



**HAL**  
open science

# Etude de l'intégration de transistors à canal en graphène épitaxié par une technologie compatible CMOS

Milène Clavel

► **To cite this version:**

Milène Clavel. Etude de l'intégration de transistors à canal en graphène épitaxié par une technologie compatible CMOS. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT: 2011GRENT097. tel-00721765

**HAL Id: tel-00721765**

**<https://theses.hal.science/tel-00721765>**

Submitted on 30 Jul 2012

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Micro et Nano Electronique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Milène CLAVEL**

Thèse dirigée par **Mireille MOUIS** et  
codirigée par **Thierry POIROUX**

préparée au sein du **CEA-LETI**  
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,**  
**Automatique et Traitement du Signal (EEATS)**

# Etude de l'intégration de transistors à canal en graphène épitaxié par une technologie compatible CMOS

Thèse soutenue publiquement le **15 Décembre 2011**,  
devant le jury composé de :

**Mr Henri HAPPY**

Professeur à l'Université Lille-I, Rapporteur

**Mr Philippe DOLFFUS**

Directeur de recherche à l'IEF, Rapporteur

**Mr Philippe GODIGNON**

Professeur à l'Université autonome de Barcelone, Président

**Mr Daniel BENSAHEL**

Ingénieur ST Microelectronics, Examineur

**Mr Thierry POIROUX**

Ingénieur CEA-LETI, Co-Encadrant

**Mme Mireille MOUIS**

Directeur de recherche à l'IMEP-LAHC, Directrice de thèse









## Remerciements

Je remercie Mr Philippe Godignon d'avoir accepté d'être président de mon jury, Mr Henry Happy et Mr Philippe Dollfus d'avoir rapporté mon travail et Mr Daniel Bensael pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je remercie également Olivier Faynot, chef du laboratoire LDI de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je voudrais remercier mes encadrants, Thierry Poiroux et Mireille Mouis. Merci Thierry de m'avoir laissé l'autonomie qu'il fallait pour ce sujet de thèse et de m'avoir suivi dans mes choix. Mireille, merci d'avoir été là dans les moments les plus importants (papier, rédaction, soutenance). Je te remercie de la rigueur que tu as eu en relisant mon travail.

Tout ce travail a été réalisé en grande partie à la PTA, je remercie tout ceux qui font que cette salle blanche tourne bien : Thibault Haccard et sa bonne humeur communicative, Helge Haas toujours là pour aider mais surtout Jean Luc Thomassin ! Merci Jean Luc, j'ai beaucoup appris en travaillant avec toi et c'était un plaisir ! Merci également à Marlène Terrier, Martine Gri, Irene Pheng, Christophe Lemonias et Frédéric Gustavo. Je remercie aussi Laurent Cagnon de l'institut Néel.

Je voudrais aussi remercier Frank Fournel. Merci Frank d'être aussi tenace ! Merci également à Christophe et Jérôme pour leur aide sur les équipements.

Merci à l'équipe graphène du L2MA, je remercie grandement Loïc Becerra pour l'énergie qu'il a mis à me fabriquer de beaux échantillons, merci également à Aziz. Je tiens à remercier Alexandru qui m'a permis de travailler un petit peu sur le graphène CVD. Bon courage pour la suite de ta thèse. Je remercie également Gérard Lapertot pour m'avoir aidé à utiliser son four. Merci aussi Carole même si la manip n'a pas vraiment fonctionné comme on voulait, c'est très agréable de travailler avec quelqu'un de dynamique et créatif comme toi, Merci !

Je voudrais remercier l'équipe d'imagerie qui m'a beaucoup aidée : Denis Mariolle et ses jolies photos AFM, merci Denis pour le temps que tu as passé sur mes échantillons et sur la relecture du manuscrit. Merci également à Nicolas Chevalier, Olivier Renault, Helene Rotella, Claire Matthieu pour ces jolies images (Merci Claire d'avoir passer du temps à m'expliquer le principe de l'XPEEM !) et Dominique Lafond pour ces images TEM toujours très réussies !

Au niveau des manips électrique, je remercie Patrick Grosgeorges de m'avoir laissé jouer avec son banc cryo, merci Patrick pour tous les debugages !

Je voudrais remercier maintenant tous les membres de mon bureau, The 416 depuis mon arrivée. Tout d'abord les anciens Vincent et Fred qui ont essayé de me rendre compte du travail de thèse. Merci à eux de m'avoir intégré dans ce bureau ! Ensuite merci à mon copain du carbone, Jean Paul celui qui

vous donne VRAIMENT envie de faire une thèse ! Merci Jean Paul de ton aide, du temps que tu m'as donné alors que t'en avais pas, des matinées 7h-14h en salle blanche un certain été 2009 alors que tu étais en train de rédiger... Merci aussi de ta bonne humeur générale et de tes coups de gueule répétés ! Merci ensuite à mes deux collègues de l'ENSERG-Nanotech Louis et Guillaume, merci Louis pour le visionnage de vidéos toutes aussi débile les unes que les autres (ma préférée reste pour l'instant le couscous Ferrero...), et pour ton esprit scientifique évidemment. Merci Guillaume d'avoir essayé de répondre à mes nombreuses questions. Merci également à Cuiqin, la personne la plus dynamique et souriante que j'ai rencontrée, merci Veeresh et Manan de m'avoir fait découvrir l'Inde à travers quelques plats épicés! Le dernier merci va au dernier arrivant, Quentin ! Merci pour cette dernière année passée ensemble, merci pour les aides word, excel, et de m'avoir fait oublier quelque fois que j'étais en train de rédiger...

Merci également aux autres personnes du labo : Claude et Bernard, Laurent le surfeur fou, Cyrille, Perrine, Carine et ses bonnes idées de soirée Karaoké (à refaire sans les musclés !), Véro, Julien, Nath et son fromage, Marc Gely et ses blagues incroyables, Georges, Kruno, François, Olivier, Alain que je recroiserai sûrement en courant.

Et un merci plus-plus est attribué à : Gabriel Molas, le plus thésard de tous les permanents ! Merci Gab de passer en 416 juste pour voir que tout va bien, merci de m'avoir fait rire pendant trois ans, merci de m'avoir proposé un nouveau sujet de thèse alors que j'attaquais la rédaction de celle-ci, merci pour tes mots sur post\_it et tes compliments sur mes tenues vestimentaires ! ...

Merci à tous les thésards que j'ai croisé : Emilie, Estelle, Michael, Tiziana, Lia, Paul Henri, Matthieu, Jérôme, Siméon, Sophie, Alex, Gabriele, Giorgio, Thomas, Thérèse et Sarah. Merci également à Repi et Gneu.

Un grand Merci va à mon acolyte de thèse Micaël : merci pour les pauses café, les services rendus unilatéraux, les H1-H3. Bref, merci pour les craquages bien utiles quand on est en thèse.

Et un immense merci va à Brigitte et Sabine pour tous les problèmes administratifs résolus !

Maintenant place aux amis ! Merci à Flo de me faire autant rire depuis 10 ans, Esteban toujours là également depuis le lycée. Merci aussi Nico, le voyageur. Merci aux filles du volley : Marine, Amandine, Bazz, Bojo, Juliette et coach Mathieu pour la bonne ambiance qui règne, les matchs, les sorties filles... Merci également à Hugo pour les footings dans Reymure.

Merci aux frétillants (Tristan, Laurène, Esteban, Alex, Robin) pour les WEF, week-end assez grandioses où chaque bouchée, chaque gorgée est jouée aux cartes... Dur !

Merci à mes copains de l'Enserg : Bastien qui m'a bien conseillé pendant la thèse puisque thésard lui-même, l'expatrié Bertrand, les déjà-mariés Pascal et Céline et les futurs-mariés Romain et Amélie.

Merci aux oiseaux de Chambéry : Mine et Marion, Rostī et la biche, SuperBess, Rootkit, Mr Rieusset et bibiche, çoisçois et la Nana, Chalala, BE pour les sorties ski de rando en famille, les RDN, les vacances en Corse chez Léo, le CSP ou je m'invite, le week end annuel à Die chez mémé, le JDA aux Ménuires, les canyons à Sassenage ou Quaix...

Je voudrais également mes beaux parents qui m'ont fait le plaisir de venir à ma soutenance. Merci également à mes nombreux beaux frères et belles sœurs : Camille, Nico et le petit Noé, Arthur et

Isabelle, Carline et François, Gwénaëlle et Bouli. Merci pour les we à Gap, à Barberaz, à Florac, dans le Beaujolais toujours dans l'excitation la plus totale !

Je remercie bien sur mes parents qui m'ont toujours encouragé à faire des études et qui ont réalisé le plus beau pot de thèse (en toute objectivité bien sûr !), mes grands parents qui sont venus à la soutenance, mes sœurs Lucie et Fanny toujours là quand il faut, mon beau frère Mathieu et mon petit Martin-ours.

Pour finir, je remercie celui qui m'a aidé, soutenu, motivé, consolé mais surtout fait relativiser pendant ces trois ans de thèse. Merci pour tout mon Alexeï.





## Abréviations et acronymes

AFM	Microscope à force atomique
ALD	Atomic Layer Deposition
ARPES	Angle Resolved PhotoEmission spectroscopy
BPSG	Boro- Phosphoro-Silicate Glass
CVD	Chemical Vapor Deposition
DUV	Deep Ultra Violet
$E_F$	Energie de Fermi
$G_m$	Transconductance
$G_{mMAX}$	Transconductance maximale
HOPG	Highly Ordered Pyrolitic Graphite
$I_D$	Courant de drain du transistor MOS
$I_{OFF}$	Courant $I_D$ pour $V_G=0$ V et $V_D=VDD$
$I_{ON}$	Courant $I_D$ pour $V_G=V_D=VDD$
VDD	Tension d'alimentation
ITO	Indium Tin Oxide (oxyde d'étain-indium)
ITRS	International Roadmad of Semiconductor
KFM	Kelvin Probe Microscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
$L_G$	Longueur de grille du transistor
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MEMS	Microsystème électromécanique
MOS	Métal Oxyde Semi-conducteur
NTC	NanoTube de Carbone
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
RF	Radio Fréquence
RIE	Reactive Ion Etching
SEM	Microscope électronique à balayage
SiC	Carbure de silicium
STM	Microscope à Effet Tunnel
TEM	Microscope électronique à transmission
TLM	Transfer Length Method
UHV	Ultra High Vacuum
UV	Ultra Violet
$V_D$	Tension de drain du transistor MOS
$V_G$	Tension de grille du transistor MOS
W	Largeur de grille du transistor
XPEEM	X ray PhotoElectron Emission Microscopy
XPS	X ray photoelectron spectroscopy





## Introduction

### *Contexte*

Le transistor est le principal composant des circuits intégrés et donc de tous nos appareils électroniques (ordinateur portable, téléphone mobile, tablette numérique...). Ces appareils sont en constante progression de performances : plus de fonctions, plus performants, plus petits. Ces améliorations sont une conséquence directe du nombre de transistors présents dans les puces électroniques. Ainsi, pour obtenir des performances toujours meilleures sans augmenter la taille de nos téléphones mobiles ou ordinateurs portables, les transistors subissent une miniaturisation régulière de leurs dimensions. Cette miniaturisation suit une loi empirique, mise en évidence dès les années soixante par Gordon Moore, sur la base de considérations non pas scientifiques mais économiques. Cette loi stipule que le nombre de transistors dans une puce double tous les dix-huit mois. Ce qui revient à dire que la taille du transistor doit être divisé par deux tous les dix-huit mois.

Si elle avait très bien commencé, la miniaturisation atteint maintenant ses limites. En effet, la dimension des transistors devient tellement petite que les effets parasites et les effets quantiques, jusque là relativement négligeables, jouent un rôle prépondérant.

Deux voies sont engagées pour palier ce problème de miniaturisation. Soit, les limites du MOSFET classique sont poussées au plus loin (*More Moore*), soit un remplaçant potentiel au MOSFET classique (*Beyond CMOS*) est envisagé.

La mobilité des porteurs est un paramètre essentiel des performances du transistor MOS. En effet, améliorer la mobilité effective des porteurs  $\mu$  permet d'augmenter le courant des transistors à l'état passant sans dégrader leur consommation à l'état bloqué.

Dans les transistors MOS à canal long, la mobilité résulte d'un équilibre entre l'accélération dans le champ électrique longitudinal dans le canal et les diffusions élastiques ou inélastiques subies par les porteurs du fait principalement de leurs interactions avec les phonons, de la rugosité de l'interface avec l'oxyde de grille et de l'interaction Coulombienne avec les charges locales (dopants ionisés) ou éloignées (charges dans l'oxyde de grille par exemple). Lorsque la longueur de canal décroît, cet équilibre n'est plus respecté. Le transport est dit hors d'équilibre. Le régime balistique correspondant à l'absence totale d'interaction est même théoriquement accessible pour des longueurs de canal de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Toutefois, en pratique, de nombreux phénomènes contribuent à retarder les conditions d'observation de ce régime. En particulier, la présence de mécanismes d'interaction supplémentaires à proximité des zones de source et drain (S/D) lorsque des poches surdopées sont introduites pour réduire le courant de fuite en volume par exemple ou du fait de l'interaction Coulombienne avec les charges ionisées non écrantées présentes dans les zones de charge d'espace S/D. A cela s'ajoute éventuellement des interactions liées à l'utilisation de matériaux nouveaux, en particulier pour l'empilement de grille, qui sont susceptibles d'introduire des processus d'interaction

supplémentaires également (phonons optiques de faible énergie pour les diélectriques à haute permittivité, charges éloignées...). Ces différents mécanismes sont la principale cause de la dégradation de mobilité observée dans les transistors courts actuels. L'apparition du régime balistique ou quasi balistique peut à terme contribuer également à cette dégradation, qui concerne alors la mobilité apparente extraite des caractéristiques du transistor et qui perd sa signification physique initiale.

Différentes stratégies sont développées pour compenser ces limitations et augmenter la mobilité ou la vitesse des porteurs par d'autres biais.

Une des premières astuces est d'utiliser un silicium contraint à la place d'un film de silicium classique. L'application d'une contrainte sur un matériau change sa résistivité et donc sa conductivité (d'après la théorie de la piézorésistivité).

Une autre façon de changer la mobilité est de changer le matériau de canal c'est-à-dire remplacer le film de silicium. Le germanium a été le premier matériau intégré (le premier transistor fabriqué était déjà en germanium...) puis ont suivi les matériaux III-V. Ces matériaux présentent l'avantage d'avoir une très grande mobilité intrinsèque.

D'autres matériaux qui apportent des propriétés de transport spectaculaire sont les composés carbonés : les nanotubes de carbone et le graphène.

Découvert en 1993, les nanotubes sont rapidement devenus les « stars » de la nanoélectronique : mobilité record, vitesse des porteurs record et bande interdite modulable en fonction de la dimension du tube. Pourtant plusieurs aspects ont fait que les nanotubes restent difficiles à intégrer à grande échelle. De plus, la synthèse de nanotube de carbone produit des nanotubes de carbone métalliques et semi conducteurs. Ces deux types de nanotubes ne présentent pas de différences physique particulières, il est donc très difficile de les séparer.

Le dernier né de la nanoélectronique carbone est apparu en 2004 et s'appelle : le graphène. Celui-ci est en fait un nanotube de carbone déplié ou une monocouche de graphite. Le graphène a donc toutes les propriétés fantastiques d'un nanotube de carbone mais il présente l'avantage d'être plan donc plus facilement intégrable. Cette thèse explore l'intégration de transistors à canal en graphène par une technologie compatible CMOS.

### *Description du manuscrit*

Ce manuscrit s'articule autour de 4 chapitres.

Le premier chapitre présente le graphène de manière générale. Nous verrons donc la structure cristallographique du graphène, sa structure électronique puis quelques propriétés qui font de ce matériau un matériau remarquable. Nous verrons également les différentes façons d'obtenir du graphène avec à chaque fois les avantages et les inconvénients de la méthode. Un état de l'art sur les transistors est présenté et à la fin d'autres propriétés du graphène sont énumérées.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons de manière détaillée la méthode utilisée pour obtenir du graphène : la sublimation de SiC. Un état de l'art de la méthode ainsi que nos résultats expérimentaux sont montrés.

Le chapitre trois présente une méthode pour déterminer le nombre de couches de graphène obtenues sur la surface entière du substrat SiC. Cette méthode est en fait un couplage entre les techniques KFM (*Kelvin Force Microscopy*) et de XPEEM (*X-ray Photoemission low Energy Electron Microscopy*). Ces deux équipements permettent d'extraire le travail de sortie de chaque domaine de graphène. Ce travail de sortie permet de remonter au nombre de couches.

Dans le chapitre quatre est présenté l'intégration et la caractérisation de transistors à effet de champ à canal en graphène. Nous présentons le transfert de couche de graphène sur isolant et la fabrication de transistors sur substrat SiC. Nous présentons également l'influence d'un recuit du dispositif sur les performances du transistor.

Enfin, nous finirons par les conclusions et perspectives de ces travaux.





Chapitre I

---

# Présentation du graphène

## SOMMAIRE

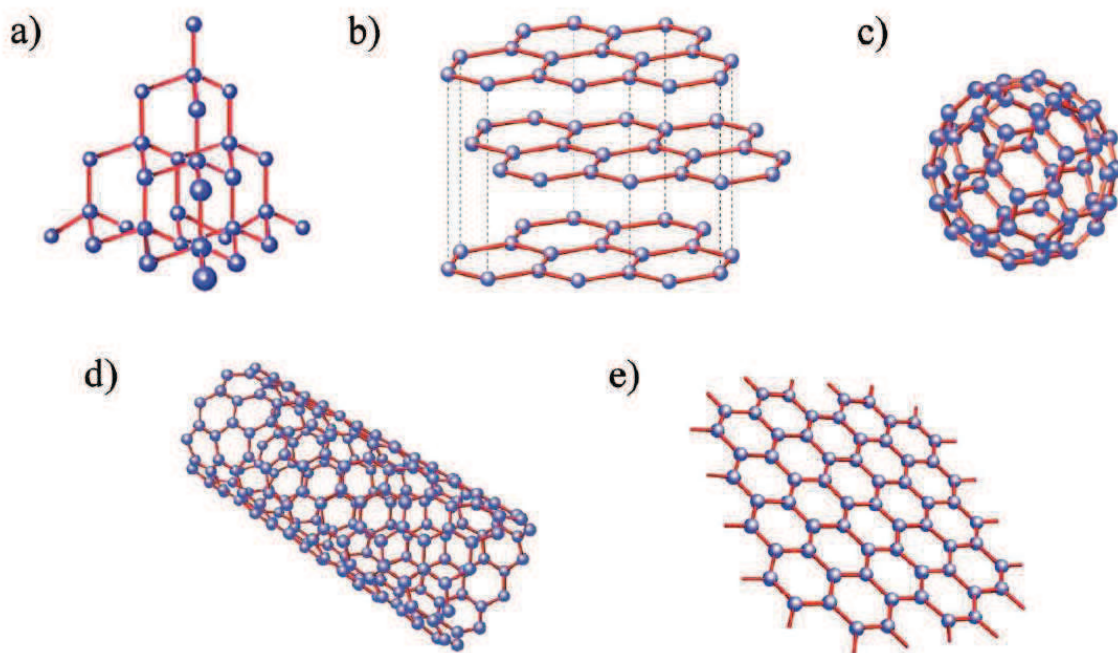
---

<b>1</b>	<b>STRUCTURE ET PROPRIETES ELECTRONIQUE DU GRAPHENE .....</b>	<b>19</b>
1.1	STRUCTURE ATOMIQUE .....	20
1.2	STRUCTURE ELECTRONIQUE .....	21
1.2.1	Hybridation $sp^2$ .....	21
1.2.2	Structure de bande .....	22
1.3	PROPRIETES REMARQUABLES DU GRAPHENE .....	23
1.3.1	Effet de champ ambipolaire .....	23
1.3.2	Effet Hall Quantique .....	25
<b>2</b>	<b>OBTENTION DE GRAPHENE.....</b>	<b>28</b>
2.1	GRAPHENE EXFOLIE .....	28
2.2	GRAPHENE EPITAXIE SUR LE CARBURE DE SILICIUM .....	29
2.3	DEPOT PAR VOIE CHIMIQUE SUR COUCHES METALLIQUES.....	30
2.4	OUVERTURE DE NANOTUBES DE CARBONE .....	34
2.5	REDUCTION DE GRAPHENE OXYDE .....	36
2.6	COMPARAISON DES METHODES D'OBTENTION .....	37
<b>3</b>	<b>LES TRANSISTORS A CANAL EN GRAPHENE .....</b>	<b>38</b>
3.1	OUVERTURE D'UNE BANDE INTERDITE DANS LE GRAPHENE .....	38
3.1.1	Nanorubans de graphène .....	38
3.1.2	Bicouches de graphène.....	40
3.1.3	Fonctionnalisation du graphène .....	41
3.1.4	Graphène sur SiC.....	41
3.2	L'INTEGRATION AVEC GRILLE SUBSTRAT .....	42
3.2.1	Graphène exfolié .....	42
3.2.2	Graphène CVD.....	43
3.3	L'INTEGRATION AVEC GRILLE SUPERIEURE .....	44
3.3.1	Graphène exfolié .....	44
3.3.2	Graphène épitaxié .....	45
3.3.3	Graphene CVD.....	46
3.4	PERFORMANCE HAUTE FREQUENCE .....	47
<b>4</b>	<b>AUTRES PROPRIETES DU GRAPHENE .....</b>	<b>49</b>
4.1	HAUTE CONDUCTIVITE THERMIQUE ET ELECTRIQUE.....	49
4.2	TRANSPARENCE.....	50
4.3	DURETE MECANIQUE .....	50
4.4	BIOCOMPATIBILITE.....	51
<b>5</b>	<b>CONCLUSION DU CHAPITRE .....</b>	<b>53</b>



## 1 Structure et propriétés électronique du graphène

Le graphène est le dernier arrivant dans la famille des composés carbonés. Celle-ci comporte le diamant, le graphite et le carbone amorphe puis, du côté des nano-objets, les fullerènes découverts en 1985 et les nanotubes en 1991 (voir Figure I.1). Le graphène est une monocouche d'atomes de carbone organisés en structure hexagonale dite « nid d'abeille » comme le graphite. Il peut être vu comme une monocouche de graphite ou bien un nanotube de carbone déroulé. Le premier feuillet a été isolé en 2004 par l'équipe de Manchester [Novoselov04] par exfoliation mécanique de graphite, c'est-à-dire en pelant un morceau de graphite par l'utilisation de scotch jusqu'à obtenir une monocouche. Cette méthode d'obtention de graphène sera décrite plus loin (partie 2.1). C'est la première fois qu'un système en deux dimensions est réalisé. La prouesse n'a pas été de produire du graphène qui existe à l'état naturel dans le graphite mais plutôt d'isoler une seule feuille et d'en faire un objet de recherche manipulable et relativement facile à obtenir. Jusque là, le graphène était un objet théorique simplifié utilisé pour étudier le graphite. Finalement, le graphène n'est pas vraiment nouveau. Ce qui est nouveau, c'est de pouvoir mesurer ses propriétés de transport électrique. Ainsi, depuis 2004, le graphène suscite un extrême intérêt pour ses propriétés de transports exceptionnelles comme des grandes mobilités électroniques et un effet hall quantique à température ambiante.



**Figure I.1 : Structure cristalline des différents éléments carbonés existant : a) le diamant , b) le graphite , c) le fullerène C60 , d) le nanotube de carbone et e) le graphène.**

Des études sur le graphène avaient été réalisées bien avant de l'isoler expérimentalement par Wallace [Wallace47] en 1947 dans une étude sur le graphite. Jusqu'en 2004, le graphène était sensé n'être qu'un objet théorique. En effet, il a été démontré qu'un système strictement à deux dimensions ne peut

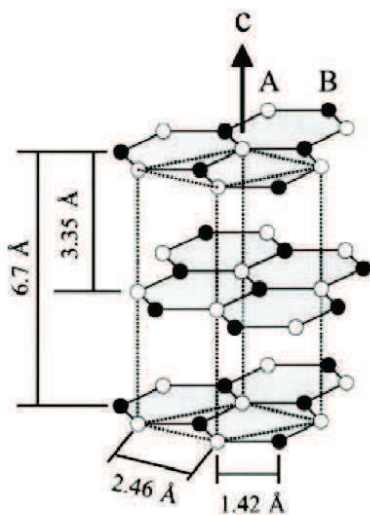
pas exister au dessus du zéro absolu car les fluctuations thermiques le rendent thermodynamiquement instable. Le graphène pourrait en fait exister grâce au substrat qui induit des déformations spatiales et le stabilise.

Le graphène présente des propriétés physiques bien à lui. En particulier, les électrons dans le graphène se comportent comme des électrons de masse nulle et sont décrits par l'équation de Dirac.

Rapidement, les principales propriétés de transport ont été démontrées à partir de graphène obtenu par exfoliation comme l'effet de champ ambipolaire en 2004 (en utilisant le substrat de silicium comme grille de transistor) [Novoselov04] ou l'effet Hall quantique demi entier à température ambiante en 2005 [Novoselov05, Zhang05]. De nouvelles façons d'obtenir du graphène sont apparues depuis, notamment la sublimation de SiC également en 2004 [Berger04] et l'obtention de graphène sur couches métalliques en 2006 [N'Diaye06] qui permettent d'obtenir des zones de graphène beaucoup plus grandes que le graphène obtenu par exfoliation.

## 1.1 Structure atomique

Dans le graphite, chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes de carbone par des liaisons covalentes. La distance entre deux atomes de carbone voisins, appelée  $a$ , est approximativement de 1,42 Å. Entre les plans, les liaisons sont plus faibles et donc la distance plus grande. Cette distance, fixée par les forces de Van Der Waals, est de 3,35 Å.



**Figure I.2 :** Structure atomique d'un empilement de trois couches de graphène. La distance entre les plans (distance inter plan), fixée par les forces de Van der Waals, est expérimentalement de 3,35 Å. Dû à cette faible force inter plan, il est possible de séparer les feuillets de graphène et d'isoler une couche de graphène.

Le réseau de Bravais du graphène est hexagonal avec un motif de deux atomes A et B par maille élémentaire. Les deux vecteurs de base du réseau sont définis comme:

$$a_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3) \quad a_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3) \quad \text{Equation I.1}$$

Le paramètre de maille du graphène est de  $|a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a = 2,46 \text{ \AA}$ .

Les atomes du cristal ne sont pas tous équivalents, ils ne voient pas le même environnement. Il y a en réalité deux environnements différents ce qui conduit à considérer deux atomes appelés A et B visibles sur la figure I. 3. Les atomes de type A ont deux plus proches voisins au nord-est et au nord-ouest et un au sud, les atomes B ont un plus proche voisin au nord et deux au sud. Les plus proches voisins d'un atome A sont trois atomes B et réciproquement. Ainsi si l'on considère seulement les atomes de type A, ils forment un réseau de Bravais hexagonal. De même les atomes de type B forment un réseau hexagonal mais décalé. C'est pourquoi on parle de deux sous réseaux A et B. Cette différence entre les deux types d'atomes est importante à considérer car le théorème de Bloch, qui régit la propagation des ondes dans un réseau cristallin, s'applique uniquement dans les réseaux de Bravais.

La première zone de Brillouin, elle aussi hexagonale, est définie par les deux vecteurs de base suivants :

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(\sqrt{3}, 1) \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(-\sqrt{3}, 1) \quad \text{Equation I.2}$$

La Figure I.3 présente le réseau de Bravais et la première zone de Brillouin du graphène.

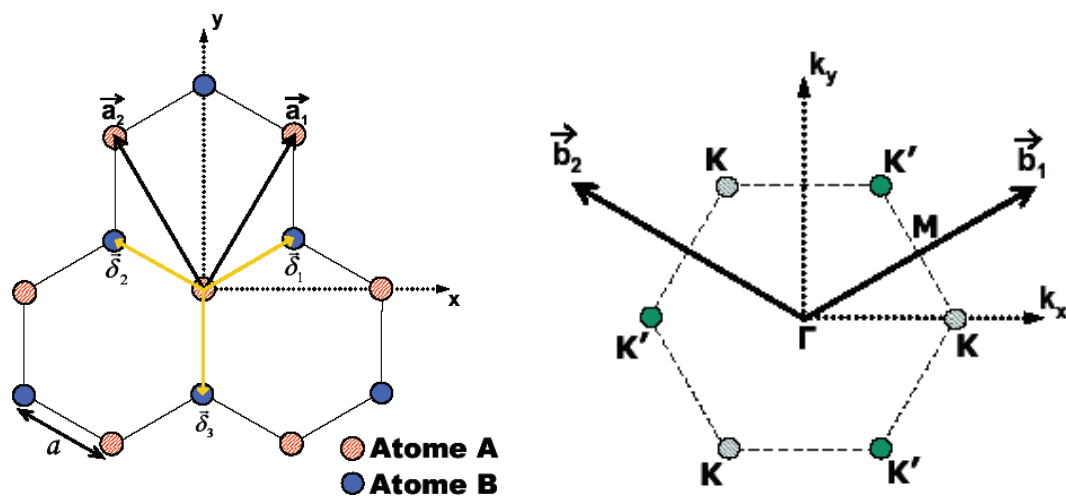


Figure I.3 : A gauche est présenté la structure atomique du graphène montrant les deux vecteurs de translations  $a_1$  et  $a_2$  et sur la droite, la première zone de Brillouin définie par les deux vecteurs  $b_1$  et  $b_2$ . On distingue notamment les points de haute symétrie, K et K' aux bords de la première zone de Brillouin.

## 1.2 Structure électronique

### 1.2.1 Hybridation $sp^2$

Chaque atome de carbone possède six électrons autour du noyau. Ces électrons occupent les orbitales  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^2$ . Les deux électrons  $1s^2$  sont fortement liés au noyau, les quatre autres moins. Un électron d'orbitale  $2s$  et deux électrons d'orbitale  $2p$  forment l'hybridation  $sp^2$  responsable des liaisons dans le

plan. En effet, une combinaison linéaire des trois orbitales de valence  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$  va donner trois orbitales hybrides notées  $sp^2$  pointant dans les trois directions du triangle équilatéral. Ces trois orbitales hybrides vont ensuite former les trois liaisons  $\sigma$  par recouvrement axial avec les orbitales atomiques des trois atomes voisins. Ces liaisons sont dites fortes ce qui assure une bonne stabilité mécanique du graphène dans le plan.

L'orbitale  $2p_z$  non utilisée pour former les orbitales  $sp^2$  assure la formation de la liaison  $\pi$  supplémentaire. Cette orbitale  $\pi$  est perpendiculaire au plan des trois orbitales  $sp^2$  et est responsable de la conduction électrique dans le plan et des liaisons faibles entre plans. Pour chaque atome de carbone présent dans la feuille de graphène, il y a un électron libre impliqué dans la conduction.



**Figure I.4 : Orbitales atomiques du carbone dans le graphène. En vert sont dessinées les trois orbitales atomiques dans le plan responsables des liaisons covalentes avec les atomes voisins. En violet est dessinée l'orbitale  $p_z$  responsable de la conduction électrique.**

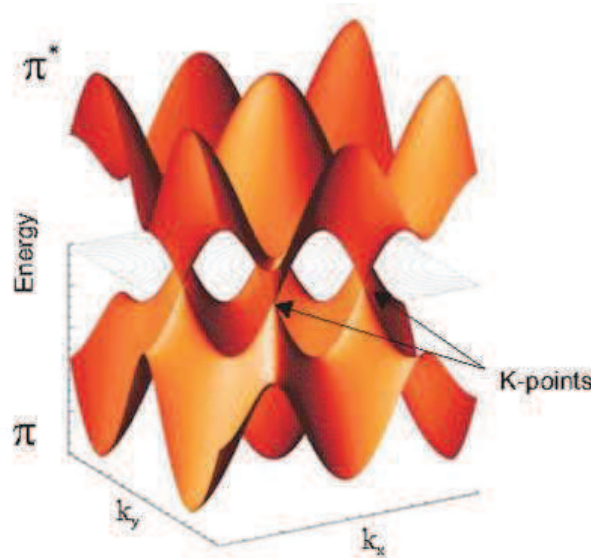
### 1.2.2 Structure de bande

La spécificité du graphène vient de son diagramme d'énergie. La structure de bande calculée par Wallace en 1947 [Wallace47] montre qu'il existe une bande de valence à énergie négative et une bande conduction à énergie positive. Le graphène a des bandes de conduction et de valence qui se touchent à des points bien particuliers de la première zone de Brillouin. Ces points sont les points K et K'. Autrement dit la bande interdite entre bande de valence et bande de conduction est nulle. De plus, le niveau de Fermi tombe juste aux points de contact entre ces deux bandes à énergie nulle. Le graphène peut donc être pris pour un semi-conducteur (densité électronique nulle au niveau de Fermi) ou comme un semi métal (point de contact entre la bande de valence et la bande de conduction). En fait, le graphène est souvent nommé semi-conducteur à bande interdite nulle.

De plus, au voisinage du point K (et K'), la relation de dispersion n'est pas quadratique comme pour le silicium mais linéaire : l'énergie  $\epsilon$  est proportionnelle au vecteur d'onde  $k$ ,  $\epsilon = \alpha|k|$ . La relation de dispersion dans le graphène ressemble donc à celle des particules relativistes comme les photons ou les neutrinos. C'est pourquoi on parle d'électrons relativistes dans le graphène. La relation de dispersion s'écrit de la façon suivante:

$$\varepsilon = \pm \sqrt{(p^2 c^{*2} + m^{*2} c^{*4})} = \pm c^* p \quad \text{Equation I.3}$$

Avec une masse effective nulle  $m^* = 0$  et une vitesse  $c^* = \sqrt{\frac{3ta}{2\hbar}}$  reliée au pas du réseau  $a$  et à l'intégrale de saut  $t=3eV$ . Cette vitesse  $c^*$  n'est pas la vitesse de la lumière dans le vide  $c=300\,000\text{ km/s}$  mais une vitesse de la lumière effective  $c^*$  ou vitesse de Fermi. Les électrons ne sont pas vraiment relativistes au sens où leurs vitesses  $c^*=1\,000\text{ km/s}$  est 300 plus petite que celle de la lumière. La présence d'un signe  $\pm$  dans la relation de dispersion a une signification très importante. Comme les bandes de valence et de conduction se touchent à énergie nulle, les électrons appartiennent simultanément aux deux bandes.



**Figure I.5 : Diagramme des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  du graphène obtenu par la méthode de liaisons fortes. Les flèches indiquent les points de Dirac. Due à une relation de dispersion linéaire, les bandes prennent une forme conique aux point K et K'.**

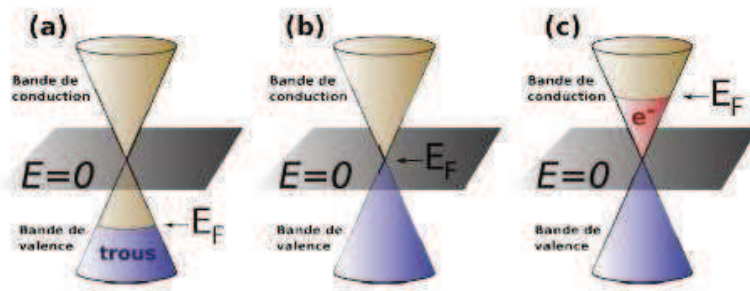
Pour les électrons de conduction proches du niveau de Fermi, l'équation de Schrödinger ( $H\psi = E\psi$ ) se développe sous la forme d'une équation dite de Dirac pour des particules de masse nulle et se déplaçant dans un espace bidimensionnel.

## 1.3 Propriétés remarquables du graphène

### 1.3.1 Effet de champ ambipolaire

De part et d'autre des points K et K', le courant est assuré soit par des électrons, soit par des trous, et on passe continûment de l'un à l'autre de ces régimes en faisant varier la position du niveau de Fermi, ce qui est illustré sur la figure I. 6.

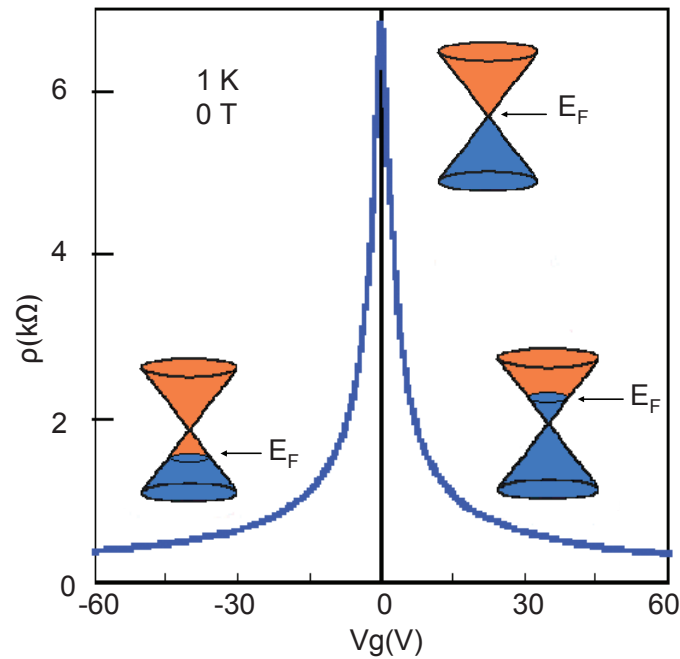




**Figure I.6 : Modification de la position du niveau de Fermi autour du point de Dirac (situé à  $E = 0$ ).** (a) Pour  $E_F < 0$  la bande de valence n'est pas remplie, et la conduction se fait par des trous : le graphène est dopé  $p$ . (b) Pour  $E_F = 0$  la densité des porteurs de charge est nulle : on s'attend *à priori* à une absence de conduction. (c) Enfin pour  $E_F > 0$  la bande de conduction est peuplée, et la conduction se fait par des électrons : le graphène est dopé  $n$ .

L'application d'une tension de grille permet de contrôler le remplissage en électrons et en trous du graphène, c'est-à-dire de faire varier le nombre de porteurs de charges mobiles. D'après la théorie classique du transport électrique, la conductivité est proportionnelle au nombre de charges mobiles. En appliquant une tension de grille, on augmente la concentration de charges mobiles dans la feuille de graphène et la conductivité augmente. Le minimum de conduction à  $V_G$  nulle est en théorie égal au quantum de conductance  $\frac{e^2}{h}$ . Le calcul de la mobilité est particulier dans le graphène. En effet, si l'on considère la mobilité comme le rapport entre le courant  $I_D$  et la concentration de porteurs libre, une mobilité infinie est obtenue au voisinage du niveau de Fermi ce qui n'a pas de sens physique. Il est donc important de toujours préciser la concentration de porteurs dans le graphène quand on parle de mobilité.

La figure I.7 montre une mesure de résistivité d'un film de graphène en fonction de la tension de grille  $V_G$ . La conduction est assurée par les électrons quand  $V_G$  est positive et par les trous quand  $V_G$  est négative. Cette mesure est en accord avec le diagramme d'énergie du graphène. En effet, le pic de la résistivité pour  $V_G=0$  correspond au point de Dirac où la densité d'états électroniques est nulle. Lorsque  $V_G$  est positive (respectivement négative), le niveau de Fermi est au dessus (en dessous) du point de Dirac, les porteurs sont des électrons (trous). Les mesures de transport [Novoselov04, Zhang05] montrent que le film de graphène peut être dopé en électrons ou en trous jusqu'à des densités de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  avec une mobilité électronique de  $15\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à température ambiante.



**Figure I.7 : Résistivité du graphène en fonction de la tension de grille appliquée (mesure faite à 1 K). Courbe issue de [Geim 07].**

Le graphène n'a pas de bande interdite, de ce fait la modulation de courant par la tension de grille est très faible. Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  (rapport entre le courant à l'état ON et courant à l'état OFF d'un transistor) est généralement autour de 10. Le maximum reporté est 12 [Liao10a]. Seul le graphène monoplan présente une dispersion linéaire et une bande interdite nulle. Nous verrons plus tard qu'il est possible d'ouvrir une bande interdite dans le graphène.

### 1.3.2 Effet Hall Quantique

L'effet Hall quantique est un phénomène observé à basse température dans un gaz bidimensionnel d'électrons soumis à un champ magnétique élevé. Il apparait expérimentalement une quantification de la résistance transverse  $R_{xy}$  (autrement appelée résistance de Hall) en un multiple entier du quantum

de conductance  $\frac{e^2}{h}$ . On a pour un gaz 2D conventionnel :

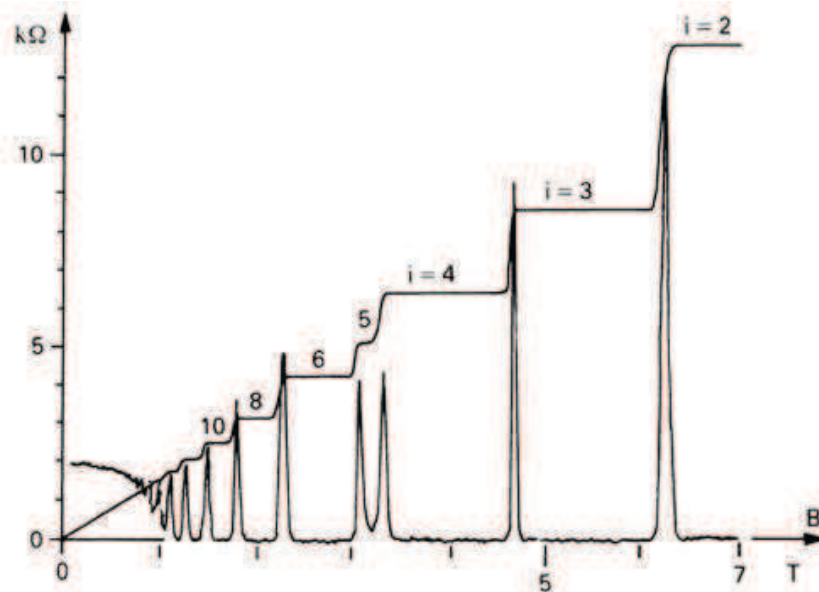
$$\sigma_H = \pm n \frac{ge^2}{h} \quad \text{Equation I.4}$$

Avec  $e$  la charge élémentaire et  $g$  la dégénérescence du système ( $g = 2$  pour la dégénérescence due au *spin* des électrons).

Cet effet est dû à l'existence de niveaux de Landau dans la densité d'états électroniques, lesquels apparaissent lorsqu'un champ magnétique est appliqué perpendiculairement au gaz d'électrons bidimensionnel. Dans le cas usuel (électrons avec dispersion parabolique), le spectre en énergie de ces niveaux est :

$$E_n = \pm \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{Equation I.5}$$

Avec  $\omega_c = \frac{eB}{m}$  la pulsation cyclotron,  $B$  le champ magnétique,  $m$  la masse des électrons et  $n$  un entier naturel.



**Figure I.8 :**  $R_{xx}$  et  $R_{xy}$  mesurées dans un échantillon de GaAs-GaAlAs à 30mK.  $R_{xx}$  montre des régions de résistance nulle là où les plateaux de  $R_{xy}$  apparaissent. Courbe issue de [Hartland92].

Des études effectuées sous fort champ magnétique ont montré l'existence d'un effet Hall quantique anormal dans le graphène exfolié. Dans le cas du graphène et de sa structure électronique particulière, la répartition en énergie des niveaux de Landau est différente :

$$E_n = \pm v_F \sqrt{2eB\hbar n} \quad \text{Equation I.6}$$

La première particularité est la variation en  $\sqrt{n}$  (et non plus en  $n$ ) de l'énergie des niveaux de Landau, ce qui conduit dans le graphène à ce que ces derniers ne soient plus régulièrement espacés en énergie. Cette variation en  $\sqrt{n}$  a pour origine la dispersion linéaire en cône de Dirac.

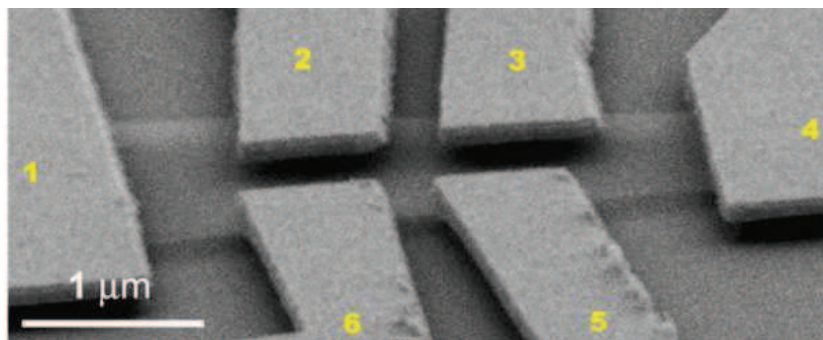
La seconde différence est l'existence d'un niveau de Landau d'énergie nulle ( $n = 0$ ), qui est en fait une manifestation de la propriété de chiralité des électrons dans le graphène. Ces effets de symétrie de la fonction d'onde aboutissent à l'apparition d'une phase de Berry de  $\pi$ , qui va s'ajouter à la phase accumulée sur l'orbite cyclotron des électrons en présence d'un champ magnétique. Ceci abouti à un décalage de  $1/2$  dans la répartition des niveaux de Landau et donc du point de vue de l'effet Hall quantique à une conductivité en :

$$\sigma_H = \pm(n + \frac{1}{2}) \frac{ge^2}{h} \quad \text{Equation I.7}$$

Il faut noter que dans le graphène,  $g = 4$  en raison de la dégénérescence en K et K' de la surface de Fermi (dégénérescence de vallée), qui s'ajoute à celle du *spin* des électrons. Le décalage en énergie de la conductivité  $\sigma_H$  a été observé de manière indépendante par les équipes de Manchester et de Columbia et a été nommé effet Hall quantique demi-entier. Plus tard, cet effet Hall quantique demi-entier a été mesuré à température ambiante et ce pour un très fort champ magnétique ( $B = 29$  T) [Novoselov07].

L'effet Hall quantique demi-entier est le résultat le plus spectaculaire des études concernant le graphène exfolié. En effet ce phénomène est la preuve que certains aspects exotiques (dispersion linéaire et chiralité des électrons) de la structure électronique du graphène peuvent être mesurés expérimentalement.

Les premières études de transport sur le graphène sont donc des mesures de Hall. Une barre de Hall est fabriquée en dessinant et déposant six électrodes métalliques sur un morceau de graphène. Typiquement un courant  $I$  est envoyé entre les électrodes 1 et 4 et on mesure la tension  $V_{xx}$  (respectivement  $V_{xy}$ ) entre les électrodes 2 et 3 (2 et 6). Ces tensions donnent accès aux résistances longitudinale  $R_{xx} = V_{xx}/I$  et transverse  $R_{xy} = V_{xy}/I$  (ou résistance de Hall) et donc, connaissant les dimensions du plan de graphène, aux résistivités (ou conductivités) associées.



**Figure I.9 : Cliché MEB d'une barre Hall sur graphène. Les électrodes d'or sont numérotées de 1 à 6. Le rectangle gris horizontal est le plan de graphène. Image issue de [Bolotin08].**

L'influence du substrat a été mise en évidence grâce à ces mesures de Hall. Une partie de la surface de  $\text{SiO}_2$  peut être supprimée par des attaques chimiques [Bolotin08]. Ceci permet de suspendre le graphène à 150 nm au-dessus de la surface (ce graphène est appelé graphène suspendu). Cette technique permet donc de découpler physiquement le graphène d'une éventuelle influence du substrat, tout en autorisant des mesures de transport. Ainsi, cette technique de graphène suspendu a permis de mesurer à température ambiante la mobilité record sur un film de graphène :  $200\,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  ! Ceci démontre bien l'impact du substrat sur le transport électrique dans le graphène.

## 2 Obtention de graphène

A ce jour, il existe cinq façons différentes d'obtenir du graphène. L'exfoliation mécanique de graphite, l'ouverture longitudinale de nanotube de carbone, la réduction d'oxyde de graphène, la sublimation de carbure de silicium (SiC) et le dépôt CVD de graphène sur couches métalliques. Pour le moment, aucune de ces méthodes ne présente un protocole fiable de fabrication de larges et uniformes zones de graphène de haute qualité cristalline. Reste que la sublimation de SiC et la CVD catalytique constituent aujourd'hui les deux méthodes les plus prometteuses pour la synthèse de graphène à grande échelle. Les paragraphes suivant décrivent ces techniques.

### 2.1 Graphène exfolié

L'exfoliation est la méthode qui a permis d'isoler le premier feuillet de graphène en 2004 par l'équipe de Geim à l'université de Manchester. Elle consiste à obtenir du graphène à partir de graphite et de scotch. En utilisant du HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) ou du graphite naturel (sous forme de grains), quelques plans de graphite sont arrachés par le scotch. Comme vu précédemment, la force entre les plans de graphène est faible. Le graphite arraché est recollé à plusieurs reprises sur une plaque de silicium oxydée. Avant 2004, le graphène était dit thermodynamiquement instable à température ambiante. Il semblerait que le déposer sur un substrat casserait sa symétrie et le rendrait stable. Grâce à cette technique on peut obtenir des cristaux de graphène dont la taille peut aller jusqu'à  $100\mu\text{m}^2$ .

Un oxyde thermique de 300 nm (ou 90nm) est nécessaire pour observer au microscope optique les feuillets de graphène. Le contraste dû aux interférences optiques permet de localiser le graphène mais aussi d'en estimer le nombre de couches.

L'obtention de graphène par cette méthode est longue et ne permet pas de parvenir à de très grandes surfaces de graphène. Après avoir transféré des morceaux de graphite sur la plaque de silicium, il faut ensuite repérer au microscope optique les quelques bouts de graphène. Cette partie est la plus longue et généralement les morceaux de graphène obtenus font quelques  $\mu\text{m}^2$ . Néanmoins, cette technique permet d'obtenir du graphène très pur et c'est avec cette méthode que sont obtenus les meilleurs résultats électriques, notamment en termes de mobilité.

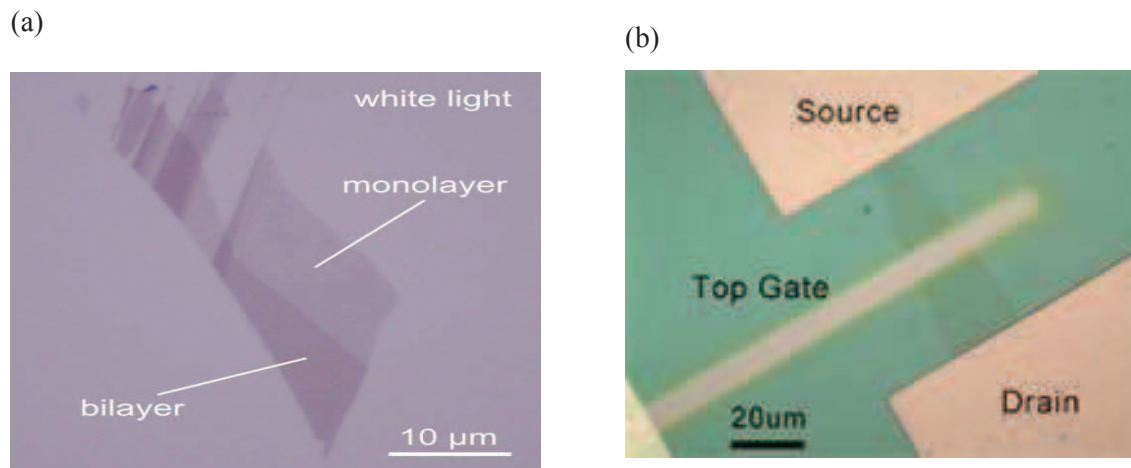


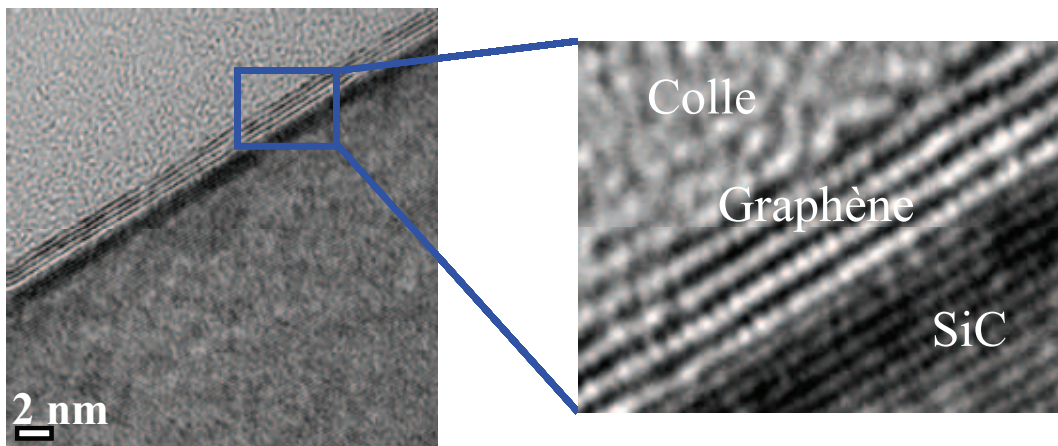
Figure I.10 : (a) Image au microscope optique de graphène exfolié (en vente par l'entreprise Graphene Industries). Grâce au contraste, une monocouche de graphène est repérable. (b) Image d'un transistor en graphène avec des contacts source drain et grille. Ici, en utilisant le procédé *lift off*, une grille supérieure a été réalisée. Elle est composée de 20 nm de SiO<sub>2</sub>, 10 nm de Titane et 100 nm d'Or. Photographie issue de [Lemme07].

Une fois que le graphène est repéré, il est contacté par deux plots métalliques. Il est possible d'utiliser l'oxyde de silicium comme oxyde de grille et la face arrière de la plaque de silicium comme grille de transistor ou alors, comme présenté ci-dessous de fabriquer une grille de transistor en face avant.

Une autre manière d'obtenir du graphène à partir de graphite est l'exfoliation par voie chimique. Deux cas sont distingués, la sonification en solvant organique ou l'utilisation de composés intercalant. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer à [Loh10].

## 2.2 Graphène épitaxié sur le carbure de silicium

Une des voies qui a suscité beaucoup d'intérêt est la sublimation de carbure de silicium. Des premiers résultats avaient été publiés bien avant l'engouement pour le graphène [VanBommel75, Charrier02, Forbeaux00]. Les auteurs signalent le fait d'obtenir une couche graphitique en surface du carbure de silicium (SiC) lorsque celui-ci est chauffé à haute température. Mais les premières mesures électriques n'ont été réalisées qu'en 2004 par l'équipe de Walt De Heer [Berger04]. Le principe est simple, au dessus de 1200°C, les atomes de silicium en surface s'évaporent et les atomes de carbone se réorganisent en graphène (-ite). Ce procédé « consomme » du SiC pour former du graphène. C'est cette méthode que nous avons choisi d'étudier et d'utiliser pour l'intégration de transistors en graphène. Ainsi, une étude plus complète est présentée dans le chapitre suivant.



**Figure I.11 : Croissance de graphène sur un substrat de carbure de silicium. Il suffit de chauffer à haute température le SiC pour voir quelques couches de graphène se former. Ici quatre couches de graphène ont été formées (en noir sur le zoom).**

Ce procédé possède l'avantage de fabriquer de grandes zones de graphène, couvrant toute la surface du substrat de carbure de silicium.



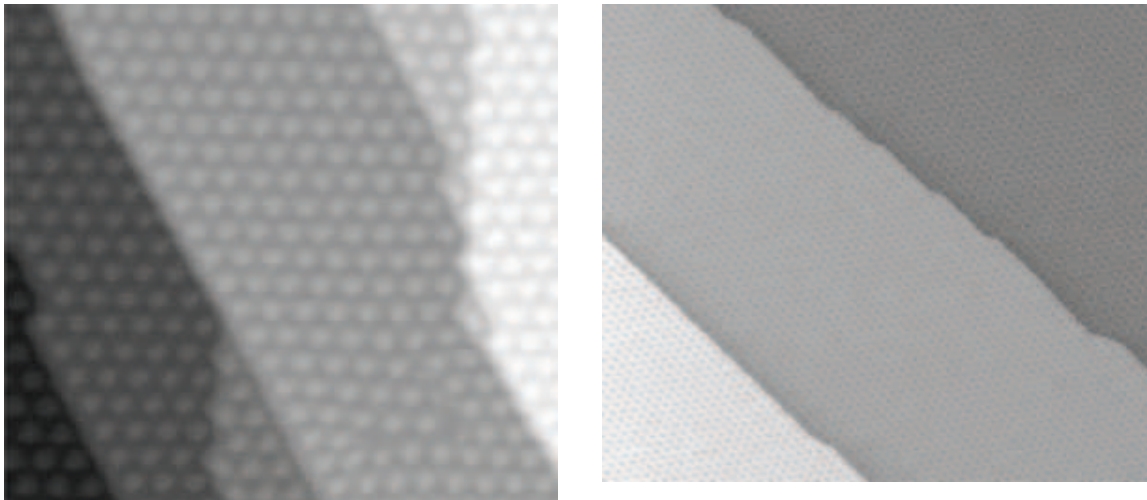
**Figure I.12 : Plaquette de SiC totalement recouverte de graphène obtenu par sublimation. Ensuite la fabrication de dispositifs est faite directement sur le substrat SiC car celui-ci est isolant (semi-conducteur à grande bande interdite autour de 3 eV). Cliché de l'équipe de Georgia Tech.**

### 2.3 Dépôt par voie chimique sur couches métalliques

La formation de couches graphitiques sur couches métalliques est, comme c'est le cas pour la croissance sur SiC, connue depuis des années, au moins depuis 40 ans. La formation de graphène a été observée pour la première fois lors de la préparation de substrat monocristallin de platine ou ruthénium [Hagstrom65, Grant70]. La préparation requiert un recuit à haute température. Durant ce recuit, des impuretés de carbone présentes dans le substrat se solidifient à la surface pour former des couches graphitiques et parfois du graphène [May69]. La formation de graphène sur couches métalliques a également été observée lors de catalyses hétérogènes. En effet, si la réaction introduit

des hydrocarbures, un dépôt de graphène est observé [Schlögl08, Moulijn08]. Il a donc deux façons d'obtenir du graphène sur couches métalliques : soit par ségrégation de carbone déjà présent dans le substrat, soit par dépôt en utilisant des hydrocarbures.

Les méthodes utilisent des couches métalliques déposées sur un substrat silicium. Un grand nombre de métaux peuvent être utilisés pour l'obtention de graphène : cuivre, cobalt (0001), nickel (111) et (100), ruthénium (0001), rhodium (111) et (100), palladium (111) et (100), iridium (111) et platine (111), (100) et (110). L'épaisseur de la couche métallique n'est pas un facteur déterminant puisque des couches de graphène peuvent être obtenues aussi bien sur couches minces (quelques centaines de nanomètres) que sur des feuilles de plusieurs millimètres d'épaisseur [Bae2010]. La plupart de ces métaux permettent d'obtenir du graphène via les deux méthodes, ségrégation et dépôt. De très bons résultats sont obtenus sur iridium, platine et ruthénium mais ces métaux sont chers et très peu utilisés en microélectronique. Ainsi la plupart des études se concentrent sur l'obtention de graphène sur nickel ou cuivre qui produisent du graphène de bonne qualité et sont des métaux plus communs et moins chers. Le nombre de couches obtenues dépend du métal utilisé. Une monocouche de graphène est obtenue sur du cuivre ou du platine alors que du graphène multi-feuillets est obtenu sur du nickel.



**Figure I.13 : (a) Image STM ( $50\text{nm}^2$ ) de graphène sur Ru(0001) obtenu par ségrégation de carbone avec un recuit à  $1200^\circ\text{C}$ . Le graphène recouvre totalement la surface du métal. L'hexagone est le moiré de l'empilement Ru/Graphène. Images issue de [Marchini07] (b) Image STM ( $125\text{ nm}^2$ ) de graphène obtenu sur Ir (111) par décomposition d'éthylène à  $1050^\circ\text{C}$ . Le graphène forme un seul domaine qui couvre les terrasses. Image issue de [Coraux08].**

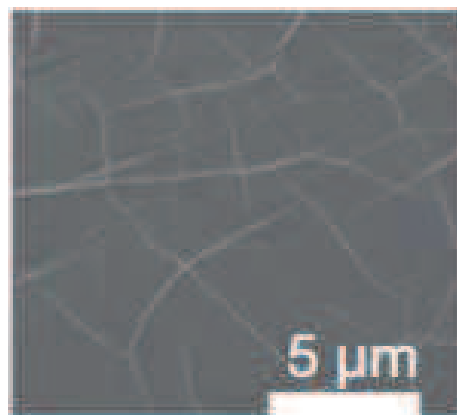
Lors de la ségrégation de carbone, deux sources de carbone sont possibles. Soit les impuretés de carbone présentes dans le substrat sont utilisées. Soit le substrat est préalablement dopé par du carbone (soit en laissant le substrat dans une atmosphère CO ou en contact avec des poudres de graphite à haute température, soit une couche de carbone amorphe est déposée en dessous de la couche de métal [Hofrichter10, Zheng10, Juang09]). Ensuite un recuit à haute température permet aux atomes de



carbone de diffuser dans le métal. C'est pendant la phase de refroidissement que le graphène se forme en surface.

Pour la décomposition d'hydrocarbure, l'éthylène est le gaz le plus utilisé mais la décomposition de propène, méthane ou le monoxyde de carbone fonctionnent également. Deux scénarios sont alors possibles, soit le gaz est d'abord absorbé sur le substrat puis celui-ci est chauffé à haute température permettant la décomposition de l'éthylène et la désorption de l'hydrogène, soit le gaz est absorbé sur substrat chaud.

Le métal utilisé et le graphène formé ont des coefficients de dilatation thermique différents ce qui provoque l'apparition de plis lors du refroidissement de l'échantillon à température ambiante.



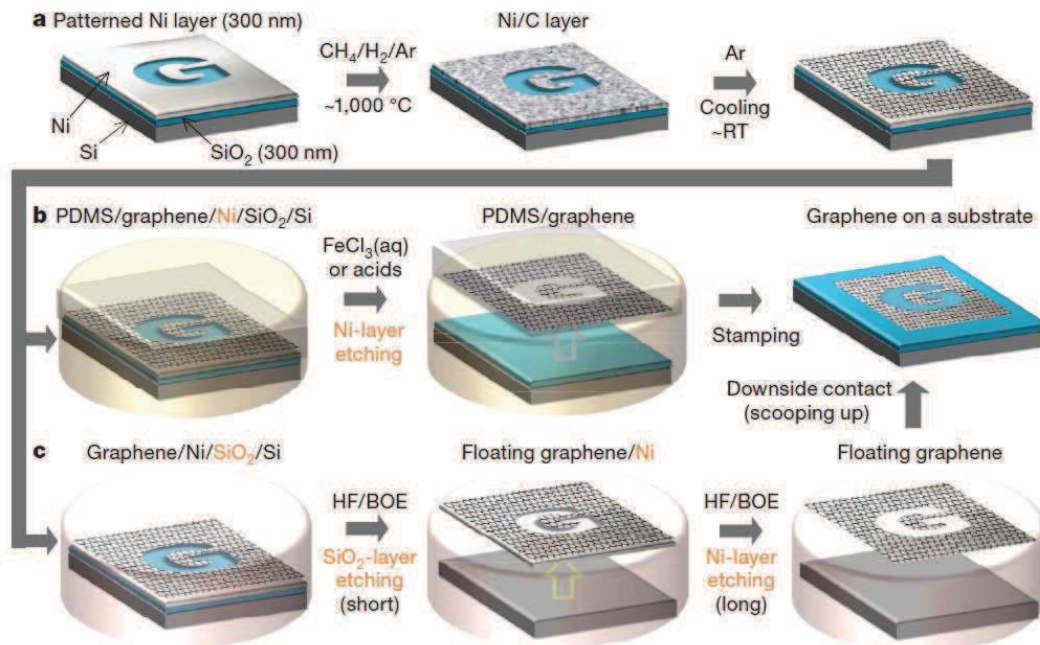
**Figure I.14 : Pli de graphène se formant lors du refroidissement. Ces plis sont dus à la différence de coefficient thermique des deux matériaux. Image issue de [Kim09].**

Cette technique semble être une méthode idéale pour l'obtention de graphène. En effet, elle permet d'obtenir une grande surface de graphène (la méthode est réalisée sur des plaques huit pouces de silicium ou sur des feuilles métalliques de dimension quelconque) et permet d'obtenir des monocouches de graphène.

Une des premières limitations de cette méthode est que le graphène obtenu dépend de la qualité du métal. Les dépôts métalliques forment des métaux polycristallins. Ainsi, le graphène formé sur le métal sera divisé en domaines. Un premier traitement thermique sans l'introduction des gaz permet d'agrandir la taille des grains du métal et donc d'agrandir la taille des domaines de graphène.

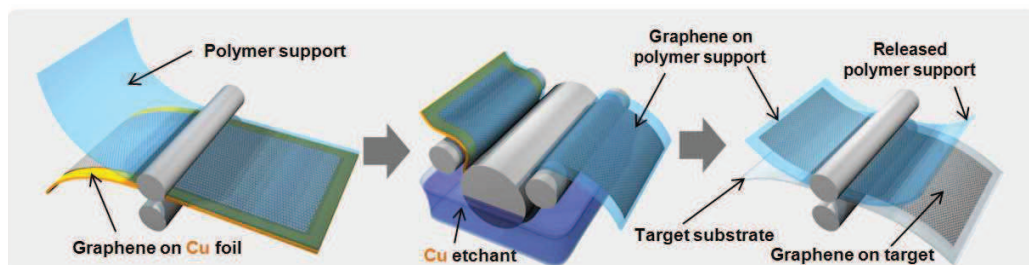
La deuxième limitation est que le graphène ne peut pas être testé électriquement directement sur le métal à cause du court circuit dans le métal. Le graphène obtenu doit donc être transféré sur un oxyde. Ce transfert se fait en utilisant un polymère (le plus souvent PDMS ou PMMA) étalé par *spin coating* sur toute la surface de graphène. Le polymère sert en fait de support au graphène lors de sa libération. En effet, le substrat métallique initial (cuivre ou nickel) est gravé chimiquement. Accroché au polymère, les feuillets de graphène peuvent donc être transférés sur n'importe quel substrat. Il suffit ensuite de presser l'ensemble « polymère-graphène » sur le substrat voulu et de dissoudre le polymère dans l'acétone. Il est possible également de graver directement le métal (sans protéger le graphène

avec un polymère). Le principe de la méthode est présenté sur la figure I.15. Elle présente de nombreux intérêts, elle est simple, reproductible et permet de transférer du graphène déjà dessiné. Cependant, ce transfert nécessite plusieurs nettoyages chimiques ce qui peut altérer la qualité du graphène.



**Figure I.15 : Principe de transfert d'une couche de graphène obtenue sur nickel. Le nickel est gravé chimiquement pour libérer le graphène ou l'ensemble graphène/polymère. Le feuillet est ensuite posé sur un substrat isolant. Schéma issu de [Kim09].**

Dans ce domaine les meilleurs résultats ont été montrés par l'université de Corée associée à Samsung. Le procédé utilise des feuilles de cuivre souple. Le graphène est obtenu en décomposant du gaz carboné à haute température. Ensuite un polymère est collé à l'ensemble cuivre/graphène par une technique dite *roll to roll* (similaire à celle qui est utilisée pour les rotatives d'imprimerie). Le cuivre est ensuite gravé chimiquement. Le graphène est transféré sur un substrat en utilisant le procédé *roll to roll*. Ici, le polymère s'élimine par chauffage (entre  $90^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ ).



**Figure I.16 : Procédé développé par Samsung et l'université de Corée pour obtenir du graphène. Le procédé dit *roll to roll* est utilisé pour transférer le graphène de la feuille de cuivre sur un polymère. Schéma issu de [Bae10]**

Cette technique a permis d'obtenir des plans de graphène de 30 pouces. La technique vise des applications électrodes transparentes pour cellule photovoltaïque ou écran tactile.



Figure I.17 : Panneau de graphène de 30 pouces. Photographie issue de [Bae10].

Une autre manière de transférer le graphène sur un substrat isolant est de profiter de l'évaporation des métaux lors du chauffage de ceux-ci à haute température. En fait, le métal commence par démouiller jusqu'à s'évaporer complètement.

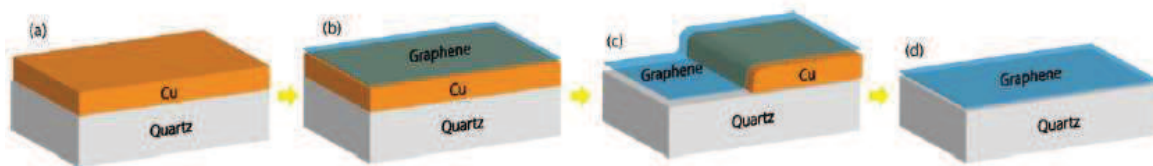


Figure I.18 : Procédé de transfert de graphène. Le graphène est obtenu sur cuivre puis le métal s'évapore laissant le graphène sur le substrat. Cette technique permet de ne pas utiliser de polymère et d'étapes supplémentaires de gravure de métal et nettoyage. Schéma issu de [Ismach10].

Un cas particulier de cette obtention de graphène est la croissance de graphène sur nitrure de Bore (BN). Le BN a un paramètre de maille compatible avec le graphène ce qui permet de réaliser une croissance directe sur ce matériau. L'avantage ici réside dans le fait que le BN est un isolant donc que les composants peuvent être réalisés directement à partir du graphène obtenu. Un graphène de très bonne qualité a été obtenu puisque une mobilité de  $10\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  a été mesurée. L'inconvénient de cette méthode est la petite surface de BN. En effet pour l'instant, le film de BN est obtenu par exfoliation d'un cristal de BN donc la surface utile de graphène est limitée par la taille du film de BN exfolié. [Dean10].

## 2.4 Ouverture de nanotubes de carbone

L'obtention de graphène la plus spectaculaire est l'ouverture de nanotubes de carbone [Kosynkin09]. L'ouverture se fait en fonctionnalisant les bords. En fait, des nanotubes de carbone sont plongés dans une solution de permanganate de potassium (oxydant puissant) en milieu acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ici), il se

forme alors un ester de manganèse (2, figure I. 19) puis un double composé carbonylé (3, figure I. 19). Les doubles liaisons carbone les plus proches (en rouge dans 3) sont « affaiblies » et donc sont également oxydées. De proche en proche, toutes les liaisons doubles réagissent et le nanotube s'ouvre.

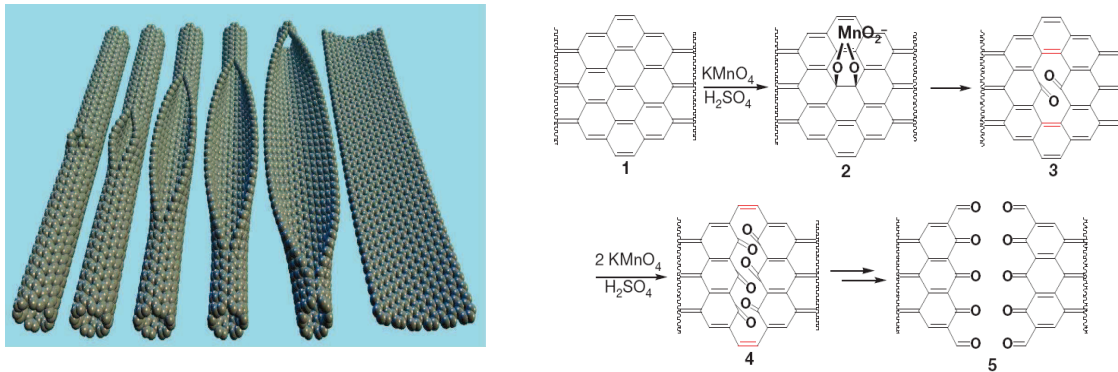


Figure I.19 : Représentation de l'ouverture d'un nanotube de carbone mono feuillet (droite) et mécanisme d'ouverture de nanotube proposé (gauche). Images issues de [Kosinkin09].

Les images TEM suivantes montrent la transformation d'un nanotube de carbone multi-feuillet en un ruban de graphène.

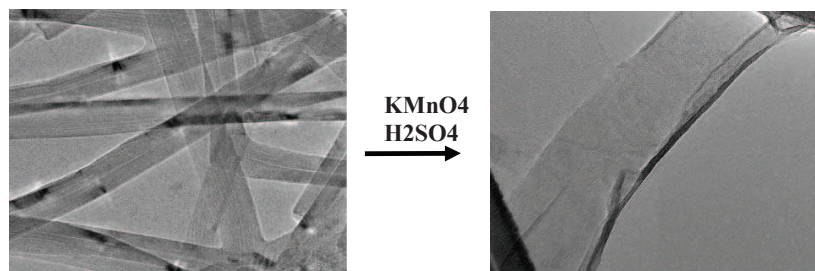


Figure I.20: Images TEM montrant l'ouverture d'un nanotube multi-feuillet (gauche) en un ruban de graphène à bords oxydés (droite). Photographies issues de [Kosinkin09].

Les rubans oxydés possèdent de nombreux groupes oxygénés comme des composés carbonylés, hydroxyde et donc montrent une mauvaise conductivité électrique. Ils sont donc réduits par de l'hydrazine (puissant réducteur). La plupart des groupements sont éliminés excepté les groupements carbonylés des bords des rubans difficiles à réduire. Ainsi, même réduits, les rubans de graphène n'ont pas la conductivité électrique vue dans le graphène exfolié.

Avec cette technique, de très bonnes mobilités de  $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ont été mesurés à température ambiante. L'intérêt de cette méthode est d'obtenir directement c'est à dire sans lithographie, des nanorubans vraiment très fins qui semble être une voie possible à l'ouverture d'une bande interdite dans la graphène [Jiao2009, Jiao2010]. Néanmoins, cette fabrication de type *bottom-up* réintroduit la contrainte du placement aléatoire des rubans qui constitue un des inconvénients des nanotubes de carbone par rapport au graphène.

## 2.5 Réduction de graphène oxydé

La première étape pour l'obtention de graphène par cette méthode est l'oxydation de graphite généralement faite d'après la méthode de Hummers [Hummers58]. Il suffit de tremper des morceaux de graphite dans un mélange de nitrate de sodium, de permanganate de potassium et d'acide sulfurique. Cette méthode est assez rapide mais un des inconvénients est une contamination par les ions permanganate qui nécessite plusieurs rinçages.

L'oxydation du graphite brise la structure  $sp^2$  et crée des défauts dans la structure. Ainsi la distance entre les plans n'est plus de 3,35 Å mais autour de 6,8 Å.

Le graphite oxydé est ensuite plongé dans un solvant. Les plans du graphite oxydé se séparent sous l'action des ultrasons. Des feuillets de graphène oxydé en solution sont obtenus.

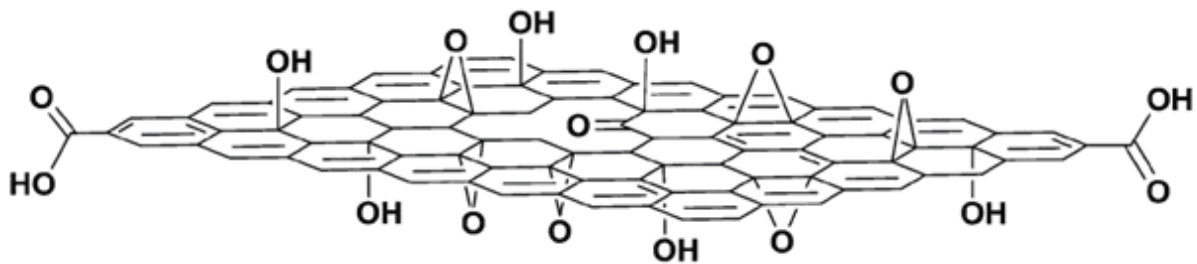


Figure I.21: Modèle d'une feuille de graphène oxydé. Le plan de graphène oxydé serait composé de groupe hydroxyle et époxy mais également de composé carbonyle et de groupement acide en bords de feuillet. Schéma issu de [Gengler10].

Comme précédemment, les feuillets de graphène oxydé sont ensuite réduits en solution par de l'hydrazine. Il est possible que certains des groupements oxydés ne soit pas réduits. C'est pourquoi le graphène obtenu par cette méthode ne montre pas expérimentalement les mêmes propriétés de transport que le graphène exfolié mécaniquement.

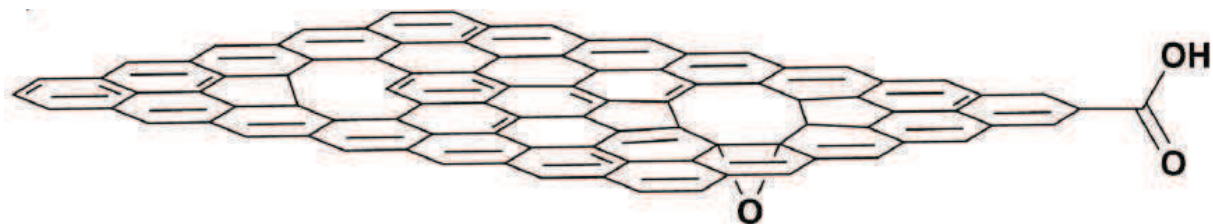


Figure I.22 : Modèle d'une feuille de graphène oxydé réduite. Certains groupements sont difficiles à éliminer en particulier le groupement acide en bords de feuillets. Schéma issu de [Gengler10].

## 2.6 Comparaison des méthodes d'obtention

Le tableau ci-dessous liste les valeurs maximales de mobilités obtenues à partir de mesure de Hall.

Type de graphène	Mobilité en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $T=300\text{K}$
Graphène exfolié sur $\text{SiO}_2$	10 000 [Novoselov07]
Graphène épitaxié (face silicium)	2 000 [DeHeer11]
Graphène CVD sur métal	5000 [Bae10]
Graphène via NTC	1500 [Jiao10]
Graphène via graphite oxydé	4 [Gengler10]

### 3 Les transistors à canal en Graphène

Comme vu précédemment, le graphène est un semi-conducteur à bande interdite nulle. En appliquant une tension de grille  $V_G$ , il est possible de moduler le nombre de porteurs dans le graphène mais également de changer le type de porteurs. Dans la théorie, les porteurs dans le graphène ont une mobilité électronique intrinsèque exceptionnelle, c'est pourquoi le graphène semble être un candidat intéressant pour les futurs transistors. D'après le tableau récapitulatif ci dessous, le graphène a une bien meilleure mobilité que le silicium et le germanium, matériaux les plus utilisés en microélectronique.

Matériau	Mobilité en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $T=300\text{K}$
Silicium	1450
Germanium	3800
Graphène exfolié	15 000
InSb	77 000
GaAlAs/GaAs hétérojonction	100 000
Graphène suspendu	200 000

#### 3.1 Ouverture d'une bande interdite dans le graphène

Il est difficile de concevoir un transistor à canal en graphène sans y créer une bande interdite. En effet, la bande interdite du semi-conducteur permet de séparer l'état bloqué de l'état passant d'un transistor. Les différentes techniques pour obtenir une bande interdite dans le graphène sont listées ci-dessous :

##### 3.1.1 Nanorubans de graphène

La bande interdite des nanotubes de carbone est fonction du diamètre de celui-ci. De la même manière, la bande interdite d'un ruban de graphène est fonction de la largeur de celui-ci. En fait, par confinement latérale, il se crée une quantification d'énergie dans le ruban de graphène. La difficulté technologique est qu'il faut descendre jusqu'à de très faibles largeurs de rubans pour ouvrir une bande interdite conséquente. La lithographie électronique actuelle permet d'atteindre des largeurs de rubans de 10nm ce qui serait suffisant pour ouvrir une bande interdite raisonnable [Han07, Chen07]

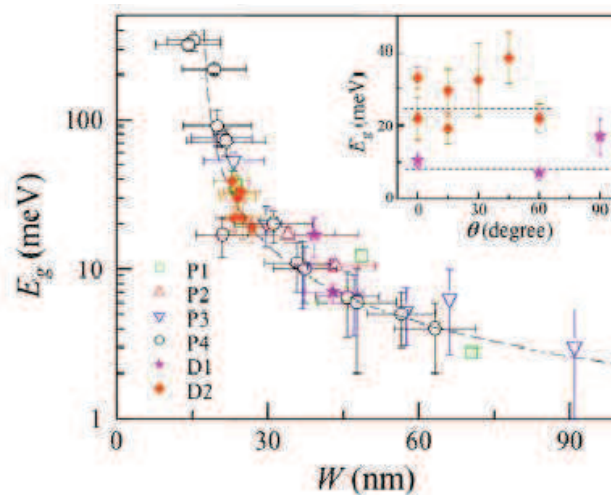


Figure I.23 : Valeur de la bande interdite mesurée sur des dispositifs à effet de champ sur graphène exfolié tracée en fonction de la largeur  $W$  du ruban de graphène. Des valeurs de bande interdite de 300 meV sont atteintes pour des rubans de 15 nm. Courbe issue de [Han07].

Pour obtenir des rubans de graphène extrêmement fins, Li et al [Li08] ont utilisé la sonification de graphite dans un polymère. Ils parviennent à des largeurs de rubans en dessous de 10nm. Ces rubans montrent de bonnes propriétés semi conductrices et une bande interdite créée vraiment intéressante puisque des ratios  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^7$  sont mesurés !

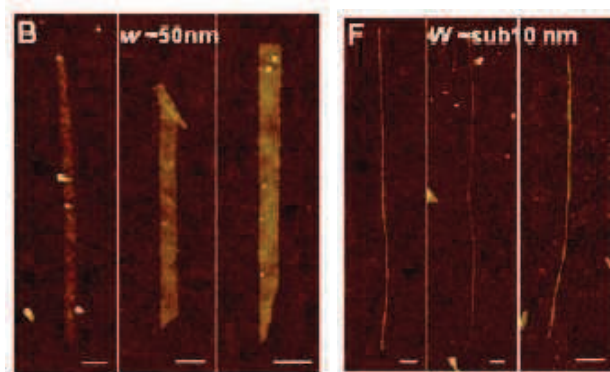


Figure I.24 : Images AFM de rubans de graphène déposés sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> permettant une mesure d'effet de champ. Des rubans de graphène de largeurs inférieures à 10 nm sont obtenus. Ces nano-rubans montrent une très bonne modulation du courant et des mobilités entre 100 et 200 cm<sup>2</sup>/(V.s) sont obtenus pour les rubans les plus fins. Images issues de [Li08].

Dernièrement une autre façon d'obtenir des zones de graphène très fines a été étudiée. Cela consiste en l'utilisation de blocs copolymères. Les copolymères sont des mélanges de polymères qui se réarrangent naturellement en nanostructures. Ces structures peuvent atteindre des dimensions de 5 nm. Pour l'instant les travaux publiés montrent seulement des nanostructures rondes, il est possible d'utiliser les copolymères pour obtenir des lignes très fines. Le procédé est décrit sur la figure I.25.



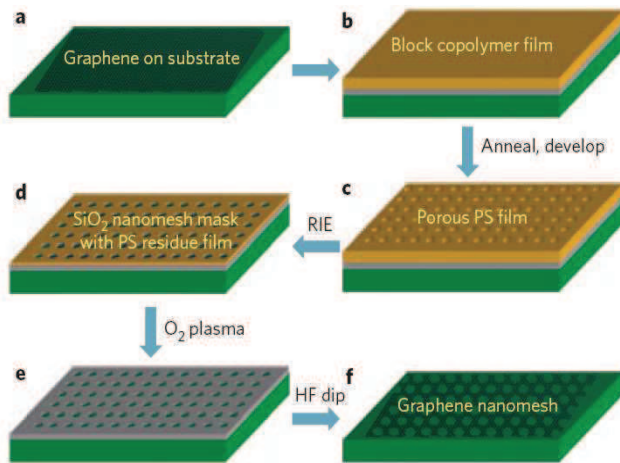


Figure I.25 : Procédé d'obtention de nanostructures de graphène à l'aide de blocs copolymères. Une couche de copolymère (PS/PMMA) est déposée sur du graphène exfolié recouvert d'une couche d'oxyde de silicium, les nanostructures se forment puis le PMMA est éliminé par chimie. La couche de SiO<sub>2</sub> est ensuite gravée par plasma à travers le PS formant un masque dur de nanostructures, les nanostructures de graphène sont formées par plasma O<sub>2</sub> (éliminant en même temps les résidus de PS). La dernière étape consiste à graver l'oxyde chimiquement pour libérer le graphène. Schéma issu de [Bai10].

Ce procédé a permis d'obtenir des zones de graphène de 5 nm de large (rubans entre les ouvertures circulaires gravées dans le graphène). La prochaine étape est de définir des lignes de graphène [Bai10, Kim10, Liang10].

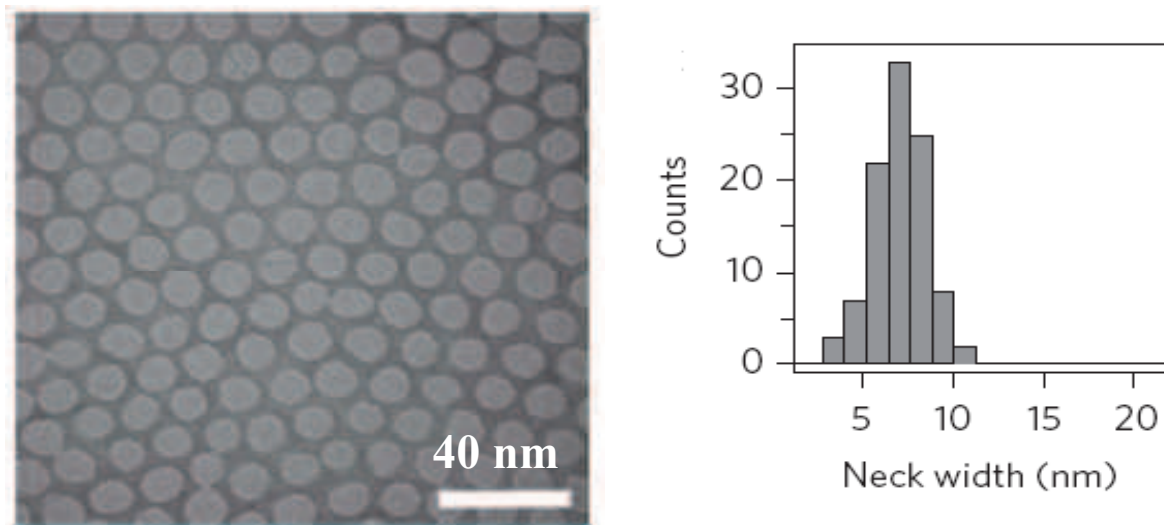


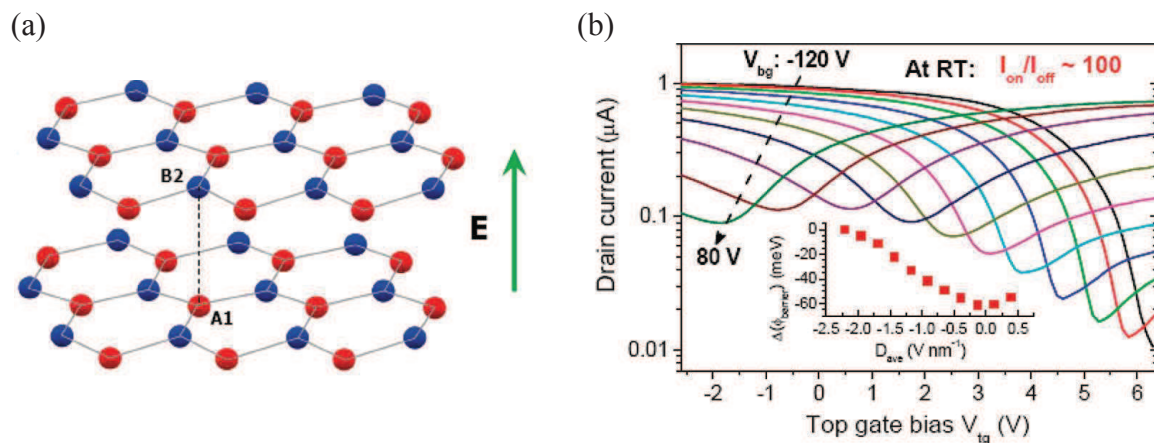
Figure I.26 : Image TEM et histogramme correspondant d'un feuillet de graphène nanostructuré par copolymère. Le graphène apparaît en gris foncé sur l'image. L'histogramme présenté sur la gauche montre que la plupart des largeurs des zones de graphène se trouvent entre 5 et 10 nm. Courbes issues de [Bai10].

### 3.1.2 Bicouches de graphène

Une autre voie possible pour observer une bande interdite dans le graphène est d'utiliser un graphène bicouche en empilement Bernal<sup>1</sup> dopé par dopage électrostatique [Ohta06, Castro07, Rutter11, Lee10].

<sup>1</sup> L'empilement Bernal correspond à l'empilement AB du graphène

En appliquant un champ électrique perpendiculairement au film de graphène, les atomes A1 et B2 présentés sur le schéma ci-dessous ne sont plus équivalents, la symétrie du biplan est brisée. Une différence de potentiel est alors observée entre les deux feuillets, une bande interdite est créée. Pour réaliser ce dopage électrostatique de la bicouche, il suffit de fabriquer des transistors avec grille avant et grille arrière, la grille arrière créant la bande interdite dans la bicouche de graphène. L'équipe d'IBM a mesuré une bande interdite autour de 130 meV dans leurs transistors à bicouche de graphène. Cette valeur est un peu juste pour des applications logiques.



**Figure I.27 :** (a) Schéma d'une bicouche de graphène. Lorsque qu'un champ verticale E est appliqué, il apparaît une différence de potentiel entre les deux couches de graphène et une bande interdite est ainsi créée. (b) L'équipe d'IBM met en évidence l'impact de la valeur de la polarisation face arrière sur le ratio  $I_{ON}/I_{OFF}$  du transistor. Un ratio de 100 est mesurée pour une polarisation arrière de -120V. Images issues de [Xia2010].

Cette technique est vraiment simple à mettre en place pour du graphène sur  $\text{SiO}_2$  comme le graphène exfolié ou le graphène CVD. Par contre pour le graphène obtenu sur SiC, qui fait l'objet de notre étude, la polarisation devrait être encore plus élevée dû au fait que le substrat entier est isolant.

### 3.1.3 Fonctionnalisation du graphène

L'ouverture d'une bande interdite semble être possible en fonctionnalisant la couche de graphène c'est à dire en greffant aux atomes de carbone de la couche des atomes d'hydrogène, d'oxygène ou de fluor [Bei10]. Plusieurs études révèlent que l'hydrogénation de graphène permet l'ouverture d'une bande interdite. Par exemple une hydrogénation totale du graphène (ie formation de graphane) montre un comportement de type semi-conducteur grand gap [Etchermeyer08]. Une demi-hydrogénation de graphène ouvre une bande interdite de 0,43 eV [Balog10].

### 3.1.4 Graphène sur SiC

Des études montrent que le graphène sur SiC présente naturellement une bande interdite due au substrat SiC. En effet, la rupture de symétrie entre le graphène et le substrat SiC crée une bande

interdite observée en ARPES<sup>2</sup>. Cette bande interdite varie en fonction du nombre de couches de graphène créées. Une bande interdite de 0,26 eV est mesurée pour une monocouche, cette bande interdite s'annule lorsque le nombre de couche dépasse quatre [Zhou07]. Ce résultat reste tout de même largement débattu [Rotenberg08, Zhou08].

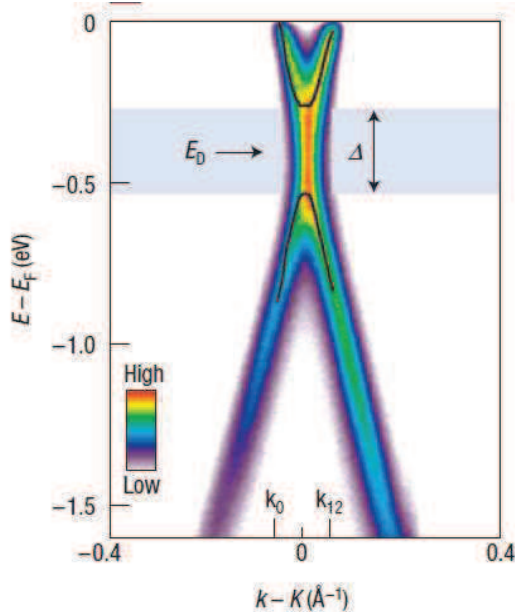


Figure I.28 : Cliché ARPES pris près du point de Dirac K. Les traits noirs indiquent une relation de dispersion parabolique au point K et une bande interdite ouverte. Image issue de [Zhou07].

## 3.2 L'intégration avec grille substrat

### 3.2.1 Graphène exfolié

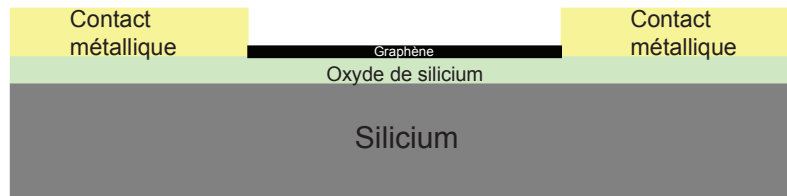
La technique dite du graphène exfolié est sans aucun doute la méthode de synthèse qui donne les résultats physiques les plus proches du graphène idéal. Dès 2004, le graphène a montré de très bonnes performances statiques. En effet, le premier article publié en 2004 par Novoselov présente une mobilité électronique de  $10\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  bien supérieure à la mobilité mesurée dans le silicium.

Avec le graphène exfolié, il est possible d'extraire la mobilité électronique du film par deux moyens sans trop impacter le résultat. La mobilité peut être extraite par des mesures de Hall ou par mesure d'effet de champ en utilisant le substrat silicium comme grille arrière. Dans les deux cas, le graphène n'est pas recouvert et donc les performances ne sont affectées.

Le graphène exfolié sur une plaque de silicium oxydée permet d'avoir une structure type MOS et donc de doper par effet de champ le film de graphène. Les équipes de Manchester et de Columbia ont montré un effet de champ ambipolaire. Ainsi, il est possible de moduler la densité de porteurs dans le graphène avec une tension de grille mais aussi de changer le type de porteurs selon le signe de la tension  $V_G$ . Dès 2004, les mesures de transport de Novoselov et Zhang montrent que l'on peut doper

<sup>2</sup> Spectroscopie de photoémission résolue en angle

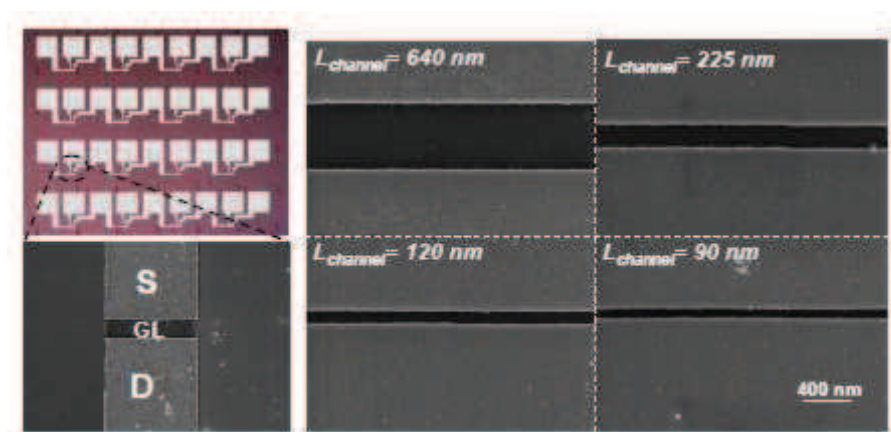
l'échantillon de graphène en électrons et en trous jusqu'à des densités de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  et que la mobilité électronique du graphène exfolié peut atteindre  $15000 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$  [Novoselov05, Zhang05]



**Figure I.29 :** Schéma d'une structure « pseudo MOS » mettant en évidence l'effet de champ dans le graphène. Le substrat silicium dopé sert de grille de transistor, l'oxyde de silicium d'oxyde de grille, le graphène de canal de transistor et les deux contacts métalliques sont la source et le drain du transistor.

### 3.2.2 Graphène CVD

Comme pour le graphène exfolié, il est possible d'extraire la mobilité des porteurs dans le film de graphène avec une barre de Hall ou en utilisant la face arrière en silicium comme grille de transistor. Le graphène appelé graphène CVD est obtenu sur film métallique. Ainsi aucune mesure directe après croissance n'est possible à cause de la conduction dans le métal. Il est nécessaire de reporter le graphène obtenu sur isolant. On se retrouve donc avec un morceau de graphène sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  comme c'est le cas pour le graphène exfolié. Le substrat silicium peut être utilisé comme grille de transistor. L'intégration du transistor se fait comme pour le graphène exfolié, des contacts métalliques sont dessinés par lithographie puis un empilement Titane/Or est déposé. La longueur de la grille est donc définie par l'espace laissée entre les deux contacts. La lithographie électronique permet de créer une grille aux dimensions agressives [Han10].



**Figure I.30 :** Transistor de type pseudo MOS avec canal en graphène CVD. Le graphène est obtenu ici sur feuille de cuivre puis transféré sur oxyde à l'aide de PMMA. Des longueurs de grille de 90 nm sont obtenues en utilisant la lithographie électronique. Photographies issues de [Han10].

La figure I.31 présente une courbe  $I_D(V_G)$  pour une longueur de grille de  $2\ \mu\text{m}$  à  $V_D=100\ \text{mV}$ . Le graphène est ambipolaire comme dans le graphène exfolié puisque la courbe est presque symétrique. Par contre, le point de Dirac est décalé vers les valeurs de tension de grille négative ce qui indique un dopage du film de graphène.

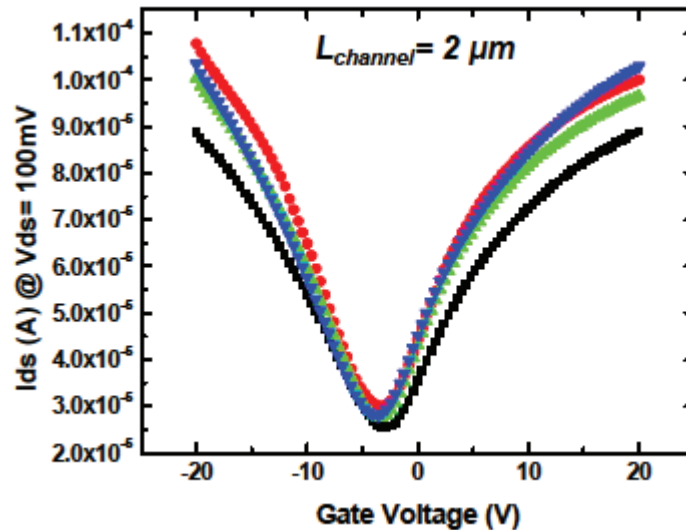


Figure I.31 :  $I_D(V_G)$  à  $V_D=100\text{mV}$  pour  $L_G=2\mu\text{m}$  et  $W=5\mu\text{m}$ . Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  est assez faible comme attendu pour le graphène. Courbe issue de [Han10].

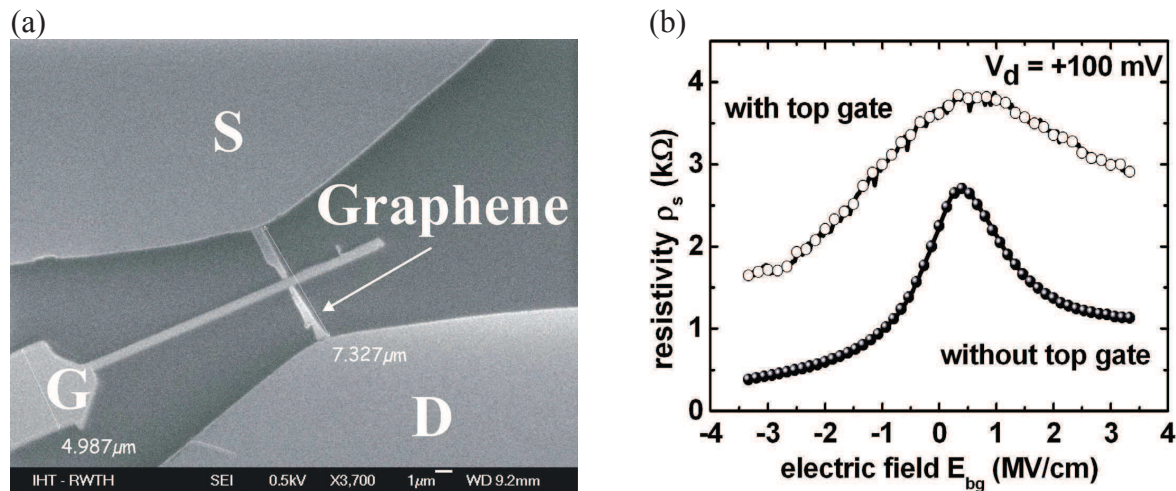
Dans cette étude, des mobilités électroniques de  $700\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , à température ambiante, ont été extraites pour les longueurs de grille les plus grandes ( $2\ \mu\text{m}$ ). Pour les longueurs plus agressives ( $90$  et  $120\ \text{nm}$ ) la mobilité n'est plus que de  $100\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . La mobilité est ici bien inférieure aux valeurs de mobilité obtenues sur graphène exfolié, ce qui indique que le graphène n'a pas la même qualité. Cette différence de qualité peut venir de plusieurs facteurs : soit la méthode de croissance elle-même fabrique du graphène de qualité médiocre avec notamment des défauts, soit la qualité est détériorée lors du transfert qui nécessite gravure et nettoyage.

### 3.3 L'intégration avec grille supérieure

#### 3.3.1 Graphène exfolié

La première fabrication de transistor en graphène avec une grille supérieure a été démontrée en 2007 par l'équipe de AMO [Lemme07]. Habituellement, la grille avant est faite en utilisant le procédé *lift-off*. Une ouverture aux dimensions de la grille est d'abord dessinée dans la résine par lithographie électronique puis le diélectrique et le métal de grille sont déposés. Ensuite la résine est éliminée dans l'acétone laissant uniquement la grille. Les performances de ce type de transistor sont moins bonnes que celles obtenues avec grille arrière. Les mobilités sont autour de  $500\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  [Lin09a, Lemme07]. Ainsi, le fait de recouvrir le film de graphène semble impacter les performances des dispositifs. Des travaux récents montrent que des améliorations peuvent être faites à ce sujet

notamment en intercalant une couche de polymère entre le graphène et le diélectrique ou en se servant d'une couche d'aluminium pour initier le dépôt par ALD [Lin09, Meng10]. En 2009, Liao et al démontrent une mobilité de  $23\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  et Farmer et al obtiennent la même mobilité dans leur dispositif avant et après dépôt de la grille supérieure [Liao10b, Farmer09].



**Figure I.32 :** (a) Photographie SEM d'un transistor avec graphène exfolié et grille supérieure. (b) Caractéristique  $I_D(V_G)$  d'un transistor avec et sans grille supérieure. La grille impacte les performances du dispositif. [Lemme07]

### 3.3.2 Graphène épitaxié

C'est en 2004, simultanément aux premières études sur le graphène exfolié, que l'équipe de Walt De Heer à Atlanta effectue les premières mesures de Hall pour un système composé de quelques plans de graphène (de 3 à 5 plans de graphène) obtenus sur la face silicium du substrat SiC [Berger04]. Leurs travaux mettent en évidence un comportement de type « gaz d'électrons bidimensionnel » avec comme caractéristiques principales une mobilité électronique de  $1100\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  et une densité de porteurs de charges de  $10^{12}\text{ cm}^{-2}$  mesurées avec une barre de Hall.

Contrairement au graphène exfolié, l'absence de  $\text{SiO}_2$  en dessous du graphène empêche l'utilisation d'une grille arrière, pour moduler la densité de porteurs du système. Ainsi il est ici obligatoire de construire une grille supérieure. Les dispositifs sont réalisés directement sur le substrat SiC. Celui-ci est un semi-conducteur dit « grand gap » donc le transport dans le film de graphène peut être découplé du transport dans le SiC. Les auteurs démontrent la possibilité de doper le système 2D par effet de champ, ouvrant aussi la voie à de futurs dispositifs basés sur le graphène épitaxié. Dès 2004, les travaux de l'équipe de Georgia Tech montre qu'une modulation du courant par une grille supérieure est possible même sur du graphène multicouches. Cependant, la mobilité électronique observée en mesure de Hall ou effet de champ est bien plus basse que celle mesurée sur le graphène exfolié. Pour ce graphène aussi la modulation est très faible. A ce jour, la meilleure mobilité mesurée par Moon en 2010 est de  $6000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  [Moon10].

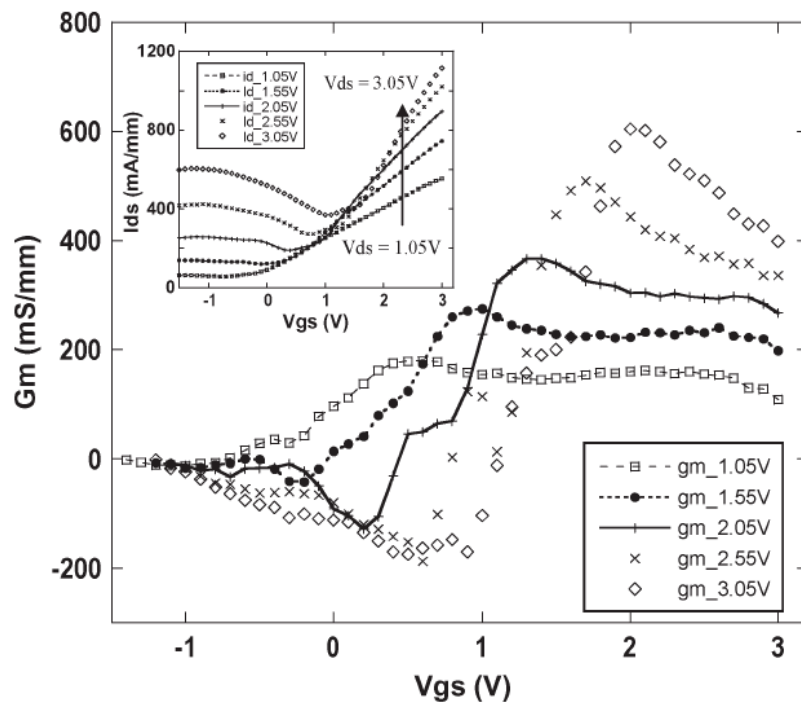


Figure I.33 :  $G_m(V_G)$  et  $I_D(V_G)$  mesurés pour différentes valeurs de  $V_D$ . La transconductance atteint une valeur de 600 mS/mm pour  $V_D=3,05V$ . Le ratio  $I_{ON}/I_{OFF}$  est de 19 pour  $V_D=0,5V$ . Courbe issue de [Moon10].

### 3.3.3 Graphène CVD

Le graphène CVD avec grille supérieure peut être intégré de la même manière que le graphène exfolié. La grille est généralement fabriquée via un procédé *lift-off*. De bonnes mobilités électroniques ont été obtenues sur cuivre ( $4\,000\text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) [Li09] et sur nickel ( $2\,000\text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ) [Kedzierski09]. Une autre intégration intéressante a été publiée en 2010 [Kondo10]. Les auteurs utilisent une couche de fer préalablement structurée pour obtenir du graphène. Après le dépôt de graphène et la définition des contacts source/drain, cette couche de fer est gravée chimiquement. Ensuite une grille supérieure est dessinée et déposée. L'utilisation d'un dépôt de l'oxyde de grille par ALD encapsule totalement le film de graphène. Cette intégration a l'avantage de ne pas nécessiter d'étape de transfert ce qui pourrait améliorer les performances des transistors fabriqués. Pourtant ici la mobilité obtenue est basse, autour de  $200\text{ cm}^2/(\text{Vs})$ .

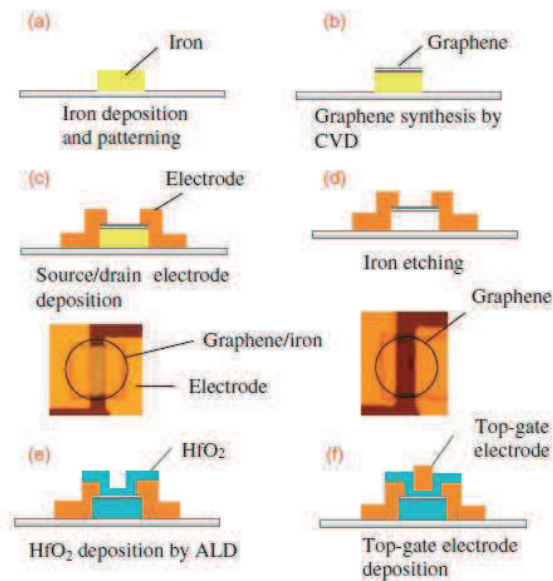


Figure I.34 : Schéma d'intégration du transistor. L'oxyde de grille encapsule totalement le graphène ce qui permet de le protéger. Image issue de [Kondo10].

### 3.4 Performance Haute Fréquence

Du fait de la très faible bande interdite du graphène (quelques centaines de meV), le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  du transistor est faible (le rapport se situe entre 1.5 et 30). Il est donc difficile d'imaginer pour l'instant des transistors en graphène pour applications logiques. Par contre grâce aux bonnes mobilités électroniques observées, le transistor en graphène se dédie plutôt à des applications radio-fréquence. Pour des applications radio-fréquence, le courant  $I_{OFF}$  du transistor n'a pas besoin d'être très faible.

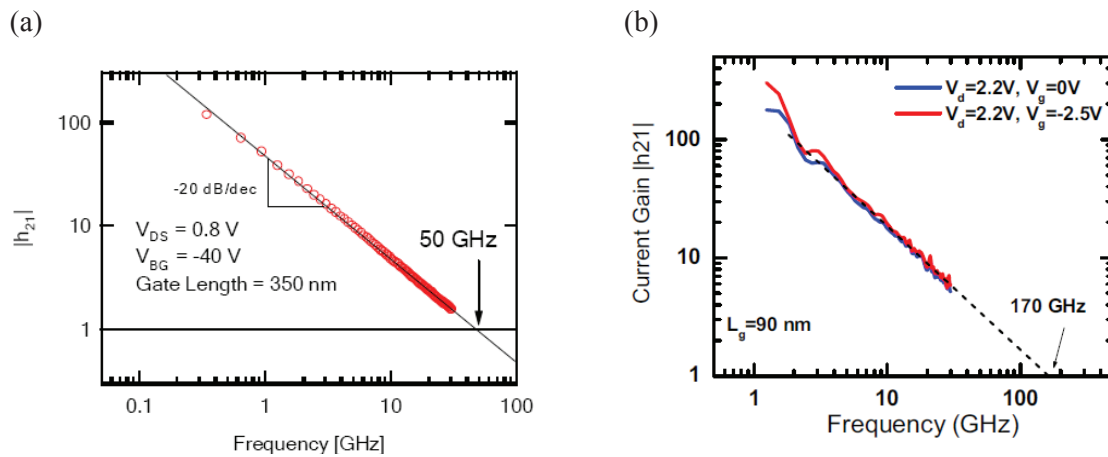
Un transistor dédié aux applications radio fréquence (RF) est optimisé lorsque qu'il est le plus rapide possible. Pour rendre un transistor RF rapide, deux facteurs sont à considérer :

- la longueur de grille du transistor doit être la plus petite possible.
- les porteurs du transistor doivent être eux-mêmes les plus rapides possibles.

Pour les transistors RF en silicium, les spécifications ITRS prévoit en 2011 une fréquence de coupure de 300 GHz pour une longueur de grille de 30nm.

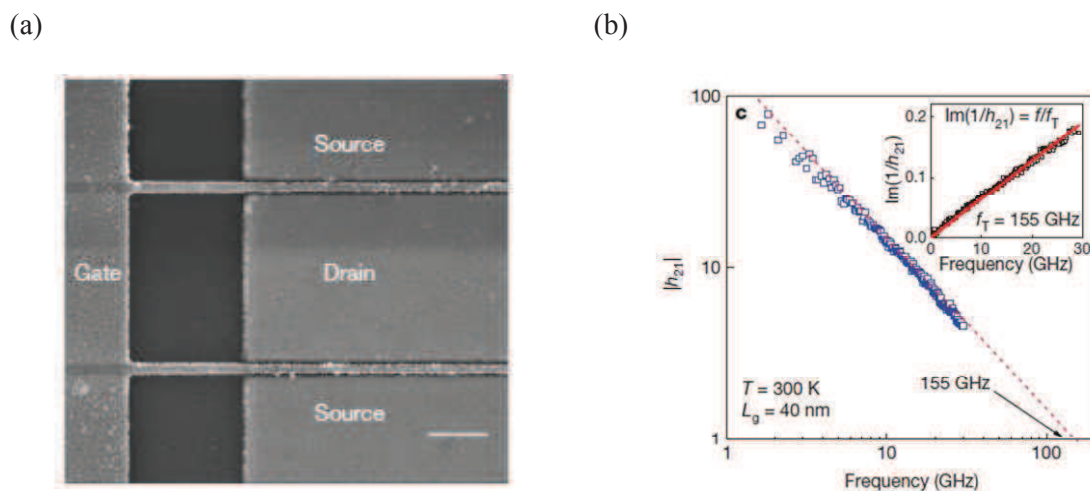
L'intégration des transistors est réalisée pratiquement de la même manière que pour un transistor classique. Quelques règles de géométrie sont à respecter pour les contacts source et drain. Pour ces technologies, l'intégration avec grille supérieure est obligatoire. Les meilleurs résultats de fréquence de coupure ont été publiés par IBM [Lin09a, Lin09b, Lin10, Meng10] d'abord sur graphène exfolié, puis sur graphène épitaxié et dernièrement sur graphène obtenu par CVD catalytique (le graphène CVD est obtenu sur cuivre ce qui assure un faible nombre de couche). A chaque fois, les longueurs de grille dessinées sont de plus en plus agressives ce qui résulte en des fréquences de coupure de plus en plus élevées.





**Figure I.35: (a) Gain en courant d'un transistor en graphène obtenu à partir de graphène exfolié. La fréquence de coupure mesurée est de 50 GHz pour une longueur de grille de 350 nm. Courbe issue de [Lin09a, Lin09b]. (b) Gain en courant d'un transistor en graphène obtenu à partir de graphène épitaxié. La fréquence de coupure mesurée est de 170 GHz pour une longueur de grille de 90 nm. Cette fréquence est la fréquence record mesurée sur des transistors en graphène. Courbe issue de [Wu10].**

Une intégration intéressante a été publiée récemment. Elle a la particularité de réaliser un transfert sur couche de diamant. Le diamant est un isolant qui a un paramètre de maille compatible avec le graphène et qui offre des avantages par rapport au SiO<sub>2</sub> notamment une densité de pièges moins importante en surface. Ces derniers résultats publiés sont vraiment impressionnants avec une longueur de grille de 40 nm et une distance grille/contact de 20 nm indispensable pour obtenir de bonnes performances de transistor.



**Figure I.36 (a) Photographie SEM du transistor RF avec canal en graphène obtenu sur cuivre par dépôt et transféré sur diamant. La longueur de grille du transistor est de 40 nm et une distance de 20 nm est assurée entre la grille et les contacts permettant des résistances séries faibles. (b) Performance du transistor RF, une fréquence de coupure de 155 GHz est mesurée. Images issue de [Wu11].**

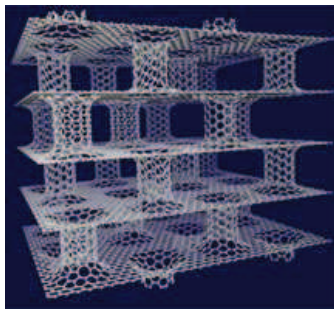
## 4 Autres propriétés du graphène

### 4.1 Haute conductivité thermique et électrique

Le graphène est un semi-métal et a donc la capacité de conduire de grandes densités de courant. Des mesures montrent que la résistivité du graphène à température ambiante est de l'ordre de 10 nOhm.m, alors que l'argent, le meilleur matériau jusqu'alors, présente une résistivité de 15,8 nOhm.m. Ceci représente donc une amélioration d'environ 35% [Furher10].

De plus, le graphène a une conductivité thermique exceptionnelle. Ceci est un paramètre important puisqu'il est nécessaire de pouvoir évacuer la chaleur d'une puce efficacement pour maintenir son bon fonctionnement. Une conductivité thermique dans le graphène suspendu de  $5\,000\text{ W.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  est mesurée, ce qui est bien supérieur au diamant ( $2\,000\text{ W.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) qui détenait le record jusqu'à maintenant. De même, la conductivité thermique du graphène sur oxyde de silicium a été mesurée à  $600\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ce qui est mieux que le cuivre en film mince ( $250\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) [Seol10]. L'idée serait d'intégrer sur des puces en silicium du graphène pour évacuer correctement la chaleur.

Le graphène pourrait être donc utiliser comme interconnexions dans les circuits intégrés pour sa bonne conductivité électronique mais également pour sa bonne conductivité thermique.



**Figure I.37 : Image futuriste représentant le graphène et les nanotubes de carbone comme possible remplaçant du cuivre dans les interconnexions d'une puce électronique.**

## 4.2 Transparence

Avec l'arrivée des cellules photovoltaïques et des écrans plats, les électrodes transparentes sont devenues un sujet de recherche important. Le matériau utilisé en tant qu'électrodes transparentes est l'oxyde d'Indium-Etain (ITO) connu pour sa transparence et sa bonne conductivité électrique. En raison de la rareté et donc du coût de l'Indium, il est désormais nécessaire de trouver un remplaçant à l'ITO. Le graphène offre la possibilité de conduire de grandes densités de courant et, du fait de sa très faible épaisseur (une couche atomique !), il est également transparent. Le graphène serait donc un bon candidat pour remplacer l'ITO. Le graphène absorbe seulement 2,3% de la lumière par couche. Il serait donc envisageable d'utiliser un graphène multi-feuillet pour améliorer la densité de courant transportée [Wang08].

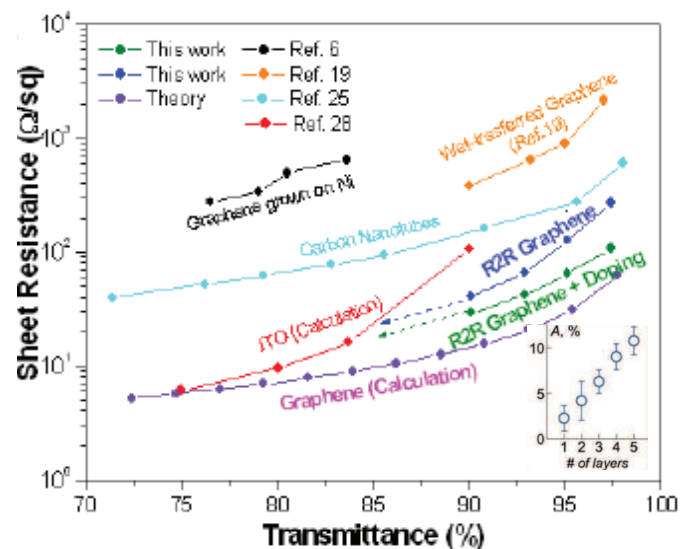
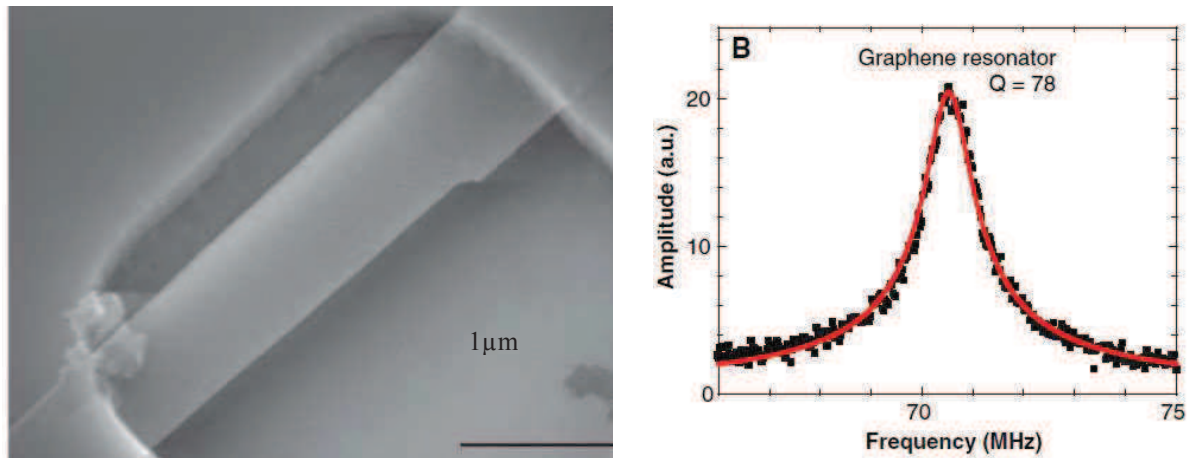


Figure I.38 : Sur ce graphique est comparé la résistance de couche et la transmittance de l'ITO, de différents graphène et des nanotubes de carbone. Le graphène est un bon candidat au remplacement de l'ITO. Image issue de [Bae10]. Insert : Absorption de la lumière en fonction du nombre de couche de graphène. L'absorbance est encore acceptable pour quelques feuillets de graphène. Il serait possible d'utiliser du graphène multi-feuillet pour améliorer la densité de courant. Courbe issue de [Blake08].

## 4.3 Dureté mécanique

La miniaturisation entraîne une diminution des dimensions des transistors mais également des capteurs électromécaniques (MEMS). Bien que ne faisant qu'un atome d'épaisseur, le graphène est très solide. Cela vient des liaisons  $\sigma$  dites liaisons fortes dans le plan. Sa très grande dureté [Lee08] le rend intéressant pour des applications de type nano-électromécanique. De plus, ne faisant qu'un atome d'épaisseur, il est très sensible aux différentes variations (masse, charge). Le but est de construire une poutre de graphène entre deux plots métalliques et d'activer cette poutre pour la faire vibrer. La

fréquence de résonance de la poutre sera différente selon l'environnement de cette poutre et donc fournira des informations. L'application étant le capteur de masse ou de charge.



**Figure I.39. Nano-ruban de graphène suspendu entre deux plots d'or et sa réponse en fréquence. Images issues de [Scott07].**

#### 4.4 Biocompatibilité

Une autre application possible pour le graphène est la détection chimique. En effet, comme tous les éléments carbonés, le graphène est inerte et ne va donc pas réagir avec des substances chimiques. Des capteurs à base de nanotubes de carbone ou de nanofils de silicium ont déjà été démontrés [Moseley97, Capone03, Kong00, Collins00]. Avec le graphène, l'avantage est de travailler avec des surfaces à deux dimensions. Ainsi toute la surface du graphène est utilisée pour un meilleur rendement.

Le but est simple, une substance chimique adsorbée à la surface du graphène agit comme un donneur ou accepteur d'électrons. La concentration de porteurs dans le film change et en mesurant la résistance de couche du graphène, il est possible de remonter au nombre de molécules adsorbées. Un des objectifs de ces nano-capteurs est de pouvoir détecter la plus petite quantité de matériau c'est à dire la molécule. Ceci est possible avec le graphène car il présente très peu de défauts et a donc l'avantage d'avoir un bruit très faible. Ceci permet d'avoir une différence suffisante entre le signal et le bruit ce qui permet de mesurer un changement de concentration d'un électron unique. L'exemple présenté ci-dessous est un capteur de graphène d'une taille de 1 μm capable de détecter l'adsorption et la désorption d'une molécule unique en surface à température ambiante.

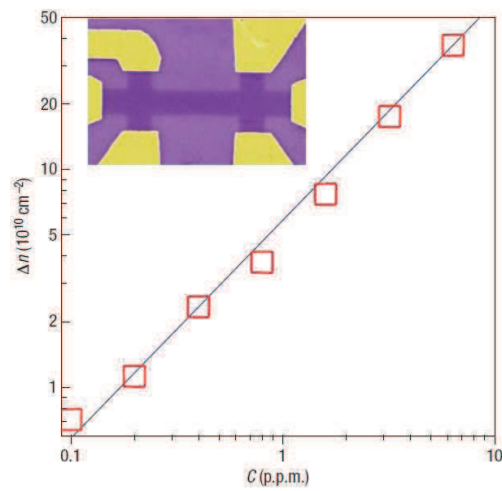


Figure I.40 : Concentration de porteurs  $\Delta n$  en fonction de la concentration des molécules adsorbées. La photographie insérée prise au SEM montre le film de graphène avec six plots d'or permettant une mesure quatre pointes (mesure de résistivité). Image issue de [Schedin07].

## **5 Conclusion du chapitre**

Le graphène a été pendant longtemps un objet purement conceptuel, doté théoriquement de propriétés physiques exotiques comme un comportement de type « fermions de Dirac de masse nulle » au niveau de Fermi. L'étude de ce système servait avant tout de point de départ aux investigations concernant les structures carbonées comme le graphite ou les nanotubes de carbone. Ce n'est que depuis 2004 que l'existence de ce système bidimensionnel a été démontrée expérimentalement.

A l'heure actuelle, les trois principales méthodes de synthèse sont le graphène exfolié, le graphène sur SiC et le graphène sur métal. Le graphène exfolié permet d'avoir du graphène extrêmement pur et donc de vérifier expérimentalement les propriétés exceptionnelles du graphène. Le graphène sur SiC et le graphène sur métal ouvrent la voie à une électronique carbone grâce aux grandes surfaces de graphène obtenu. Le graphène sur métal nécessite un transfert ce qui impacte les propriétés de transport.

Nous avons vu que les transistors à canal en graphène sont prometteurs et sont intégrables dans une technologie type CMOS. Les mobilités mesurées dépassent largement les mobilités du silicium. Par contre, la difficulté d'ouvrir une bande interdite rend difficile l'utilisation de ces transistors pour des applications logiques. Ainsi les applications radio-fréquence sont les applications à viser pour le graphène.

D'autres applications sont envisageables avec le graphène. La plus prometteuse est l'électrode transparente. Samsung a fabriqué de larges panneaux de graphène sur polymère. Ce graphène peut être intégré sur une cellule photovoltaïque ou un écran tactile.

## Bibliographie

- Bae10            Sukang Bae, 30 inch Roll-Based Production of High-Quality Graphene Films for Flexible Transparent Electrodes
- Bai10            J.Bai, Graphene nanomesh, *Nature Nanotechnology* 5, 2010
- Balog10        R. Balog, Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption, *Nature Materials* 9, 2010
- Bei10            W.Bei, opening a bandgap in graphene by fluorination, American Physical Society, APS March Meeting, 2010
- Berger04        C. Berger et al, Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics, *Journal Physics Chemistry B*, 108, 19912, 2004
- Blake08        P. Blake, Graphene-Based Liquid Crystal Device *Nano Letters*, Vol. 8, No. 6, 2008
- Bolotin08       K.I Bolotin, Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene, *Solid State Communications* 146, 351, 2008
- Capone03       Capone, Solid state gas sensors: State of the art and future activities, *J.Optoelectronics Advanced Materials* 5, 1335–1348, 2003
- Castro07        E. Castro, Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by electric field effect, *Physical Review Letters* 99, 2007
- Charrier02      A. Charrier, Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultrathin heteroepitaxial graphite films, *Journal of Applied Physics*, 92, 2479, 2002
- Chen07        Z. Chen, Graphene nano-ribbon electronics, *Physica E* 40, 2007
- Collings00     Collins et al, Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, *Science* 287, 1801–1804, 2000
- Coraux08       J. Coraux, Structural Coherency of Graphene on Ir(111), *Nano Letters* 8, 2008
- Dean10        C.R. Dean, Boron Nitride Substrate for high-quality graphene electronics, *Nature Nanotechnology*, 2010
- DeHeer11,      W. De Heer, Large Area and Structured Epitaxial Graphene produced by Confinement Controlled Sublimation of Silicon Carbide, 2011
- Etchermeyer08 T.J Etchermeyer, Nonvolatile Switching in Graphene Field-Effect Devices, *Electron Device Letter*, 2008

- Farmer09 D. Farmer Utilization of a Buffered Dielectric to Achieve High Field-Effect Carrier Mobility in Graphene Transistors, Nano Letters, 2009
- Forbeaux00 I. Forbeaux, Solid State Graphitization mechanism of Silicon Carbide 6H-SiC polar faces, Applied Surface Science 162, 406 2000
- Fuhrer10 M.S Fuhrer, Graphene: materially better carbon MRS Bulletin, 35, 289-295, 2010
- Geim07 A.K. Geim et al, The rise of graphene, Nature materials, Volume 6, 2007
- Gengler10 A. Gengler, A roadmap to high quality chemically prepared graphene, Journal of Physics: Applied Physics, 43, 2010
- Grant70 J. T. Grant, Surf. Sci. 21, 76, 1970
- Han07 M.Y Han, Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons, Physical Review Letters 98, 206805, 2007
- Han10 S. Han, study of channel length scaling in Large-Scale graphene FETs, VLSI 2010
- Hargstrom65 S. Hagstrom, Surface structures on the clean Platinum (100) surface, Physical Review Letter 15 491, 1965
- Hartland92 A. Hartland, The Quantum Hall Effect and Resistance Standards, Metrologia 29, 1992
- Hofrichter10 J. Hofrichter Synthesis of Graphene on Silicon Dioxide by a Solid Carbon Source, Nano Letters 2010
- Hummers58 Hummers, Preparation of graphitic oxide, Journal of the American Chemical Society, 1958
- Ismach10 A.Ismach, Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces, Nano Letters 10, 2010
- Jiao09 L.Jiao, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, Nature, 2009
- Jiao10 L.Jiao, Facile Synthesis of High Quality Graphene Nanoribbons, Nature Nanotechnology, 2010
- Juang09 Z. Juang, Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low Temperature, Carbon 47, 2009
- Kim09 K. S. Kim, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, Nature Letters 457, 2009
- Kim10 M.Kim, Fabrication and characterization of large area semiconducting nanoporated graphene materials, Nano Letters, 2010



- Kedzierski09 J. Kedzierski, Graphene-on-Insulator Transistors Made Using C on Ni Chemical-Vapor Deposition Electron Device Letters 30, 2009
- Kondo10 D. Kondo, Low-Temperature Synthesis of Graphene and Fabrication of Top-Gated Field Effect Transistors without Using Transfer Processes Applied Physics Express 3 025102, 2010
- Kong00 Kong, Nanotube molecular wires as chemical sensors, Science 287, 622–625, 2000
- Kosynkin09 Dmitry V. Kosynkin, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, Nature 458, 872-876, 2009
- Lee08 C. Lee, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, Science, Volume 321, 2008
- Lee10 S. Lee, Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition, Nano Letters, 2010
- Lemme07 Lemme, A Graphene Field-Effect Device, Electron Device Letters, Volume 28, Numero 4, 2007
- Li08 X. Li Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors, Science 319, 1229, 2008
- Li09 X. Li, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, science 324, 2009
- Liang10 X. Liang, Formation of Bandgap and Subbands in Graphene Nanomeshes with Sub-10 nm Ribbon Width Fabricated via Nanoimprint Lithography, Nano Letters, 2010
- Liao09 L. Liao, Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, Nature Letters 458, 2009
- Liao10a L. Liao, High-Performance Top-Gated Graphene-Nanoribbon Transistors Using Zirconium Oxide Nanowires as High-Dielectric-Constant Gate Dielectrics, Advanced Materials, 22, 2010
- Liao10b L. Liao, High- $\kappa$  oxide nanoribbons as gate dielectrics for high mobility top-gated graphene transistors, Proceedings of the National Academy of Science, volume 107, 2010
- Lin09a Y. Lin, Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies, Nano Letters 9, 2009
- Lin09b Y. Lin, Development of Graphene FETs for High Frequency Electronics, IEDM, 2009
- Lin10 Y. Lin, 100 GHz transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene, Science Volume 327, 2010
- Loh09 K.P Loh, The chemistry of graphene, Journal of Materials chemistry, 2010

- Marchini07      Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001), *Physical review B* 76, ,075429 2007
- May69            J.W. May, *Surf. Sci.* 17, 267, 1969
- Meng10          N. Meng, Influence of Temperature on High Frequency Performance of Graphene Nano Ribbon Field Effect Transistor, *Device Research Conference*, 2010
- Moon10          J.S Moon, Top-Gated Epitaxial Graphene FETs on Si-Face SiC Wafers with a Peak Transconductance of 600 mS/mm, *IEEE Electron Device Letters* 31, 260, 2010
- Moseley97        Moseley, Solid state gas sensors, *Measure Science and Technology* 8, 223–237, 1997
- Moulijn08        J.A. Moulijn, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, p. 1829.
- N’Diaye06        A. N’Diaye, Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moiré on Ir(111), *Physical Reveiw Letter* 97, 215501, 2006
- Novoselov04      K. S. Novoselov et al, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, 666, 2004
- Novoselov05      K.S. Novoselov et al, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in Graphene, *Nature* 438, 197, 2005
- Novoselov07      K.S. Novoselov et al, Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene, *Science* 315, 2007
- Ohta06            T. Ohta, Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene, *Science* 313, 951, 2006
- Rotenberg08      E. Rotenberg, Origin of the energy bandgap in epitaxial grapheme, *Nature Materials*. 7, 2008
- Rutter11          G.M Rutter, Microscopic polarization in bilayer graphene, *Nature Physics*, 2011
- Schedin07        F.Schedin, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nature materials* Volume 6, 2007
- Schlögl08        R. Schlögl, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, p. 357.
- Scott07          J. Scott Bunch Electromechanical Resonators from Graphene Sheets *Science* 315, 490, 2007
- Seol10            J.H. Seol et al, Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene *Science* 328, 213, 2010

- VanBommel75     A.J. Van Bommel, LEED and Auger Electron Observations of the SiC(0001) Surface, *Surface Science* 48, 463, 1975
- Wallace47        P.R.Wallace et al, Band theory of graphite, *Physical review* 71 622, 1947
- Wang08          X. Wang, Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Nanoletters*, Volume 8, No 1, 2008
- Wintterlin09     J. Wintterlin, Graphene on metal surfaces, *Surface Science*, 603, 2009
- Wu10,            Y.Q Wu RF Performance of Short Channel Graphene Field-Effect Transistor, *IEDM*, 2010
- Wu 11            Y.Wu High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon, *Nature* 472, 2011
- Xia10            F. Xia, Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature, *Nano Letters* 10, 2010
- Zhang05         Y. Zhang et al, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature* 438, 201, 2005
- Zheng10         M. Zheng, Metal-catalyzed crystallization of amorphous carbon to graphene, *Applied Physics Letters* 96, 063110, 2010
- Zhou07          S.Y. Zhou Substrate induced bandgap opening in epitaxial graphene nature materials 6, 2007
- Zhou08          Y. Zhou, Origin of the energy bandgap in epitaxial graphene\_reply.*Nature Materials* 7, 2008

Chapitre II

---

## Sublimation de Carbure de Silicium

### SOMMAIRE

---

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>61</b>
1.1	LE CARBURE DE SILICIUM .....	61
1.2	HISTORIQUE DE LA METHODE .....	62
1.3	PROBLEMATIQUE DE NOTRE ETUDE .....	63
<b>2</b>	<b>DESCRIPTION DE LA METHODE .....</b>	<b>65</b>
2.1	MECANISME DE RETRACTATION DES MARCHES .....	65
2.2	CROISSANCE.....	66
2.2.1	<i>Face silicium</i> .....	66
2.2.2	<i>Face carbone</i> .....	67
2.3	DOPAGE.....	68
2.4	RECONSTRUCTION DE SURFACE.....	68
2.4.1	<i>Face silicium</i> .....	69
2.4.2	<i>Face carbone</i> .....	69
2.5	PARTICULARITE DE LA CROISSANCE SUR FACE SILICIUM : LA COUCHE TAMPON .....	70
2.6	PRINCIPALES DIFFERENCES.....	74
<b>3</b>	<b>RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>75</b>
3.1	INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA MORPHOLOGIE DE SURFACE .....	75
3.1.1	<i>Influence de la température</i> .....	75
3.1.1.1	Recuit d'une heure.....	76
3.1.1.2	Recuit de cinq heures.....	77
3.1.1.3	Essai d'obtention d'une surface moins rugueuse .....	78
3.1.2	<i>Influence du temps de recuit</i> .....	79
3.1.3	<i>Influence de l'environnement</i> .....	80
3.1.3.1	Sublimation sous argon .....	80
3.1.3.2	Sublimation sous HCl.....	81
3.1.4	<i>Etude de la surface en AFM UHV</i> .....	82
3.2	GRAPHENISATION DE CARBURE DE SILICIUM EPITAXIE SUR SILICIUM .....	83
3.2.1	<i>Etat de l'art</i> .....	83
3.2.2	<i>Résultats et discussion</i> .....	84
<b>4</b>	<b>CONCLUSION DU CHAPITRE .....</b>	<b>87</b>



## 1 Introduction

Depuis 2004, le graphène épitaxié sur carbure de silicium montre de réels avantages par rapport aux autres méthodes d'obtention de graphène. Le graphène sur SiC permet d'obtenir une couche de graphène homogène sur une surface beaucoup plus grande que le graphène exfolié, toute la surface du substrat de SiC. De plus, le graphène obtenu est d'excellente qualité (des mobilités de 6 000  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  sont mesurées dans des transistors à grille supérieure [Moon10]) et la méthode permet de contrôler le nombre de couches de graphène obtenu [Charrier02, Ohta07]. De plus, les dispositifs peuvent être réalisés directement sur le substrat de SiC. Par rapport au graphène obtenu sur couche métallique par CVD catalytique, le graphène sur SiC ne nécessite pas de transfert. Ainsi, nous avons décidé de travailler sur le graphène épitaxié en vue de fabriquer des transistors à canal en graphène. Dans ce chapitre, nous allons donc présenter la méthode de sublimation de SiC pour obtenir de larges zones de graphène. Un point sur l'historique de la méthode et l'état de l'art depuis 2004 sera présenté. Ensuite nos résultats sur l'obtention du graphène seront montrés et analysés.

### 1.1 Le carbure de silicium

Le carbure de silicium de formule chimique SiC est composé d'atomes de silicium et de carbone. Le carbone et le silicium sont de la classe IV du tableau périodique. Ils forment entre eux des liaisons covalentes sous forme de tétraèdres (voir figure II.1). Le SiC n'existe pratiquement pas à l'état naturel. Le SiC présente un cas un peu particulier de polymorphisme (faculté que possède une substance à cristalliser dans des structures différentes selon les conditions ambiantes) : le polytypisme. Ces cristaux ne diffèrent pas dans le nombre d'atomes de Si et de C mais dans l'arrangement des couches atomiques.

C'est grâce à cette propriété spécifique qui permet une variation quasi-infinie du réseau que des dizaines de polytypes de SiC ont été découverts. Cependant, seuls trois de ces polytypes sont, en raison de leur stabilité, communément produits. Ils sont appelés SiC-6H, SiC-4H et SiC-3C (les lettres H et C font référence à la symétrie du cristal, H pour hexagonale et C pour cubique). Le 6H-SiC (4H-SiC) signifie que ce cristal est sous la forme hexagonale avec six (quatre) couches de SiC avant que la maille élémentaire ne se répète. On dispose actuellement de substrats de bonne qualité dans les polytypes 4H et 6H jusqu'à 100 mm de diamètre. Le polytype 3C n'existe pas en substrat massif, il est obtenu par hétéroépitaxie CVD sur substrat de silicium.

En général, on parle de bicouche de SiC (superposition d'atomes de silicium et d'atomes de carbone).

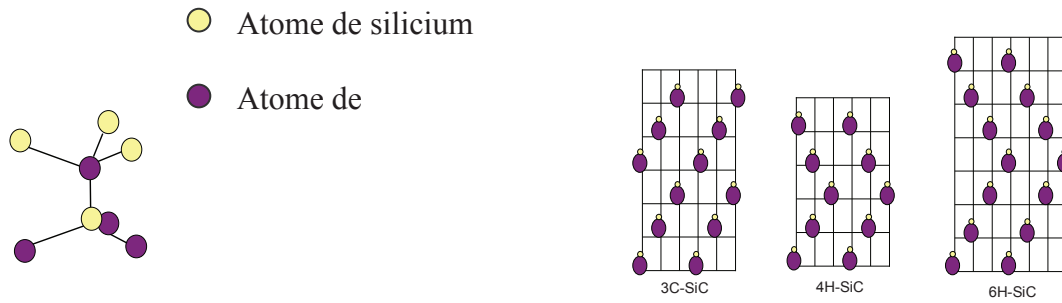


Figure II.1 : Schéma d'une bicouche de SiC et des polytypes 3C, 4H et 6H du SiC. Le symbole sur la figure de droite représente une bicouche de SiC.

Les substrats de SiC ont la particularité d'avoir deux faces différentes. On remarque bien sur la figure II.1 que le SiC a différentes faces perpendiculairement à l'axe  $z$  : la face silicium et la face carbone. La face silicium se termine par des atomes de silicium ayant une liaison vacante. De même, la face carbone se termine par des atomes de carbone ayant une liaison vacante.

La surface du 6H-SiC est plane (rugosité RMS de la surface de 0,16 nm mesurée en AFM (voir figure II.2)) mais présente des marches. Ces marches sont de 0,25 nm de hauteur (soit une bicouche de SiC) et de quelques centaines de nanomètres de largeur.

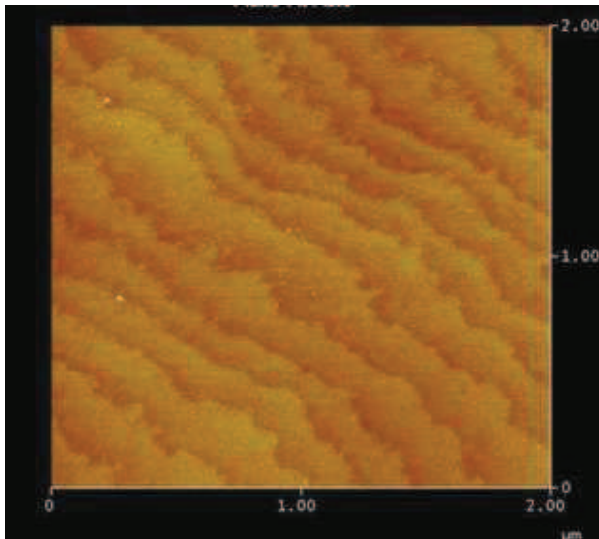


Figure II.2 : Image AFM de la surface du SiC avant chauffage à haute température. La surface est bien plane et pas du tout perturbée. Echelle en  $z$  : 5nm.

## 1.2 Historique de la méthode

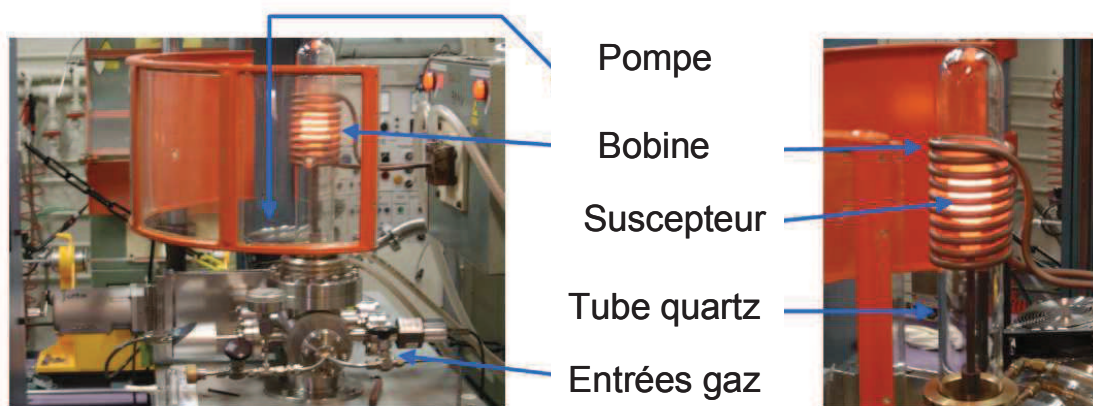
C'est en 1975 que les premiers travaux sur le graphène épitaxié sur SiC ont été publiés par Van Bommel [VanBommel75]. Cette graphitisation est bien sûr présentée comme un aspect indésirable et à cette époque seulement des couches épaisses ont été obtenues. Les auteurs mentionnent dans le papier le fait d'obtenir une couche graphitique en surface du SiC lorsque celui-ci est chauffé à haute température (au dessus de 1000°C). Après cette publication, plusieurs études ont été menées jusqu'à

l'obtention d'une monocouche de graphène sur la face silicium du SiC [Charrier02, Forbeaux 00]. Aucune étude de transport n'avait encore été faite.

En 2004, quelques mois après la publication de Novoselov et Geim sur l'isolement et les mesures électriques du graphène exfolié, le groupe de Georgia Tech de Walt De Heer montre l'obtention d'une monocouche de graphène sur SiC face silicium et les mesures de transport de cette couche, notamment l'Effet Hall Quantique à température ambiante spécifique du graphène monocouche [Berger04]. Il faudra attendre 2009 pour trouver des résultats similaires sur la face carbone [Wu09].

### 1.3 Problématique de notre étude

Une des premières étapes de la thèse est l'obtention de graphène sur substrat SiC. Cette étape est faite hors salle blanche dans un four inductif. Ce four est composé d'un suscepteur (boîte où l'échantillon de SiC est déposé) coiffé d'un tube en quartz lui-même entouré d'une bobine RF. Cette chambre est connectée devant aux arrivées de gaz et derrière au système de pompage. La pression de base de cette chambre de croissance se situe dans la gamme de  $10^{-9}$  mbar. Cet équipement est très utile pour atteindre de haute température ( $>2000^{\circ}\text{C}$ ) très rapidement et les rampes de température peuvent très facilement être modulées. La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre pointant sur le suscepteur.



**Figure II.3 :** Photos du four à induction du CEA (INAC) utilisé pour réaliser la sublimation de SiC sous vide ou sous atmosphère d'argon.

Tout d'abord, la monocouche de graphène n'est pas visée par nos études. En effet, notre but n'est pas d'étudier la physique fondamentale du graphène mais de réaliser des transistors avec grille supérieure. Pour cela, il est préférable d'obtenir quelques couches de graphène (entre 2 et 5 couches) pour diminuer l'influence du substrat et de la grille supérieure.

Un des paramètres que nous voulions contrôler est la rugosité de surface après graphénisation. En effet, une de nos premières études consistait à reporter sur une plaque de silicium oxydée le graphène obtenu sur carbure de silicium en utilisant le collage moléculaire (technique utilisée par la technologie



*Smartcut*). Pour cela, il est nécessaire d'avoir une surface bien plane, le collage moléculaire exige une rugosité RMS inférieure à 1 nm [Fournel01].

C'est pourquoi notre étude s'est principalement portée sur la sublimation de SiC sur la face silicium qui permet d'obtenir moins de couches de graphène et une surface moins rugueuse [Kedzierski08].

Nous nous sommes également intéressés à la réduction du budget thermique. En effet, le but ultime est d'obtenir du graphène sur les plaques de SiC épitaxié sur silicium. Ces plaques sont achetées mais nous pouvons imaginer à long terme faire l'épitaxie de SiC sur silicium puis la sublimation pour baisser le coût des plaques. Il est donc nécessaire de trouver un point de procédé avec un budget thermique bas pour éviter la fusion des plaques de silicium (c'est-à-dire inférieur à 1400°C).

Dans ce four, il est possible de faire la sublimation sous deux environnements différents, sous ultra-vide (UHV= Ultra High Vacuum) ou sous argon. Nous avons également étudié la sublimation de SiC sous HCl dans un bâti d'épitaxie. Le graphène obtenu est caractérisé par Raman (présence de graphène ou non) et AFM (rugosité de surface). Par contre, aucune analyse LEED<sup>3</sup> ou Auger in situ n'est possible au cours de la sublimation dans nos équipements.

Lors de la sublimation de SiC, le nombre de couches de graphène obtenues n'est pas visible en microscopie classique comme le microscope optique ou l'AFM<sup>4</sup>. Il faut donc utiliser des techniques de caractérisation de surface. Plusieurs techniques ont été utilisées pour déterminer le nombre de couches : l'ellipsométrie, la microscopie électronique par transmission et le couplage des techniques XPEEM<sup>5</sup> –KFM<sup>6</sup>. Cette étude sera l'objet du chapitre suivant.

Notre problématique était donc la suivant :

- Comment obtenir une surface plane et continue ?
- Comment baisser la température de sublimation ?
- Quelle est le nombre de couche de graphène obtenu ?

---

<sup>3</sup> LEED : Low Energy Electron Diffraction

<sup>4</sup> AFM : Atomic Force Microscopy

<sup>5</sup> XPEEM : X-ray PhotoElectron Emission Microscopy

<sup>6</sup> KFM : Kelvin Force Microscopy

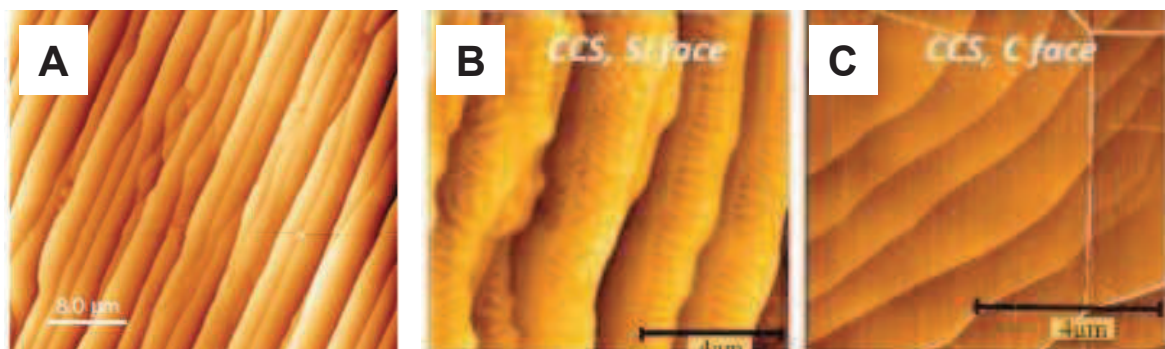
## 2 Description de la méthode

Dans cette section est présenté l'état de l'art sur la formation de graphène sur la face silicium et sur la face carbone.

### 2.1 Mécanisme de rétractation des marches

La formation du graphène se fait par un phénomène de rétractation de marche. En fait les marches naturellement présentes en surface du SiC se rétractent lorsque celui-ci est chauffé à haute température. Les marches bougent selon des vitesses différentes [Hupalo09]. Ceci a pour effet de changer totalement la morphologie de surface du SiC. La surface initialement plane devient rugueuse et très perturbée. Ainsi, après la graphénisation, les marches du SiC peuvent être trois à quatre fois plus larges et hautes. Ce phénomène est appelé « step bunching » dans la littérature.

Un recuit sous environnement argon permettrait d'obtenir des surfaces plus planes grâce à une sublimation du silicium plus lente [Emtsev09]. En effet, à cause des atomes d'argon en saturation dans la chambre, les atomes de silicium s'évaporent difficilement. Ainsi, la rétractation des marches est plus lente ce qui a pour effet d'obtenir une surface beaucoup moins perturbée. L'équipe de Georgia Tech utilise une autre technique. Leur suscepteur est dessiné de façon à laisser échapper les atomes de silicium lentement (cette méthode est appelée CCS : *Confinement Controlled Sublimation*) [De Heer11]. Ceci permet de maintenir une haute pression d'atomes de silicium et a le même effet que l'argon, la réaction est plus lente et donc la surface moins perturbée.



**Figure II.4 :** A) Image AFM de la surface du graphène obtenu par sublimation de SiC face silicium sous argon. Des macro-terrasses de 3  $\mu\text{m}$  de largeur sont obtenues (image issue de [Emtsev09]) B et C) Images AFM de la surface du graphène obtenu par sublimation de SiC sur face silicium (B) et face carbone (C) en utilisant la méthode CCS développée par l'équipe de Georgia Tech (images issues de [DeHeer11]). La face silicium (B) et la face carbone (C) présentent des macro-terrasses identiques à celles visibles en A.

Un schéma simplifié du mécanisme de rétractation des marches selon les environnements est présenté ci dessous.

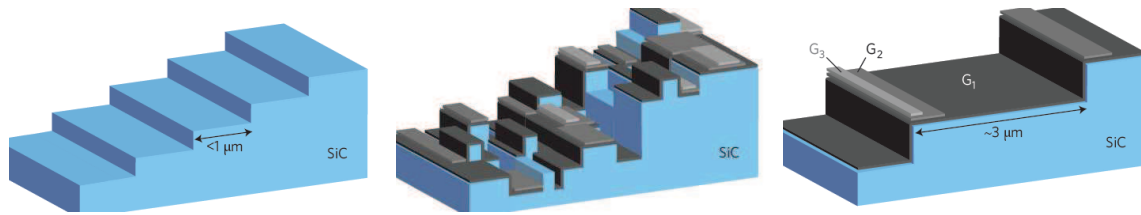


Figure II.5 : Schéma du principe de rétractation des marches sous vide et sous environnement argon. a) Structure d'un substrat SiC, b) graphénisation sous vide, les marches ne se rétractent pas selon la même vitesse ce qui crée de la rugosité c) graphénisation sous argon, la sublimation est plus lente, les terrasses sont plus larges. Schéma issu de [Sutter09].

## 2.2 Croissance

### 2.2.1 Face silicium

Tout d'abord, la croissance de graphène sur la face silicium est plus lente que sur la face carbone. Il semble que les atomes de silicium sur cette face se subliment plus lentement. Il en résulte un nombre beaucoup plus faible de couches de graphène en surface comparé à la surface carbone pour la même durée de graphénisation. C'est pourquoi, il est assez facile d'obtenir une monocouche de graphène sur la face silicium. C'est d'ailleurs sur cette face qu'a été observé en 2004 l'Effet Hall Quantique à température ambiante caractéristique du graphène monocouche [Berger04]. La formation du graphène sur cette face est auto-limitante. Il est difficile d'obtenir plus d'une dizaine de couches de graphène même après un recuit de plusieurs heures.

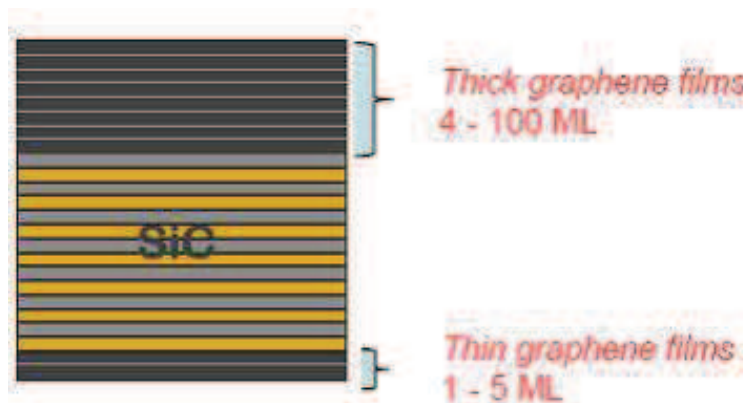


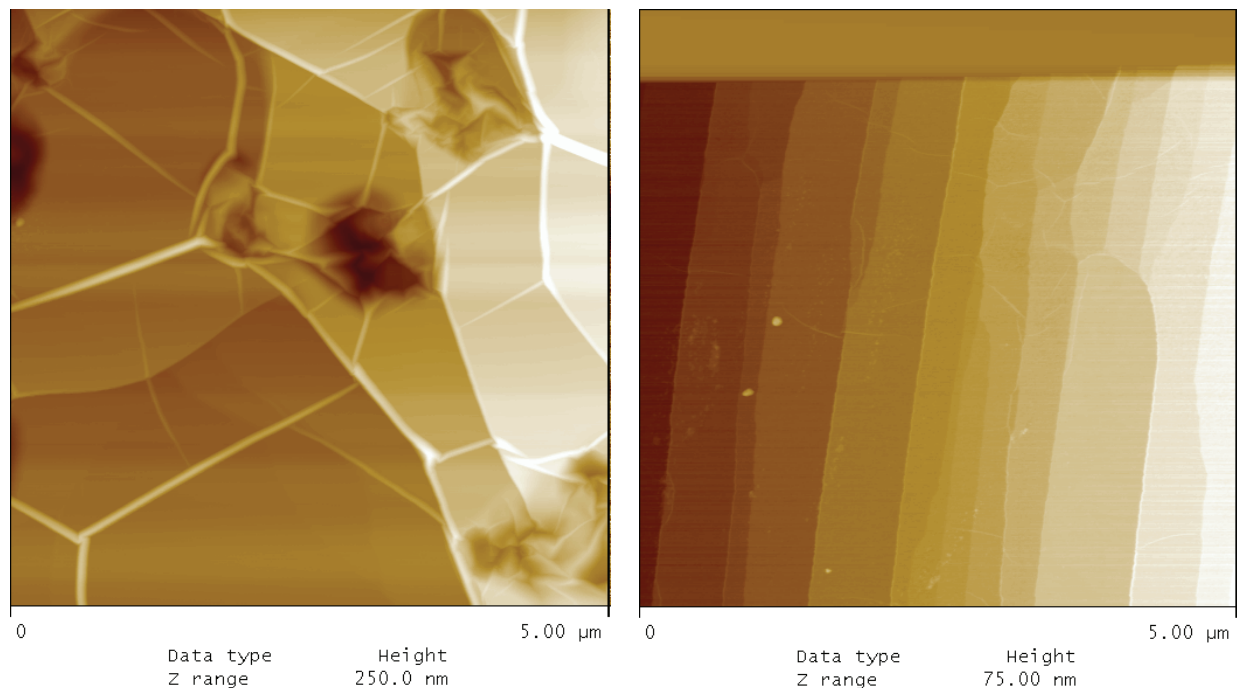
Figure II.6 : Schéma explicatif de la croissance sur la face carbone en haut et la face silicium en bas. La croissance sur face carbone est rapide alors que la croissance sur face silicium est lente et auto-limitante.

Une autre caractéristique de la sublimation sur la face silicium est le fait que les couches de graphène se réorganisent selon l'empilement AB (ou Bernal) c'est-à-dire le même empilement que le graphite. Il

existe donc un couplage entre les couches de graphène et l'empilement se comporte plus comme du graphite que des couches de graphène assemblées [Rollings06, Ohta 06, Zhou07, Rutter08].

### 2.2.2 Face carbone

La croissance sur la face carbone est beaucoup plus réactive. Il est donc possible d'obtenir un nombre important de couches de graphène (de l'ordre de 100 couches) assez rapidement. C'est pourquoi, la monocouche de graphène est rarement obtenue sur la face carbone. Contrairement à la sublimation sur la face silicium, le processus n'est pas limitant. La première démonstration d'Effet Hall Quantique sur face carbone a été publiée en 2009 [Wu09] par l'équipe de Georgia Tech bien après la publication des travaux sur la face silicium en 2004. A cause de la très grande réactivité de la face carbone, une plus grande rugosité de surface après graphénisation sous ultra vide est visible.



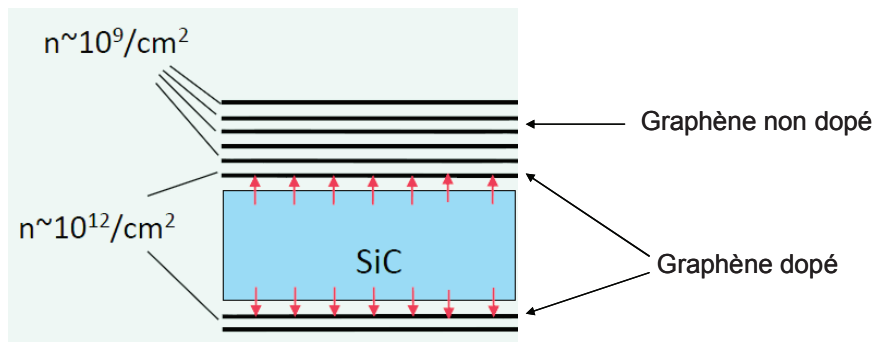
**Figure II.7 : Images AFM de graphène obtenu sur la face carbone (gauche) et la face silicium (droite). Sur la face carbone, des fissures sont visibles et des trous de 250 nm de profondeur sont mesurés. Sur la face silicium, les terrasses du SiC sont bien conservées.**

Pourtant malgré les difficultés observées pour contrôler l'épaisseur de la couche de graphène, c'est sur cette face que les meilleurs résultats électriques ont été observés dès 2006 [Berger06]. En fait, les couches de graphène obtenues sur cette face ne sont pas en empilement AB comme sur la face silicium mais sont désorientées les unes par rapport aux autres. Chaque plan de graphène a une rotation par rapport au plan en dessous de  $30^\circ$  [Sprinkle09, Sprinkle10, Hass08a, Hass08b]. Ceci a pour effet de découpler les plans entre eux. Ainsi le film multicouche se comporte comme plusieurs monocouches de graphène empilées, la mobilité des électrons est ainsi beaucoup plus élevée que pour le graphène obtenu sur la face silicium :  $25\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour la face carbone, autour de  $2000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour

la face silicium. Cette rotation a été prouvée par des mesures ARPES et par spectroscopie Raman. Ainsi, chaque couche de graphène est identique à une monocouche de graphène [Hass08a, Hass08b].

### 2.3 Dopage

Que ce soit sur la face silicium ou la face carbone, la première couche de graphène est très fortement dopée par le substrat SiC. En effet, la proximité du substrat modifie la position du niveau de Fermi et augmente ainsi le nombre de porteurs libres disponibles pour la conduction. Comme indiqué sur le schéma suivant, le dopage est de l'ordre de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Le dopage des couches de graphène diminue avec le nombre de couche, plus la couche se trouve loin du substrat moins elle est dopée [Rollings06, Sun10, Bostwick07]. Ainsi, sur la face carbone, les couches de surface sont très peu dopées (de l'ordre de  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ ). Par contre, du fait du faible nombre de couche de graphène sur la face silicium, les couches de graphène en surface restent très dopées.



**Figure II.8 : Dopage des couches de graphène dû au substrat SiC. Le dopage diminue avec le nombre de couches.**

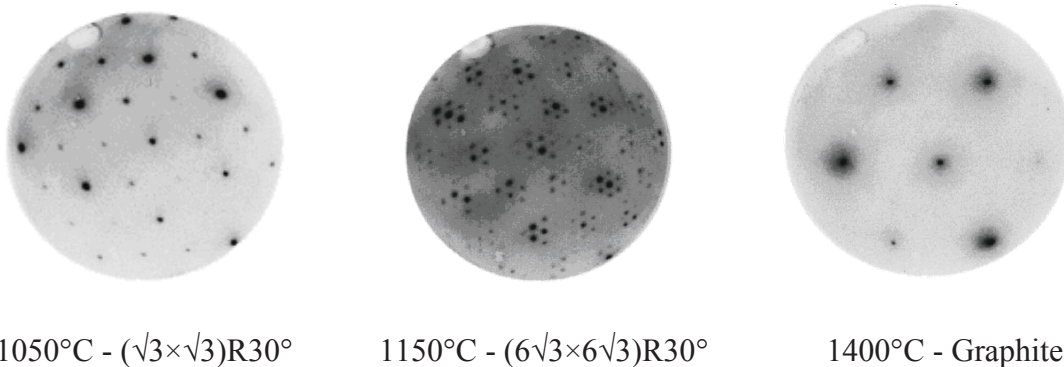
Ce dopage sera visible sur les caractéristiques électriques des dispositifs obtenus. En effet, le dopage des couches de graphène a pour effet de décaler le point de Dirac normalement situé autour de  $V_G = 0V$ . Dans notre cas, le substrat SiC est dopé n. Le graphène sera donc dopé n et la tension de Dirac  $V_{\text{DIRAC}}$  sera décalée vers les valeurs négatives de  $V_G$  (nous y reviendrons dans le chapitre IV).

### 2.4 Reconstruction de surface

Lors de la sublimation, la surface du SiC passe par différentes reconstructions de surface. Ces reconstructions sont visibles par diffraction d'électrons (LEED). La diffraction des électrons est une technique utilisée pour l'étude de la matière qui consiste à bombarder d'électrons un échantillon et à observer la figure de diffraction résultante. Cette méthode donne des informations sur la structure cristallographique des surfaces et est l'une des plus utilisées pour comprendre le mécanisme de croissance du graphène. Elle est très souvent utilisée « in situ » c'est à dire directement dans la chambre de recuit pour suivre l'évolution de la surface selon la température. Des recuits à des températures croissantes sont nécessaires pour mettre en évidence les différentes phases de reconstruction.

### 2.4.1 Face silicium

Le premier cliché LEED montre la première reconstruction de surface visible dès 1050°C sous vide. Cette couche riche en atomes de carbone a la forme d'une figure de diffraction en  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30$ . C'est autour de 1100°C qu'apparaît une reconstruction de type  $(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})R30$  (appelée 6R3 dans la suite). Les deux reconstructions coexistent. Il faut attendre 1150°C-1200°C pour obtenir uniquement la reconstruction 6R3. Cette phase a une densité d'atomes de carbone compatible avec celle d'un plan de graphène. Au delà de 1350°C, la phase 6R3 disparaît pour ne laisser vers 1400°C que la figure de diffraction du graphène. A partir de là, il est possible de faire croître, en contrôlant la température, les couches de graphène une par une [Charrier02, Ohta07].



**Figure II.9 : Cliché LEED d'une surface de SiC face silicium au cours de la formation de graphène. Le deuxième cliché montre la reconstruction 6R3 de la couche tampon. Le graphite est visible vers 1400°C. Images issues de [Hass08b].**

La reconstruction 6R3 n'est pas seulement une étape de reconstruction au cours de la graphénisation. C'est en fait une couche bien présente entre le substrat et la première couche de graphène. La première couche de graphène sera créée sur cette couche appelée « couche tampon » (ou *buffer layer*). Cette couche a la même structure cristalline que le graphène mais a des liaisons covalentes avec le substrat SiC. Plusieurs autres techniques ont permis de mettre en évidence cette couche tampon (voir section 2.5).

### 2.4.2 Face carbone

Les phases de reconstruction sur la face carbone sont assez différentes de la face silicium en particulier par l'absence de la reconstruction 6R3. La première phase de reconstruction est de type  $2\times 2$  et apparaît à 1050°C. La phase « graphite » est visible dès 1100°C. Ainsi la graphénisation sur face carbone commence à plus faible température que pour la surface silicium. Les spots diffus du LEED visibles sur l'image de droite sont une caractéristique de la croissance sur la face carbone. Un spot diffus est caractéristique du graphite. A l'inverse, un spot bien défini est caractéristique du graphène.

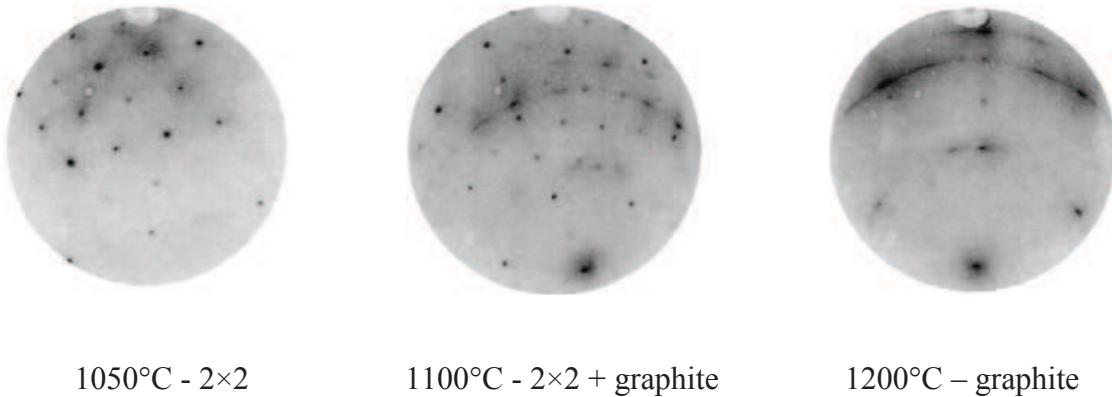


Figure II.10 : Cliché LEED d'une surface de SiC face carbone au cours de la formation de graphène. Le graphite est visible autour de 1100°C. Images issues de [Hass08b].

## 2.5 Particularité de la croissance sur face silicium : la couche tampon

Tout d'abord, des calculs ab initio [Varchon08, Mattausch07] permettent d'extraire le diagramme d'énergie de la première couche de graphène formée sur SiC face silicium, c'est-à-dire la couche interfaciale. Ces calculs montrent la présence d'une couche riche en carbone mais différente du graphène à l'interface. En effet, cette couche présente la même structure de bandes  $\sigma$  (c'est-à-dire une structure cristallographique en nid d'abeille) mais des liaisons  $\pi$  complètement différentes. On ne retrouve pas la structure de type « cône de Dirac ».

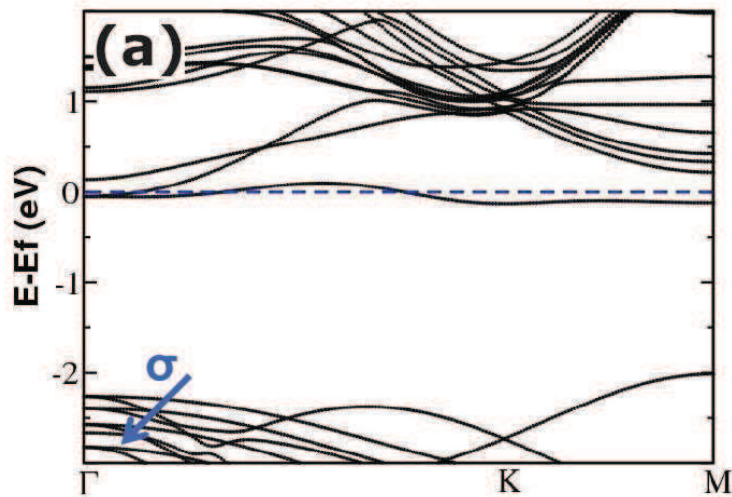
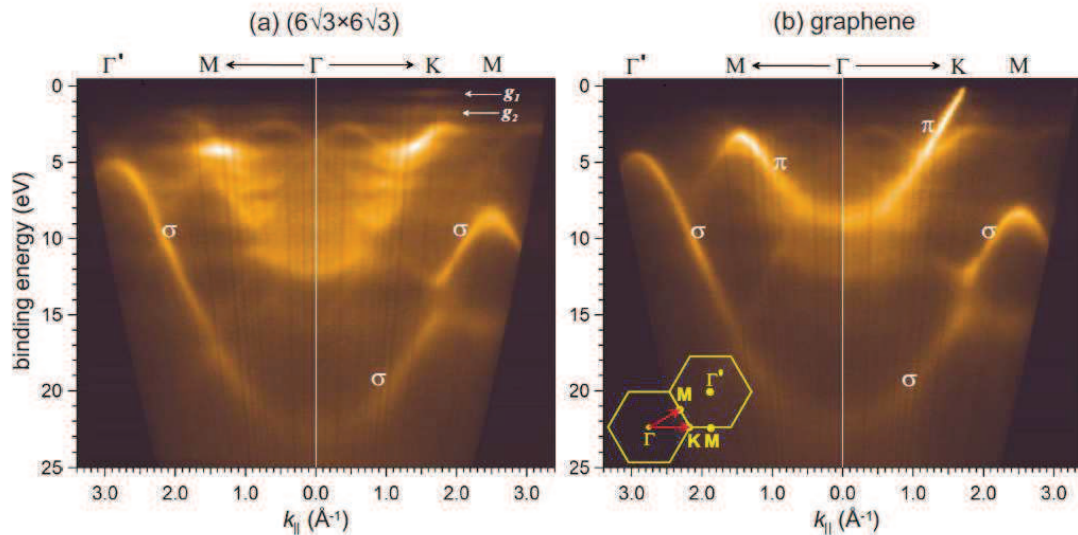


Figure II.11 : Structure de bandes d'un plan de carbone à la surface du SiC face silicium. Le niveau de Fermi (0 eV) est représenté par la ligne pointillé bleu. Une bande  $\sigma$  du graphène est indiquée par la flèche bleue. Courbe issue de [Varchon08].

La photoémission résolue en angle (ARPES) permet également d'observer le diagramme d'énergie de la couche interfaciale. La photoémission résolue en angle est une méthode de caractérisation permettant d'observer la distribution des électrons dans l'espace réciproque des solides. Ainsi cette méthode est utilisée lors de la formation du graphène pour observer les bandes  $\sigma$  et  $\pi$ . L'étude

d'Emtsev [Emtsev07, Emtsev08] se concentre sur la première couche riche en carbone. Elle montre la présence des bandes  $\sigma$  du graphène et l'absence des bandes  $\pi$  ce qui confirme les résultats précédents. La couche riche en carbone présente sur le substrat SiC a la structure en nid d'abeille du graphène (même liaison  $\sigma$ ) mais ne présente pas le cône de Dirac typique du graphène.



**Figure II.12 :** Cliché ARPES pris sur le plan tampon à gauche et sur le graphène à droite. Le schéma de la zone de Brillouin indique la direction du vecteur  $k$ . Les bandes  $\sigma$  sont clairement observées sur le spectre de la couche tampon mais pas les bandes  $\pi$ . Ceci montre que la couche tampon n'a pas la même structure électronique et donc pas les mêmes propriétés électroniques que le graphène. Images issues de [Emtsev07].

La structure en nid d'abeille est observée en microscopie à effet tunnel (STM). Pour cela, les échantillons de SiC sont recuits à une température assez basse (entre 900 et 1100°C) pour obtenir une couche riche en carbone de reconstruction 6R3 qui n'est pas du graphène. Les mesures STM doivent être faites à une tension tunnel assez élevée ce qui indique que la surface à observer est très peu conductrice.

Sur les images STM, on remarque une structure en nid d'abeille (reconstruction  $6\times 6$ -SiC) sur des terrasses homogènes.



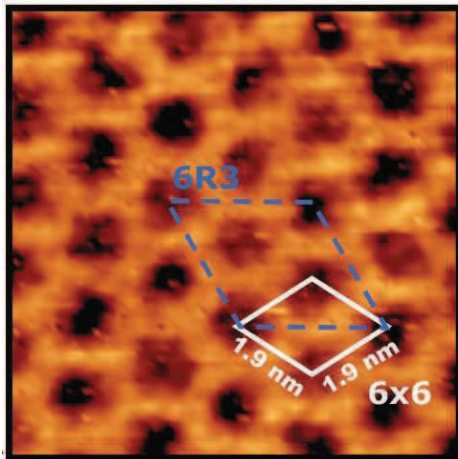


Figure II.13 : Image STM ( $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ) de la reconstruction 6R3 d'une surface de 6H-SiC. On distingue la reconstruction  $6 \times 6$  SiC représentée par le losange blanc et la reconstruction 6R3 représentée par un losange bleu. Image issue de [Varchon08].

Les calculs ab initio permettent de connaître les distances entre chaque couche. D'après ces calculs, la distance substrat-plan tampon est de  $2 \text{ \AA}$  alors que la distance plan tampon-graphène est de  $3,8 \text{ \AA}$ . Ces données donnent deux informations importantes : le plan tampon semble avoir des liaisons covalentes avec le substrat puisque la distance est plus faible, la distance plan tampon-graphène est pratiquement la même que la distance interplan du graphite ( $3,3 \text{ \AA}$ ).

Une coupe transversale de la densité de charge au niveau de l'interface entre le substrat et le plan tampon montre des liaisons covalentes. Ces liaisons entre un atome de carbone du plan tampon et un atome de silicium du substrat se forment et ainsi détruisent les bandes  $\pi$  du graphène [Varchon08].

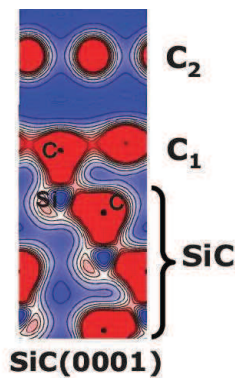
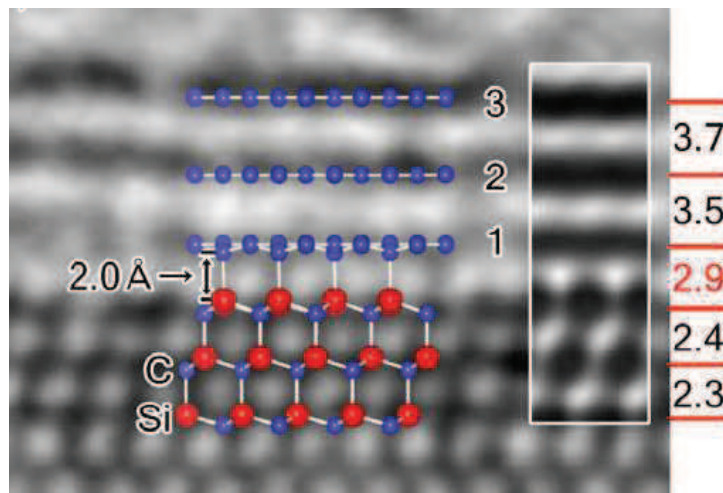


Figure II.14 : Coupe transversale de la densité de charge prise au niveau de la couche interfaciale. C1 représente la couche interfaciale et C2 la première couche de graphène formée. Image issue de [Varchon08].

Ces distances ont été vérifiées par microscopie TEM. L'image suivante présente l'image TEM d'une coupe au niveau de la couche interfaciale, la distance entre le substrat et la couche interfaciale est plus petite que la distance entre la couche interfaciale et le premier plan de graphène. Ces résultats laissent indiquer la présence de liaisons covalentes entre la couche interfaciale et le substrat.



**Figure II.15 :** Image TEM au niveau de l'interface substrat SiC-graphène. L'image montre le substrat SiC en bas, la couche tampon et deux couches de graphène. La distance entre couche montre que la distance substrat-couche tampon est plus petite (2,9 Å) que la distance inter couches du graphène (3,5 Å) Image issue de [Norimatsu09].

La nature de ces liaisons a été analysée par la spectroscopie de niveaux de cœur (XPS). La technique démontre que les atomes de carbone de la couche tampon ont deux environnements différents. Certains atomes sont liés uniquement à d'autres atomes de carbone, et d'autres sont liés à des atomes de carbone et de silicium. Ceci démontre que la couche tampon a des liaisons covalentes avec le substrat.

Le spectre de niveau de cœur de la reconstruction 6R3 est montré sur la figure II.16 ainsi que le résultat de sa décomposition. Trois composantes sont nécessaires pour épouser correctement la forme de la courbe. Une des composantes est due au signal du substrat SiC. Les deux autres S1 et S2 sont liées aux atomes de carbone en surface. Ainsi, il existe dans cette couche tampon deux types d'atomes de carbone différents. L'évolution du spectre de cœur selon la graphitisation est montrée sur la figure II.16b. En augmentant la température, les composantes SiC et S2 sont atténuées et la composante S1 augmente avec la température. Ainsi, les atomes de carbone de surface deviennent tous identiques de type S1. La composante S1 représente donc les atomes de carbone de la couche tampon liés à d'autres atomes de carbone, la composante S2 représente les atomes de carbone de la couche tampon liés aux atomes de silicium. Il est intéressant de noter que le ratio S2/SiC reste constant durant la graphitisation. Cela implique que la reconstruction 6R3 est maintenue au niveau de l'interface SiC/Graphène.

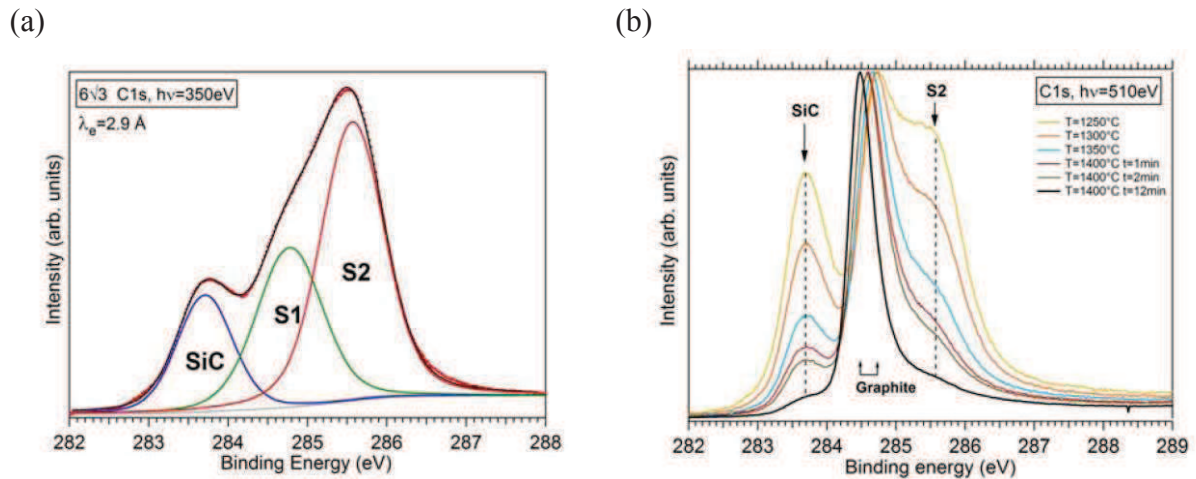


Figure II.16 : a) Spectre du niveau de cœur des atomes de carbone de la couche tampon. Le spectre est décomposé en trois pics, un pic correspondant aux atomes de carbone du substrat puis deux appelés S1 et S2. Ces deux pics indiquent qu'il y a deux types d'atomes de carbone dans la couche tampon. b) Evolution du spectre de niveau de cœur des atomes de carbone selon la température de graphénisation. Courbes issues de [Emtsev07].

Ainsi, de nombreuses techniques permettent de mettre en évidence la présence d'une couche tampon entre le substrat SiC et le premier plan de graphène.

## 2.6 Principales différences

En résumé les principales différences de la croissance sur face silicium et face carbone sont énumérées ci après :

Face silicium	Face carbone
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Croissance lente</li> <li>- Couche tampon</li> <li>- Monocouche</li> <li>- Faible mobilité</li> <li>- Empilement AB</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Croissance rapide</li> <li>- Pas de couche tampon</li> <li>- Multicouche</li> <li>- Haute mobilité</li> <li>- Couches découplées</li> </ul>

### 3 Résultats expérimentaux

Les premiers essais de sublimation ont été réalisés sous vide sur la face silicium. En effet, au début de nos travaux sur la sublimation de SiC, il était clair dans la littérature que la face carbone était trop réactive pour obtenir quelques couches de graphène. Nous avons donc choisi de travailler sur la face silicium. Nous avons commencé par étudier l'effet de la température de sublimation du SiC. Le but est de connaître pour quelle température commence la graphénisation et quelle est l'effet de la température de recuit sur la morphologie du graphène.

D'après les clichés LEED<sup>7</sup> présentés dans la section 2.4.2 [Hass08], la graphénisation sous vide commence à 1150°C (nous verrons plus tard qu'il faut une température plus élevée pour la sublimation sous argon). Nous avons donc fait une étude pour des températures allant de 1000°C à 1500°C sous vide.

Toutes les expériences de sublimation décrites ont été conduites sur des échantillons de SiC de 1×1 cm<sup>2</sup>, sur la face silicium de substrats 6H-SiC fournis par Novasic. Pour enlever les débris dus à la découpe des substrats de SiC, tous les échantillons sont préalablement nettoyés sous ultra-sons avec de l'acétone puis de l'éthanol avant d'être introduits dans le four.

L'AFM (Veeco) utilisé est sous air, il est possible de charger des échantillons de 1 cm<sup>2</sup>. L'AFM est utilisé en mode Tapping, une résolution de quelques nanomètres est atteinte avec cet appareil.

Les premières étapes d'une expérience de sublimation sont les suivantes :

- obtenir un bon vide dans la chambre (sans chauffage)
- un premier palier de chauffe autour de 200°C pour dégazer les espèces aqueuses
- un deuxième palier à 800°C pour enlever l'oxyde natif du SiC

Il est à noter qu'aucune étape de gravure sous hydrogène n'est réalisée au cours de ce procédé car la surface polie des substrats de SiC utilisés est plane à l'échelle atomique sans aucune rayure. Pour toute expérience, la microscopie à force atomique (AFM en mode *tapping*) sous air et la spectroscopie Raman ( $\lambda = 514\text{nm}$ , microscope avec objectif  $\times 100$  [N.A. = 0,9]) ont été utilisées pour détecter la présence de graphène et observer l'état de la surface de l'échantillon.

#### 3.1 Influence des différents paramètres sur la morphologie de surface

##### 3.1.1 Influence de la température

La formation du graphène par décomposition de surface a premièrement été étudiée sous vide, pour des températures variant de 1000 à 1500°C. Les rampes de montée et de descente en température ont été fixées à 50°C/min. La durée de recuit a été fixée à une ou cinq heures pour cette première série d'expériences.

---

<sup>7</sup> LEED: Low Energy Electron Diffraction

### 3.1.1.1 Recuit d'une heure

Des couches de graphène ont été obtenues par décomposition de substrats de SiC dans la gamme de température 1300-1500°C mais pas à 1000, 1100 et 1200°C. Le *step-bunching* du SiC est clairement observé (retrait des marches du SiC pendant le recuit) aux températures 1000 et 1100°C. La rétractation et les reconstructions de surface commencent donc bien avant l'obtention de graphène.

Après une heure à 1100°C, ce phénomène conduit à la formation de terrasses larges, planes et uniformes avec des hauteurs de marche de 0,75 nm (la moitié de la hauteur d'une maille de 6H-SiC) au lieu de 0,25 nm initialement. Cette méthode de préparation de surface pourrait être une excellente alternative à la gravure H<sub>2</sub>. Nous y reviendrons plus tard.

Quand la température de recuit augmente jusqu'à 1200°C, les analyses Raman ne révèlent toujours pas la présence de graphène en surface. Cependant, même si la forme d'origine des marches précédemment rencontrées à 1100°C est toujours visible à certains endroits de l'image AFM, la surface est désormais fortement perturbée par divers motifs. Des marches de 1,5 nm de haut sont maintenant visibles et un film mince semble commencer sa croissance aléatoirement sur la surface (tâches sur les marches). Ceci pourrait correspondre à la reconstruction de surface  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3} R30$  du SiC observée avant la graphitisation de sa face Si, marquant les prémices de la graphénisation du SiC.

Pour des températures allant de 1300 à 1500°C, la formation de graphène est observée grâce à sa signature Raman spécifique. Les marches d'origine des substrats de SiC ont disparues. À 1300°C, de nombreuses formes "dendritiques" sont présentes sur la surface. Des trous hexagonaux sont également visibles. Ils sont de plus en plus nombreux au fur et à mesure que la température de sublimation augmente. Ces motifs tirent probablement leurs origines des dislocations et autres micro défauts du SiC. La qualité cristalline des substrats de SiC est ainsi très importante pour la structure des couches de graphène qui seront formées à leurs surfaces. Néanmoins, il doit être mentionné que la morphologie révélée par l'AFM reflète en réalité la surface du SiC plutôt que celle des couches de graphène surfaciques. Par ailleurs, l'AFM utilisé est un AFM fonctionnant à l'air et il est par conséquent très difficile de différencier une monocouche de graphène (0,33nm) d'une bicouche de SiC (0,25 nm).

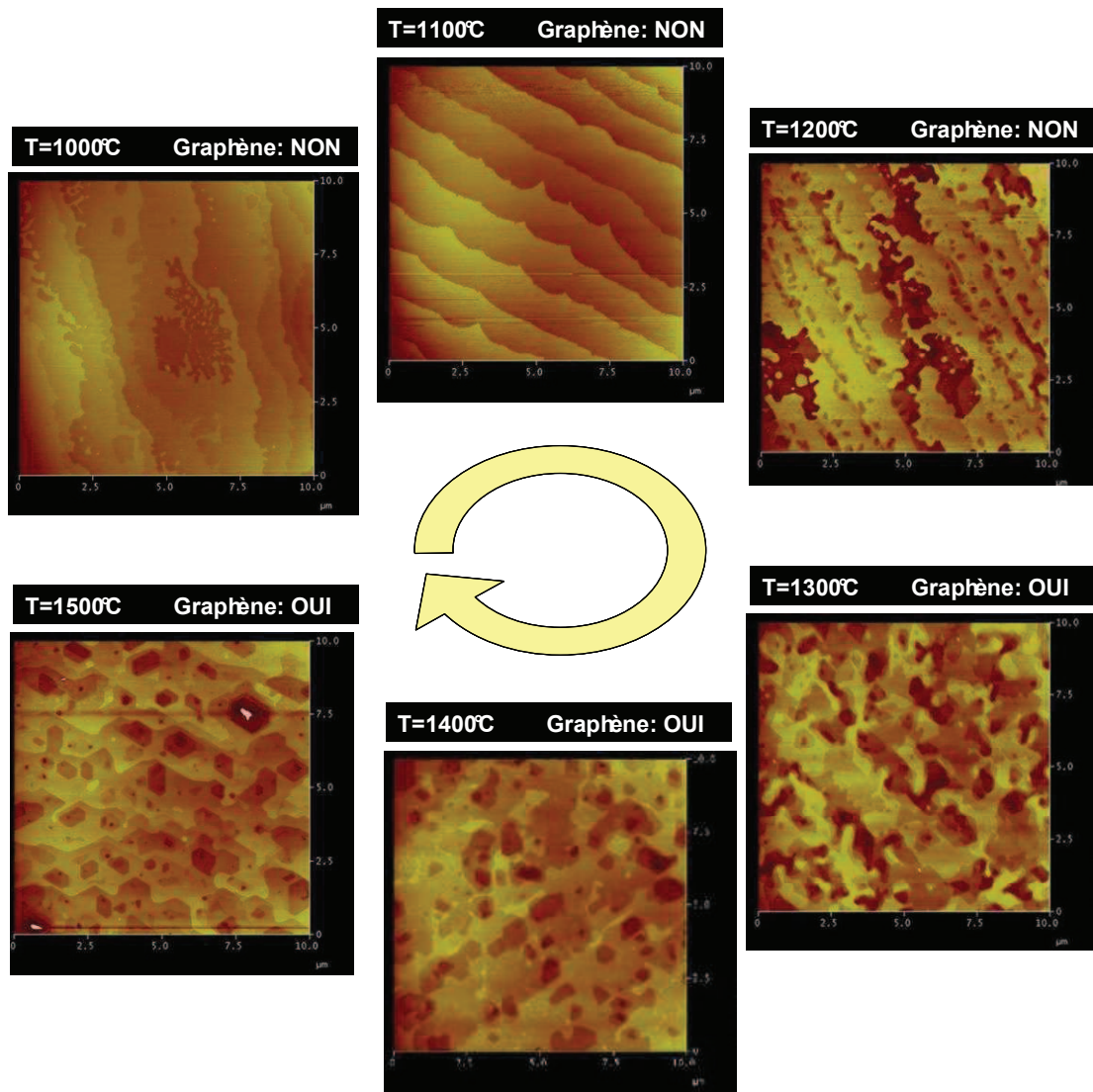


Figure II.17 : Images AFM de  $10\mu\text{m}^2$  d'échantillons de SiC recuits pendant 60 minutes sous vide pour des températures variant de 1000 à 1500°C. La formation de graphène à partir de 1300°C a été mise en évidence par spectroscopie Raman avec la présence des pics caractéristiques G et 2D du graphène. Echelle en z : 8nm.

### 3.1.1.2 Recuit de cinq heures

La même expérience a été menée à 1200°C mais durant cinq heures au lieu d'une. La spectroscopie Raman met alors en évidence la présence de graphène sur l'échantillon. Ce résultat souligne le fait qu'à basse température de graphitisation, le mécanisme de croissance est lent et qu'il existe une barrière énergétique à franchir.

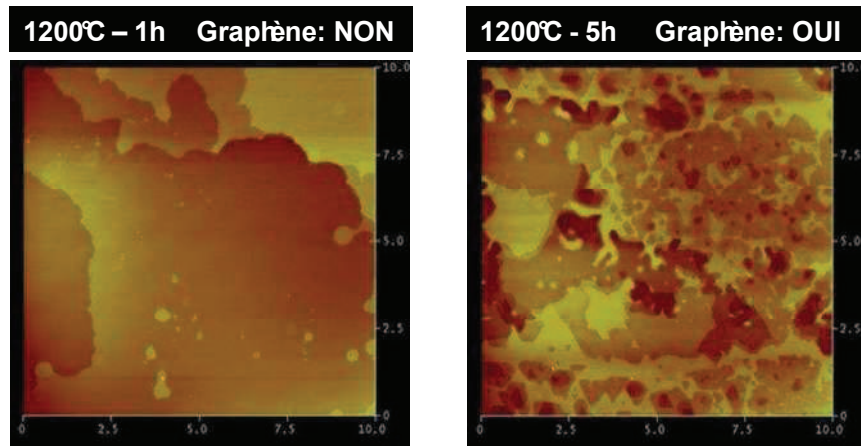


Figure II.18 : Surfaces de SiC vues en AFM ( $10\mu\text{m}^2$ ) après sublimation durant une heure et cinq heures. La présence de graphène est prouvée par spectroscopie Raman pour le recuit pendant cinq heures. Echelle en z : 8nm.

### 3.1.1.3 Essai d'obtention d'une surface moins rugueuse

Constatant qu'après un recuit d'une heure à  $1100^\circ\text{C}$ , la surface du SiC est plane et homogène, nous avons essayé de sublimer le SiC à  $1300^\circ\text{C}$  (30 minutes) en partant de cette surface propre et non rugueuse afin de voir l'influence de la reconstruction des marches sur la croissance du graphène, méthode qui pourrait se révéler être une alternative à la gravure  $\text{H}_2$  souvent rencontrée dans la littérature. Cependant, malgré la confirmation Raman de la formation de graphène, les résultats AFM sont identiques aux essais décrits précédemment sans étape de pré-graphitisation à  $1100^\circ\text{C}$ .

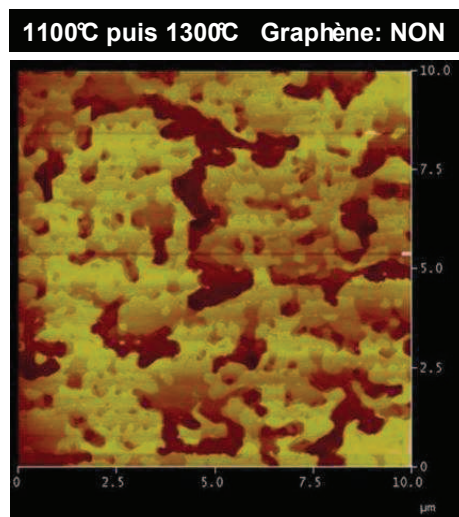


Figure II.19 : Cliché AFM de  $10\mu\text{m}^2$  enregistré après un procédé de graphénisation de SiC en deux étapes : 60min à  $1100^\circ\text{C}$  suivies de 30min à  $1300^\circ\text{C}$ . La surface est toujours perturbée. Echelle en z : 8nm.

### 3.1.2 Influence du temps de recuit

Afin d'évaluer la cinétique de croissance du graphène issu du procédé de sublimation sous vide du SiC, une série d'échantillons a été réalisée à 1400°C avec différents temps de croissance allant de dix minutes à cinq heures. Les résultats sont visibles sur la figure II.20. Même après dix minutes de recuit, la surface est fortement perturbée et la présence de graphène est déjà observable. Les marches régulières et rectilignes du SiC ont disparu en faveur de structures "dendritiques" irrégulières. Malgré la limite de résolution de la technique AFM sous air, les premières minutes de croissance du graphène révèlent des marches de 0,33 nm de haut. L'augmentation du temps de croissance résulte dans la réalisation de motifs "dendritiques" plus larges. Ils semblent coalescés en de plus grandes structures toujours séparées par de hautes marches et des trous hexagonaux. Pour l'échantillon recuit cinq heures, la surface est plus homogène avec beaucoup de petites terrasses torsadées, indiquant que la surface devient moins rugueuse lorsque le temps de recuit augmente. La rugosité RMS de l'échantillon est de 0,4 nm.

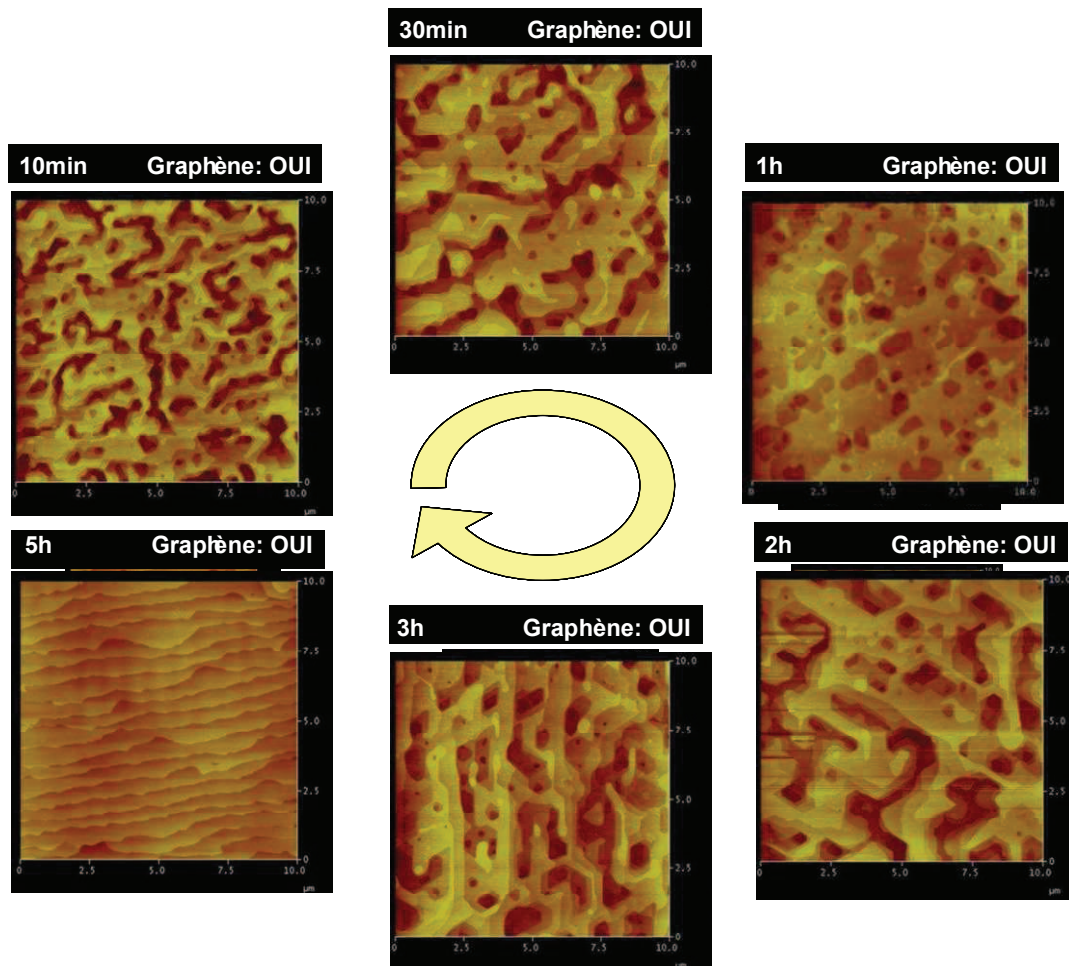


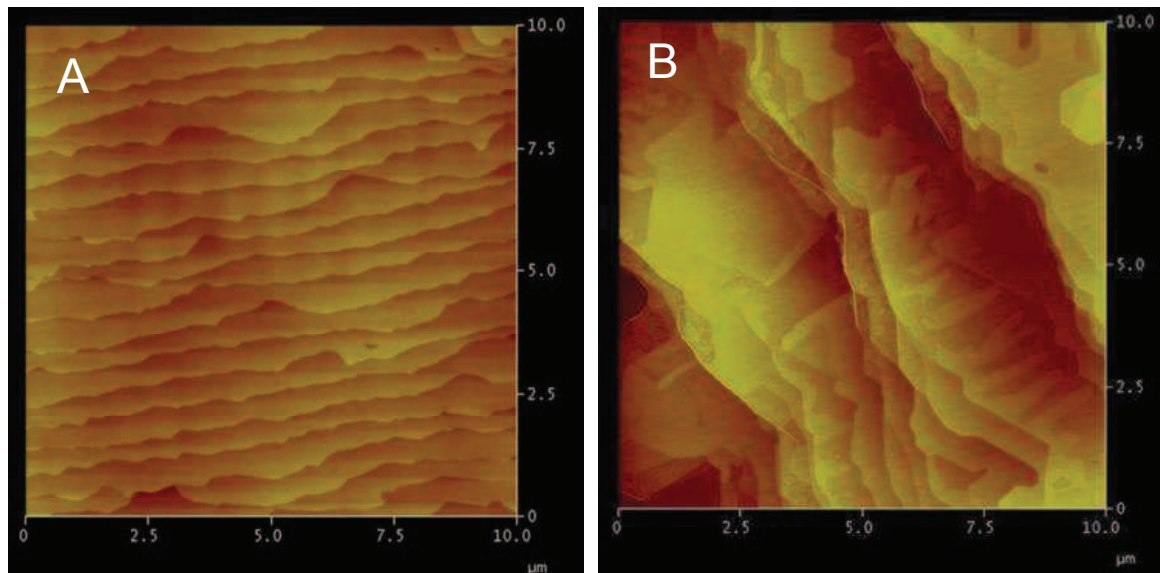
Figure II.20 : Images AFM de 10  $\mu\text{m}^2$  de l'étude cinétique de la formation de graphène à 1400°C. La formation est très rapide puisqu'après 10 min de recuit le spectre Raman est clairement observé. Les terrasses naturelles du SiC sont conservées et un long recuit permet d'obtenir une surface plus homogène. Echelle en z : 8nm.



### 3.1.3 Influence de l'environnement

#### 3.1.3.1 Sublimation sous argon

Parallèlement à la sublimation du SiC sous vide, nous avons également effectué des essais de croissance sous atmosphère d'argon. Dans la littérature, l'atmosphère argon est connue pour fournir des domaines graphénisés sur SiC moins rugueux, plus homogènes et plus grands. En contrepartie, la température de recuit doit être plus élevée du fait du plus faible taux de sublimation du silicium résultant de la diminution du libre parcours moyen des atomes de silicium. Malgré le fait que sous une atmosphère d'argon les températures de croissance se situent dans la gamme 1500-2000°C [Emtsev09], nous avons essayé de fabriquer du graphène à 1400°C sous 1 bar d'argon. Un recuit de cinq heures conduit à la formation de graphène sur la surface du substrat de SiC prouvée par spectroscopie Raman.



**Figure II.21 : a) Image AFM de 10  $\mu\text{m}^2$  d'une surface de SiC sublimée à 1400°C pendant 5 heures sous ultra vide. Echelle en z : 8nm b) Image AFM de 10  $\mu\text{m}^2$  d'une surface de SiC sublimée à 1400°C pendant 5 heures sous 1 bar d'argon. Echelle en z : 6nm. Les terrasses lors de la sublimation sont beaucoup plus large (2,5  $\mu\text{m}$  de largeur pour la sublimation sous argon, 500 nm de largeur pour la sublimation sous vide).**

La morphologie de surface est significativement différente de celle des échantillons recuits sous vide. Des bandes en forme de doigts (*finger stripes* dans la littérature) sont visibles à certains endroits comme dans les travaux publiés par Hupalo [Hupalo09], trouvant leurs origines en bordures des marches et s'étendant sur les terrasses. Les mesures AFM de la hauteur de ces bandes donnent des valeurs autour de 0,3 nm, suggérant que la croissance de graphène s'est produite en surface. L'alignement des terrasses est davantage préservé que pour les échantillons recuits sous vide. Cette méthode de fabrication du graphène semble prometteuse d'autant plus que cette température de graphénisation du SiC de 1400°C constitue le record de température actuel pour ce procédé sous argon.

### 3.1.3.2 Sublimation sous HCl

Le procédé de sublimation du SiC est favorisé dans des atmosphères qui gravent sélectivement le silicium [Zinovev04]. Le chlore réagit avec le silicium pour former un gaz, le SiCl<sub>4</sub>. Le chlore est donc utilisé pour graver le silicium. L'idée ici est d'utiliser un environnement chloré pour éliminer le silicium du SiC et laisser le carbone en surface. La réaction est la suivante :



Plusieurs études ont montré la formation de nanostructures de carbone issues de SiC en chauffant autour de 1000°C et en introduisant du HCl dans la chambre. [Zinovev04, Cambaz06, Chen06]. Des simulations thermodynamiques ont été utilisées dans le but d'étudier des atmosphères possibles pour une décomposition à plus basse température et des premières expériences dans de telles atmosphères ont été réalisées.

Les simulations thermodynamiques indiquent que la carbonisation du SiC peut être obtenue à plus basse température sous atmosphère d'HCl. La sublimation du SiC ne se produit en revanche pas du tout sous atmosphère d'H<sub>2</sub> pur. La formation de carbone est possible avec HCl et le contrôle de la formation du carbone peut être fait en additionnant du H<sub>2</sub> dans l'atmosphère d'HCl. Néanmoins, nous devons garder en mémoire le fait que les calculs thermodynamiques décrivent les réactions entre les différentes espèces chimiques sans prendre en compte les aspects cinétiques.

Des premiers essais de croissances sous atmosphère H<sub>2</sub>/HCl ont été menés dans un bâti d'épitaxie Centura 5200. Le budget thermique est limité dans ce type de réacteurs industriels. Ainsi nous avons tout d'abord essayé de sublimer le SiC à très faibles températures : 600°C (40 min), 800°C (20 min) et 1000°C (10 min) sur des substrats deux pouces de SiC. Les images AFM révèlent une surface présentant des marches régulières de 0,25 nm de haut, identiques à celles du substrat SiC avant recuit. Les spectres Raman de ces échantillons sont malheureusement les mêmes que ceux d'un substrat massif de SiC. Aucune graphitisation ne s'est produite. Malgré la présence d'HCl dans l'ambiance gazeuse, la température est trop faible et les atomes de silicium ne possèdent pas assez d'énergie pour se sublimer et laisser uniquement les atomes de carbone en surface. Nous avons donc poussé le réacteur Centura 5200 à ses limites de fonctionnement.

Des recuits de 20 minutes à 1150°C sous H<sub>2</sub>/HCl ont été réalisés sur la face silicium de substrats de SiC. Bien que l'AFM révèle une surface de SiC qui a été modifiée par ce recuit (Figure II.22), la croissance de graphène ne se produit pas non plus dans de telles conditions. Cependant, ceci ne veut pas dire que ce procédé sous HCl est inefficace. La température est peut être encore un peu trop faible pour autoriser la sublimation du silicium. Le problème majeur de cette expérience réside sans aucun doute dans le fait que le substrat deux pouces de SiC est placé sur un support (une plaque de silicium 200 mm) qui permet de charger le substrat dans le réacteur Centura. Ainsi, le support est lui-même gravé par le HCl lors du recuit et cette réaction prend le dessus sur la croissance de graphène.

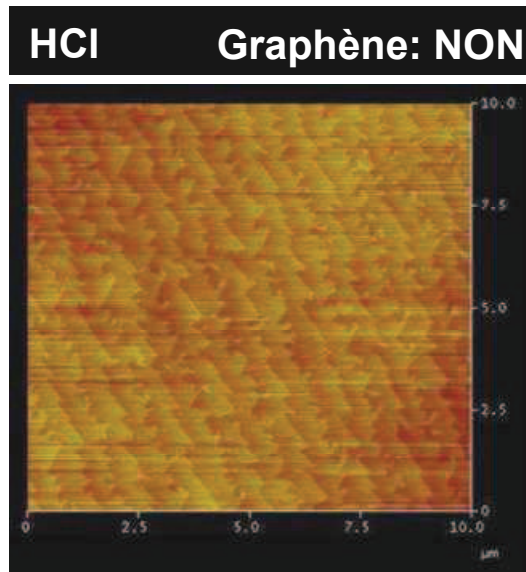


Figure II.22 : Topographie AFM d'un substrat SiC recuit à 1150°C durant 20 minutes sous H<sub>2</sub>/HCl. La surface a été modifiée par ce recuit: un réseau de marches régulières avec des "décorations" en bordures de terrasses s'est formé mais aucune trace de formation de graphène d'après la spectroscopie Raman. Echelle en z : 10 nm.

### 3.1.4 Etude de la surface en AFM UHV

Une étude avec un AFM sous ultra vide a été réalisée, les mesures sous ultra vide permettant une meilleure résolution. L'échantillon analysé a été recuit à 1400°C pendant cinq heures sous vide.

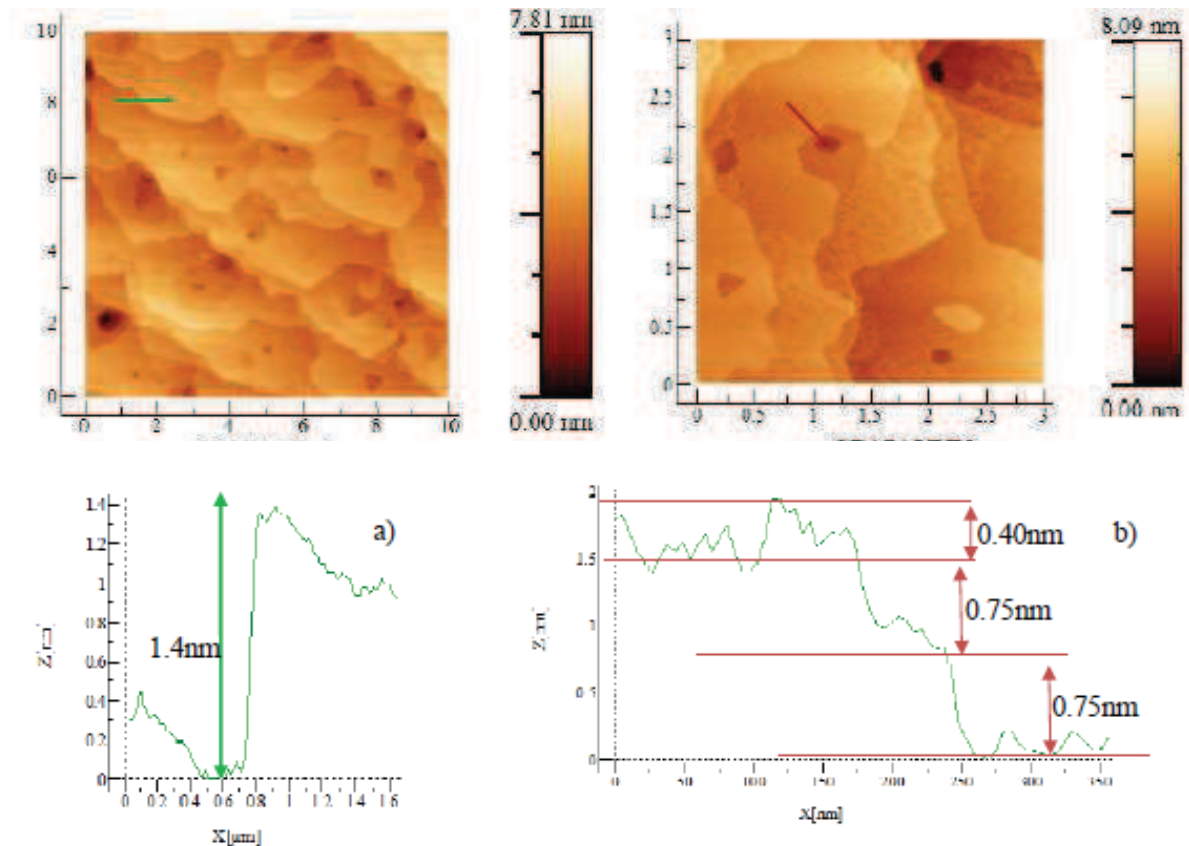


Figure II.23 : Images AFM à l'air de 10 μm<sup>2</sup> (gauche) et sous UHV de 3 μm<sup>2</sup> (droite) de la surface de SiC graphénisée. La très bonne résolution des mesures sous UHV permet de visualiser une rugosité de surface.

D'après les travaux de Dunaevskii [Dunaevskii09], l'image à l'air (figure II.23) présente des marches de 1,5 nm de hauteur qui correspondent aux marches de SiC. Sur les images réalisées sous ultravide, ces marches sont également observées. Des marches plus petites de 0.75 nm de hauteur sont mesurées. Ces marches correspondent à une demi maille de cristal de SiC et cette valeur est en accord avec celle de Dunaevskii mesurée en STM. Sur les images UHV, il apparaît, dans certain cas, de la rugosité. Cette rugosité observée également par Luxmi [Luxmi10] correspondrait à des nanocristallites de graphite qui proviendraient d'amas de carbone lors du processus de graphitisation. De plus, la hauteur de cette rugosité apparaît sur nos échantillons comme étant de l'ordre de 0,4 nm ce qui correspond aux valeurs obtenues par Luxmi. Aucune étude cristallographique n'a été réalisée sur ces échantillons. Mais comme nos conditions expérimentales sont similaires à celles de Luxmi, nous considérons pour la suite les résultats de Luxmi comme s'appliquant à notre cas d'étude.

Enfin, la comparaison des résultats obtenus à l'air et sous ultravide permet de mettre en avant la très bonne résolution des mesures sous ultra-vidé (figure II.23). Effectivement, dans le cas de mesure à l'air, la résolution n'est pas assez bonne pour avoir l'information sur la rugosité de la surface obtenue sous ultravide (3 nm sous ultravide contre 20 nm à l'air). Bien sûr cela dépend de l'information recherchée car il est important de noter le temps nécessaire pour réaliser de telles images sous ultravide (14h !). Ainsi, si une vue d'ensemble de l'état de surface de l'échantillon est souhaitée, une étude à l'air qui demande trente minutes d'acquisition suffit largement, mais si une idée précise de l'état de surface à une échelle de l'ordre de 0,1 nm est nécessaire, l'ultravide devient indispensable.

## **3.2 Graphénisation de carbure de silicium épitaxié sur silicium**

### **3.2.1 Etat de l'art**

Quatre groupes ont publié d'intéressants résultats sur la sublimation de SiC épitaxié sur silicium. Les équipes de Fukidome [Fukidome10, Suemitsu09, Kang10a, Kang10b] et d'Ogawa [Ogawa09] fabriquent eux-mêmes leurs substrats de SiC épitaxié par MBE ou CVD alors que Aristov [Aristov10] et Ouerghi [Ouerghi10] travaillent avec des substrats fournis par CRHEA / NOVASIC (obtenu par CVD). L'épaisseur de SiC déposé varie entre 80 nm et 1  $\mu\text{m}$  ce qui indique que ce n'est pas un paramètre critique. Parmi toutes ces études, plusieurs orientations de SiC et de silicium ont été testées avec succès : 3C-SiC(111)/Si(110), 3C-SiC(100)/Si(100) et 3C-SiC(111)/Si(111). En chauffant ces substrats sous vide entre 1200 et 1400°C pendant dix minutes, les auteurs disent obtenir du graphène en surface du SiC. Ils montrent des spectres Raman avec les pics caractéristiques des couches de graphène à 1570 et 2700  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, les pics à 1350 et 2980  $\text{cm}^{-1}$  représentant les défauts dans le graphène sont aussi très marqués. Ceci indique que le graphène obtenu présente de nombreux défauts.

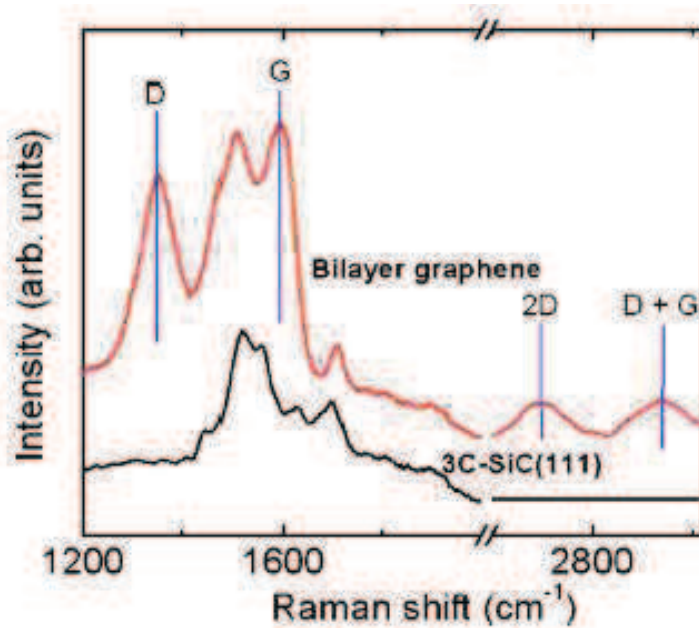


Figure II.24 : Spectre Raman du graphène obtenu sur SiC épitaxié sur silicium. Les pics associés aux défauts sont très marqués (D et D+G sur la figure). Issu de [Ouerghi10].

De plus, les études montrent seulement des images locales du graphène obtenu soit par STM ou TEM. Il n'y a jamais d'AFM, MEB ou une image au microscope optique qui permettrait de voir à plus grande échelle la qualité et l'homogénéité du graphène. D'après les observations de Kang, après le recuit, la surface est rugueuse et d'après la microscopie AFM, la surface a une rugosité RMS assez importante (autour de 6 nm). La taille des grains est estimée entre 8 et 17 nm. En résumé, pour l'instant, le graphène obtenu est défectueux et ne semble pas être obtenu sur de grandes surfaces.

### 3.2.2 Résultats et discussion

Comme vu précédemment, Ouerghi et al [Ouerghi10] sont parvenus à obtenir du graphène sur des couches de 3C-SiC épitaxié sur silicium (111) en chauffant à 1250°C pendant dix minutes. Selon leurs études, les étapes de reconstructions du SiC dues au recuit sont les mêmes que celles observées sur la face silicium des substrats 6H et 4H-SiC. Ainsi, il est possible d'utiliser le même procédé que celui utilisé pour les substrats SiC en faisant attention de rester en dessous de 1400°C, température de fusion du silicium. L'étude a été faite avec deux types de substrats deux pouces : un substrat de 3C-SiC(111) sur Si(111) et un de 3C-SiC(001) sur Si(001). L'épaisseur du 3C-SiC(111) varie entre 0.5 et 1.3  $\mu\text{m}$  alors que l'épaisseur du 3C-SiC(001) est de 1  $\mu\text{m}$ . Tous ces substrats ont une face polie. Cependant, il est important de noter que le procédé de fabrication de ce type de substrat n'est pas réellement mature et maîtrisé. Ces défauts sont dus à la mauvaise coalescence pendant la phase de carbonisation du substrat de silicium. Une des solutions est d'enterrer ces défauts en utilisant une épaisseur de SiC plus importante mais malheureusement d'importantes fissures apparaissent alors. Ainsi, malgré la mauvaise qualité des substrats, nous avons essayé de graphéniser ces substrats sous vide et sous argon en nous

aidant des procédés utilisés dans la littérature et des procédés mis en place pour la sublimation de SiC massif vue précédemment.

La surface du SiC épitaxié n'est pas aussi plane que la surface du SiC massif. Les marches atomiques ne sont plus visibles et nous pouvons remarquer de nombreux défauts en surface.

Avant la graphénisation, le substrat est chauffé pendant quelques heures à 800°C sous vide pour dégazer et nettoyer la surface. Comme nous pouvons le voir sur la figure II.25, ce recuit n'a pas d'influence sur la surface du SiC.

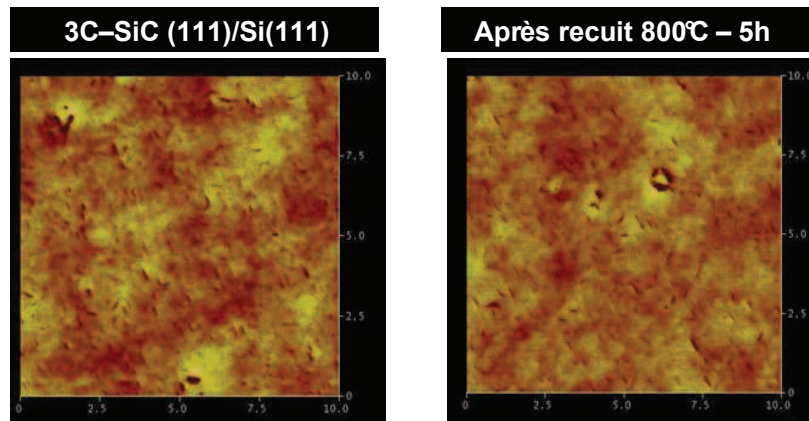


Figure II.25 : Images AFM de 10  $\mu\text{m}^2$  de la surface de SiC avant et après recuit à 800°C pendant cinq heures. La qualité de la surface n'est pas bonne. Un long recuit à 800°C (avec deux rampes de température testées) n'a aucun impact sur la topographie. Echelle en z : 5 nm.

La graphénisation est faite à des températures variant de 1000 à 1350°C pour différents temps de recuit entre 10 minutes et 5 heures. L'influence des rampes de température et d'un prétraitement de surface à l' $\text{H}_2$  avant graphénisation a été étudiée. Tous les échantillons recuits ont été analysés en Raman et par de l'imagerie AFM.

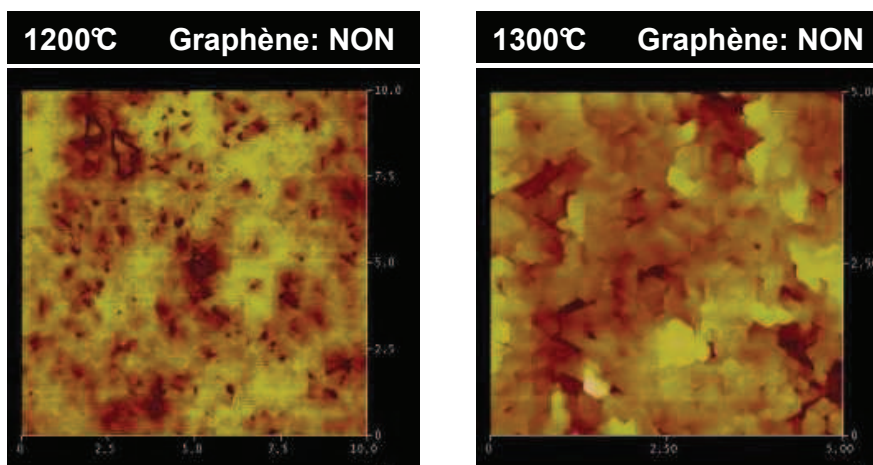
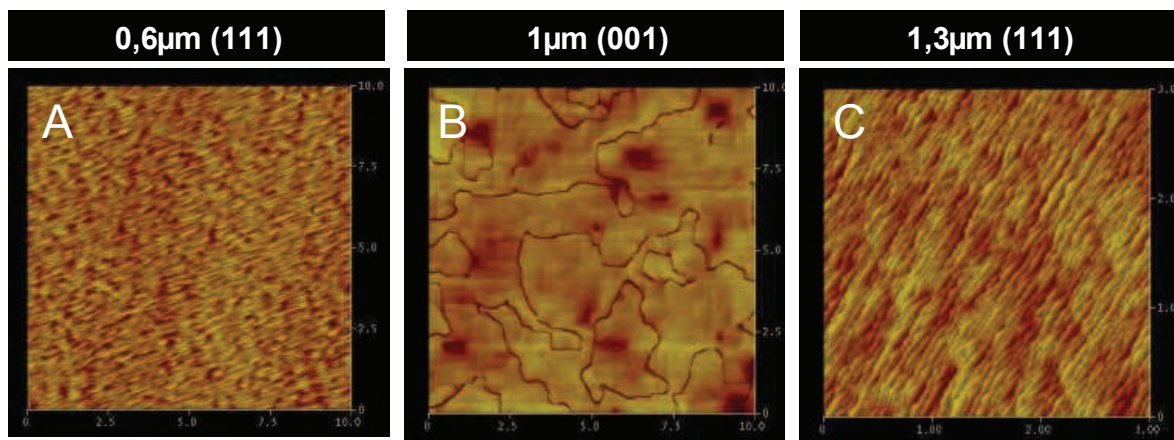


Figure II.26 : Images AFM de 10  $\mu\text{m}^2$  de la surface de SiC (0.5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) après recuit sous vide à 1200°C et 1300°C. La surface est perturbée mais d'après la spectroscopie Raman, il n'y a pas formation de graphène. Echelle en z : 10 nm.

Si la température est plus élevée ou si le recuit est plus long, les défauts en surface sont plus nombreux. De plus, la surface est désormais très rugueuse et réorganisée selon plusieurs orientations. Des grains sont mélangés et des fossés sont visibles sur les images AFM. Les spectres Raman montrent qu'il n'y a pas de formation de graphène.

La figure II.27 montre une autre série d'échantillons recuits pendant 10 minutes sous vide à 1250°C comme préconisé par Ouerghi. Deux orientations de SiC [(111) et (001)] et plusieurs épaisseurs ont été étudiées. Cependant, après recuit, aucun des échantillons n'a du graphène en surface. Sur le SiC d'orientation (001), une importante fissure s'est formée en surface alors qu'une surface en terrasses est obtenue sur le substrat d'orientation (111).



**Figure II.27 : Images AFM des différentes surfaces de SiC après recuit à 1250°C pendant une heure sous vide. A) Epaisseur de SiC de 0,6 µm, orientation 111, échelle en z : 15 nm B) Epaisseur de SiC de 1 µm, orientation 001, échelle en z : 15 nm C) Epaisseur de SiC de 1,3 µm, orientation 111, échelle en z : 10 nm**

Nous pensons que dans cette gamme de température, le SiC épitaxié n'est pas stable. En effet, la graphénisation se fait aux mêmes températures que l'épitaxie de SiC sur silicium. De plus, la qualité des substrats utilisés n'est pas assez bonne et il n'est donc pas surprenant d'obtenir des fissures et dislocations après recuit.

Nous n'avons pas réussi à obtenir du graphène à partir de substrat 3C-SiC/Si. Le processus mis au point avec succès pour obtenir du graphène sur SiC massif ne permet d'obtenir du graphène sur ces substrats. Malgré toutes les conditions différentes étudiées, aucune n'a permis d'obtenir du graphène, nous n'avons pas observé de pics caractéristiques du graphène en Raman et les images AFM ont révélé de nombreux défauts en surface.

Il est possible qu'une cartographie Raman des échantillons puisse montrer une présence de graphène comme vu dans la littérature. Mais notre objectif était de produire du graphène sur de grandes surfaces, c'est pourquoi nous avons fait des analyses Raman et AFM locales en regardant seulement quelques zones au centre de l'échantillon.

Cette méthode ne semble aujourd'hui pas appropriée pour l'élaboration de graphène de grandes surfaces.

## **4 Conclusion du chapitre**

La sublimation de SiC est une des méthodes qui permettent d'obtenir de grandes surfaces de graphène (surface limitée par la taille des substrats de SiC). De plus, le graphène obtenu est de très bonne qualité et ne nécessite pas de transfert puisque le SiC est isolant.

La croissance de graphène sur la face silicium du SiC est accompagnée d'une croissance de couche interfaciale entre le SiC et le graphène. Cette couche est formée avant le graphène et est conservée après croissance du graphène. La couche tampon ressemble fortement à du graphène puisqu'on retrouve la structure en nid d'abeille. Pourtant, plusieurs études montrent que la couche tampon a des liaisons covalentes avec le substrat de SiC et présente donc une structure de bande et des propriétés électriques différentes de celles du graphène.

Le premier plan de graphène formé est donc le deuxième plan obtenu en surface du SiC. Ce plan est totalement découplé du substrat SiC. Toutefois, le graphène est influencé en termes de dopage par le substrat.

Nos résultats de sublimation montrent qu'une surface peu rugueuse est obtenue en réalisant un recuit long (de cinq heures) ou sous argon. La sublimation sous vide commence vers 1200°C alors que celle sous argon autour de 1400°C.

Sur substrat de SiC épitaxié sur silicium, nous n'avons pas réussi à obtenir de graphène. Plusieurs conditions de recuit ont été testées sans résultat. Une raison probable est que la couche de SiC épitaxié n'est pas stable.



## Bibliographie

- Aristov10 V.Y. Aristov, Graphene Synthesis on Cubic SiC/Si Wafers. Perspectives for Mass Production of Graphene-Based Electronic Devices, Nanoletters, 2010
- Berger04 C. Berger, Ultrathin Epitaxial graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route Toward Graphene-Based Nanoelectronics, Journal of Physics and Chemistry B 108, 2004
- Berger06 C. Berger, Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene, Science 312, 2006
- Bostwick07, Symmetry breaking in few layer graphene films New Journal of Physics 9 2007
- Cambaz06, Z.G Cambaz, Formation of Carbide-Derived Carbon on b-Silicon Carbide Whiskers, J. Am. Ceram. Soc., 89 [2] 509–514 (2006)
- Charrier02 A. Charrier, Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films, Journal of Applied Physics, 92, 2479, 2002
- Chen06 X. Chen, Carbide-Derived Nanoporous Carbon and Novel Core-Shell Nanowires, Chemical Materials, 2006
- DeHeer11, W. De Heer, Large Area and Structured Epitaxial Graphene produced by Confinement Controlled Sublimation of Silicon Carbide, 2011
- Dunaevskii09 M.S Dunaevskii, Using Atomic Step Structured 6H-SiC(0001) Surfaces for the calibration of Nanotranslations in Scanning probe Microscopy, Technical Physics Letter, 35, 2009
- Emtsev07 K.V. Emtsev, Initial Stages of the Graphite-SiC (0001) Interface Formation Studied by Photoelectron Spectroscopy, Materials Science Forum, 556-557, 2007
- Emtsev08 K.V. Emtsev, Interaction Growth and Ordering of Epitaxial Graphene On SiC(0001) Surfaces: A comparative Photoelectron Spectroscopy Study, Physical review B 77, 155303, 2008
- Emtev09 K.V. Emtsev, Towards wafer-size Graphene Layers By Atmospheric Pressure Graphitization Of Silicon Carbide, Nature Materials 8, 2009
- Fournel01 F. Fournel, Réalisation par adhésion moléculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation latérale et contrôlée du dépôt de nanostructures, Thèse de l'Université Joseph Fourier, 2001
- Forbeaux00 I. Forbeaux, Solid State Graphitization mechanism of Silicon Carbide 6H-SiC polar faces, Applied Surface Science 162, 406 2000

- Fukidome10 H. Fukidome, Epitaxial Graphene on Silicon toward Graphene-Silicon Fusion Electronics, 2010
- Hass08a J. Hass, Why Multilayer Graphene on 4H-SiC (000 $\bar{1}$ ) Behaves Like a Single Sheet of Graphene, Physical Review Letter 100, 125504, 2008
- Hass08b Hass, The Growth and Morphology of Epitaxial Multilayer Graphene, Journal Of Physics: Condensed Matter 20, 323202, 2008
- Hupalo09 M. Hupalo, Growth Mechanism for Epitaxial Graphene on Vicinal 6H-SiC(000 $\bar{1}$ ) surfaces A scanning tunnelling microscopy study, Physical Review B 80, 041401, 2009
- Johansson96 L.I Johansson, High resolution Core Level Study of 6H-SiC (0001), Physical review B, 1996
- Kang10a H.C. Kang, Extraction of Drain Current and Effective Mobility in Epitaxial Graphene Channel Field-Effect Transistors on SiC Layer Grown on Silicon Substrates, Japanese Journal of Applied Physics 49, 2010
- Kang10b H.C. Kang, Epitaxial graphene field-effect transistors on silicon substrates, Solid State Electronics 54, 2010
- Kedzierski08 J. Kedzierski, Epitaxial graphene transistors on SiC substrates, IEEE Transaction on Electron Devices 55, 2078, 2008
- Luxmi10 Luxmi, Formation of Epitaxial Graphene on SiC(0001) using Vacuum or Argon Environments, Journal of Vacuum Science Technology B, 28, 2010
- Mattausch07 A. Mattausch, Ab Initio Study of Graphene on SiC, Physical Review Letter 99, 076802, 2007
- Moon10 J.S Moon, Top-Gated Epitaxial Graphene FETs on Si-Face SiC Wafers with a Peak Transconductance of 600 mS/mm, IEEE Electron Device Letters 31, 260, 2010
- Norimatsu09 W. Norimatsu, Transitional structures of the interface between graphene and 6H-SiC (0001), Chemical Physics Letters 468, 2009
- Ogawa09 Y. Ogawa, Multilayered Graphene from SiC Films via Pyrolysis in Vacuum, Japanese Journal of Applied Physics 48, 2009
- Ohta06 T. Ohta, Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene, Science 313, 951, 2006
- Ohta07 T. Ohta, Interlayer Interaction and Electronic Screening in Multilayer Graphene Investigated with Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, Physical Review Letter 98, 206802, 2007
- Ouerghi10, A.Ouerghi, Epitaxial Graphene on Cubic SiC(111)/Si(111) substrates, Applied Physics Letter 96, 2010

- Rollings06 E. Rollings, Synthesis and Characterization of atomically thin Graphite films on a Silicon Carbide Substrate, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 2172 2006
- Rutter08 G.M. Rutter, Structural and Electronic Properties of Bilayer Epitaxial Graphene, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 26, 938, 2008
- Sprinkle09 First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure, *Physical Review Letters* 103, 2009
- Sprinkle10 M. Sprinkle, Multilayer Epitaxial Graphene Grown on the SiC (000 $\bar{1}$ ) Surface; Structure and Electronic Properties, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43, 374006, 2010
- Suemitsu09 M. Suemitsu, Graphene Formation on a 3C-SiC(111) Thin Film Grown on Si(110) Substrate, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* Vol. 7, 311, 2009
- Sun10, Sun, Spectroscopic Measurement of Interlayer Screening in Multilayer Epitaxial Graphene, *Physical Review Letters* 104 2010
- Sutter09 P. Sutter, How Silicon leaves the scene, *Nature Materials* 8, 2009
- VanBommel75 A.J. Van Bommel, LEED and Auger Electron Observations of the SiC(0001) Surface, *Surface Science* 48, 463, 1975
- Varchon08 F. Varchon, Propriétés électroniques et structurales du Graphène sur carbure de Silicium, Thèse de l'Université Joseph Fourier, 2008
- Virojanadara08 C.Virojanadara, Homogeneous large area graphene layer growth on 6H SiC (0001), *Physical Review B*, 2008
- Wu09 X. Wu, Half Integer Quantum Hall Effect in High Mobility Single layer Epitaxial Graphene, *Applied Physics Letter* 95, 223108 2009
- Zhou07 S.Y. Zhou, Substrate induced bandgap opening in epitaxial graphene, *Nature Materials* 6, 2007
- Zinovev04 A.V Zinovev, Coating of SiC Surface by thin Carbon films using the carbide-derived Carbon process, *Thin Solid Films* 469–470, 2004

Chapitre III

---

# DETERMINATION DU NOMBRE DE COUCHES DE GRAPHENE

SOMMAIRE

---

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>93</b>
<b>2</b>	<b>SPECTROSCOPIE RAMAN</b> .....	<b>93</b>
2.1	PRINCIPE .....	93
2.2	GRAPHENE EXFOLIE .....	94
2.3	GRAPHENE EPITAXIE .....	96
<b>3</b>	<b>ELLIPSOMETRIE</b> .....	<b>98</b>
3.1	PRINCIPE .....	98
3.2	ANALYSE .....	98
<b>4</b>	<b>MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION</b> .....	<b>101</b>
<b>5</b>	<b>COUPLAGE XPEEM/KFM</b> .....	<b>103</b>
5.1	PRESENTATION DES DEUX METHODES .....	103
5.1.1	<i>KFM</i> .....	103
5.1.2	<i>Spectroscopie de photoélectrons</i> .....	104
5.1.3	<i>Résumé des deux méthodes</i> .....	106
5.2	MOTIVATION .....	107
5.3	ANALYSE SUR GRANDE SURFACE .....	107
5.3.1	<i>XPS</i> .....	107
5.3.2	<i>XPEEM</i> .....	110
5.3.3	<i>KFM</i> .....	113
5.4	ANALYSE SUR RUBANS DE GRAPHENE .....	118
5.4.1	<i>XPS</i> .....	119
5.4.2	<i>XPEEM</i> .....	120
5.4.3	<i>KFM</i> .....	121
<b>6</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>123</b>



## 1 Introduction

Le nombre de couches de graphène obtenues sur SiC est difficile à mesurer mais la détermination de ce nombre de couches est indispensable en vue de la réalisation de transistors. Pour le graphène exfolié le contraste, observé au microscope optique, du graphène sur le film de silicium oxydé permet de déterminer le nombre de couches. De plus, pour le graphène épitaxié, nous voulions savoir si le graphène obtenu était homogène. Il nous fallait donc mesurer le nombre de couches de graphène à plusieurs endroits de l'échantillon ou dans le meilleur des cas effectuer une cartographie de l'échantillon. Nous avons donc au cours de ces trois ans de recherche essayé de mettre en place une méthode pour mesurer précisément et sur toute la surface de l'échantillon le nombre de couches.

## 2 Spectroscopie Raman

### 2.1 Principe

La spectroscopie Raman est la caractérisation la plus utilisée pour le graphène. Elle permet de détecter la présence de graphène rapidement sur n'importe quel substrat. Le principe de la spectroscopie Raman se fonde sur la diffusion inélastique de la lumière, c'est-à-dire sur les interactions entre les photons et les phonons du réseau cristallin. L'échantillon est illuminé par un faisceau de photons monochromatiques dont on analyse le rayonnement diffusé. Les sources utilisées sont des lasers. Sur le spectre du rayonnement diffusé apparaissent plusieurs pics. Le pic de diffusion principal, situé au centre du spectre et sans variation de fréquence, est appelé pic Rayleigh. Il correspond à la dispersion dite quasi-élastique (ou diffusion Rayleigh) due aux fluctuations des paramètres internes du solide, à laquelle s'ajoute la diffusion élastique due aux lacunes et aux impuretés présentes dans le cristal. Les autres pics d'intensité plus faible sont les pics de diffusion Raman dits Stokes et Anti-Stokes. Ils sont liés aux vibrations des édifices atomiques constituant l'échantillon et sont caractéristiques de l'échantillon analysé. Ces pics sont positionnés à  $\pm \omega_j$  du pic Rayleigh. Ils correspondent à l'émission et à l'absorption d'un phonon de nombre d'onde  $\omega_j$ . Cette méthode est rapide, non destructive et efficace.

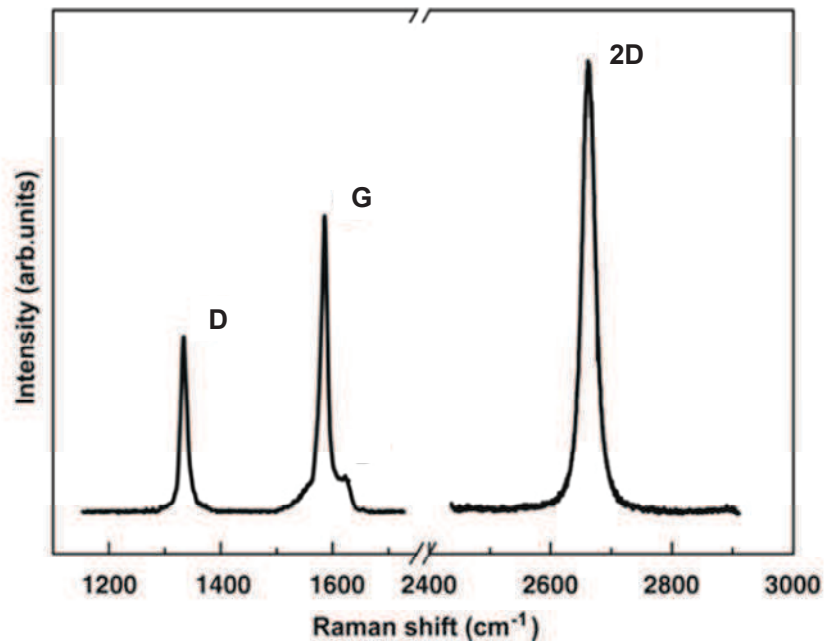
La spectroscopie Raman est beaucoup utilisée dans l'industrie microélectronique, notamment pour du contrôle de procédés en cours de production, grâce à sa facilité d'implémentation, son caractère non-destructif, la rapidité des mesures et l'absence de préparation spéciale de l'échantillon. Un avantage de la spectroscopie Raman est aussi la possibilité d'effectuer des cartographies. La taille du spot lumineux définit la taille de la zone analysée. Elle est de 1 mm<sup>2</sup> environ dans notre étude.

Le spectre Raman du graphène est caractérisé par deux pics principaux. Le pic G situé à 1590 cm<sup>-1</sup> et le pic 2D à 2750 cm<sup>-1</sup>. Souvent, il est possible de voir dans les spectres Raman du graphène un troisième pic lié aux défauts présents dans la structure : le pic D situé à 1350 cm<sup>-1</sup>. Le pic 2D n'est pas

lié au fait que le graphène ait une structure en deux dimensions, le nom 2D vient du fait qu'il est situé deux fois plus loin sur le spectre Raman que le pic D.

Le pic G est caractéristique des formes graphitiques du carbone. Si un pic G est observé sur un spectre Raman, il y a du carbone de forme  $sp^2$  dans la couche. Au contraire, le pic D situé vers  $1350\text{ cm}^{-1}$  indique les formes  $sp^3$  et  $sp$  du carbone dans la couche. Ce pic est lié aux défauts et ne doit normalement pas être observé pour du graphène de haute qualité cristalline. Il renseigne donc sur la qualité du graphène. Plus ce pic est prononcé, plus le graphène est de mauvaise qualité. Ce pic est souvent observé sur du graphène épitaxié sur SiC lui-même épitaxié sur silicium. Ceci est dû à la mauvaise qualité du SiC. Le pic 2D est caractéristique des couches graphitiques.

Le spectre du graphène est logiquement très proche du spectre du graphite. Les pics G ont la même intensité et sont situés à la même longueur d'onde. Cependant le graphène présente un pic 2D plus intense et plus fin que le graphite. Cela permet de localiser un mono feuillet de graphène. Le spectre Raman peut donc renseigner sur le nombre de couches de graphène.



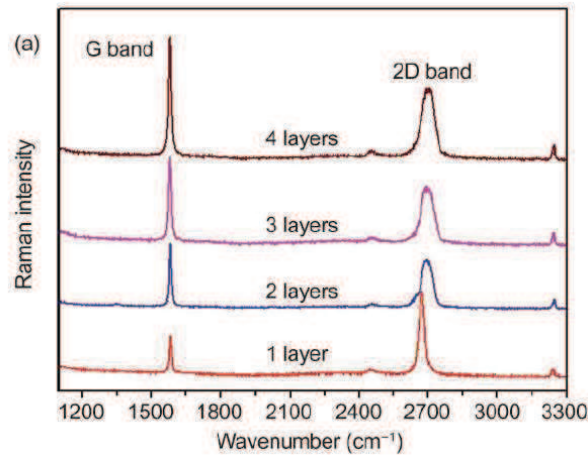
**Figure III.1 :** Spectre Raman typique montrant le pic G à  $1590\text{ cm}^{-1}$ , le pic 2D à  $2700\text{ cm}^{-1}$  et le pic D à  $1350\text{ cm}^{-1}$ .

Le pic G est le seul pic qui est issu d'une diffusion Raman de premier ordre. Le pic 2D vient de la diffusion du deuxième ordre mettant en jeu deux phonons. Le pic D est également du deuxième ordre, il met en jeu un phonon et un défaut.

## 2.2 Graphène exfolié

Les premières études de Raman sur le graphène ont été réalisées sur du graphène exfolié. En effet, comme il est facile de compter le nombre de couche de graphène en fonction du contraste observé au

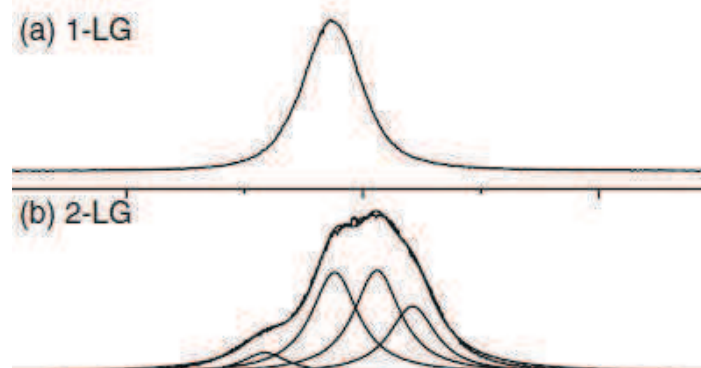
microscope optique, il a été possible de définir un spectre Raman pour chaque épaisseur de graphène. De plus, les zones de couche homogène sont fréquentes en graphène exfolié ce qui permet de ne sonder qu'une seule épaisseur de graphène. La figure III.2 présente le spectre Raman mesuré pour une monocouche, puis des empilements de 2, 3, 4 et 5 couches.



**Figure III.2 : Spectres Raman de film de Graphène de différentes épaisseurs. Le nombre de couches est d'abord déterminé grâce à l'image optique, ensuite un spectre Raman est associé à chaque zone. Image issue de [Ni08]**

Tout d'abord, le pic G est plus petit que le pic 2D uniquement pour du graphène monofeuillet, ce qui est confirmé par Andrea Ferrari [Ferrari06]. Les deux pics G et 2D ne font la même taille que pour la bicouche de graphène. Dès que l'on passe à plus de deux couches, le pic G devient plus grand que le pic 2D. Ainsi la hauteur du pic G renseigne sur le nombre de couches.

Une autre information intéressante vient de la forme du pic 2D. En effet, celui-ci est une lorentzienne uniquement pour la monocouche de graphène. Pour des empilements, le pic 2D se décompose en plusieurs lorentziennes (par exemple 4 pour la bicouche de Graphène).



**Figure III.3 : Décomposition du pic 2D de spectre Raman de monocouche et bicouche de graphène. Pour un échantillon monocouche, le pic est décomposé en une seule lorentzienne. Pour un échantillon bicouche, le pic est décomposé en quatre lorentziennes. Courbe issue de [Malard09].**



Ainsi la détermination du nombre de couches sur graphène exfolié paraît faisable avec la spectroscopie Raman pour un nombre de couches inférieures à 4-5 couches. Un point important est que la monocouche et la bicouche se distinguent particulièrement. Nous allons maintenant étudier le cas de la spectroscopie Raman sur le graphène épitaxié sur SiC.

### 2.3 Graphène épitaxié

Aucune étude aussi avancée que celle sur graphène exfolié n'a été faite aujourd'hui pour le graphène sur SiC. Dans notre cas, nous avons réalisé plusieurs échantillons de graphène où la température de graphénisation est différente. Les spectres Raman sont présentés dans la figure III.4. Premièrement, les deux pics apparaissent lorsque la température de graphénisation dépasse 1200°C et le spectre Raman du graphène épitaxié évolue en fonction de la température de recuit lors de la graphénisation. Pour une température inférieure à 1200°C, nous n'observons pas les deux pics G et 2D, il n'y a donc pas de graphène formé en surface du SiC. Les pics G et 2D deviennent de plus en plus prononcés en augmentant la température. Cette information peut avoir plusieurs explications, soit le nombre de couche de graphène augmente, soit le graphène occupe une plus grande surface sur l'échantillon. En effet, lors de sublimation de SiC, les terrasses ne forment pas toutes du graphène en même temps. Il y a donc des zones où le graphène ne s'est pas encore formé. De plus, la forme des pics est difficile à analyser. En effet, le pic 2D semble conserver la forme d'une seule lorentzienne.

Un des inconvénients de la spectroscopie Raman pour étudier le graphène épitaxié vient de la taille du spot. En effet, avec le graphène exfolié, il est facile de pointer le laser sur une zone bien spécifique déjà repéré à l'avance. Avec le graphène épitaxié, la mesure se fait « à l'aveugle » et sachant que la croissance n'est pas homogène, les pics sont représentatifs d'un mélange de plusieurs épaisseurs de graphène.

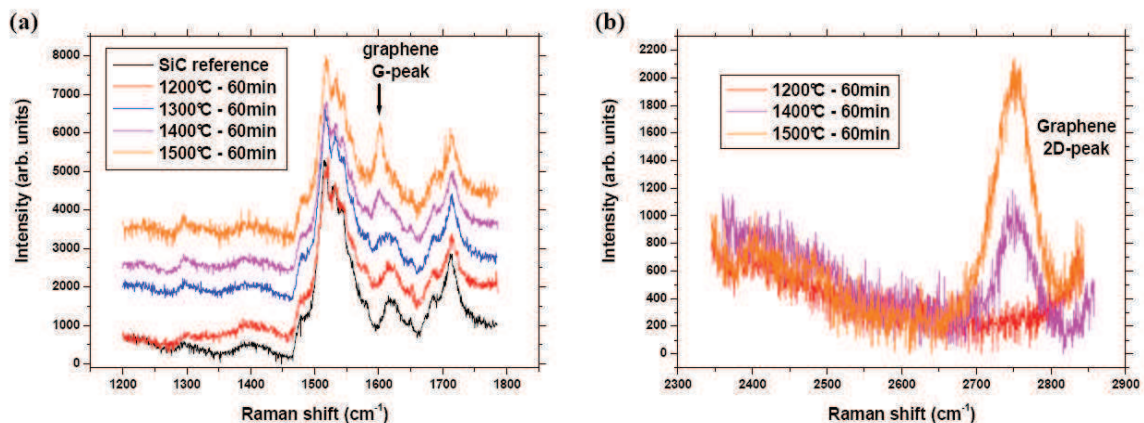


Figure III.4 : Spectres Raman montrant la croissance de graphène via un procédé de sublimation de SiC pendant 60 minutes pour différentes températures ( $\lambda = 514\text{nm}$ , microscope avec objectif  $\times 100$  [N.A. = 0,9]). La formation de graphène est mise en évidence par l'observation des pics G ( $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ) et 2D ( $\sim 2750\text{ cm}^{-1}$ ).

Une des premières observations que nous pouvons faire, est que le pic 2D du graphène semble conserver sa forme selon la température de recuit. Ainsi, pour n'importe quelle épaisseur de graphène,

le pic 2D se décompose en une seule lorentziennne ce qui est totalement différent du pic 2D du graphène exfolié. Ces résultats sont confirmés par Faugeras [Faugeras08] et Lee [Lee08]. Par contre, le pic 2D se déplace en énergie selon le nombre de couche de graphène présents (effet que nous observons aussi sur la figure III.4). Cet effet n'est pas clairement expliqué. Selon Lee, la position du pic 2D augmente avec l'augmentation du nombre de couches, alors que Rohrl affirme le contraire [Lee08, Rohrl08]. Nos résultats sont en accord avec ceux présenté par Lee.

Ainsi, avec le graphène épitaxié, nous ne retrouvons pas du tout la décomposition du pic 2D en plusieurs lorentziennes. Par contre si une bicouche de graphène obtenu sur SiC est transférée sur une plaque de silicium oxydée, le pic 2D mesuré peut être décomposé en quatre pics. Ainsi, les spectres Raman de graphène épitaxié sont dépendants du substrat SiC.

Concernant le pic G, l'étude est plus difficile car le SiC présente plusieurs pics autour de  $1590\text{ cm}^{-1}$  (entre  $1450$  et  $1750\text{ cm}^{-1}$ ). Il est donc difficile d'observer clairement ce pic. Il a été remarqué que le pic G pour du graphène épitaxié est décalé vers la droite par rapport au graphène exfolié. Ce décalage pourrait venir du fait que le graphène subit une compression par le substrat SiC [Lee08, Rohrl08].

Ainsi, la spectroscopie Raman permet de détecter rapidement s'il y a eu formation de graphène en surface du SiC. Par contre, dans notre cas, cette technique n'est pas vraiment adaptée au décompte du nombre de couches de graphène car le spot du laser est trop large ( $1\text{ mm}^2$ ). De plus, les spectres du graphène épitaxié ne permettent pas encore de tirer de conclusions claires sur la nature du graphène sondé. Voici un tableau récapitulatif des avantages et inconvénients de la méthode.

Avantages de la méthode	Inconvénient de la méthode
<ul style="list-style-type: none"><li>- Rapide</li><li>- Non destructive</li><li>- Efficace (graphène ou non)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Spot trop large : information moyennée</li></ul>

## 3 Ellipsométrie

### 3.1 Principe

Une des techniques de caractérisation que nous voulions explorer et qui n'avait pas beaucoup été étudiée pour le graphène est l'ellipsométrie. L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation et d'analyse de surface, basée sur le changement d'état de polarisation de la lumière, par réflexion de la lumière sur la surface plane d'un échantillon. Elle est très utilisée en microélectronique pour contrôler les épaisseurs des couches.

Considérons une onde plane arrivant sur une surface plane. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre partie est réfléchiée par cette surface.

Le champ électrique de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes :

- l'un E<sub>pi</sub> parallèle au plan d'incidence ;
- l'autre E<sub>si</sub> perpendiculaire au plan d'incidence ;

avec indices : p pour parallèle, s pour perpendiculaire, i pour incident. La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon (devenu champ E<sub>r</sub>) peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ :

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est:

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad \text{Equation III.1}$$

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad \text{Equation III.2}$$

Les deux coefficients r<sub>p</sub> et r<sub>s</sub> sont complexes. Leur module |r<sub>p</sub>|, |r<sub>s</sub>| représente la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase, δ<sub>p</sub> et δ<sub>s</sub>, le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

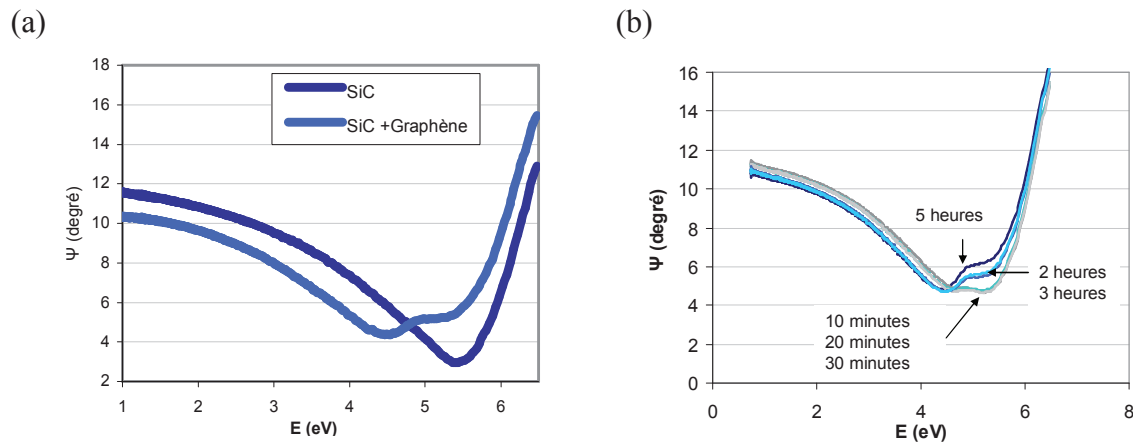
$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(j\Delta) \quad \text{Equation III.3}$$

avec  $\tan \psi = \frac{r_p}{r_s}$  le rapport des modules, Δ la différence de phase introduite par la réflexion.

### 3.2 Analyse

L'ellipsomètre utilisé pour nos mesures est un M-2000 (Woolam). Lors de nos caractérisations, l'angle d'incidence est constant et égale à 75°. La courbe ψ(énergie) est tracée pour des énergies variant entre

0 et 7 eV. La mesure du carbure de silicium est réalisée sur la face de type silicium. La mesure du carbure de silicium graphénisé est faite sur une plaque recuite trente minutes sous environnement argon à 2000°C.



**Figure III.5 : (a) Courbe  $\psi$ (eV) pour une plaque de SiC face silicium et une plaque de SiC face silicium graphénisé. Les deux courbes sont totalement différentes et permettent de détecter la présence de graphène ou non. (b) Influence du temps de graphénisation sur les courbes  $\psi$ (E). Les flèches indiquent le temps de recuit correspondant.**

Le signal obtenu sur le SiC présente un pic d'absorbance vers 5,5 eV alors que le SiC graphénisé en présente deux (à 4,5 eV et 5,5 eV) [Kravets10]. Cette mesure rapide et non destructrice pour l'échantillon permet de détecter la présence de graphène sur le SiC. Pour savoir si le signal est sensible à l'épaisseur du graphène, des échantillons avec des temps de recuit différents ont été analysés.

Six échantillons ont été caractérisés avec des temps de recuit à 1400°C compris entre 10 minutes et 5 heures. Les signaux changent avec le temps de recuit. L'ellipsométrie semble donc être sensible au changement de conditions de croissance. Le premier pic situé vers 4,5 eV se décale vers les énergies plus faibles. Ce décalage reste faible de l'ordre de 0,2 eV. Le deuxième pic situé à 5,5 eV augmente avec le recuit.

Pour évaluer l'épaisseur de la couche analysée en ellipsométrie, il est nécessaire de créer un modèle de la couche et d'extraire la courbe  $\psi$ (eV) du modèle. Le but étant de superposer la courbe du modèle avec la courbe de mesure. Plus les courbes se superposent, plus le modèle est bon. Dans notre cas, la courbe de mesure et la courbe extraite du modèle se superposent. Pourtant, l'épaisseur donnée par le modèle ne peut pas être utilisée. En effet, le spot lumineux lors de la caractérisation du graphène avec ellipsométrie est de l'ordre du millimètre. Comme vu précédemment, la croissance du graphène n'est pas uniforme sur la surface totale de l'échantillon. Vu que la croissance se fait sur les terrasses (une terrasse mesure quelques centaines de  $\mu\text{m}$  de large), l'épaisseur de graphène est uniforme sur une terrasse mais diffère d'une terrasse à l'autre. Il est possible d'avoir des terrasses avec une monocouche de graphène voisines d'une terrasse avec trois monocouches par exemple. Ainsi, sur une surface de un  $\text{mm}^2$ , l'ellipsométrie fait une moyenne de toutes les épaisseurs mesurées. L'épaisseur donnée par le modèle n'est donc pas exacte. Ainsi, comme pour la spectroscopie Raman, soit il y a plus de couches

de graphène sous le spot, soit des zones où il n'y avait pas de graphène sont désormais recouverte de graphène. Une mesure précise du nombre de couches par ellipsométrie nécessiterait des spots de taille sub-micronique, ce qui n'est pas réalisable.

L'ellipsométrie a donc permis de détecter de façon rapide et non destructive le graphène en surface du SiC. Un modèle a été mis en place pour essayer de déterminer le nombre de couches mais il n'est pas fiable à cause de la taille du spot de mesure.

Avantages de la méthode	Inconvénient de la méthode
<ul style="list-style-type: none"><li>- Rapide</li><li>- Non destructive</li><li>- Efficace (graphène ou non)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- dépend d'un modèle</li><li>- Spot trop large : information moyennée</li></ul>

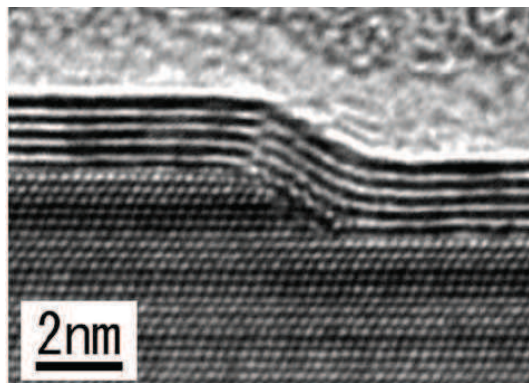
## 4 Microscope électronique à transmission

Les techniques basées sur la microscopie électronique à transmission (TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) se démarquent par leur grande résolution spatiale. Ces techniques sont très intéressantes car elles permettent une analyse de la morphologie des échantillons (forme, épaisseurs, défauts).

La microscopie TEM est une technique de microscopie où un faisceau d'électron est transmis à travers un échantillon très mince. La résolution de cette technique est de 1 nm environ, une des plus agressives. Cette technique permet de voir le matériau en tranche. Pour cela, l'échantillon doit être préparé pour être affiné au maximum. L'échantillon finalement observé n'est donc qu'un morceau de l'échantillon total.

L'inconvénient majeur des techniques basées sur la microscopie électronique à transmission est leur caractère destructif pour l'échantillon mesuré du fait de la préparation nécessaire d'une lame mince.

Plusieurs études TEM [Norimatsu09, Norimatsu10] ont été faites sur du graphène épitaxié sur SiC pour vérifier qu'il y avait bien croissance de graphène sur les marches du SiC. De plus, cette technique a permis d'observer la couche interfaciale lors de la croissance sur face silicium.



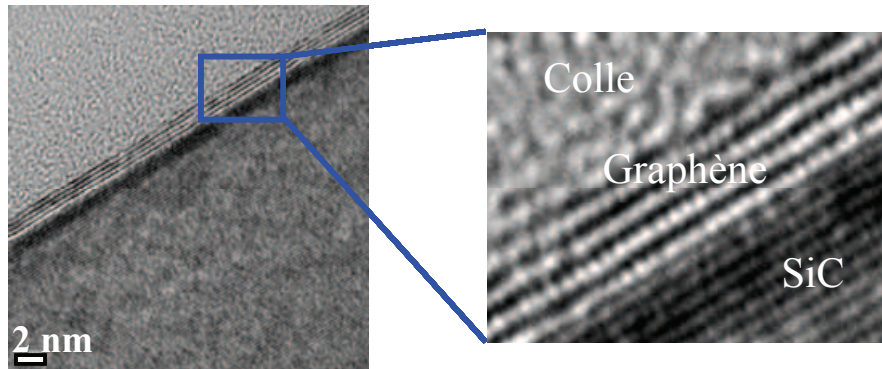
**Figure III.6 : Photographie TEM en coupe au niveau d'une marche de SiC, le graphène est visible en noir. Image issue de [Norimatsu09].**

Pour évaluer le nombre de couche de graphène obtenu sur SiC et surtout ne pas endommager le film, l'échantillon est observé à 80 KV au lieu de 100 KV généralement. On évite ainsi l'amorphisation des couches de graphène.

L'échantillon observé en TEM est un échantillon recuit à 1500°C pendant une heure. Sur la photographie TEM présentée sur l'image suivante, les couches de graphène ressortent noires. Nous pouvons donc compter quatre couches de graphène obtenues sur le substrat SiC. La résolution atteinte est tellement agressive, que le moindre décalage dans les paramètres fausse le nombre de couches observées. En effet durant l'observation, suivant le réglage de la focalisation, il était possible d'observer trois, quatre ou cinq couches sur la même zone observée. De plus, le faisceau d'électron

envoyé sur la zone observé rend amorphe petit à petit la structure. Il est donc préférable de ne pas observer une zone trop longtemps.

Toutefois, la microscopie TEM permet de mesurer précisément le nombre de couches de graphène. Un des inconvénients est bien sûr, la petite zone observée. En effet, la lame TEM fait environ 1 mm de longueur. Cette méthode ne nous permet pas de faire une cartographie de l'échantillon qui serait nécessaire pour évaluer l'homogénéité de la couche.



**Figure III.7 : Photographie TEM faite au CEA-LETI sur un échantillon recuit à 1500°C pendant 1h. Quatre couches de graphène (en noir) sont observées.**

Avantages de la méthode	Inconvénient de la méthode
<ul style="list-style-type: none"><li>- Détermination exacte du nombre de couche</li><li>- Informations structurales du matériau</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Longue</li><li>- Destructive</li><li>- Petite zone observée</li></ul>

## 5 Couplage XPEEM/KFM

Le travail de sortie est l'énergie minimum, mesurée en électronvolts, nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini en dehors du métal (niveau du vide). On peut le décrire comme étant la différence d'énergie entre une matrice contenant  $N$  ions et  $N$  électrons et la même matrice contenant le même nombre d'ions  $N$  mais avec un défaut d'un électron ( $N-1$ ).

Dans la théorie, le travail de sortie est défini comme étant une propriété macroscopique de surface d'un matériau. Cependant, en y regardant de plus près il s'avère que, d'un point de vue expérimental, c'est l'étude locale du travail de sortie qui est un paramètre fondamental dans la caractérisation des nouveaux matériaux. En raison de sa grande sensibilité à l'état de surface, le travail de sortie est un des paramètres fondamentaux qui est régi par les variations des propriétés électroniques, chimiques ou morphologiques de surface.

Le but de cette étude est de caractériser l'homogénéité du graphène sur SiC en mesurant les variations du travail de sortie local de surface par deux méthodes de caractérisation non-destructives, l'XPEEM<sup>8</sup> et le KFM<sup>9</sup>. Ceci afin de pouvoir comparer et de compléter une technique par l'autre et inversement. Le but de l'étude est d'étudier la même zone de l'échantillon par KFM et par XPEEM.

### 5.1 Présentation des deux méthodes

#### 5.1.1 KFM

D'un point de vue technique, le KFM est une adaptation d'un Microscope à Force Atomique (AFM) à la mesure du *Contact Potential Difference* (CPD), correspondant à la différence entre le potentiel de surface de l'échantillon et celui de la pointe. C'est une méthode à sonde de balayage où la différence de potentiel entre une pointe et la surface de l'échantillon est mesurée. Nous disposons d'un KFM à l'air et d'un KFM sous ultravide (pression  $< 10^{-9}$  mbar).

Le levier sur lequel est située la pointe joue le rôle d'une électrode de référence qui forme avec la surface un condensateur.

Le principe de la mesure consiste à appliquer une tension entre la pointe métallique et l'échantillon à analyser, générant ainsi une force d'interaction attractive entre eux. Cette force est maintenue nulle par un système d'asservissement. Les variations de la tension appelée  $V_{CPD}$  entre la pointe et l'échantillon sont mesurées et le travail de sortie de l'échantillon est extrait par la relation :

$$V_{CPD} = \frac{\varphi_{POINTE} - \varphi_{ECHANTILLON}}{|e|} \quad \text{Equation III.4}$$

---

<sup>8</sup> XPEEM : X-ray Photo Emission Electron Microscopy

<sup>9</sup> KFM : Kelvin Force Microscopy



où  $\phi_{\text{POINTE}}$  est le travail de sortie de la pointe,  $\phi_{\text{ECHANTILLON}}$  le travail de sortie de l'échantillon et  $e$  la charge élémentaire.

Ainsi, le travail de sortie mesuré par cette méthode de caractérisation est une valeur relative par rapport au travail de sortie de la pointe. De plus, il est important de préciser que le travail de sortie de la pointe est dépendant de la composition et de la géométrie de celle-ci. Donc, pour comparer les travaux de sortie de deux échantillons, la pointe doit être identique (en forme et matériau la constituant).

L'environnement ultravide permet de diminuer les perturbations entraînées par la contamination de surface tant pour la pointe que pour l'échantillon. De plus cela permet aussi de diminuer l'effet des forces de capillarité. Tout cela permet d'augmenter de façon significative la résolution latérale ainsi que la sensibilité et le contraste obtenus par cette méthode de caractérisation.

Le principal inconvénient de cette technique sous ultra-vide est la taille relativement réduite des zones analysées (environ de  $(4 \mu\text{m})^2$ ), d'où l'intérêt de coupler cette technique à une autre méthode de caractérisation de surface telle que l'XPEEM.

### **5.1.2 Spectroscopie de photoélectrons**

La spectromicroscopie de photoélectrons combine deux techniques d'analyse bien établies, la spectroscopie de photoélectrons à rayons X ou XPS et la microscopie à émission d'électrons plein champ ou PEEM d'où son nom, XPEEM. Avec cet instrument, il est possible de réaliser des images, c'est donc un microscope. En même temps, une analyse spectroscopique est réalisée à l'aide d'électrons qui sont caractéristiques des éléments chimiques présents à la surface de l'échantillon. Cette technique donne accès aux informations sur la structure électronique et chimique des surfaces spatiales allant de la centaine à la dizaine de nanomètre.

Plus l'électron est issu d'une couche profonde du matériau, moins il a d'énergie lorsqu'il en sort. Le PEEM, *PhotoElectron Emission Microscope*, est donc surtout sensible à l'extrême surface. Grâce à la finesse des mesures, l'instrument distingue des détails « chimiques » de 10 nm, un record qui représente la longueur de quelques distances inter atomiques dans un cristal. Il est possible de lui greffer de multiples sources d'énergie excitatrice : rayons UV et X de laboratoire, mais aussi rayons X de basse énergie issus des synchrotrons. Avec ces derniers, qui sont calibrés avec précision, nous pouvons déterminer aussi la nature des liaisons chimiques qui joignent les atomes.

L'énergie des électrons éjectés par les rayons X restant modeste et le parcours du triage étant long, l'équipement doit garantir un vide très poussé ( $< 10^{-9}$  mbar). Le système de chargement est donc complexe.

La mesure du travail de sortie en XPEEM est une mesure calibrée avec un échantillon de référence (or, argent ou platine). Cette méthode permet d'avoir une mesure directe du travail de sortie locale à une position bien spécifique de l'échantillon.

La spectroscopie de photoélectron exploite l'effet photoélectrique, découvert en 1887 par Hertz, et expliqué par Einstein en 1905. Quand un photon d'énergie  $h\nu$  bombarde un échantillon, tous les

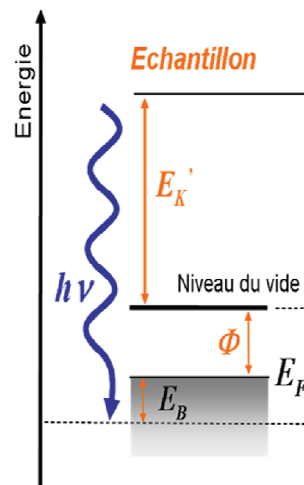
électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à  $h\nu$  peuvent effectuer une transition depuis leur état initial. Le surplus d'énergie se traduit en énergie cinétique  $E_K$  du photoélectron dans l'état final. Pour que l'électron puisse sortir du matériau et être détecté il faut tenir compte du travail de sortie du matériau considéré  $\phi$ , l'énergie cinétique est mesurée par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon  $E_F$ .

Elle a pour expression

$$E_K = h\nu - E_B - \phi \quad \text{Equation III.5}$$

Avec :

- $E_K$  : l'énergie cinétique de l'électron
- $h\nu$  : l'énergie de la source d'excitation
- $E_B$  : l'énergie du niveau de la bande de valence référencée au niveau de Fermi de l'échantillon
- $\phi$  : le travail de sortie de l'échantillon



**Figure III.8 : Extraction du travail de sortie d'un matériau par photoémission.**

En frappant la surface de l'échantillon les rayons X extraient des électrons. Le spectre d'électrons récupérés peut être classé en trois catégories selon leurs énergies :

- les électrons secondaires les plus faibles en énergie (quelques eV) qui correspondent au niveau de seuil et qui permettent de remonter au travail de sortie de la surface analysée.
- les électrons de niveaux de cœur
- les électrons de la bande de valence

Ces électrons sont triés selon leur énergie grâce à un double système de coupôles magnétiques en forme d'hémisphère. Une fois triés en énergie, les électrons frappent un écran et un ordinateur interprète toutes ces informations pour former l'image. Ainsi, pour extraire l'information, l'instrument doit posséder deux éléments essentiels : une colonne optique électronique et un filtre en énergie. La première permet d'avoir la résolution spatiale en imagerie, la seconde permet d'avoir la résolution en énergie.

Pour avoir une cartographie du travail de sortie sur tout le champ de vue des images un traitement supplémentaire est nécessaire. Cette mesure est réalisée en utilisant le mode spectro-microscopique filtrée en énergie. Une série d'images est réalisée au seuil de photoémission pour différentes valeurs d'énergie. Ensuite, chaque pixel contient une information spectroscopique et une information microscopique. A partir de cette série, une cartographie du travail de sortie est réalisée à l'aide d'un code Matlab. Le principe de ce code consiste à prendre chaque pixel et de retracer sa courbe correspondante d'intensité en fonction de l'énergie. Ensuite chaque graphe est ajusté de façon à récupérer la valeur de travail de sortie correspondant au pixel considéré.

En conclusion, cette technique de caractérisation permet d'obtenir des cartographies du travail de sortie local de la surface étudiée sur des zones bien plus grandes que celles possible en KFM-UHV ( $\sim 20 \mu\text{m}$  contre  $\sim 5 \mu\text{m}$ ). Cependant les contrastes et les valeurs obtenues par les deux méthodes sont difficilement comparables car dans le cas du KFM la référence est la pointe et dans le cas de l'XPEEM la référence est l'analyseur. De plus, même si on étudie le même échantillon par les deux techniques, la surface de l'échantillon est modifiée s'il y a remise à l'air entre le passage de l'un à l'autre des équipements. Pour s'affranchir de ces problèmes, la solution consiste à utiliser une valise de transfert sous ultravide permettant de passer de l'une à l'autre des techniques.

### 5.1.3 Résumé des deux méthodes

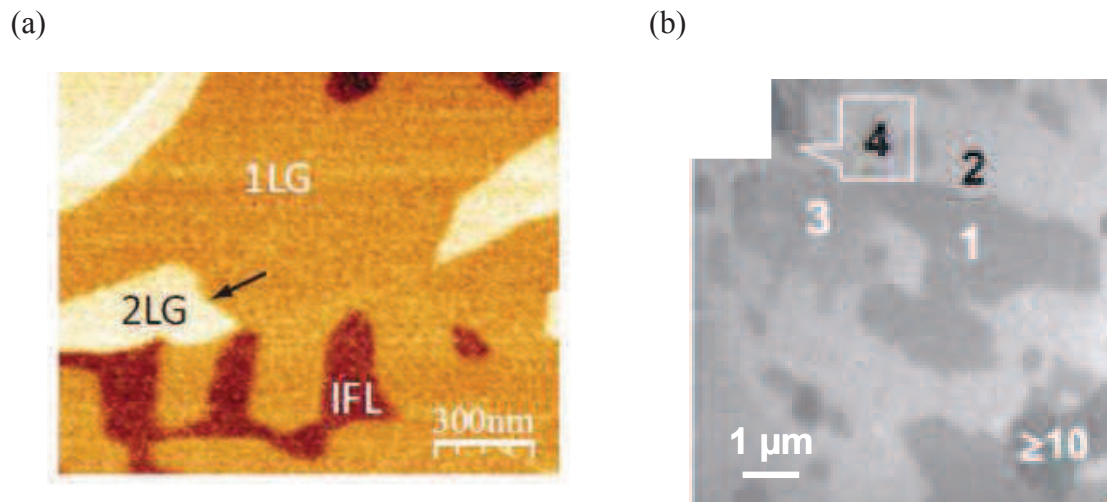
Le tableau ci-dessous énumère les différentes propriétés des deux méthodes. Les points verts sont des propriétés adaptés à notre étude, les points rouges sont inadaptés à notre étude.

Technique de caractérisation	KFM/UHV	XPEEM
Environnement	UHV ( $10^{-10}$ mbar)	UHV ( $10^{-10}$ mbar)
Traitement de surface ( <i>in situ</i> )	Oui	Oui
Technique de mesure	Imagerie par balayage faible champ de vue	Imagerie plein champ grand champ de vue
Mesure du travail de sortie	Relative à celui de la pointe	Relative à celui de l'analyseur
Résolution latérale (Pour un échantillon parfaitement plat sans défauts)	$\sim$ quelques nm	20 nm
Echantillonnage numérique (taille de l'image /nombre de pixel)	<1 nm	40 nm
Sensibilité en énergie	10 mV	20 meV
Infos complémentaires	Topographie de surface	Composition chimique

## 5.2 Motivation

En 2008, Filleter démontre que le travail de sortie du graphène mesuré par KFM dépend du nombre de couches [Filleter08]. Ce résultat est confirmé la même année par Hibino qui mesure le travail de sortie par XPEEM [Hibino08] (figure III.8). Dans les deux cas, les méthodes mettent en évidence des domaines (domaines par ailleurs visibles en LEED<sup>10</sup> ou en MEB<sup>11</sup> à faible énergie en visualisant les électrons secondaires [Zhu11]). Une étude complète réalisée par K. Kaja en 2010 [Kaja10] confirme cette tendance. Il nous a paru donc intéressant d'utiliser ces deux techniques (disponibles au CEA-LETI) pour déterminer le nombre de couches efficacement sur une large surface puis sur des structures en graphène.

Ces deux méthodes sont complémentaires chacune offrant certains avantages. Une des principales différences entre les deux méthodes est que le KFM donne une valeur de travail de sortie qui est relative au travail de sortie de la pointe alors que le XPEEM donne directement le travail de sortie du matériau relatif au travail de sortie de l'analyseur.



**Figure III.9 : Imageries KFM (a) et XPEEM (b) de la surface d'un substrat de SiC face silicium graphénisé. Des domaines sont visibles sur les deux images et les deux méthodes permettent de remonter au travail de sortie qui est fonction du nombre de couches de graphène. Images issues de [Filleter08] et [Hibino08].**

## 5.3 Analyse sur grande surface

### 5.3.1 XPS

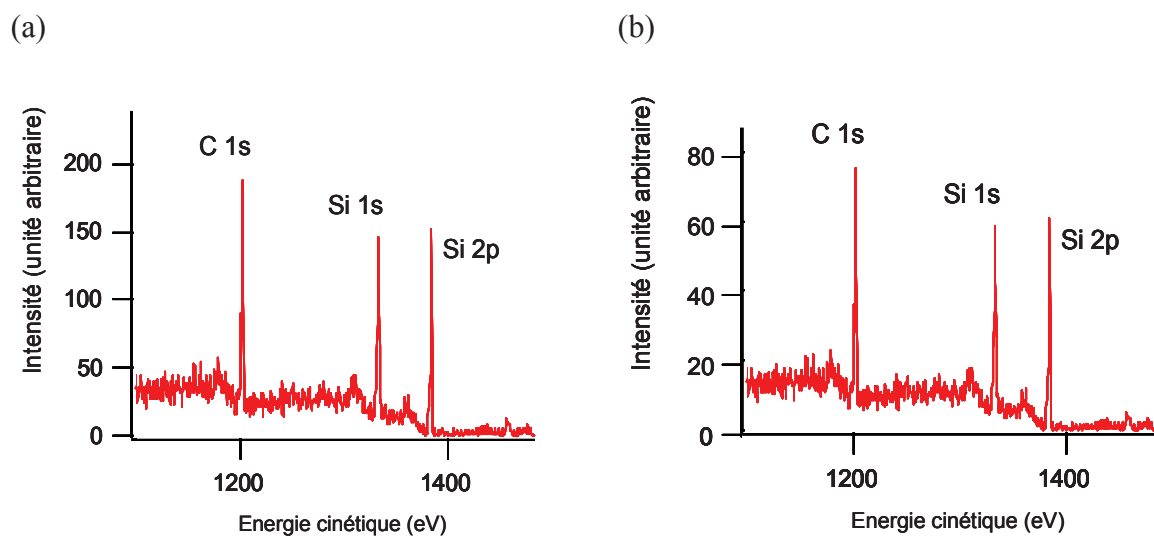
Tout d'abord, on réalise un spectre XPS général en position (0 ; 0) au centre de l'échantillon pour déterminer les espèces chimiques présentes à la surface de l'échantillon.

<sup>10</sup> LEED : Low Energy Electron Diffraction

<sup>11</sup> MEB : Microscope Electronique à Balayage

Il apparaît sur ce spectre que les espèces en présence à la surface sont du carbone et du silicium, les éléments logiquement présents sur l'échantillon (Figure III.10a). Comme toute autre surface au contact de l'air, le graphène subit une contamination essentiellement carbonée. Cette couche de carbone amorphe a pour effet de perturber les caractérisations faites sur l'échantillon. En effet, les techniques utilisées sont très sensibles à la surface. Cette couche a pour effet de diminuer la valeur mesurée par rapport à la valeur attendue [Kaja10]. Il est donc nécessaire d'effectuer un traitement de surface.

Le traitement réalisé est un chauffage à 500°C pendant 20 minutes au sein de l'XPEEM dans la chambre de préparation. Ce traitement est usuel au sein du laboratoire pour éliminer la couche de contamination carbonée. Après le traitement, une analyse XPS est réalisée sur l'échantillon toujours en position (0 ; 0) au centre de l'échantillon.



**Figure III.10: Spectres XPS de la surface de SiC graphénisé avant (a) et après (b) recuit.**

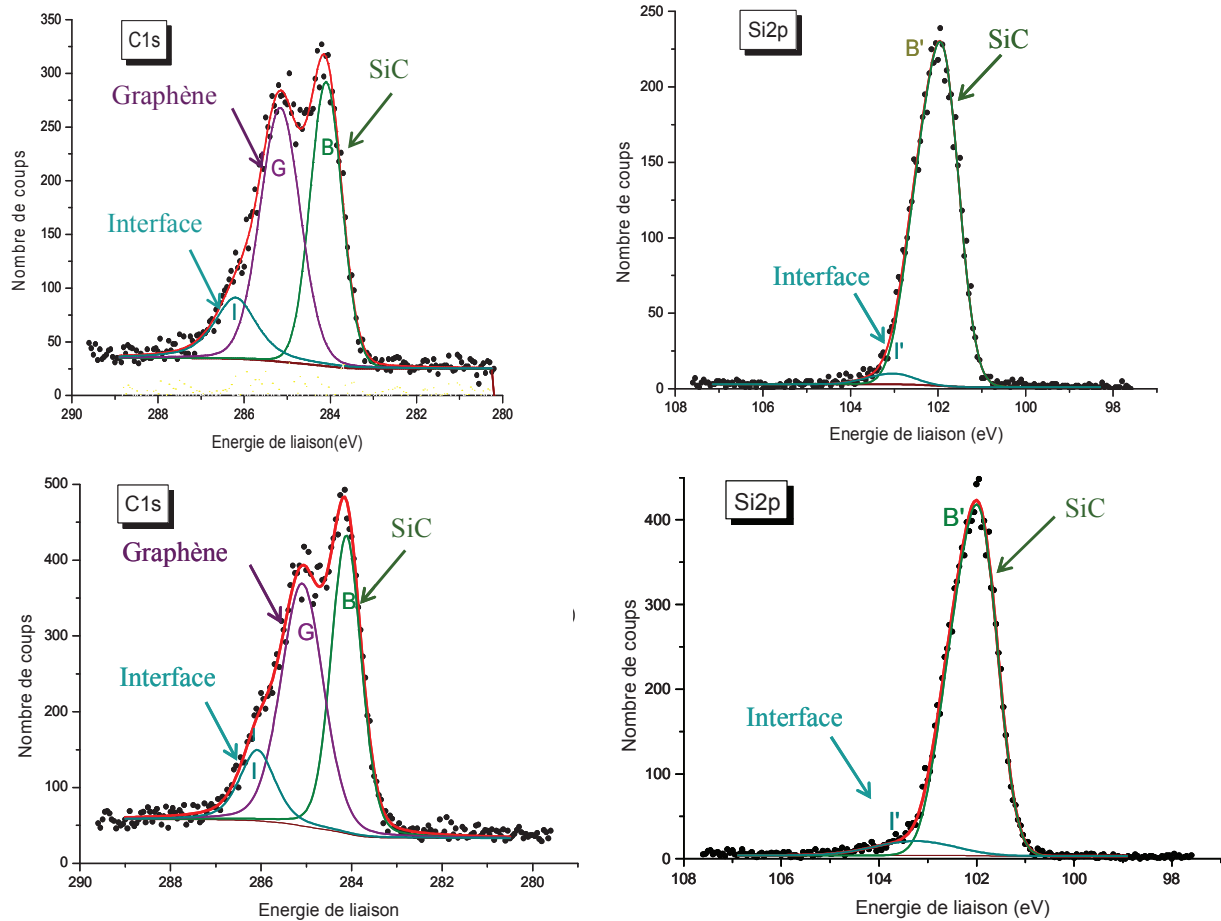
Les différentes espèces attendues sont retrouvées. Les intensités relatives (calculées par l'intensité maximum divisée par le bruit de fond du pic associé) de chaque pic ont évolué.

Il apparaît que l'intensité relative du pic du carbone diminue, que celles des pics du silicium augmentent. Ce qui correspond à la tendance attendue, puisque la couche de contamination est supposée être du carbone, elle apporte sa contribution au pic du carbone avant le traitement. De plus la profondeur du SiC massif sondé après chauffage est plus importante, d'où l'augmentation des intensités relatives des pics du silicium. Par contre, l'écart d'intensité entre les pics du silicium 2s et 2p ne varie pas (comme attendu). Pour pouvoir quantifier réellement l'évolution du spectre, il est plus judicieux de comparer les spectres haute résolution des niveaux de cœurs C1s et Si2p.

Des spectres haute résolution sont réalisés pour déterminer plus précisément les liaisons en jeu entre les différentes espèces. Avant d'être rentrées dans le logiciel, les valeurs des énergies  $E-E_F$  sont modifiées en valeurs d'énergies de liaison en appliquant la formule :

$$E_l = h\nu - (E - E_F) \quad \text{Equation III.6}$$

Avec  $h\nu$  la valeur de l'énergie du faisceau de rayons X égale à 1486.6 eV.



**Figure III.11 : Spectre XPS haute résolution avant recuit (en haut) et après recuit (en bas) montrant les liaisons mis en jeu entre les différentes espèces.**

Vues leurs formes les deux spectres peuvent être décomposés. Pour le spectre représentant les atomes de carbone 1s, il faut trois pics différents nommé B, G et I. B représente les atomes de carbone du substrat de SiC (*Bulk*), G les atomes de carbone du Graphène et I les atomes de carbone de la couche Interfaciale. De même le spectre des atomes Si2p sont décomposés en deux pics B' et I'. B' représentant les atomes de silicium du substrat de SiC et I' les atomes de silicium de la couche interfaciale. Ces décompositions sont faites à l'aide de celles faites dans la littérature [Kaja10, Emtsev08, Johansson96, Rollings06].

Les intensités relatives sont calculées en faisant le rapport de l'intensité mesurée sur le bruit de fond. Il apparait que dans le cas du C1s seule l'intensité du pic du graphène diminue de façon significative après recuit. Or, dans ce pic est aussi contenue la contribution de la contamination de surface. En effet, selon la littérature, les deux pics sortent exactement à la même énergie. Il est donc impossible de les

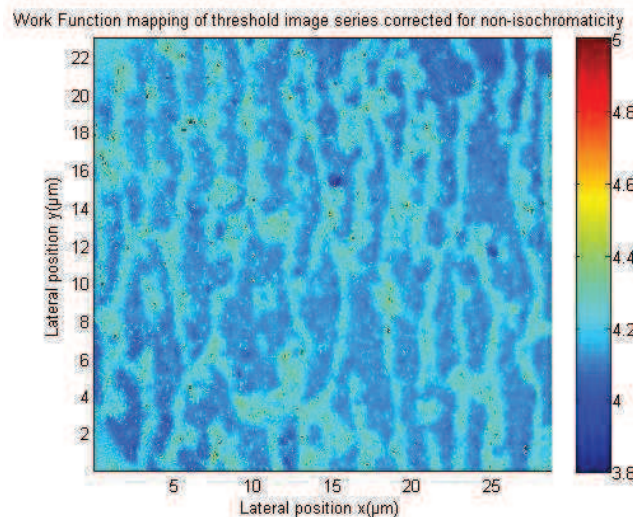
séparer. Par contre la diminution de l'intensité relative de ce pic permet de mettre en évidence que la contamination carbonée a bien été éliminée par le traitement thermique.

De plus, l'augmentation du pic correspondant au massif du Si2p conforte ces dires dans le sens où lorsque la contamination est éliminée, une profondeur plus importante est sondée.

### 5.3.2 XPEEM

Cette technique est une méthode bien maîtrisée pour mesurer le travail de sortie local d'un échantillon. Cette analyse permet d'obtenir une mesure reproductible du travail de sortie, puisque relative à celui de l'analyseur, grâce à un étalonnage de l'équipement préalable à l'aide d'un échantillon de référence. Ici nous utilisons l'argent massif (travail de sortie égale à 4,6 eV).

L'imagerie des électrons secondaires (seuil de photoémission) est réalisée pour déterminer le travail de sortie local de la surface avant traitement de surface. Nous choisissons de faire l'étude au centre de l'échantillon en position (0 ; 0). Une fois les réglages optimisés, une série d'images au seuil de photoémission est lancée. Enfin après traitement, une cartographie du travail de sortie est récupérée. L'image présentée sur la figure III.12 est réalisée avant traitement de surface.



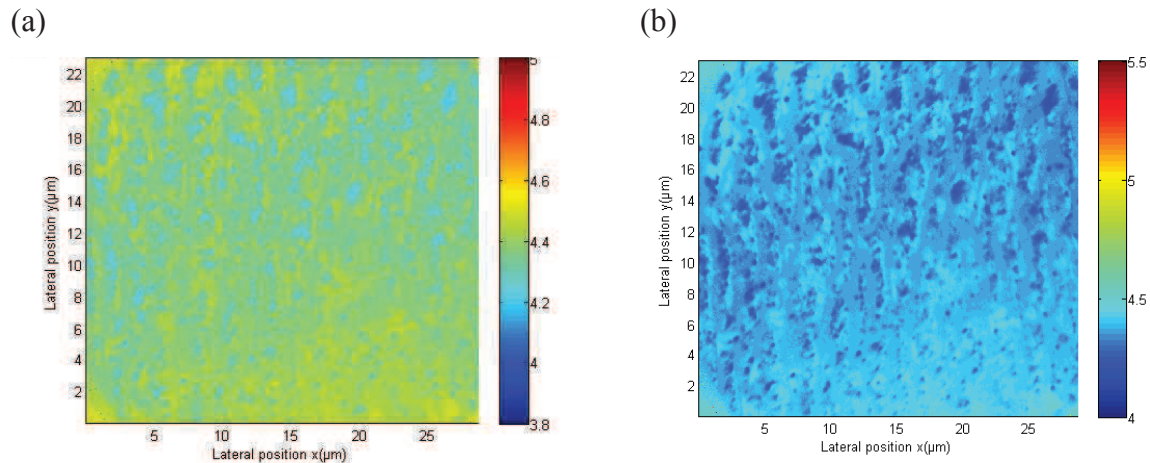
**Figure III.12 : Image XPEEM du centre de l'échantillon. Trois différentes valeurs de travail de sortie sont mises en évidence.**

D'un point de vue quantitatif, il apparaît clairement, d'après cette cartographie, qu'il y a trois domaines de différents contrastes, dont deux majoritairement présents sur la surface et répartis de façon homogène. Après avoir réalisé l'ajustement d'un histogramme de l'image, les valeurs prédominantes de travail de sortie sont 4,06 et 4,15. Le troisième domaine de faible travail de sortie, en bleu foncé sur l'image, se situe autour de 3,9 eV.

Tout d'abord ces valeurs sont loin de celles obtenues par Hibino [Hibino08, Hibino09] et par K.Kaja [Kaja10] qui obtiennent des résultats autour de 4.2 eV, 4.35 eV, et au-dessus. Mais dans leurs études, les mesures étaient réalisées après un traitement de surface. K.Kaja a démontré que la contamination

de surface entraîne une diminution du travail de sortie. Ceci expliquerait les valeurs obtenues dans le cas de notre étude. Par contre, les écarts entre les pics sont de 0,15 eV et 0,1 eV. Ces valeurs sont cohérentes avec celles trouvées par Hibino et par Kaja.

Un recuit à 500°C pendant 20 minutes est ensuite réalisé pour éliminer la contamination de surface.



**Figure III.13 : Photographie XPEEM de la surface de l'échantillon avant (a) et après (b) un chauffage. Les deux images sont identiques, seule l'échelle en z change.**

Les images de la figure III.13 correspondent à la même analyse avec deux échelles en z différentes. Dans le premier cas (figure III.13a), la plage est identique à celle de la cartographie avant chauffage. Ceci met en évidence que la valeur moyenne du travail de sortie a augmenté. Cela conforte ce qui a été dit précédemment quant à l'influence (une diminution) de la couche de contamination sur la valeur du travail de sortie. Cependant la plage d'échelle n'est pas adaptée à cette image, d'où la deuxième image (figure III.13b). Il apparaît sur l'image, trois domaines de valeurs différentes. L'ajustement par matlab de l'histogramme de cette cartographie nous donne bien trois valeurs.

Les valeurs de travail de sortie correspondant aux trois domaines sont : 4,24 eV, 4,34 eV et 4,4 eV. En moyenne, le traitement de surface a eu pour effet d'augmenter la valeur du travail de sortie de la surface d'environ 0,2 eV. Les écarts en travail de sortie, et les valeurs obtenues après traitement sont en accord avec les résultats de K.Kaja [Kaja10], et surtout correspondent aux valeurs obtenues par Hibino [Hibino09].

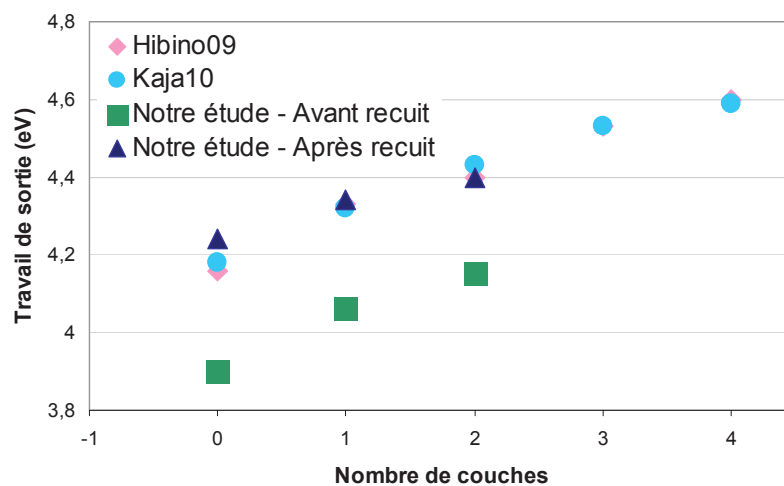
Il reste à analyser l'origine de ces pics. Notons d'abord que le travail de sortie du graphite mesuré sur du HOPG est égale à 4,6 eV [Hibino09, Kaja10]. Le travail de sortie de la monocouche de graphène (1LG) est mesuré entre 4,3 eV et 4,34 eV [Hibino08, Kaja10]. Ce résultat correspond à la valeur du deuxième pic trouvé à 4,34 eV. De plus, une étude théorique mesure le travail de sortie d'une monocouche à 4,3 eV ce qui est cohérent nos mesures. Nous attribuons donc la deuxième valeur (4,34 eV) à la monocouche de graphène.



La première plage de valeur autour de 4,24 eV n'est pas en accord avec la valeur de 4.16 eV qui correspond au travail de sortie du SiC. Cela peut s'expliquer par l'étude de Filleter [Filletter08], qui met en évidence l'influence de la couche interfaciale sur la valeur du travail de sortie. Le travail de sortie de la couche interfaciale est inférieur à celui de la monocouche de graphène d'après Hibino. Filleter montre que le travail de sortie de cette couche est environ 140 meV plus bas que le travail de sortie de la monocouche. Nos mesures montrent que le travail de sortie le plus bas est autour de 4,24 eV. Cette valeur a un écart de 100 meV avec la deuxième valeur mesurée (4,34 eV). Sachant que la deuxième valeur a été attribuée à une monocouche de graphène, nous pouvons attribuer cette première valeur à la couche tampon. Nous pouvons aussi citer ici la possible influence sur le travail de sortie de la présence des nanocristallites mis en évidence par les travaux de Luxmi [Luxmi10].

Enfin, Hibino montre que la bicouche de graphène a une tension de sortie entre 4,4 et 4,44 eV. Kaja trouve une valeur de 4,43 eV. Le troisième pic que nous mesurons correspond à une valeur de 4,4 eV proche des valeurs de Hibino et Kaja. Nous pouvons attribuer cette valeur de travail de sortie à la bicouche de graphène.

Notons qu'Hibino montre que la tension de sortie des bicouches (2LG) est 0,1 eV plus élevée que celle de la monocouche. Le même pas de 0,1 eV est mesuré entre la bicouche et la tri-couche (3LG) et entre la tri-couche et le graphite. Dans notre cas, la différence de travail de sortie entre la deuxième valeur et la troisième est de 0,06 eV. Cette différence avec les travaux de Hibino et Kaja n'est cependant pas clairement expliquée.



**Figure III.14 : Evolution de la valeur du travail de sortie mesurée en XPEEM en fonction du nombre de couches. Les valeurs issues de [Kaja10], [Hibino09], notre étude avant traitement et après traitement sont répertoriées. Nos résultats après traitement de surface sont en accord avec ceux de Hibino et Kaja.**

Ainsi, la cartographie de potentiel que nous observons présente des domaines correspondant à la couche tampon, à une monocouche et à une bicouche de graphène. D'après le pourcentage de

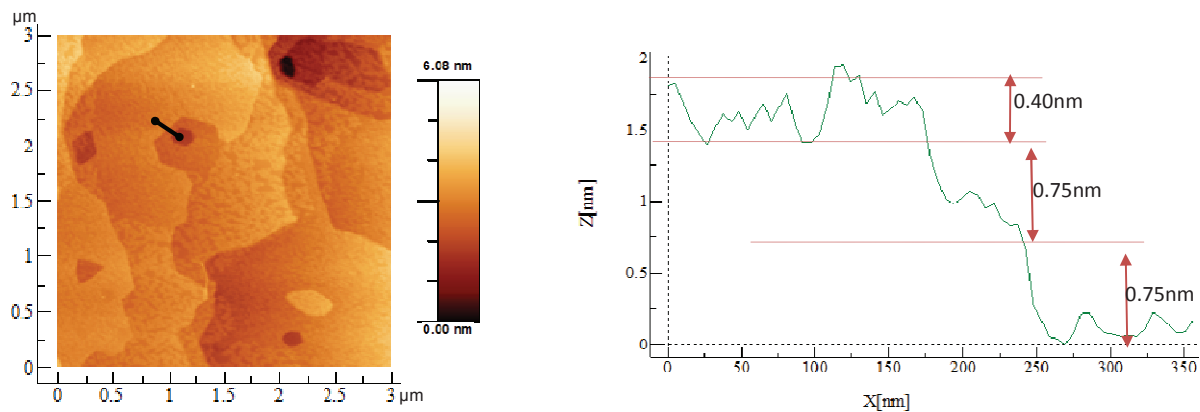
recouvrement calculé à partir de l’histogramme, la surface après traitement de surface est majoritairement recouverte par des domaines de bicouche de graphène.

### 5.3.3 KFM

Dans les analyses suivantes, toutes les images de potentiel présentées sont des images de CPD.

#### 5.3.3.1 Avant recuit

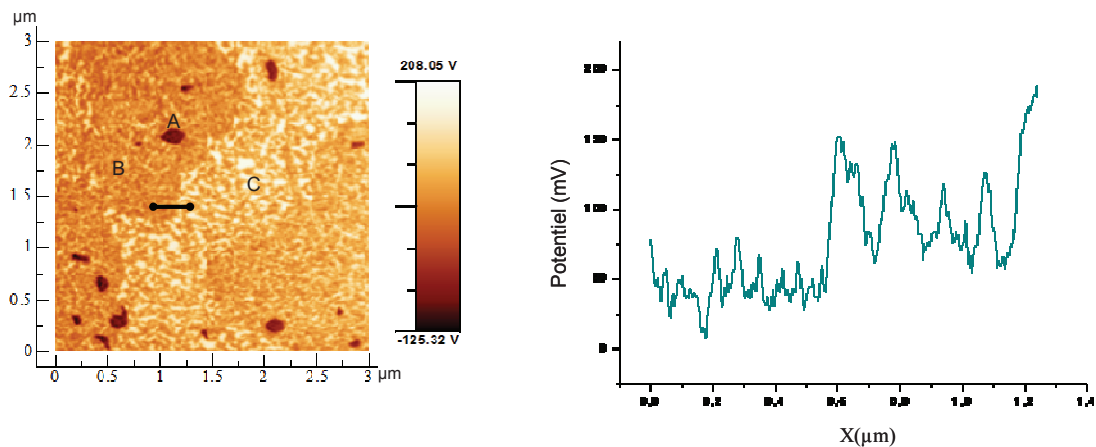
L’acquisition des images de potentiel se fait en même temps que celle des images AFM. L’image topographique sous ultra-vide présentée ci-dessous (figure III.15) montre des marches qui correspondent à une demi maille du cristal de SiC (0,75 nm). Cette hauteur est en accord avec celle mesurée par Dunaevskii en STM [Dunaevskii09]. Une rugosité de surface est observée sur les marches. Cette rugosité est de 0,4 nm environ.



**Figure III.15 : Image topographique et profil associé d’un échantillon observé sous ultra-vide avant recuit.**

L’histogramme réalisé sur l’image de potentiel (figure III.16) montre que la valeur moyenne du potentiel de surface est d’environ 75 mV. Qualitativement il apparaît globalement deux domaines de contraste différent, mais tous les deux modulés par une certaine rugosité en potentiel. Celle-ci semble être liée à la rugosité qui apparaît sur l’image de topographie.

D’après la relation entre la valeur du CPD mesurée et la valeur du travail de sortie, une diminution du CPD correspond à une augmentation du travail de sortie. Ainsi, sur les images de potentiel, les zones les plus foncées correspondent aux régions où la couche est la plus épaisse.



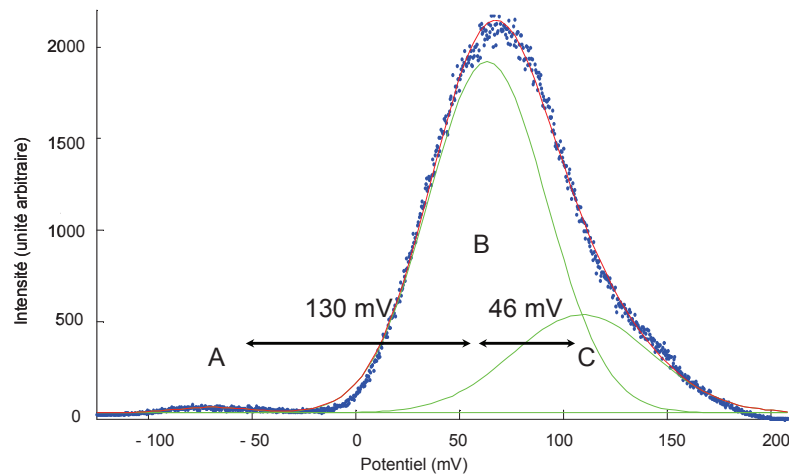
**Figure III.16: Image de potentiel et profil associé d'un échantillon observé sous ultra-vide avant recuit.**

Des domaines de différentes valeurs de potentiel sont observés. D'après Hibino et Kaja, la variation de potentiel indique que le nombre de couches de graphène diffère suivant les domaines. De plus d'après Hibino, au-delà de 4 couches de graphène la valeur du travail de sortie de la surface correspond à celle du graphite (4.6 eV). Techniquement il n'est possible d'observer des variations de potentiel que pour 0, 1, 2, 3 et 4 couches de graphène. Donc l'observation de plusieurs domaines de potentiel implique que les domaines observés ont moins de quatre couches.

Certains domaines de potentiel présentent une certaine rugosité. Cela signifie que les cristallites de carbone observées par Luxmi entraînent une variation du travail de sortie local et induisent aussi une rugosité en potentiel. La variation de potentiel induite par la rugosité est estimée à 40 mV.

A partir de chaque image, un histogramme représentant la proportion de recouvrement de la surface des différents domaines de même potentiel est récupéré. L'histogramme est décomposé en trois pics correspondant aux trois domaines visibles sur l'échantillon. Les valeurs obtenues sur les différents domaines ne sont pas comparables car le travail de sortie mesuré n'est pas absolu. Mais il est possible de comparer les écarts entre les domaines de potentiel.

Le pic de plus faible énergie correspond à la surface du SiC (ou la couche tampon), le pic suivant correspond à la monocouche de graphène, etc.



**Figure III.17:** Histogramme représentant l'image KFM ci-dessus. Les points bleus représentent l'image, la courbe rouge le *fit* et les courbes vertes la déconvolution de la courbe rouge.

D'après les travaux de Filletter [Filletter08], la différence du travail de sortie entre une monocouche et une bicouche de graphène est de l'ordre de 135 mV. Celle entre la couche d'interface et la première couche de graphène serait de l'ordre de 140 mV. On retrouve cet ordre de grandeur entre les pics A et B. La différence de potentiel observé entre le pic B et le pic C rappelle la valeur de potentiel induite par la rugosité de surface (autour de 40 mV). Deux hypothèses sont envisageables pour les pic A et B :

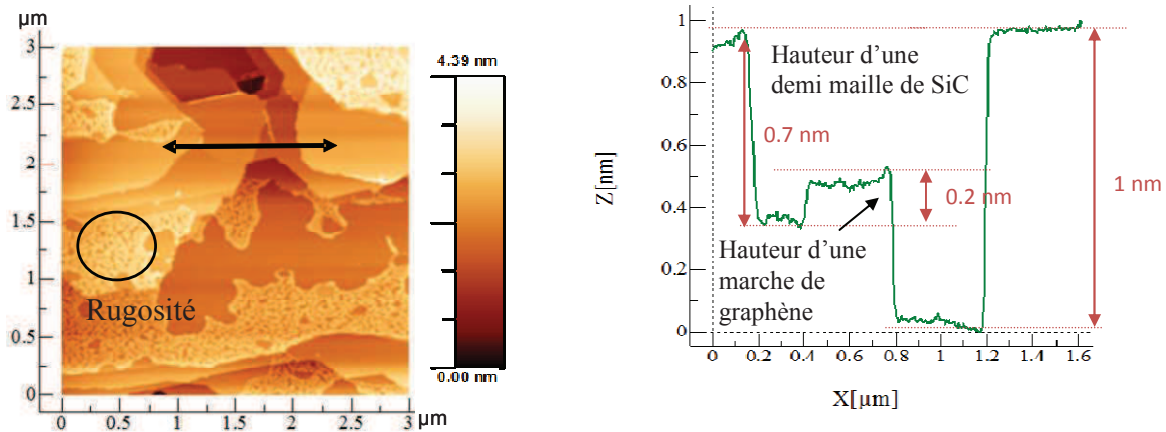
- soit le pic A représente la monocouche de graphène et le pic B la couche tampon
- soit le pic A représente la bicouche de graphène et le pic B la monocouche.

L'interprétation du pic C n'est pas évidente. Cependant, nous avons vu précédemment que la couche interfaciale pouvait être recouverte de nanocristallites ce qui influence la valeur du travail de sortie mesuré. L'écart mesuré entre B et C pourrait correspondre à la différence en potentiel d'une monocouche et d'une couche tampon avec nanocristallites. La deuxième hypothèse est donc préférée. Au vu des pourcentages de recouvrement des domaines en potentiel, l'échantillon serait essentiellement recouvert par une monocouche de graphène.

La même étude faite sous air ne donne pas les mêmes valeurs. Les écarts à l'air, non présentés ici, sont très différents de ceux obtenus sous ultravide. Mais ceci est cohérent avec le fait que le mode d'acquisition diffère selon l'équipement. En effet, à l'air la mesure du potentiel est réalisée à une distance plus importante de la surface que sous ultravide. Or la valeur du potentiel mesurée dépend très fortement de la distance entre la pointe et la surface [Kaja10].

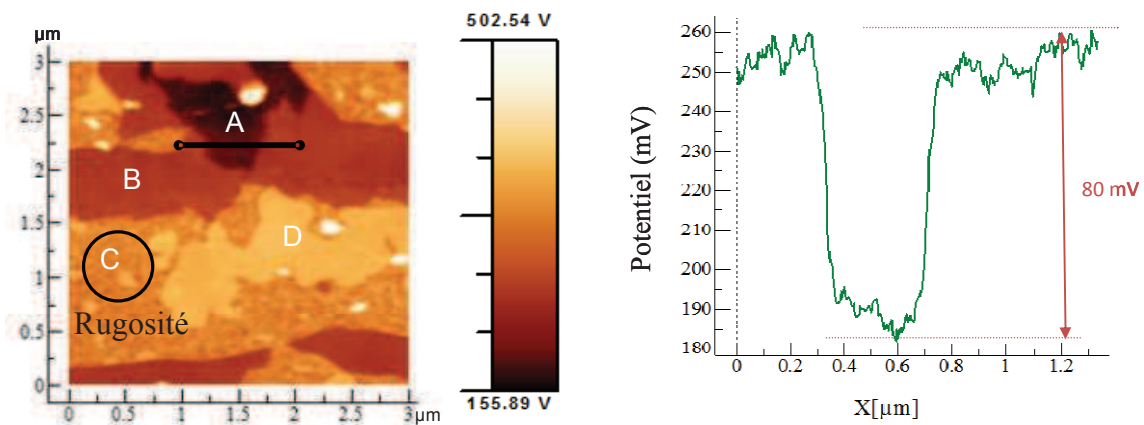
### 5.3.3.2 Après recuit

Suite aux observations faites en XPEEM, un recuit est réalisé pour éliminer la couche de contamination. La figure III.18 présente l'image topographique et l'image en potentiel du même échantillon après recuit (500°C pendant une heure).



**Figure III.18 :** Image topographique et profil associé d'un échantillon observé sous ultra-vide après recuit. Le rond sur l'image de gauche montre la rugosité de surface, le trait correspond à la coupe présentée sur la figure de droite.

L'analyse topographique montre que la surface n'a pas beaucoup évolué. Les marches de SiC sont toujours observées avec une hauteur de 0,7 nm ou 1 nm qui correspondent aux valeurs obtenues par Dunaevskii [Dunaevskii09]. Une petite marche de 2 Å est mesurée qui pourrait correspondre à une marche de graphène. En effet, la distance inter plan de graphène est de 3,35 Å, la différence pourrait provenir du calibrage de l'équipement. Le nettoyage de la surface de l'échantillon par recuit permet de fournir la résolution nécessaire pour mesurer des épaisseurs très faibles jusqu'à la monocouche de graphène.

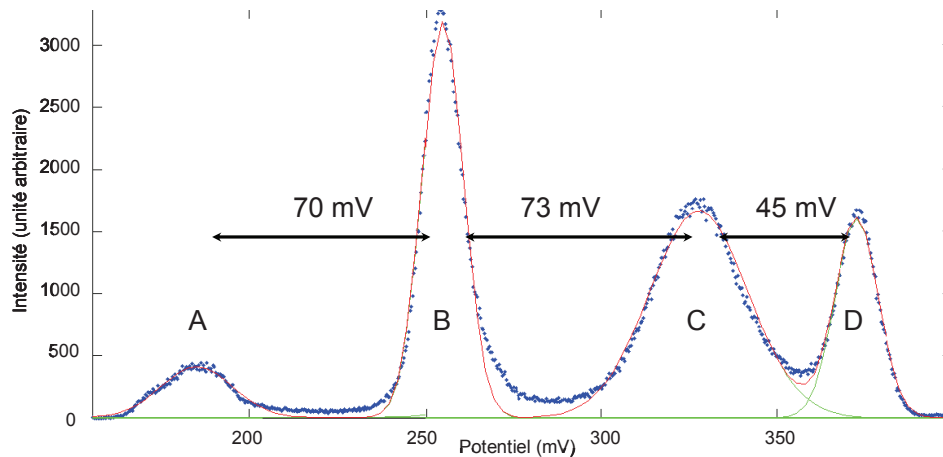


**Figure III.19 :** Image potentiel et profil associé d'un échantillon observé sous ultra-vide après recuit. Le cercle sur l'image de gauche repère une zone typique montrant la rugosité de surface, le trait correspond à la coupe présentée sur la figure de droite.

Les données en potentiel montrent que d'une manière générale, le potentiel a diminué de 0,2 V. Ces résultats confirment ceux de Filleter et Kaja, la couche de contamination augmente le travail de sortie de la surface.

Le profil réalisé sur l'image potentiel correspondante montre la différence de potentiel mesurée au niveau de la marche correspondant à une couche de graphène. Une valeur de 80 mV est mesurée qui pourrait correspondre à la différence entre la monocouche et la bicouche ou la différence entre la bicouche et la tricouche de graphène.

Quatre domaines sont clairement visibles sur l'image. Ces quatre domaines sont classés du plus foncé (A) au plus clair (D). L'histogramme correspondant à l'image est tracé.



**Figure III.20 : Histogramme représentant l'image KFM ci-dessus. Les points bleus représentent la mesure, la courbe rouge un *fit* pour identifier l'énergie des pics.**

D'après l'histogramme et les résultats de Filletter [Filletter08], deux hypothèses sur les pics 1, 2 et 3 peuvent être faites :

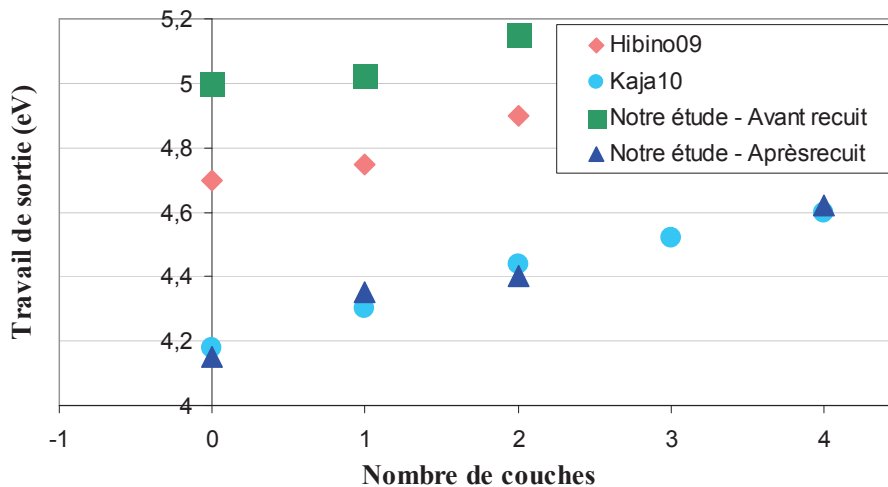
- le pic C représente la monocouche, le pic B la bicouche, le pic A la tri-couche
- le pic C représente la couche tampon, le pic B la monocouche, le pic A la bicouche

Ces hypothèses n'expliquent pas le pic D.

La différence de potentiel entre le pic C et le pic D égale à 45 mV rappelle l'impact des nanocristallites sur le potentiel. Une nouvelle hypothèse tenant compte du pic D est :

- le pic D représente la couche tampon sans cristallites, le pic C la couche tampon avec cristallites, le pic B la monocouche et le pic A la bicouche.

Cette dernière hypothèse qui prend en compte les quatre pics semble la plus probable.



**Figure III.21 : Evolution de la valeur du travail de sortie mesuré par KFM, en prenant  $\phi_{\text{POINTE}}$  égale à 5,1 eV, en fonction du nombre de couches. Les valeurs issues de [Hibino09], [Kaja10] notre étude avant traitement et après traitement sont répertoriées. Nos résultats après traitement de surface sont très éloignés de ceux de Hibino.**

D'après les pourcentages de recouvrement, l'échantillon est majoritairement recouvert de la couche tampon (40%) et de monocouche (42 %) alors que l'XPEEM démontre que l'échantillon est essentiellement recouvert de bicouche. Cette différence peut venir de la taille du champ de vue qui est cinq fois plus petite en KFM qu'en XPEEM.

En conclusion de cette analyse par KFM/UHV, il est important de dire une fois de plus que la mesure du travail de sortie local de l'échantillon par cette méthode ne permet pas d'obtenir des valeurs absolues. En effet, la mesure dépend des conditions opératoires, de la distance entre la pointe et l'échantillon et de bien d'autres paramètres.

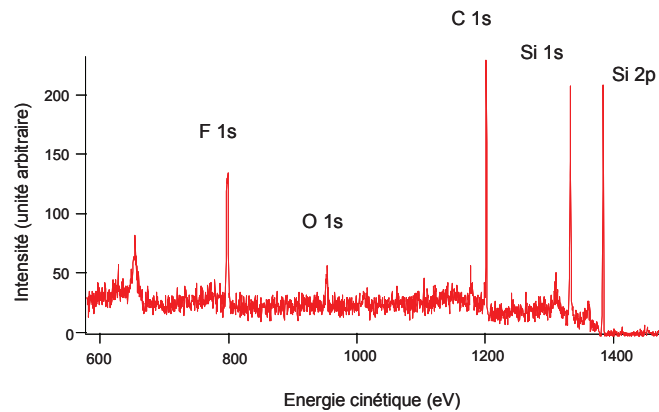
## 5.4 Analyse sur rubans de graphène

La même étude a été réalisée sur des rubans de graphène. Ces rubans sont identiques à ceux qui sont utilisés pour la fabrication des transistors présentée dans le chapitre suivant. Ces canaux sont dessinés en lithographie électronique puis gravés soit par plasma  $\text{SF}_6$ , soit par plasma oxygène. Lorsque le plasma  $\text{SF}_6$  est utilisé, la résine est fine et très résolue. Lorsque le plasma oxygène est utilisé, il est nécessaire d'utiliser une résine plus épaisse mais moins résolue. Les canaux sont donc plus longs et plus larges. Pour plus d'informations sur les plasmas utilisés, une description détaillée est présentée dans le chapitre suivant. L'étude présentée ici est faite après un recuit à 500°C.

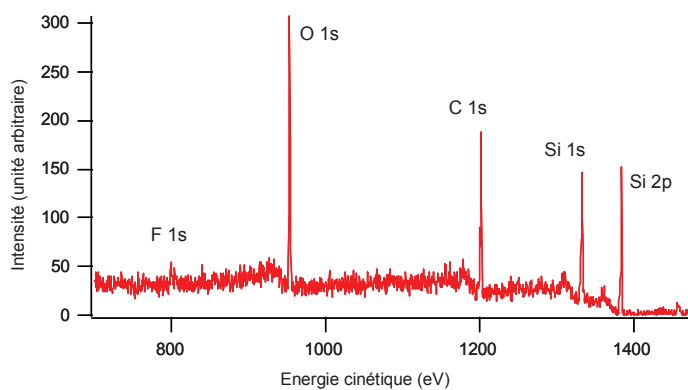
### 5.4.1 XPS

L'analyse XPS permet de mettre en évidence la contamination induite par le plasma de gravure. Les figures III.22 et III.23 présentent les spectres pris au centre d'un carré de 10  $\mu\text{m}^2$  de la structure en graphène. Le premier correspond à un canal gravé par plasma fluor, le second par plasma oxygène. Ces deux spectres sont réalisés après un recuit à 500°C pendant une heure fait directement dans la chambre d'analyse.

Les pics fluor sur la figure III.22 et oxygène sur la figure III.23 sont importants. Ceci indique une contamination induite par le plasma. Nous pouvons conclure que le recuit ne permet pas d'éliminer totalement la contamination. Le fluor détecté sur le spectre figure III.23 est inattendu. Il semble indiquer que la chambre de gravure contaminée par du fluor ce qui expliquerait la présence de ce pic. Sur la figure III.23, le spectre présente un pic d'oxygène mais très faible, il est dû à la contamination naturelle du graphène par l'oxygène.



**Figure III.22 : Spectre XPS du canal en graphène gravé par plasma fluor.**

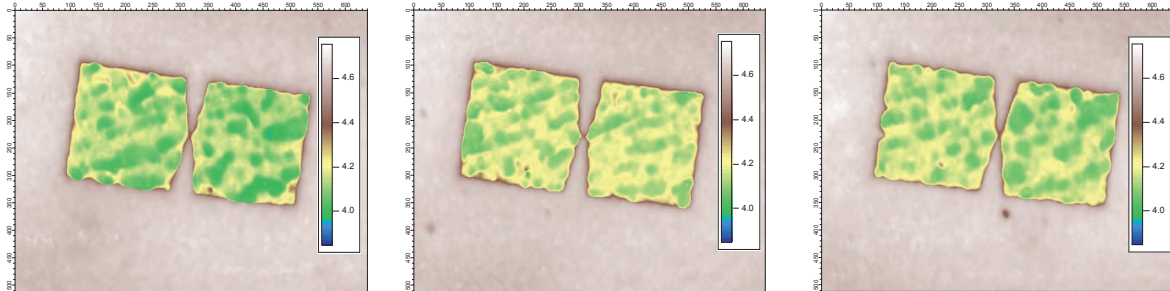


**Figure III.23 : Spectre XPS du canal en graphène gravé par plasma oxygène.**



### 5.4.2 XPEEM

La focalisation sur les structures obtenues par plasma fluor est difficile à obtenir car les structures sont contaminées. Des images à fort grossissement sont donc réalisées sur trois dispositifs différents du centre de l'échantillon. Elles sont présentées sur la figure III.24.

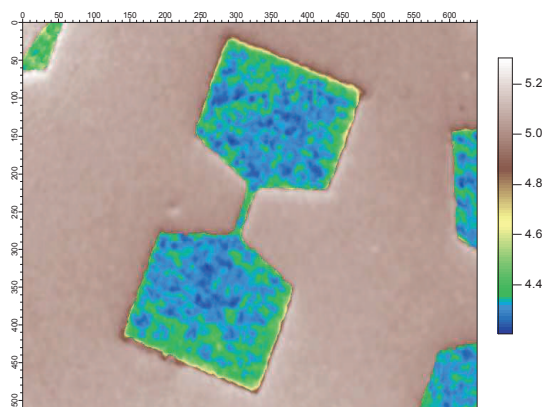


**Figure III.24 : Images PEEM des canaux de graphène gravé par plasma fluor pour trois structures voisines.**

Les images montrent que les structures sont assez homogènes entre elles. Par contre, sur un carré de  $10 \mu\text{m}^2$ , il y a beaucoup de fluctuations indiquant la présence de domaines dans le graphène. Trois domaines sont visibles, jaune, vert clair et vert foncé. La tension de sortie est située entre 4 et 4,2 eV. Ces valeurs sont proches des valeurs obtenues sur une grande surface de graphène avant recuit.

Pour réaliser des images de meilleure qualité, des canaux en plasma oxygène ont été réalisés. L'image PEEM est présentée sur la figure III.25. Le travail de sortie mesuré sur ce canal est homogène que ce soit sur les carrés de  $10 \mu\text{m}^2$  ou le canal fin.

Trois domaines sont également identifiables : vert, bleu et bleu foncé. La valeur du travail de sortie est ici plus élevée, elle est située entre 4,2 eV (zone bleu foncé) et 4,5 eV (zone verte). Ces valeurs sont en accord avec les valeurs obtenues sur grande surface après recuit. La zone bleue correspond à une valeur de travail de sortie de 4.3 eV et est majoritaire. D'après nos résultats sur grande surface et les résultats de Hibino et Kaja, cela correspond à une monocouche de graphène.

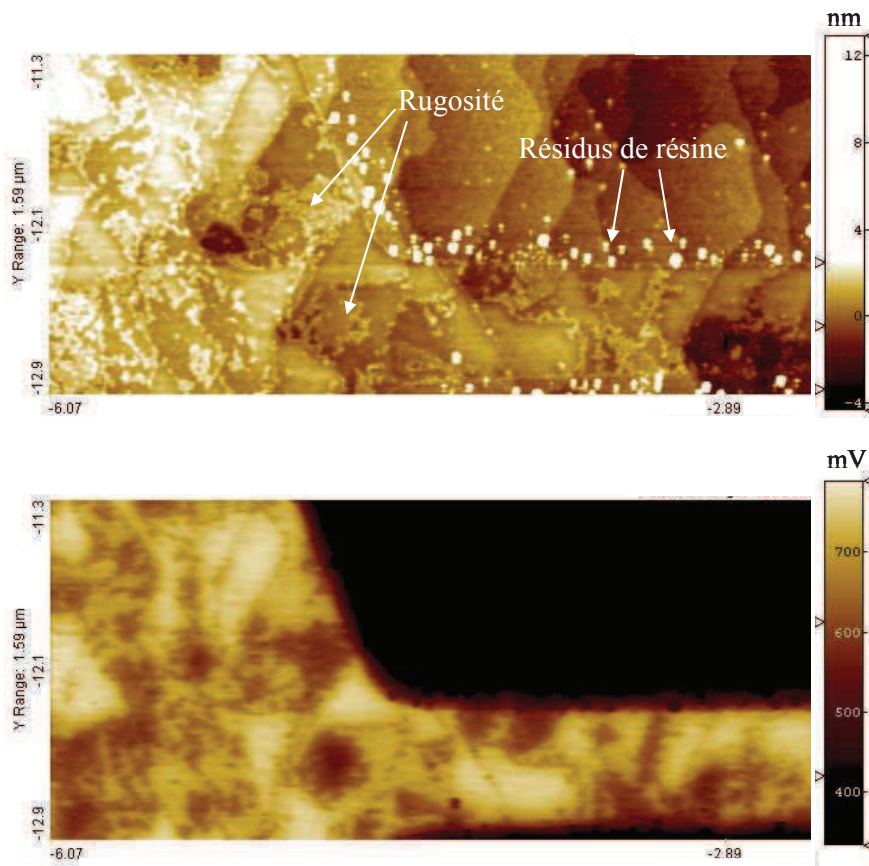


**Figure III.25 : Image PEEM d'une structure graphène gravé par plasma oxygène. La focalisation est plus facile sur cet échantillon.**

D'après l'image XPEEM (figure III.25), la structure en graphène est divisée en trois domaines qui pourraient correspondre à la couche tampon (ou SiC), la monocouche et la bicouche. La couche majoritaire est la monocouche de graphène (bleue). Sur la partie fine de quelques  $\mu\text{m}$  de longueur, nous pouvons distinguer les deux domaines, le vert et le bleu. Ceci indique que le canal est recouvert de monocouche et de bicouche. Il n'est pas homogène. Ceci doit altérer la conduction dans le canal.

### 5.4.3 KFM

Des images KFM à l'air ont été réalisées sur ces structures. Le KFM a l'avantage d'obtenir des images beaucoup plus rapidement et de bonne résolution spatiale. Ces images ont été faites directement après fabrication des structures puis après un chauffage dans le PEEM. Nous n'avons analysés que des structures réalisées par plasma oxygène, les structures par plasma  $\text{SF}_6$  étant beaucoup trop rugueuses.



**Figure III.26 : Image AFM (en haut) et KFM (en bas) d'un canal de graphène après recuit. La largeur du canal est 600 nm.**

La figure III.26 présente l'image AFM (en haut) et KFM (en bas) d'une structure directement après recuit. Cette image nous donne plusieurs informations :

- tout d'abord, la gravure est sélective. En effet, le SiC n'est pas gravé puisque que la marche mesurée est très faible. De plus, les marches caractéristiques de la surface du SiC sont toujours présentes après le plasma. Elles sont même visualisables sous le graphène.

- des résidus de résine sont présents aux bords de la structure. Même après des nettoyages à l'acétone, ses résidus sont toujours visibles.
- certaines zones de graphène sont rugueuses. Leur rugosité est suffisamment grande pour être visible en AFM à l'air. Ceci n'est jamais observé sur du graphène grande surface. Ceci est peut être un effet du plasma à travers la résine. Cette rugosité augmente la valeur du travail de sortie.
- comme en XPEEM, l'image en potentiel indique plusieurs domaines à l'intérieur même du ruban de 3  $\mu\text{m}$  de longueur ce qui est très intéressant pour comprendre les résultats électriques des transistors.

Trois domaines sont observés sur le canal en graphène. Les valeurs de VCPD correspondant à chacun sont environ : 580 mV, 660 mV et 760 mV. L'écart entre les pics est donc égale à 80 mV et 100 mV. Nous retrouvons l'écart entre les pics observé sur grande surface. Ces domaines pourraient correspondre à la monocouche, bicouche et tri-couche ou couche tampon, monocouche, bicouche. Sur cette image, le domaine majoritaire est la valeur intermédiaire correspondant à la monocouche ou à la bicouche.

## 6 Conclusion

Différentes techniques d'analyses de surface ont été testées mais ces techniques ne peuvent pas donner d'informations satisfaisantes sur le nombre de couche de graphène sur de grande surface. Seul le couplage XPEEM-KFM semble adapter pour déterminer le nombre de couches sur grande zone d'étude.

La technique KFM-UHV permet d'atteindre de très fortes résolutions. Ainsi elle permet mettre en évidence la présence de nanocristallites de carbone alors que l'XPEEM ne le permet pas. Par contre l'XPEEM permet d'analyser une zone plus grande comparé au KFM. Il est donc important de coupler les deux techniques.

L'analyse XPEEM-KFM a prouvé que pour obtenir des résultats comparables et reproductibles, il est indispensable de soumettre les échantillons à une préparation de surface telle que celle couramment utilisée en caractérisation pour éliminer la contamination en surface. L'effet du traitement de surface induit une variation similaire dans les deux mesures : 0,2 eV d'augmentation.

L'étude XPEEM donne des valeurs cohérentes avec celles d'Hibino et Kaja alors que l'étude KFM en est loin. Cela peut s'expliquer par le caractère relatif de la mesure du travail de sortie. Nous avons choisi de prendre comme valeur de travail de sortie de la pointe 5,1 eV. Les valeurs de travail de sortie sont donc liées à ce choix. Mais la tendance d'évolution du travail de sortie avec le nombre de couches est la même selon les deux techniques.

La technique XPEEM met en avant le fait que l'échantillon est majoritairement recouvert par des domaines de bicouche de graphène alors que le KFM/UHV lui, le voit recouvert essentiellement de monocouche. Cette différence peut venir de la taille du champ de vue d'étude qui est cinq fois plus petit dans une image KFM que dans une image XPEEM.

L'analyse sur des rubans de graphène montre que la partie active des transistors est composée de plusieurs domaines de travail de sortie différents. Le ruban est donc composé de différentes épaisseurs de graphène.

Ainsi, la méthode d'analyse par XPEEM permet d'obtenir une mesure reproductible du travail de sortie (à condition d'avoir au préalable traité l'échantillon). Mais la résolution de l'équipement étant moins bonne que celle du KFM/UHV, l'observation de détails tels que la présence de nanocristallites n'est pas possible. Une étude purement KFM/UHV manquerait aussi d'information, d'une part, par la taille de la zone bien insuffisante pour avoir une idée générale de l'état de surface, d'autre part, du fait du caractère trop relatif de la mesure. Ces informations peuvent être révélées par une étude complémentaire de l'échantillon par PEEM.

Nous préconisons donc de coupler ces deux techniques pour avoir une réelle connaissance du nombre de couche de graphène présentent à la surface de notre échantillon.

## Bibliographie

- Dunaevskii09 M.S Dunaevskii, Using Atomic Step Structured 6H-SiC(0001) Surfaces for the calibration of Nanotranslations in Scanning probe Microscopy, Technical Physics Letter, 35, 2009
- Faugeras08 C. Faugeras, Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study, applied Physics Letter 92, 2008
- Ferrari06 A. Ferrari, Raman Spectra of Graphene and Graphene layers, Physical review Letter 97, 2006
- Filleter08 T. Filleter, Local Work Function Measurement of Epitaxial Graphene, Applied Physics Letters 93, 2008
- Emtsev08 K.V Emtsev, Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC0001 surfaces: a comparative photoelectron spectroscopy study, Physical Review B, 2008
- Hibino08 H. Hibino, Thickness Determination of graphene layers formed on SiC using Low-Energy Electron Microscopy, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 6, 2008
- Hibino09 H. Hibino, Dependence of electronic properties of epitaxial few-layer graphene on the number of layers investigated by photoelectron emission microscopy Physical review B 79, 2009
- Johansson96 L.I. Johansson, High resolution core level study of 6h-SiC(0001), Physical Review B, 1996
- Kaja10 K. Kaja, Développement de techniques nano-sondes pour la mesure du travail de sortie et application aux matériaux en microélectronique, Thèse de l'Université Joseph Fourier Grenoble, 2010.
- Kravets10 V.G Kravets, spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption, Physical Review B, 2010
- Lee08 D.S Lee, Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of epitaxial Graphene Transferred to SiO<sub>2</sub>, Nano Letters 8, 2008
- Luxmi10 Luxmi, Formation of Epitaxial Graphene on SiC(0001) using Vacuum or Argon Environments, Journal of Vacuum Science Technology B, 28, 2010
- Malard09 L. Malard, Raman Spectroscopy in Graphene, Physics Reports 473, 2009
- Ni08 Z. Ni, Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, Nano Research, 2008
- Norimatsu09 W. Norimatsu, Transitional structures of the interface between graphene and 6H-SiC (0001), Chemical Physics Letters 468, 2009

- Norimatsu10      W. Norimatsu, Formation process of graphene on SiC (0 0 0 1), *Physica E* 42, 2010
- Rohrl08            J. Rohrl, Raman spectra of epitaxial graphene on SiC (0001), *Applied Physics Letters* 92, 2008
- Rollings06        E.Rollings, Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate, *Journal of Physic and Chemistry of solids*, 2006
- Wang09            W.Wang, Combined reflectometry-ellipsometry technique to measure graphite down to monolayer thickness, *Solid State technology*, 2009
- Zhu11              W.Zhu, Layer Number Determination and Thickness-Dependent Properties of Graphene Grown on SiC, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2011



Chapitre IV

---

# FABRICATION ET PERFORMANCES D'UN TRANSISTOR A CANAL EN GRAPHENE

## SOMMAIRE

---

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>129</b>
<b>2</b>	<b>MESURE DE LA MOBILITE ELECTRONIQUE PAR EFFET HALL</b> .....	<b>129</b>
<b>3</b>	<b>REPORT DE COUCHES DE GRAPHENE SUR COUCHE ISOLANTE</b> .....	<b>131</b>
3.1	TRANSFERT VIA COLLAGE MOLECULAIRE .....	131
3.1.1	<i>Principe</i> .....	131
3.1.2	<i>Gravure isotrope du SiC</i> .....	132
3.1.3	<i>Transfert</i> .....	134
3.2	TRANSFERT AVEC UTILISATION DE BPSG (BORO-PHOSPHO-SILICATE GLASS).....	135
3.2.1	<i>Principe</i> .....	135
3.2.2	<i>Résultats</i> .....	136
<b>4</b>	<b>INTEGRATION DU TRANSISTOR</b> .....	<b>138</b>
4.1	ETAT DE L'ART .....	138
4.2	LES EQUIPEMENTS DISPONIBLES .....	139
4.3	LE PROCEDE <i>LIFT-OFF</i> .....	140
4.4	SCHEMAS D'INTEGRATION .....	141
4.5	LES ETAPES DIFFICILES .....	143
<b>5</b>	<b>LES ETAPES TECHNOLOGIQUES</b> .....	<b>145</b>
5.1	LES CROIX METALLIQUES.....	145
5.2	LES CANAUX DE GRAPHENE .....	146
5.3	LE DEPOT DE DIELECTRIQUE .....	148
5.3.1	<i>Dépôt du diélectrique suivi d'un lift-off</i> .....	150
5.3.2	<i>Dépôt du diélectrique suivi d'une gravure</i> .....	151
5.4	LA GRILLE.....	151
5.5	LA REPRISE DE CONTACT .....	152
<b>6</b>	<b>CARACTERISATION ELECTRIQUE</b> .....	<b>154</b>
6.1	PARTICULARITES OBSERVEES .....	154
6.2	PERFORMANCE .....	156
6.3	INFLUENCE DU RECUIT SUR LES PERFORMANCES .....	157
<b>7</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>162</b>





## 1 Introduction

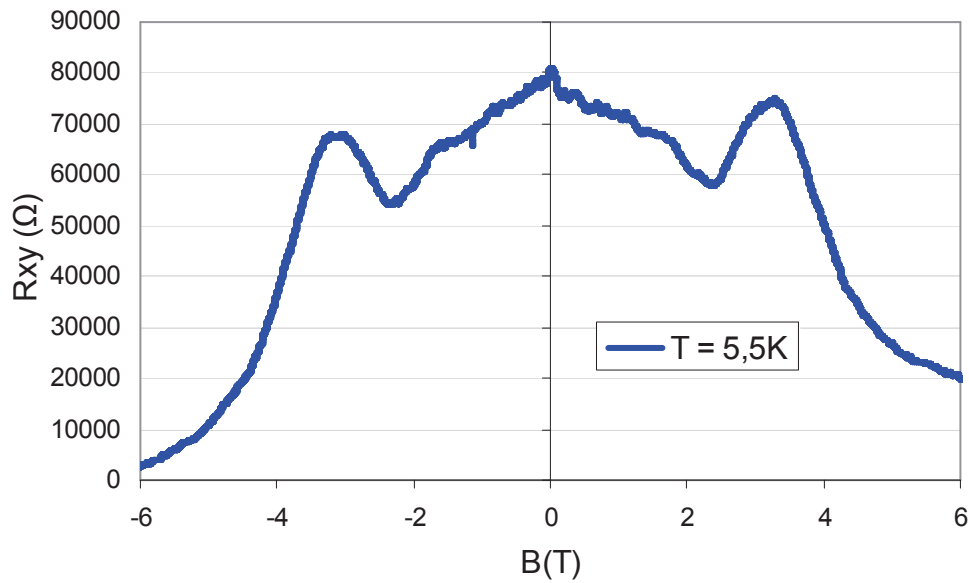
Dès sa découverte en 2004, le graphène a prouvé qu'il était un bon candidat pour être intégré comme canal de transistor. En effet, la mobilité mesurée dans le graphène dépasse toutes les mobilités mesurées dans le silicium, le germanium ou les matériaux III-V. Dans les études du graphène épitaxié, le transistor est directement réalisé sur le substrat SiC. Celui-ci, semi-conducteur à grande bande interdite permet de découpler la conduction dans le SiC et la conduction dans le graphène. Cette technique permet de réaliser des transistors sans ajouter d'étapes de transfert mais la taille du substrat ne dépasse pas quatre pouces. Dans ce chapitre, nous présentons deux études faites en parallèle : la première, le transfert de couche de graphène d'un substrat SiC vers un substrat isolant ( $\text{SiO}_2$ ), la seconde, la fabrication de transistors directement sur substrat SiC. Ensuite, les caractérisations électriques des transistors sont présentées avec l'étude d'un recuit en vue d'améliorer les performances.

## 2 Mesure de la mobilité électronique par effet Hall

Pour évaluer la mobilité électronique du graphène, des mesures de Hall sont réalisées. Pour cela, nous utilisons du graphène obtenu sur la face silicium du substrat SiC après un recuit à  $1400^\circ\text{C}$  pendant une heure. Ces mesures sont faites à basse température. Une barre de Hall en graphène épitaxié est fabriquée directement sur le substrat SiC. La barre en graphène est dessinée par lithographie optique et gravée par plasma d'oxygène. Ensuite des contacts sont dessinés également en lithographie optique puis un empilement titane/or est déposé. Un *lift-off* termine la réalisation des contacts métalliques sur graphène. La longueur de la barre de Hall est de 1 mm et la largeur de  $100\ \mu\text{m}$ . La distance entre deux contacts de Hall est de  $600\ \mu\text{m}$ . La barre dessinée est donc assez grande et il est certain que plusieurs domaines d'épaisseur différentes sont présents dans cette structure.

Le courant envoyé dans la structure est de 1 nA. Le champ magnétique  $B$  est compris entre  $-6\ \text{T}$  et  $6\ \text{T}$ . Les mesures sont réalisées à basse température pour couper la conduction dans le SiC (cf partie 6 du chapitre 4) entre 10 K et 1,3 K. L'échantillon n'est pas préalablement recuit car le graphène n'est pas recouvert et le recuit risque d'endommager le graphène formé.

Les tensions horizontales  $V_{XX}$  et verticale  $V_{XY}$  de la structure de Hall sont mesurées. Les résistances  $R_{XX}$  et  $R_{XY}$  sont ainsi extraites et analysées. La figure IV.1 présente la résistance  $R_{XX}$  tracée en fonction du champ magnétique  $B$ .



**Figure IV.1 : Résistance verticale  $R_{XY}$  en fonction du champ magnétique  $B$  prise à une température de 5,5 K.**

Les mesures faites à très basse température (1,3 K) sont très bruitées. Le contact entre les plots métalliques et le graphène est mauvais et est à l'origine du bruit observé.

Pour extraire la valeur de densité de porteurs présente dans le graphène, nous utilisons la relation suivante :

$$R_H = -\frac{1}{e \times n_s} \quad \text{Equation IV.1}$$

avec  $R_H$  la constante de Hall,  $e$  la charge élémentaire et  $n_s$  la densité de porteurs. La valeur de la densité de porteurs extraite est de  $3,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . La résistance de Hall  $R_H$  est extraite avec la résistance verticale  $R_{xy}$ .

Avec la mesure de la résistance horizontale, la mobilité des porteurs est extraite via la formule :

$$\mu = \frac{1}{e \rho_{xx} n_s} \quad \text{Equation IV.2}$$

avec  $\rho_{xx}$  la résistivité du graphène selon l'axe horizontale (extraite à partir de  $R_{xx}$ ). La mobilité extraite à champ magnétique nul vaut  $3570 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ .

La mobilité de Hall mesurée est assez bonne et supérieure à la mobilité sur graphène obtenu en 2004 par l'équipe de Georgia Tech. Ces mesures de mobilité par effet Hall indique donc que la qualité du graphène obtenu sur SiC est bonne puisque la mobilité mesurée est à l'état de l'art.

### **3 Report de couches de graphène sur couche isolante**

Une des premières grandes tâches dans la fabrication d'un transistor en graphène est le report des couches de graphène sur un substrat isolant. Cette étape présente deux intérêts :

- elle permet de réaliser des dispositifs sur un « vrai » isolant (le SiC est un semi-conducteur à grande bande interdite)
- elle permet de travailler sur des plaques 200mm et non sur des échantillons ou plaques deux pouces.

Le premier type de transfert de graphène sur couche isolante est la technique du graphène exfolié [Novoselov04]. Elle permet d'obtenir du graphène de haute qualité mais en petite surface. Cette technique de scotch peut également être utilisée pour le graphène obtenu sur SiC mais, de la même façon, les surfaces obtenues sont faibles. Pour reporter le graphène obtenu sur métal, le plus souvent un polymère est étalé sur le graphène puis le métal est gravé en chimie. Le graphène est donc transféré sur polymère [Bae10]. Il faut ensuite presser l'ensemble graphène/polymère sur un substrat isolant puis dissoudre le polymère dans l'acétone. Cette technique ne peut être utilisée pour du graphène sur SiC puisque le SiC se grave difficilement en chimie [Shivaraman09]. Cependant, le polymère étalé sur le graphène peut être utilisé comme du scotch [Unarunotai09, Caldwell10] mais ceci revient à de l'exfoliation.

Au début de ces travaux de thèse en octobre 2008, peu d'études avaient été faites sur le report de couche de graphène sur SiC. Nous avons donc étudié le transfert de graphène sur isolant via deux méthodes : le collage direct et l'utilisation de BPSG. Cette tâche est réalisée en collaboration avec le laboratoire de collage et transfert de couche du CEA-LETI.

#### **3.1 Transfert via collage moléculaire**

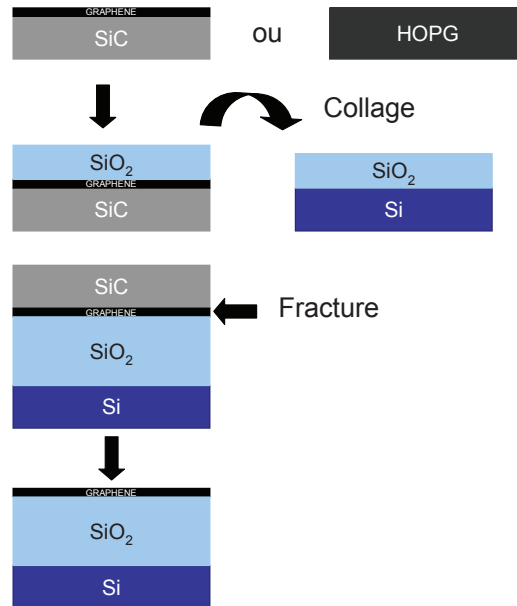
##### **3.1.1 Principe**

L'idée de ce transfert est d'utiliser un collage direct entre deux oxydes. Deux oxydes sont déposés sur les deux substrats à coller, ensuite un collage oxyde/oxyde est réalisé. Ensuite, il faut retirer le substrat indésirable (dans notre cas le SiC).

Un premier oxyde est déposé sur la couche de graphène obtenu sur le SiC ou sur un morceau de HOPG, le deuxième est obtenu sur une plaque 200 mm de silicium par oxydation thermique. Les deux oxydes doivent extrêmement lisses et propres pour réaliser un collage direct. Dans la plupart des cas, l'oxyde est aplani par CMP avant le collage. Le collage se fait en mettant en contact les deux oxydes à coller. Un simple point de contact fait avec une pince permet d'initier le collage. Concernant la fracture, deux possibilités sont envisagées.

- soit la fracture se fait à l'interface à l'interface SiC/graphène ou dans les plans de graphène. Ainsi, une action mécanique au niveau de l'interface retire le substrat SiC pour ne laisser que le graphène sur l'oxyde.
- soit il est nécessaire d'éliminer le substrat SiC par étape. La première est d'éliminer la plus grosse épaisseur possible via aplanissement mécanique puis de graver chimiquement

l'épaisseur de SiC restant sélectivement au graphène. Pour cela, nous avons travaillé sur la gravure du SiC via électrochimie.



**Figure IV.2 : Principe du transfert de couche par collage direct oxyde/oxyde. Le procédé passe par un dépôt d'oxyde sur graphène, un collage oxyde/oxyde et une fracture dans le graphène.**

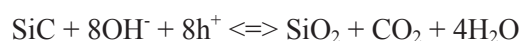
### 3.1.2 Gravure isotrope du SiC

Nous avons également travaillé sur la gravure de SiC sélective par rapport au graphène. Le SiC se grave habituellement en plasma ce qui assure une gravure anisotrope. Dans notre cas, la gravure par plasma est impossible puisque la gravure doit s'arrêter sur le graphène. Il paraît difficile de graver le SiC par plasma sans endommager le graphène.

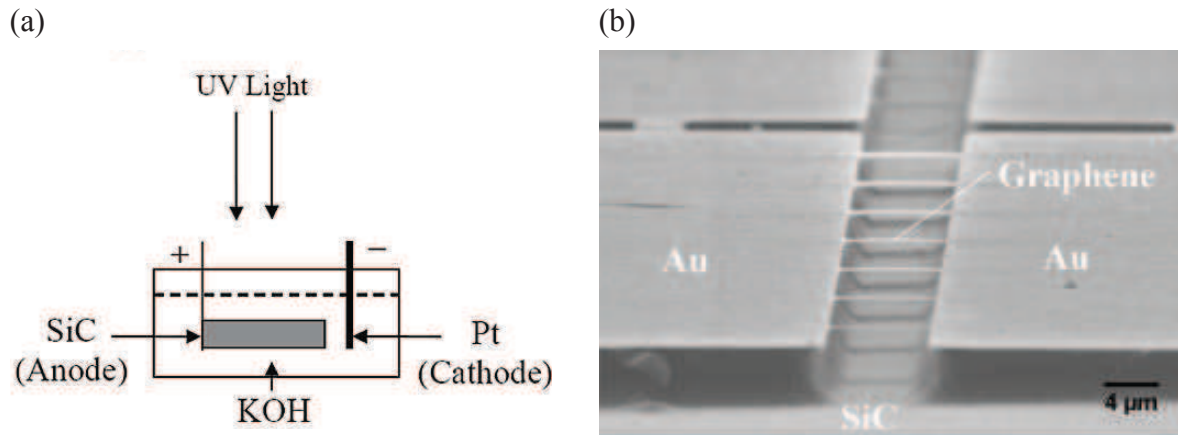
L'idée est d'éliminer le SiC par gravure électrochimique. Une étude faite en 2009 montre la possibilité de graver jusqu'à plusieurs microns de SiC et ainsi libérer des poutres de graphène épitaxié. Pour commencer, nous avons essayé cette gravure sur des échantillons de 1 cm<sup>2</sup> sans graphène. Le but est de fixer les paramètres de la réaction électrochimique pour ensuite graver des échantillons avec présence de graphène.

Le principe consiste à plonger un échantillon de SiC dans un électrolyte (KOH). Le SiC est l'anode et une électrode de Platine est la cathode de la réaction électrochimique. Un courant fixe est envoyé sur l'anode. Pour améliorer le transfert des électrons vers le substrat SiC, des électrodes d'or sont déposées autour de l'échantillon. De plus, pour accélérer cette réaction, il est nécessaire d'éclairer avec une lampe UV la zone à graver et de chauffer le bain.

La réaction électrochimique est :



L'échantillon de 1 cm<sup>2</sup> est fixé dans une cellule étanche. Cette cellule grâce à un anneau métallique en contact avec les électrodes d'or assure le bon transfert des électrons. L'espace à graver est un cercle de 0,5 mm de diamètre.

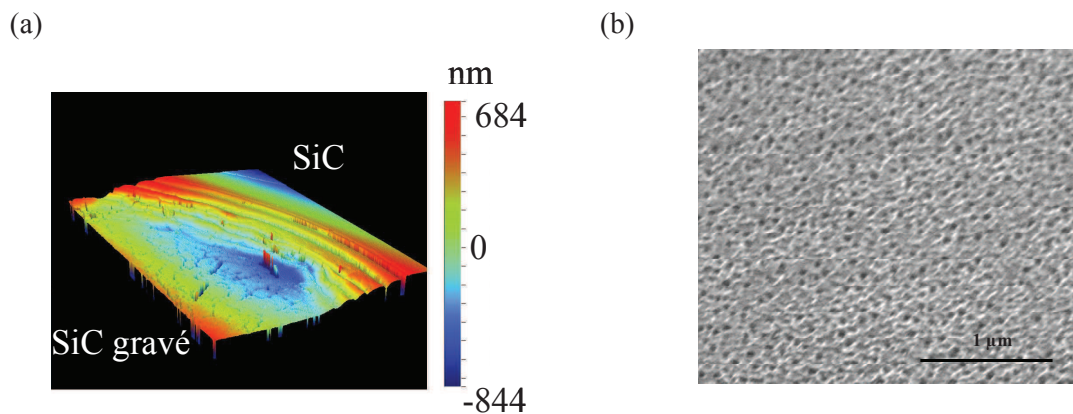


**Figure IV.3 : (a) Schéma de principe de la gravure électrochimique (b) Libération de poutres de graphène épitaxié par gravure du substrat SiC. Issu de [Shivaraman09].**

Différentes concentrations d'électrolytes, différentes valeurs de courant, avec ou sans lumière ont été testées. La configuration qui a montré le meilleur résultat est :

- électrolyte KOH-1%
- courant envoyé de 1 mA
- chauffage de l'électrolyte à 50°C
- avec lumière, intensité de 2000 mW/cm<sup>2</sup>

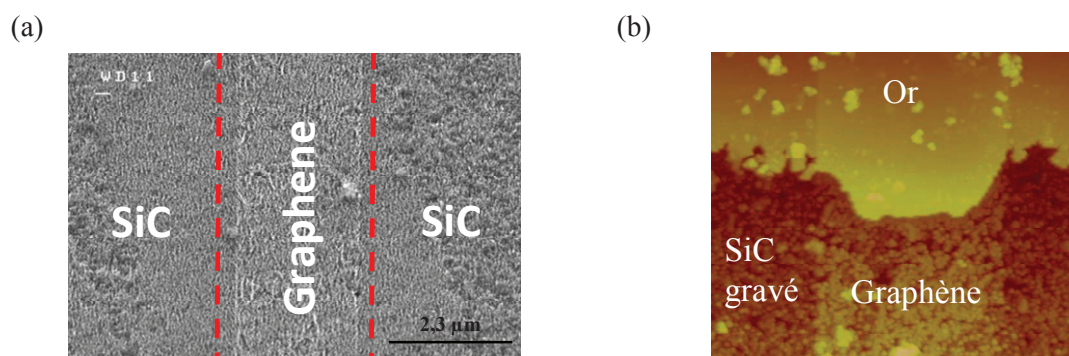
Malgré ces conditions optimisées, la gravure reste très lente. Il faut 5000 secondes pour graver environ 1 µm de SiC. La figure IV.4a montre la marche entre la zone de SiC gravé et le SiC, la marche est assez large, elle s'étend sur environ 1 µm. La zone gravée est propre (pas de dépôt) et peu rugueuse. Sur la figure IV.4b est présentée la zone gravée présentant des trous dans le SiC. Ces trous semblent révéler les défauts présents dans le SiC.



**Figure IV.4 : (a) Image de 3,2 µm<sup>2</sup> de la marche de gravure en profilomètre optique. La marche est ici de 950 nm. (b) Image MEB de la zone gravée. Des trous sont visibles en surface.**

Pour évaluer la sélectivité de la gravure par rapport au graphène, des rubans de graphène sont dessinés. Ces rubans sont de 2  $\mu\text{m}$  ou 5  $\mu\text{m}$  de large et 1 mm de longueur. Deux plots d'or maintiennent le ruban aux extrémités. Les rubans sont définis par lithographie optique et gravure par plasma oxygène. Les deux plots d'or sont dessinés lithographie optique, 100 nm d'Or sont ensuite déposés suivis d'un *lift-off* (ce procédé est présenté plus loin). Pour éviter d'ajouter trop de métaux différents qui peuvent participer à la réaction électrochimique, il n'y a aucune couche d'accroche sous l'or. Une gravure du SiC dans les conditions décrites plus haut est réalisée. Pour libérer le ruban, il faut graver 2,5  $\mu\text{m}$  de SiC. L'échantillon est donc laissé 15 000 secondes.

Le ruban de graphène après gravure du SiC est montré sur les figures IV.5a et IV.5b. Le ruban est toujours visible en MEB et AFM. Le SiC a été gravé (des trous sont visibles sur l'image MEB) et la marche entre l'électrode d'Or et le substrat est plus élevée de 2  $\mu\text{m}$ . D'après l'image AFM, le film de graphène n'est pas suspendu. Soit le film s'est recollé à la surface après décollage (ce qui est possible puisque le ruban est très long), soit la gravure n'est pas assez longue. Cette hypothèse nous semble plus pertinente puisque seulement 2  $\mu\text{m}$  ont été gravés en épaisseur. Ainsi, la gravure de SiC semble ralentir au fil du temps. Cet effet peut être dû à la surface du SiC elle-même qui évolue avec la gravure. La surface devient plus rugueuse et le transfert des électrons plus difficile. Même si le film n'est pas libéré, nous avons montré la possibilité de graver sélectivement le SiC par rapport au graphène.



**Figure IV.5 : (a) Image MEB du ruban de graphène après gravure du substrat SiC. (b) Image AFM de 10  $\mu\text{m}^2$  du ruban de graphène après gravure du substrat SiC. L'échelle en z : 1  $\mu\text{m}$ .**

### 3.1.3 Transfert

Un premier essai de transfert par collage direct consiste à utiliser du HOPG. Un oxyde est directement déposé sur HOPG. La surface du HOPG est vraiment très rugueuse. L'idée est donc de polir via CMP le HOPG jusqu'à obtenir une surface lisse où un oxyde peut être déposé. Le polissage du HOPG est en fait impossible car des morceaux entiers de graphite s'arrachent. Nous allons donc utiliser du graphène sur SiC.

Le graphène utilisé ici est du graphène obtenu par sublimation de SiC. Le dépôt d'oxyde se fait en CVD en utilisant le silane et l'Oxygène. Le dépôt se fait à basse température (400°C) pour éviter la consommation de graphène par l'oxygène. Compte tenu des équipements que nous avons utilisés pour

la graphénisation, un grand nombre de particules sont présentes en surface du graphène. Des nettoyages assez agressifs (CARO et SC1) sont réalisés pour nettoyer le graphène avant dépôt. Le graphène présente quand même une forte rugosité après nettoyage. Des impuretés sont impossibles à éliminer car « enfermées » dans le graphène lors de sa formation. Cette rugosité est un réel problème pour le transfert de couche car pour réaliser un collage direct (appelé aussi moléculaire) il faut que les deux surfaces à coller soient extrêmement planes. Après le dépôt il faut donc aplanir par CMP l'oxyde déposé sur graphène.

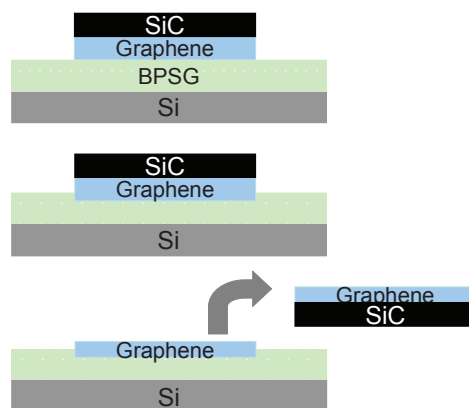
Cet aplanissement est impossible. En effet, malgré des astuces (plasma, nettoyage) pour améliorer l'accroche entre le graphène et l'oxyde déposé, l'étape de CMP arrache l'oxyde et le graphène. En fait, le graphène multicouches obtenu sur SiC ne résiste pas au polissage, il y a fracture entre les feuillets.

Pour réaliser un transfert de couches de graphène, nous décidons donc d'utiliser un oxyde qui flue à basse température

## 3.2 Transfert avec utilisation de BPSG (Boro-Phospho-Silicate Glass)

### 3.2.1 Principe

L'oxyde de silicium fortement dopé au bore et phosphore (BPSG) est un oxyde qui flue à basse température, à une température inférieure à 1000°C. L'idée est de déposer une couche épaisse de BPSG sur une plaque de Silicium puis de poser l'échantillon de graphène/SiC sur le BPSG face graphène. L'ensemble est ensuite chauffé à une température de 950°C. Grâce à son poids, l'échantillon s'enfonce dans le BPSG devenu visqueux. La remise à froid solidifie le BPSG et « enferme » l'échantillon. Il faut ensuite arracher l'échantillon, la fracture se fait entre les couches de graphène, du graphène reste accroché au BPSG.



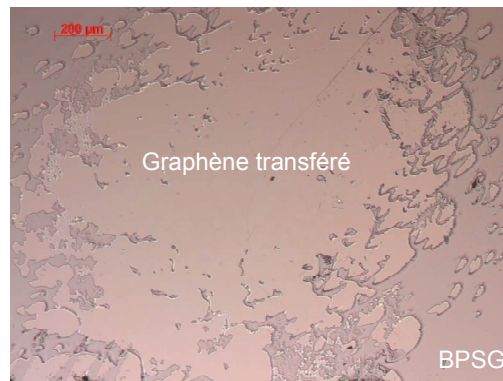
**Figure IV.6 : Principe du transfert de couche en utilisant un oxyde BPSG « mou » autour de 1000°C.**



### 3.2.2 Résultats

Le BPSG est déposé à 480°C. Les pourcentages massiques sont 4,6 pour le Bore et 1,45 pour le Phosphore. Une couche de 3µm est déposée sur la plaque de silicium. Pour éviter les bulles lors du recuit avec l'échantillon de graphène, un recuit préalable est réalisé après dépôt. Ce recuit est un recuit à deux paliers : un premier palier à 800°C pendant une heure et un deuxième à 1000°C pendant trois heures. Pour protéger le graphène, une couche de nitrure est déposée sur celui-ci. Une analyse Raman confirme la présence de graphène après dépôt nitrure. L'ensemble BPSG et échantillon est chauffé à 950°C pendant cinq heures. Pour être sûr que l'échantillon s'enfonce bien dans le BPSG, des poids en silicium de la taille de l'échantillon sont ajoutés. Après le recuit, l'ensemble est refroidi doucement. Le substrat de SiC est ensuite retiré en appliquant une contrainte mécanique à l'interface BPSG/échantillon.

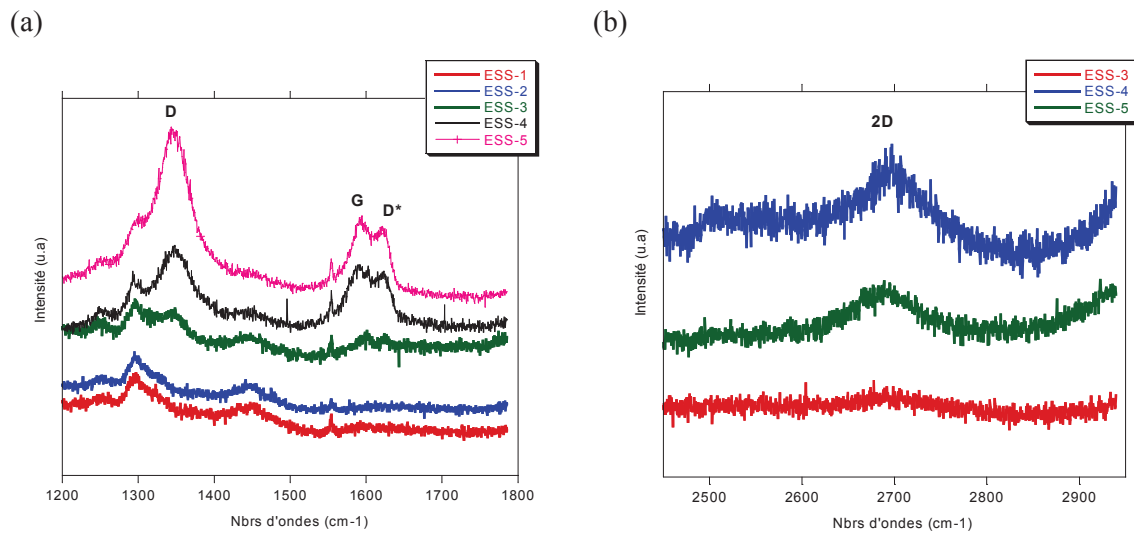
La plus grande surface transférée par cette technique est de 1 mm<sup>2</sup> en utilisant un échantillon de 1 cm<sup>2</sup>.



**Figure IV.7 : Graphène sur oxyde obtenu par transfert en utilisant le BPSG comme support. Une surface de 1 mm<sup>2</sup> est transférée.**

Pour confirmer la présence de graphène, une analyse Raman est réalisée sur plusieurs points de la surface transférée. La figure IV.8a montrent les modes D, D\* et G. Les modes D et D\* vers 1350 et 1620 cm<sup>-1</sup> correspondent à la présence d'une structure désordonnée (défauts dans la structure nid d'abeille). Le mode G autour de 1590 cm<sup>-1</sup> est typique d'une structure ordonnée. Nous pouvons noter d'après les différentes zones analysés la présence de Carbone ou graphène avec des défauts dans la structure. Les spectres ESS-1 et ESS-2 ne présentent pas de Carbone et sont donc les spectres du support (BPSG sur Silicium). Le report de la couche de graphène semble apporter de nombreux défauts. Le pic observé vers 2700 cm<sup>-1</sup> correspond au second ordre du mode D noté 2D indiquant la présence de graphène.

Ainsi, grâce à cette technique, une assez large surface est transférée (si l'on compare au graphène exfolié). Mais le dépôt de nitrure et le transfert lui-même dégradent la qualité du graphène.



**Figure IV.8 : Spectres Raman de la surface transférée sur BPSG. Les spectres ESS-3, ESS-4 et ESS-5 sont des spectres de graphène, les spectres ESS-1 et ESS-2 sont les spectres du support. (a) Spectres montrant les pics G, D et D\* (b) Spectres montrant les pic 2D.**

Cette technique permet d'obtenir du graphène sur oxyde mais manque de reproductibilité. En effet, la surface entière de l'échantillon n'est jamais reportée, seulement des morceaux. De plus, d'après les spectres Raman, le graphène semble être affecté par le transfert.

Ces études de transfert ont été étudiées début 2009. A cette époque peu de travaux avaient été publiés sur le report de couches de graphène épitaxié. Dans la mesure où le transfert n'était pas le sujet central de la thèse, nous n'avons pas plus approfondi. Depuis, de très bons résultats de transfert ont été publiés notamment la technique de *roll to roll* présentée par Samsung [Bae10].

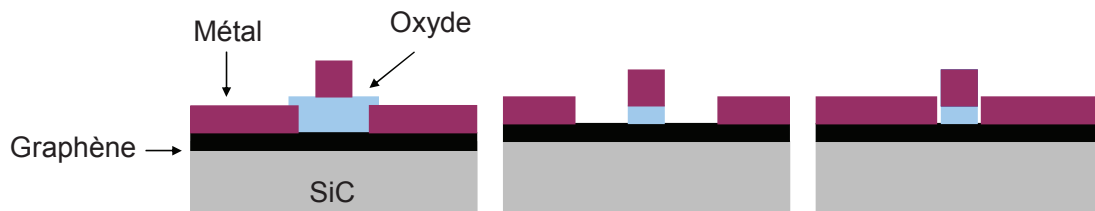
## 4 Intégration du transistor

Parallèlement à l'étude sur le transfert de couche de graphène, nous avons travaillé sur l'intégration des transistors directement sur substrat SiC. Cette partie décrit les différentes étapes du procédé que nous avons développé pour obtenir un transistor à canal en graphène avec grille supérieure.

### 4.1 Etat de l'art

Dans la littérature, différentes intégrations de transistor sont utilisées avec le graphène :

- la grille est recouvrante [Moon10a, Monn10b, Gu07, Kedzierski08, Chen09], c'est-à-dire que la grille recouvre entièrement l'espace entre les contacts source drain. Ainsi tout le graphène qui n'est pas sous le contact métallique est activé par la grille ce qui limite les résistances d'accès.
- la grille est créée avant les contacts source drain [Moon10a, Avouris10, Meng10, Moon09, Moon10b, Meric08a, Lin09a, Wu10, Lemme07a]. Dans ce cas, des accès en graphène dégradent le courant mais le graphène subit moins d'étapes de procédé ce qui améliore sa qualité.
- la grille est auto-alignée, ce qui limite la longueur des accès [Farmer10, Liao10] mais rajoute des étapes de procédé.



**Figure IV.9 : Schéma des trois types de transistors. A gauche, la grille est recouvrante. Au milieu, la grille est créée avant les contacts source drain. A droite, la grille est auto-alignée.**

Nous avons choisi d'utiliser la deuxième intégration, En effet, une de nos principales préoccupations est de laisser intact le graphène donc de limiter les lithographies avant de réaliser la grille. Avec notre intégration, le graphène activé par la grille est presque directement recouvert par l'oxyde de grille (il subit toutefois la résine de la lithographie électronique des croix d'alignement et la lithographie électronique des canaux de graphène). Dans le cas de la première intégration, il faut d'abord effectuer la lithographie des contacts avant celle de la grille ce qui augmente la contamination du graphène. De plus, nous voulions réaliser le dépôt d'alumine sans la présence de métaux sur le graphène car il est impossible d'introduire des contaminants métalliques dans le bâti de dépôt.

La graphène résiste aux attaques chimiques mais est facilement gravé en plasma. Pour la gravure du graphène, deux gaz sont utilisés. Soit le graphène est gravé en plasma oxygène [Szafranek10, Kedzierski08, Moon09, Han07, Avouris10], soit en plasma fluor [Wu08]. L'inconvénient du plasma

oxygène est qu'il élimine également la résine ce qui nous empêche d'utiliser une résine trop fine. Il peut être gravé également par des ions argon, la gravure étant purement mécanique.

Pour l'oxyde de grille, trois différents oxydes sont utilisés :

- l'alumine déposée via ALD [Özyilmaz07] ou en passant par un dépôt d'aluminium qui est ensuite oxydé à l'air [Meng10, Farmer10]
- l'oxyde d'hafnium également déposé par ALD [Kedzierski08, Avouris10]
- l'oxyde de silicium déposé par LPCVD ou pulvérisation [Moon10a, Lemme07a, Yoh09]. Les dépôts d'oxyde de silicium par PECVD ne sont pas utilisés pour ne pas détruire le graphène.

Pour le métal de grille, la plupart des études utilisent le titane [Moon09, Moon10a, Lemme07a]. Il faut un métal qui ne réagit pas avec l'oxyde de grille utilisé.

Pour la reprise de contacts l'empilement est toujours constitué d'une fine couche de métal type titane, nickel, chrome ou palladium, et d'une épaisse couche d'or pratique puisqu'il ne s'oxyde pas. La fine couche sous l'or permet d'avoir une bonne accroche sur le graphène et un contact ohmique entre le graphène et le métal. La couche épaisse d'or permet de poser les pointes de test directement sur les plots.

## **4.2 Les équipements disponibles**

Tous les équipements de la salle blanche utilisés permettent l'utilisation de plaques 4 pouces.

Pour la lithographie, nous disposons :

- d'insolateurs adaptés à la lithographie optique. La lithographie se fait en mode contact (l'échantillon est collé au masque). Une lumière UV (Ultra Violet) ou DUV (Deep Ultra Violet) est envoyée sur l'échantillon recouvert de résine photosensible. L'UV permet une résolution de 800 nm alors que le DUV atteint 500 nm. Un réalignement de 1  $\mu\text{m}$  environ est possible entre le masque et l'échantillon. Cet insolateur est utilisé pour définir des contacts Source/Drain et grille. En effet cette étape ne nécessite pas une résolution et un réalignement extrêmes donc la lithographie optique UV est suffisante.
- d'un masqueur JEOL 6300F permettant des lithographies électroniques sur n'importe quelle taille d'échantillon jusqu'à des plaques de 200 mm. L'appareil découpe le dessin en champs de 62,5  $\mu\text{m}^2$  ou de 500  $\mu\text{m}^2$  et une plateforme interférométrique permet des raccords de champ, ainsi toute taille de structure peut être dessinée. Seul le temps d'insolation limite la taille des structures dessinées. L'appareil peut, suivant les résines utilisées, atteindre une résolution de 10 nm et un réalignement de 20 nm. Cet appareil sera donc utilisé pour la plupart des niveaux, principalement pour bénéficier du réalignement.

Au niveau des dépôts, nous disposons :

- d'un évaporateur pour des dépôts métalliques. Un creuset métallique est chauffé permettant l'évaporation des atomes de métal. L'échantillon est placé au dessus et face au creuset, les atomes viennent se déposer sur l'échantillon. Plusieurs métaux sont disponibles : or, argent, platine, palladium, cuivre, nickel et titane. Ce dépôt est non conforme ce qui est un avantage pour l'utilisation du procédé *lift-off* décrit plus loin.
- d'une machine de dépôt ALD. Des dépôts d'alumine et d'oxyde d'hafnium sont disponibles entre 90°C et 250°C. Nous utilisons cette machine pour le dépôt d'oxyde de grille. Pour la plupart des échantillons, nous avons décidé de structurer l'oxyde de grille par un procédé *lift-off*. Ainsi les dépôts sont réalisés en présence de résine. Une des principales difficultés avec les dépôts ALD est qu'ils sont très conformes. Le *lift-off* sera difficile et cette étape sera donc longue.
- de dépôt par pulvérisation de TiN, oxyde de Silicium et nitrure de silicium. Le dépôt par pulvérisation est conforme ce qui n'est pas vraiment approprié pour un *lift-off*. De plus les dépôts de diélectrique ne sont pas de bonne qualité.

Au niveau de la gravure, nous disposons :

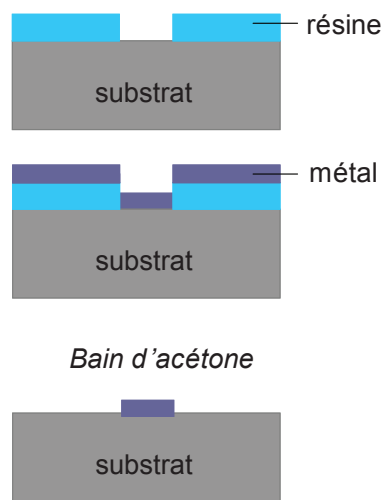
- d'un bâti de gravure plasma RIE. Ce bâti est connecté à des gaz fluorés type SF<sub>6</sub> et CHF<sub>3</sub>, et à de l'oxygène. Nous l'utilisons pour graver le graphène en plasma fluoré ou plasma oxygène.
- d'un bâti de canon argon. Ce bâti est utilisé pour littéralement pulvériser les matériaux. Nous l'avons utilisé pour un test de gravure alumine mais celui-ci n'a pas fonctionné. Il peut être intéressant de graver le graphène avec ce plasma argon pour voir ensuite l'impact de ce plasma sur les propriétés du graphène.
- de paille chimie avec différents acides disponibles. Nous avons utilisé cette paille essentiellement pour le nettoyage des échantillons en solvant mais aussi des bains plus agressifs comme des CARO. Nous avons également utilisés la gravure chimique pour attaquer l'alumine. Nous avons donc utilisé des bains d'acide phosphorique chauffé à 50°C.

### **4.3 Le procédé *lift-off***

Ce procédé, souvent utilisé dans les laboratoires académiques permet d'éviter les étapes de gravure des matériaux. La méthode *lift-off* consiste à réaliser une image négative en résine de la structure souhaitée. Une couche de matériau est déposée puis l'échantillon est plongé dans un bain d'acétone quelques minutes et la libération finale est réalisée dans le bain de solvant.

La méthode *lift-off*, si elle est plus rapide à mettre en œuvre, a néanmoins l'inconvénient de fournir une moins bonne résolution que la méthode par gravure. Les dimensions de la ligne y sont moins bien contrôlées et les flancs ne sont pas parfaitement rectilignes.

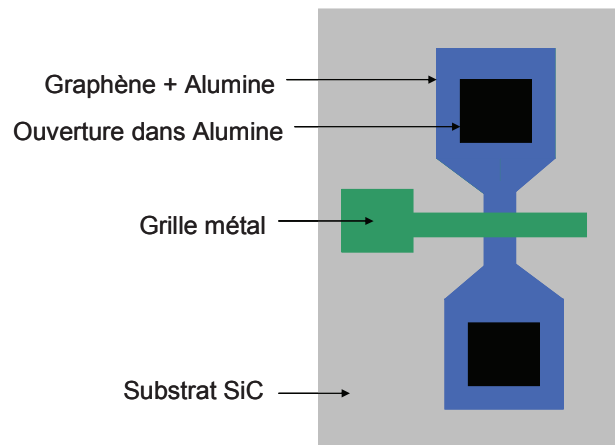
Cette méthode fonctionne très bien lors de dépôt non-conformes (par exemple par évaporation) car il permet de garder les flancs de résine libre d'accès. Le *lift-off* devient long et parfois non reproductible pour des dépôts conformes (par exemple des dépôts ALD ou pulvérisation). Une des règles à respecter concerne l'épaisseur de résine. Celle-ci doit être trois à quatre fois supérieure à l'épaisseur du matériau déposé. La seconde règle concerne la température de dépôt du matériau après développement de la résine, il faut que cette température ne dépasse pas la température de recuit de la résine. Des ultrasons peuvent accélérer la libération dans le bain de solvant.



**Figure IV.10 :** Schéma de réalisation d'un plot métallique par la méthode *lift-off*.

#### 4.4 Schémas d'intégration

La figure IV.11 présente le dispositif que nous voulons fabriquer.



**Figure IV.11 : Schéma du transistor à canal en graphène avec grille métal. L'alumine recouvre entièrement le graphène sauf sur deux carrés pour la reprise de contact.**

Deux schémas d'intégration sont étudiés (figure IV.12). La différence entre ces deux schémas est la manière de structurer le diélectrique.

Au départ, le graphène recouvre entièrement le substrat SiC. La première étape consiste à dessiner des croix d'alignement en métal. Cette étape est faite en lithographie électronique. Un empilement Titane/Or est déposé par évaporation suivi d'un *lift-off*. La deuxième étape consiste en la définition de fins canaux de graphène entre 50 nm et 200 nm de largeur. Cette étape est faite par lithographie électronique et par gravure plasma fluoré ou oxygène selon la résine utilisée. La seconde étape est le dépôt de diélectrique fait par ALD. Nous disposons d'alumine et d'oxyde d'hafnium. La troisième étape consiste à fabriquer la grille par *lift-off*. La grille est dessinée par lithographie électronique et une couche de métal, généralement du Titane, est déposée par évaporation. Ensuite, la quatrième étape est l'ouverture de l'alumine. Celle-ci est faite par gravure acide ou lors de la deuxième étape en utilisant le procédé *lift-off*. Bien que les dimensions des ouvertures soient grandes ( $3 \mu\text{m}^2$ ), nous avons également besoin pour cette étape de la lithographie électronique pour assurer un bon alignement. La dernière étape est la définition des contacts métal/graphène. Ils sont réalisés en *lift-off*, les plots et pistes sont dessinés par lithographie optique et le métal est déposé par évaporation.

Les deux schémas présentent plusieurs avantages. Le fait que la couche d'alumine recouvre entièrement le graphène évite de créer des courts-circuits entre la grille et le graphène. De plus, la zone active du graphène est protégée par l'alumine pour la majeure partie des étapes.

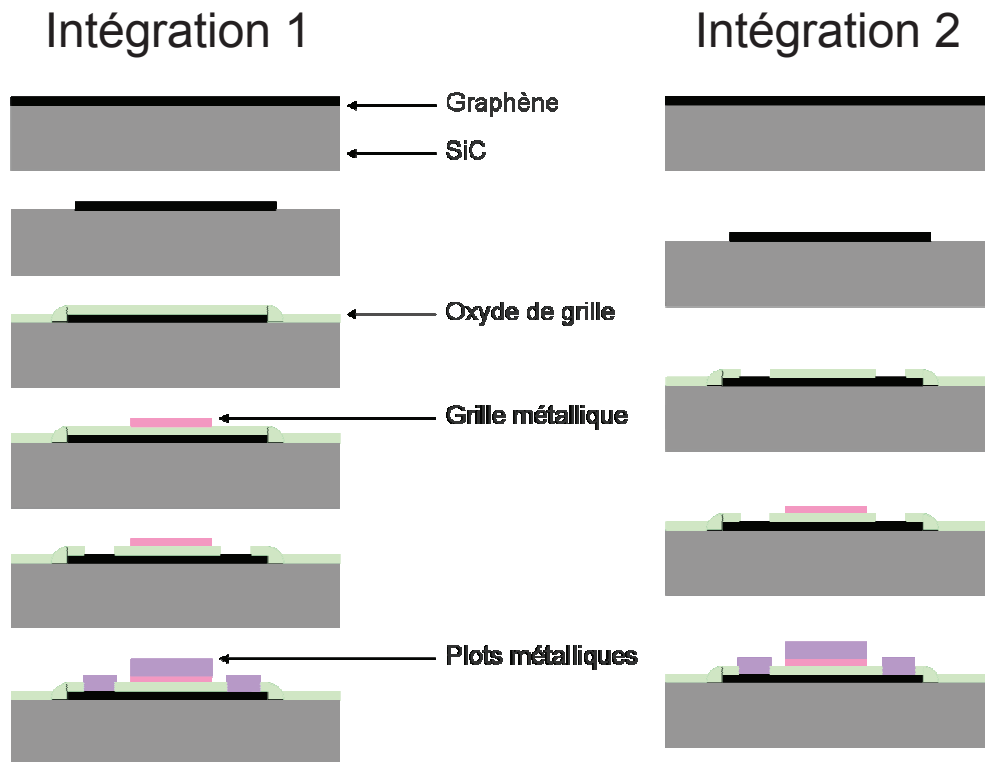


Figure IV.12 : Schémas d'intégration choisis pour le transistor à canal en graphène. Sur la gauche est présenté le schéma d'intégration avec gravure chimique de l'oxyde de grille. Sur la droite est présenté le schéma d'intégration avec l'oxyde de grille réalisé par *lift-off*.

#### 4.5 Les étapes difficiles

Quelques étapes nous paraissent au départ plus critique.

La première est la définition des rubans de graphène. Nous voulons obtenir des canaux assez fins en utilisant une résine négative. Les résines négatives atteignent une résolution moins élevée que les résines positives. Ensuite, une fois la lithographie faite, le graphène doit être gravé. Quels gaz utilisés lors du plasma sachant que le plasma attaque aussi la résine ? A t'on une gravure latérale (gravure des flans) des canaux ? De plus, nous ne savons pas si le plasma a un impact sur le graphène à travers la résine.

La deuxième inquiétude vient du dépôt de diélectrique. Le seul dépôt que nous avons utilisé parmi les dépôts disponibles est le dépôt ALD. En effet, les autres dépôts disponibles ne permettent pas d'obtenir de fines couches, le dépôt étant trop rapide. Ainsi notre choix s'est porté sur l'alumine ou le  $\text{HfO}_2$  déposé par ALD. Selon plusieurs études, il est difficile de déposer par ALD un diélectrique sur le graphène car le dépôt ne peut être initié. C'est pourquoi quelques astuces sont parfois utilisées pour améliorer la nucléation du dépôt par ALD [Xia10, Meng10, Farmer10]. Nous verrons que dans notre cas le dépôt ALD est possible sûrement à cause d'impuretés localisées en surface de notre couche de graphène et qui permettrait le départ du dépôt. Nous verrons également qu'un léger plasma oxygène avant le dépôt améliore sa qualité.



Le dernier point sensible est la reprise de contact. Déjà avec les nanotubes de carbone le principal défi technologique était la reprise de contact [Tersoff99]. Il semblerait que le métal ayant le plus proche travail de sortie des nanotubes est le palladium. Pour le graphène, le palladium peut être utilisé mais également le nickel ou le titane.

## 5 Les étapes technologiques

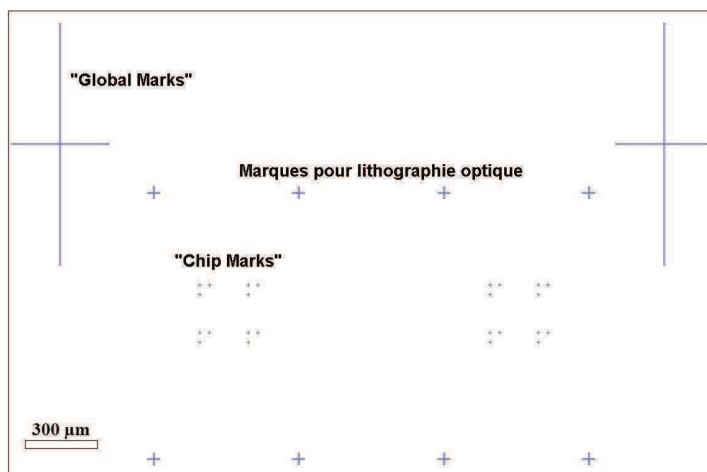
### 5.1 Les croix d'alignement

La première étape dans la fabrication des transistors est la définition de croix qui permettront de nous repérer ensuite sur l'échantillon et d'aligner les différents niveaux de lithographie entre eux.

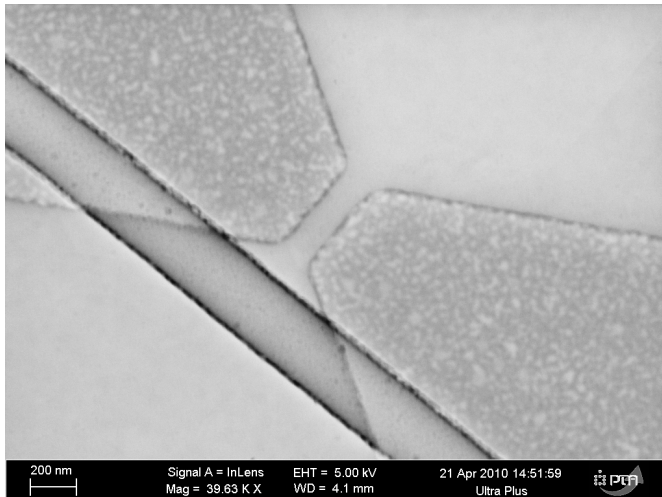
Pour la lithographie électronique, nous avons besoin de grosses croix localisées aux coins et sur les bords de l'échantillon. Ces croix permettent essentiellement de nous repérer sur l'échantillon et d'effectuer un réalignement grossier entre les niveaux de lithographie. Ces croix sont appelées *global marks* et mesurent 1mm. Ensuite pour assurer un bon réalignement, un ensemble de trois croix sont nécessaires dans un champ de  $62,5 \mu\text{m}^2$ . Ces croix sont assez proches de la fenêtre de dessin. Il suffit ensuite de rentrer la distance centre à centre entre le dessin de croix et le dessin de la structure. Ces croix sont plus petites et sont appelées *chip marks*. Ces deux types de croix servent donc aux réalignements pour la lithographie électronique. En utilisant uniquement les *global marks*, un réalignement d'environ 100 nm est obtenu (Figure IV.14), le réalignement est de 20 nm en utilisant les *chip marks*. D'autres croix sont nécessaires pour aligner les niveaux existants avec la lithographie optique qui définit les contacts métalliques.

Pour être visible aussi bien au microscope électronique qu'au microscope optique, les croix doivent être épaisses et en Or ou Platine. Un essai de croix creusées faites en résine négative et gravure profonde n'a pas fonctionné. Les croix étaient visibles au microscope optique mais invisibles au microscope électronique.

Les croix sont réalisées en lithographie électronique pour assurer une définition parfaite. La résine utilisée est l'UV5, c'est une résine positive assez épaisse (autour de 600nm d'épaisseur) ce qui nous permet de déposer une couche épaisse de métal. Le métal déposé est un empilement de 20 nm de Titane pour l'accroche puis 100 nm d'Or ou de Platine selon la compatibilité des équipements utilisés par la suite.



**Figure IV.13 :** Dessin de masques montrant les trois types de marques d'alignement à intégrer sur l'échantillon. Les *global marks* permettent de faire un alignement grossier (100 nm), et les *chip marks* un alignement fin (20 nm). Le troisième type de croix sert à l'alignement entre l'échantillon et le masque optique pour la réalisation des contacts métalliques. Celles-ci doivent être assez grosses pour être visibles au microscope optique.



**Figure IV.14: Cliché MEB montrant un canal en graphène et une grille métallique. L'alignement ici est réalisé uniquement avec les *global marks*. Nous voyons que pour notre étude, cet alignement n'est pas suffisant puisque que la grille ne se retrouve pas sur la partie active du canal. Pour assurer un réalignement de 20nm, il est nécessaire d'utiliser également les *chip marks*. Le microscope utilisé est un Zeiss *ultraplus*.**

## 5.2 Les canaux de graphène

Comme vu précédemment, la définition de graphène en canaux étroits permet d'ouvrir une bande interdite dans le graphène [Han07, Appenzeller09, Baus08, Kim09]. Les parties actives de graphène sont divisés en fait en deux parties principales : deux gros carrés de  $10 \mu\text{m}^2$  et un canal fin qui rejoint ces deux carrés. Les canaux sont de 200, 100 et 50 nm de largeur. La longueur des canaux dépend de la largeur du doigt de grille. Pour une largeur du doigt de grille de 500 nm, le canal fera 500 nm de longueur (trois largeurs sont dessinées : 100, 200 et 500 nm). La résine choisie doit donc être extrêmement résolue pour assurer la réalisation des canaux fins. L'exposition des deux gros carrés sera donc longue. La résine utilisée pour cette étape doit être négative pour exposer le moins de surface possible. Nous utilisons la NEB22A2. Cette résine négative est assez fine (autour de 200 nm) ce qui est un paramètre important à prendre en compte pour la gravure qui suit. La dose utilisée pour cette lithographie doit être assez forte pour permettre d'obtenir des canaux de 50 nm de largeur.

L'équipement utilisé est un bâti de gravure plasma type RIE-ICP (*Reactive Ion Etching – Inductively Coupled Plasma*). La RIE couple une gravure chimique sélective et une gravure plasma non sélective. Dans ce type de système ICP, le plasma est généré par un puissant champ magnétique. Une forte densité de plasma peut ainsi être obtenue, mais cette technique tend à rendre la gravure plus isotrope. Les gaz utilisés sont de type fluoré. Il y a deux sources permettant de former le plasma. La première *RF Coil* permet de contrôler la densité du plasma (elle correspond à la source utilisée dans les RIE classiques). La seconde *RF Platen* est une source de type polarisation au niveau de l'échantillon. Celle-ci permet de contrôler l'énergie des radicaux et est responsable de la gravure physique (bombardement). La *RF Coil* peut monter jusqu'à 1000 W et la *RF Platen* jusqu'à 30W. Les gaz disponibles sont  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{SF}_6$  et  $\text{CHF}_3$ . La chambre est régulée en température autour de  $40^\circ\text{C}$ .

Les paramètres des deux plasmas utilisés sont listés dans le tableau suivant :

	Plasma oxygène	Plasma fluor
Gaz présents	O <sub>2</sub> -Ar	SF <sub>6</sub> -CHF <sub>3</sub> -Ar
Flux des gaz (sccm)	O <sub>2</sub> =80 Ar=20	CHF <sub>3</sub> =28 Ar=60 SF <sub>6</sub> =10
Puissance <i>Coil</i> (W)	600	600
Puissance <i>Platen</i> (W)	0	30

A cause de la fine couche de résine utilisée pour la réalisation des canaux de transistors, nous avons d'abord tenté d'utiliser un plasma fluoré qui endommage moins les résines. L'image MEB suivante (figure IV.15) montre un canal de graphène de 100 nm de largeur gravé par plasma fluor. Les bords obtenus sont bien droits et la largeur réelle du canal est autour de 100 nm ce qui indique qu'il n'y a pas de gravure latérale des canaux. Les canaux de 50 nm semblent bien définis eux aussi. Par contre nous verrons que ces dispositifs ne sont pas fonctionnels du point de vue électrique.

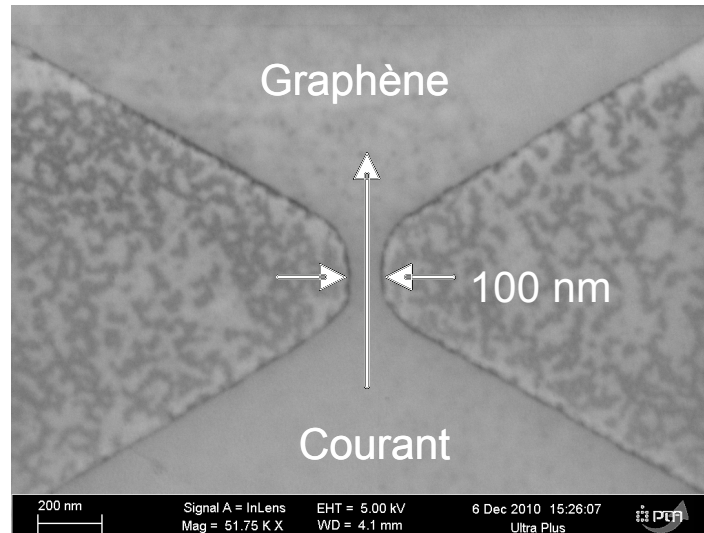
Le plasma forme toujours une croûte dure en surface des résines. Comme l'épaisseur de la résine est assez faible, la croûte formée rend difficile l'élimination de la résine dans l'acétone. Pour cela, il faut utiliser un solvant plus fort qui chauffé permet d'éliminer toutes les résines. L'échantillon est donc trempé dans ce solvant pendant une heure et chauffé à 50°C. L'échantillon est ensuite rincé à l'acétone puis à l'eau.

Les canaux sont visibles au microscope optique ce qui indique qu'il y a une topographie élevée entre le substrat SiC et le graphène. Sachant que l'ensemble des couches de graphène mesure au maximum quelques nanomètres, ceci indique que le plasma fluoré grave le substrat SiC.

L'impact du plasma a été étudié par analyse XPS (voir chapitre III). Cette analyse montre que le plasma fluoré contamine sérieusement le graphène puisque un important pic fluor est visible sur le spectre. Même lorsque la surface analysée se trouve loin des bords, la contamination est bien visible. Ainsi il semblerait que les atomes de fluor traversent la résine jusqu'à atteindre le graphène ou bien que la contamination se fait par les flans jusqu'à atteindre le centre de la structure. Même après un recuit à 400°C sous ultra vide (directement dans la chambre d'analyse c'est-à-dire sans aucun passage à l'air) le pic de fluor est toujours présent bien qu'atténué.

Pour remédier à ce problème de contamination, nous avons décidé de réaliser une gravure oxygène comme utilisée dans la plupart des études sur le graphène. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser une résine plus épaisse. Nous utilisons la MAN 2410 qui est une résine négative de 1 µm d'épaisseur mais moins résolue. Nous décidons donc de dessiner des canaux plus larges entre 200 nm et 1 µm. Les canaux sont également bien définis et la résine plus facile à éliminer car très épaisse, un bain d'acétone suffit. Cependant les analyses XPS montrent une contamination oxygène (voir dans chapitre III, figure III.23). Cette contamination comme le fluor est atténuée avec un recuit. La difficulté est de savoir d'où vient cet oxygène. Il semble difficile de croire que les atomes d'oxygène traversent la résine lors de la gravure car la résine est épaisse et le temps de gravure court. Soit les atomes atteignent le centre de la structure via les flancs, soit les feuilles de graphène sont contaminées par l'oxygène de l'air avant les étapes de procédé.

De plus, l'analyse XPS ne permet pas de savoir si les atomes d'oxygène ou de fluor forment des liaisons avec carbone du graphène ou si les atomes s'intercalent entre les feuillets.



**Figure IV.15 :** Cliché MEB d'une structure en graphène après la gravure plasma  $\text{SF}_6$ . Les bords droits du graphène indiquent une gravure nette. La mesure du canal donne une largeur autour de 160 nm indiquant une gravure latérale du graphène.

### 5.3 Le dépôt de diélectrique

D'après la littérature, les dépôts de diélectrique via ALD sont difficiles puisque le graphène est hydrophobe, il n'a pas de liaison pendante pour accrocher les premiers atomes déposés [Robinson10]. C'est pourquoi certains groupes intercalent une première couche de polymère entre le graphène et le diélectrique [Lin09a, Abalason11] ou une fine couche d'aluminium (1 nm) qu'ils oxydent à l'air [Meng10, Farmer10]. D'autres groupes réalisent un dépôt d'alumine direct [Chen09].

Dans notre cas, nous avons utilisé pour les diélectriques un dépôt ALD. Nous avons deux diélectriques à disposition : l'alumine et l'oxyde d'hafnium. Pour étudier le dépôt d'alumine par ALD sur le graphène, la surface de l'échantillon est visualisée par AFM après dépôt. Il apparaît qu'un léger plasma oxygène sur graphène, quelques minutes avant le dépôt alumine, améliore la qualité du dépôt (plasma de 15 W pendant 10 secondes avec un flux d'oxygène de 20 sccm). Ce plasma casse en surface des liaisons du graphène et rend ainsi le graphène hydrophile. La surface est moins rugueuse et le cliché AFM montre une surface classique de SiC après graphénisation.

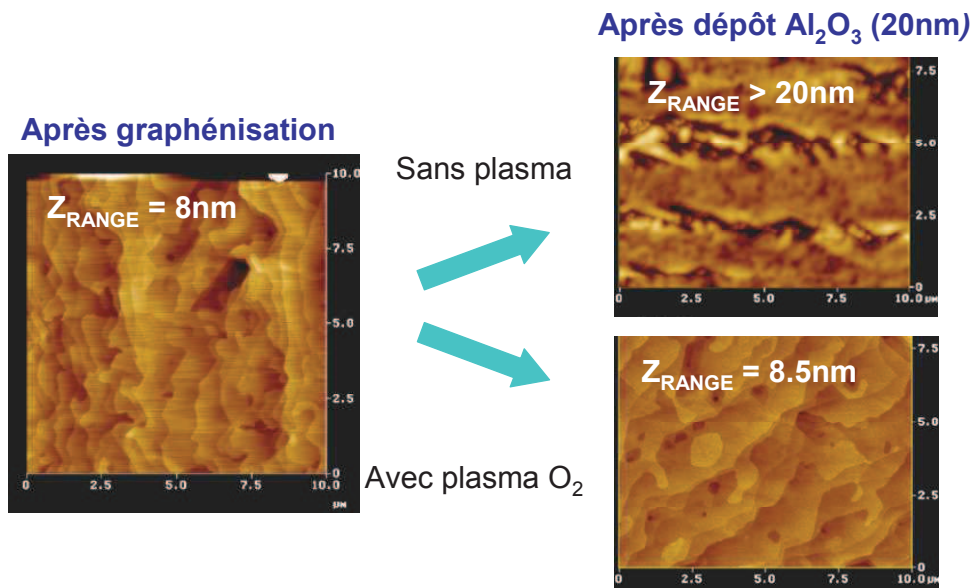


Figure IV.16 : Clichés AFM de la surface de l'échantillon avant et après dépôt ALD d'alumine à 250°C. La morphologie initiale est préservée après le dépôt d'alumine avec plasma oxygène.

Face à ces résultats, il paraît évident que le dépôt d'alumine doit être précédé d'un léger plasma oxygène. Pourtant, comme les canaux de graphène dessinés sont vraiment étroits (jusqu'à 50 nm de largeur), nous avons préféré ne pas utiliser ce traitement plasma sur nos structures afin d'éviter de les graver latéralement ou les détériorer complètement. Nous avons donc déposé par ALD de l'alumine ou du  $\text{HfO}_2$  sans traitement particulier préalable. D'après l'image TEM ci dessous, une couche d'environ 15 nm d'alumine est bien présente entre le graphène et le métal de grille ce qui indique que le dépôt semble « prendre ». Ceci est sûrement dû à la contamination ou aux impuretés présentes sur le film de graphène lors du dépôt [Farmer10].

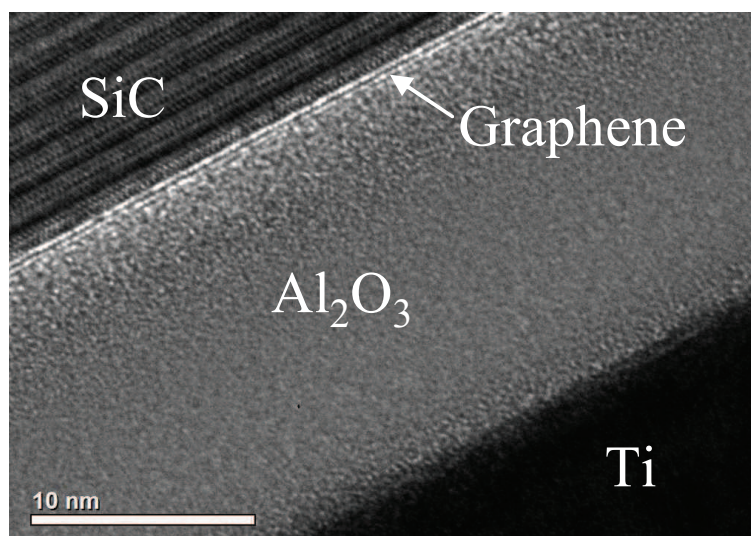
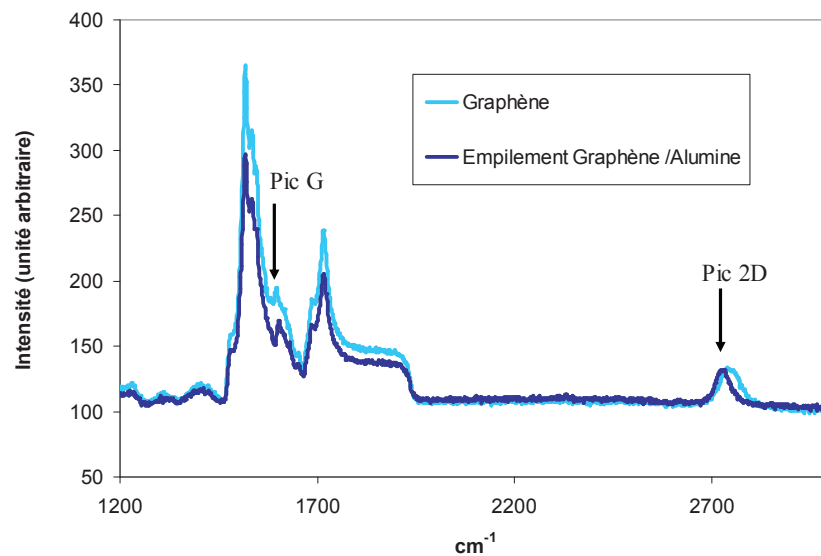


Figure IV.17 : Photographie TEM de l'interface graphène alumine prise au niveau de la grille. Il est possible de distinguer par endroits trois couches de graphène. Sur toute la lame TEM longue de 1 mm, le dépôt d'alumine est homogène limitant les fuites de grille.

Pour vérifier que le graphène est toujours présent après le dépôt alumine, une analyse Raman est réalisée. Deux échantillons sont mesurés : un échantillon de graphène sur SiC et un échantillon de graphène sur lequel est déposée une couche de 20 nm d'alumine via ALD à 130°C. L'analyse Raman montre que le graphène est bien conservé sous la couche d'alumine puisque les deux pics caractéristiques G et 2D sont détectés. Une différence est à noter, le pic 2D après dépôt est légèrement décalé sur la gauche.

Ce décalage n'est pas forcément très clair, plusieurs explications peuvent être données sans qu'il soit possible de trancher:

- l'alumine déposée crée une contrainte sur le graphène [Ni08].
- le laser lors de la mesure chauffe localement et peut décaler les pics. L'empilement graphène/alumine se comporterait différemment face aux chocs thermiques que le graphène seul [Everall91].
- l'alumine crée des liaisons faibles avec le graphène ce qui perturbe la structure électronique et donc le pic 2D.



**Figure IV.18 : Spectre Raman du graphène sur SiC et de l'empilement alumine/graphène/SiC. La première partie du spectre est atténué en présence de l'alumine mais le pic G reste positionné au même endroit. Le pic 2D est décalé vers la gauche en présence de l'alumine.**

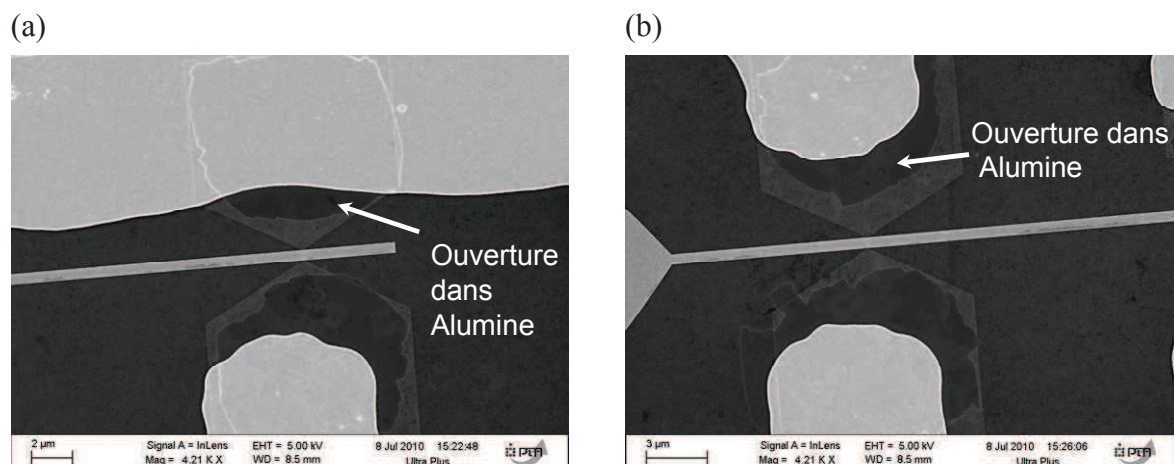
### 5.3.1 Dépôt du diélectrique suivi d'un *lift-off*

Pour structurer l'oxyde de grille, le *lift-off* peut être utilisé. Cette étape est très longue (plusieurs jours) puisque le dépôt d'alumine ALD est conforme et recouvre donc les flans de résine. L'acétone attaque donc avec difficulté la résine. Pourtant cette technique permet d'être certain qu'il n'y a aucun dépôt d'alumine sur les contacts source/drain et que le graphène voit uniquement de la résine. Les flans de l'alumine ne sont pas droits mais ceci n'est pas contraignant.

Pour ce procédé, il faut donc utiliser une résine négative. Nous utilisons de la NEB22 assez fine (200 nm d'épaisseur) ou de la MAN2410 très épaisse (autour de 1  $\mu\text{m}$ ). Les deux résines sont épaisses comparées au dépôt d'alumine de 15-20 nm. La NEB22 est plus résolue, plus maîtrisée et permet de faire des dépôts d'alumine à plus haute température que la MAN2410.

### 5.3.2 Dépôt du diélectrique suivi d'une gravure

La deuxième méthode consiste à déposer d'abord l'alumine puis à faire la lithographie électronique pour définir les endroits à graver. Ensuite, l'alumine est gravée chimiquement dans l'acide (la gravure plasma plus communément utilisée pour l'alumine n'est pas possible ici à cause du graphène directement en contact avec l'alumine). Ce procédé est plus compliqué que le précédent puisque la gravure chimique est isotrope, l'alumine va être attaquée sous la résine et l'espace créé par la lithographie sera agrandie. Cependant, ce procédé est plus reproductible que le procédé *lift-off* et moins long. Nous utilisons pour cette méthode une résine positive, le PMMA 4%. Cette résine est assez épaisse (270 nm). De plus, le PMMA présente moins d'effet de proximité que l'UV5 ce qui assure une bonne reproductibilité des structures obtenues. Cette résine est largement utilisée donc bien maîtrisée. Enfin, elle permet de faire des dépôts d'alumine relativement épais puisque sa température de recuit est de 180°C alors que celle de l'UV5 est de 130°C (la température de dépôt du diélectrique doit être inférieure à la température de recuit de la résine). L'alumine est gravée par une solution d'acide phosphorique à 50°C pendant quelques minutes [Mueller09].



**Figure IV.19 : Images MEB d'un transistor avec ouverture de l'alumine via *lift-off* (a) ou via gravure (b). Les deux images montrent que les deux intégrations sont équivalentes. L'image b montre cependant que la gravure de l'alumine peut élargir les structures (gravure isotrope).**

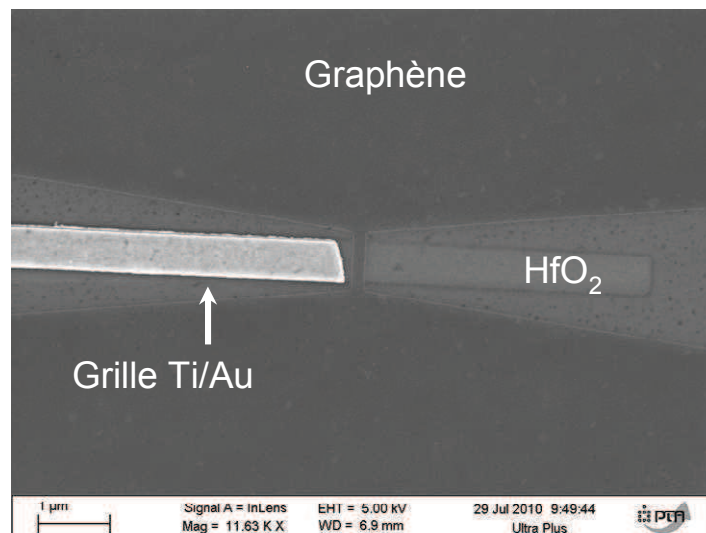
## 5.4 La grille

La grille est faite également par *lift-off*. Elle est commune à trois dispositifs dans un souci de gain de place. Trois largeurs de grille sont dessinées 100, 300 et 500 nm. Pour cette lithographie électronique, nous utilisons le PMMA qui est une résine positive de grande résolution. L'épaisseur du PMMA étant



de 270 nm environ, il ne faut pas déposer plus de 50 nm de métal. La grille est faite en Titane [Craciun09, Lemme07b] ou TiN [Lee10] qui a l'avantage de moins s'oxyder et de moins interagir avec l'alumine. Le dépôt de TiN a plusieurs inconvénients. Tout d'abord, celui-ci se fait par pulvérisation donc le dépôt est conforme ce qui rend le *lift-off* long. De plus, il est assez difficile de contrôler l'épaisseur déposée. En effet, 40 nm de TiN se déposent en quelques secondes. Ainsi, nous utilisons de préférence le dépôt de Titane par évaporation. Pour éviter l'oxydation du titane, nous déposons en fait 20 nm de Titane et 20 nm d'Or.

La lithographie électronique faite directement sur le diélectrique de grille nous permet de faire un nettoyage préalable grâce à un faisceau d'ion Argon directement dans la chambre de dépôt. Ce nettoyage enlève le fond de résine qui peut rester si la résine a été mal développée. S'il reste un fond de résine, les grilles formées disparaissent lors du *lift-off*. Malgré ce nettoyage, nous avons remarqué que l'adhérence entre le Titane et l'oxyde d'Hafnium est mauvaise lorsque la grille est faite par *lift-off*. Aucun échantillon avec une grille  $\text{HfO}_2$ /métal n'a pu être fabriqué.



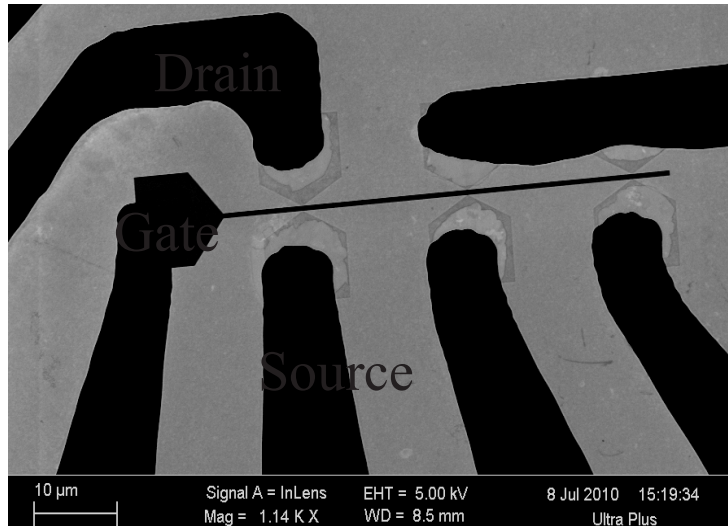
**Figure IV.20: Image MEB montrant une grille en Ti/Au coupée. Le métal n'adhère pas à l'oxyde d'hafnium.**

## 5.5 La reprise de contact

Pour la reprise de contact, les matériaux les plus utilisés dans la littérature sont le Titane, le Nickel, le chrome ou le palladium [Lin09b, Lin09c, Lemme08, Xia11, Nagashio09]. Le travail de sortie du titane est de 4,33 eV, du nickel 5,01 eV, du chrome 4,5 eV et du palladium 5,12 eV. Le travail de sortie des nanotubes de carbone a été mesuré entre 4,7 et 5 eV [Shiraishi01]. Les meilleures résistances de contact entre nanotubes de carbone et métal ont été mesurées avec un contact métallique en palladium. Dans notre cas, nous avons utilisé le titane et le nickel. En effet, ces matériaux semblent adaptés pour créer un contact ohmique entre le graphène et le métal [Dai02, Mann03, Chen05]. De plus, le palladium est un métal cher, peu utilisé dans les procédés de la microélectronique classique.

Pour cette étape qui nécessite ni résolution, ni réalignement fin, nous utilisons la lithographie optique. De plus, les résines optiques sont épaisses ce qui permet de déposer une grande épaisseur de métal utile pour poser les pointes directement sur les plots métalliques lors de tests électriques.

Nous utilisons pour cette étape une résine optique négative de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les contacts sont constitués d'un empilement de 20 nm de titane ou nickel et de 100 nm d'or.



**Figure IV.21 : Reprise de contact sur trois dispositifs. L'empilement est formé de 20nm de Nickel pour une meilleure accroche et 100nm d'Or pour poser les pointes de test directement sur les plots. De plus le Nickel permet d'avoir un bon contact ohmique avec le graphène. La lithographie optique permet un réalignement de 1  $\mu\text{m}$  ce qui est suffisant pour cette lithographie.**

## 6 Caractérisation électrique

Le substrat SiC utilisé pour obtenir le graphène est dopé. Il conduit donc à température ambiante. La résistivité donnée par le fabricant se situe entre 0,02 et 0,2  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Si l'on considère l'épaisseur totale du substrat (230  $\mu\text{m}$ ), la résistance du substrat est de 0,87  $\Omega$  ce qui est plus faible que la résistance mesurée dans le graphène (le graphène sur SiC a une résistance de couche comprise entre 100  $\Omega$  et 10  $\text{k}\Omega$  [Berger04, Moon10a]). Pour différencier la conduction dans le graphène de la conduction dans le SiC, il est nécessaire de faire les mesures à basse température. Ceci aura pour effet de geler la conduction dans le SiC. La conduction du SiC est nulle lorsque l'échantillon est mesuré en dessus de 50K. Toutes les mesures présentées par la suite sont faites à 20 K.

Nous avons observé des dispositifs fonctionnels pour chaque longueur de grille et pour des largeurs de canal de 100 nm et 200 nm. Aucune conduction n'est observée pour les rubans de 50 nm de largeur. Pour des canaux aussi fins, il est important de considérer les effets de bords. Il apparaît dans ces rubans une conduction par états localisés à cause des bords rugueux et de l'absorption de différentes espèces [Meng11]. La conduction est donc très mauvaise par rapport aux rubans plus larges.

Toutes les caractéristiques présentées dans cette partie sont mesurées sur un transistor de longueur de grille 500 nm et de largeur de canal 200 nm. L'intégration utilisée est l'intégration 2, mettant en œuvre l'utilisation du procédé *lift-off* lors du dépôt diélectrique.

### 6.1 Particularités observées

Pour du graphène exfolié ou du graphène obtenu sur métal et reporté sur isolant, l'effet ambipolaire est clairement visible [Novoselov04, Chen08, Tahy10]. La courbe  $I_D(V_G)$  est une courbe en V avec le minimum de conduction autour de  $V_G=0\text{V}$ . Contrairement au graphène exfolié ou CVD, le point de Dirac du graphène sur SiC ne se situe pas autour de  $V_G=0\text{V}$ . Comme le substrat sur lequel croît le graphène est dopé n, le graphène est lui-même dopé n. Lors de sa formation, un transfert de charge est observé entre le SiC et le graphène, ce qui conduit à la formation d'un graphène dopé. Il en résulte un décalage vers les tensions négatives du point de Dirac. Ce dopage se voit sur les courbes  $I_D(V_G)$  par un décalage du minimum de conduction [Kedzierski08, Moon10a, Wu08]. La figure ci-dessous (figure IV.22) présente la caractéristique  $I_D(V_G)$ . Le point de Dirac est autour de  $V_G=-22\text{V}$ . Cette valeur est bien plus importante que celles observées dans la littérature. Ceci semble être un effet de notre diélectrique de grille de mauvaise qualité qui altère les qualités du graphène. L'ambipolarité est donc difficile à observer puisque c'est à ces tensions que l'oxyde de grille claque.

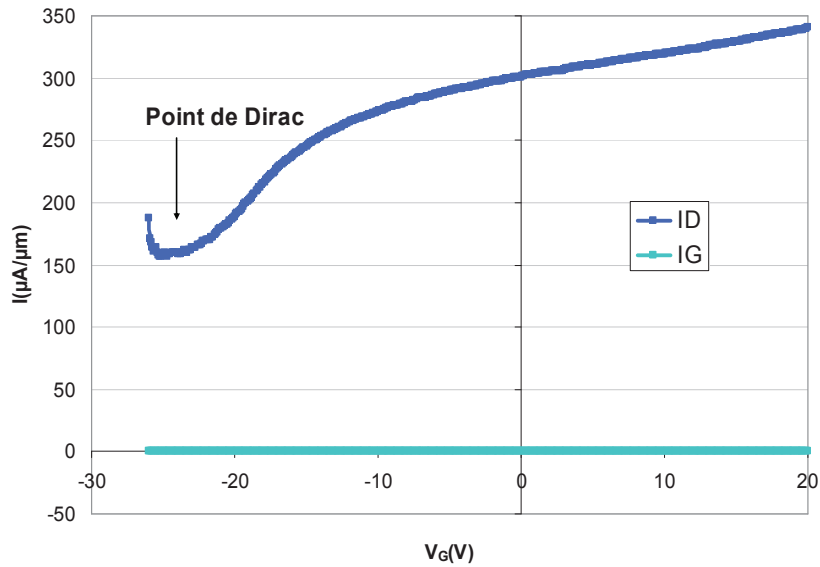


Figure IV.22 : Caractéristique  $I_D(V_G)$  pour un transistor de longueur de grille 500 nm et de largeur de canal 200 nm. Le point de Dirac normalement observé autour de  $V_G=0V$  est décalé vers les valeurs négatives de  $V_G$ .

A cause des fortes tensions de grille appliquées pour visualiser le point de Dirac, un hystérésis est observé sur la caractéristique  $I_D(V_G)$  lorsque la tension  $V_G$  imposée varie de -25V à 20V puis de 20V à -25V. Cet effet est probablement dû à l'oxyde de grille qui se charge. Si la mesure est répétée plusieurs fois à la suite, deux effets indésirables sont mis en évidence. Le point de Dirac se déplace encore plus vers les valeurs négatives de  $V_G$ , il n'est donc plus visible. De plus, le courant  $I_D$  diminue à chaque mesure.

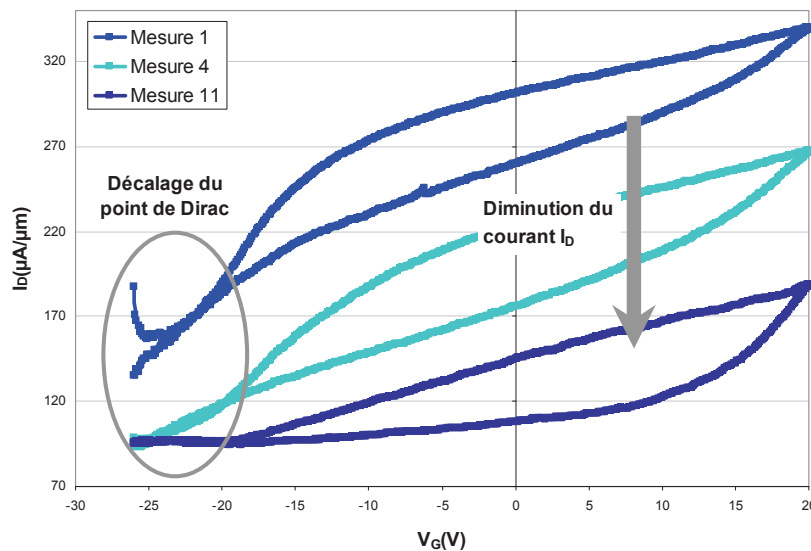


Figure IV.23 : Caractéristique  $I_D(V_G)$  mesurée onze fois. A chaque mesure le courant  $I_D$  diminue et le point de Dirac se décale vers les valeurs négatives de  $V_G$ .

Le fait que les performances se dégradent à chaque mesure confirme l'effet du diélectrique sur le graphène. Les mesures consécutives vieillissent le dispositif. Pour éviter cela, les mesures se feront entre -4 V et 4 V. Dans cette gamme de tension, il n'y a pas d'hystérésis observé.

## 6.2 Performance

L'effet de champ dans un transistor en graphène est très faible. Habituellement les rapports  $I_{ON}/I_{OFF}$  sont mesurés autour de 5-10. Ceci est dû à l'absence de bande interdite dans le graphène. La bande de conduction touche la bande de valence en un point de la zone de Brillouin : le point de Dirac. La densité de porteur est modulée autour du point de Dirac et c'est seulement pour une énergie de Fermi nulle que la conduction s'annule.

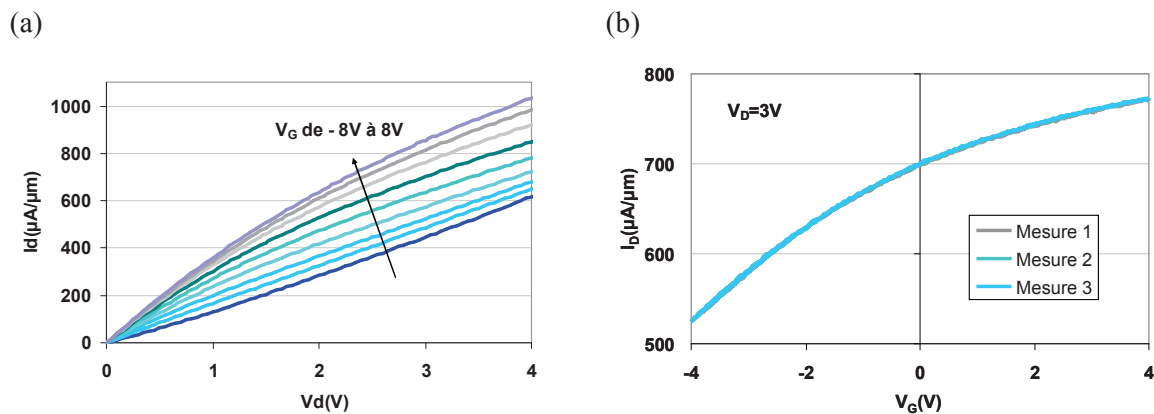
Pour extraire la mobilité dans le canal en graphène, nous utilisons la formule suivante [Moon10, Gu07, Wu08] :

$$\mu = \frac{L_G}{W} \frac{G_{mMAX}}{C_{ox} \times V_D} \quad \text{Equation IV.3}$$

avec  $L_G$  la longueur de grille du transistor,  $W$  la largeur du canal,  $G_{mMAX}$  la transconductance maximum mesurée,  $V_D$  la tension de drain et  $C_{ox}$  la capacité de grille définie comme :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{Al_2O_3}}{t_{Al_2O_3}} \quad \text{Equation IV.4}$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\epsilon_{Al_2O_3}$  la constante diélectrique de l'alumine, proche de 10, et  $t_{Al_2O_3}$  l'épaisseur d'alumine déposée.



**Figure IV.24 : Caractéristiques  $I_D(V_D)$  (a) et  $I_D(V_G)$  (b) d'un transistor de dimensions  $L_G=500$  nm et  $W=200$  nm. Le courant  $I_D$  est légèrement modulé par la grille**

Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  mesuré est en fait la modulation de courant observé entre  $V_G=-4V$  et  $V_G=4V$  et non le rapport entre le courant OFF mesuré au point de Dirac et le courant ON mesuré à  $V_G=V_D$ . Pour ces premières mesures, l'effet de champ mesuré ici est de 1,5 ce qui est classique pour le graphène et la mobilité est égale à  $25 \text{ cm}^2/(Vs)$  ce qui est, en revanche, très loin des valeurs attendues [Moon10].

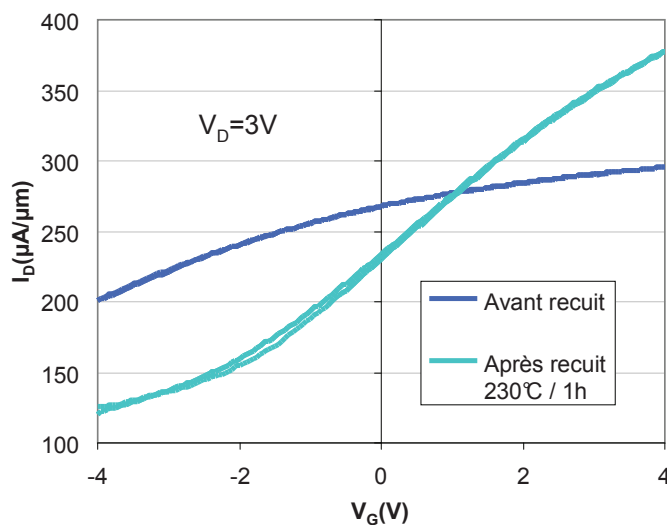
Face à ces valeurs mesurées, nous pensons que le graphène est contaminé. En effet, dès sa formation, le graphène est sorti du four et donc remis à l'air. Il y a alors interactions entre la vapeur d'eau de l'air et le graphène. Probablement des liaisons  $-OH$  se créent à la surface du graphène [Traversi09]. De plus, les étapes procédé sont une source de pollution. Les résines étalées sur le graphène et la gravure plasma doivent contaminer également le graphène [Staley07].

Plusieurs études récentes [Tanaka10, Cheng11, Geringer10] mettent en évidence l'effet d'un recuit du dispositif final sur les performances du transistor à canal en graphène (certaines études montrent également que le passage d'un fort courant dans le dispositif nettoie le graphène [Moser07, Echtermeyer07, Echtermeyer08]). Notamment l'équipe d'AMO [Szafrank10] qui travaille sur du graphène exfolié montre qu'un recuit à  $200^{\circ}C$  sous azote améliore de manière significative la mobilité mesurée. Nous avons décidé d'étudier l'influence de ce recuit sur les performances de nos dispositifs.

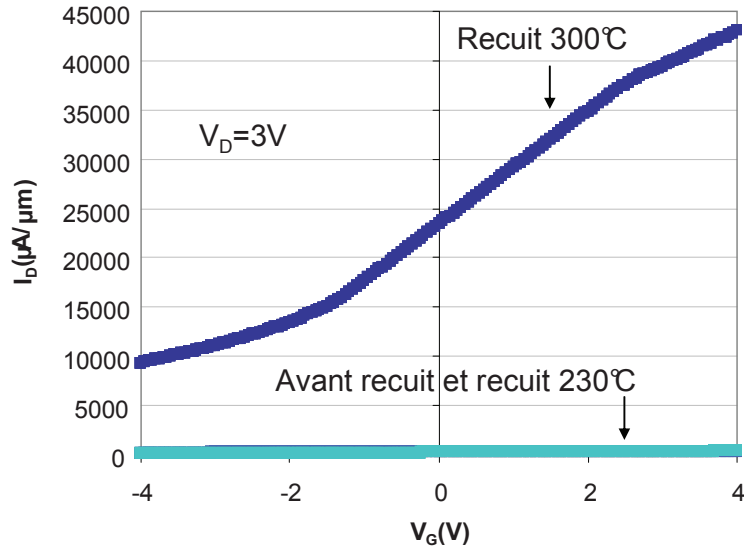
### 6.3 Influence du recuit sur les performances

Pour les recuits, nous disposons d'une étuve. Cette étuve peut atteindre  $400^{\circ}C$  et des recuits sous air ou sous azote sont possibles. Sachant que le graphène est consommé par l'oxygène nos recuits ont été réalisés sous atmosphère azote. Un premier recuit à  $230^{\circ}C$  sous azote pendant une heure a été réalisé. Ce recuit améliore légèrement les performances du dispositif puisque une mobilité de  $50\text{ cm}^2/(Vs)$  est désormais extraite et un ratio  $I_{ON}/I_{OFF}$  de 3 est observé. Ce recuit n'est apparemment pas assez élevé pour éliminer correctement la contamination puisque les valeurs de mobilité obtenues sont toujours basses. Un deuxième recuit à  $300^{\circ}C$  est fait sur le même échantillon. Les améliorations sont alors conséquentes puisque une mobilité de  $2000\text{ cm}^2/Vs$  est extraite. Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  reste égal à 4. La transconductance  $G_m$  atteint une valeur maximale de  $5000\text{ }\mu S/\mu m$ . Cette valeur est supérieure à la valeur record mesurée par Moon et al [Moon10a].

(a)



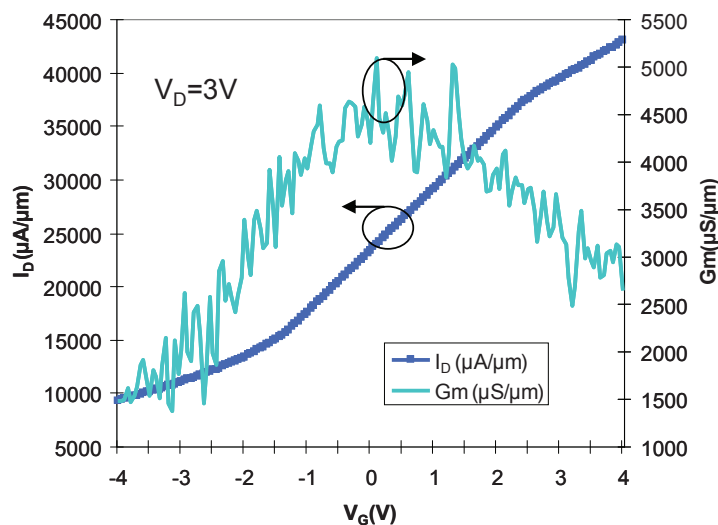
(b)



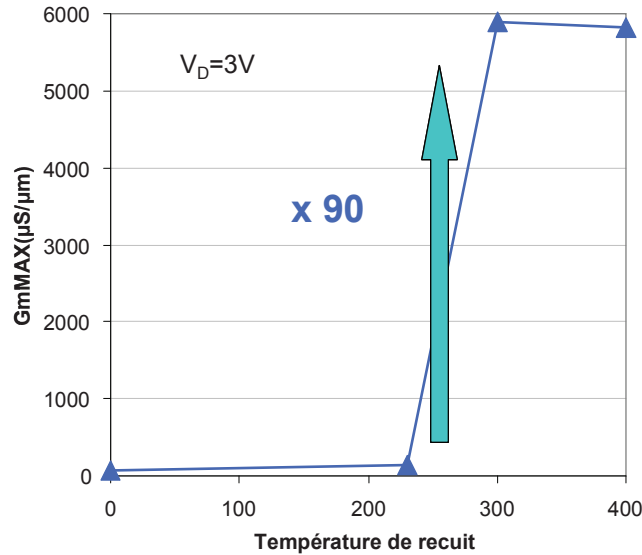
**Figure IV.25 : Caractéristique  $I_D(V_G)$  (a) avant et après un recuit à 230°C pendant une heure (b) avant et après un recuit à 300°C pendant une heure. Un recuit à 300°C permet d'augmenter considérablement la densité de courant dans le graphène.**

Un recuit à 400°C avec les mêmes conditions amène aux mêmes résultats, la mobilité est mesurée autour de 2000  $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ . Ainsi un recuit à 300°C est suffisant pour éliminer la plus grande partie de la contamination. Nous pensons que des impuretés sont éliminées dans l'alumine et à la surface du film de graphène.

(a)



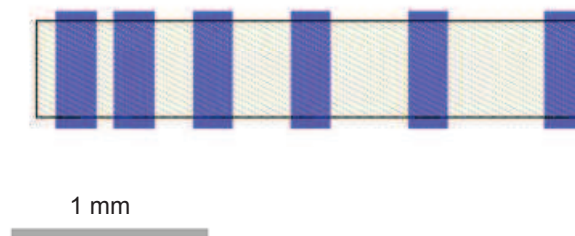
(b)



**Figure IV.26: (a) Caractéristiques  $I_D(V_G)$  et  $G_m(V_G)$  mesurées après un recuit à 300°C (b) Transconductance  $G_m$  en fonction de la température du recuit. L'amélioration des performances est considérable lorsque le recuit atteint 300°C.**

Les bons résultats ne sont mesurables qu'un certain temps. Si l'on attend quelques jours et que le même dispositif est mesuré de nouveau, la mobilité extraite est autour de 30  $\text{cm}^2/(\text{Vs})$  soit la même mobilité qu'avant recuit. L'effet du recuit sur les performances du transistor n'est pas durable. Le dispositif doit être testé immédiatement pour obtenir de bonnes performances.

Pour expliquer ce phénomène, des mesures de résistance de contact et de résistance de couche ont été faites à partir d'une structure TLM. Deux échantillons ont été fabriqués. Le premier avec une couche de graphène seule, le deuxième avec une couche de graphène recouverte d'alumine.



**Figure IV.27 : Schéma de la structure TLM. Le rectangle gris représente le ruban de graphène large de 500 $\mu\text{m}$  et les rectangles bleus représentent les plots métalliques en Nickel/Or.**

Dans le cas du premier échantillon, le graphène est dessiné par lithographie optique puis gravé en plasma  $\text{SF}_6$ . Les contacts métalliques sont fabriqués par un procédé *lift-off*. Ils sont d'abord dessinés en

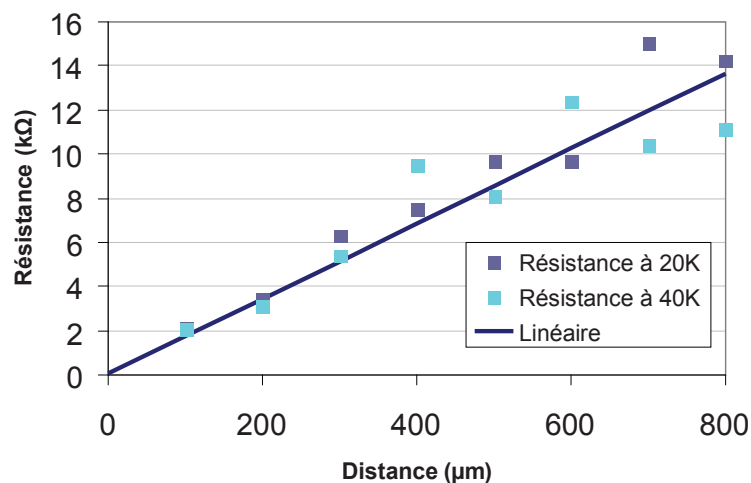


lithographie optique suivi d'un dépôt par évaporation de Nickel et d'Or. Pour le deuxième échantillon, les contacts sont faits de la même manière que le transistor précédent. Le graphène est dessiné en lithographie optique puis gravé par plasma SF<sub>6</sub>. L'alumine est déposé via ALD à 130°C (20 nm sont déposés). Des trous de résine sont dessinés en lithographie optique au niveau de la reprise de contact. L'alumine est gravée dans ses trous par de l'acide phosphorique chauffée. Une dernière lithographie optique et un *lift-off* forment les contacts métalliques.

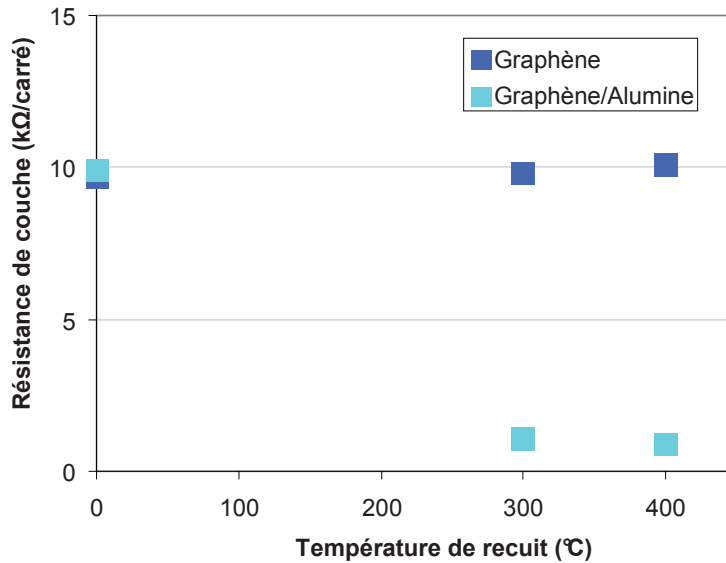
Comme nous l'avons vu précédemment, un recuit à 300°C sous azote pendant une heure suffit à améliorer de façon significative les performances du dispositif. C'est donc ce recuit que nous avons utilisé sur la structure TLM.

L'ordonnée à l'origine de la courbe tracée sur la figure IV.28 donne la valeur de la résistance de contact entre le graphène et le métal. L'ordonnée à l'origine se situe autour de zéro ce qui nous indique que cette mesure n'est pas assez précise pour extraire correctement la valeur de la résistance de contact. Les mesures faites à 20 K et 40 K montrent que les propriétés électriques de la couche de graphène ne varient pas avec la température de mesure. Ainsi, les mesures de résistance de contact ne sont pas très concluantes. Pour les deux échantillons, la résistance de contact extraite se situe autour de 0 Ω avant et après recuit.

Par contre, ces mesures donnent des informations intéressantes sur l'effet du recuit sur la résistance de couche du graphène. En effet, la mesure de résistance de couche pour le graphène seul ne montre pas d'effet du recuit. La valeur reste égale à 10 kΩ avant et après recuit. Par contre pour l'échantillon avec alumine, la résistance de couche vaut 9 kΩ avant recuit puis 1 kΩ après. Ainsi, nous pensons que le recuit pour le graphène seul élimine de la contamination (notamment de la contamination par groupements –OH) mais que le graphène absorbe de nouvelles espèces dès sa sortie du four. C'est pourquoi les mesures électriques ne montrent pas d'améliorations. En revanche, lorsque le graphène est recouvert d'alumine, le recuit permet d'évaporer les impuretés absorbées et l'alumine sert de protection lors de la remise à l'air de l'échantillon. L'adsorption de groupements oxygénés est plus lente et permet de mesurer le graphène propre. L'alumine offre donc un délai.



**Figure IV.28 : Mesure de la résistance de contact via une structure TLM pour un échantillon de graphène seul.**



**Figure IV.29 :** Extraction de la valeur de la résistance de couche (appelée aussi résistance carrée) du graphène et de l'empilement graphène/alumine. La résistance de l'empilement est affectée par le recuit sous azote alors que le graphène seul conserve sa valeur de 10 kΩ après recuit.

Après recuit, l'empilement graphène/alumine a une valeur de résistance de couche basse et assez proche de la valeur de résistance de couche mesurée sur le transistor après recuit. Pour la structure TLM la résistance vaut 1 kΩ alors qu'elle vaut 200 Ω pour le transistor. Cette différence peut être un effet de taille. En effet, le graphène dans la structure TLM a une largeur de 500 μm alors qu'elle est de 200 nm dans le transistor. Le nombre de grains et de joints de grains du graphène est donc plus élevé dans la structure TLM ce qui peut affecter les propriétés électriques [Červenka09, Yazyev10].

Ces résultats ont été présentés lors d'une conférence internationale (ULIS 2011) et ont fait l'objet d'une version étendue dans un journal (Solid State Electronics).

## **7 Conclusion**

L'intégration d'un transistor à canal en graphène nécessite une intégration sans plasma pour ne pas endommager le graphène. De plus, chaque étape contamine la couche de graphène. C'est pourquoi il est important de diminuer le nombre d'étapes procédé et de protéger le graphène dès que possible. Le procédé de fabrication que nous avons mis au point permet de protéger le graphène très tôt dans l'enchaînement technologique grâce à un dépôt de diélectrique.

Des dispositifs courts et étroits ont été fabriqués grâce à l'utilisation de la lithographie électronique. Peu d'études présentent des transistors aux dimensions aussi agressives. De plus, un réalignement entre lithographie de 20 nm est réalisé.

Le dépôt du diélectrique de grille est un point clé de l'intégration du transistor. En effet, nous n'avons pas accès à beaucoup de diélectriques de bonne qualité et le dépôt ALD est réputé difficile sur le graphène. Pourtant nous avons réussi à fabriquer des dispositifs fonctionnels avec un diélectrique de type « high-k » et une grille métal.

Les performances du dispositif sont largement améliorées après un recuit de l'échantillon à 300°C. La mobilité mesurée est à l'état de l'art (environ 2000 cm<sup>2</sup>/(V.s)). Le recuit nettoie la surface du graphène en désorbant des espèces. C'est la couche de diélectrique qui permet au graphène de ne pas se contaminer directement après la sortie. Ceci a été démontré en couplant les mesures de courant obtenues sur transistor et les mesures de résistances de couches obtenues sur une structure TLM.

## Bibliographie

- Alaboson11 J. M. P. Alaboson, Seeding Atomic Layer Deposition of High-k Dielectrics on Epitaxial Graphene with Organic Self-Assembled Monolayers, ACS Nano Volume 5, 2011
- Appenzeller09 J.Appenzeller, Graphene nanostructures for device applications, VLSI, 2009
- Avouris10 Ph. Avouris, Graphene-based fast electronics and optoelectronics, International Electron Devices Meeting, 2010
- Bae10 Sukang Bae, 30 inch Roll-Based Production of High-Quality Graphene Films for Flexible Transparent Electrodes
- Baus08 M.Baus, Device Architecture based on Graphene Channels, ICICDT, 2008
- Berger04 C. Berger et al, Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics, Journal Physics Chemistry B, 108, 19912, 2004
- Caldwell10 J.Caldwell, Technique for a dry transfer of epitaxial graphene onto arbitrary substrates, ACS Nano, 2010
- Červenka09 J. Červenka Structural and electronic properties of grain boundaries in graphite: Planes of periodically distributed point defects Physical Review B, 2009
- Chen05 Z.Chen The Role of Metal-Nanotube Contact in the Performance of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors, Nano Letters, 2005
- Chen08 Z.Chen, Mobility extraction and Quantum capacitance Impact in High Performance Graphene Field Effect Transistor Devices, IEDM, 2008
- Chen09 Z.Chen, Gate modulation of Graphene contacts on the scaling of graphene FETs, VLSI, 2009
- Cheng11 Z.Cheng, Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO<sub>2</sub>-Supported Graphene Devices, NanoLetters, 2011
- Craciun09 M.F.Craciun, Trilayer graphene is a semimetal with a gate tunable band overlap, Nature Nanotechnology, 2009
- Dai02 H. Dai, Carbon nanotubes: opportunities and challenges, Surface Science, 2002
- Echtermeyer07 T.J. Echtermeyer, A graphene-based electrochemical switch, 2007
- Echtermeyer08 T.J. Echtermeyer, Non volatile switching in graphene field effect devices, IEEE Electron Device Letters, Volume 29, 2008
- Everall91 N.J. Everall, The effect of laser-induced heating upon the vibrational raman spectra of graphites and carbon fibres, Carbon, 1991

Farmer10	D.B. Farmer, Graphene field-effect transistors with self-aligned gates, Applied Physics Letters 97, 013103, 2010
Geringer10	V.Geringer Electrical transport and low temperature scanning tunneling microscopy of microsoldered graphene, Applied Physics Letters 96, 2010
Gu07	G.Gu, Field effect in epitaxial graphene on a silicon carbide substrate, Applied Physics Letters 90, 253507, 2007
Han07	M.Y Han, Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons, Physical Review Letters 98, 206805, 2007
Kedzierski08	J. Kedzierski Epitaxial Graphene Transistors on SiC Substrates, IEEE Transactions on Electron Devices, Volume 55, 2008
Kim09	P.Kim, Graphene Nanoribbon Devices and Quantum Heterojunction Devices, IEDM, 2009
Lee10	J.Lee, RF Performance of Pre-patterned Locally-embedded-Back-Gate Graphene Device, IEDM, 2010
Lemme07a	M.C Lemme, A Graphene Field-Effect Device, IEEE Electron Device Letter 28, 654, 2007
Lemme07b	M.C. Lemme, Towards Graphene Field Effect Transistors, Electrochemical Society Meeting, 2007
Lemme08	M.C. Lemme, Mobility in graphene double gate field effect transistors, Solid State Electronics, 2008
Liao10	L.Liao High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate Nature, Volume 467, 2010
Lin09a	Y. M. Lin, 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene Volume 327 Science, 2009
Lin09b	Y.M Lin, Development of Graphene FETs for High Frequency Electronics, IEDM, 2009
Lin09c	Y.M Lin, Operation of graphene transistors at Gigahertz Frequencies, Nano Letters, 2009
Mann03	D.Mann, Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts, Nano Letters, 2003
Meng10	N. Meng, Influence of Temperature on High Frequency Performance of Graphene Nano Ribbon Field Effect Transistor, Device Research Conference, 2010
Meng11	N.Meng, Fabrication et caractérisation de transistors à base de Graphène Nano ruban en vue d'application haute fréquence, Thèse de l'Université de Lille, 2011

Meric08a	I. Meric RF Performance of top-gated, zero-band gap graphene field-effect transistors, International Electron Devices Meeting, 2008
Moon09	J.S Moon, Epitaxial-Graphene RF Field-Effect Transistors on Si-Face 6H-SiC Substrates, IEEE Electron Device Letter 30, 650 2009
Moon10a	J.S Moon, Top-Gated Epitaxial Graphene FETs on Si-Face SiC Wafers with a Peak Transconductance of 600 mS/mm, IEEE Electron Device Letters 31, 260, 2010
Moon10b	J.S. Moon, Self aligned Graphene on SiC and Graphene on Si MOSFETs on 75mm Wafers, Device Research Conference, 2010
Moser07	J. Moser, Current-induced cleaning of graphene Applied Physics Letters, 2007
Mueller09	T. Mueller, Efficient narrow-band light emission from a single carbon nanotube p–n diode, Nature Nanotechnology, 2009
Nagashio09	K.Nagashio, Metal/Graphene Contact as a Performance Killer of ultra High Mobility Graphene Analysis of Intrinsic Mobility and Contact resistance, IEDM, 2009
Ni08	Z.H. Ni, Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening, ACS Nano, 2008
Novoselov04	K. S. Novoselov et al, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 306, 666, 2004
Özyilmaz07	B. Özyilmaz Electronic transport in locally gated graphene nanoconstrictions Applied Physics Letters 91, 192107 2007
Robinson10	J.A. Robinson, Epitaxial Graphene Materials Integration: Effects of Dielectric Overlayers on Structural and Electronic Properties, ACS Nano Volume 4, 2010
Shiraishi01	M.Shiraishi, Work function of carbon nanotubes, Carbon, 2001
Shivaraman09	S.Shivaraman, Free standing epitaxial graphene, Nano Letters, 2009
Staley07	N. Staley Lithography-free fabrication of graphene devices, Applied Physics Letters, 2007
Szafranek10	B.N. Szafranek, Electrical observation of a tunable band gap in bilayer graphene nanoribbons at room temperature, Applied Physics Letters 96, 2010
Tahy10	K.Tahy, Device Characteristics of single layer graphene FETs grown on Copper, 2010
Tanaka10	S.Tanaka, Effect of current annealing on electronic properties of multilayer graphene Journal of Physics: Conference Series 232, 2010

- Tersoff99 J. Tersoff, Contact resistance of carbon nanotubes Applied Physics Letters Volume74, 1999
- Traversi09 F.Traversi, Integrated complementary graphene inverter Applied Physics Letters, 2009
- Unarunotai09 S.Unarunotai, Transfer of graphene layers grown on SiC wafers to other substrates and their integration into field effect transistors, Applied Physics Letters, 2009
- Wu08 Y.Q. Wu, Top-gated graphene field-effect-transistors formed by decomposition of SiC, Applied Physics Letters 92, 2008
- Wu10 Y.Q. Wu, RF Performance of Short Channel Graphene Field-Effect Transistor International Electron Devices Meeting, 2010
- Wu11 Y. Wu, High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon, Nature, 2011
- Xia10 F. Xia, Graphene Field Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature, Nano Letters, 2010
- Xia11 F.Xia, The origins and limits of metal-graphene junction resistance, Nature nanotechnology, 2011
- Yazyev10 O.V. Yazyev, Electronic transport in polycrystalline graphene, Nature Materials, 2010
- Yoh09 K.Yoh, Epitaxial graphene FETs with high on/off ratio grown on 4H-SiC, IEEE Nano, 2009

## Conclusion

### *Conclusions*

Dans ce manuscrit, nous avons présenté la fabrication complète d'un transistor à canal en graphène, de l'élaboration du matériau à l'obtention et la caractérisation électrique du dispositif. En complément, une étude poussée visant la détermination du nombre de couches est montrée.

Au niveau du matériau, il a été démontré que la croissance de film de graphène sur substrat SiC est plus complexe que la situation idéale d'un simple plan de graphène complètement découplé du substrat. L'état de l'art montre la présence d'une couche tampon entre le substrat et la première couche de graphène obtenue lors de la sublimation sur face silicium. Cette couche tampon doit être prise en compte lors de caractérisations physiques du matériau. Il apparaît que la surface obtenue après croissance dépend fortement des paramètres de croissance (gaz présents dans la chambre, pression des gaz, température). Pour obtenir une surface plane, il est nécessaire d'allonger la durée de graphitisation (autour de 5h de recuit) ou de réaliser la croissance sous environnement argon qui ralentit l'évaporation des atomes de silicium. Dans notre but de réduire le budget thermique, un recuit à 1350°C sous argon est démontré comme étant le recuit à la plus basse température publié. Ainsi, nous avons démontré que la croissance de graphène sur SiC est compatible avec un substrat silicium.

L'étude sur la caractérisation du nombre de couches de graphène présentée dans le chapitre trois donne deux informations importantes. La première, donnée par les images XPEEM de grandes dimensions, est le fait que le graphène obtenu est majoritairement de type monocouche ou bicouche. La seconde, donnée par l'étude KFM sur petites zones, est que le canal du futur transistor fabriqué est inhomogène. De plus, l'étude sur structures de graphène montre que le graphène est affecté par les étapes technologiques. Cette technique XPEEM-KFM est un moyen relativement rapide et efficace pour déterminer le nombre de couches de graphène sur SiC.

Nous avons réalisé des transistors courts et étroits avec un empilement de grille de type CMOS (diélectrique de grille/grille métal). Les performances du transistor après un recuit à 300°C sont à l'état de l'art international (autour de 2 000 cm<sup>2</sup>/(V.s)). Pour finir, le rôle d'un recuit sur les performances est présenté.

### *Perspectives*

Dans le but de fabriquer des transistors, il est indispensable d'obtenir une couche de graphène homogène sur la surface entière du substrat SiC (c'est-à-dire sur substrat deux pouces puis quatre pouces). Un moyen possible serait de réaliser des recuits à très hautes températures (autour de 2000°C) mais ceci élimine l'utilisation de substrat SiC/Si.



Des travaux sont en cours pour améliorer la surface des échantillons après graphitisation. Des derniers recuits sous argon montrent une surface plus lisse et moins désordonnée. Une étude XPEEM-KFM sur ces échantillons est en cours pour voir si le nombre de couche obtenu est moins dispersé. Une fois l'obtention d'une couche homogène obtenue, il faudra se focaliser sur la réduction du nombre de couches vers la monocouche ou la bicouche de graphène.

Une autre perspective est l'utilisation de graphène obtenu sur métal. Il faudrait réaliser des transistors puis comparer leurs performances avec ceux obtenus durant ces travaux de thèse.

Une étude sur la fonctionnalisation du graphène dans le but d'ouvrir une bande interdite est également en cours d'étude. Le but est de greffer des molécules sur la feuille de graphène après sa croissance sur SiC. Une autre manière d'ouvrir une bande interdite est de définir des canaux de graphène plus fins, autour des 10 nm. Des efforts sur la lithographie électronique et la gravure sont à faire pour réaliser ce genre de canaux et réduire l'impact des effets de bords sur la conduction des canaux. Il est également possible de travailler avec des bicouches de graphène, il faut pour cela contrôler parfaitement le nombre de couches.

Pour permettre de travailler sur grande surface (plaque huit pouces) et ainsi faciliter l'intégration des transistors, il est nécessaire de développer le transfert de couche de graphène sur une plaque de silicium oxydée. Une surface de 1 mm<sup>2</sup> a été transférée sur BPSG, des études plus poussées doivent être menées. Le transfert en utilisant le graphène par dépôt catalytique et un polymère semble la voie la plus prometteuse.

Concernant les transistors, il est nécessaire de travailler sur leur stabilité dans le temps. Pour cela plusieurs axes de travail sont possibles :

Il faut tout d'abord optimiser les nettoyages du graphène notamment après les gravures. En effet, d'après l'étude KFM du chapitre III, les rubans de graphène sont pollués par des résidus de résine. Ces résidus peuvent être responsables de la mauvaise stabilité dans le temps des dispositifs fabriqués.

De plus, une étude sur le dépôt de diélectrique est nécessaire. Un diélectrique de meilleure qualité et plus dense doit être envisagé avec dépôt à plus haute température (250 – 300 °C) et recuit après dépôt (800°C) qui permet d'éliminer les molécules d'eau présentes dans le diélectrique. De plus, l'interface entre le diélectrique et le graphène doit être amélioré. Une couche organique entre le graphène et le diélectrique, utilisée par l'équipe d'IBM, améliore cette interface.

Pour finir, une passivation complète du transistor après fabrication serait intéressante pour empêcher une adsorption d'espèces.

Les accès doivent être également étudiés. La distance entre grille et source/drain doivent être réduits pour améliorer les performances. Une grille auto alignée permet de réduire les résistances d'accès et donc d'améliorer les performances. De plus seul deux métaux ont été utilisés pour réaliser les contacts métalliques sur graphène. D'autres matériaux tel que le palladium doivent être évalués.

Une étude approfondie de l'extraction de la mobilité doit être réalisée. En effet, l'extraction de la mobilité faite dans ces travaux permet d'avoir une estimation de la mobilité des transistors, il est nécessaire d'utiliser des méthodes plus complètes pour extraire correctement cette mobilité.

Enfin, des mesures RF doivent être réalisées pour évaluer les performances en fréquence de nos transistors.





---

## **Etude de l'intégration de transistors à canal en graphène épitaxié par une technologie compatible CMOS**

---

Le graphène est un plan unique d'atomes de carbone formant une structure en nid d'abeilles. Dans le cas idéal, le graphène possède des propriétés physiques étonnantes résultant de sa structure électronique en « cône de Dirac ». En particulier, la mobilité électronique dans le graphène est exceptionnelle ce qui ouvre des perspectives pour les transistors futurs. Dans cette thèse notre objectif est de tester les propriétés et les performances de transistors réalisés sur graphène à l'aide d'une technologie compatible CMOS. Depuis 2004, il est connu qu'on peut obtenir ce matériau bidimensionnel à partir de la graphitisation du carbure de silicium (SiC). C'est cette technique qui a été utilisée ici. Parmi les résultats obtenus, nous présenterons en particulier une méthode innovante pour déterminer le nombre de couches de graphène. Nous détaillerons la technologie d'intégration mise au point, avec la réalisation de transistors à canal court et étroit. Nous montrerons les caractéristiques obtenues. La mobilité électronique mesurée est à l'état de l'art international. Nous analyserons également le rôle du diélectrique de grille sur la qualité des performances.

---

## **Integration of transistors with epitaxial graphene channel using a CMOS-like technology**

---

Graphene consists of a single atoms plane reorganized in honeycomb lattice. Ideal graphene has astonishing properties coming from his electronic structure in Dirac cone. One of these properties is an exceptional mobility indispensable for future transistors. In this work, our objective is to evaluate properties and performance of transistors based on graphene. These transistors are fabricated by using a CMOS-like integration. Since 2004, graphene can be obtained via sublimation of silicon carbide substrate. We used this technique to study graphene. We will present a particular method to enumerate the number of layer obtained in surface and the integration choosen to obtain short and thin transistors. We will show electrical characteristic obtained. The electronic mobility measured is similar to the state of the art. An analysis of the gate dielectric is also presented.