\mu_e=4.780$ Après $\mu_h=710$ $\mu_e=530$	[163]
Si/SiO ₂ (15,90,300nm)	Exfolié	Back-gate		24.381	[164]
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Back-gate		3.500	[165]
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Back-gate		10.000	[117]
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Top-gate	HfO ₂	10000-17000	[166]
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Back-gate		25.000	[20]
h-BN (14nm)	Exfolié	Back-gate		60.000	[22]
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Back-gate		4.500	[167]

Substrat	Type de graphène	Particularités	Diélectrique top-gate	Valeur de mobilité (cm^2/Vs)	Référence
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Back-gate		2.000-20.000	[168]
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Back-gate		8.200	[169]
Al ₂ O ₃ (72nm)	Exfolié	Back-gate		7400	[169]
Si/SiO ₂ (90nm)	CVD	Top-gate	Al ₂ O ₃ -ALD	11.650	[93]
Si/SiO ₂ (90nm)	Exfolié	Back-gate		5.050	[170]
hBN	CVD	Back-gate		350.000	[171]
hBN (10nm)	Exfolié	Encapsulé	hBN	>100.000	[86]
Si/SiO ₂	Exfolié	Suspendu		120.000	[172]
Si/SiO ₂	Exfolié	Suspendu		1.000.000	[160]
Si/SiO ₂ (300nm)	Exfolié	Back-gate		200.000	[84]
Si/SiO ₂ (300nm)	CVD	Back-gate		800-16.000	[27]
Si/SiO ₂	CVD	Top-gate	SiO ₂	1.000-8.400	[173]
hBN	Exfolié	Back-gate		125.000/275.000	[174]
Si/SiO ₂ (300nm)/BN	CVD	Back-gate		60.000-70.000	[175]

TABLE 4.4 – Etat de l'art de la mobilité du graphène

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur les valeurs de mobilité. Il y a tout d'abord le type de graphène (CVD ou exfolié), la méthode de transfert (humide ou sec), la couche située sous le graphène et celle encapsulant le graphène et enfin la qualité de la technologie de fabrication du dispositif. De plus, le choix du design du dispositif et la méthode de mesure ont un impact sur les mesures obtenues.

Comme le montre le tableau, de meilleures mobilités ont été obtenues avec du graphène exfolié comparé au graphène CVD [171]. Récemment, il a été démontré que des dispositifs à base de graphène CVD transféré avec une méthode "sèche" présentait des mobilités équivalentes au graphène exfolié [176].

On notera que les dispositifs réalisés sur couche hBN présentent des mobilités très supérieures à celles obtenues sur SiO₂ [86]. En effet, la mobilité du graphène sur des substrats SiO₂ est limitée par les impuretés chargées et les phonons d'interface entre le graphène et le substrat [20] [177]. En revanche, les substrats hBN donnent de meilleurs résultats étant donné que leur surface est relativement dépourvue de liaisons pendantes et de pièges de charges, ce qui réduit la contribution des impuretés chargées [22]. De plus, leur structure de maille est assez similaire à celle du graphite et ils ont un large gap d'énergie et des modes de phonons optiques plus grands que la silice : l'énergie des phonons optiques de surface est de 105 meV pour le hBN contre 59 meV pour la silice.

4.2.4.2 Résultats expérimentaux

La forte disparité des valeurs de mobilité obtenues dans la littérature nous a conforté dans l'idée qu'une étude statistique de la mobilité est nécessaire pour évaluer un procédé de fabri-

cation des dispositifs à base de graphène. Finalement, les méthodes d'extraction des valeurs de mobilité sont nombreuses. On va donc essayer de regrouper tous ces paramètres lors de notre analyse des résultats obtenus.

Choix du type de dispositifs pour l'étude statistique

Nous disposons pour cette étude de composants, non passivés, protégés et protégés passivés. Avant de débiter l'étude statistique, nous avons effectué une étude préliminaire sur l'impact de la passivation sur la mobilité des porteurs de charge. Cette étude a été effectuée sur un nombre limité de transistors (5 à 10 de chaque type) avec la méthode d'extraction de la mobilité Hall (voir paragraphe 3.3.2.3). Pour limiter la dispersion des résultats, cette étude a été effectuée sur une même puce de 10x10 mm² qui a été clivée en 4 morceaux après fabrication des transistors (Tableau 4.5).

Type de passivation	Mobilité (cm ² /Vs)
Avant passivation	≤ 1000
Après passivation ALD	~ 6100
Après passivation IAD	~ 1700

TABLE 4.5 – Mobilité Hall mesurée du graphène passivé avec différentes couches

On remarque que la passivation ALD donne de meilleurs résultats que la passivation IAD avec une mobilité moyenne de 6100 cm²/Vs à comparer à 1700 cm²/Vs avec l'IAD. On note que l'échantillon a également été mesuré avant passivation ALD et présentait une mobilité moyenne ≤ 1000 cm²/Vs. Cette différence peut être expliquée par le recuit à 200 ° C opéré sous vide juste avant le dépôt de la couche de passivation. Ceci permettrait de réduire la densité d'impuretés sur la couche de graphène, ce qui améliorerait sa mobilité.

Suite à cette étude sur l'impact de la passivation, nous avons décidé d'effectuer l'étude statistique sur les transistors protégés et passivés ALD.

Choix de la méthode d'extraction de la mobilité

La méthode TLM (voir paragraphe 3.3.2.3) permet d'extraire la mobilité des porteurs de charge (mobilité dite de Drude) en éliminant l'impact de la résistance de contact. Cependant, ce type de mesures nécessite que l'ensemble des transistors composant ce "TLM" fonctionnent. Le faible nombre de TLM fonctionnels nous a conduit à utiliser une autre méthode pour notre étude statistique.

Nous n'avons pas utilisé la méthode Hall car sa mise en œuvre, à TRT, nécessite le câblage de chaque transistor ; ce qui implique un investissement en temps trop important pour une étude statistique. Nous avons donc sélectionné la méthode effet de champ et la méthode de la mobilité constante (méthode dite de "Kim").

Tout d'abord, nous avons comparé les valeurs de mobilité pour un même dispositif avec ces 4 méthodes d'extraction (Tableau 4.6). Le dispositif est, en l'occurrence, une croix de Hall.

Type de mobilité	Valeur de mobilité (cm^2/Vs)
Mobilité Hall	6100
Mobilité Effet de champ	3073
Mobilité constante	6900
Mobilité Drude	voir Figure 4.60

TABLE 4.6 – Comparaison des valeurs de mobilité d’une croix de Hall avec différentes méthodes de calcul

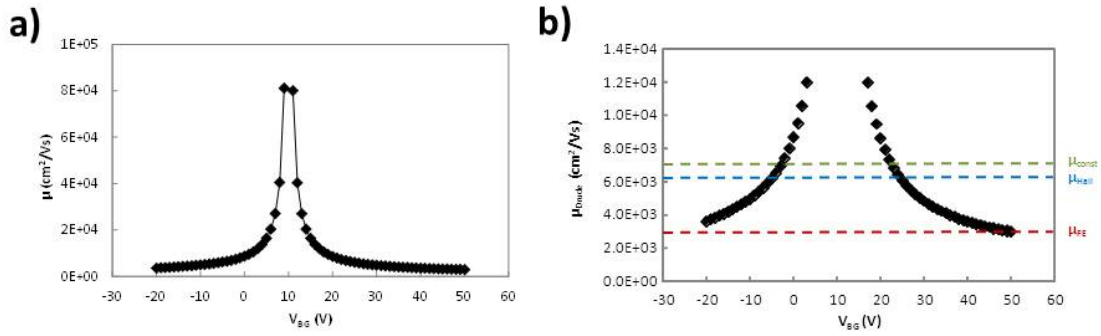


FIGURE 4.60 – a) Mobilité extraite à partir du modèle Drude en fonction de la tension de grille arrière comparée à celle de la mobilité constante. b) Zoom de a)

Les valeurs de mobilité Hall et de mobilité constante sont proches contrairement à celle avec l’effet de champ. La mobilité effet de champ (aussi appelée méthode de la transconductance) est extraite à partir des mesures de la résistance totale des dispositifs et ne tient donc pas compte de l’effet de la résistance de contact. La mobilité est donc sous-estimée avec cette méthode [93]. On remarque également que, comme suggérée dans les publications de comparaison des mobilités [124] [125], la valeur de mobilité constante se rapproche de celle du modèle Drude loin du point de Dirac (Figure 4.60).

A partir de ce résultat, nous avons décidé d’approfondir nos études autour de la comparaison des méthodes d’extraction de mobilité en comparant les résultats de tous les dispositifs fabriqués de manière statistique.

Comme on vient de le constater, la résistance de contact constitue un paramètre important pour évaluer la mobilité dans le graphène. Nous avons donc entrepris de relever les valeurs de mobilité effet de champ en se basant sur différentes hypothèses et en combinant des méthodes avec différents cas possibles. Dans une optique de comparaison avec la mobilité constante, la mobilité effet de champ a été rapportée à la résistance de canal avec l’introduction d’une résistance de contact de compensation R_{CC} égale à la valeur de la résistance de contact extraite du modèle de la mobilité constante. On récupère donc les 3 valeurs de mobilité suivantes :

- μ_{const} (modèle de la mobilité constante)
- μ_{FE} avec $R_{CC}=0$ (modèle de la transconductance)
- $\mu_{\text{FE}, R_{CC}=R_{c, \text{const}}}$ avec R_{CC} extraite du modèle de la mobilité constante

Cette approximation a d’abord été appliquée à un dispositif en particulier. La comparaison des 3 valeurs de mobilités est résumée dans le graphe suivant (Figure 4.61) sous forme d’histogramme en différenciant la mobilité des électrons de celle des trous.

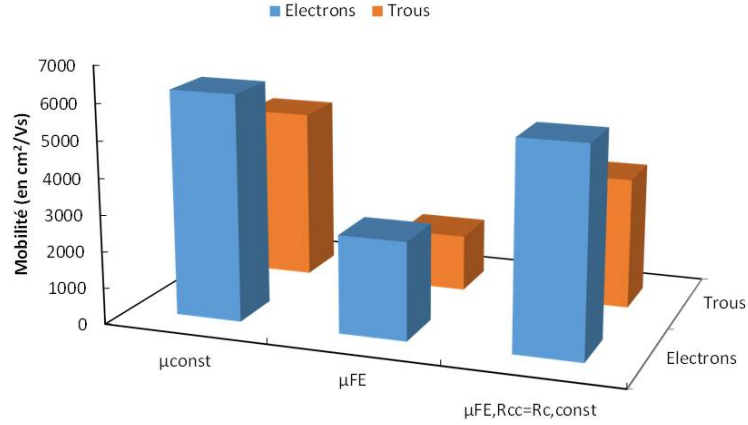


FIGURE 4.61 – Comparaison des valeurs de mobilité d'un dispositif graphène avec différentes méthodes de calcul

En première approche, il s'avère que la mobilité constante μ_{const} est 2 à 3 fois plus élevée que la mobilité effet de champ classique μ_{FE} selon le type de porteurs. L'application d'une même résistance de contact de compensation $R_{CC} = R_{C, const}$ au modèle effet de champ augmente les valeurs de la mobilité obtenues. Grâce à cette augmentation, la valeur de la mobilité effet de champ se rapproche bien de celle de la mobilité constante.

Afin d'estimer l'impact d'une hypothèse d'une même résistance de contact de compensation pour tous les dispositifs sur le calcul de la mobilité effet de champ, nous avons rajouté pour ce même dispositif sur la Figure 4.62 les valeurs de mobilité μ_{FE} pour des résistances de contact R_{CC} variant de 0.5 à 2.5 $\text{k}\Omega\cdot\mu\text{m}$ avec un pas de 0.5 $\text{k}\Omega\cdot\mu\text{m}$.

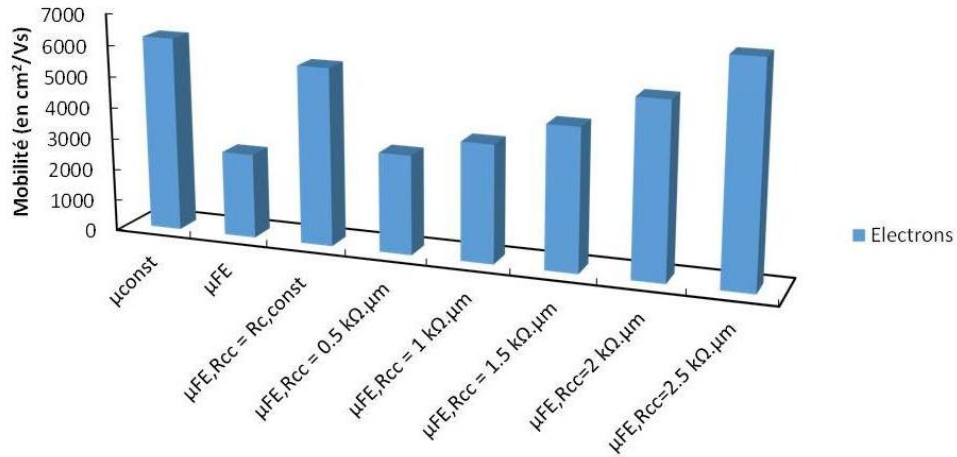


FIGURE 4.62 – Comparaison des valeurs de mobilité du même dispositif graphène avec l'hypothèse sur la résistance de contact R_{CC} de 0.5 à 2.5 $\text{k}\Omega\cdot\mu\text{m}$.

On remarque que pour R_{CC} à environ $2 \text{ k}\Omega\mu\text{m}$, les valeurs de mobilité effet de champ et mobilité constante deviennent assez proches et donc comparables. D'une part, la valeur de la résistance de contact extraite du modèle de la mobilité constante pour ce dispositif en particulier, est de $R_{CC}=R_{c,\text{const}} = 2048 \text{ }\Omega\mu\text{m}$ donc en adéquation avec notre résultat. D'autre part, la variation de résistance de contact semble beaucoup influencer sur les valeurs de mobilité effet de champ avec une forte augmentation pour des R_{CC} entre 0.5 et $2.5 \text{ k}\Omega\mu\text{m}$.

Nous avons appliqué cette méthode à tous les dispositifs fabriqués et passivés présentant un point de Dirac afin de comparer la répartition des valeurs de mobilité pour chaque méthode de manière statistique. Dans une optique de clarté des résultats, les valeurs de mobilité présentées au cours de cette étude statistique concerneront les électrons. On peut déduire à partir de la comparaison directe de tous les dispositifs fonctionnels (Figure 4.63) que :

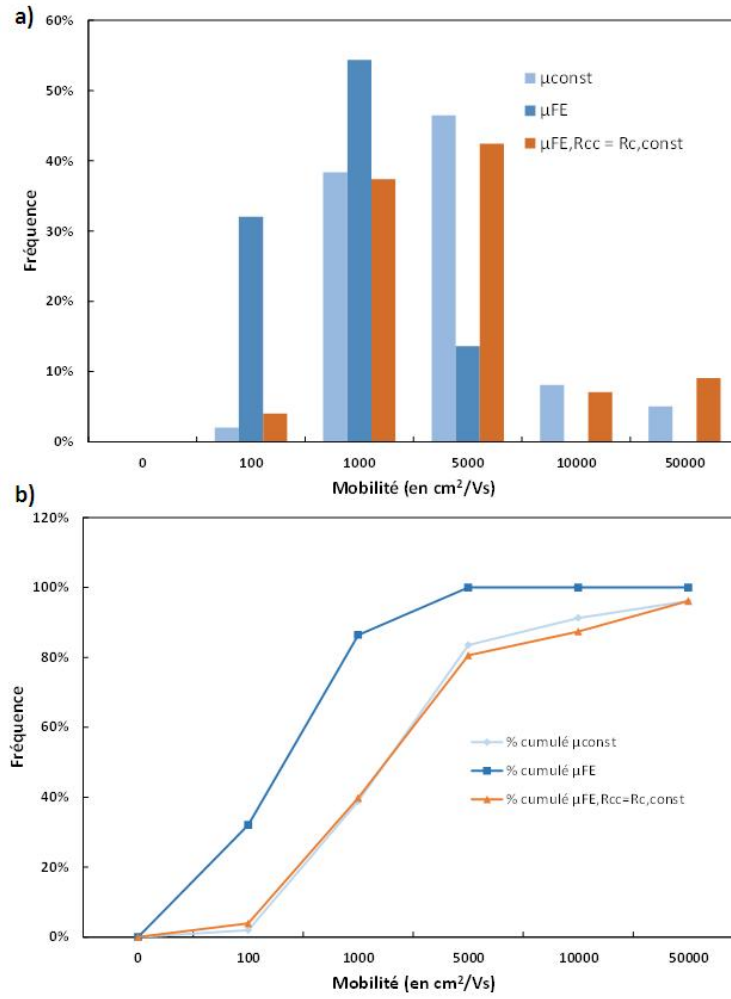
- Le maximum de distribution de la mobilité effet de champ (courbe en bleu foncé) est aux alentours de $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
- L'allure de distribution de la mobilité constante avec l'hypothèse de la résistance de contact égale à celle extraite du modèle de la mobilité constante (courbe en orange) est plus resserrée et coïncide assez bien avec celle de la mobilité constante (courbe en bleu clair) avec un maximum commun vers $5000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Si on trace maintenant les valeurs de mobilité extraites avec différentes valeurs de R_{CC} (la même valeur de résistance de contact étant appliquée à tous les dispositifs), on remarque que les toutes les distributions sont proches de celle de la mobilité effet de champ classique et qu'aucun cas ne satisfait la distribution de la mobilité constante (Figure 4.64). On ne peut donc pas fixer une seule valeur R_{CC} pour tous les dispositifs. Cela semble être dû à la forte dispersion des valeurs de résistances de contact (voir paragraphe 4.2.5.2).

4.2.4.3 Comparaison et conclusions

Cette étude nous a permis de mieux comprendre l'impact de la résistance de contact sur le calcul des valeurs de mobilité [93]. La variation de ce paramètre d'un dispositif à l'autre empêche l'estimation rapide de la mobilité de nos dispositifs. Les résultats de cette étude permettent de comparer les valeurs de mobilité extraites avec différentes méthodes.

On présente dans le tableau 4.7 ci-dessous une comparaison des différentes méthodes d'extraction de la mobilité du graphène.



Méthode d'extraction	Hall	Effet de champ	Drude (TLM)	Drude (2pointes)	Constante
Complexité de la fabrication des dispositifs	Faible	Faible	Elevé	Faible	Faible
Complexité de la méthode d'extraction	Elevé	Faible	Faible	Faible	Elevé
Précision de mesure de la mobilité	Elevé	Sous-estimation	Elevé	Faible	Sur-estimation

TABLE 4.7 – Comparaison des méthodes d'extraction de la mobilité

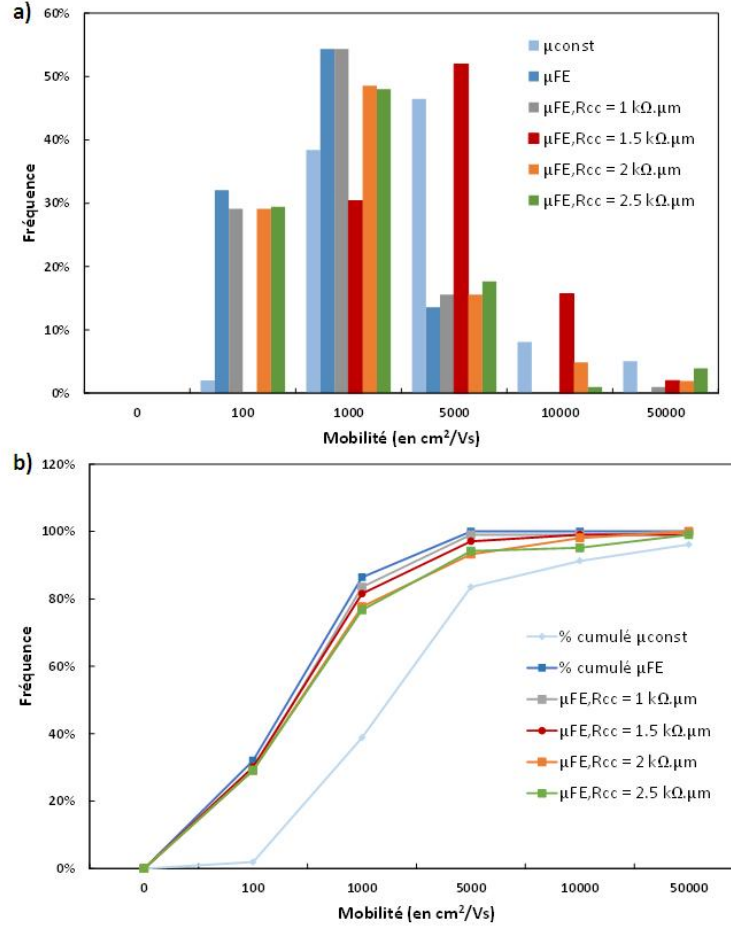


FIGURE 4.64 – a) Histogrammes et b) courbes de distribution de la mobilité des électrons avec différentes valeurs de R_{CC} de tous les dispositifs fonctionnels

Ce tableau présente pour chaque méthode la complexité de fabrication des dispositifs, la complexité de la méthode d'extraction et la précision de mesure de la mobilité.

La fabrication de dispositifs TLM est complexe car son analyse électrique nécessite que le graphène entre chaque contact et les résistances de contact soient homogènes. Comme ce n'est généralement pas le cas, le taux de dispositifs TLM fonctionnels est très faible.

La méthode d'extraction Hall est complexe dans le sens où la mesure nécessite, à TRT, le câblage des dispositifs.

La méthode de la mobilité constante est également complexe car l'extraction des 3 paramètres (μ , R_c , n_0) est essentiellement une méthode manuelle par approches successives (voir annexe B).

Bien que l'extraction des valeurs de mobilité avec la méthode de transconductance ou effet de champ soit simple et que cette méthode soit très répandue dans la communauté scientifique, l'impact de la résistance de contact n'est pas pris en compte. Ce qui donne des valeurs de mobilité sous-estimées. En effet, l'absence de résistance de contact crée une valeur de mobilité apparente μ_a qui est différente de la mobilité réelle du canal μ_{can} . Or :

$$\mu_{can} E_{can} = \mu_a E_a \quad (4.14)$$

Et

$$V_d = E_a L = E_{can} L + R_c I \quad (4.15)$$

avec V_d la tension de drain appliquée, E le champ électrique et L la longueur du canal.

Comme $E_{can} < E_a$ donc $\mu_a < \mu_{can}$; les valeurs de mobilité extraites du modèle effet de champ sont donc sous-estimées.

Néanmoins, l'introduction d'une résistance de contact de compensation égale à celle extraite du modèle de la mobilité constante semble être suffisamment rigoureuse pour être appliquée, permettrait d'estimer la mobilité effet de champ avec la résistance de canal du graphène et non avec la résistance totale.

Par ailleurs, la méthode de la mobilité constante implique une seule valeur de $R_{contact}$ sans tenir compte de la variation de cette dernière en fonction de la tension de grille.

Bien que le recours à la résistance de contact extraite du modèle de mobilité constante apparaît comme un bon moyen assez reproductible d'estimer la mobilité effet de champ, il serait plus judicieux de procéder à une compensation de la résistance de contact à partir de mesures expérimentales tels que les mesures TLM ou les mesures 4-pointes.

Une autre voie envisagée est d'utiliser une méthodologie de mesure qui élimine l'effet des résistances de contact. L'idée est d'effectuer des mesures 4-pointes avec des croix de Hall (voir paragraphe 3.3.2.3). En effet, cette méthode, sans électrodes invasives, élimine l'impact des résistances de contact ; ce qui simplifiera drastiquement les mesures de mobilité. Avec ce type de dispositifs et cette méthode de mesure, on peut comparer efficacement les mobilités effet de champ, Drude et de la mobilité constante.

Au-delà de tous ces facteurs expérimentaux qui peuvent expliquer les variations de mobilité dans la littérature, il est primordial d'associer surtout cette dispersion à d'autres mécanismes comme la nature du substrat et notamment la constante diélectrique des oxydes [178] et les impuretés chargées piégées à l'interface graphène-substrat [179] [180], les résidus ou adsorbats dus au procédé de fabrication [85] et le phénomène de diffusion porteurs/phonons [165] [20] [19]. On peut distinguer deux sources de diffusion qui interagissent avec les électrons dans le graphène [181] :

- les impuretés/défauts du substrat ;
- les phonons de surface des diélectriques au contact du graphène.

4.2.5 Résistance de contact

4.2.5.1 Etat de l'art

La qualité de la jonction entre le graphène et le contact métallique est primordiale pour l'obtention de transitions à haute performance à base de graphène [87] [182] [183]. En effet, des valeurs élevées de résistance de contact limitent la transconductance et la linéarité des caractéristiques électriques du transistor [184]. Une réaction chimique qui se produit à l'interface graphène-métal peut entraîner des modifications de l'interface métal-graphène et impacter les valeurs de la résistance de contact. La jonction métal-graphène possède plusieurs spécificités qui sont détaillées ci-dessous :

Le transport dans la jonction métal-graphène

Comprendre la nature de l'interface graphène-métal est primordiale pour l'obtention de bons dispositifs à base de graphène.

L'impact du travail de sortie du métal sur la résistance de contact a déjà été étudié. D'une part, certains suggèrent que plus la différence de travail de sortie entre le métal et le graphène est grande, plus la résistivité de contact est faible [127]. Ceci a été expliqué par le fait qu'une différence de travail de sortie entre le métal et le graphène augmente la densité d'état dans le graphène situé sous le contact métallique par transfert de charge, ce qui réduit la résistance de contact [87]. Par ailleurs, des études expérimentales ont démontré que le travail de sortie du graphène pouvait changer selon le métal (Figure 4.65 b)) [185].

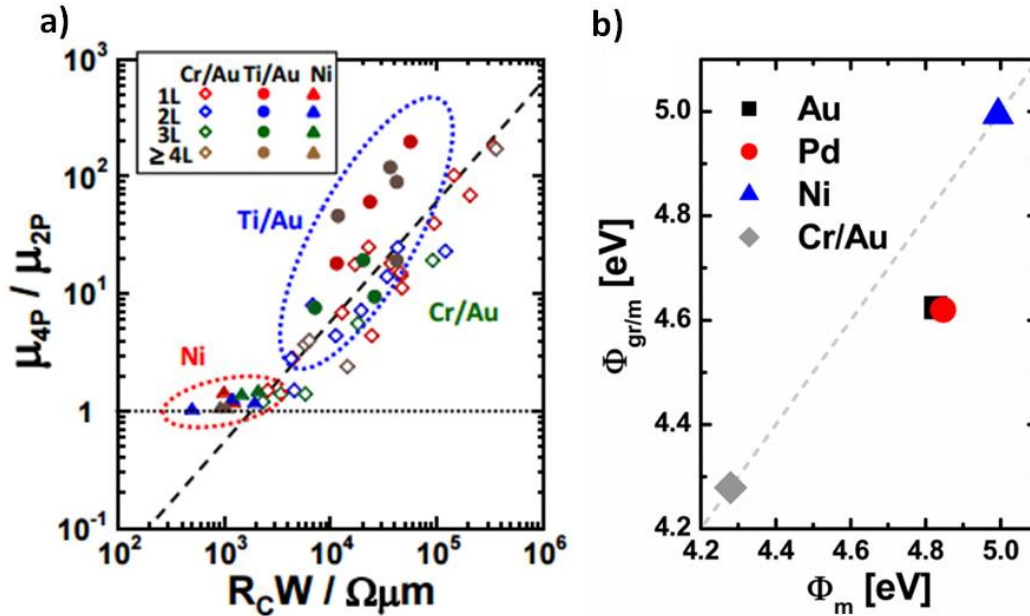


FIGURE 4.65 – (a) Résistivité de contact mesurées ($\rho_c = R_C W$) pour différents métaux Cr, Ti et Ni avec respectivement des valeurs de travail de sortie de 4.6, 4.3, 5.2 (graphène 4.5), figure extraite de [127]. (b) Le travail de sortie du graphène sous le métal en fonction du travail de sortie du métal correspondant, figure extraite de [185]

Néanmoins, les valeurs de travail de sortie du graphène sous le métal et du métal ne suffisent pas pour expliquer les résistance de contact obtenues. Un autre paramètre doit être pris en considération : l'interaction chimique entre le métal et le graphène.

C. Gong *et al.* [186] ont montré la formation d'un carbure avec du carbone provenant du graphène lors du dépôt de titane ou de palladium par évaporation (Figure 4.66).

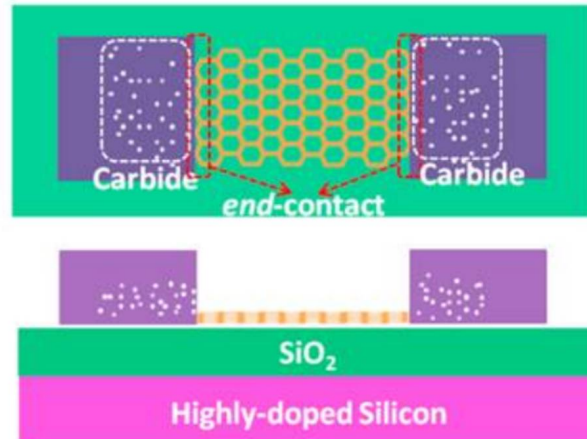


FIGURE 4.66 – Image de formation d'un carbure lors de dépôts métalliques de Ti et Pd, figure extraite de [186]

Le type de contact

Contrairement aux semi-conducteurs classiques où le transport se fait avec des matériaux à 3 dimensions (3D), le graphène étant un matériau bidimensionnel (2D), l'injection du courant s'effectue donc d'un matériau 3D (métal) à un matériau 2D (le graphène).

Des études ont été effectuées pour comprendre l'influence des deux contacts : le top contact (au niveau de la surface de contact) et le edge contact (au niveau des bords) sur la résistance de contact [187]. Nagashio *et al.* avaient montré que la résistance de contact dépendait plus de la largeur du canal de graphène W que de l'aire de la surface de contact (voir Figure 4.67 a)) [132]. L'injection du courant semble donc s'effectuer préférentiellement par le bord (edge contact) [126] [188]. A noter que pour des largeurs de contact inférieure $\leq 1 \mu\text{m}$, les 2 mécanismes coexistent.

La Figure 4.67 fait état des différentes méthodes qui ont été proposées afin d'augmenter la surface de contact métal/graphène au niveau des bords comme le « patterning » du graphène sous le contact par lithographie e-beam et gravure plasma [126] ou le processus de gravure assistée par catalyseur métallique avant dépôt des contacts [188] où des particules de nickel sont déposés au niveau du contact avec le graphène suivi d'un recuit sous hydrogène avant de redéposer la métallisation finale. Des essais concluants avec du graphène « troué » sous les contacts ont également été publiés afin d'augmenter le nombre de contacts type edge [189]. Une réduction de la résistance de contact a été observée de $600 \Omega\mu\text{m}$ sans les trous et à $100 \Omega\mu\text{m}$ avec les trous.

Un état de l'art des valeurs de résistance de contact des dispositifs à base de graphène citées dans la littérature est présenté dans le Tableau 4.8. A noter que l'évaporation EBE fait référence à une technique d'évaporation qui se fait par bombardement électronique grâce à un canon à électrons.

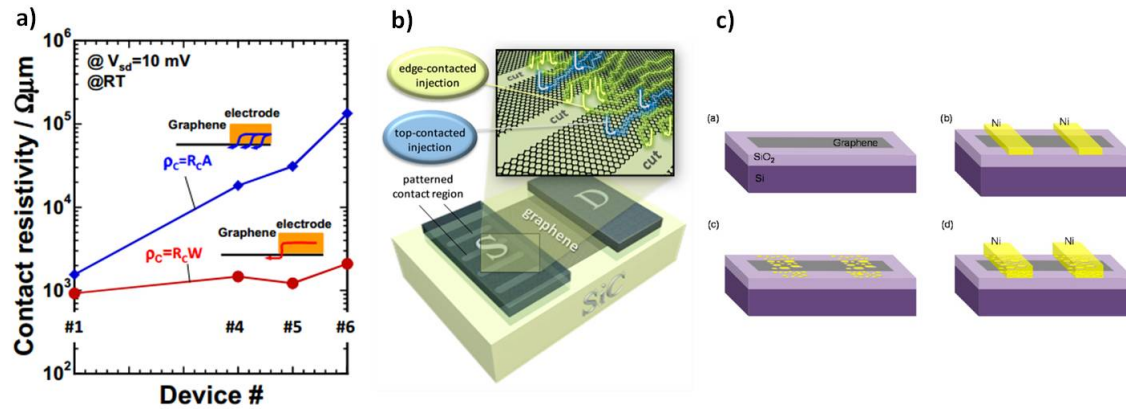


FIGURE 4.67 – a) Dépendance de la résistance de contact avec la largeur du canal [132]. b) Le « patterning » du graphène sous le contact par lithographie e-beam et gravure plasma [126] et c) le processus de gravure assistée par catalyseur métallique pour augmenter la surface de contact métal/graphène au niveau des bords [188]

Métal	Epaisseur (nm)	Type de dépôt	Valeur R_c	Référence
X/Au (X=Ti, Ni, Pt, Cu, Pd)	10/50		41000 $\Omega\mu\text{m}^2$	[92]
X/Au (X=Ti, Ag, Co, Cr, Fe, Ni, Pd)	100/10	Evap EBE	500-5000 $\Omega\mu\text{m}$	[190]
Pd/Au	30/50	Evap EBE	p :264 n :665 $\Omega\mu\text{m}$	[123]
Pd/Au	25/25		185 $\Omega\mu\text{m}$	[191]
Pd/Au	20/80		0.5-5 k $\Omega\mu\text{m}$	[185]
Pd/Au	30/50	Evap EBE	104 $\Omega\mu\text{m}$	[192]
Pd/Au	15/50	Evap EBE	3 10^{-6} Ωcm^2	[193]
Pd	50	Evap	457 $\Omega\mu\text{m}$	[126]
Ti/Pd	0.5/30		260 $\Omega\mu\text{m}$	[194]
Ti/Pd/Au	0.5/20/30	Evap EBE	1.65 k $\Omega\mu\text{m}$	[161]
Ti/Pd/Au	1.5/45/15	Evap EBE	2000-2500 Ωmm	[195]
Ti/Pd/Au	0.5/20/40	Evap EBE	1500 $\Omega\mu\text{m}$	[196]
Ti/Au	10/25	Evap EBE	800 Ωmm	[197]
Ti/Au	10/20	Evap thermique	10^3 - 10^6 $\Omega\mu\text{m}$	[127]
Ti/Au	5/150	Evap EBE	0.06 $\Omega\mu\text{m}^2$	[198]
Ti/Au	5/50	Evap EBE	7500 $\Omega\mu\text{m}$	[196]

Métal	Epaisseur (nm)	Type de dépôt	Valeur R_c	Référence
Ti/Au	20/80	Evap EBE	184 $\Omega\mu\text{m}$	[199]
Ti/Au	70/50-70		30 k $\Omega\mu\text{m}^2$	[87]
Ti/Au/Ti	5/50/5	Evap EBE	n : 306 p : 153 $\Omega\mu\text{m}$	[200]
Ti/Pt/Au		Evap EBE	20 $\Omega\mu\text{m}$	[201]
Au	100		7.5-15 k $\Omega\mu\text{m}$	[185]
Au	100	Evap EBE	240 Ω	[93]
Ni/Au	30/20	Evap EBE	2100 $\Omega\mu\text{m}$	[196]
Ni/Au	20/40	Evap EBE	520 Ω	[170]
Ni/Au	70/50-70		7 k $\Omega\mu\text{m}^2$	[87]
Ni	100	Evap thermique	100 $\Omega\mu\text{m}$	[188]
Ni	60	Evap EBE	800–2000 $\Omega\mu\text{m}^2$	[116]
Ni	25	Evap thermique	10 ³ –10 ⁶ $\Omega\mu\text{m}$	[127]
Ni	50		7.5-15 k $\Omega\mu\text{m}$	[185]
Ni	50	Evap EBE	0.5-1.5 k Ω	[71]
Cr/Au	10/20	Evap thermique	10 ³ –10 ⁶ $\Omega\mu\text{m}$	[127]
Cr/Au	5/150	Evap EBE	0.005 $\Omega\mu\text{m}^2$	[198]
Cr/Au	5/100		60-110 k $\Omega\mu\text{m}$	[185]
Cr/Au	1/90		950 $\Omega\mu\text{m}$	[202]
Cr/Pd	0.5/40	Evap EBE	350–750 $\Omega\mu\text{m}$	[203]
Cr/Pd/Au	1/15/60	Evap EBE	140 $\Omega\mu\text{m}$	[204]
Cu	50	Evap	125 $\Omega\mu\text{m}$	[126]

TABLE 4.8 – Etat de l’art de la résistance de contact des dispositifs à base de graphène

4.2.5.2 Résultats expérimentaux

L’étude qui a été établie au cours de cette thèse sur la résistance de contact visait non seulement à réduire les valeurs expérimentales obtenues mais aussi à comprendre les différents facteurs qui la régissent et notamment : le type de métal utilisé, la nature du dopage induit par ce dernier et la méthode de dépôt.

Plusieurs méthodes ont été utilisées au cours de ces travaux afin d’évaluer la résistance de contact et notamment : la méthode TLM, la méthode 4-pointes et celle de la mobilité constante. A noter que les résultats présentés ci-dessous concernent une métallisation avec du nickel déposé par pulvérisation.

Les caractéristiques électriques d’un dispositif type TLM sont présentées dans la Figure 4.68 avec tout d’abord les courbes de transfert correspondant à chaque longueur de canal et également la caractéristique TLM pour différentes tensions de grille arrière. On note que les valeurs extraites de résistance de contact sont assez faibles de l’ordre de 50 Ω ($W = 5\mu\text{m}$) pour les deux contacts (en nickel déposé par pulvérisation cathodique).

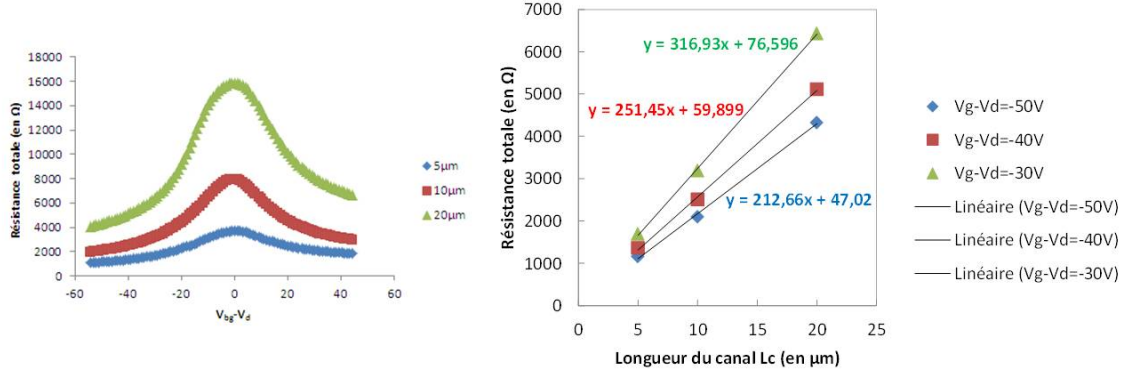


FIGURE 4.68 – Variation de la résistance totale en fonction de la longueur du canal et de la tension de grille d'un dispositif TLM métallisé avec du nickel déposé par pulvérisation cathodique

Variation de la résistance de contact en fonction de la tension de grille

Etant donné que les méthodes d'évaluation de la résistance de contact s'appuient sur la caractérisation de transfert électrique du courant source-drain I_{ds} en fonction de la tension de grille arrière V_{BG} , on peut donc évaluer la dépendance de la résistance de contact par rapport à la tension appliquée à la grille arrière.

En mesurant le même échantillon à plusieurs tensions source-drain (Figure 4.69), respectivement à 200 et 500 mV dans l'exemple ci-dessous, on trouve les mêmes valeurs de R_c ($2 R_c \sim 1000 \Omega$) au niveau du point de Dirac. Néanmoins, les valeurs de R_c diffèrent lorsqu'on modifie la polarisation de la grille. Pour ce même dispositif, on retrouve des valeurs assez faibles loin du point de Dirac aux alentours 0-10 Ω pour $2R_c$ pour $W = 5 \mu m$, ce qui correspond donc à 0-25 $\Omega \mu m$. Plusieurs études ont déjà publié ce résultat de dépendance entre la résistance de contact et la tension de grille avec un maximum pour des tensions basses et un minimum pour les tensions élevées [127] [197] [87]. D'ailleurs, certaines études communiquent uniquement la valeur de la résistance de contact loin du point de Dirac, ce qui participe à la disparité des performances du graphène dans la littérature, la résistance de contact ayant un impact fort sur les valeurs de mobilité comme on vient de le voir dans le paragraphe précédent.

Par la suite, nous avons également effectué les mêmes mesures sous atmosphère de flux continu d'azote afin de stabiliser les propriétés du graphène (Annexe F). On retrouve à peu près les mêmes résultats (Figure 4.70) avec par exemple ici la même valeur pour $2R_c$ à 45 Ω à des tensions source drain V_{ds} de 20 mV, 200 mV et 1 V pour une même tension de grille. Ceci correspond à une résistance de contact de 112,5 $\Omega \mu m$.

4.2 Etude du procédé de fabrication

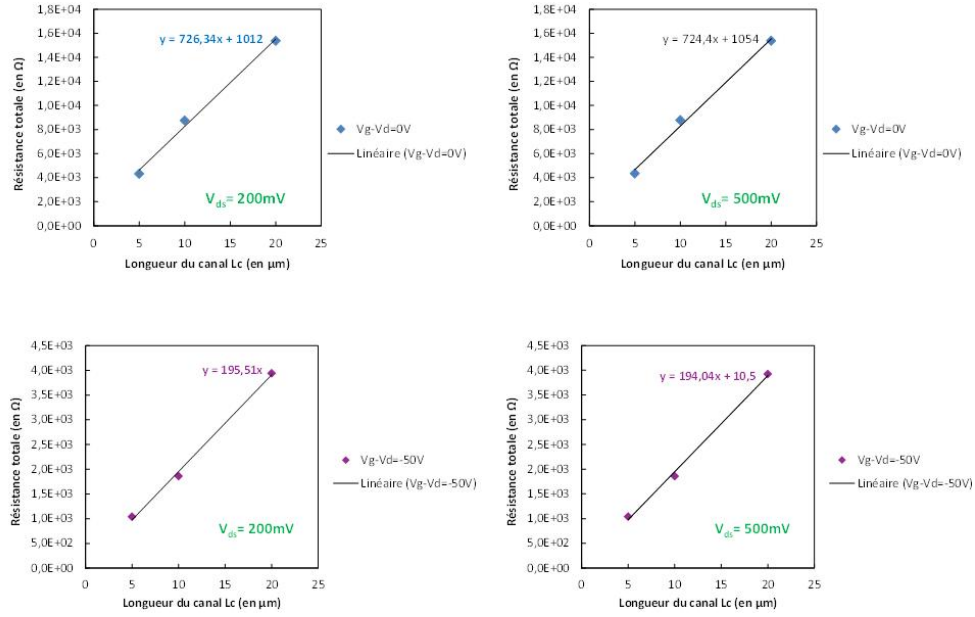


FIGURE 4.69 – La résistance totale en fonction de la longueur du canal d’un TLM pour différentes tensions de grille et de drain (métallisation Ni par pulvérisation cathodique)

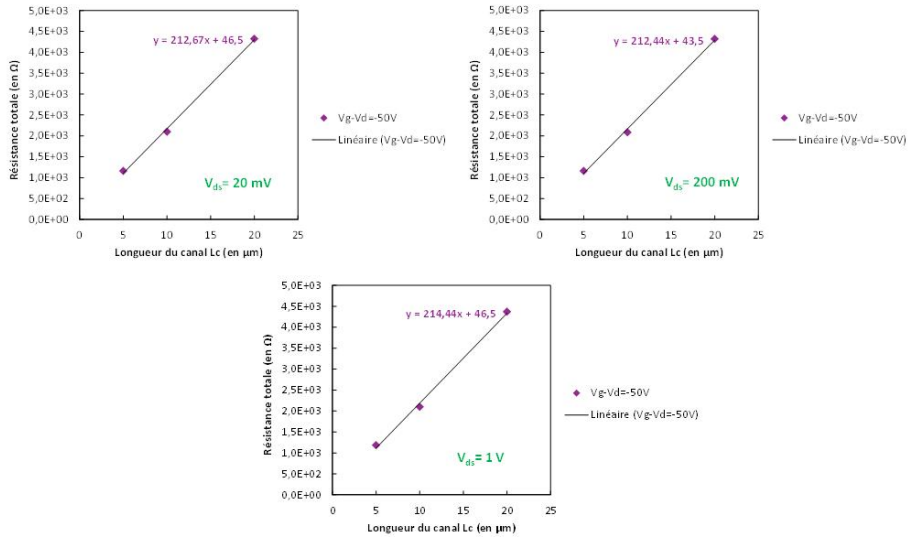


FIGURE 4.70 – La résistance totale en fonction de la longueur du canal du même TLM sous flux d’azote pour différentes tensions de drain : 20 mV, 200mV et 1V et à la même tension de grille arrière

Méthode 4-pointes appliquée aux dispositifs TLM

Nous avons évalué la méthodologie de mesures type 4-pointes (cf paragraphe 3.3.2.3) sur ce même dispositif TLM. On peut donc mesurer deux dispositifs différents avec la méthode 4-pointes pour le même TLM (Figure 4.71). Les courbes sont bruitées pour une tension source-drain V_{ds} en dessous de 100-200 mV. A partir de 0.2 V et jusqu’à 2V, la résistance de contact est proche de 75 Ω pour de forts dopages électrostatiques avec deux extremums autour du point

de Dirac ($V_d = 39$ V).

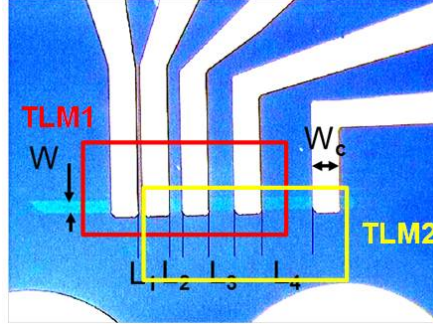


FIGURE 4.71 – Schéma représentant les deux mesures type 4-pointes possibles sur nos dispositifs TLM

Nous avons utilisé les 4 contacts des deux zones TLM1 (Figure 4.72) et TLM2 (Figure 4.74).

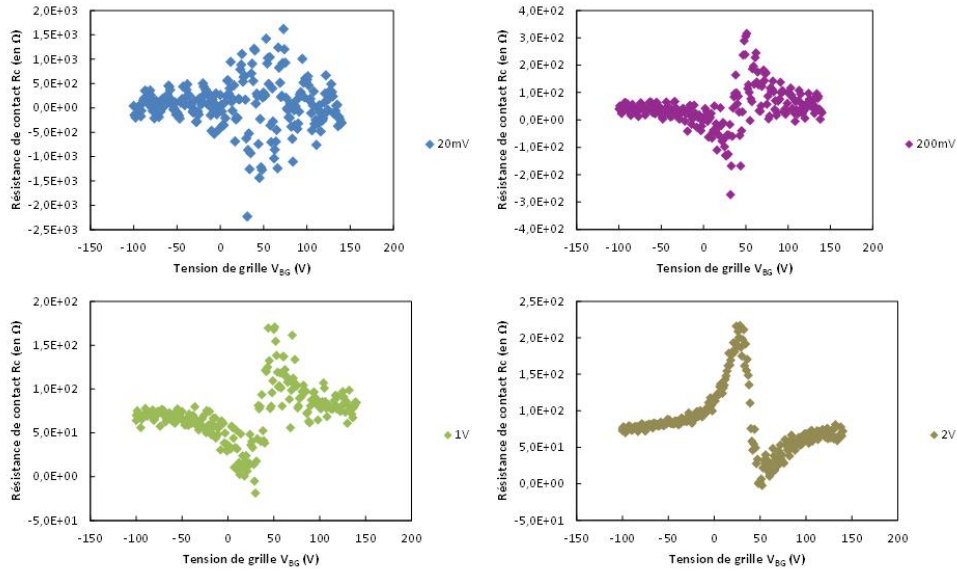


FIGURE 4.72 – Evolution de la résistance de contact en fonction de la tension de grille arrière pour différentes tensions de drain (20 mV, 200 mV, 1V et 2V) pour le TLM1

Comme expliqué par P. Blake *et al.* [205], cette géométrie d'évolution (Figure 4.72) est due au dopage du graphène par les électrodes internes (utilisés pour la mesure de tension). Ce qui donne, lors des mesures 4-pointes, que le minimum de conductance est différent entre le canal total LW (mesure de R_{totale}) et le canal lW (mesure de R_{canal}) (voir schéma en haut à droite de la Figure 4.73) [206]. Ainsi, lorsqu'on extrait ensuite la résistance de contact à partir de la formule ci-dessous, on obtient différentes formes d'évolution de la résistance de contact en fonction de la tension de grille selon la position du point de Dirac (Figure 4.73) :

$$R_c = 1/2(R_{tot} - R_{can} \frac{L}{l}) \quad (4.16)$$

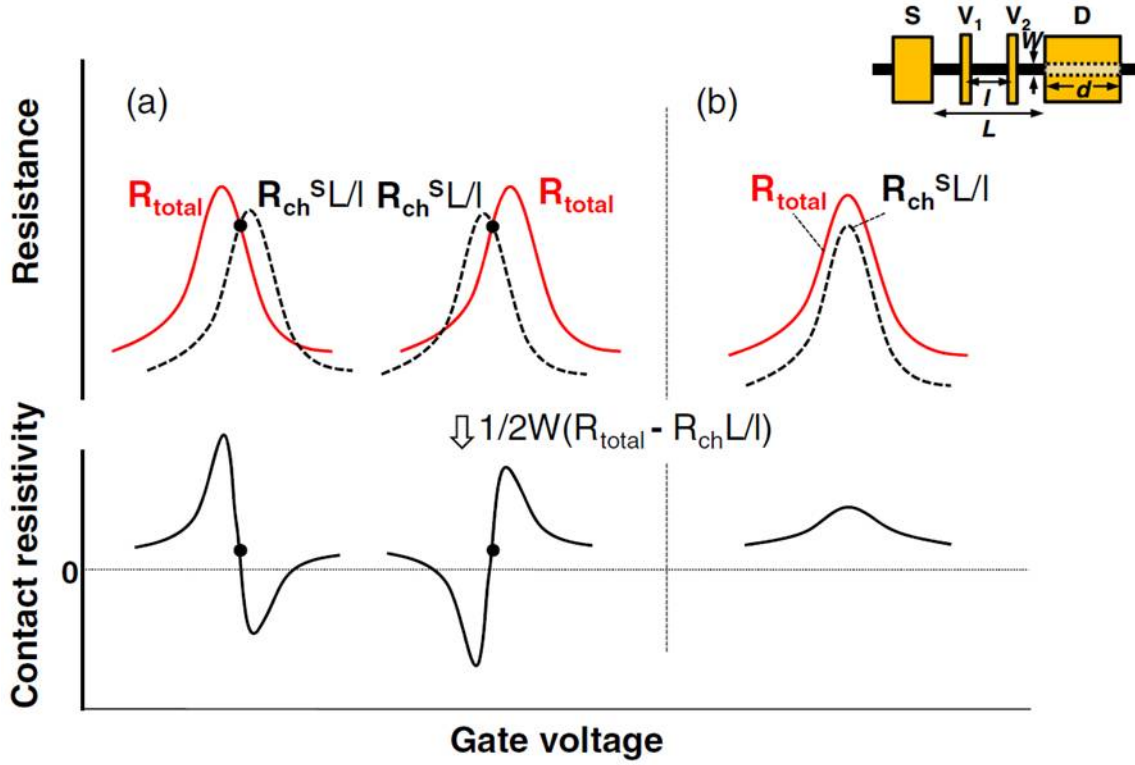


FIGURE 4.73 – Evolution de la résistance totale et de la résistance de canal en fonction de la tension de grille avec deux positions différentes du point de Dirac (a) et pour une même position (b), Source : [206].

La résistance de contact dépend donc bien de la tension de grille avec un maximum aux alentours du point de Dirac [191] et diminue ensuite au fur et à mesure que le canal de graphène est dopé. On note que la première valeur pour TLM1 (Figure 4.72) tend vers $70 \, \Omega$ loin du point de Dirac, ce qui correspond à $350 \, \Omega\mu\text{m}$. On représente ci-dessous les courbes pour le TLM2 du même dispositif (Figure 4.74). On retrouve la même allure. La courbe tend vers $30 \, \Omega$ loin du point de Dirac, ce qui correspond à $150 \, \Omega\mu\text{m}$. On retrouve donc le même ordre de grandeur avec la méthode 4-points qu'avec la méthode TLM ($112 \, \Omega\mu\text{m}$). On notera que la résistance de contact varie d'un facteur 2 lorsque l'on compare les valeurs pour les dispositifs TLM1 et TLM2. Ce résultat confirme la forte dispersion des valeurs de résistance de contact.

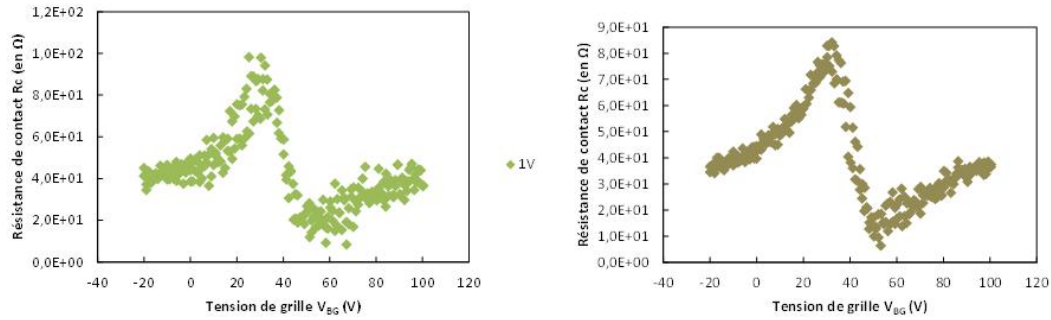


FIGURE 4.74 – Evolution de la résistance de contact en fonction de la tension de grille arrière pour deux tensions de drain (1 V et 2 V) pour le TLM2

Méthode de la mobilité constante

Nous avons également déterminé la résistance de contact de ce dispositif avec la méthode de la mobilité constante (voir paragraphe 3.3.2.3). On a extrait une valeur de R_c égale à 105Ω . S'inspirant de la méthode de comparaison des mobilités, on a tracé sur le même graphe 3 courbes (Figure 4.75) :

- La résistance totale mesurée (courbe en bleu)
- La résistance totale modélisée en fit avec la méthode de la mobilité constante
- La résistance totale en fit avec la méthode de la mobilité constante en introduisant les valeurs de la résistance de contact en fonction de la tension de grille extraites de la méthode 4-pointes.

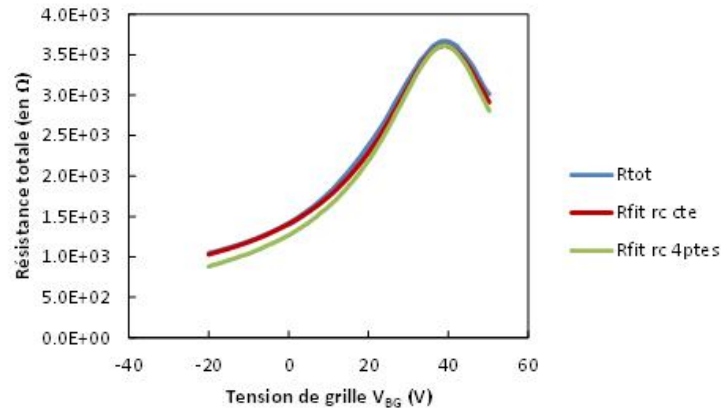


FIGURE 4.75 – Evolution de la résistance totale en fonction de la tension de grille arrière avec différentes méthodes d'extraction.

On retrouve que les 3 courbes se superposent bien, ce qui confirme la concordance des valeurs de la résistance de contact extraites de la méthode de "Kim" [71] avec les valeurs expérimentales de la méthode 4-pointes.

Résultats selon le type de dépôt

Ce qui nous a amené à se focaliser sur cet aspect de la méthode est la différence de valeurs expérimentales de résistance de contact observées entre la méthode de dépôt par évaporation

(cf paragraphe 3.1.3.1) et celles en par pulvérisation (cf paragraphe 3.1.3.2) pour un même métal de même épaisseur. En effet, cette dernière méthode de dépôt engendrait des valeurs de résistance de contact bien moins élevées qu'avec la technique d'évaporation, allant même jusqu'à un facteur 10 de différence. Afin de mettre en exergue l'effet du type de dépôt, nous avons opté pour une comparaison directe des performances de dispositifs fabriqués dans les mêmes conditions expérimentales. On procède donc à la fabrication de l'échantillon dans les conditions normales et à la dernière étape de dépôt des contacts, on dépose après lithographie successivement deux métaux : l'un par évaporation et l'autre par pulvérisation. Chaque dépôt est effectué sur une moitié de l'échantillon en veillant à chaque fois à protéger l'autre moitié lors du dépôt. On utilise pour ce type d'essais des masques « dédoublés », c'est-à-dire, ayant le même design de dispositifs sur les deux moitiés. Finalement, le lift-off de l'échantillon révèle des dispositifs avec deux métallisations différentes. On peut ainsi procéder à des comparaisons directes de dispositifs ayant le même design, les mêmes dimensions et fabriqués en même temps mais qui sont métallisés différemment. Le schéma des différentes étapes de cette technique est présentée dans la Figure 4.76.

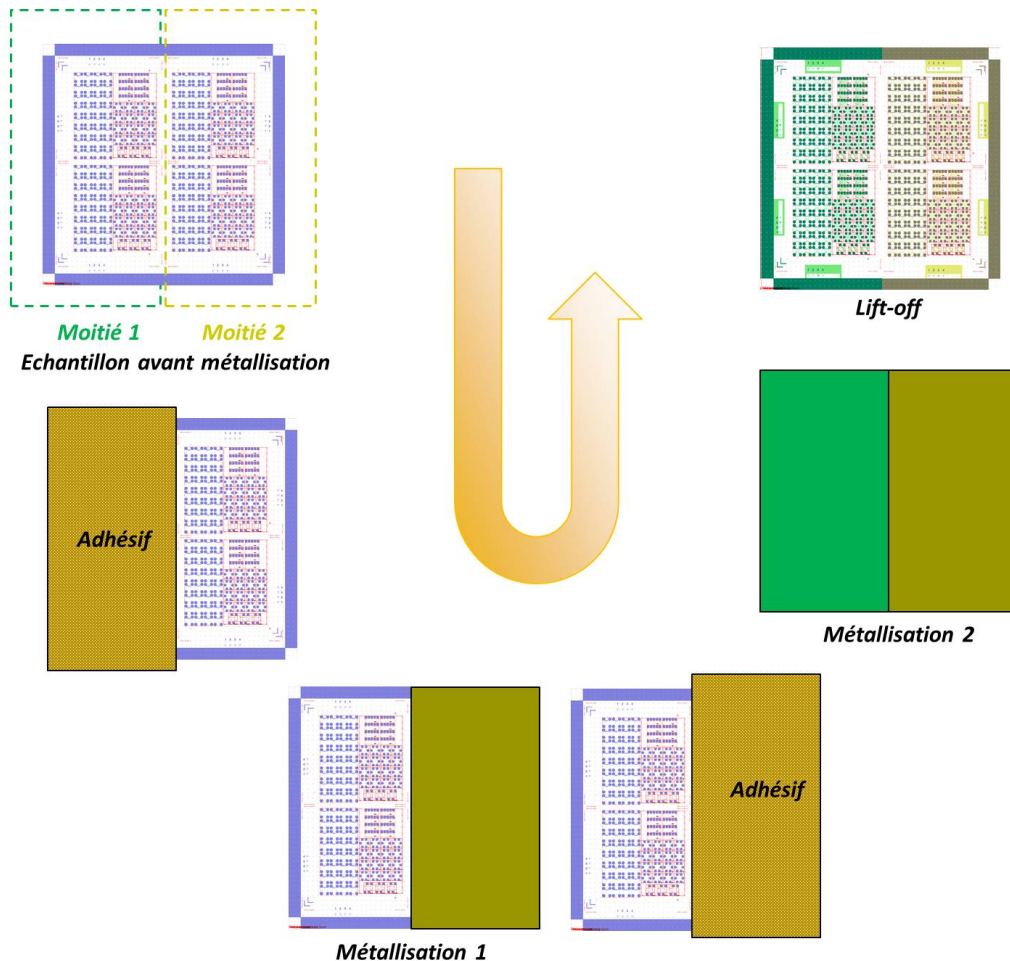


FIGURE 4.76 – Schéma représentatif de la technique de double métallisation de nos dispositifs

Nous avons donc développé cette technique de fabrication pour plusieurs échantillons afin d'étudier l'impact du paramètre de la technique de dépôt et ce suivant différentes configurations (Figure 4.77) :

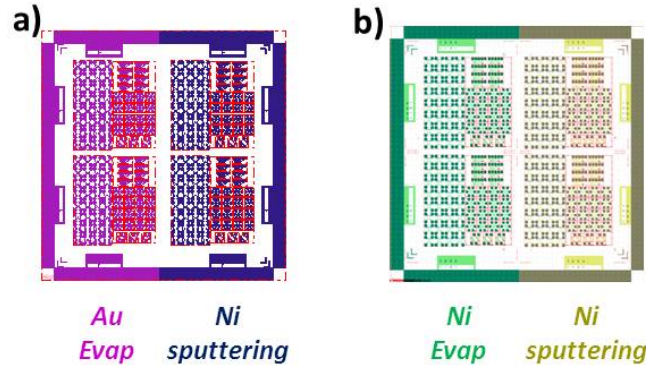


FIGURE 4.77 – Exemples d'échantillons fabriqués avec la technique de double métallisation

Ni par évaporation Vs Ni par pulvérisation

On représente ci-dessous quelques résultats obtenus pour un échantillon métallisé en nickel avec la moitié en évaporation et l'autre moitié en pulvérisation. La Figure 4.78 illustre la résistance totale mesurée en fonction de la longueur du canal pour un dispositif type TLM métallisé en nickel par pulvérisation pour différentes tensions de grille arrière (V_g de -20 à 100 V).

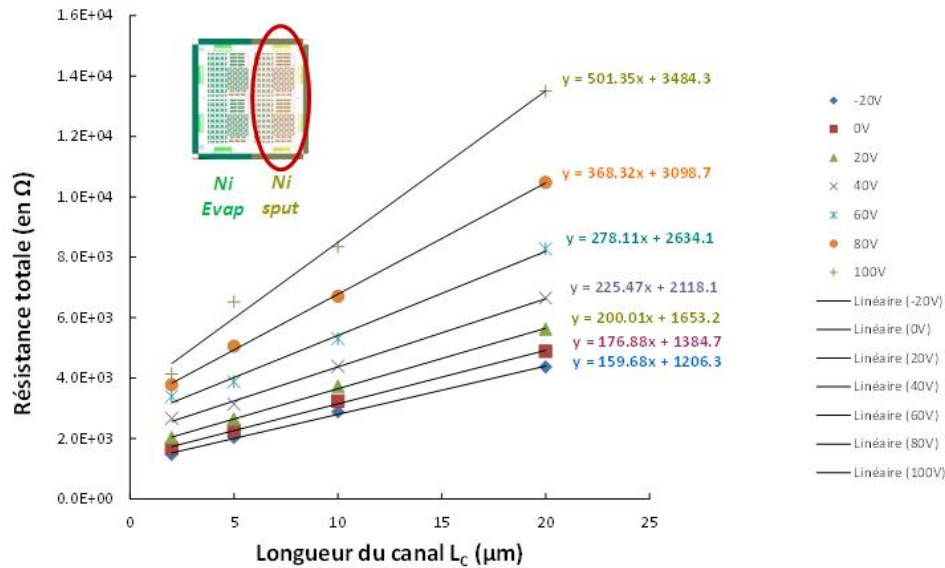


FIGURE 4.78 – La résistance totale en fonction de la longueur du canal pour un TLM métallisé en nickel par pulvérisation à différentes tensions de grille arrière (V_g de -20 à 100 V).

On en déduit donc une valeur à l'ordonnée à l'origine $2R_c \sim 1300 \, \Omega$ pour une tension de grille nulle ($V_{bg} = 0 \, V$) et donc une résistance par contact égale à peu près à $600 \, \Omega$, ce qui

correspond pour ce dispositif à $3000 \Omega\mu\text{m}$.

On a également représenté ci-dessous (Figure 4.79) les différentes droites relatives à d'autres TLM métallisés avec du nickel par pulvérisation et ce à la même tension de grille arrière. On retrouve également les mêmes valeurs avec une résistance de contact variant entre 2500 et $3700 \Omega\mu\text{m}$.

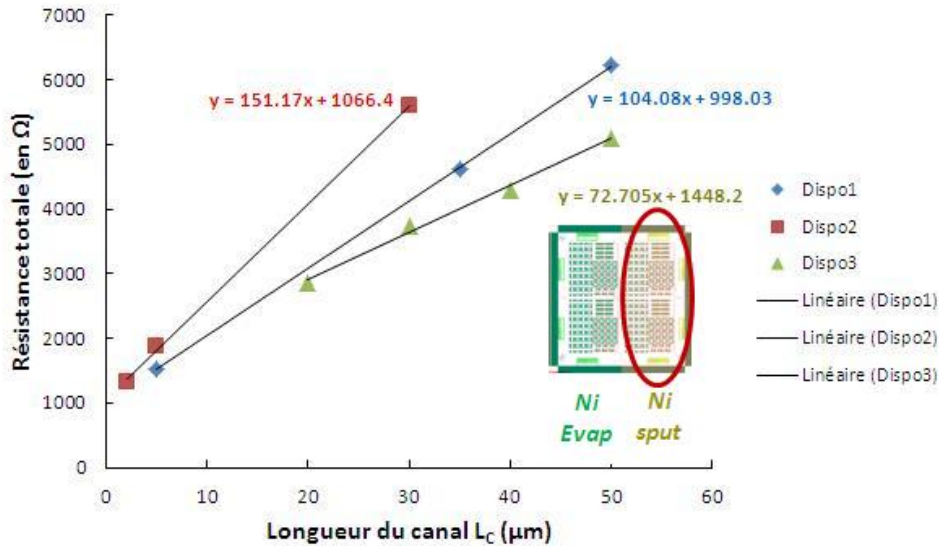


FIGURE 4.79 – La résistance totale en fonction de la longueur du canal de plusieurs dispositifs TLM métallisés avec du nickel par pulvérisation à différentes à la même tension de grille arrière

Nous avons également mesuré l'autre moitié de l'échantillon avec des dispositifs TLM métallisés avec du nickel déposé par évaporation (Figure 4.80).

On récupère donc une valeur de $2R_c$ de $8.000 - 13000 \Omega$, ce qui correspond à $20000 - 32000 \Omega\mu\text{m}$. Une métallisation par pulvérisation donne donc des valeurs plus faibles de résistance de contact.

Ces résultats peuvent s'expliquer par une distinction majeure qui est l'énergie des atomes de nickel lors du dépôt. L'énergie des atomes déposés par pulvérisation cathodique est en moyenne de $2-7 \text{ eV}$ contre environ $0.1-0.2 \text{ eV}$ par évaporation. La pulvérisation cathodique introduit des défauts dans le graphène sous le contact ; ce qui améliore l'injection des charges et donc réduit la résistance de contact métal/graphène. Par ailleurs, on remarque une forte augmentation des valeurs de la résistance de contact pour les dispositifs avec du nickel déposé par pulvérisation par rapport aux premiers TLM présentés au début de cette partie. Ceci met en évidence l'impact majeur du procédé technologique de fabrication sur les valeurs de résistance de contact.

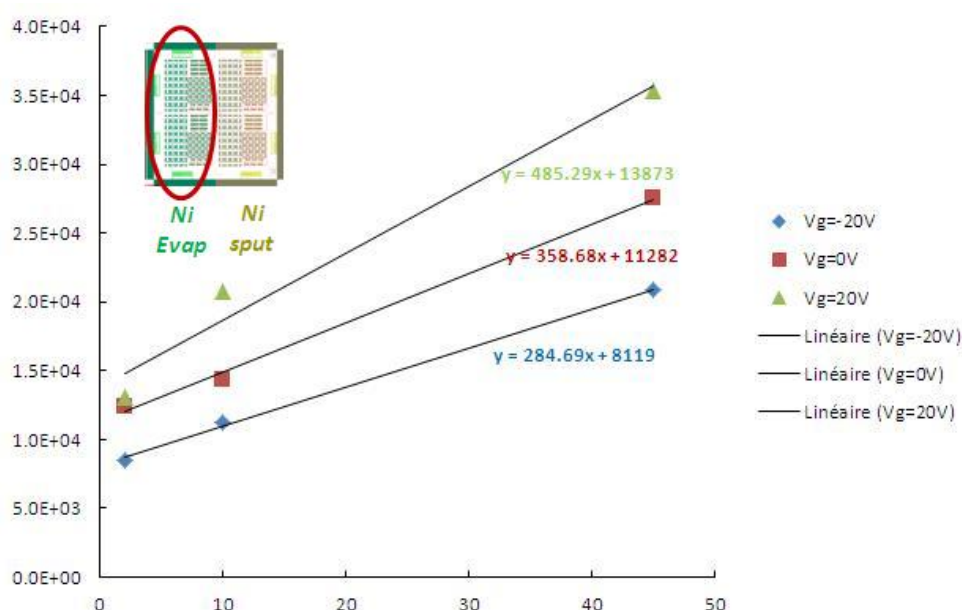


FIGURE 4.80 – La résistance totale en fonction de la longueur du canal pour le même TLM métallisé en nickel par évaporation à différentes tensions de grille arrière (V_g de -20 à 40V).

Résultats selon le type de métal

Afin d'étudier le rôle de la nature du métal sur les valeurs de la résistance de contact, nous nous sommes intéressés à comparer le nickel avec l'or. Le choix de l'or sans couche d'accroche comme le titane s'est faite suite à l'obtention de certains partenaires de THALES dans le projet européen Flagship de bonnes valeurs de résistances de contact avec ce type de métallisation.

Avec notre procédé technologique, voici les résultats obtenus pour le dispositif (a) de la Figure 4.77 (Tableau 4.9).

Type de métal	Type de dépôt	Méthode d'extraction	Résistance de contact (en $\Omega\mu\text{m}$)
Nickel	Pulvérisation	4-pointes	200
Or	Evaporation	4-pointes	2400

TABLE 4.9 – Comparaison des valeurs de résistance contact selon le type de métal

Les valeurs de résistance de contact des dispositifs avec de l'or sont donc plus élevées avec au minimum un ordre de grandeur de plus que pour le nickel.

Résultats selon la passivation

On a constaté que la résistance de contact augmentait sur les dispositifs passivés. On a comparé les valeurs de résistance de contact extraites par la méthode de la mobilité constante pour quelques dispositifs à base de graphène. On relève donc tous les couples avant/après passivation. Voici (Figure 4.81) les résultats retenus représentés en échelle logarithmique :

On note l'augmentation de la résistance de contact pour la plupart des dispositifs testés avant et après passivation. Ceci peut s'expliquer par la réduction du dopage du graphène à

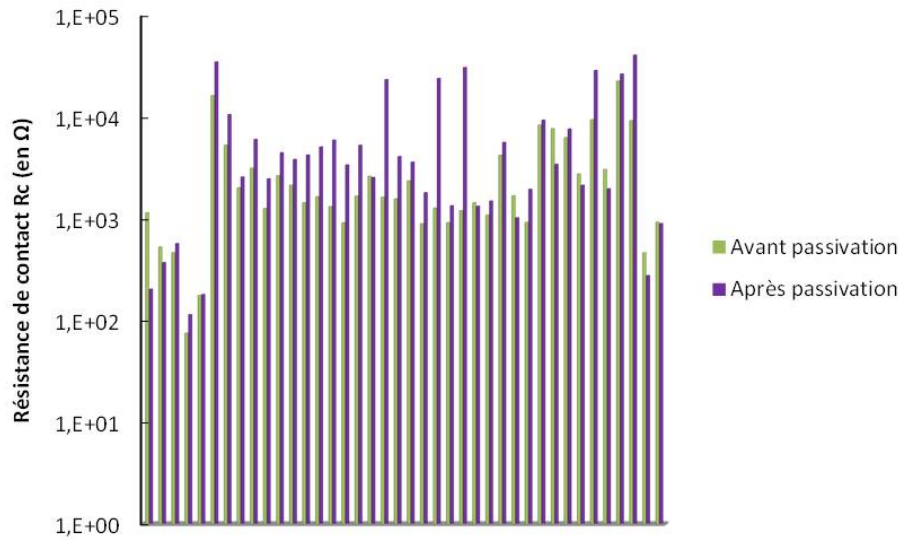


FIGURE 4.81 – Représentation des résistances de contact des dispositifs avant/après passivation (échelle logarithmique)

proximité des contacts.

4.2.5.3 Comparaison et conclusions

On résume dans le Tableau 4.10 les différentes méthodes pour l'extraction de la résistance de contact.

Méthode d'extraction	TLM	Constante	4-pointes
Niveau de complexité de la fabrication des dispositifs	Elevé	Faible	Faible
Niveau de complexité de la méthode d'extraction	Faible	Elevé	Faible
Niveau de précision pour la résistance de contact	Elevé	Sur-estimation	Elevé (loin de V_d)

TABLE 4.10 – Comparaison des méthodes d'extraction de la résistance de contact

Il s'est finalement avéré que l'impact majeur de la résistance de contact proviendrait en grande partie de la méthode de dépôt et du procédé technologique. Par ailleurs, la résistance de contact est indépendante de l'environnement (azote ou air) et de la tension source-drain V_{ds} . Concernant la méthode d'extraction, les mesures type 4-pointes donnent une bonne estimation des valeurs de résistance de contact même si on a vu que des artefacts de mesure impactaient ce type de mesures. De même, il est difficile d'obtenir le même niveau de dopage au niveau de tous les canaux des transistors d'un même dispositif TLM, ce qui peut également fausser les mesures. Le plus prudent reste donc de vérifier à chaque mesure que la position du point de Dirac ne change pas.

4.2.6 Stabilité dans le temps

4.2.6.1 Intérêt

Il s'avère primordial pour nos applications en optoélectronique de fabriquer des dispositifs dont les propriétés électriques soient stables dans le temps. En effet, des performances à la fois stables et reproductibles sont essentielles afin que le graphène puisse répondre aux exigences et contraintes industrielles. Pour ce faire, nous avons décidé de nous intéresser à l'effet des différentes couches de passivation sur la stabilité du niveau de dopage du graphène.

4.2.6.2 Résultats avec la couche de protection

On a d'abord étudié la stabilité électrique des échantillons passivés avec seulement la couche de protection. Les mesures électriques $I(V)$ ont été effectuées avec la station sous pointe à température ambiante à trois moments différents :

- Après fabrication de l'échantillon (en sortie de salle blanche)
- Après recuit sous azote
- 1 jour après le recuit

Les caractéristiques de transfert obtenues lors de ces mesures sont représentées à la Figure 4.82. Tout d'abord, on observe un point de Dirac vers 75 V (courbe noire) sur l'échantillon sans aucun traitement préalable sur l'échantillon mise à part le dépôt de la couche de protection avant la fabrication de l'échantillon. Par la suite, on note un déplacement ou « shift » du point de Dirac vers les valeurs négatives de tension de grille suite au recuit sous azote. On passe d'une tension de grille vers 75 V pour un dispositif non recuit à 35 V (courbe verte) pour le même dispositif après recuit.

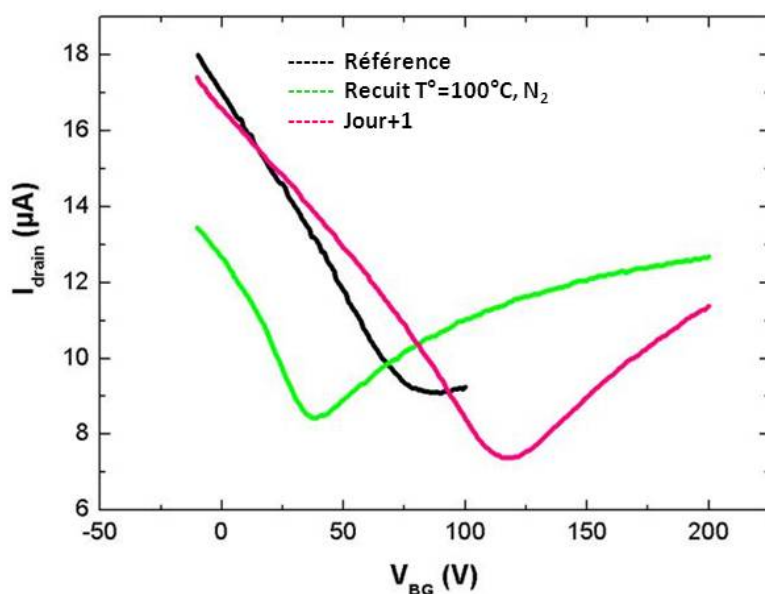


FIGURE 4.82 – Courbe de transfert $I(V)$ d'un transistor graphène à différents moments : après fabrication, après un recuit et 24 heures après le recuit

L'échantillon a été ensuite stocké à l'air libre et remesuré le lendemain pour évaluer l'effet du recuit sur la stabilité de l'échantillon. Cependant, on remarque que la mesure n'était pas reproductible dans le temps et que l'échantillon est à nouveau fortement dopé-p avec un point de Dirac situé à une tension supérieure à 100 V (courbe rose).

4.2.6.3 Résultats avec les couches de protection et passivation

Nous avons également entrepris d'évaluer la stabilité dans le temps des dispositifs passivés avec les deux couches de protection et passivation afin d'étudier l'intérêt de cette deuxième couche déposée en post-processus de fabrication. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons passivés avec trois différentes couches de passivation : Al_2O_3 ALD, Al_2O_3 IAD et HfO_2 ALD et répétées à trois moments différents :

- Après passivation
- 1 mois après la passivation
- Après un recuit sous azote 1 mois après.

Les différentes mesures sont illustrées dans la figure 4.83. On note, tout d'abord, que le dispositif passivé avec de l'alumine déposée par IAD présente une assez bonne stabilité dans le temps. Néanmoins, on observe, comme avec la couche de protection, que le recuit a tout de même eu un effet sur le niveau de dopage avec un déplacement de la tension de grille au point de Dirac de quelques volts. Par ailleurs, on note une dégradation significative du niveau de courant 1 mois après et également un impact assez conséquent du recuit sur le courant après passivation.

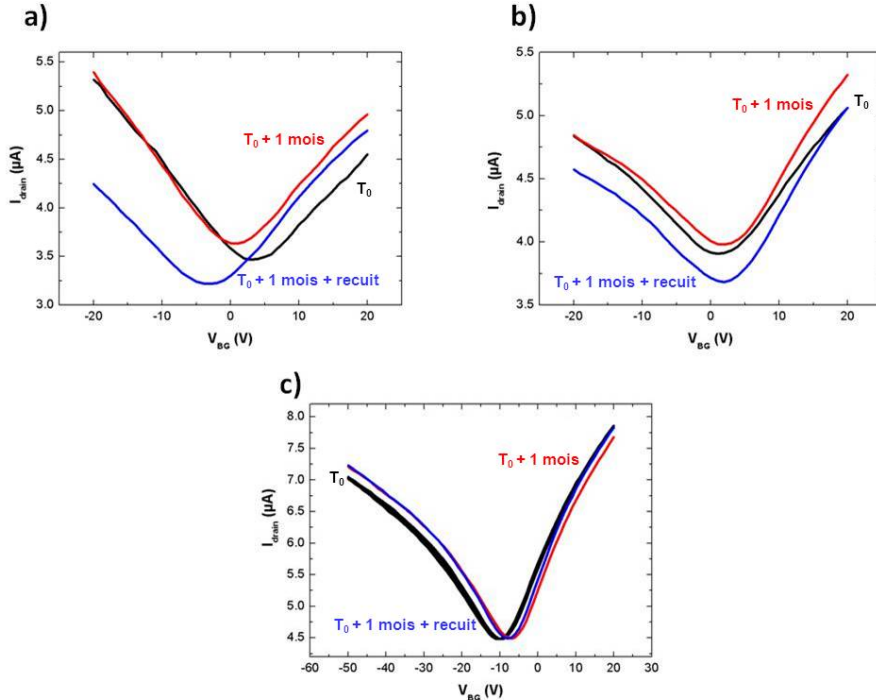


FIGURE 4.83 – Courbes de transfert $I(V)$ de transistors graphène passivés avec de l' Al_2O_3 par IAD a), avec de l' Al_2O_3 par ALD b) et avec du HfO_2 par ALD c) à différents moments : après passivation, après 1 mois et après un recuit 1 mois après

L'alumine déposée par ALD nous fournit une bien meilleure stabilité dans le temps que l'alumine IAD avec une tension de point de Dirac stable dans le temps. On note un très léger impact sur le courant 1 mois après. Le recuit demeure à également un léger impact sur le niveau de courant.

Enfin, l'oxyde d'hafnium semble donner les meilleurs résultats en terme de stabilité dans le temps avec une hystérèse quasi-nulle. On note également que ni le stockage à l'air libre ni le recuit n'a eu d'impact sur le niveau de courant.

La Figure 4.84 compare un dispositif non passivé avec un dispositif intégrant une couche de protection et passivation. Cette comparaison montre que le procédé mis au point durant cette thèse a permis de fabriquer des transistors intégrant du graphène faiblement dopé et dont les propriétés sont stables à long terme.

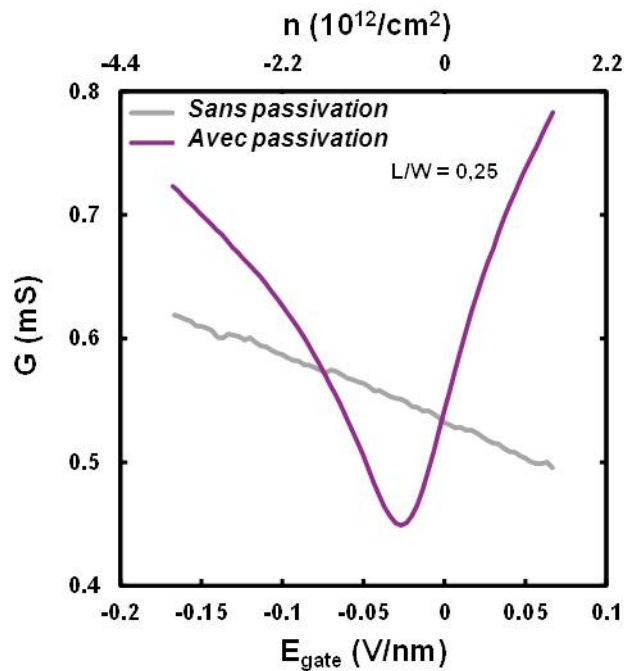


FIGURE 4.84 – Comparaison des caractéristiques $I(V)$ avant/après passivation

4.3 Conclusion du chapitre

Au cours de la thèse, différents dessins de dispositifs ont été testés et des procédés de fabrication adaptés au graphène ont été développés.

Tout d'abord, des transistors pochoir ont été fabriqués sans aucune étape lithographique en seulement 2 étapes à savoir : une métallisation à travers une grille pochoir et une gravure du graphène au laser. D'une part, cette étude nous a permis d'exclure le rôle de la lithographie (résine et produits associés) dans le fort dopage du graphène, ce qui semble confirmer en revanche celui des adsorbats lors de l'exposition à l'air des échantillons. D'autre part, elle a permis de mettre en évidence l'impact d'une couche de passivation déposée à la fin du procédé

de fabrication. On obtient un bon contrôle du niveau de Fermi sur ces dispositifs mais avec un graphène encore fortement dopé.

Nous avons mis en place dans un second temps un autre procédé de fabrication. C'est un procédé assez simple qui comprend une couche de protection dont le rôle est d'éviter tout contact entre le graphène et les produits utilisés en lithographie. Deux couches de protection ont été testées (nickel et aluminium oxydé). Des problèmes d'adhérence ont été constatés avec la couche de protection en nickel. Le second procédé qui comprend le dépôt d'une couche d'aluminium oxydé avant toute étape de fabrication des dispositifs a permis l'obtention de dispositifs avec un dopage relativement faible.

Au vu des résultats de ces deux études, un procédé de fabrication combinant l'intégration de ces deux couches a été retenu. Les études Raman ont montré que ce procédé a peu d'impact sur la qualité structurale du graphène. Une étude statistique a été menée sur les dispositifs fabriqués avec ce procédé.

Alors qu'aucun dispositif ne présente un minimum de conductance pour une tension de grille inférieure à 50 V, 58 % des dispositifs "protégés" et 75 % des dispositifs "protégés" et "passivés" sont fonctionnels. Cette étude statistique a également mis en avant l'intérêt de ces deux couches pour le dopage du graphène avec un maximum de distribution de la tension de grille au point de Dirac établi à 0-5 V et un pourcentage de 23 % de dispositifs avec un point de Dirac stable sans aucun comportement hystérétique.

L'étude statistique sur la mobilité nous a permis de mieux comprendre l'impact de la résistance de contact sur le calcul des valeurs de mobilité. La connaissance des résistances de contact est primordiale pour l'extraction de la mobilité des porteurs dans le graphène. A noter que la résistance de contact varie en fonction de la tension de grille arrière et que les valeurs présentent une forte dispersion d'un dispositif à l'autre. L'extraction de la valeur expérimentale de la résistance de contact ou bien l'utilisation d'une méthode 4-pointes (non invasives) sur croix de Hall afin d'éliminer l'effet de ce paramètre semblent constituer des méthodes efficaces. Il s'est avéré lors de notre étude sur les paramètres de résistance de contact que la méthode de dépôt et le procédé technologique sont les facteurs qui ont le plus d'impact sur les valeurs.

Ce long travail technologique a non seulement été un atout pour l'obtention de transistors fonctionnels à base de graphène mais a également été d'une grande utilité pour le développement des dispositifs hyperfréquence et notamment de nos photo-détecteurs. Nous allons donc présenter dans le chapitre suivant l'application visée par cette thèse : la photo-détection.

Chapitre 5

Application au modèle hyperfréquence : Photodétecteurs

5.1 Concept

Le phénomène de photodétection fait intervenir un mécanisme de création d'un signal électrique à partir de l'absorption de photons. Plusieurs mécanismes entrent en jeu au cours de ce procédé [207](Figure 5.1). On va aborder ci-dessous les deux mécanismes prédominants dans nos mesures.

Le courant de photodétection obtenu peut-être subdivisé en trois composantes principales :

- Le courant photovoltaïque qui se base sur la séparation des paires électrons/trous photogénérées.
- Le courant bolométrique dû à l'augmentation de température dans la région éclairée qui a une incidence sur la résistance du graphène.
- Le courant photo-thermoélectrique induit par un gradient de température dû au spot du laser combiné à une asymétrie de conductivité.

En fonction de la polarisation DC des dispositifs, on peut distinguer trois différentes configurations possibles du photo-courant généré (Figure 5.2) :

- Sans polarisation DC : l'absence de polarisation annule l'effet bolométrique. Les effets photovoltaïque et thermoélectrique sont donc les deux procédés qui contribuent à la génération du photo-courant. Etant donné qu'on polarise nos dispositifs, ce cas de figure n'est pas applicable à nos mesures.
- Avec polarisation DC et à faible dopage : dans cette configuration, il y a une prédominance de l'effet photovoltaïque.
- Avec polarisation DC et à fort dopage : dans ce cas, c'est l'effet bolométrique qui est déterminant.

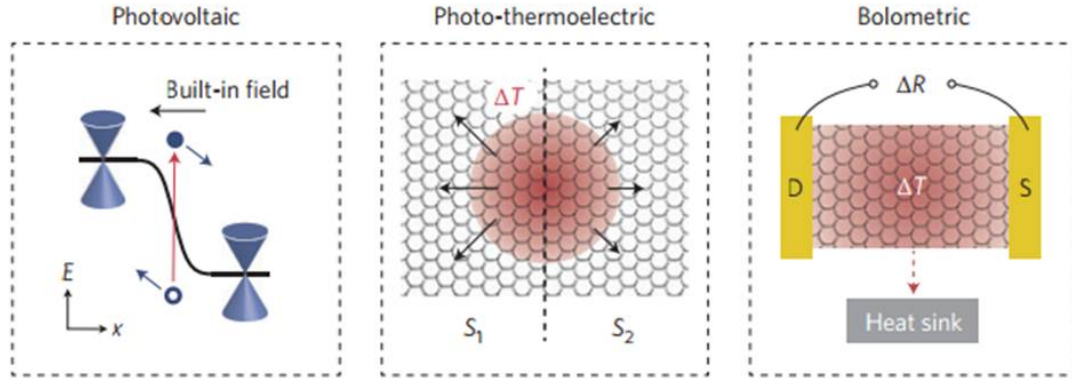


FIGURE 5.1 – Schéma représentatif des 3 mécanismes de génération de photo-courant dans le graphène (d'après [208])

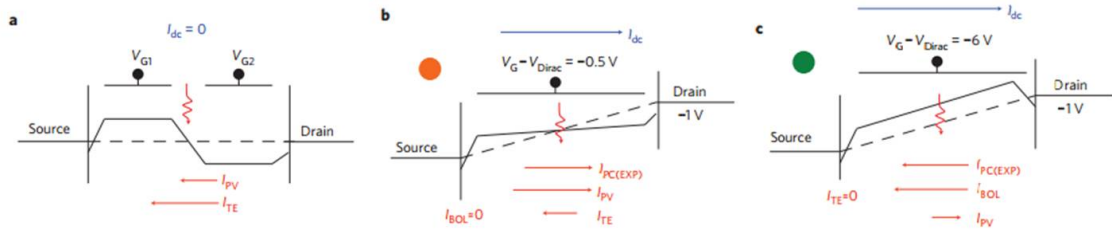


FIGURE 5.2 – Différents diagrammes de bande d'énergie du graphène selon la polarisation DC et le niveau de dopage (adapté de [207])

5.2 Design

Le design choisi consiste en une ligne coplanaire intégrant un film de graphène. Le schéma descriptif de ce dispositif est présenté dans la Figure 5.3. Il s'agit d'une forme classique de dispositif RF avec un alignement Masse-Signal-Masse. La ligne du signal est interrompue au milieu par une monocouche de graphène CVD. Le substrat choisi ici est du silicium hautement résistif (résistivité $> 5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$) oxydé thermiquement avec une épaisseur de silice d'environ $2 \mu\text{m}$.

Ce design a été établi suite à de nombreuses simulations effectuées au préalable avant le lancement de la fabrication des échantillons qu'on détaillera dans le paragraphe suivant.

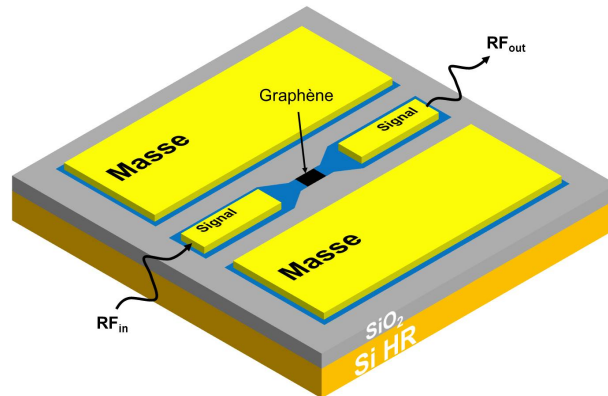


FIGURE 5.3 – Schéma représentatif d'une ligne coplanaire intégrant un film de graphène

5.3 Simulation

Les simulations ont été effectuées sur des lignes coplanaires sans graphène. On a d'abord simulé différentes géométries de designs possibles sous le logiciel Ansys Designer. Pour chaque géométrie, on relève les différents paramètres S extraits à des fréquences variant de 0 à 40 GHz et suivant l'espacement S entre les lignes coplanaires de 20 à 50 μm . Le choix du design final implique plusieurs conditions/critères qu'il doit remplir au niveau de la simulation et notamment :

- Une impédance de 50 ohms sur la ligne non interrompue par la couche de graphène.
- Une valeur du paramètre de réflexion S_{11} inférieure à -20 db pour toute la gamme de fréquences.

5.3.1 Choix de l'espacement

Un premier design tout simple sans aucune discontinuité a été choisi pour étudier l'influence de l'espacement entre les lignes Signal et Masse sur l'évolution des paramètres S (Figure 5.4 a)). L'objectif principal étant de minimiser au maximum le paramètre de réflexion S_{11} en faisant varier le paramètre S .

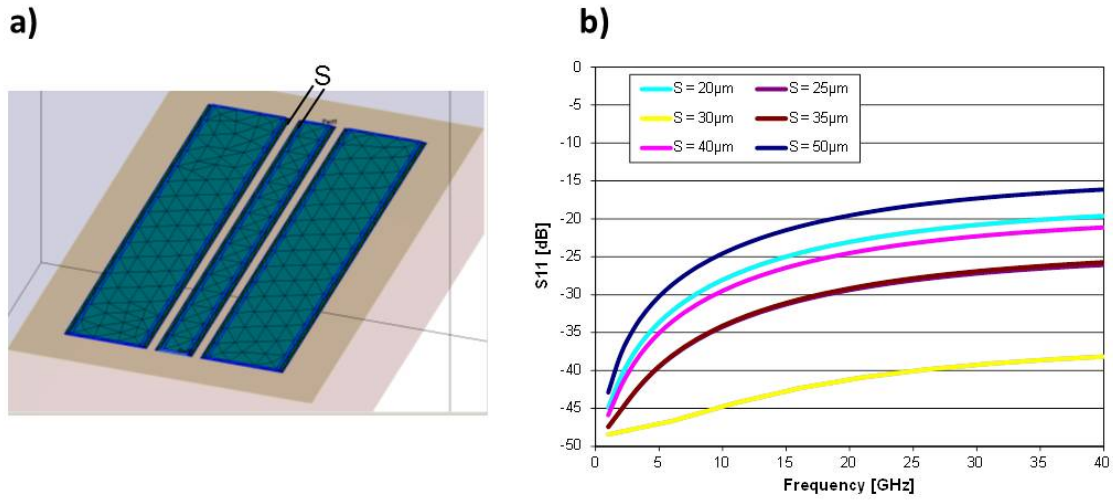


FIGURE 5.4 – a) Schéma du dispositif test simulé b) Evolution du paramètre S_{11} en fonction de la fréquence pour des paramètres espacement S de 20 à 50 μm (Ici largeur du canal W fixée à 85 μm)

On remarque que les valeurs du paramètre S comprises entre 20 et 40 μm permettent d'avoir une valeur de S_{11} faible et inférieure à -20 db pour toute la gamme de fréquence (Figure 5.4 b)). On a choisi de faire varier ce paramètre dans le masque désignant nos structures à base de graphène. On note par ailleurs que le paramètre S fixé à 30 μm (courbe en jaune) permet d'obtenir les meilleures valeurs en termes de facteur de réflexion S_{11} .

5.3.2 Choix du design

Le choix du design s'est fait progressivement en apportant à chaque fois une modification au centre de la ligne Signal sans discontinuités (précédemment présentée) et en mesurant les paramètres S correspondant à chaque fois (Figure 5.5). Ces changements sont cruciaux afin d'introduire progressivement la couche de graphène et d'obtenir le dispositif final. On a fixé l'espacement S à 30 μm . Concernant le design (b), L'épaisseur d'or est fixée à 50 nm au lieu de 2 μm . Pour le design (c), la largeur des 50 nm d'or est réduite au centre de la ligne.

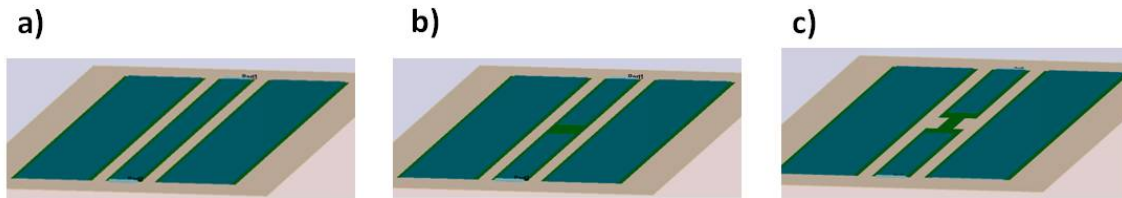


FIGURE 5.5 – a) Dispositif simulé sans discontinuités avec un espacement optimal fixé à 30 μm b) Dispositif simulé avec un espacement optimal fixé à 30 μm et une épaisseur de 50 nm d'or au lieu de 2 μm c) Dispositif simulé avec un espacement optimal fixé à 30 μm et une épaisseur de 50 nm d'or au lieu de 2 μm et une largeur plus réduite

On remarque que ces différentes modifications entraînent un changement dans le facteur S11. Néanmoins, ces différentes valeurs demeurent inférieures à -20 db, ce qui est un critère primordial pour le choix de notre design (Figure 5.6).

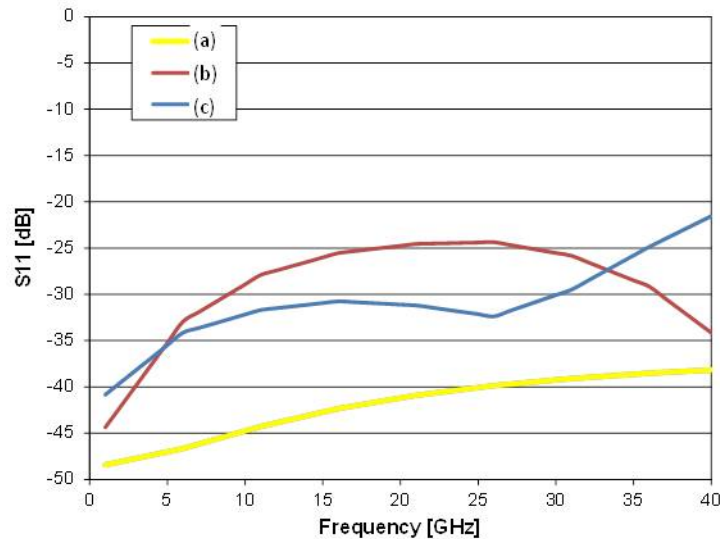


FIGURE 5.6 – Evolution du paramètre S11 en fonction de la fréquence pour différentes variations du design simulé.

5.4 Fabrication des lignes coplanaires

5.4.1 Structuration du masque

Le masque décrivant les lignes coplanaires a été structuré selon deux blocs.

5.4.1.1 Premier bloc

Le premier bloc (Figure 5.7 a)) à gauche comprend les dispositifs dits « structures de test » et qui sont dépourvus de graphène. On retrouve trois types de structures de calibrage (Figure 5.7 b)) :

- Short avec les lignes de Signal et de Masse court-circuitées
- Open avec une discontinuité électrique au niveau de la ligne du Signal
- Through avec une ligne du Signal continue

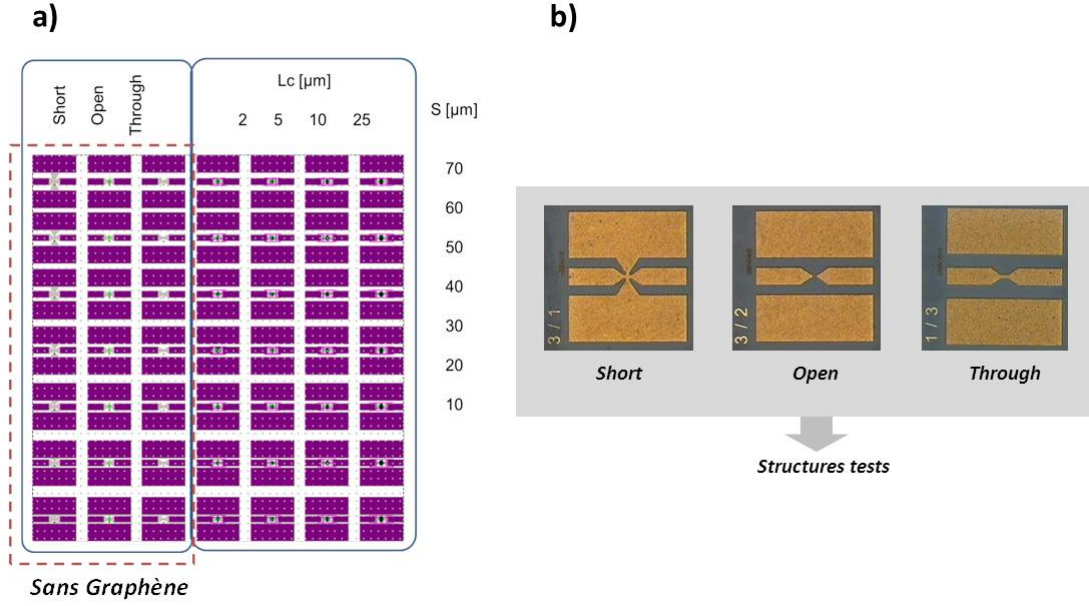


FIGURE 5.7 – a) Masque représentatif des lignes coplanaires sans graphène b) Structures de calibrage fabriquées : short, open et through

Ces dispositifs tests servent à :

- Calibrer l'analyseur de spectre
- Evaluer le signal d'intérêt en éliminant les pertes dues aux capacités parasites et les résistances associées aux contacts et aux différents branchements

5.4.1.2 Second bloc

Le second bloc est quant à lui constitué d'un nombre important de dispositifs à base de graphène. Ce masque est structuré en forme de matrice comme on peut le voir dans la Figure 5.8 a) avec une variation de la longueur du canal L_c de 2 à 25 μm et également de l'espacement S entre les lignes coplanaires qui varie entre 10 et 70 μm .

Une image prise avec le microscope optique est présentée dans la Figure 5.8 b). On distingue bien les lignes structurées sous format de Masse-Signal-Masse et également la ligne Signal qui est interrompue par le canal de graphène. Le schéma descriptif associé explique bien les différentes longueurs mises en jeu dans ce type de dispositif à base de graphène : longueur L_c et largeur du canal W , espacement S entre les lignes.

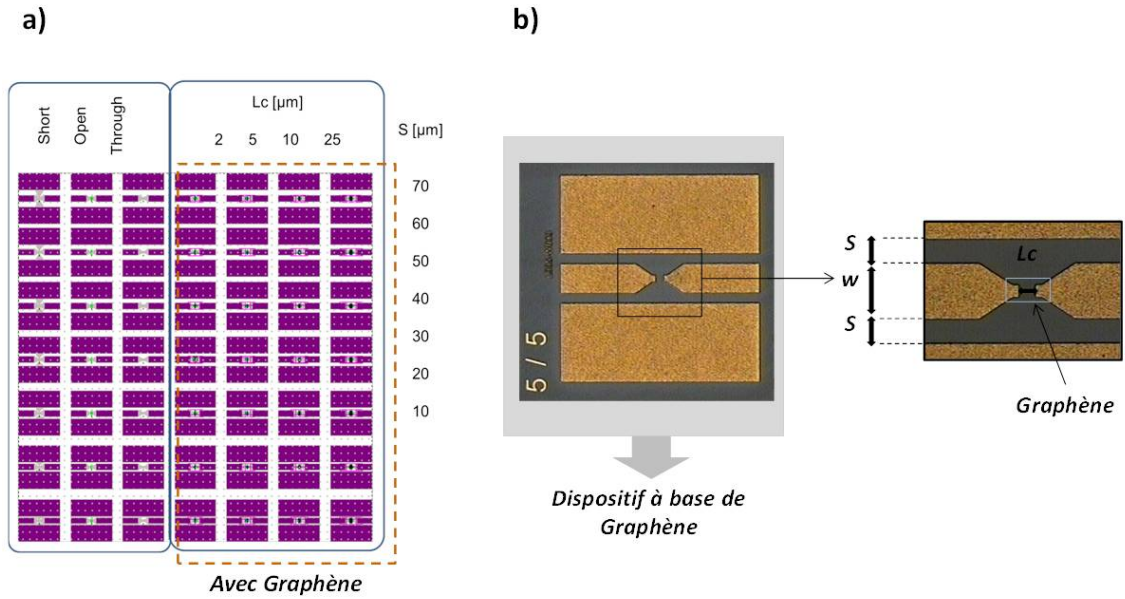


FIGURE 5.8 – a) Masque représentatif des lignes coplanaires avec graphène b) Ligne coplanaire fabriquée à base de graphène

5.4.2 Fabrication des lignes coplanaires

La fabrication des lignes coplanaires s'est effectuée selon une méthodologie bien précise et ce en deux étapes. Tout d'abord, le procédé de fabrication a été développé sur des lignes coplanaires dépourvues de couches de graphène. Ensuite, nous avons appliqué ce procédé sur des échantillons intégrant une couche de graphène.

5.4.2.1 Fabrication des lignes coplanaires sans graphène

Ces échantillons dits « tests » (Figure 5.9) ont servi non seulement à développer le procédé de fabrication souhaité mais également à mesurer les paramètres S associés.

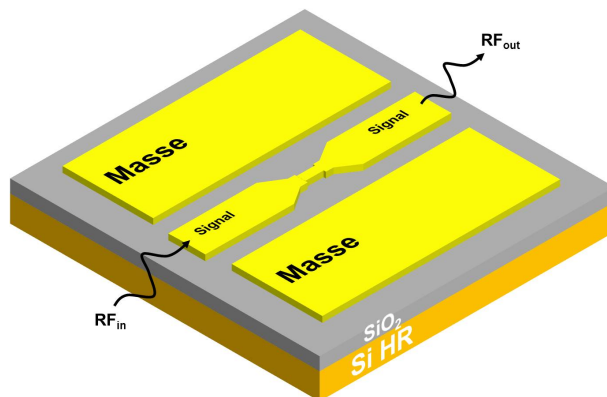


FIGURE 5.9 – Schéma d'un dispositif type ligne coplanaire sans graphène

Nous avons entrepris de développer deux procédés de fabrication de lignes coplanaires. Le premier procédé s'appuie sur un dépôt par évaporation d'une couche d'or d'une centaine de nanomètre d'épaisseur (ici 500 nm) et de procéder à un lift-off pour définir le motif final. Par ailleurs, la seconde procédure de fabrication des lignes coplanaires en or électrolytique d'épaisseur 2 μm est schématisée ci-dessous (Figure 5.10). Elle comprend 4 étapes comme suit :

1. On dépose une couche d'or d'épaisseur 120 nm.
2. On définit par lithographie optique les différentes ouvertures dans une couche de résine.
3. On effectue la croissance électrolytique de l'or dans les ouvertures sur la fine couche d'or déposée à l'étape (a).
4. Finalement, on grave la première couche métallique déposée à la première étape

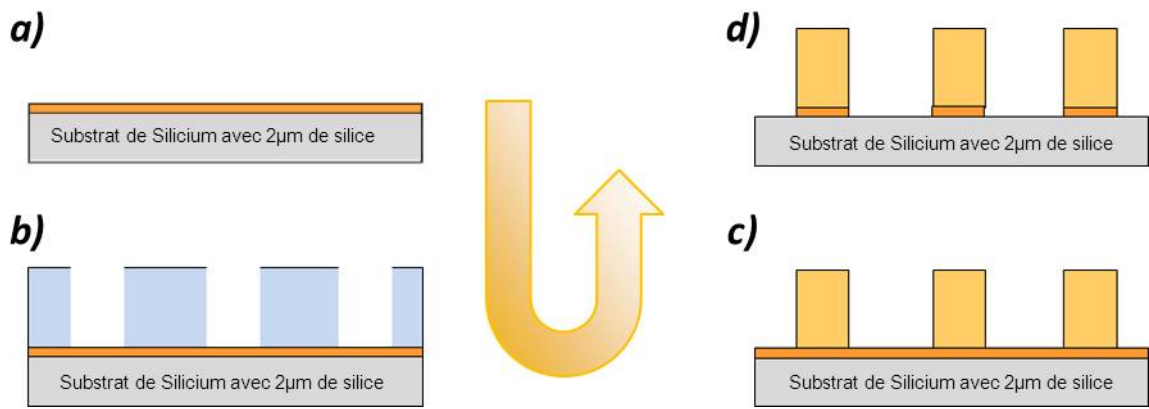


FIGURE 5.10 – Procédé de fabrication de lignes coplanaires en or électrolytique sans graphène

Les images MEB présentées ci-dessous (Figure 5.11) représentent deux dispositifs de lignes coplanaires sans graphène fabriqués par deux différentes méthodes.

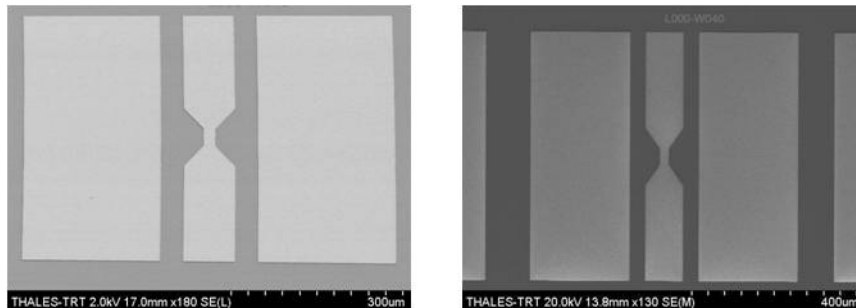


FIGURE 5.11 – Images MEB de deux dispositifs fabriqués avec le premier procédé (à gauche) et le second procédé (à droite)

5.4.2.2 Fabrication des lignes coplanaires intégrant une couche de graphène

Une fois le procédé bien mis au point, nous l'avons directement appliqué sur nos échantillons intégrant du graphène (Figure 5.12).

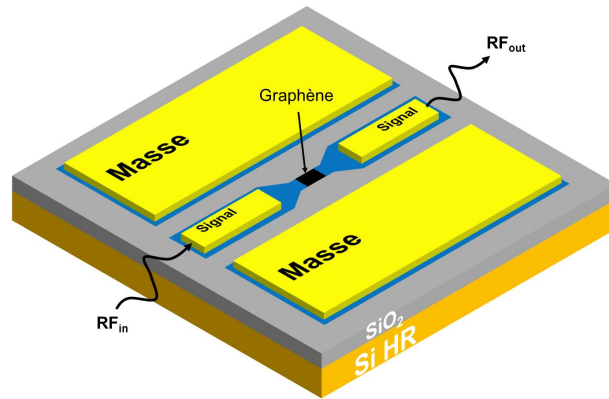


FIGURE 5.12 – Schéma d'un dispositif type ligne coplanaire intégrant une couche de graphène

Comme pour les échantillons sans graphène, deux procédés de fabrication ont été développés pour la fabrication de ces lignes coplanaires à base de graphène. L'un, plus fin, est associé à un dépôt par évaporation de 100 nm d'or suivi d'un lift-off et l'autre, plus épais, comprend une croissance de 2 μm d'or électrolytique. Les images prises au microscope optique (Figure 5.13) montrent le deuxième dispositif est plus rugueux comparé au premier, ce qui est représentatif de la croissance électrolytique. Tous les échantillons fabriqués n'ont pas été protégés par la couche d'alumine déposée par évaporation avant de lancer la fabrication.

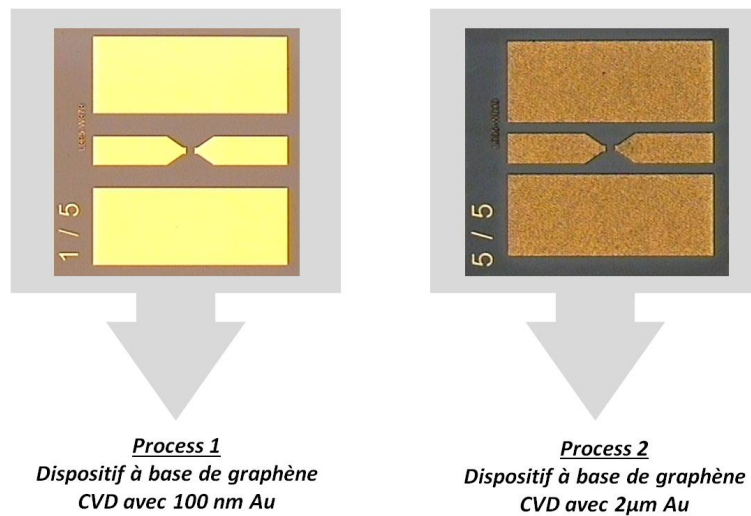


FIGURE 5.13 – Images prises au microscope optique de deux lignes coplanaires fabriquées avec les deux différents procédés

5.5 Mesures

5.5.1 Mesures RF

5.5.1.1 Sur les dispositifs sans graphène

On détaille ici les mesures expérimentales des paramètres S (S11 et S21) effectuées sur les dispositifs sans graphène. Par ailleurs, on compare en même temps les deux procédés de

fabrication : on retrouve à gauche de la Figure 5.14 un dispositif fabriqué avec 500 nm d'or déposé par évaporation et à droite un dispositif fabriqué avec 2 μm d'or électrolytique.

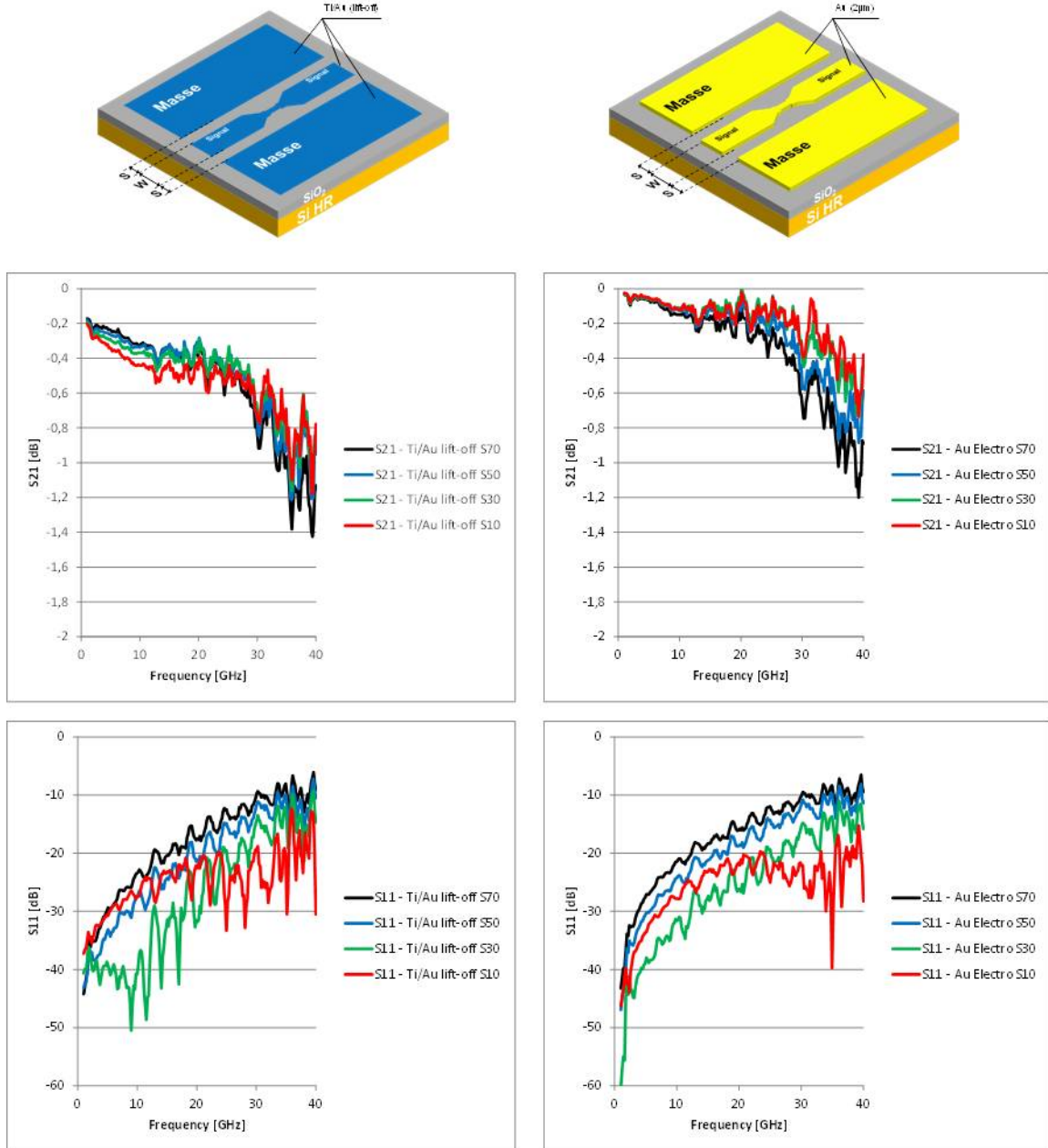


FIGURE 5.14 – Images et évolution des paramètres S obtenus avec une ligne coplanaire sans graphène avec 500 nm (gauche) et 2 μm (droite) d'épaisseur d'or.

On remarque que les résultats des facteurs de transmission et de réflexion sont assez proches. Concernant le facteur de réflexion S11, le constat est le même : il diminue dans les deux cas à haute fréquence (courbes en rouge de S11 en fonction de la fréquence). Comme prévu par les simulations (paragraphe 5.3.1), il est optimum pour un dispositif avec un espacement S de 30 μm à basse fréquence mais à haute fréquence, il est plus faible pour un dispositif avec un

espacement de 10 μm . Le facteur de transmission est légèrement meilleur pour les dispositifs fabriqués avec le second procédé avec un S21 évalué à -0.6 dB à 40 GHz contre -1 dB à la même fréquence avec le premier procédé.

5.5.1.2 Sur les structures tests

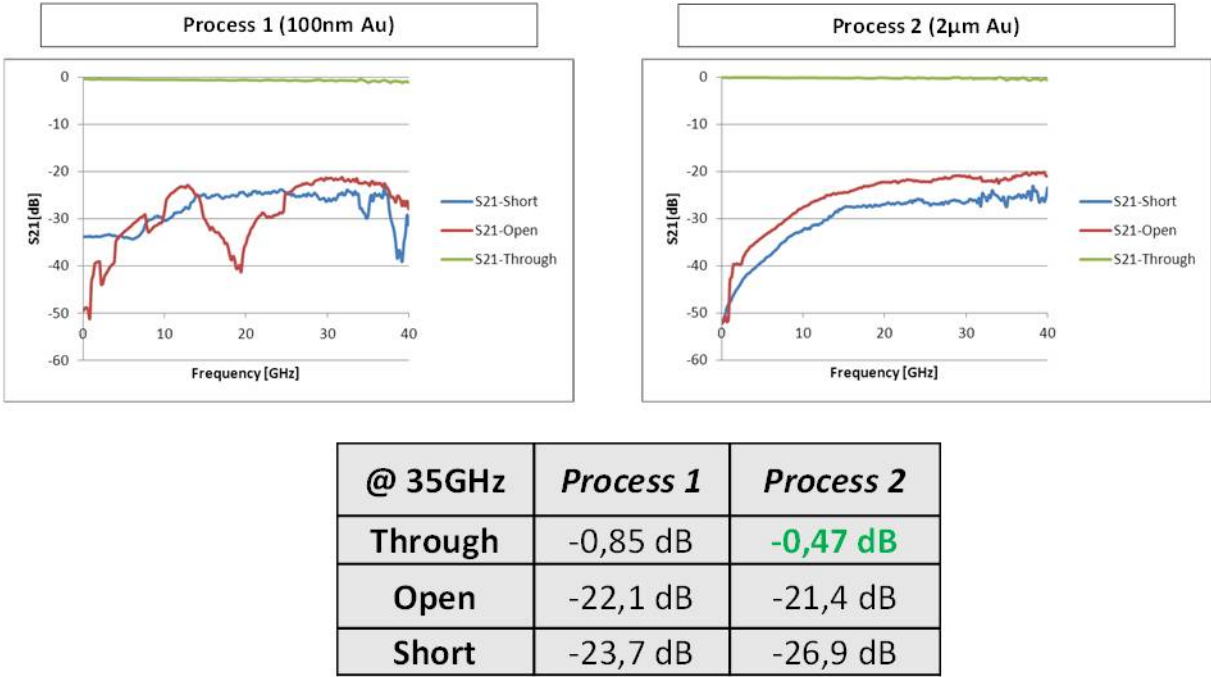


FIGURE 5.15 – Comparaison des facteurs de transmission obtenus sur les structures tests de calibrage avec les deux procédés

On note bien que le second procédé avec la couche épaisse d'or nous permet d'avoir une meilleure transmission du signal le long de la ligne avec un facteur S21 estimé à -0.47 dB à 35 GHz contre -0.85 dB pour le premier procédé à la même fréquence (Figure 5.15). Une couche épaisse réduit les pertes en hyperfréquence.

5.5.1.3 Sur les dispositifs à base de graphène

Paramètre de transmission S21

Les valeurs de transmission sont améliorées dans les structures à base de graphène (courbes en vert et violet) par rapport à celle de la structure test Open (courbe bleue) avec une meilleure transmission pour les dispositifs fabriqués avec le second procédé (Figure 5.16). Néanmoins, ces valeurs ne sont pas optimisées et la mise au point d'un nouveau design s'impose afin de les améliorer et de se rapprocher au plus près des valeurs de la structure test « Through » (courbe rouge).

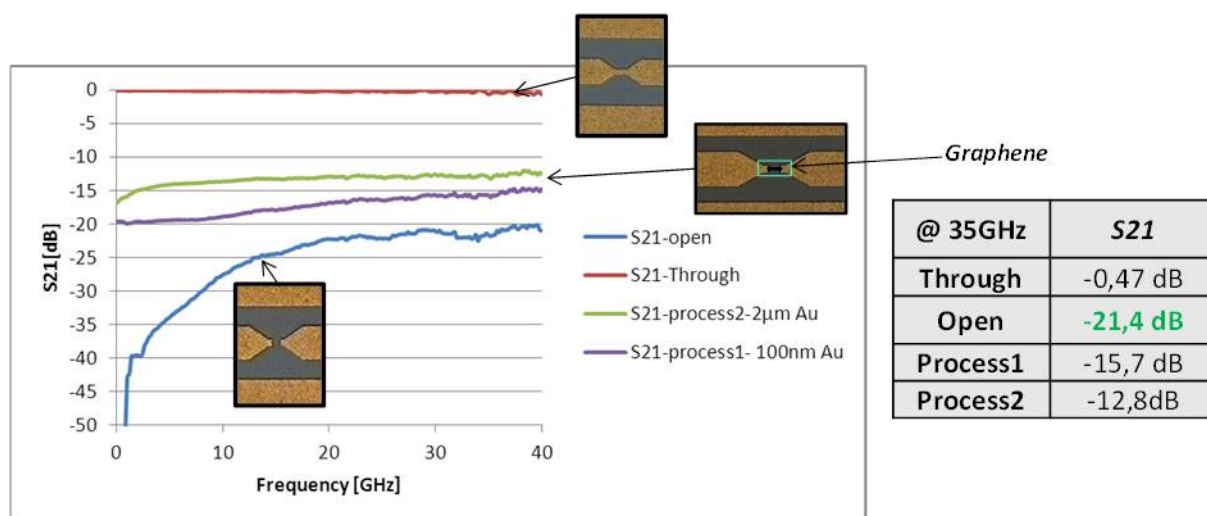


FIGURE 5.16 – Comparaison des facteurs de transmission S21 obtenus sur les lignes coplanaires avec les deux procédés

Si on essaie maintenant de comparer les dispositifs fabriqués selon le second procédé en fonction de la longueur de canal du graphène. On retrouve tout d'abord que la transmission est nettement meilleure pour les dispositifs à faible longueur de canal (voir Figure 5.17). Lorsqu'on se place à la même fréquence, par exemple à 35 GHz dans le tableau, on remarque que les valeurs de transmission décroissent en fonction de la longueur de canal du graphène.

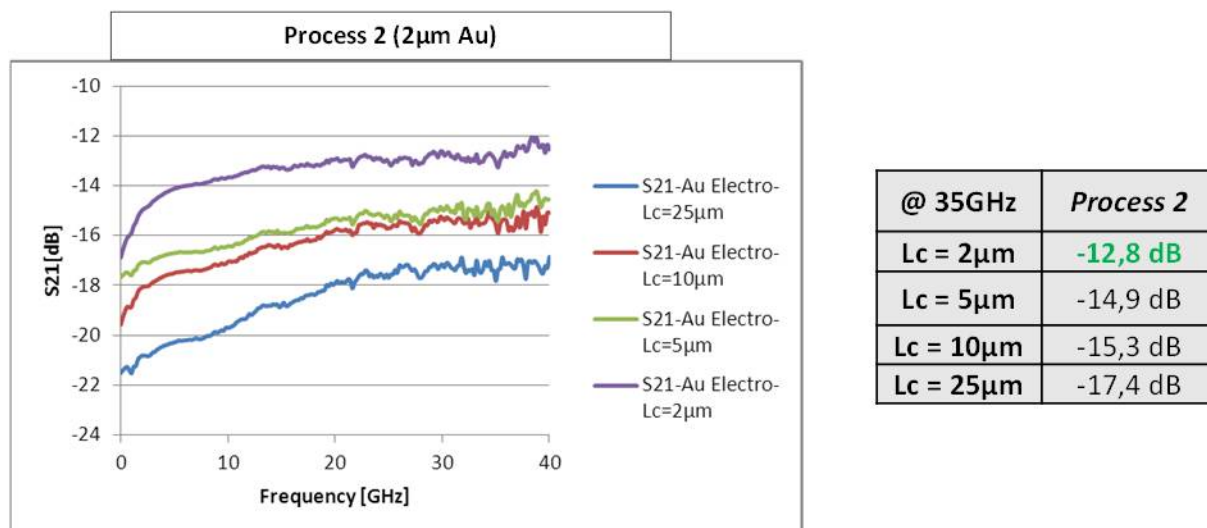


FIGURE 5.17 – Comparaison des facteurs de transmission S21 obtenus sur les lignes coplanaires fabriqués avec le second procédé en fonction de la longueur du canal

Paramètre de réflexion S11

On représente ci-dessous (Figure 5.18) une comparaison des valeurs du facteur de réflexion obtenus avec les deux procédés. On note que l'évolution du paramètre en fonction de la longueur d'onde est identique pour les deux procédés. De plus, les valeurs mesurées sont très proches.

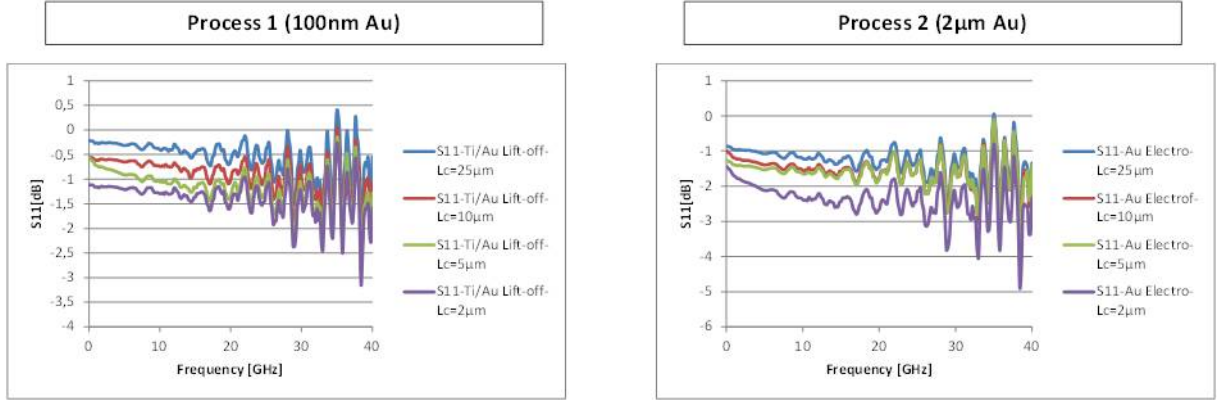


FIGURE 5.18 – Comparaison des facteurs de réflexion S11 obtenus sur les lignes coplanaires avec les deux procédés

5.5.2 Mesures I(V)

Avant passivation

Des mesures de la caractéristique de transfert ont été effectuées en sortie de salle blanche avant le dépôt de la couche d'alumine par ALD. Pour rappel, Les lignes coplanaires fabriquées n'ont pas subi de dépôt de couche de protection avant la fabrication d'échantillons. Comme prévu, aucun des dispositifs fabriqués ne présentent de point de Dirac. Ci-dessous (Figure 5.19) l'I(V) classique obtenue pour une ligne coplaire non-passivée.

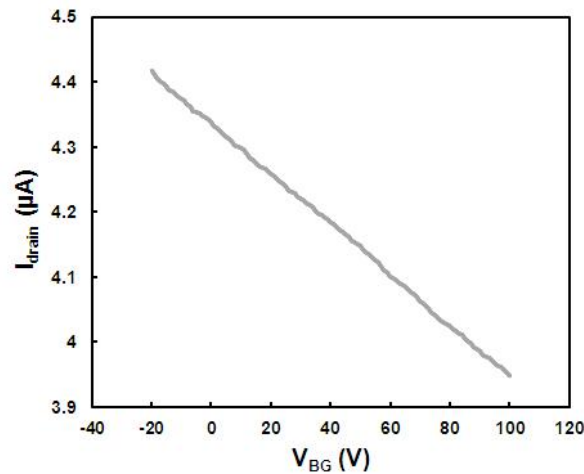


FIGURE 5.19 – Courbe de transfert d'une ligne coplaire intégrant une couche de graphène avant passivation ; $V_{DS} = 10$ mV

Après passivation

Les échantillons ont de nouveau été mesurés après passivation alumine par ALD. On représente ici (Figure 5.20) un dispositif type lignes coplanaires après passivation. On obtient donc un bon contrôle du niveau de Fermi du graphène avec un minimum de conduction assez stable dans le temps.

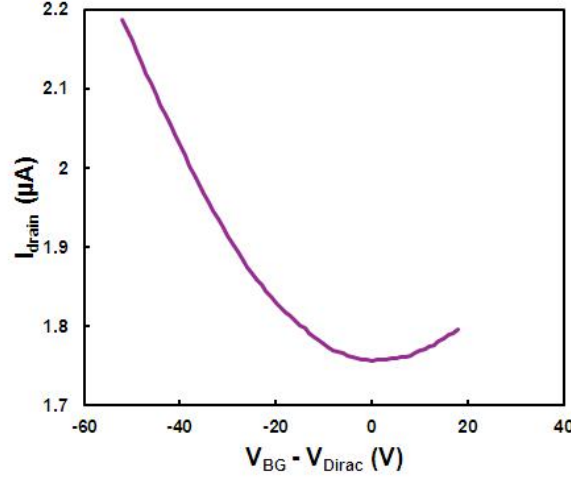


FIGURE 5.20 – Courbe de transfert d'une ligne coplanaire intégrant une couche de graphène après passivation ; $V_{DS} = 10 \text{ mV}$

5.5.3 Mesures de photodétection

La propriété du graphène qui nous intéresse principalement est sa photoconductivité. Les résultats présentés ci-dessous ont été effectués en collaboration avec un autre doctorant du laboratoire Alberto Montanaro qui prépare actuellement une thèse qui porte sur : « L'étude de photomélangeurs haute fréquence à base de graphène ». Le schéma représentatif des mesures de photodétection a déjà été présenté dans le chapitre 3. On utilise donc un laser modulé pour illuminer le canal de graphène. La tension de grille arrière permet d'ajuster le niveau de Fermi au niveau du point de Dirac afin de maximiser l'absorption des photons. La tension source-drain permet de créer un champ électrique afin de séparer les porteurs photo-générés. La mise en place de ces mesures s'est faite en deux étapes. D'abord, on a commencé par des mesures basse fréquence notamment sur les dispositifs DC (Figure 5.21). Une fois les premières mesures de photodétection obtenues, nous nous sommes intéressés aux mesures en hyperfréquence sur les lignes coplanaires (Figure 5.22).

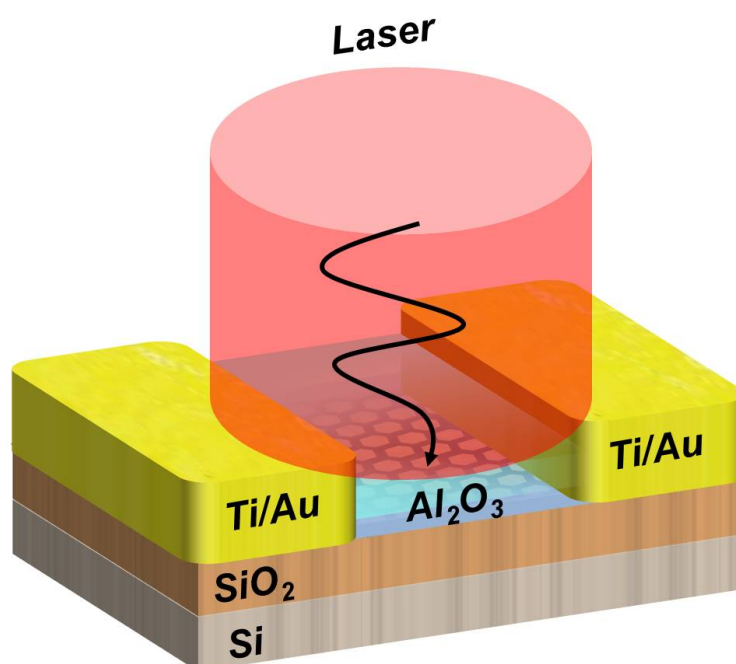


FIGURE 5.21 – Schéma d'un dispositif DC intégrant une couche de graphène

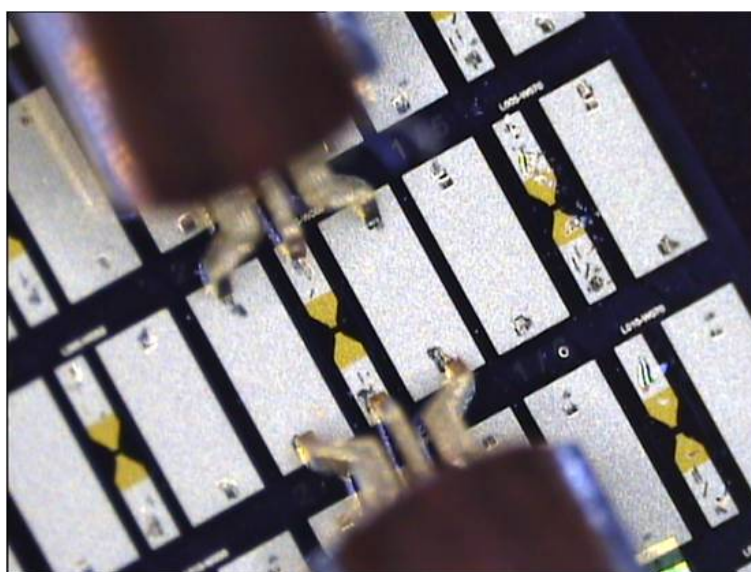


FIGURE 5.22 – Mesure d'un dispositif type ligne coplanaire intégrant une couche de graphène

On représente sur le même graphe de la Figure 5.23 l'évolution du courant entre la source et le drain I_{sd} (courbe en bleu) et du photo-courant généré (courbe en rouge) en fonction de la tension de grille appliquée ramenée au point de Dirac.

Les mesures de photo-détection ont été effectuées sous ces conditions :

- Longueur d'onde d'émission du laser : $1.55 \mu\text{m}$
- Puissance laser mesurée : 22.5 mW
- Fréquence de modulation du laser : 5 GHz
- Taille du canal de graphène : $25 \mu\text{m}$
- Tension source-drain appliquée : $V_{\text{DS}} = 4 \text{ V}$

On remarque que le maximum de photo-réponse obtenu correspond bien au minimum de conduction et que le photo-courant diminue lorsqu'on dope le graphène. La valeur maximale de photo-réponse est donc de 0.14 mA/W pour un champ appliqué de $0.16 \text{ V}/\mu\text{m}$, ce qui est proche des valeurs expérimentales de la littérature (0.25 mA/W pour $E = 0.16 \text{ V}/\mu\text{m}$ dans [207] sur du graphène exfolié). Ces valeurs ont nécessité une étude afin d'optimiser les performances obtenues avec notamment la mesure du signal bruité engendré par les imperfections du système de mesure, l'amélioration de la focalisation du laser sur le canal et l'augmentation de la tension source-drain et de la puissance du laser (les valeurs de photo-courant étant proportionnelles respectivement à la tension V_{ds} appliquée et à l'intensité du faisceau laser) [67] [209]. Nous avons jusqu'à présent pu mesurer un courant de photo-détection jusqu'à 40 GHz (Figure 5.24).

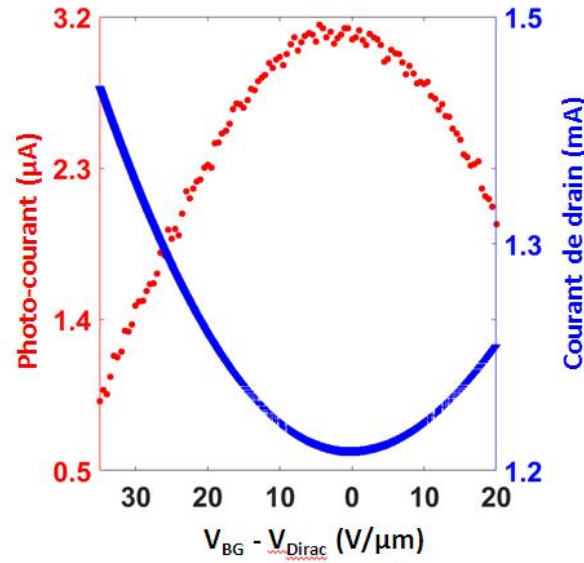


FIGURE 5.23 – Evolution du courant source-drain et du photo-courant en fonction de la tension de grille arrière

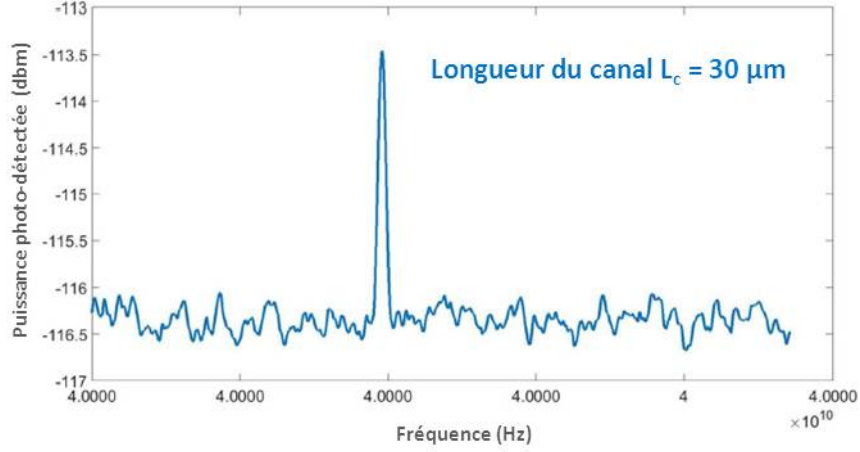


FIGURE 5.24 – Photodétection à 40 GHz

5.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, on a réussi à modéliser et mesurer les performances (paramètres S) de nos dispositifs RF à base de graphène. Ces simulations ont permis d'optimiser certains paramètres pour la fabrication des lignes coplanaires et notamment : le choix du design et des dimensions des motifs. On a également démontré l'intérêt de l'étude effectuée pour l'optimisation du procédé de fabrication des dispositifs DC. En effet, la couche de passivation a permis à la fois un bon contrôle du niveau de Fermi et une stabilité des performances, nécessaires pour effectuer les mesures de photodétection. Enfin, un photo-courant a été mesuré à 40 GHz. Néanmoins, les valeurs mesurées, bien que comparables aux valeurs de la littérature, demeurent encore assez faibles. On pourra donc envisager pour la suite, d'optimiser le design des lignes coplanaires avec des canaux plus courts pour la même densité de puissance afin de diminuer le temps de transit et d'utiliser des nano-antennes pour optimiser l'interaction graphène-lumière [210]. Finalement, il est possible également d'améliorer la résistance de contact afin d'augmenter le niveau de photo-courant.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

6.1 Conclusions

Le graphène présente des propriétés uniques qui le rendent attractif pour différentes applications si elles sont conservées lorsqu'il est intégré dans des dispositifs. Dans ce contexte, l'objectif principal de ma thèse est de développer une méthodologie pour la fabrication de composants graphène à haute performance.

Dans un premier chapitre, nous avons présenté le contexte général de cette étude et les différents objectifs et enjeux liés à cette thèse.

Dans le chapitre 2, nous avons présenté le matériau graphène à travers son historique, ses propriétés (électriques, optiques, mécaniques et thermiques) ainsi que les techniques de croissance dont la méthode CVD utilisée lors de nos travaux. Nous avons également passé en revue les différentes applications potentielles du graphène dont la photodétection qui est l'application principale visée par ce travail doctoral.

Le troisième chapitre détaille toutes les techniques utilisées pour la fabrication et caractérisation de nos dispositifs.

Dans un premier temps, nous avons présenté les différents outils liés à la fabrication et notamment : la lithographie (optique et électronique), les méthodes de dépôt (évaporation, pulvérisation cathodique, ALD et croissance électrolytique) ainsi que les différentes techniques de gravure (sèches et humides). Nous avons présenté en particulier les techniques utilisées pour la gravure du graphène : la gravure classique RIE et les gravures sans étape lithographique comme la gravure laser et la gravure par faisceau d'ions (FIB).

Dans un second temps, nous avons présenté les techniques de caractérisation utilisées : la microscopie optique, la spectroscopie Raman, la microscopie à force atomique, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie d'électrons Auger.

Enfin, nous avons établi dans ce chapitre la liste de toutes les méthodes utilisées pour l'extraction de la mobilité des porteurs dans le graphène et des résistances de contact dont : la mobilité Hall, Drude, effet de champ, la méthode TLM, 4-pointes, ...

Dans le chapitre 4, nous avons étudié différents procédés de fabrication de dispositifs à base de graphène. Les propriétés électroniques du graphène, étant extrêmement sensibles à l'environnement, sa protection a été le fil conducteur du développement technologique.

Tout d'abord, des transistors pochoir ont été fabriqués sans aucune étape lithographique en seulement 2 étapes à savoir : une métallisation à travers une grille pochoir et une gravure du graphène au laser. D'une part, cette étude nous a permis d'exclure le rôle de la lithographie (résine et produits associés) dans le fort dopage du graphène, ce qui semble confirmer en revanche celui des adsorbats lors de l'exposition à l'air des échantillons. D'autre part, elle a permis de mettre en évidence l'impact d'une couche de passivation déposée à la fin du procédé de fabrication. On obtient un bon contrôle du niveau de Fermi sur ces dispositifs mais avec un graphène encore fortement dopé.

Nous avons mis en place dans un second temps un autre procédé de fabrication. C'est un procédé assez simple qui comprend une couche de protection dont le rôle est d'éviter tout contact entre le graphène et les produits utilisés en lithographie. Deux couches de protection ont été testées (nickel et aluminium oxydé). Des problèmes d'adhérence ont été constatés avec la couche de protection en nickel. Le second procédé qui comprend le dépôt d'une couche d'aluminium oxydé avant tout étape de fabrication des dispositifs a permis l'obtention de dispositifs avec un dopage relativement faible.

Au vu des résultats de ces deux études, un procédé de fabrication combinant l'intégration de ces deux couches a été retenu. Les études Raman ont montré que ce procédé a peu d'impact sur la qualité structurale du graphène. Une étude statistique a été menée sur les dispositifs fabriqués avec ce procédé.

Alors qu'aucun dispositif ne présente un minimum de conductance pour une tension de grille inférieure à 50 V, 58 % des dispositifs "protégés" et 75 % des dispositifs "protégés" et "passivés" sont fonctionnels. Cette étude statistique a également mis en avant l'intérêt de ces deux couches pour le dopage du graphène avec un maximum de distribution de la tension de grille au point de Dirac établi à 0-5 V et un pourcentage de 23 % de dispositifs avec un point de Dirac stable sans aucun comportement hystérétique.

L'étude statistique sur la mobilité nous a permis de mieux comprendre l'impact de la résistance de contact sur le calcul des valeurs de mobilité. La connaissance des résistances de contact est primordiale pour l'extraction de la mobilité des porteurs dans le graphène. A noter que la résistance de contact varie en fonction de la tension de grille arrière et que les valeurs présentent une forte dispersion d'un dispositif à l'autre. L'extraction de la valeur expérimentale de la résistance de contact ou bien l'utilisation d'une méthode 4-pointes (non invasives) sur croix de Hall afin d'éliminer l'effet de ce paramètre semblent constituer des méthodes efficaces. Il s'est avéré lors de notre étude sur les paramètres de résistance de contact que la méthode de dépôt et le procédé technologique sont les facteurs qui ont le plus d'impact sur les valeurs.

Ce long travail technologique a non seulement été un atout pour l'obtention de transistors fonctionnels à base de graphène mais a également été d'une grande utilité pour le développement des dispositifs hyperfréquence et notamment de nos photo-détecteurs.

Le chapitre 5 présente l'implémentation de ce travail technologique pour le développement des dispositifs hyperfréquence et notamment les photo-détecteurs. On a pu d'abord modéliser et évaluer les performances des dispositifs fabriqués. Nous avons simulé un premier design de lignes coplanaires. La couche de passivation a également prouvé son efficacité dans le contrôle du niveau de Fermi et la stabilité des propriétés. Un courant de photodétection a été mesuré jusqu'à 40 GHz.

6.2 Perspectives

La détermination de la mobilité des porteurs dans le graphène nécessite de connaître les résistances de contact ou d'utiliser une méthode d'extraction des paramètres électriques qui élimine l'effet de ce paramètre.

La mobilité de nos dispositifs fabriqués sur SiO_2/Si est limitée par les phonons de surface de la couche de silice. On pourrait donc envisager le recours à d'autres substrats comme le hBN qui présente des phonons optiques d'énergie plus élevée.

Il serait également intéressant d'évaluer les performances des dispositifs intégrant seulement la couche de passivation à la fin du procédé de fabrication.

On pourrait envisager aussi de tester l'effet d'autres couches de protection comme le TiO_2 .

La densité de photo-courant mesurée dans le graphène est relativement faible. On pourra donc envisager le recours à des canaux plus courts pour la même densité de puissance afin de diminuer le temps de transit et d'augmenter ainsi le gain de photo-conduction. On pourrait également envisager d'utiliser des structures interdigitées pour réduire la résistance du canal de graphène afin d'améliorer les caractéristiques hyperfréquence de nos lignes coplanaires.

Chapitre 7

Communication

Publications

1. Sana Mzali, Alberto Montanaro, Stéphane Xavier, Bernard Sernet, Jean-Paul Mazellier, Odile Bezencenet, Pierre Legagneux, Maëlis Piquemal-Banci, Regina Galceran, Bruno Dlubak, et al. Stabilizing a graphene platform toward discrete components. *Applied Physics Letters*, 109(25):253110, 2016
2. Alberto Montanaro, Sana Mzali, Jean-Paul Mazellier, Odile Bezencenet, Christian Larat, Stephanie Molin, Loïc Morvan, Pierre Legagneux, Daniel Dolfi, Bruno Dlubak, et al. Thirty gigahertz optoelectronic mixing in chemical vapor deposited graphene. *Nano letters*, 16(5):2988–2993, 2016
3. A Montanaro, S Mzali, J-P Mazellier, S Molin, C Larat, O Bezencenet, and P Legagneux. Optoelectronic mixing on cvd graphene up to 30 gigahertz: analysis at high electrostatic doping. In *SPIE Nanoscience+ Engineering*, pages 99320Q–99320Q. International Society for Optics and Photonics, 2016

Conférences

1. Journée des doctorants DIS-GERAC, le 23 mai 2014, Thales Gennevilliers, présentation orale.
2. Meeting du projet européen Grafol, le 10 janvier 2014, EPFL, Lausanne (Suisse), présentation orale.
3. Meeting du projet européen Flagship, le 19 mai 2014, Ecole polytechnique de Milan, Côme (Italie), présentation orale.
4. Réunion du comité de pilotage de l'ERC «Nanocarb », le 4 juillet 2014, TRT, Palaiseau (France), présentation orale.
5. Meeting du projet européen Grafol, le 10 octobre 2014, TRT, Palaiseau (France), présentation orale.
6. Conférence Trends in Nano Technology TNT 2014, du 27 au 31 octobre 2014, Barcelone (Espagne), présentation d'un poster.
7. Congrès du laboratoire LPICM de l'Ecole Polytechnique, du 1er au 3 octobre 2014, Forges les Eaux (France), présentation d'un poster.

8. Journée CIFRE à l'Ecole Polytechnique, le 6 novembre 2014, Ecole polytechnique, Palaiseau (France), présentation d'un poster.
9. Conférence Trends in Nano Technology TNT 2015, du 7 au 11 septembre 2015, Toulouse (France), présentation orale.
10. Conférence MRS Fall meeting 2015, du 29 novembre au 4 décembre 2015, Boston (Etats-Unis), présentation orale + poster.
11. Conférence Graphene Canada 2016, du 18 au 20 octobre 2016, Montréal (Canada), présentation orale.

Prix

1. Second prix du jury lors du concours « Science As Art », conférence MRS Fall meeting 2015, du 29 novembre au 4 décembre 2015, Boston (Etats-Unis), présentation d'un poster.
2. Image MEB en couverture de la revue Spectra Analyse Numéro 309 Avril-Mai 2016.

Annexe A

Annexe I

Gravure de l'alumine déposée par évaporation

La couche d'alumine sert de couche de protection du graphène lors des étapes de fabrication des dispositifs. Elle devra néanmoins être gravée au niveau de la surface de contact avec le métal avant métallisation d'où l'intérêt d'effectuer une étude sur la gravure de l'alumine.

Dans un premier temps, l'objectif est de vérifier que l'alumine se grave bien au développeur de résine MF319 (solution à base de hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH)) pour déterminer par la suite sa vitesse de gravure. On prépare donc plusieurs échantillons afin d'estimer le temps de gravure. Il s'agit d'échantillons test d'alumine Si/SiO₂ avec un dépôt d'alumine par évaporation d'environ 1.2 - 1.5 nm. Après gravure, on vérifie l'efficacité de la gravure à la spectroscopie Auger et on mesure l'épaisseur de la couche d'alumine à l'AFM.

La Figure A.1 (a) présente un spectre Auger de l'échantillon protégé avant gravure. On remarque la forte intensité des pics d'aluminium et d'oxygène. On avait préparé 3 échantillons avec différents temps de gravure : 40 secondes, 2 minutes et 3 minutes. Il s'est avéré lors des mesures de spectroscopie Auger que toute la couche d'alumine a été gravée au bout de 40 secondes comme on peut le voir sur la Figure A.1 (b). On a également effectué l'analyse sur l'échantillon à 3 minutes de gravure afin de s'assurer qu'il n'y ait plus de pic d'Aluminium (Figure A.1 (c)).

Nous avons essayé ensuite d'affiner un peu plus ce temps de gravure en gravant deux autres échantillons à 10 et 20 secondes (Figure A.2). Le temps de développement de la résine SPR 700 1.2 au MF319 étant de 40 secondes, on retrouve quelques résidus de résine sur l'échantillon développé en 10 secondes. En revanche, il ne présentait plus de traces d'aluminium à la spectroscopie Auger. La gravure est donc assez rapide. Ceci a été confirmé lors de l'analyse de l'échantillon gravé en 20 secondes.

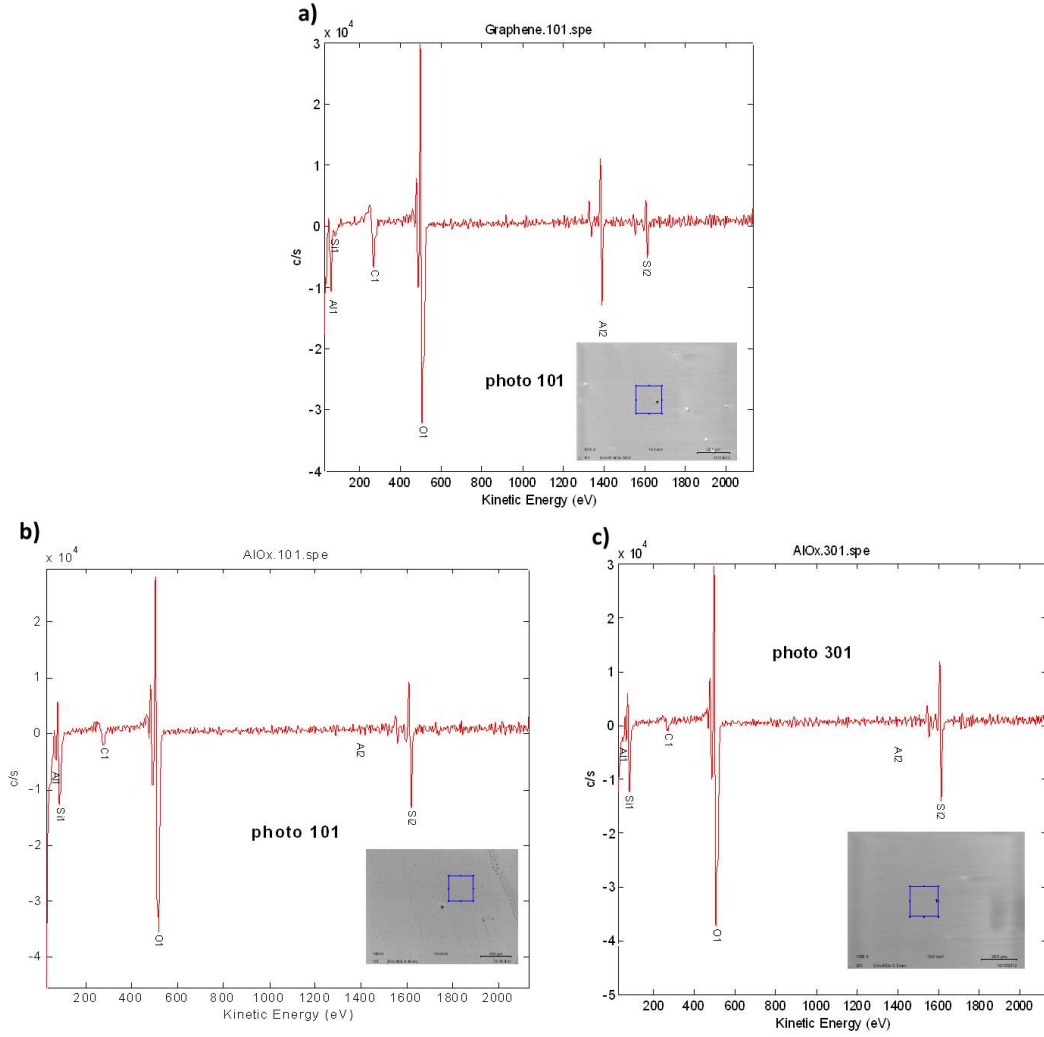


FIGURE A.1 – Spectre Auger de l'échantillon test d'alumine (dépôt d'Al par évaporation) a) avant gravure, b) après 40 secondes c) 3 minutes de gravure dans du MF319

Les mesures d'épaisseur à la spectroscopie Auger ont confirmé l'épaisseur de l'alumine (~ 1.3 nm).

On calcule l'épaisseur de la couche d'alumine à l'aide de la formule d'atténuation du signal Auger du silicium ($Si2 = 1615$ eV) même si on n'est pas dans une configuration Al / Si mais $AlOx$ / SiO_2 et on néglige l'influence du carbone de contamination de surface :

$$Ep(AlOx) = -\lambda(Si)\cos(\theta) \ln\left(\frac{I(Si)_{Ep}}{I(Si)_{\infty}}\right) \quad (A.1)$$

Avec :

Libre parcours moyen inélastique : $\lambda(Si2 = 1615 \text{ eV}) = \sim 2.3$ nm

$\cos(\theta)$ moyen pour un analyseur de type CMA (Cylindrical Mirror Analyzer) pour un angle α de tilt de 30° est d'environ 0.63

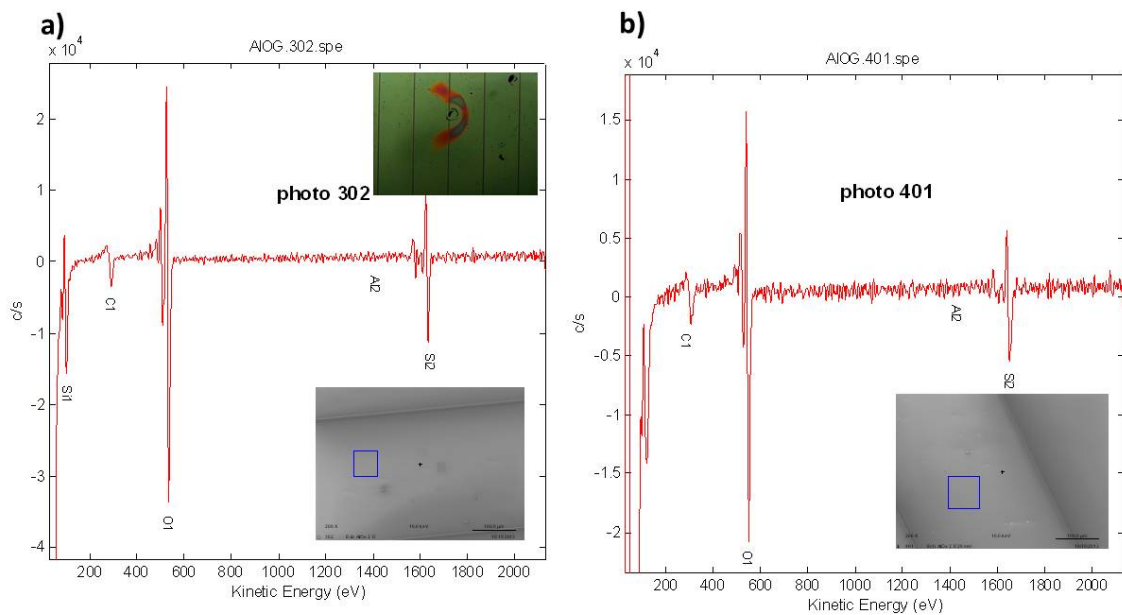


FIGURE A.2 – Spectre Auger de l'échantillon test d'alumine (dépôt d'Al par évaporation) a) après 10 secondes (traces de résine) et c) 20 secondes de gravure dans du MF319

Int (Si) avec AlOx = 9417 c/s (Figure A.3)

Int (Si) sans AlOx = 22680 c/s

Et l'on trouve donc une épaisseur d'AlOx de = 1.3 nm, l'ordre de grandeur est bon par rapport au 1.8 nm prévu.

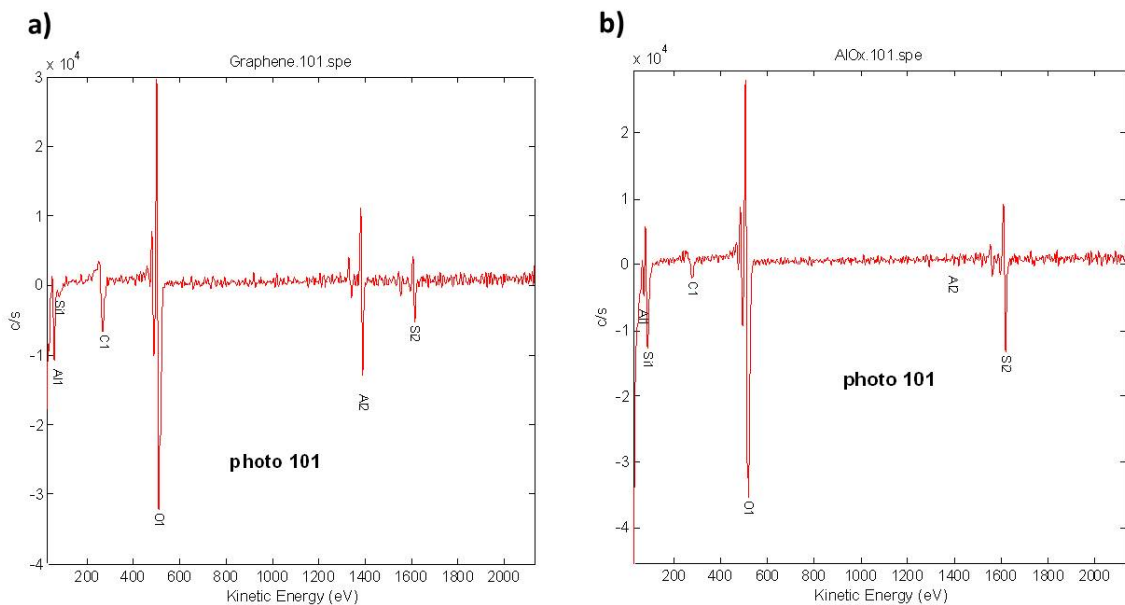


FIGURE A.3 – Spectre Auger de l'échantillon test d'alumine (dépôt d'Al par évaporation) sur a) une zone avec de l'alumine et c) sur une zone gravée sans alumine

Par contre, les mesures d'épaisseur à l'AFM des différents échantillons gravés (Figure A.4) ont démontré des épaisseurs variant de 3 à 6 nm (dépôt prévu à 1.8 nm) et on a pu constater également des traces de résine sur les bords de la bande après dérésinage, ce qui expliquerait les valeurs élevées obtenues. On a utilisé pour ces tests un masque avec des bandes de largeur 8 μm . On remarque sur le tableau qu'il n'y a pas de sous-gravure puisqu'on retrouve des bandes d'alumine de largeur équivalente. Un exemple de mesure AFM est présenté dans la Figure A.5 pour l'échantillon gravé au bout de 10 secondes.

Echantillon	Substrat	Epaisseur Silice	Couche Alumine	Solution	Temps	Auger	Gravure	AFM	Epaisseur mesurée	Largeur de bande d'alumine
AlOx 2 A	Si/SiO ₂	500nm	1.2nm Al evap + 0.6nm AlOx	MF319	2 min	non	OK	non	Non mesurés	
AlOx 2 B	Si/SiO ₂	500nm	1.2nm Al evap + 0.6nm AlOx	MF319	3 min	oui plus d'Al	OK	non		
AlOx 2 C	Si/SiO ₂	500nm	1.2nm Al evap + 0.6nm AlOx	MF319	10 sec	non	OK	Oui	6,1nm, 5,4nm, 4,9nm	9 μm
AlOx 2 D	Si/SiO ₂	500nm	1.2nm Al evap + 0.6nm AlOx	MF319	20 sec	non	OK	Oui	6,7nm	8,2 μm , 8,4 μm
AlOx 2 E	Si/SiO ₂	90nm	?	MF319	40 sec	oui plus d'Al	OK	Oui	4,3nm, 5nm, 6,5nm	8,51 μm
AlOx 2 F	Si/SiO ₂	500nm	1.2nm Al evap + 0.6nm AlOx	MF319	30 sec	oui plus d'Al	OK	Oui	3,7nm, 4,4nm, 5,3nm	7,3 μm , 7,9 μm

FIGURE A.4 – Récapitulatif des mesures d'épaisseur de la couche d'alumine à l'AFM

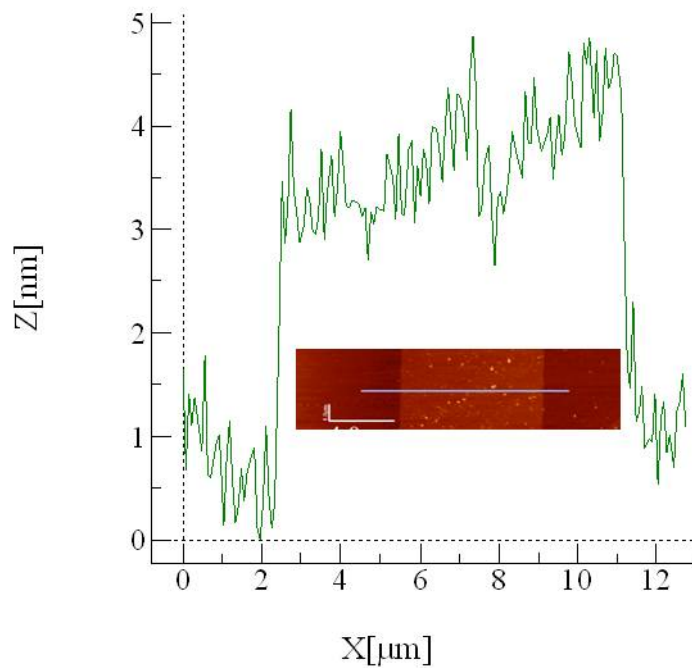


FIGURE A.5 – Mesure d'épaisseur de la couche d'alumine à l'AFM après 10 secondes de gravure dans le MF319

Néanmoins, on a remarqué une forte sous-gravure lors d'essais sur les échantillons avec du graphène, ce qui est probablement dû à un problème de taille de surface étant donné que les canaux de graphène sont plus petits que les bandes testées. Vu que l'alumine se grave très vite et que la résine ne se développe qu'en 40 secondes, nous avons donc envisagé de séparer les deux étapes avec l'utilisation d'une résine qui ne se développe pas au MF319 et de graver par la suite l'alumine au MF319. Pour estimer le temps de gravure exact de l'alumine, on a effectué des

tests avec des doses diluées de MF319. Des mesures de spectroscopie Auger ont été effectuées afin d'évaluer l'efficacité de la gravure. Le tableau A.1 résume les résultats obtenus.

Echantillon	Substrat	Epaisseur de silice	Couche Al	Solution	Temps	Auger	Gravure
AlOx 1	Si/SiO ₂	500 nm	1,2nm Al evap + oxydation	MF319/Eau 1 :1	10 sec	oui plus d'Al	OK
AlOx 2	Si/SiO ₂	500 nm	1,2nm Al evap + oxydation	MF319/Eau 1 :1	20 sec	oui plus d'Al	OK
AlOx 3	Si/SiO ₂	500 nm	1,2nm Al evap + oxydation	MF319/Eau 1 :3	10 sec	oui plus d'Al	OK
AlOx 4	Si/SiO ₂	500 nm	1,2nm Al evap + oxydation	MF319/Eau 1 :3	40 sec	oui plus d'Al	OK

TABLE A.1 – Résultats de la gravure de la couche d'alumine avec dilution de la solution de MF319

L'alumine déposée par évaporation se grave bien au développeur MF319. Selon les surfaces à graver, on peut soit graver l'alumine en développant de la résine sans étape supplémentaire soit en quelques secondes dans une solution diluée pour les petites surfaces.

Gravure de l'alumine déposée par ALD

Concernant la gravure de l'alumine déposée par ALD (30 nm), on a d'abord testé la technique de gravure développée sur l'alumine par évaporation avec la solution la plus concentrée et le temps le plus long donc une solution pure de MF319 pendant 40 secondes. Il s'est avéré à la spectroscopie Auger que cette gravure était insuffisante (Figure A.6) lors de la comparaison de deux zones l'une avec alumine et la seconde supposée gravée.

On a donc augmenté le temps de gravure à 5 minutes. Néanmoins, la gravure n'était toujours pas efficace (Figure A.7).

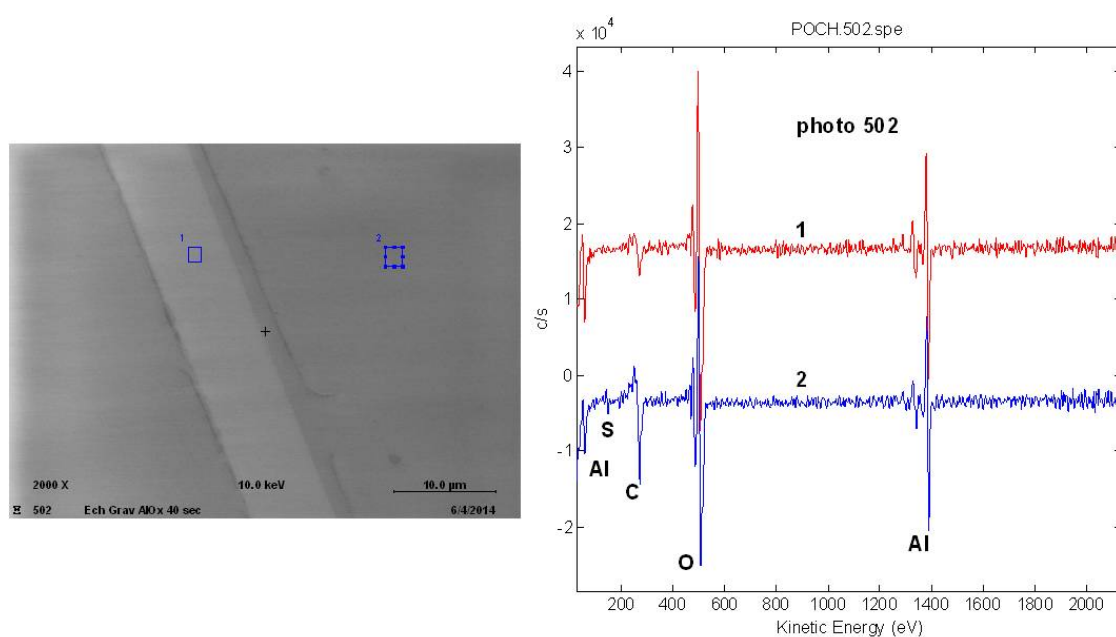


FIGURE A.6 – Spectre Auger de l'échantillon test d'alumine ALD après 40 secondes de gravure dans la solution de MF319

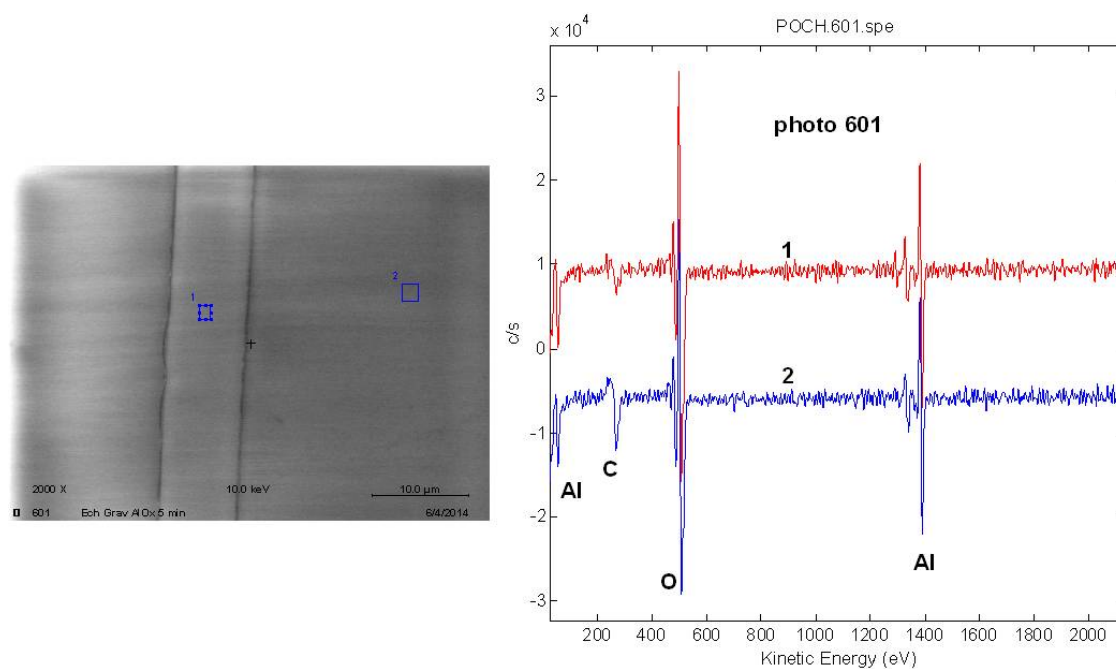


FIGURE A.7 – Spectre Auger de l'échantillon test d'alumine ALD après 5 minutes de gravure dans la solution de MF319

Après deux heures de gravure dans le MF319, la gravure était complète ; on ne détecte plus la couche d'alumine à la spectroscopie Auger (Figure A.8).

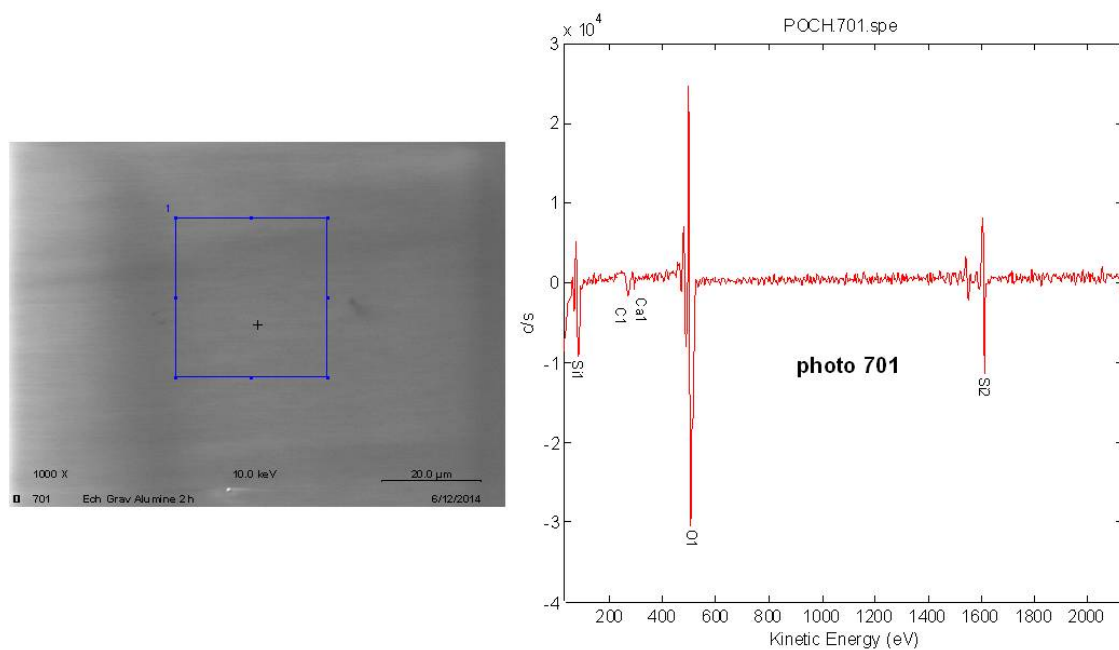


FIGURE A.8 – Spectre Auger de l'échantillon test d'alumine ALD après 2 heures gravure dans la solution de MF319

Après plusieurs essais, le temps optimal de gravure d'une couche de 30 nm d'alumine déposée par ALD est d'environ 30 minutes.

Annexe B

Annexe II

On va détailler ici la méthode de fitting qu'on effectue pour extraire la mobilité constante. Pour plus de précisions, le fit est effectué sur les deux branches de la courbe, ceci nous permet donc de d'extraire deux valeurs pour chaque paramètre selon le type de porteurs : électrons ou trous. On part de la formule de la résistance totale qui s'exprime :

$$R_{tot} = R_c + \frac{N_{sq}}{\sqrt{n_0^2 + n^{*2}}e\mu} \quad (\text{B.1})$$

Ceci nous donne :

$$(R_{tot} - R_c)^2 = \frac{(N_{sq})^2}{(n_0^2 + n^{*2})e^2\mu^2} \quad (\text{B.2})$$

L'inverse nous donne :

$$\frac{1}{(R_{tot} - R_c)^2} = \frac{n_0^2 e^2 \mu^2}{(N_{sq})^2} + \frac{n^{*2} e^2 \mu^2}{(N_{sq})^2} \quad (\text{B.3})$$

Si on écrit la première équation au niveau du point Dirac, on récupère une équation qui lie la résistance totale maximale et la résistance de contact (la densité de charge induite n^* étant nulle au point Dirac) :

$$R_{tot,max} = R_c + \frac{N_{sq}}{n_0 e \mu} \quad (\text{B.4})$$

Or,

$$n^* = \frac{C_{ox}}{e}(V_{bg} - V_{bg,dirac}) \quad (\text{B.5})$$

A partir de (B.4) et (B.5), on peut écrire l'équation (B.3) comme ceci :

$$\frac{1}{(R_{tot} - R_{tot,max} + \frac{N_{sq}}{n_0 e \mu})^2} = (\frac{e}{(N_{sq})})^2 (n_0 \mu)^2 + (\frac{C_{ox} \mu}{(N_{sq})})^2 (V_{bg} - V_{bg,dirac})^2 \quad (B.6)$$

Si on pose $X = n_0 \mu$, on peut écrire à partir de (B.6) :

$$\frac{1}{(R_{tot} - R_{tot,max} + \frac{N_{sq}}{eX})^2} - (\frac{e}{(N_{sq})})^2 X^2 = (\frac{C_{ox} \mu}{(N_{sq})})^2 (V_{bg} - V_{bg,dirac})^2 \quad (B.7)$$

Cette équation (B.7) s'apparente à une équation de la forme :

$$f(X) = cte(V_{bg} - V_{bg,dirac})^2 \quad (B.8)$$

C'est donc une évolution en droite.

A partir de (B.4) et (B.5), on peut écrire l'équation (B.1) comme ceci :

$$R_{tot} = R_c + \frac{1}{\sqrt{(\frac{C_{ox} \mu}{(N_{sq})})^2 (V_{bg} - V_{bg,dirac})^2 + \frac{1}{(R_{tot,max} - R_c)^2}}} \quad (B.9)$$

Un exemple d'application de ce modèle sur un de nos transistors est présenté dans la Figure B.1.

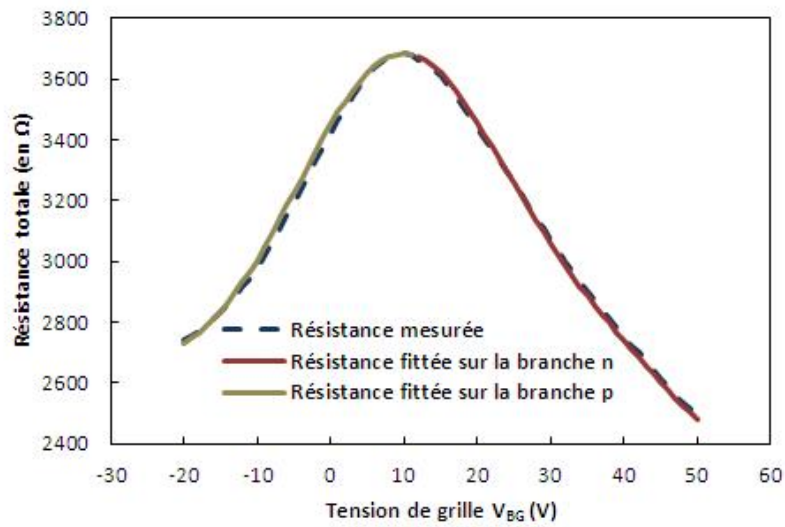


FIGURE B.1 – Exemple d'un fit sur un de nos transistors

Voici un récapitulatif des différentes étapes de fitting :

1. Tracer $f(X)$ en fonction de $(V_{bg} - V_{bg,dirac})^2$
2. Fitter avec $X = n_0\mu$ jusqu'à obtenir une droite pour les deux branches de la courbe
3. Déterminer la résistance de contact à partir de l'équation [B.4](#)
4. Fitter la résistance totale avec la valeur de mobilité à partir de l'équation ([B.9](#)) pour les deux branches de la courbe
5. Déterminer la densité n_0 à partir de X et de μ

Annexe C

Annexe III

On va détailler ici les autres méthodes de gravure de graphène testées autres que celle du laser IR (voir paragraphe 3.1.4.3).

Résultats avec la découpe laser du Raman

La première technique testée afin de graver le graphène a été celle d'exposer ce dernier au laser du Raman réglé sur une forte puissance. Des tests ont été faits sur un échantillon de graphène avec différentes intensités du laser Raman (longueur d'onde de 514 nm). L'idée est de suivre à l'aide du spectre Raman l'endommagement et de voir s'il est possible de graver le graphène. Le résultat obtenu (Figure C.1) révèle une augmentation linéaire de l'intensité du signal du graphène en fonction de la puissance du laser (puissances de 5, 8 et 15 mW et avec le même temps d'acquisition) sans pour autant engendrer ni plus de défauts ni même une atténuation du signal de ce dernier. Cette augmentation de l'intensité du signal s'explique par l'augmentation du nombre de photons émis. Nous avons obtenu le même résultat sur un autre matériau carboné : le nanotube de carbone, puisque le laser du Raman a également été inefficace pour graver ces structures.

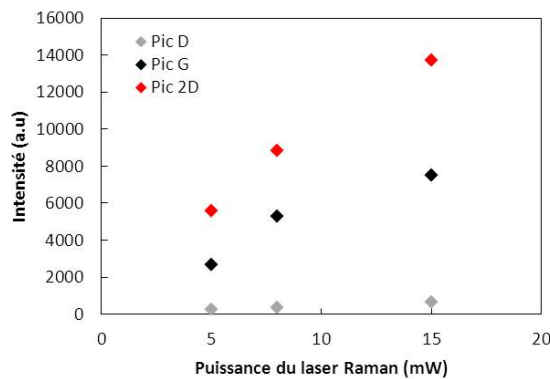


FIGURE C.1 – Intensité mesurée des pics D, G et 2D du graphène en fonction de la puissance laser du Raman : 5, 8 et 15 mW pour un même temps d'acquisition des spectres.

Résultats avec la découpe laser UV

Nous avons choisi ensuite de tester la découpe avec un laser UV. Le laser utilisé a une longueur d'onde de 355 nm. Etant donné que l'espacement entre les carrés est assez faible (environ 5 μm), que la largeur du spot laser est d'environ 4.5 μm et que l'alignement de l'échantillon n'est pas parfait, il est donc indispensable de bien contrôler la trajectoire du laser lors de la découpe afin de ne pas toucher les contacts et donc d'endommager le transistor. Au microscope optique, le graphène avait l'air d'être bien gravé sous certaines conditions, préalablement présentées au paragraphe 3.1.4.3. Ces conditions sont variables d'un échantillon à l'autre d'où la nécessité de tester la découpe (par exemple aux bords de l'échantillon) à chaque fois avant d'entreprendre la découpe laser pour délimiter le canal. Toutefois, cette technique a créé certains défauts au niveau du contact métallique comme nous pouvons le constater sur la Figure C.2.

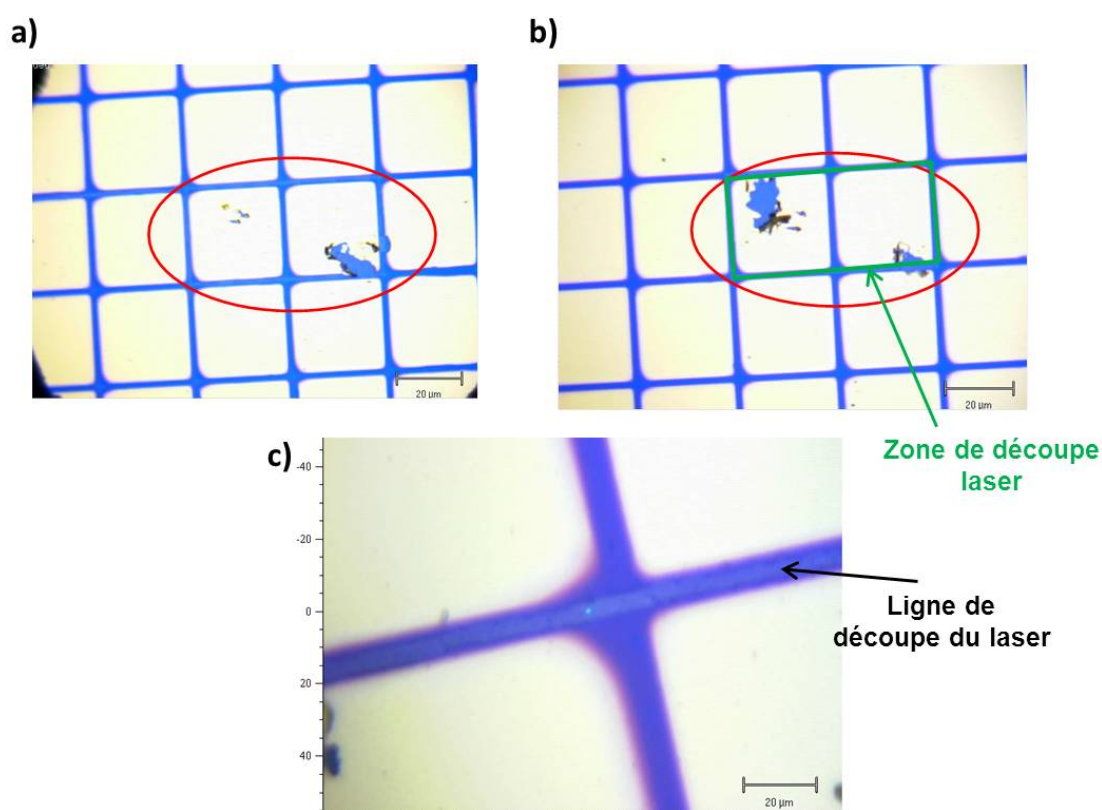


FIGURE C.2 – Observations au microscope optique de a)b) deux motifs isolés au laser UV (355 nm) et de c) trace du passage du laser.

Des mesures Raman ont été effectuées afin d'analyser le graphène dans les zones gravées ainsi que dans les zones non gravées (canal). L'analyse du canal qui aurait dû être gravé (Spectre en rouge de la Figure C.3) avait révélé l'empreinte du graphène mais avec encore plus de défauts (rapport $I_D/I_G > 200\%$ et apparition des pics D' et D+G autour de 1620 et 2940 cm^{-1} qui sont caractéristiques de défauts) ainsi qu'une dégradation de ses caractéristiques avec une ligne de base non rectiligne et des pics pas très fins, comparés à ceux du graphène avant passage du

laser (Spectre en noir de la Figure C.3).

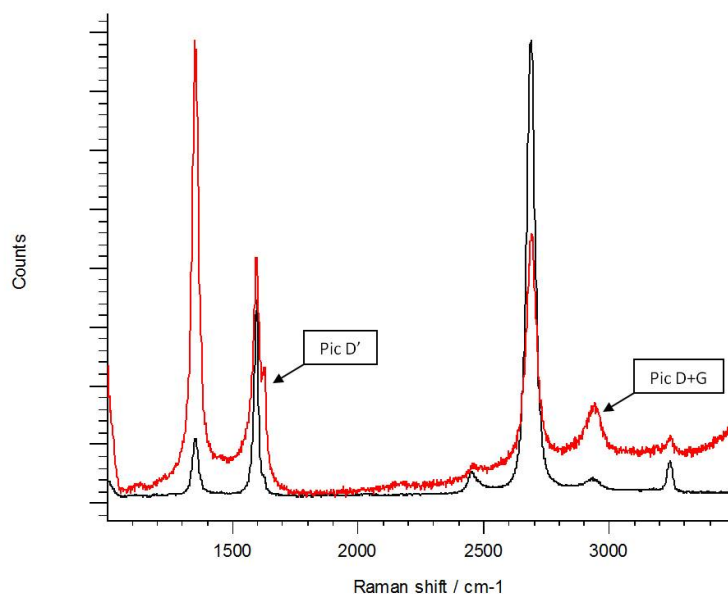


FIGURE C.3 – Spectres Raman du graphène avant (en noir) et après (en rouge) passage du laser UV.

L'isolation par combustion électro-assistée locale

Nous avons également envisagé le recours à d'autres méthodes de gravure de graphène comme l'isolation par combustion électro-assistée locale. Ci-dessous les deux solutions possibles (Figure C.4).

La première méthode repose à protéger la zone active du transistor en appliquant une même tension de polarisation au niveau des deux contacts Source et Drain (carrés en bleu) et de polariser par la suite fortement tous les carrés les entourant (en rouge) jusqu'au claquage afin d'isoler le transistor.

La seconde méthode consiste à polariser deux à deux tous les contacts adjacents (carrés en rouge) jusqu'au claquage afin de graver le graphène en-dessous sans aucune protection de la zone active. On a opté pour la seconde méthode. Nous avons donc appliqué une tension croissante sur les carrés adjacents en rouge (de 0 à 5 V avec un pas de 0,01 V) et on a mesuré à chaque fois le courant qui circule entre ces deux carrés jusqu'au claquage. Des tensions de polarisation jusqu'à 20 V ont été utilisées afin d'observer un « claquage » au microscope optique (Figure C.5).

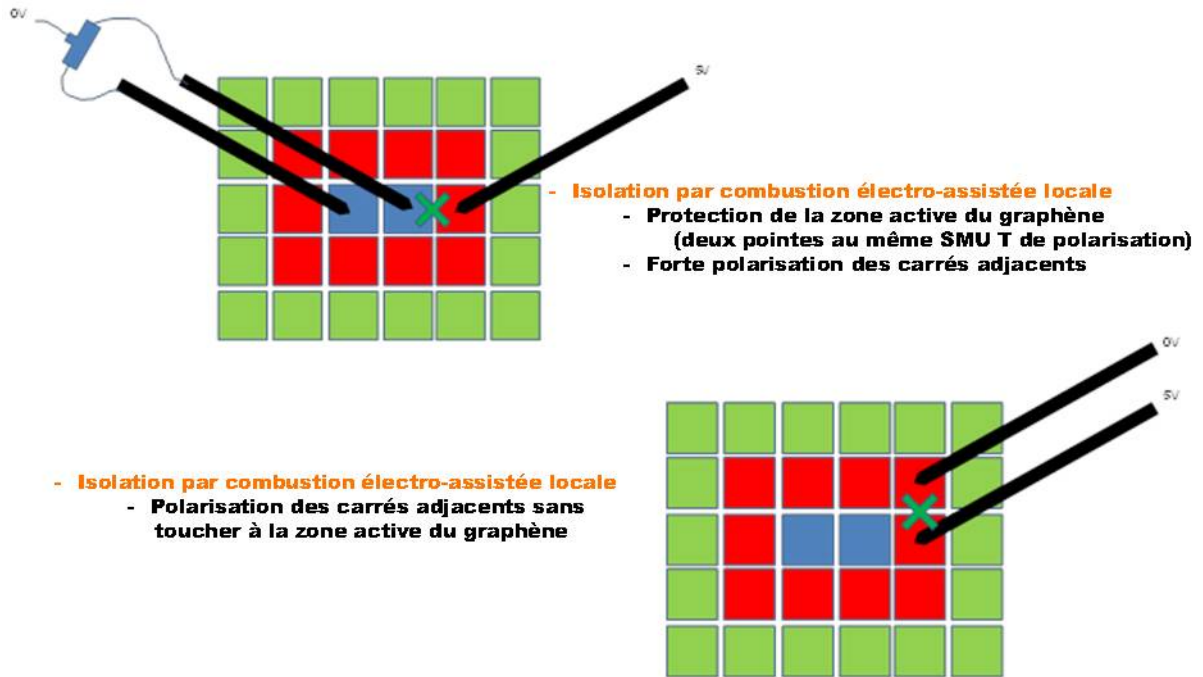


FIGURE C.4 – L'isolation par combustion électro-assistée locale

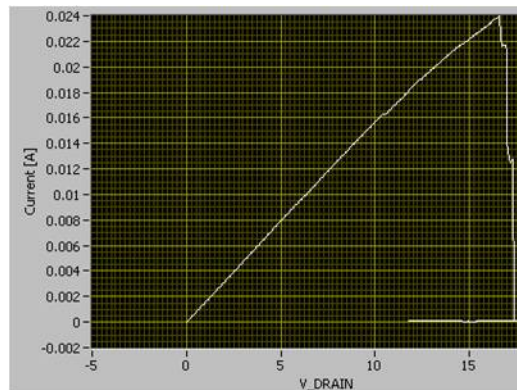


FIGURE C.5 – I(V) d'un dispositif pochoir claqué à 17 V

Malgré le contraste visible entre les zones gravées et les zones non gravées (Figure C.6), les mesures Raman (Figure C.7) effectuées au niveau des zones sous le contact (spectre en bleu) et qui devraient être gravées nous révèlent des spectres assez semblables à ceux observés au laser UV (Pic D intense, ligne de base non horizontale, apparition d'autres pics de défauts : pic D' et pic D+G) mais démontrant un graphène toujours présent sous le contact malgré le « claquage » de ce dernier.

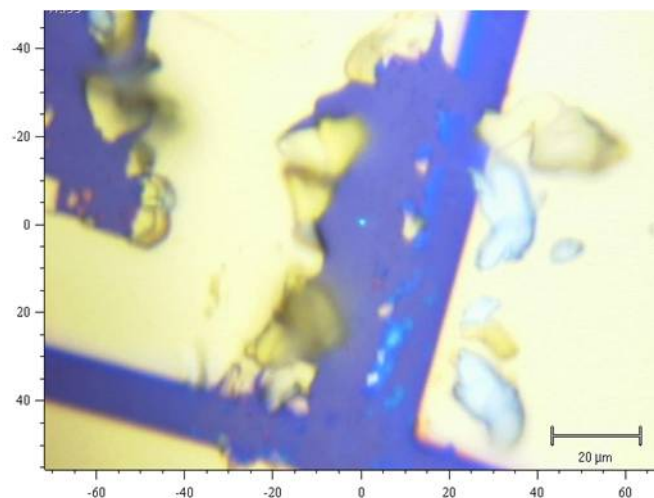


FIGURE C.6 – Image Raman d'un carré « claqué » mais avec du graphène toujours présent en dessous

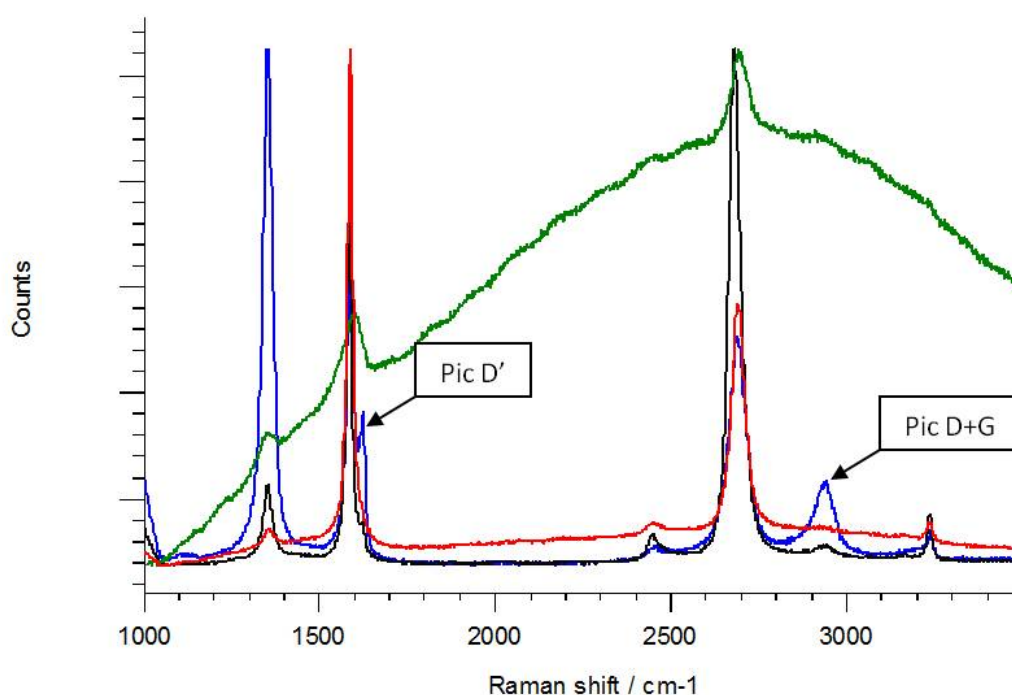


FIGURE C.7 – Spectres Raman du graphène enregistrés après les essais d'isolation par combustion électro-assistée locale (spectre en vert = zone entre deux plots adjacents, spectres en bleu et noir = zone de claquage, spectre en rouge = zone non gravée du canal).

Ces trois méthodes n'ont pas prouvé leur efficacité à graver le graphène, ce qui prouve que c'est un matériau très résistant. L'inefficacité des découpes au laser du Raman et au laser UV peuvent s'expliquer par une question de longueur d'onde, le laser IR ayant réussi à graver le graphène. Par contre, l'isolation par combustion électro-assistée locale a $\pm$ réussi à graver le graphène entre les deux plots adjacents polarisés mais pas le graphène en-dessous des contacts.

Annexe D

Annexe IV

Effet du décapage ionique sur le graphène

Il est important d'étudier l'effet du décapage ionique sur le graphène. Un échantillon de graphène CVD sur un substrat Si/SiO₂ (90 nm d'épaisseur de silice) a donc servi d'échantillon test afin de connaître les effets de ce type de décapage sur la qualité de la monocouche de graphène.

Ci-dessous les spectres Raman de cet échantillon avant et après le décapage ionique (Figure D.1).

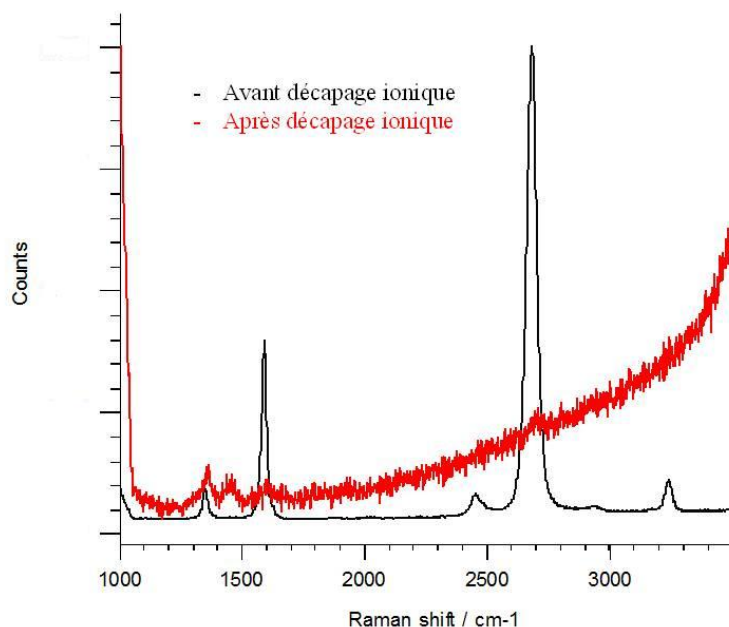


FIGURE D.1 – Spectres Raman de l'échantillon Box 92F-CDH2 avant et après décapage ionique.

Le spectre Raman (spectre en noir) effectué avant le traitement de décapage a révélé la présence de la couche de graphène. Néanmoins, la signature du graphène a disparu suite au décapage ionique (spectre en rouge). Nous avons effectué des mesures Raman sur une partie de

l'échantillon présentant des résidus de la résine de transfert PMMA (Figure D.2).



FIGURE D.2 – Traces de résine sur l'échantillon Box 92F-CDH2

Le spectre Raman, présenté ci-dessous (Figure D.3), a été effectué sur cette partie de l'échantillon. Il démontre la présence d'un graphène, avec un pic de défauts D assez élevé, même après le décapage ionique. Ainsi, la résine résiste à ce type de traitement et elle a donc joué un rôle de protection du graphène présent en dessous.

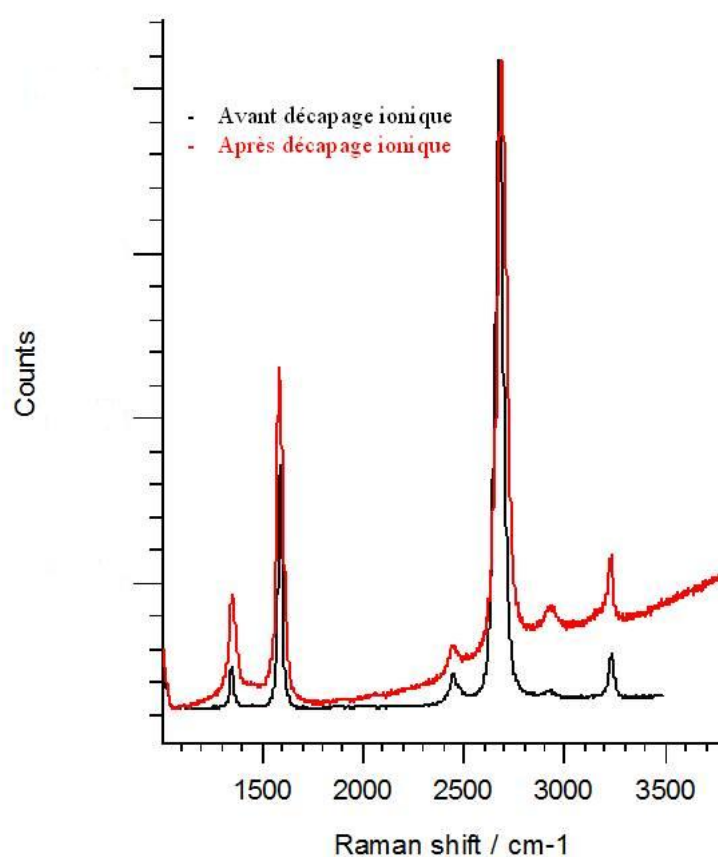


FIGURE D.3 – Spectres Raman de l'échantillon Box 92F-CDH2 avant et après décapage ionique sur une partie résine

Annexe E

Annexe V

Essais de fabrication de transistors circulaires avec sur des métaux autres que le nickel

Plusieurs métaux utilisés comme couche de protection du graphène ont également été testés pour la fabrication des transistors circulaires avec une gravure humide et notamment : Titane/Nickel, Titane/Or et Cobalt (Figure E.1).

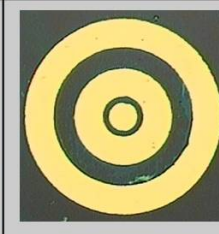
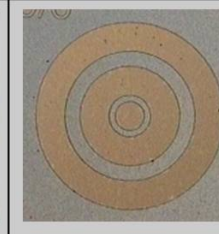
Couche métallique	Ti/Ni	Ti/Au	Ni	Co
Images				

FIGURE E.1 – Images microscope optique de transistors concentriques obtenus par gravure humide de différentes couches métalliques

Les deux premières couches Ti/Ni et Ti/Au ne sont pas compatibles avec du graphène étant donné que le titane se grave avec un traitement acide HCl ou HF. Ces solutions ont déjà prouvé leur impact négatif sur le graphène. Certains échantillons métallisés avec du nickel et du cobalt ont une bonne définition. Néanmoins, le rendement avec cette technique était assez faible dans l'ensemble.

Les dispositifs protégés avec du cobalt ont été fabriqués avec du graphène du LPICM. Il s'agit d'un graphène particulier cru directement sur substrat (quartz) sans aucun besoin de transfert.

Des essais de gravure FeCl_3 ont déjà été effectués sur un premier échantillon cobalt sans succès. En effet, il y avait encore la seconde couche de graphène de surface à enlever. A la suite d'un traitement plasma O_2 , la gravure du cobalt a été effectuée en deux temps. Dans un premier temps, étant donné qu'on avait la même épaisseur de cobalt que de nickel, nous avons

appliqué les mêmes conditions de gravure à 0.2 M pendant 5 minutes (Figure E.2).

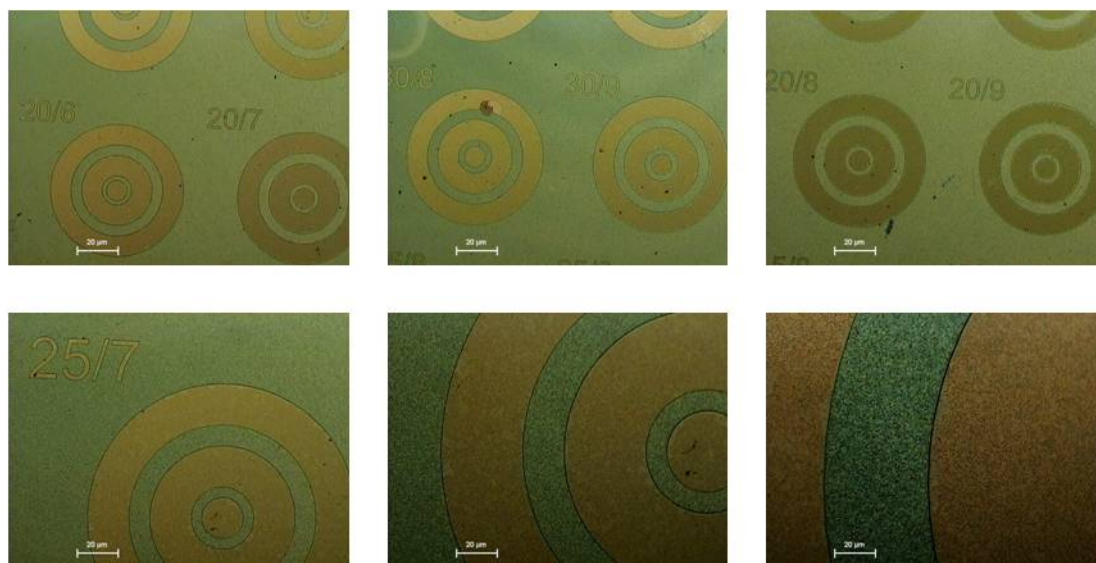


FIGURE E.2 – Images microscope optique de l'échantillon graphène/Cobalt après 5 minutes de gravure FeCl_3

Les images démontrent que la sous-gravure est faible suite à la gravure FeCl_3 . Par ailleurs, on remarque une différence de rugosité de la surface au niveau de l'échantillon comme on peut le voir sur les deux images ci-dessous (Figure E.3). L'image à gauche (a) représentant une surface gravée semble plus rugueuse que celle à droite (b) représentant une partie de la couche de silice sans présence de graphène (la couche de graphène ne couvrant pas entièrement l'échantillon). Cette caractéristique particulière de surface a également été observée lors des mesures Auger (Figure E.4). Elle peut être due à la structure poly-cristalline en grains du cobalt.

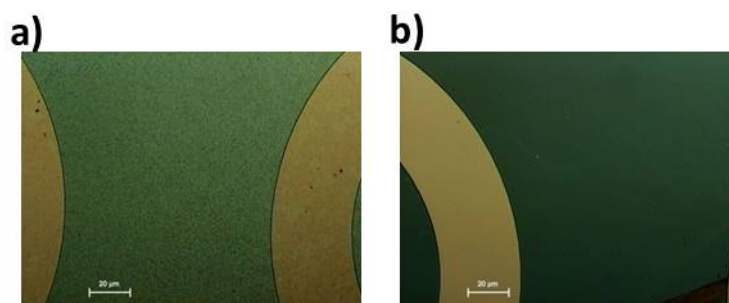


FIGURE E.3 – Images microscope optique de la surface de l'échantillon graphène/Cobalt après gravure

L'analyse AES (Figure E.5) a révélé la présence du cobalt sur les parties gravées. L'attaque chimique du cobalt n'est donc pas complète. L'épaisseur de la couche de cobalt restante est estimée à 1 ou 2 nm. La présence du pic d'oxygène très intense confirme l'oxydation du cobalt en surface (le pic de silicium à 1620 eV étant à peine visible, le pic d'oxygène ne peut donc pas correspondre à celui de silice).

La gravure du cobalt, étant incomplète, on a donc continué l'attaque chimique pendant 2

Annexe F

Annexe VI

Avant de développer le procédé de passivation, plusieurs essais ont été effectués afin de stabiliser les performances du graphène et notamment les mesures in-situ sous flux d'azote. Le même dispositif à base de graphène non-passivé est mesuré d'abord à l'air libre et ensuite sous atmosphère azote avec une purge à flux maximal de 4 SCFM (Standard cubic feet per minute) pendant 30 minutes. Les résultats sur un premier transistor graphène sont présentés dans la Figure F.1 On passe donc d'une hystérèse mesurée d'environ 20 V à l'air libre à une hystérèse inférieure à 5 V sous atmosphère azote.

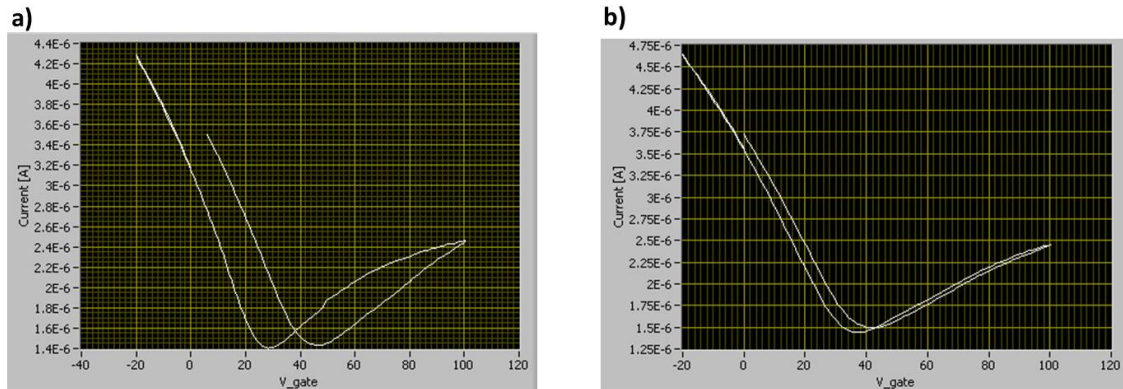


FIGURE F.1 – Mesures I(V) sur LabVIEW d'un transistor graphène a) à l'air libre et b) sous atmosphère azote

On a même réussi sur certains échantillons à supprimer complètement l'hystérèse (Figure F.2)

Par la suite, on a étudié l'approche dans l'autre sens en partant d'un dispositif stable sous flux d'azote qui est par la suite re-mesuré après avoir été exposé à l'air. Enfin, il est à nouveau re-mesuré sous flux d'azote. L'hystérèse est quasi-nulle sous atmosphère azote. L'exposition à l'air pendant quelques secondes "déstabilise" les propriétés du graphène avec une hystérèse évaluée à 3 V. Enfin, une purge sous azote permet de stabiliser finalement les performances du graphène (Figure F.3).

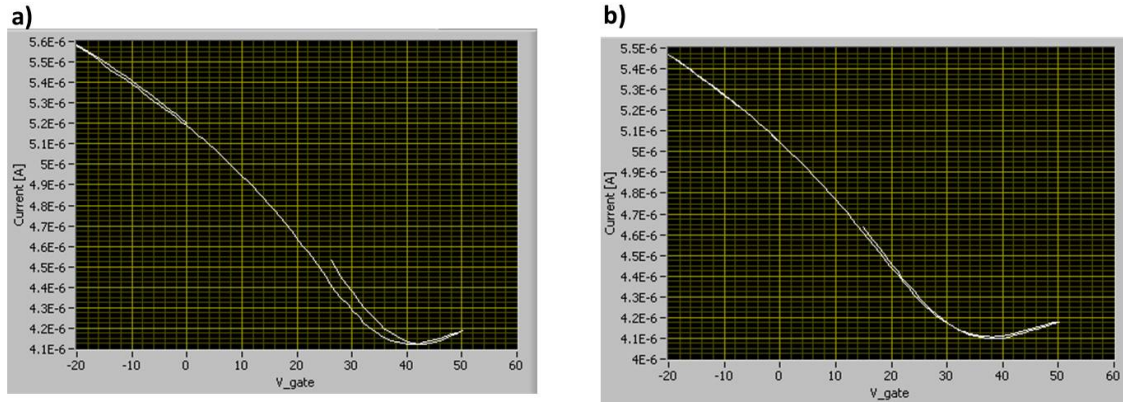


FIGURE F.2 – Mesures I(V) sur LabVIEW d'un second transistor graphène a) à l'air libre et b) sous atmosphère azote

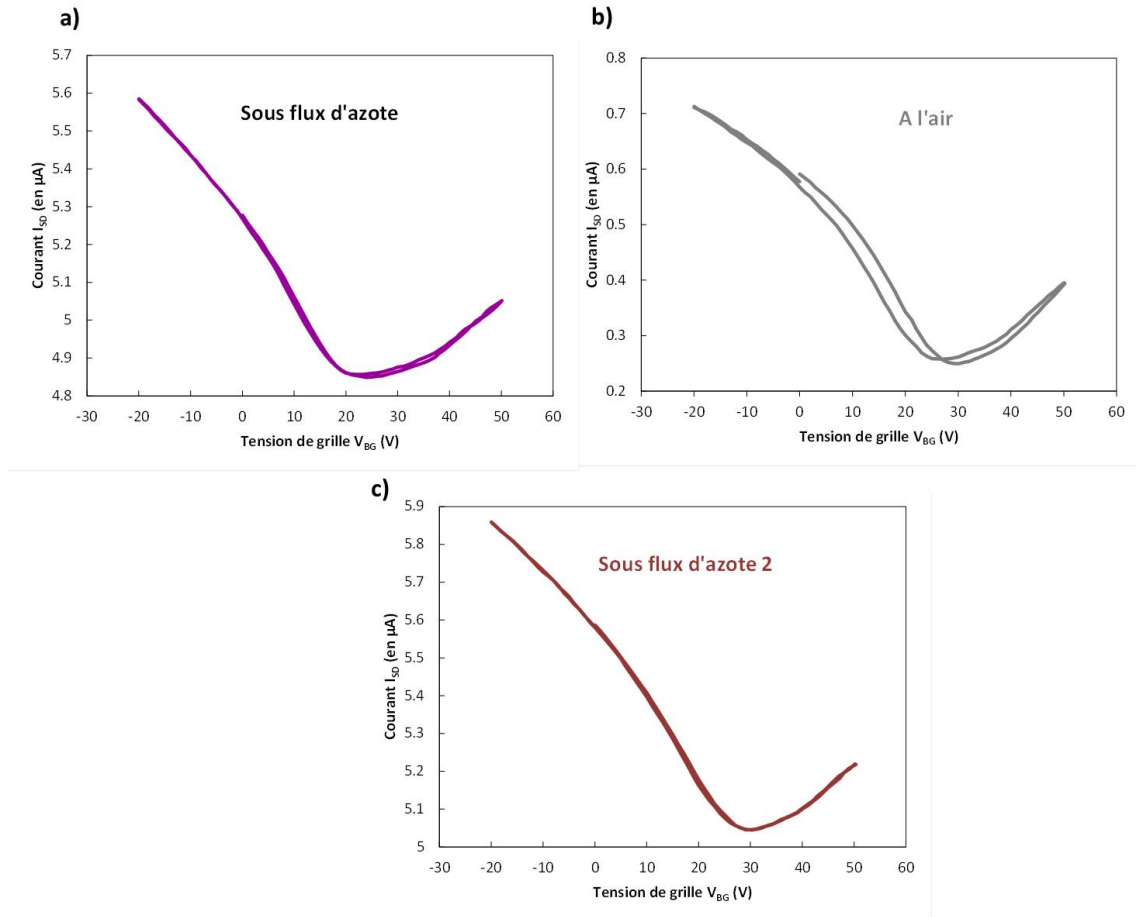


FIGURE F.3 – Mesures I(V) d'un troisième transistor graphène a) sous atmosphère azote b) à l'air libre et c) sous atmosphère azote

La purge sous azote au cours des mesures électriques est donc un bon moyen pour stabiliser de façon ponctuelle les propriétés du graphène. Néanmoins, cette stabilité est temporaire étant

donnée que l'hystérèse est à nouveau mesurée quelques secondes après exposition de l'échantillon à l'air libre. De plus, cette solution est n'est pas envisageable pour les mesures de photodétection étant donné que ce type de mesures nécessite d'enlever la fenêtre supérieure de la station sous pointes afin de focaliser le laser sur l'échantillon.

Bibliographie

- [1] Harold W Kroto, James R Heath, Sean C O'Brien, Robert F Curl, Richard E Smalley, et al. C 60 : buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042) :162–163, 1985.
- [2] Richard E Smalley. Discovering the fullerenes. *Reviews of Modern Physics*, 69(3) :723, 1997.
- [3] Sumio Iijima et al. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348) :56–58, 1991.
- [4] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, SV Morozov, D Jiang, Y_ Zhang, SV Dubonos, , IV Grigorieva, and AA Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696) :666–669, 2004.
- [5] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9) :622, 1947.
- [6] Andrea C Ferrari, Francesco Bonaccorso, Vladimir Fal'Ko, Konstantin S Novoselov, Stephan Roche, Peter Bøggild, Stefano Borini, Frank HL Koppens, Vincenzo Palermo, Nicola Pugno, et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7(11) :4598–4810, 2015.
- [7] AH Castro Neto, F Guinea, NMR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1) :109, 2009.
- [8] Francesco Bonaccorso, Z Sun, Ta Hasan, and AC Ferrari. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature photonics*, 4(9) :611–622, 2010.
- [9] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3) :183–191, 2007.
- [10] KSA Novoselov, Andre K Geim, SVb Morozov, Da Jiang, Mlc Katsnelson, IVa Grigorieva, SVb Dubonos, and AAb Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065) :197–200, 2005.
- [11] Daniel R Cooper, Benjamin D'Anjou, Nageswara Ghattamaneni, Benjamin Harack, Michael Hilke, Alexandre Horth, Norberto Majlis, Mathieu Massicotte, Leron Vandsburger, Eric Whiteway, et al. Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012, 2012.
- [12] Jean-Noël Fuchs and Mark Oliver Goerbig. Introduction to the physical properties of graphene. *Lecture Notes*, 2008.
- [13] Filippo Giannazzo, Vito Raineri, and Emanuele Rimini. Transport properties of graphene with nanoscale lateral resolution. In *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology 2*, pages 247–285. Springer, 2011.
- [14] Andre Konstantin Geim. Graphene : status and prospects. *science*, 324(5934) :1530–1534, 2009.

-
- [15] Seunghyun Lee and Zhaohui Zhong. Nanoelectronic circuits based on two-dimensional atomic layer crystals. *Nanoscale*, 6(22) :13283–13300, 2014.
- [16] S Das Sarma, Shaffique Adam, EH Hwang, and Enrico Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Reviews of Modern Physics*, 83(2) :407, 2011.
- [17] Jens Martin, N Akerman, G Ulbricht, T Lohmann, JH v Smet, K Von Klitzing, and Amir Yacoby. Observation of electron–hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor. *Nature Physics*, 4(2) :144–148, 2008.
- [18] Jian-Hao Chen, WG Cullen, C Jang, MS Fuhrer, and ED Williams. Defect scattering in graphene. *Physical review letters*, 102(23) :236805, 2009.
- [19] J-H Chen, C Jang, S Adam, MS Fuhrer, ED Williams, and Masa Ishigami. Charged-impurity scattering in graphene. *Nature Physics*, 4(5) :377–381, 2008.
- [20] Jian-Hao Chen, Chaun Jang, Shudong Xiao, Masa Ishigami, and Michael S Fuhrer. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on sio₂. *Nature nanotechnology*, 3(4) :206–209, 2008.
- [21] KI Bolotin, KJ Sikes, J Hone, HL Stormer, and Ph Kim. Temperature-dependent transport in suspended graphene. *Physical review letters*, 101(9) :096802, 2008.
- [22] Cory R Dean, Andrea F Young, Inanc Meric, Chris Lee, Lei Wang, S Sorgenfrei, K Watanabe, T Taniguchi, P Kim, KL Shepard, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5(10) :722–726, 2010.
- [23] Alberto F Morpurgo. Condensed-matter physics : Dirac electrons broken to pieces. *Nature*, 462(7270) :170–171, 2009.
- [24] Kirill I Bolotin, KJ Sikes, Zd Jiang, M Klima, G Fudenberg, J Hone, Ph Kim, and HL Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9) :351–355, 2008.
- [25] Konstantin V Emtsev, Aaron Bostwick, Karsten Horn, Johannes Jobst, Gary L Kellogg, Lothar Ley, Jessica L McChesney, Taisuke Ohta, Sergey A Reshanov, Jonas Röhr, et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature materials*, 8(3) :203–207, 2009.
- [26] Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwang S Kim, Jong-Hyun Ahn, Philip Kim, Jae-Young Choi, and Byung Hee Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230) :706–710, 2009.
- [27] Xuesong Li, Carl W Magnuson, Archana Venugopal, Jinho An, Ji Won Suk, Boyang Han, Mark Borysiak, Weiwei Cai, Aruna Velamakanni, Yanwu Zhu, et al. Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process. *Nano letters*, 10(11) :4328–4334, 2010.
- [28] Rahul Raveendran Nair, Peter Blake, Alexander N Grigorenko, Konstantin S Novoselov, Tim J Booth, Tobias Stauber, Nuno MR Peres, and Andre K Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881) :1308–1308, 2008.
- [29] Shanshan Chen, Arden L Moore, Weiwei Cai, Ji Won Suk, Jinho An, Columbia Mishra, Charles Amos, Carl W Magnuson, Junyong Kang, Li Shi, et al. Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments. *ACS nano*, 5(1) :321–328, 2010.

- [30] Clement Faugeras, Blaise Faugeras, Milan Orlita, Marek Potemski, Rahul R Nair, and AK Geim. Thermal conductivity of graphene in corbino membrane geometry. *ACS nano*, 4(4) :1889–1892, 2010.
- [31] Jae-Ung Lee, Duhee Yoon, Hakseong Kim, Sang Wook Lee, and Hyeonsik Cheong. Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by raman spectroscopy. *Physical Review B*, 83(8) :081419, 2011.
- [32] Alexander A Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3) :902–907, 2008.
- [33] S Ghosh, I Calizo, D Teweldebrhan, EP Pokatilov, DL Nika, AA Balandin, W Bao, F Miao, and C Ning Lau. Extremely high thermal conductivity of graphene : Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters*, 92(15) :151911, 2008.
- [34] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887) :385–388, 2008.
- [35] IW Frank, David M Tanenbaum, AM Van der Zande, and Paul L McEuen. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 25(6) :2558–2561, 2007.
- [36] Tim J Booth, Peter Blake, Rahul R Nair, Da Jiang, Ernie W Hill, Ursel Bangert, Andrew Bleloch, Mhairi Gass, Kostya S Novoselov, Mikhail I Katsnelson, et al. Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness. *Nano letters*, 8(8) :2442–2446, 2008.
- [37] William S Hummers Jr and Richard E Offeman. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6) :1339–1339, 1958.
- [38] Michael J McAllister, Je-Luen Li, Douglas H Adamson, Hannes C Schniepp, Ahmed A Abdala, Jun Liu, Margarita Herrera-Alonso, David L Milius, Roberto Car, Robert K Prud’homme, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials*, 19(18) :4396–4404, 2007.
- [39] I Forbeaux, J-M Themlin, and J-M Debever. High-temperature graphitization of the 6h-sic (0001) face. *Surface science*, 442(1) :9–18, 1999.
- [40] AJ Van Bommel, JE Crombeen, and A Van Tooren. Leed and auger electron observations of the sic (0001) surface. *Surface Science*, 48(2) :463–472, 1975.
- [41] A Charrier, A Coati, T Argunova, F Thibaudau, Y Garreau, R Pinchaux, I Forbeaux, J-M Debever, M Sauvage-Simkin, and J-M Themlin. Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films. *Journal of applied physics*, 92(5) :2479–2484, 2002.
- [42] Konstantin V Emtsev, Aaron Bostwick, Karsten Horn, Johannes Jobst, Gary L Kellogg, Lothar Ley, Jessica L McChesney, Taisuke Ohta, Sergey A Reshanov, Eli Rotenberg, et al. Atmospheric pressure graphitization of sic (0001)-a route towards wafer-size graphene layers. *arXiv preprint arXiv :0808.1222*, 2008.
- [43] Claire Berger, Zhimin Song, Tianbo Li, Xuebin Li, Asmerom Y Ogbazghi, Rui Feng, Zhenting Dai, Alexei N Marchenkov, Edward H Conrad, Phillip N First, et al. Ultra-

- thin epitaxial graphite : 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(52) :19912–19916, 2004.
- [44] Claire Berger, Zhimin Song, Xuebin Li, Xiaosong Wu, Nate Brown, Cécile Naud, Didier Mayou, Tianbo Li, Joanna Hass, Alexei N Marchenkov, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777) :1191–1196, 2006.
 - [45] TA Land, Th Michely, RJ Behm, JC Hemminger, and G Comsa. Stm investigation of single layer graphite structures produced on pt (111) by hydrocarbon decomposition. *Surface Science*, 264(3) :261–270, 1992.
 - [46] David E Starr, Eugene M Pazhetnov, Andrey I Stadnichenko, Andrey I Boronin, and Shamil K Shaikhutdinov. Carbon films grown on pt (111) as supports for model gold catalysts. *Surface science*, 600(13) :2688–2695, 2006.
 - [47] AL Vázquez De Parga, F Calleja, BMCG Borca, MCG Passeggi Jr, JJ Hinarejos, F Guinea, and R Miranda. Periodically rippled graphene : growth and spatially resolved electronic structure. *Physical Review Letters*, 100(5) :056807, 2008.
 - [48] Peter W Sutter, Jan-Ingo Flege, and Eli A Sutter. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature materials*, 7(5) :406–411, 2008.
 - [49] Johann Coraux, Alpha T N'Diaye, Carsten Busse, and Thomas Michely. Structural coherency of graphene on ir (111). *Nano letters*, 8(2) :565–570, 2008.
 - [50] EV Rut'kov, A Ya Tontegode, et al. Interaction of silver atoms with iridium and with a two-dimensional graphite film on iridium : Adsorption, desorption, and dissolution. *Physics of the Solid State*, 46(2) :371–377, 2004.
 - [51] Alfonso Reina, Xiaoting Jia, John Ho, Daniel Nezich, Hyungbin Son, Vladimir Bulovic, Mildred S Dresselhaus, and Jing Kong. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 9(1) :30–35, 2008.
 - [52] Y Gamo, A Nagashima, M Wakabayashi, M Terai, and C Oshima. Atomic structure of monolayer graphite formed on ni (111). *Surface Science*, 374(1) :61–64, 1997.
 - [53] Takanori Kawano, Masayuki Kawaguchi, Yuji Okamoto, Hiroyuki Enomoto, and Hiroyuki Bando. Preparation of layered b/c/n thin films on nickel single crystal by lpcvd. *Solid state sciences*, 4(11) :1521–1527, 2002.
 - [54] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932) :1312–1314, 2009.
 - [55] Sukang Bae, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae-Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5(8) :574–578, 2010.
 - [56] Francesco Bonaccorso, Antonio Lombardo, Tawfique Hasan, Zhipei Sun, Luigi Colombo, and Andrea C Ferrari. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today*, 15(12) :564–589, 2012.
 - [57] Amaia Zurutuza and Claudio Marinelli. Challenges and opportunities in graphene commercialization. *Nature nanotechnology*, 9(10) :730–734, 2014.

- [58] David MA Mackenzie, Jonas D Buron, Patrick R Whelan, Bjarke S Jessen, Adnan Silajdžić, Amaia Pesquera, Alba Centeno, Amaia Zurutuza, Peter Bøggild, and Dirch H Petersen. Fabrication of cvd graphene-based devices via laser ablation for wafer-scale characterization. *2D Materials*, 2(4) :045003, 2015.
- [59] Ning Zhan, Mario Olmedo, Guoping Wang, and Jianlin Liu. Layer-by-layer synthesis of large-area graphene films by thermal cracker enhanced gas source molecular beam epitaxy. *Carbon*, 49(6) :2046–2052, 2011.
- [60] Dmitry V Kosynkin, Amanda L Higginbotham, Alexander Sinitskii, Jay R Lomeda, Ayrat Dimiev, B Katherine Price, and James M Tour. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458(7240) :872–876, 2009.
- [61] KS Subrahmanyam, LS Panchakarla, A Govindaraj, and CNR Rao. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11) :4257–4259, 2009.
- [62] Yu-Ming Lin, Keith A Jenkins, Alberto Valdes-Garcia, Joshua P Small, Damon B Farmer, and Phaeton Avouris. Operation of graphene transistors at ghz frequencies. *arXiv preprint arXiv :0812.1586*, 2008.
- [63] P Blake, EW Hill, AH Castro Neto, KS Novoselov, D Jiang, R Yang, TJ Booth, and AK Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6) :063124, 2007.
- [64] Beidou Guo, Qian Liu, Erdan Chen, Hewei Zhu, Liang Fang, and Jian Ru Gong. Controllable n-doping of graphene. *Nano letters*, 10(12) :4975–4980, 2010.
- [65] Jahan M Dawlaty, Shriram Shivaraman, Jared Strait, Paul George, Mvs Chandrashekhkar, Farhan Rana, Michael G Spencer, Dmitry Veksler, and Yunqing Chen. Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible. *Applied Physics Letters*, 93(13) :131905, 2008.
- [66] AR Wright, JC Cao, and C Zhang. Enhanced optical conductivity of bilayer graphene nanoribbons in the terahertz regime. *Physical review letters*, 103(20) :207401, 2009.
- [67] Thomas Mueller, Fengnian Xia, and Phaeton Avouris. Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nature Photonics*, 4(5) :297–301, 2010.
- [68] Evaporation thermique, cours. :<http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8c.htm>. 2005.
- [69] Technologie des couches minces : Préparation des couches minces, pulvérisation cathodique. :http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/physique/couche/chap_pc1.htm. 2013.
- [70] Riikka L Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition : A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of applied physics*, 97(12) :121301, 2005.
- [71] Seyoung Kim, Junghyo Nah, Insun Jo, Davood Shahrjerdi, Luigi Colombo, Zhen Yao, Emanuel Tutuc, and Sanjay K. Banerjee. Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with al₂o₃ dielectric. *Applied Physics Letters*, 94(6), 2009.
- [72] Li Zheng, Xinhong Cheng, Duo Cao, Gang Wang, Zhongjian Wang, Dawei Xu, Chao Xia, Lingyan Shen, Yuehui Yu, and Dashen Shen. Improvement of al₂o₃ films on graphene grown by atomic layer deposition with pre-h₂o treatment. *ACS applied materials & interfaces*, 6(10) :7014–7019, 2014.

- [73] Li Zheng, Xinhong Cheng, Duo Cao, Zhongjian Wang, Chao Xia, Yuehui Yu, and Dashen Shen. Property transformation of graphene with Al_2O_3 films deposited directly by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 104(2) :023112, 2014.
- [74] Marie-Blandine Martin, Bruno Dlubak, Robert S Weatherup, Heejun Yang, Cyrille Deranlot, Karim Bouzehouane, Frederic Petroff, Abdelmadjid Anane, Stephan Hofmann, John Robertson, et al. Sub-nanometer atomic layer deposition for spintronics in magnetic tunnel junctions based on graphene spin-filtering membranes. *ACS nano*, 8(8) :7890–7895, 2014.
- [75] Richard W Bonner, Jens Weyant, Evan Fleming, Kevin Lu, and Daniel Reist. Passivation coatings for micro-channel coolers. In *2012 Twenty-Seventh Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC)*, pages 498–502. IEEE, 2012.
- [76] Xinye Liu, Sasangan Ramanathan, Ana Longdergan, Anuranjan Srivastava, Eddie Lee, Thomas E Seidel, Jeffrey T Barton, Dawen Pang, and Roy G Gordon. Ald of hafnium oxide thin films from tetrakis (ethylmethylamino) hafnium and ozone. *Journal of the electrochemical society*, 152(3) :G213–G219, 2005.
- [77] Michael David Henry. *ICP etching of silicon for micro and nanoscale devices*. PhD thesis, California Institute of Technology, 2010.
- [78] Recep Zan, Chris Muryn, Ursel Bangert, Philip Mattocks, Paul Wincott, David Vaughan, Xuesong Li, Luigi Colombo, Rodney S Ruoff, Bruce Hamilton, et al. Scanning tunnelling microscopy of suspended graphene. *Nanoscale*, 4(10) :3065–3068, 2012.
- [79] Tom Yager, Matthew J Webb, Helena Grennberg, Rositsa Yakimova, Samuel Lara-Avila, and Sergey Kubatkin. High mobility epitaxial graphene devices via aqueous-ozone processing. *Applied Physics Letters*, 106(6) :063503, 2015.
- [80] Zhen Hua Ni, Hao Min Wang, Zhi Qiang Luo, Ying Ying Wang, Ting Yu, Yi Hong Wu, and Ze Xiang Shen. The effect of vacuum annealing on graphene. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(5) :479–483, 2010.
- [81] Zengguang Cheng, Qiaoyu Zhou, Chenxuan Wang, Qiang Li, Chen Wang, and Ying Fang. Toward intrinsic graphene surfaces : a systematic study on thermal annealing and wet-chemical treatment of SiO_2 -supported graphene devices. *Nano letters*, 11(2) :767–771, 2011.
- [82] Yung-Chang Lin, Chun-Chieh Lu, Chao-Huei Yeh, Chuanhong Jin, Kazu Suenaga, and Po-Wen Chiu. Graphene annealing : how clean can it be? *Nano letters*, 12(1) :414–419, 2011.
- [83] Chan Wook Jang, Ju Hwan Kim, Jong Min Kim, Dong Hee Shin, Sung Kim, and Suk-Ho Choi. Rapid-thermal-annealing surface treatment for restoring the intrinsic properties of graphene field-effect transistors. *Nanotechnology*, 24(40) :405301, 2013.
- [84] SV Morozov, KS Novoselov, MI Katsnelson, F Schedin, DC Elias, JA Jaszczak, and AK Geim. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical review letters*, 100(1) :016602, 2008.
- [85] Masa Ishigami, JH Chen, WG Cullen, MS Fuhrer, and ED Williams. Atomic structure of graphene on SiO_2 . *Nano letters*, 7(6) :1643–1648, 2007.
- [86] Alexander S Mayorov, Roman V Gorbachev, Sergey V Morozov, Liam Britnell, Rashid Jalil, Leonid A Ponomarenko, Peter Blake, Kostya S Novoselov, Kenji Watanabe, Takashi

- Taniguchi, et al. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano letters*, 11(6) :2396–2399, 2011.
- [87] A Di Bartolomeo, F Giubileo, L Iemmo, F Romeo, S Santandrea, and U Gambardella. Transfer characteristics and contact resistance in ni-and ti-contacted graphene-based field-effect transistors. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(15) :155303, 2013.
- [88] Osman Balci and Coskun Kocabas. Rapid thermal annealing of graphene-metal contact. *Applied Physics Letters*, 101(24) :243105, 2012.
- [89] Dorothee Hug. Fabrication of single and bilayer graphene flakes. 2009.
- [90] Youngkun Ahn, Hyein Kim, Young-Hwan Kim, Yeonjin Yi, and Seong-Il Kim. Procedure of removing polymer residues and its influences on electronic and structural characteristics of graphene. *Applied Physics Letters*, 102(9) :091602, 2013.
- [91] Jianhui Chen, Tuwan Shi, Tuocheng Cai, Tao Xu, Litao Sun, Xiaosong Wu, and Dapeng Yu. Self healing of defected graphene. *Applied Physics Letters*, 102(10) :103107, 2013.
- [92] Joshua A Robinson, Michael LaBella, Mike Zhu, Matt Hollander, Richard Kasarda, Zachary Hughes, Kathleen Trumbull, Randal Cavalero, and David Snyder. Contacting graphene. *Applied Physics Letters*, 98(5) :053103, 2011.
- [93] Young Gon Lee, Yun Ji Kim, Chang Goo Kang, Chunhum Cho, Sangchul Lee, Hyeon Jun Hwang, Ukjin Jung, and Byoung Hun Lee. Influence of extrinsic factors on accuracy of mobility extraction in graphene metal-oxide-semiconductor field effect transistors. *Applied Physics Letters*, 102(9) :093121, 2013.
- [94] M Clavel, T Poiroux, M Mouis, L Becerra, JL Thomassin, A Zenasni, G Lapertot, D Rouchon, D Lafond, and O Faynot. Study of annealing temperature influence on the performance of top gated graphene/sic transistors. *Solid-State Electronics*, 71 :2–6, 2012.
- [95] Niclas Lindvall, Alexey Kalabukhov, and August Yurgens. Cleaning graphene using atomic force microscope. *Journal of Applied Physics*, 111(6) :064904, 2012.
- [96] Blechinger Fritz, Herbert Gross, and Aichtner Bertram. *Handbook of Optical Systems : Survey of Optical Instruments*. Wiley-VCH, 2008.
- [97] Chandrasekhara Venkata Raman and Kariamanikkam Srinivasa Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121 :501–502, 1928.
- [98] Yan Wang, Daniel C Alsmeyer, and Richard L McCreery. Raman spectroscopy of carbon materials : structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials*, 2(5) :557–563, 1990.
- [99] Andrea C Ferrari and Denis M Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4) :235–246, 2013.
- [100] DM Basko, S Piscanec, and AC Ferrari. Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon raman intensity in graphene. *Physical Review B*, 80(16) :165413, 2009.
- [101] Cinzia Casiraghi, Achim Hartschuh, Huihong Qian, S Piscanec, Carsten Georgi, A Fasoli, KS Novoselov, DM Basko, and AC Ferrari. Raman spectroscopy of graphene edges. *Nano letters*, 9(4) :1433–1441, 2009.
- [102] AC Ferrari, JC Meyer, V Scardaci, C Casiraghi, Michele Lazzeri, Francesco Mauri, S Piscanec, Da Jiang, KS Novoselov, S Roth, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18) :187401, 2006.

-
- [103] Andrea C Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite : disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, 143(1) :47–57, 2007.
- [104] Zongping Chen, Wencai Ren, Bilu Liu, Libo Gao, Songfeng Pei, Zhong-Shuai Wu, Jinping Zhao, and Hui-Ming Cheng. Bulk growth of mono-to few-layer graphene on nickel particles by chemical vapor deposition from methane. *Carbon*, 48(12) :3543–3550, 2010.
- [105] Ying Ying Wang, Zhen Hua Ni, Ting Yu, Ze Xiang Shen, Hao Min Wang, Yi Hong Wu, Wei Chen, and Andrew Thye Shen Wee. Raman studies of monolayer graphene : the substrate effect. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(29) :10637–10640, 2008.
- [106] Simone Pisana, Michele Lazzeri, Cinzia Casiraghi, Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Andrea C Ferrari, and Francesco Mauri. Breakdown of the adiabatic born–oppenheimer approximation in graphene. *Nature materials*, 6(3) :198–201, 2007.
- [107] Anindya Das, S Pisana, B Chakraborty, S Piscanec, SK Saha, UV Waghmare, KS Novoselov, HR Krishnamurthy, AK Geim, AC Ferrari, et al. Monitoring dopants by raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature nanotechnology*, 3(4) :210–215, 2008.
- [108] Gerd Binnig, Calvin F Quate, and Ch Gerber. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9) :930, 1986.
- [109] JD Bernal. The structure of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(740) :749–773, 1924.
- [110] Zhihong Chen, Yu-Ming Lin, Michael J Rooks, and Phaedon Avouris. Graphene nanoribbon electronics. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40(2) :228–232, 2007.
- [111] P Nemes-Incze, Z Osváth, K Kamarás, and LP Biró. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy. *Carbon*, 46(11) :1435–1442, 2008.
- [112] Awnish Gupta, Gugang Chen, P Joshi, S Tadigadapa, and PC Eklund. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano letters*, 6(12) :2667–2673, 2006.
- [113] Daniel Jean David and Renaud Caplain. Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces. 1988.
- [114] Bernard Agius, Michel Froment, François Abel, and Guy Beaunier. *Surfaces, interfaces et films minces : Observation et analyse*. Bordas, 1990.
- [115] Frank Schwierz. Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, 5(7) :487–496, 2010.
- [116] A Venugopal, L Colombo, and EM Vogel. Contact resistance in few and multilayer graphene devices. *Applied Physics Letters*, 96(1) :013512, 2010.
- [117] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L Stormer, and Philip Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry’s phase in graphene. *Nature*, 438(7065) :201–204, 2005.
- [118] Johanna Anteroinen, Wonjae Kim, Kari Stadius, Juha Riikonen, Harri Lipsanen, and Jussi Ryynanen. Extraction of graphene-titanium contact resistances using transfer length measurement and a curve-fit method. *World Acad. Sci. Eng. Technol*, 6 :08–25, 2012.
- [119] Arolyn Conwill. Contact resistance of graphene-based devices by tlm.

- [120] Mikkel Buster Klarskov, Henrik Friis Dam, Dirch Hjorth Petersen, Torben Michael Hansen, A Löwenborg, TJ Booth, Michael Stenbæk Schmidt, R Lin, PF Nielsen, and Peter Bøggild. Fast and direct measurements of the electrical properties of graphene using micro four-point probes. *Nanotechnology*, 22(44) :445702, 2011.
- [121] Yuanbo Zhang, Victor W Brar, Caglar Girit, Alex Zettl, and Michael F Crommie. Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene. *Nature Physics*, 5(10) :722–726, 2009.
- [122] Inanc Meric, Melinda Y Han, Andrea F Young, Barbaros Ozyilmaz, Philip Kim, and Kenneth L Shepard. Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, 3(11) :654–659, 2008.
- [123] Hua Zhong, Zhiyong Zhang, Haitao Xu, Chenguang Qiu, and Lian-Mao Peng. Comparison of mobility extraction methods based on field-effect measurements for graphene. *AIP Advances*, 5(5) :057136, 2015.
- [124] Archana Venugopal, Jack Chan, Xuesong Li, Carl W Magnuson, Wiley P Kirk, Luigi Colombo, Rodney S Ruoff, and Eric M Vogel. Effective mobility of single-layer graphene transistors as a function of channel dimensions. *Journal of Applied Physics*, 109(10) :104511, 2011.
- [125] Eric Vogel, Archana Venugopal, and Luigi Colombo. Transport properties of graphene transistors. *ECS Transactions*, 35(3) :229–237, 2011.
- [126] Joshua T Smith, Aaron D Franklin, Damon B Farmer, and Christos D Dimitrakopoulos. Reducing contact resistance in graphene devices through contact area patterning. *ACS nano*, 7(4) :3661–3667, 2013.
- [127] K Nagashio, T Nishimura, K Kita, and A Toriumi. Contact resistivity and current flow path at metal/graphene contact. *Applied Physics Letters*, 97(14) :143514, 2010.
- [128] Mahmood Aliofkhazraei, Nasar Ali, William I Milne, Cengiz S Ozkan, Stanislaw Mitura, and Juana L Gervasoni. *Graphene Science Handbook : Size-Dependent Properties*. CRC Press, 2016.
- [129] Oscar Vazquez-Mena, Luis Guillermo Villanueva, Veronica Savu, Katrin Sidler, Philippe Langlet, and Juergen Brugger. Analysis of the blurring in stencil lithography. *Nanotechnology*, 20(41) :415303, 2009.
- [130] Maryna Lishchynska, Victor Bourenkov, Marc AF van den Boogaart, Lianne Doeswijk, Juergen Brugger, and James C Greer. Predicting mask distortion, clogging and pattern transfer for stencil lithography. *Microelectronic Engineering*, 84(1) :42–53, 2007.
- [131] Oscar Vazquez-Mena, Katrin Sidler, Veronica Savu, Chan Woo Park, Luis Guillermo Villanueva, and Juergen Brugger. Reliable and improved nanoscale stencil lithography by membrane stabilization, blurring, and clogging corrections. *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, 10(2) :352–357, 2011.
- [132] K Nagashio, T Nishimura, K Kita, and A Toriumi. Metal/graphene contact as a performance killer of ultra-high mobility graphene analysis of intrinsic mobility and contact resistance. In *2009 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, pages 1–4. IEEE, 2009.
- [133] Hye Jin Park, Jannik Meyer, Siegmund Roth, and Viera Skákalová. Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition. *Carbon*, 48(4) :1088–1094, 2010.

- [134] Youngbin Lee, Sukang Bae, Houk Jang, Sukjae Jang, Shou-En Zhu, Sung Hyun Sim, Young Il Song, Byung Hee Hong, and Jong-Hyun Ahn. Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films. *Nano letters*, 10(2) :490–493, 2010.
- [135] Chu-Young Cho, Minhyeok Choe, Sang-Jun Lee, Sang-Hyun Hong, Takhee Lee, Wantae Lim, Sung-Tae Kim, and Seong-Ju Park. Near-ultraviolet light-emitting diodes with transparent conducting layer of gold-doped multi-layer graphene. *Journal of Applied Physics*, 113(11) :113102, 2013.
- [136] Matthew O’Brien and Barbara Nichols. Cvd synthesis and characterization of graphene thin films. Technical report, DTIC Document, 2010.
- [137] Jian Chen, Hui Bi, Shengrui Sun, Yufeng Tang, Wei Zhao, Tianquan Lin, Dongyun Wan, Fuqiang Huang, Xiaodong Zhou, Xiaoming Xie, et al. Highly conductive and flexible paper of 1d silver-nanowire-doped graphene. *ACS applied materials & interfaces*, 5(4) :1408–1413, 2013.
- [138] Chun-Chieh Lu, Chuanhong Jin, Yung-Chang Lin, Chi-Ruei Huang, Kazu Suenaga, and Po-Wen Chiu. Characterization of graphene grown on bulk and thin film nickel. *Langmuir*, 27(22) :13748–13753, 2011.
- [139] HongKyw Choi, Jong Yun Kim, Sung-Yool Choi, Choon-Gi Choi, and Hu Young Jeong. Characterization of chemical vapor deposition-grown graphene films with various etchants. *Carbon letters*, 13(1) :44–47, 2012.
- [140] Michael Thompson Pettes, Hengxing Ji, Rodney S Ruoff, and Li Shi. Thermal transport in three-dimensional foam architectures of few-layer graphene and ultrathin graphite. *Nano letters*, 12(6) :2959–2964, 2012.
- [141] Weiwei Li, Song Gao, Liqiong Wu, Shengqiang Qiu, Yufen Guo, Xiumei Geng, Mingliang Chen, Shutian Liao, Chao Zhu, Youpin Gong, et al. High-density three-dimension graphene macroscopic objects for high-capacity removal of heavy metal ions. *Scientific reports*, 3, 2013.
- [142] Kirt R Williams, Kishan Gupta, and Matthew Wasilik. Etch rates for micromachining processing-part ii. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 12(6) :761–778, 2003.
- [143] Wenjing Fang et al. *Bilayer graphene growth by low pressure chemical vapor deposition on copper foil*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2012.
- [144] Zhiwei Peng, Zheng Yan, Zhengzong Sun, and James M Tour. Direct growth of bilayer graphene on sio2 substrates by carbon diffusion through nickel. *ACS nano*, 5(10) :8241–8247, 2011.
- [145] Sebastien Pacchini. *Etude des potentialités des nanotubes de carbone dans le domaine hyperfréquence : Application à l’élaboration de matériaux nanocomposites et contribution à la miniaturisation de composants électromécaniques (NEMS)*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2008.
- [146] Jens Hofrichter, Bartholomäus N Szafraneck, Martin Otto, Tim J Echtermeyer, Matthias Baus, Anne Majerus, Viktor Geringer, Manfred Ramsteiner, and Heinrich Kurz. Synthesis of graphene on silicon dioxide by a solid carbon source. *Nano letters*, 10(1) :36–42, 2009.
- [147] D.L. Burgess and O.D. Trapp. *Failure & Yield Analysis Handbook*. Technology Associates, 1987.

- [148] Bart N Szafraneck, Gianluca Fiori, Daniel Schall, Daniel Neumaier, and Heinrich Kurz. Current saturation and voltage gain in bilayer graphene field effect transistors. *Nano letters*, 12(3) :1324–1328, 2012.
- [149] Huilong Xu, Zhiyong Zhang, Haitao Xu, Zhenxing Wang, Sheng Wang, and Lian-Mao Peng. Top-gated graphene field-effect transistors with high normalized transconductance and designable dirac point voltage. *ACS nano*, 5(6) :5031–5037, 2011.
- [150] Amaia ZurutuzaáElorza et al. Highly air stable passivation of graphene based field effect devices. *Nanoscale*, 7(8) :3558–3564, 2015.
- [151] Chang Goo Kang, Young Gon Lee, Sang Kyung Lee, Eunji Park, Chunhum Cho, Sung Kwan Lim, Hyeon Jun Hwang, and Byoung Hun Lee. Mechanism of the effects of low temperature al₂o₃ passivation on graphene field effect transistors. *Carbon*, 53 :182–187, 2013.
- [152] Young Gon Lee, Chang Goo Kang, Chunhum Cho, Yonghun Kim, Hyeon Jun Hwang, and Byoung Hun Lee. Quantitative analysis of hysteretic reactions at the interface of graphene and sio₂ using the short pulse i–v method. *Carbon*, 60 :453–460, 2013.
- [153] Bruno Dlubak, Piran R Kidambi, Robert S Weatherup, Stephan Hofmann, and John Robertson. Substrate-assisted nucleation of ultra-thin dielectric layers on graphene by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 100(17) :173113, 2012.
- [154] Xinran Wang, Scott M Tabakman, and Hongjie Dai. Atomic layer deposition of metal oxides on pristine and functionalized graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 130(26) :8152–8153, 2008.
- [155] Helin Cao, Qingkai Yu, Luis A Jauregui, Jifa Tian, Wei Wu, Zhihong Liu, Romaneh Jalilian, Daniel K Benjamin, Zhigang Jiang, Jiming Bao, et al. Electronic transport in chemical vapor deposited graphene synthesized on cu : Quantum hall effect and weak localization. *arXiv preprint arXiv :0910.4329*, 2009.
- [156] Hailong Zhou, Woo Jong Yu, Lixin Liu, Rui Cheng, Yu Chen, Xiaoqing Huang, Yuan Liu, Yang Wang, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene. *Nature communications*, 4, 2013.
- [157] Srikar Jandhyala, Greg Mordi, Bongki Lee, Geunsik Lee, Carlo Floresca, Pil-Ryung Cha, Jinho Ahn, Robert M Wallace, Yves J Chabal, Moon J Kim, et al. Atomic layer deposition of dielectrics on graphene using reversibly physisorbed ozone. *ACS nano*, 6(3) :2722–2730, 2012.
- [158] Yun Ji Kim, Young Gon Lee, Ukjin Jung, Sangchul Lee, Sang Kyung Lee, and Byoung Hun Lee. A facile process to achieve hysteresis-free and fully stabilized graphene field-effect transistors. *Nanoscale*, 7(9) :4013–4019, 2015.
- [159] Jedec's "interface standard for nominal 3v/3.3v supply digital integrated circuits" available online at. <http://www.jedec.org/sites/default/files/docs/jesd8c-01.pdf>. Accessed : 2010-09-30.
- [160] Eduardo V Castro, H Ochoa, MI Katsnelson, RV Gorbachev, DC Elias, KS Novoselov, AK Geim, and F Guinea. Limits on charge carrier mobility in suspended graphene due to flexural phonons. *Physical review letters*, 105(26) :266601, 2010.
- [161] Damon B Farmer, Hsin-Ying Chiu, Yu-Ming Lin, Keith A Jenkins, Fengnian Xia, and Phaedon Avouris. Utilization of a buffered dielectric to achieve high field-effect carrier mobility in graphene transistors. *Nano letters*, 9(12) :4474–4478, 2009.

- [162] Helin Cao, Qingkai Yu, Robert Colby, Deepak Pandey, CS Park, Jie Lian, Dmitry Zemlyanov, Isaac Childres, Vladimir Drachev, Eric A Stach, et al. Large-scale graphitic thin films synthesized on ni and transferred to insulators : Structural and electronic properties. *Journal of applied physics*, 107(4) :044310, 2010.
- [163] Max C Lemme, Tim J Echtermeyer, Matthias Baus, and Heinrich Kurz. A graphene field-effect device. *arXiv preprint cond-mat/0703208*, 2007.
- [164] Archana Venugopal, Luigi Colombo, and Eric M Vogel. Issues with characterizing transport properties of graphene field effect transistors. *Solid State Communications*, 152(15) :1311–1316, 2012.
- [165] Wenjuan Zhu, Vasili Perebeinos, Marcus Freitag, and Phaeton Avouris. Carrier scattering, mobilities, and electrostatic potential in monolayer, bilayer, and trilayer graphene. *Physical Review B*, 80(23) :235402, 2009.
- [166] Ke Zou, Xia Hong, Derek Keefer, and Jun Zhu. Deposition of high-quality hfo 2 on graphene and the effect of remote oxide phonon scattering. *Physical review letters*, 105(12) :126601, 2010.
- [167] Vincent E Dorgan. *Mobility and Saturation Velocity in Graphene on Silicon Dioxide*. PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010.
- [168] Y-W Tan, Y Zhang, K Bolotin, Y Zhao, S Adam, EH Hwang, S Das Sarma, HL Stormer, and Ph Kim. Measurement of scattering rate and minimum conductivity in graphene. *Physical review letters*, 99(24) :246803, 2007.
- [169] Lei Liao, Jingwei Bai, Rui Cheng, Yung-Chen Lin, Shan Jiang, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Top-gated graphene nanoribbon transistors with ultrathin high-k dielectrics. *Nano letters*, 10(5) :1917–1921, 2010.
- [170] G Mordi, S Jandhyala, C Floresca, S McDonnell, MJ Kim, RM Wallace, L Colombo, and J Kim. Low- κ organic layer as a top gate dielectric for graphene field effect transistors. *Applied Physics Letters*, 100(19) :193117, 2012.
- [171] Luca Banszerus, Michael Schmitz, Stephan Engels, Jan Dauber, Martin Oellers, Federica Haupt, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Bernd Beschoten, and Christoph Stampfer. Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper. *Science advances*, 1(6) :e1500222, 2015.
- [172] Xu Du, Ivan Skachko, Anthony Barker, and Eva Y Andrei. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature nanotechnology*, 3(8) :491–495, 2008.
- [173] Pinshane Y Huang, Carlos S Ruiz-Vargas, Arend M van der Zande, William S Whitney, Mark P Levendorf, Joshua W Kevek, Shivank Garg, Jonathan S Alden, Caleb J Hustedt, Ye Zhu, et al. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*, 469(7330) :389–392, 2011.
- [174] PJ Zomer, SP Dash, N Tombros, and BJ Van Wees. A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 99(23) :232104, 2011.
- [175] DA Boyd, W-H Lin, C-C Hsu, ML Teague, C-C Chen, Y-Y Lo, W-Y Chan, W-B Su, T-C Cheng, C-S Chang, et al. Single-step deposition of high-mobility graphene at reduced temperatures. *Nature communications*, 6, 2015.

- [176] Luca Banszerus, Michael Schmitz, Stephan Engels, Matthias Goldsche, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Bernd Beschoten, and Christoph Stampfer. Ballistic transport exceeding $28\ \mu\text{m}$ in cvd grown graphene. *Nano letters*, 16(2) :1387–1391, 2016.
- [177] Simone Fratini and F Guinea. Substrate-limited electron dynamics in graphene. *Physical Review B*, 77(19) :195415, 2008.
- [178] Shaffique Adam, EH Hwang, and S Das Sarma. Scattering mechanisms and boltzmann transport in graphene. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40(5) :1022–1025, 2008.
- [179] J Sabio, Cesar Seoánez, Simone Fratini, F Guinea, AH Castro Neto, and Fernando Sols. Electrostatic interactions between graphene layers and their environment. *Physical Review B*, 77(19) :195409, 2008.
- [180] EH Hwang, S Adam, and S Das Sarma. Carrier transport in two-dimensional graphene layers. *Physical Review Letters*, 98(18) :186806, 2007.
- [181] Sedighe Salimian and Mohammad Esmaeil Azim Araghi. Effect of residual charge carrier on the performance of a graphene field effect transistor. *Chinese Physics Letters*, 33(1) :017201, 2016.
- [182] Joachim Knoch, Zhihong Chen, and Joerg Appenzeller. Properties of metal–graphene contacts. *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, 11(3) :513–519, 2012.
- [183] Wenjun Liu, Jun Wei, Xiaowei Sun, and Hongyu Yu. A study on graphene—metal contact. *Crystals*, 3(1) :257–274, 2013.
- [184] Kristen N Parrish and Deji Akinwande. Impact of contact resistance on the transconductance and linearity of graphene transistors. *Applied Physics Letters*, 98(18) :183505, 2011.
- [185] Seung Min Song, Jong Kyung Park, One Jae Sul, and Byung Jin Cho. Determination of work function of graphene under a metal electrode and its role in contact resistance. *Nano letters*, 12(8) :3887–3892, 2012.
- [186] Cheng Gong, Stephen McDonnell, Xiaoye Qin, Angelica Azcatl, Hong Dong, Yves J Chabal, Kyeongjae Cho, and Robert M Wallace. Realistic metal–graphene contact structures. *ACS nano*, 8(1) :642–649, 2013.
- [187] Yasin Khatami, Hong Li, Chuan Xu, and Kaustav Banerjee. Metal-to-multilayer-graphene contact—part i : Contact resistance modeling. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 59(9) :2444–2452, 2012.
- [188] Wei Sun Leong, Hao Gong, and John TL Thong. Low-contact-resistance graphene devices with nickel-etched-graphene contacts. *ACS nano*, 8(1) :994–1001, 2013.
- [189] Seung Min Song, Taek Yong Kim, One Jae Sul, Woo Cheol Shin, and Byung Jin Cho. Improvement of graphene–metal contact resistance by introducing edge contacts at graphene under metal. *Applied Physics Letters*, 104(18) :183506, 2014.
- [190] Eiichiro Watanabe, Arolyn Conwill, Daiju Tsuya, and Yasuo Koide. Low contact resistance metals for graphene based devices. *Diamond and Related Materials*, 24 :171–174, 2012.
- [191] Fengnian Xia, Vasili Perebeinos, Yu-ming Lin, Yanqing Wu, and Phaeton Avouris. The origins and limits of metal-graphene junction resistance. *Nature nanotechnology*, 6(3) :179–184, 2011.

-
- [192] Hua Zhong, Zhiyong Zhang, Bingyan Chen, Haitao Xu, Dangming Yu, Le Huang, and Lianmao Peng. Realization of low contact resistance close to theoretical limit in graphene transistors. *Nano Research*, 8(5) :1669–1679, 2015.
 - [193] Song-ang Peng, Zhi Jin, Peng Ma, Da-yong Zhang, Jing-yuan Shi, Jie-bin Niu, Xuan-yun Wang, Shao-qing Wang, Mei Li, Xin-yu Liu, et al. The sheet resistance of graphene under contact and its effect on the derived specific contact resistivity. *Carbon*, 82 :500–505, 2015.
 - [194] Aaron D Franklin, Shu-Jen Han, Ageeth A Bol, and Vasili Perebeinos. Double contacts for improved performance of graphene transistors. *Electron Device Letters, IEEE*, 33(1) :17–19, 2012.
 - [195] Allen Hsu, Han Wang, Ki Kang Kim, Jing Kong, and Tomas Palacios. Impact of graphene interface quality on contact resistance and rf device performance. *IEEE Electron Device Letters*, 32(8) :1008–1010, 2011.
 - [196] Bo-Chao Huang, Ming Zhang, Yanjie Wang, and Jason Woo. Contact resistance in top-gated graphene field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 99(3) :032107, 2011.
 - [197] S Russo, MF Craciun, M Yamamoto, AF Morpurgo, and S Tarucha. Contact resistance in graphene-based devices. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(4) :677–679, 2010.
 - [198] VK Nagareddy, IP Nikitina, DK Gaskill, JL Tedesco, RL Myers-Ward, CR Eddy, JP Goss, NG Wright, and AB Horsfall. High temperature measurements of metal contacts on epitaxial graphene. *Applied Physics Letters*, 99(7) :073506, 2011.
 - [199] Wei Li, Yiran Liang, Dangmin Yu, Lianmao Peng, Kurt P Pernstich, Tian Shen, AR Hight Walker, Guangjun Cheng, Christina A Hacker, Curt A Richter, et al. Ultraviolet/ozone treatment to reduce metal-graphene contact resistance. *Applied Physics Letters*, 102(18) :183110, 2013.
 - [200] Yanjie Wang, Bo-Chao Huang, Ming Zhang, Congqin Miao, Ya-Hong Xie, and Jason Woo. Fabrication of self-aligned graphene fets with low fringing capacitance and series resistance. *ISRN Electronics*, 2012, 2012.
 - [201] JS Moon, M Antcliffe, HC Seo, D Curtis, S Lin, A Schmitz, I Milosavljevic, AA Kiselev, RS Ross, DK Gaskill, et al. Ultra-low resistance ohmic contacts in graphene field effect transistors. *Applied Physics Letters*, 100(20) :203512, 2012.
 - [202] Inanc Meric, Cory R Dean, Andrea F Young, Jim Hone, Philip Kim, and Kenneth L Shepard. Graphene field-effect transistors based on boron nitride gate dielectrics. *arXiv preprint arXiv :1101.4712*, 2011.
 - [203] Kyle L Grosse, Myung-Ho Bae, Feifei Lian, Eric Pop, and William P King. Nanoscale joule heating, peltier cooling and current crowding at graphene-metal contacts. *Nature nanotechnology*, 6(5) :287–290, 2011.
 - [204] L Wang, I Meric, PY Huang, Q Gao, Y Gao, H Tran, T Taniguchi, K Watanabe, LM Campos, DA Muller, et al. One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material. *Science*, 342(6158) :614–617, 2013.
 - [205] P Blake, R Yang, SV Morozov, F Schedin, LA Ponomarenko, AA Zhukov, RR Nair, IV Grigorieva, KS Novoselov, and AK Geim. Influence of metal contacts and charge inhomogeneity on transport properties of graphene near the neutrality point. *Solid State Communications*, 149(27) :1068–1071, 2009.

- [206] Kosuke Nagashio and Akira Toriumi. Density-of-states limited contact resistance in graphene field-effect transistors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(7R) :070108, 2011.
- [207] Marcus Freitag, Tony Low, Fengnian Xia, and Phaedon Avouris. Photoconductivity of biased graphene. *Nature Photonics*, 7(1) :53–59, 2013.
- [208] FHL Koppens, T Mueller, Ph Avouris, AC Ferrari, MS Vitiello, and M Polini. Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems. *Nature nanotechnology*, 9(10) :780–793, 2014.
- [209] Alberto Montanaro, Sana Mzali, Jean-Paul Mazellier, Odile Bezencenet, Christian Larat, Stephanie Molin, Loïc Morvan, Pierre Legagneux, Daniel Dolfi, Bruno Dlubak, et al. Thirty gigahertz optoelectronic mixing in chemical vapor deposited graphene. *Nano letters*, 16(5) :2988–2993, 2016.
- [210] Yu Yao, Raji Shankar, Patrick Rauter, Yi Song, Jing Kong, Marko Loncar, and Federico Capasso. High-responsivity mid-infrared graphene detectors with antenna-enhanced photocarrier generation and collection. *Nano letters*, 14(7) :3749–3754, 2014.
- [211] Sana Mzali, Alberto Montanaro, Stéphane Xavier, Bernard Servet, Jean-Paul Mazellier, Odile Bezencenet, Pierre Legagneux, Maëlis Piquemal-Banci, Regina Galceran, Bruno Dlubak, et al. Stabilizing a graphene platform toward discrete components. *Applied Physics Letters*, 109(25) :253110, 2016.
- [212] A Montanaro, S Mzali, J-P Mazellier, S Molin, C Larat, O Bezencenet, and P Legagneux. Optoelectronic mixing on cvd graphene up to 30 gigahertz : analysis at high electrostatic doping. In *SPIE Nanoscience+ Engineering*, pages 99320Q–99320Q. International Society for Optics and Photonics, 2016.

Titre : Méthodologie de fabrication de transistors à base de Graphène : application aux composants optoélectroniques hyperfréquences

Mots clefs : Graphene, Transistors, Passivation, Nanotechnologie, Photodétection

Résumé : Depuis sa découverte en 2004, le graphène n'a cessé de capter l'intérêt de la communauté scientifique grâce à ses innombrables propriétés et à la diversité de ses applications potentielles. Néanmoins, son implémentation à l'échelle industrielle exige encore beaucoup de contraintes et notamment concernant la stabilité de ses performances.

L'objectif de cette thèse est de développer un procédé de fabrication de dispositifs intégrant une couche de graphène faiblement dopée et présentant des caractéristiques électriques stables. Le graphène, étant un matériau extrêmement sensible à l'environnement, il s'est avéré primordial de le protéger afin d'avoir un bon contrôle sur ses propriétés. Pour ce faire, plusieurs approches technologiques ont été abordées et analysées à l'aide d'une étude statistique des caractéristiques de plus de 500 transistors. Le procédé optimal intègre une

couche de « protection » du graphène réalisée après son transfert et la passivation des dispositifs fabriqués avec une couche d'oxyde. Grâce à cette méthode, 75% des transistors fabriqués sont fonctionnels, présentent une faible hystérèse et sont stables dans le temps, ce qui constitue des critères indispensables pour l'intégration du graphène dans des composants discrets en particulier pour l'optoélectronique.

Par la suite, le procédé technologique développé a été adapté à la fabrication de lignes coplanaires à base de graphène pour la photodétection hyperfréquence. Des valeurs de photo-courant, proches de celles de la littérature (0.15 mA/W), ont été mesurées avec un laser 1.55 μm modulé à des fréquences allant jusqu'à 40 GHz. Cette technologie est maintenant évaluée pour la fabrication de mixeurs optoélectroniques haute fréquence.

Title : Fabrication methodology of Graphene-based transistors : application to high-frequency optoelectronic devices

Keywords : Graphene, Transistors, Passivation, Nanotechnology, Photodetection

Abstract : Since its discovery in 2004, graphene has attracted the attention of the scientific community due to its unique properties as well as the diversity of its potential applications. Nevertheless, its implementation at industrial scale still requires many challenges including its performance stability.

The objective of my PhD is to develop a technological process for the fabrication of devices integrating low-doped graphene and exhibiting stable electrical characteristics. As graphene is extremely sensitive to the environment, it is crucial to protect its surface to accurately control its properties. To do this, several technological approaches have been analyzed using the statistical characteristics of more than 500 transistors. The optimal

process integrates a "protection" layer after graphene transfer and the passivation of the fabricated devices with an oxide layer. 75% of the passivated transistors were functional, with low hysteresis and time-stable performances. These criteria are essential for the integration of graphene in discrete components, in particular for optoelectronic devices.

Subsequently, the technological process developed was adapted for the fabrication of graphene based coplanar waveguides for high frequency photodetection. We report on a measured photocurrent of 0.15 mA/W with a 1.55 μm laser modulated up to 40 GHz. This technology is currently studied for the fabrication of high frequency optoelectronic mixers.