



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Présentée et soutenue par :

Pierre TRINSOUTROT

le vendredi 7 février 2014

Titre :

Synthèse de graphène par CVD catalytique sur cuivre et nickel

Ecole doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'environnement

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique – UMR 5503

Directeur(s) de Thèse :

Brigitte Caussat

JURY :

Élisabeth BLANQUET, Directrice de recherche, SIMAP, St Martin D'Herès, Rapporteur

Alain DOLLET, Directeur de recherche, PROMES, Perpignan, Rapporteur

Aziz ZENASNI, Docteur-HDR, CEA, Grenoble, Absent

Johann CORAUX, Chargé de recherche, Institut Néel, Grenoble, Examineur

Marc MONTHIOUX, Directeur de recherche, CEMES, Toulouse, Examineur

Hélène TAP BETEILLE, Professeur, INP de Toulouse, Invité

Walter ESCOFFIER, Maître de conférence, INSA de Toulouse, Invité

Hugues VERGNE, Maître de conférence, INP de Toulouse, Co-encadrant

Brigitte CAUSSAT, Professeur, INP de Toulouse, Directrice de thèse

Avant - Propos

Ce travail a été possible grâce à un financement européen accordé au projet GRENADA. Je commencerai donc par remercier Aziz Zenasni qui a bâti ce projet.

Je souhaite également remercier les membres du jury : Elisabeth Blanquet et Alain Dollet qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse, Johann Coraux, Marc Monthieux et Aziz Zenasni qui, dans leurs domaines de compétences respectifs, ont porté un regard extérieur sur ce travail, en ont pointé les faiblesses et les points forts et ont finalement validé ma démarche scientifique.

Brigitte Caussat et Hugues Vergnes ont encadré cette thèse. Je les remercie de la confiance qu'ils m'ont accordée en me proposant ce sujet. Ils se sont montrés très disponibles tout au long de ces trois années et leurs appuis scientifiques se sont encore renforcés pendant la rédaction de ce mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont aussi à tous les chercheurs du CIRIMAT, LAAS, TEMSCAN et LGC qui ont enrichi ces travaux par leurs études et leurs discussions scientifiques. Je remercie particulièrement et chaleureusement Véronique Conédérat qui a passé beaucoup de temps à réaliser le fastidieux transfert de nos échantillons et Olivier Marsan pour m'avoir formé sur la spectroscopie Raman.

Mes expérimentations n'auraient pas été possibles sans l'aide de nos deux super-techniciens Michel Molinier et Étienne Prévot, capables de transformer les idées les plus farfelues en manip' fiable et fonctionnelle.

Je remercie Béatrice Biscans, directrice du LGC, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et, pour leur disponibilité et leur gentillesse en toutes circonstances, Claudine, Jean-Luc, Dany ,Alain et Patricia.

Le travail dans les locaux de l'ENSIACET a été des plus agréables durant 3ans, grâce notamment aux doctorants et post-doctorants avec qui j'ai pu partager des moments de détente autour d'une partie de tarot ou lors des sorties Alambic, et aussi une entraide dans tous les domaines ! Je me souviendrai de Jean-Mich, Baptiste, Nico, Céline, Fatima, Nick, Youën, J-S, Sara, Martial, Laetitia, Pierre et tous les autres... avec une mention particulière à Nicoco alias "DJ-cop31" mon partenaire de bureau !

Je remercie de tout coeur l'ensemble de ma famille, et plus particulièrement mes parents, Isabelle et Richard, Xavier et Audrey, Anne et Cédric pour leurs encouragements et la confiance qu'ils n'ont cessé de me porter.

Un très grand merci à Isaura : sa présence, sa patience et sa bonne humeur m'ont donné le courage et l'énergie nécessaires dans la réalisation de ce travail.

Enfin, à ceux que j'ai pu oublier et que je regretterai de ne pas avoir cités, j'exprime tous mes remerciements.

Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1 Contexte de l'étude.....	7
2 Présentation du graphène	9
2.1 <i>Le graphène</i>	9
2.1.1 Structure cristallographique.....	10
2.1.2 Structure de bande.....	11
2.2 <i>Propriétés du graphène</i>	12
2.2.1 Propriétés électriques	12
2.2.2 Propriétés mécaniques.....	13
2.2.3 Propriétés thermiques	14
2.2.4 Propriétés optiques.....	14
2.3 <i>Applications du graphène</i>	15
2.3.1 Transistors à effet de champs	15
2.3.2 Electrode conductrice transparente	17
2.3.3 Domaine de l'énergie	22
2.3.4 Capteurs	24
2.3.5 Relation entre les applications et les propriétés du graphène	25
2.4 <i>Procédés de synthèse du graphène</i>	26
2.4.1 Clivage mécanique	26
2.4.2 Décomposition thermique de carbure de silicium	28
2.4.3 Exfoliation d'oxyde de graphite.....	29
2.4.4 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) catalytique	30
2.4.5 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	33
2.4.6 Autres approches	33
2.4.7 Comparaison de l'ensemble des procédés de synthèse du graphène	34
2.5 <i>Caractérisation du graphène synthétisé par CVD</i>	36
2.5.1 Spectroscopie Raman	36
2.5.2 Microscopie Optique	39
2.5.3 Microscopie électronique	39
2.5.4 Différentiation expérimentale du graphite et du graphène.....	40
2.6 <i>Les défauts dans le graphène</i>	41
3 Synthèse du graphène sur cuivre	43
3.1 <i>Le cuivre</i>	43
3.2 <i>Influence des paramètres opératoires</i>	44
3.2.1 Nature du précurseur	44
3.2.2 Le substrat.....	45
3.2.3 Température de synthèse	50
3.2.4 Concentration de méthane	51
3.2.5 Concentration d'hydrogène	52

3.2.6	Durée de dépôt	53
3.2.7	Pression totale.....	54
3.2.8	Vitesse de refroidissement.....	54
3.2.9	Position du substrat dans le réacteur	55
3.3	<i>Mécanismes de formation du graphène</i>	56
3.3.1	Formation des espèces réactives	57
3.3.2	Identification des espèces réactives.....	57
3.3.3	Nucléation et croissance	59
3.3.4	Formation de flocons de graphène multi-couches	60
3.4	<i>Dépôts réalisés sur cuivre à partir d'éthylène</i>	62
3.4.1	Influence des paramètres opératoires	62
3.4.2	Mécanismes de formation	63
3.5	<i>Résumé des conditions opératoires permettant d'optimiser la qualité du graphène</i>	64
4	Synthèse du graphène sur nickel	65
4.1	<i>Le nickel</i>	66
4.2	<i>Influence des paramètres opératoires sur nickel plan</i>	66
4.2.1	Le substrat	66
4.2.2	Nature du précurseur	69
4.2.3	Température de synthèse	69
4.2.4	Concentration de méthane	70
4.2.5	Concentration d'hydrogène	70
4.2.6	Durée de dépôt	70
4.2.7	Vitesse de refroidissement.....	71
4.3	<i>Influence des paramètres opératoires sur mousse de nickel</i>	72
4.4	<i>Mécanismes de formation</i>	73
5	Transfert du graphène	73
Chapitre 2 MATERIEL ET METHODES		77
1	Installation et matériels expérimentaux	79
1.1	<i>Présentation du réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</i>	79
1.1.1	Le réacteur CVD.....	79
1.1.2	Thermique du réacteur :	81
1.2	<i>Substrats étudiés</i>	84
1.3	<i>Protocole de synthèse du graphène sur les différents catalyseurs</i>	86
1.3.1	Conditions opératoires des dépôts sur feuille de cuivre	87
1.3.2	Conditions opératoires des dépôts sur wafer de silicium revêtu de nickel.....	88
1.3.3	Conditions opératoires des dépôts sur mousse de nickel	89
1.4	<i>Méthodes de transfert et de dissolution du catalyseur</i>	90
1.4.1	Catalyseurs : feuille de cuivre.....	90
1.4.2	Catalyseur : mousse de nickel	92
1.5	<i>Prévention des risques et sécurité</i>	92
2	Méthodes d'analyse	93
2.1	<i>Spectroscopie Raman</i>	94
2.1.1	Principe de la spectroscopie Raman	94

2.1.2	Présentation du spectromètre Raman:.....	96
2.1.3	Récapitulatif des paramètres et protocole d'analyses.....	100
2.1.4	Interprétation des spectres Raman.....	100
2.2	<i>Microscopie optique</i>	101
2.3	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	102
2.4	<i>Diffraction des Rayons X</i>	104
2.5	<i>Chromatographie phase gaz</i>	106
2.6	<i>Mesure de surface spécifique</i>	107
2.7	<i>Mesure de transmission optique</i>	107
2.8	<i>Mesure de résistance</i>	108
3	Conclusion	110
Chapitre 3 SYNTHÈSE DE GRAPHÈNE SUR CUIVRE À PARTIR DE METHANE		111
1	Dépôts basse pression	113
1.1	<i>Etude préliminaire</i>	114
1.1.1	Modélisation du réacteur sous Fluent.....	114
1.1.2	Premiers essais.....	116
1.2	<i>Etude paramétrique</i>	117
1.2.1	Uniformité du dépôt.....	117
1.2.2	Etude de répétabilité.....	118
1.2.3	Pureté du substrat.....	119
1.2.4	Influence du nettoyage des échantillons.....	120
1.2.5	Influence du temps de dépôt.....	122
1.2.6	Influence de la température de dépôt.....	123
1.2.7	Influence de la pression partielle de méthane.....	124
1.2.8	Conclusion de l'étude paramétrique.....	126
1.3	<i>Mécanismes de formation du graphène</i>	127
1.3.1	Observations complémentaires.....	127
1.3.2	Mise en évidence d'un effet cage.....	129
1.4	<i>Modélisation des espèces radicalaires formées</i>	134
1.4.1	Validation expérimentale du modèle chimique.....	138
1.5	<i>Formation de nucléi multi-couches et mécanisme de formation du graphène</i>	138
2	Dépôts haute pression	142
2.1	<i>Etude préliminaire</i>	143
2.2	<i>Etude paramétrique</i>	144
2.2.1	Influence du temps de traitement thermique pré-dépôt.....	144
2.2.2	Influence de la pression partielle de CH ₄	147
2.2.3	Influence du temps de dépôt.....	150
2.2.4	Influence du rapport de concentration H ₂ /CH ₄	152
2.2.5	Bilan sur les mécanismes de formation du graphène.....	154
2.3	<i>Processus de dépôt en plusieurs étapes</i>	155
2.3.1	Dépôt séparé en deux étapes.....	155
2.3.2	Dépôt en trois étapes.....	156
2.4	<i>Changement d'échelle</i>	158

2.4.1	Etude préliminaire.....	159
2.4.2	Substrats 3 pouces	160
2.5	<i>Propriétés physiques et tests applicatifs du graphène.....</i>	<i>161</i>
2.5.1	Transfert	162
2.5.2	Transmittance optique	163
2.5.3	Résistivité	164
2.5.4	OLED	165
2.5.5	Tests LNCMI.....	165
3	Conclusion du chapitre.....	166
Chapitre 4 SYNTHÈSE DE GRAPHÈNE SUR NICKEL A PARTIR DE METHANE		169
1	Wafer Si/SiO₂ revêtu de nickel	171
1.1	<i>Limite de l'étude</i>	<i>172</i>
1.2	<i>Etude de la reproductibilité et de l'uniformité des dépôts.....</i>	<i>173</i>
1.2.1	Etude de répétabilité.....	173
1.2.2	Uniformité du dépôt	174
1.2.3	Influence de la position dans le réacteur	174
1.3	<i>Etude paramétrique.....</i>	<i>175</i>
1.3.1	Influence de la pression partielle de CH ₄	176
1.3.2	Influence du rapport H ₂ /CH ₄	177
1.3.3	Influence du temps de dépôt	178
1.3.4	Influence de la vitesse de refroidissement.....	180
2	Mousse de nickel	181
2.1	<i>Etude préliminaire :.....</i>	<i>182</i>
2.1.1	Répétabilité du procédé.....	182
2.1.2	Uniformité du dépôt	184
2.1.3	Influence de la position dans le réacteur	186
2.2	<i>Etude paramétrique.....</i>	<i>189</i>
2.2.1	Influence de la pression partielle de CH ₄	189
2.2.2	Influence du rapport de concentration H ₂ /CH ₄	190
2.2.3	Influence du temps de dépôt	191
2.2.4	Influence de la vitesse de refroidissement :.....	192
2.3	<i>Comparaison des résultats obtenus sur nickel plan et mousse.....</i>	<i>194</i>
2.4	<i>Tests applicatifs :</i>	<i>194</i>
3	Conclusion	196
Chapitre 5 SYNTHÈSE DE GRAPHÈNE A PARTIR D'ETHYLENE.....		199
1	Dépôt sur feuille de cuivre	201
1.1	<i>Etude de faisabilité</i>	<i>201</i>
1.2	<i>Etude paramétrique :.....</i>	<i>202</i>
1.2.1	Influence de la température :.....	202
1.2.2	Influence du rapport H ₂ /C ₂ H ₄	203
1.2.3	Influence de la pression totale	204
1.2.4	Limite et conclusion de l'étude paramétrique :	205

1.3	<i>Utilisation d'éthylène dilué</i>	205
1.3.1	Influence de la température de dépôt	206
1.3.2	Influence de la concentration d'éthylène	207
1.3.3	Influence du temps de prétraitement thermique pré-dépôt.....	208
1.3.4	Influence du rapport H ₂ /C ₂ H ₄	209
1.3.5	Conclusion de l'étude paramétrique.....	210
2	Dépôt sur mousse de nickel :	210
2.1	<i>Mécanismes de formation du graphène</i>	212
2.2	<i>Etude de reproductibilité</i>	215
2.3	<i>Etude paramétrique</i>	215
2.3.1	Influence de la température de dépôt	215
2.3.2	Influence de temps de recuit pré-dépôt :	220
2.3.3	Influence du temps de dépôt	221
2.3.4	Changement de catalyseur	222
2.4	<i>Tests applicatifs</i>	224
3	Conclusion	227
	Conclusion générale et Perspectives	229
	Annexe 1	235
	Annexe 2	235
	Annexe 3	237
	Annexe 4	237
	Annexe 5	251
	Annexe 6	253
	Liste des figures	259
	Liste des tableaux	266
	Références bibliographiques	269

Introduction Générale

Les 40 dernières années ont vu une prodigieuse évolution dans les domaines de l'électronique, de l'énergie et des moyens de communications. Porté par une société de consommation de plus en plus exigeante, le renouvellement des produits manufacturés se doit d'être toujours plus rapide. Néanmoins, un essoufflement commence à se faire sentir, qu'il soit dû à des limites physiques comme c'est le cas pour les technologies basées sur le silicium si l'on en croit l'« International Technology Roadmap for Semiconductors », ou qu'il soit lié à la rareté ou la dangerosité d'un matériau. A titre d'exemple, les faibles réserves mondiales d'indium rendent caduc, à long terme, l'utilisation des ITO comme électrodes conductrices transparentes dans les panneaux photovoltaïques ou les écrans tactiles. De plus, l'explosion de la demande énergétique accompagnant cette course à l'innovation, à la miniaturisation et aux performances est une limite supplémentaire à nos techniques actuelles. Ainsi, en France, les technologies de l'information et de la communication, dont l'essor a commencé dans les années 90, représentent désormais, d'après un rapport de la GDCIS (direction générale de la compétitivité de l'industrie et des services), près de 13% de la consommation électrique. Pour assurer la pérennité de ce rythme effréné d'évolution, le développement de nouvelles technologies, à la fois moins énergivores et plus efficaces, devient primordial.

Pour permettre à ces nouvelles technologies de voir le jour, le développement de nouveaux matériaux est nécessaire. Ces derniers devront être multifonctionnels et présenter un large éventail de propriétés. Les nanomatériaux peuvent répondre à ces critères et font actuellement l'objet de nombreuses recherches. Bien que le passage du stade expérimental à celui de l'exploitation industrielle soit délicat, il reste possible à relativement court terme. Ainsi, 20 ans après la découverte des nanotubes de carbone, ces derniers sont désormais produits industriellement.

En 2004, A.Gleim et K.Novoselov sont parvenus à isoler un nouveau type de nanomatériau: le graphène. C'est le premier cristal de structure bidimensionnelle à avoir été observé. Les différentes études dont il a fait l'objet ont mis en évidence d'excellentes propriétés d'ordre électrique, thermique, optique, mécanique... Un vif engouement s'est emparé de la communauté scientifique pour ce matériau depuis 2006/2007.

En 2010, le graphène a fait l'objet de plus de 3000 publications scientifiques et 600 demandes de brevets ont été déposées. Certains experts du domaine prévoient une utilisation industrielle du graphène à relativement court terme. Ainsi Novoselov et coll. (2012) ont proposé une roadmap pour le graphène qui montre que le matériau pourrait être utilisé industriellement pour la confection d'écrans tactiles d'ici 2 à 3 ans. Dès 2009, Graphene Industries et Graphene Works ont commencé à commercialiser du graphène. Cependant, malgré une augmentation du nombre d'entreprises travaillant dans la synthèse du graphène, le coût de ce dernier reste prohibitif pour un usage à grande échelle. En effet, 80 cm² de graphène se monnaient en 2013 autour de 750\$. L'utilisation du graphène à un niveau industriel ne pourra être effectif qu'à la condition de parvenir à considérablement réduire son prix de revient.

Déjà, différents procédés permettant l'obtention de graphène ont été mis au point, chacun d'entre eux présentant des avantages et des inconvénients. C'est dans ce contexte, que début 2011, le projet européen GRENADA (GraphenE for NanoscaleD Applications) a été lancé. Ce projet regroupe sept partenaires : des industriels (Varta/VMI, FIAT), des universités étrangères (Cologne(All.), Lancaster(UK), Valence(Esp.)) et des organismes de recherche français (CEA-LETI, Institut NEEL, LGC). L'objectif est de parvenir à synthétiser du graphène pour les différentes applications visées, à savoir, les batteries Li-ion, les supercapacités et les diodes électroluminescentes organiques (OLED). Dans GRENADA, le rôle du LGC est de synthétiser du graphène par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD) catalytique. De toutes les techniques actuellement utilisées, la synthèse par CVD catalytique semble être la plus adaptée à un usage industriel pour la synthèse de graphène plan. C'est en effet le seul procédé permettant simultanément l'obtention de grandes surfaces de graphène et une bonne qualité cristalline.

En parallèle, à GRENADA, un projet BQR de l'INP de Toulouse a été initié. Dans le cadre de ce projet nous avons fourni du graphène au LNCMI/INSA (W.Escoffier) pour

mesurer les propriétés de conduction du graphène sous champ magnétique intense et au LAAS (H.Tap Béteille) pour utilisation dans des cellules photovoltaïques à base de silicium.

L'activité de recherche sur le graphène au sein du LGC a débuté avec cette thèse. Au cours de celle-ci un réacteur dédié à la synthèse de graphène par CVD a été conçu et modélisé via le code commercial FLUENT. Des dépôts ont été réalisés sur des feuilles de cuivre et des wafers de silicium revêtus de cuivre et de nickel, dans le but de synthétiser du graphène adapté à une utilisation comme électrode conductrice transparente dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED). L'emploi de mousse de nickel comme catalyseur du graphène a également été étudié. L'application visée dans ce cas est l'utilisation du graphène comme matériel d'anode des batteries Li-ion.

Le manuscrit issu de ce travail est composé de cinq chapitres :

Dans le premier, nous expliquerons le contexte de cette étude. Puis, nous présenterons le graphène et énumérerons ses propriétés physiques, nous détaillerons ses applications potentielles ainsi que les différents procédés de synthèse. La synthèse du graphène par CVD sur cuivre et nickel sera alors détaillée. Nous nous emploierons à présenter l'état de l'art, en particulier concernant l'influence des différents paramètres opératoires et les mécanismes de formation du graphène.

Le deuxième chapitre sera composé de deux parties. La première décrira le réacteur utilisé ainsi que les dispositifs techniques mis en place pour la synthèse du graphène. La seconde partie fera l'inventaire des différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées durant cette thèse.

Le chapitre suivant présentera l'ensemble des résultats de l'étude de la synthèse de graphène sur cuivre. Une première campagne expérimentale a été menée à une pression de 0,5 Torr afin d'étudier les mécanismes de formation du graphène. La seconde campagne expérimentale, réalisée à 700 Torr, a eu pour but de développer un protocole de synthèse permettant l'obtention de graphène monocouche d'excellente qualité, en vue d'une utilisation du matériau comme électrode transparente dans un dispositif OLED.

Le quatrième chapitre concernera les campagnes expérimentales portant sur la synthèse de graphène sur nickel. Deux types de substrat ont été utilisés : des wafers de silicium revêtus de nickel et des mousses de nickel. Pour les deux types de substrat, une étude paramétrique a été effectuée. Enfin, les substrats mousses recouverts de graphène ont été testés comme matériaux d'anode pour les batteries Li-ion.

Le dernier chapitre traitera de la synthèse de graphène à partir d'éthylène. Dans une première partie, les dépôts ont été réalisés sur des feuilles de cuivre. Le but était d'obtenir du graphène de qualité comparable à celle atteinte avec le méthane comme gaz précurseur, tout en diminuant la température de synthèse. La seconde partie de ce chapitre présentera la campagne expérimentale relative à la synthèse de graphène à partir d'éthylène sur substrat mousse de nickel. Une partie des échantillons réalisés a ensuite été testée comme matériel d'anode de batterie Li-ion.

Chapitre 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Afin de constituer une base à nos propres travaux, nous effectuons ici une revue bibliographique générale des différents sujets abordés lors de cette thèse.

Le but de cette analyse bibliographique est d'établir un état de l'art sur la synthèse du graphène par CVD sur cuivre et nickel. Nous nous intéresserons également aux modèles de pyrolyse des gaz proposés dans la littérature. Mais dans un premier temps, après une rapide présentation du contexte de la thèse, ce chapitre sera l'occasion de présenter le matériau central de ce travail : le graphène.

Sommaire

1	Contexte de l'étude	7
2	Présentation du graphène	9
2.1	<i>Le graphène</i>	9
2.2	<i>Propriétés du graphène</i>	12
2.3	<i>Applications du graphène.....</i>	15
2.4	<i>Procédés de synthèse du graphène</i>	26
2.5	<i>Caractérisation du graphène synthétisé par CVD</i>	36
2.6	<i>Les défauts dans le graphène</i>	41
3	Synthèse du graphène sur cuivre	43
3.1	<i>Le cuivre.....</i>	43
3.2	<i>Influence des paramètres opératoires.....</i>	44
3.3	<i>Mécanismes de formation du graphène</i>	56
3.4	<i>Dépôts réalisés sur cuivre à partir d'éthylène</i>	62
3.5	<i>Résumé des conditions opératoires permettant d'optimiser la qualité du graphène</i>	64
4	Synthèse du graphène sur nickel	65
4.1	<i>Le nickel</i>	66
4.2	<i>Influence des paramètres opératoires sur nickel plan.....</i>	66
4.3	<i>Influence des paramètres opératoires sur mousse de nickel.....</i>	72
4.4	<i>Mécanismes de formation.....</i>	73
5	Transfert du graphène	73

1 Contexte de l'étude

Il y a plus de 70 ans, les travaux de Peierls et coll. (1934) et Landau et coll. (1937) ont démontré que tout système strictement 2D est thermodynamiquement instable. Dans l'approximation harmonique et pour une température strictement supérieure au zéro absolu, les fluctuations thermiques détruisent l'ordre à grande distance et donc interdisent l'existence d'une structure exclusivement 2D comme le graphène. Toutefois, la théorie n'exclut pas qu'un système quasiment 2D puisse exister dans un espace tridimensionnel. Expérimentalement l'influence d'un substrat ou de déformations spatiales peut suffire à stabiliser la structure.

En 1947, les travaux menés sur le graphite par P.R.Wallace laissaient supposer que le graphène présenterait des propriétés exceptionnelles à condition de pouvoir l'isoler.

En 2004 A.Geim et K.Novoslov parvenaient à isoler le graphène par clivage mécanique et obtenaient en 2010 le prix Nobel de physique pour leur recherche. Les propriétés supposées du graphène ont très rapidement suscité un vif engouement de la communauté scientifique pour ce matériau, engouement illustré sur la figure 1.1 qui présente l'évolution des brevets publiés ces dernières années concernant le graphène.

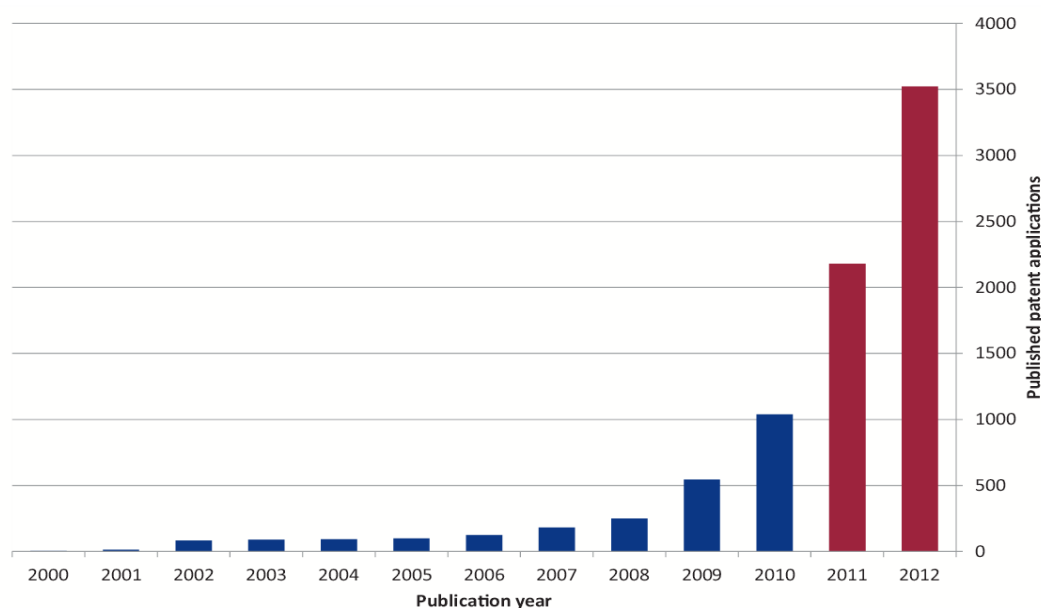


Figure 1.1 : Evolution du nombre de brevets concernant le graphène (image issue de « The Intellectual Property Office » <http://www.ipo.gov.uk/informatics-graphene-2013.pdf>)

L'intensité des activités de recherche autour du graphène a permis d'aboutir, en 2012, à l'élaboration des premiers prototypes de transistors à base de graphène par Samsung et IBM. Il semble désormais que ce matériau fera partie de notre quotidien à plus ou moins long terme, comme illustré sur la figure 1.2.

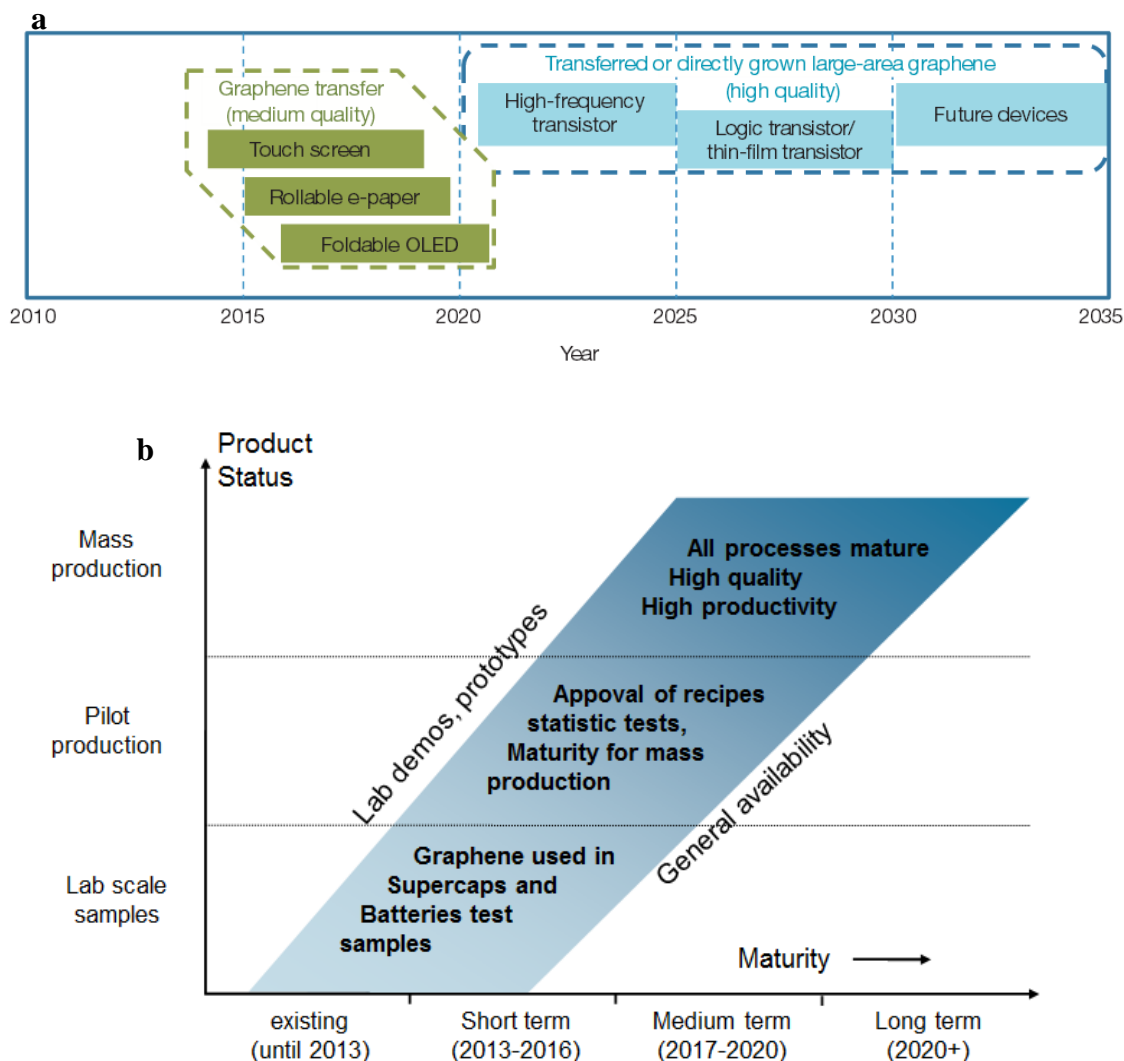


Figure 1.2 : Feuille de route pour l'utilisation du graphène dans (a) les écrans (en vert) et les composants électroniques (en bleu) (Novoselov et coll., 2012) et (b) les batteries et supercapacités (réalisée par les partenaires industriels du projet GRENADA)

Mais, avant cela, le développement de procédés de synthèse adaptés aux exigences d'une production industrielle est nécessaire. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse.

Cette dernière a été financée par le projet européen intitulé FP7-NMP GRENADA qui est l'acronyme de « GRaphenE for NANoscaled Applications ». Celui-ci vise à développer des technologies de production viables industriellement, permettant la synthèse de graphène présentant les propriétés nécessaires à son utilisation dans les applications visées qui sont : les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les supercités et les batteries Li-ion.

Les différents partenaires du projet ainsi que leurs rôles respectifs sont présentés dans le tableau 1.1.

Partenaire	Statut	Localisation	Rôle
CEA-Leti	Organisme de recherche public	Grenoble - France	- Porteur du projet - Synthèse de graphène par diffusion à partir de sources carbonées solides - Réalisation d'une partie des tests applicatifs OLED
Université de Cologne	Université	Cologne - Allemagne	- Synthèse de graphène par CVD catalytique sous ultra vide
Université de Lancaster	Université	Lancaster – Royaume Uni	- Caractérisation des films par microscopie champs proches
Université de Valence	Université	Valence – Espagne	- Synthèse de graphène par oxydoréduction
Institut Néel	Laboratoire CNRS	Grenoble - France	- Synthèse de graphène par CVD catalytique, en particulier sous ultravide
Fiat	Industriel	Turin – Italie	- Tests applicatifs OLED et super-capacités
Varta/VMI	Industriel	Gratz – Autriche	- Tests applicatifs batterie Li-ion
LGC	Laboratoire CNRS	Toulouse – France	- Synthèse de graphène par CVD catalytique - Etude des mécanismes de formation du graphène

Tableau 1.1 : Présentation et rôle des partenaires du projet GRENADA

2 Présentation du graphène

2.1 Le graphène

Le graphène, cristal bidimensionnel d'épaisseur 0,34 nm entièrement composé de carbone, est une des formes allotropiques du carbone présentées sur la figure 1.3 (Bollotin et coll., 2008 ; Meng et coll., 2012). Cet ensemble se compose de matériaux naturels tels que le graphite ou le diamant et de matériaux synthétiques, issus des recherches en nanotechnologie, comme les fullerènes, les nanotubes de carbone et maintenant le graphène. Les bords d'un cristal de graphène peuvent s'agencer suivant deux géométries : « armchair et zigzag ».

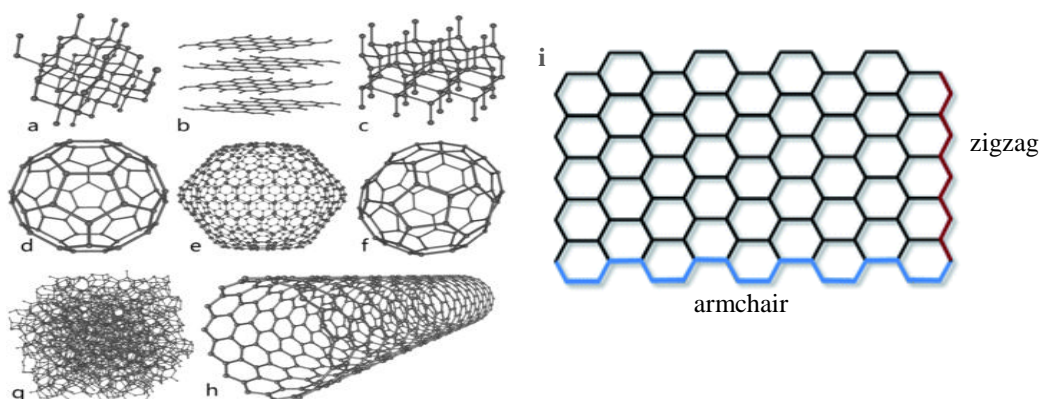


Figure 1.3 : Les huit formes allotropiques, naturelles et synthétiques du carbone. a) diamant, b) graphite, c) lonsdaléite, d) C60 e) C540 f) C70 g) carbone amorphe h) nanotube i) graphène.

La particularité du graphène, est la remarquable combinaison de ses nombreuses propriétés : électriques, thermiques, optiques, mécaniques... Leur association fait du graphène un candidat pour de nombreuses applications. Avant de détailler davantage les performances de ce matériau, une rapide présentation de sa structure cristallographique et de sa structure de bande s'impose car ce sont d'elles que découlent les propriétés uniques du graphène. Pour une revue plus complète, le lecteur intéressé pourra se reporter à Rao et coll. (2013).

2.1.1 Structure cristallographique

La structure cristallographique du graphène consiste en une succession d'hexagones de carbone. Le terme « arrangement en nid d'abeille » est souvent utilisé pour illustrer cette structure particulière dont l'obtention est rendue possible par une hybridation sp^2 des atomes de carbone (figure 1.4) (Moonzur et coll., 2011).

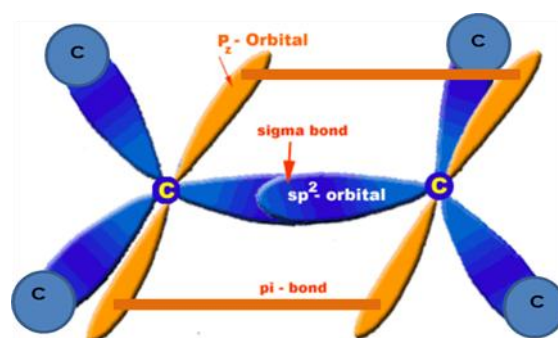


Figure 1.4 : Hybridation sp^2 du carbone (image issue de « citycollegiate.com »)

Les orbitales hybrides sont orientées dans le même plan, avec des angles de 120° . Chaque atome de carbone forme alors 3 liaisons covalentes avec ses plus proches voisins dans un plan de graphène, donnant à ce matériau d'excellentes propriétés mécaniques. Le quatrième électron reste dans une orbitale p_z perpendiculaire aux trois orbitales hybridées. Le recouvrement de deux orbitales p_z étant bien plus faible que celui des orbitales hybridées, le dernier électron de la couche de valence va participer à l'existence d'une bande de faible énergie responsable de la conduction électronique du graphène.

La structure en nid d'abeille, résultant de l'hybridation sp^2 des atomes de carbone, ne correspond pas directement à un réseau de Bravais bidimensionnel, c'est-à-dire à un arrangement périodiques d'atomes dans le plan. En effet, il est impossible de générer entièrement la maille de graphène à l'aide d'un unique atome de carbone et de deux translations. La description du cristal de graphène passe donc par l'association d'un réseau de Bravais et d'un motif contenant plusieurs atomes de carbone. La structure cristallographique du graphène se compose donc d'une maille élémentaire triangulaire avec deux atomes par maille dont les paramètres sont définis sur la figure 1.5.

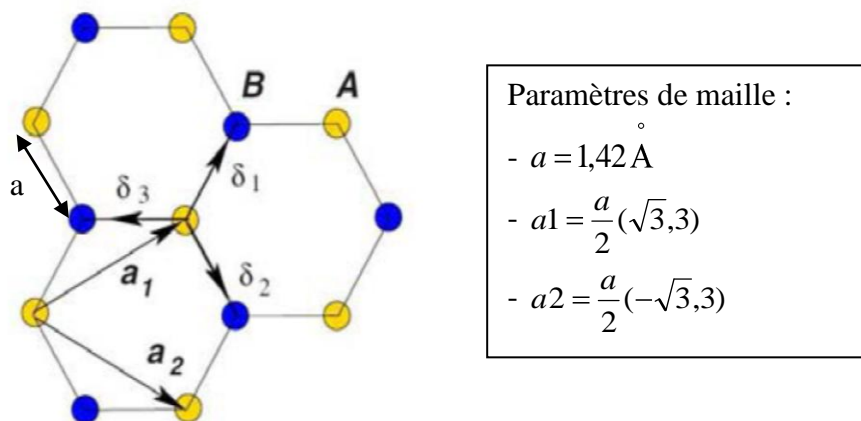


Figure 1.5 : Réseau direct du graphène. Les vecteurs a_1 , a_2 et les atomes A,B définissent le réseau de Bravais du graphène (Castro et coll., 2009)

2.1.2 Structure de bande

Dans la littérature, la structure de bande du graphène est généralement calculée via la méthode des liaisons fortes. Celle-ci fait appel à des combinaisons linéaires des orbitales p_z évoquées précédemment et peut s'appliquer dans le cas où le recouvrement entre orbitales voisines est faible. Nous n'entrerons pas davantage dans le détail de la méthode de calcul et seuls les principaux résultats seront présentés (Ashcroft et coll., 2002).

Pour mieux appréhender les phénomènes relatifs aux structures de bande du graphène, il est nécessaire de considérer le réseau réciproque du graphène qui est présenté sur la figure 1.6.

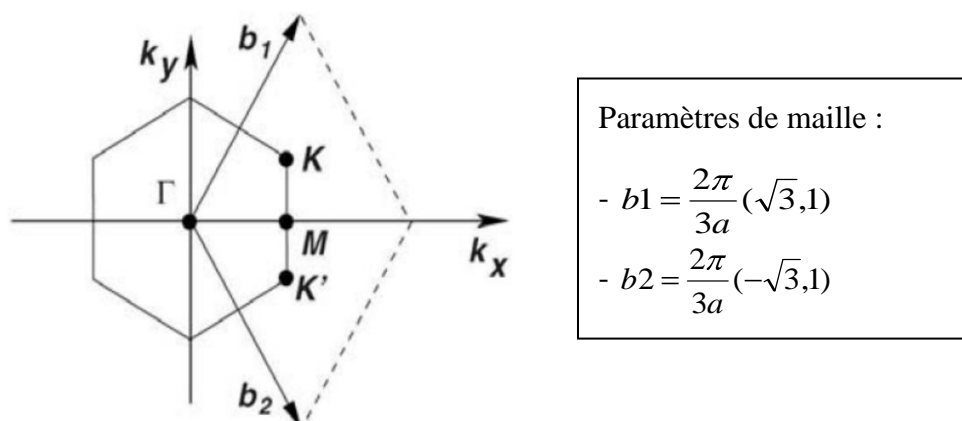


Figure 1.6 : Réseau réciproque du graphène, les vecteurs b_1 et b_2 définissent la première zone de Brillouin (Castro et coll., 2009)

La présence de deux atomes par maille élémentaire entraîne l'existence de deux points non équivalents K et K' situés aux extrémités de la zone de Brillouin. La figure 1.7 présente la structure de bande du graphène, calculée par la méthode des liaisons fortes. Les bandes de conduction et de valence se confondent au niveau des points K et K' de la zone de Brillouin faisant apparaître des cônes de Dirac. Cette particularité fait du graphène à la fois un semi-conducteur (densité d'états électroniques nulle au niveau de Fermi) et un semi-métal (contact

en un point des bandes de valence et de conduction). Le graphène est alors souvent dénommé « semi-conducteur à gap nul » (Poumirol et coll., 2011).

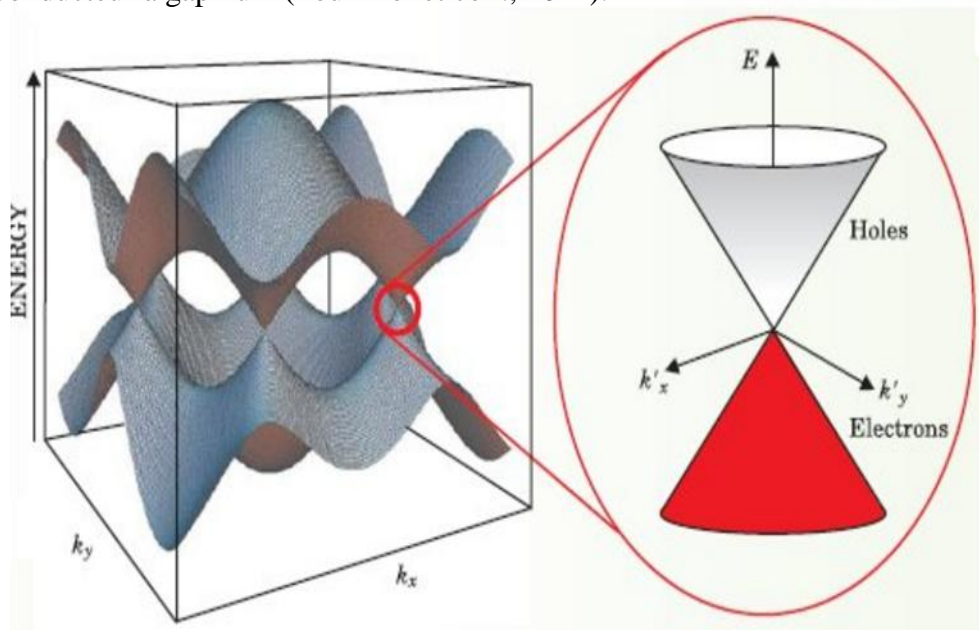


Figure 1.7 : Représentation de la structure de bande des électrons dans le graphène. Proche de K et K', la relation de dispersion est relativiste avec une masse effective nulle (cône de Dirac) (Wilson et coll., 2006).

2.2 Propriétés du graphène

Le graphène se distingue principalement à travers ses propriétés électriques, mécaniques, thermiques et optiques, comme détaillé ci-dessous. Par ailleurs, un autre point très intéressant est que l'ensemble des propriétés du graphène, du fait de sa structure 2D, sont isotropiques dans le plan du film.

2.2.1 Propriétés électriques

La conductivité électrique du graphène est due au fait que les électrons se déplacent comme s'ils n'avaient pas de masse et s'apparentent ainsi à des quasi-particules appelées fermions de Dirac (Katsnelson et coll., 2007). Ce phénomène fait du graphène le matériau présentant la plus grande mobilité électronique jamais enregistrée à température ambiante, comme le montre le tableau 1.2 où sont comparées les mobilités électriques de plusieurs semi-conducteurs.

Matériau	Mobilité en $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à $T= 300\text{K}$	Référence
Silicium	1 450	(Arora et coll., 1982)
Germanium	3 800	(Morin et coll., 1954)
InSb	77 000	(Debnath et coll., 2012)
GaAlAs/GaAs	100 000	(Bisotto et coll., 2012)
Graphène suspendu	200 000	(Bolotin et coll., 2008)

Tableau 1.2 : Comparaison des mobilités électriques de plusieurs semi-conducteurs mesurées expérimentalement.

La valeur de mobilité électronique obtenue par Bolotin et coll. (2008) avec du graphène suspendu exempt de défaut, reste un cas idéal, et sera certainement difficilement transposable à une échelle industrielle.

Les propriétés du graphène, et en particulier la mobilité électronique, sont corrélées au procédé d'obtention du graphène comme l'illustre le tableau 1.3.

Matériau	Mobilité en $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à $T=300\text{K}$	Référence
Clivage mécanique	15 000	(Geim et coll., 2009)
Graphène via carbure de silicium	2000	(Deheer et coll., 2011)
Graphène CVD sur Ni	3700	(Kim et coll., 2009)
Graphène CVD sur Cu	10000	(Yan et coll., 2012)
Graphène via NTC	1500	(Jiao et coll., 2010)
Graphène via graphite oxydé	4	(Gengler et coll., 2010)

Tableau 1.3 : Mobilité électronique du graphène mesurée pour différentes techniques de synthèse

En règle générale, d'un procédé à l'autre, la qualité cristalline du graphène ne sera pas la même. Par exemple, le graphène obtenu par oxydoréduction possède une importante densité de défauts tandis que le graphène issu de la CVD a tendance à avoir de nombreux joints de grain. Tous ces défauts représentent des freins à la mobilité des électrons et, globalement, plus une technique de synthèse induit la formation de défauts, plus la mobilité électronique observée dans le graphène synthétisé est faible.

2.2.2 Propriétés mécaniques

Les liaisons covalentes C-C, d'une longueur de 0,142 nm, donnent au graphène d'exceptionnelles propriétés mécaniques. Ainsi, à épaisseur égale, le graphène serait 300 fois plus dur que l'acier. Les travaux de référence dans l'évaluation des propriétés mécaniques du graphène sont ceux de Lee et coll. (2008). A partir de tests effectués par nano-indentation, présentés sur la figure 1.8, les auteurs sont parvenus à mesurer une résistance à la contrainte de 130 GPa. A titre de comparaison, celle du kevlar n'est que de 3 GPa. Le module d'Young du graphène, qui traduit la force à appliquer par m^2 pour déformer un matériau, est de 1TPa soit comparable à celui du diamant.

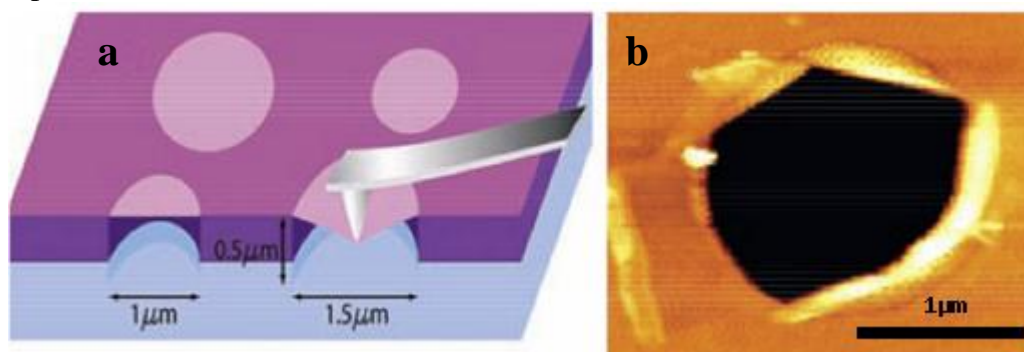


Figure 1.8 : Caractérisation des propriétés mécaniques du graphène par nano-indentation (a) schéma de l'expérience, (b) image AFM d'une membrane de graphène fracturée (Lee et coll., 2008)

Outre son excellente résistance, le graphène est également flexible. Ainsi Yan et coll. (2012) ont montré qu'il était possible de l'étirer de 20% sans pour autant diminuer les performances électriques du matériau.

2.2.3 Propriétés thermiques

La conductivité thermique du graphène suspendu a été mesurée à $5000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Ghosh et coll., 2008), ce qui est nettement supérieur à celle observée dans les autres structures carbonées. A titre de comparaison, la conductivité thermique dans le diamant ne dépasse pas $3300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Berman et coll., 1992). A l'image de la conductivité électrique, la conductivité thermique du graphène est fortement influencée par son nombre de couches et son support comme le résume le tableau 1.4.

Type de graphène	Conductivité thermique en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Référence
Monocouche suspendue	5000	(Ghosh et coll., 2010)
Monocouche déposée sur substrat	3000 – 4000	(Ghosh et coll., 2010)
Bi-couches	2800	(Ghosh et coll., 2010)

Tableau 1.4 : Conductivité thermique du graphène exfolié dans différentes configurations, à température ambiante

Le graphène possède également un coefficient de dilatation thermique très faible. Les travaux de Duhee et coll. (2011) lui attribuent un coefficient de dilatation thermique négatif d'au maximum, $-8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ entre 0 et 500 K. Selon Singh et coll. (2011) ce coefficient deviendrait positif au dessus de 600 K. Enfin l'étude de Jiang et coll. (2009) tend à montrer que le graphène présente un coefficient de dilatation nul lorsqu'il est déposé sur un substrat. Ce faible coefficient de dilatation thermique est souvent rendu responsable de la formation de plissure du film de graphène lorsqu'il est synthétisé par CVD (Chen et coll., 2009).

2.2.4 Propriétés optiques

En raison de sa faible épaisseur, le graphène possède une grande transparence optique classiquement comprise entre 80 et 97% selon les caractéristiques du graphène (Becerril et coll., 2008 ; Choi et coll., 2012). D'après diverses études, l'absorption résultante d'une couche de graphène est de seulement 2,3% à 550 nm (Niar et coll., 2008). A titre de comparaison, la transparence optique d'un film d'ITO oscille, suivant l'épaisseur du film, entre 75% à plus de 90%. En moyenne ces films présentent une transparence optique de 90% (Gulen et coll., 2013 ; Tseng et coll., 2013)

Le graphène présente une autre caractéristique optique intéressante pour sa caractérisation. En effet, du fait d'interférences optiques, le graphène apparaît par contraste lorsqu'il est déposé sur du SiO_2 d'épaisseur 300 nm, comme observé sur la figure 1.9. C'est la raison pour laquelle le graphène est généralement transféré sur ce type de substrat afin de faciliter son observation.

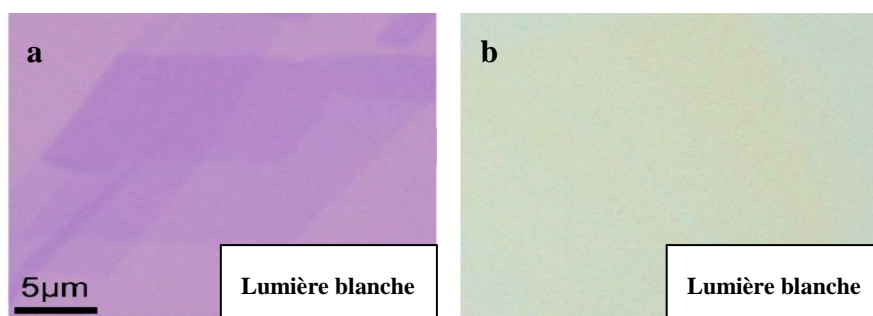


Figure 1.9 : Observation du graphène dans les mêmes conditions sur différentes épaisseurs de SiO_2 (a) 300nm, (b) 200nm (Blake et coll., 2007)

Le graphène est parfois décrit comme le matériau possédant potentiellement et simultanément, la meilleure résistance mécanique, la meilleure conductivité thermique et la meilleure mobilité électronique tout en étant transparent. La combinaison d'aussi bonnes propriétés font du graphène un excellent candidat pour bon nombres d'applications détaillées ci-dessous.

2.3 Applications du graphène

2.3.1 Transistors à effet de champs

Ces dispositifs sont largement utilisés actuellement dans l'ensemble des dispositifs électroniques, en particulier dans les mémoires et les processeurs. Il en existe une grande variété: les JFET (jonction field effect transistors), dans lesquels la tension de grille contrôle l'extension de la région de déplétion d'une jonction PN, les MESFET (metal semiconductor FET), dans lesquels la jonction PN est remplacée par une jonction métal-semiconducteur, et enfin les MOSFET (metal oxide FET), dans lesquels la grille est séparée du semiconducteur par un oxyde, jouant le rôle d'un isolant (Skotnicki et coll., 2000).

Le principe d'un transistor à effet de champs est commun aux différentes sous-catégories de transistors. Il repose sur l'existence d'un canal, c'est à dire d'une zone dans laquelle les porteurs sont libres de se mouvoir sous l'action d'un champ. Les porteurs passent ainsi d'une borne à une autre à travers ce canal sous l'action d'un champ électrique. De ce fait un transistor peut être assimilé à un interrupteur nanométrique contrôlé par une tension (Skotnicki et coll., 2000).

Jusqu'à présent, l'amélioration des dispositifs à base de transistor a été possible grâce à la miniaturisation de ces derniers. Néanmoins cette approche commence à montrer ses limites en raison de l'apparition d'effets dits de canal court qui se traduisent par des décalages de la tension de seuil, une réduction de la barrière de potentiel source-canal sous l'effet de la tension de drain (DIBL), un percement éventuel, des effets de transport non stationnaire ou de saturation de la vitesse, etc... (Frank et coll., 2001). Inclure du graphène dans la région du canal aboutirait à un canal à haute mobilité qui réduirait l'effet des perturbations de canal court (Schwierz et coll., 2010). Les premières réalisations, faites à partir de graphène

synthétisé par clivage mécanique, se sont révélées prometteuses. Les transistors ainsi obtenus présentaient une densité de porteur de 10^{13} cm^{-2} ayant une mobilité de $10000 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Néanmoins, l'intégration du graphène dans les transistors soulève un problème. En effet, le graphène ne possède pas de bande interdite, la bande de conduction et la bande de valence se rejoignant aux points de Dirac. Dès lors, le ratio on/off qui est le rapport entre le courant traversant le transistor lorsqu'il est en position On et lorsqu'il est en position Off, est fortement réduit. Si ce rapport est trop faible, il devient difficile de savoir si le transistor est en état On ou Off. L'IRTS (International Technology Roadmap of Semiconductors) affirme qu'un ratio supérieur à 10^4 est requis pour l'utilisation du graphène dans les transistors logiques. Pour pallier à cet inconvénient, deux types d'approches sont proposées dans la littérature : le contrôle de la morphologie du graphène ou son dopage.

--> Contrôle de la morphologie du graphène

Une première possibilité fait suite aux prédictions de McCann et coll. (2006) qui stipulent qu'un gap apparaît entre les bandes de conduction et de valence avec du graphène bicouches. L'une des premières concrétisations expérimentales de cette approche est celle proposée par Ohta et coll. (2006) qui ont observé un gap de 0,2 eV avec leur graphène bicouches. Néanmoins les études les plus récentes tendent à montrer que le gap maximal pouvant être atteint via cette méthode ne pourra jamais dépasser les 0,4 eV nécessaires pour une utilisation du graphène dans les transistors logiques (Merici et coll., 2008 ; Oostinga et coll., 2008).

Une seconde option consiste à utiliser des nano-rubans de graphène. Mettre le graphène sous cette forme permet un confinement des électrons dans une structure à une dimension au lieu de deux. Ce confinement provoque l'apparition d'un gap. Cette approche reste délicate dans la mesure où les propriétés développées divergeront suivant la structure adoptée par les bordures des rubans (« armchair » ou « zigzag ») et la largeur du ruban. Des gaps de 0,4 eV ont pu être obtenus par différentes équipes de recherche (Zhao et coll., 2010 ; Whiteway et coll., 2011). Bien que différentes méthodes soient utilisées pour avoir des nano-rubans de graphène, les voies les plus utilisées sont la lithographie (Han et coll., 2007 ; Bai et coll., 2009) et la synthèse chimique (Li et coll., 2008b). Cette deuxième approche permet l'obtention de largeurs de rubans plus faibles, de l'ordre de 10-15 nm contre 20-30 nm par lithographie, tout en améliorant le contrôle de l'uniformité de la largeur du ruban.

--> Dopage du graphène

Cette approche fait l'objet de plus en plus de recherches. Le dopage peut prendre deux formes : l'absorption de gaz (Schedin et coll., 2007), de métal (Giovannetti et coll., 2008) ou de molécules organiques (Chen et coll., 2007) à la surface du graphène ou la substitution d'atomes de carbone par des atomes d'azote ou plus rarement de bore. Le dopage peut être effectué au moment de la synthèse de graphène (Qu et coll., 2010, Luo et coll., 2011a) ou

provenir d'un post traitement (Deng et coll., 2011 ; Jeong et coll., 2011). En théorie, un gap peut être créé en dopant le graphène avec de l'azote à condition que le pourcentage d'atomes de substitution soit supérieur à 25% (Wei et coll., 2011). Néanmoins, il a été expérimentalement prouvé qu'un gap se forme pour des concentrations d'azote moindres. Dans leur étude, Zhang et coll. (2011a) ont montré l'existence d'un gap de 0,16eV pour un graphène dopé à 2,9% at. à l'azote. Ce gap est encore insuffisant pour une application dans les FET, mais il est probable qu'une augmentation de la proportion d'atomes de substitution permettrait son élargissement.

Cependant, plusieurs études ont mis en évidence une baisse de la mobilité électronique avec l'augmentation de la proportion d'atomes dopants. En réalisant la synthèse et le dopage du graphène par CVD, Jin et coll. (2011) ont montré que l'insertion de 2,4% d'atomes d'azote induisait une diminution de moitié de la mobilité électronique au sein du graphène.

Le tableau 1.5 propose de comparer les performances des prototypes de transistors logiques en fonction des différentes méthodes citées précédemment.

Méthode	Gap (eV)	I_{on} / I_{off}	Référence
Bi-couches	0 – 0,13	~ 100	(Xia et coll., 2010)
Nano-ruban	0 – 0,4	$> 10^6$	(Han et coll., 2007)
Dopage	0-0,35	$\sim 10^5$	(Wang et coll., 2009a)

Tableau 1.5 : Comparaison des performances de transistor à base de graphène en fonction de la méthode de traitement du graphène

L'ensemble des informations données ci-dessus concernent exclusivement les transistors logiques. En effet, c'est sur cette variété de transistors que l'utilisation du graphène est la plus prometteuse. En effet, parvenir à réaliser, à une échelle industrielle, des transistors logiques à base de graphène provoquerait un bond des performances des dispositifs électroniques actuels. Il est néanmoins important de noter que le graphène est également très intéressant pour la conception de transistors analogiques. La particularité de ces derniers est de ne pas nécessiter de gap pour fonctionner. L'utilisation du graphène pour ce type de composé électronique est donc plus aisée. Jusqu'à présent, les fréquences maximales obtenus avec des transistors à base de graphène sont nettement en deçà de celle obtenue avec du silicium (Novoselov et coll., 2012).

Notons enfin que l'utilisation du graphène dans les transistors, et plus généralement dans la microélectronique, ouvre bien des perspectives mais c'est probablement l'application qui sera la plus longue à être développée.

2.3.2 Electrode conductrice transparente

Les électrodes transparentes conductrices sont des composants essentiels pour une grande variété d'appareillages utilisés aussi bien en laboratoire ou en industrie que dans la vie

quotidienne. Ces dispositifs sont basés sur l'injection ou la collecte de charges suivant l'usage de l'appareil sur lequel ils sont implantés. Les besoins fondamentaux de tels dispositifs sont la transparence et la conductivité électrique du matériau de base de l'électrode (Jolinat et coll., 2011).

Actuellement, le matériau de référence utilisé pour la fabrication des électrodes conductrices transparentes est l'oxyde d'indium-étain (ITO). Les ITO sont des semi-conducteurs de type n à large gap (3,75eV) composés, en pourcentage massique, à 90% d'oxyde d'indium dopé par 10% d'oxyde d'étain (Cooper et coll., 2011). Les ITO présentent de très bonnes propriétés électriques et de bonnes qualités optiques, mais souffrent de limitations mécaniques et économiques. En effet, les ITO sont peu flexibles au plan mécanique et relativement fragiles. De plus l'indium étant un matériau présent en relativement faible quantité sur Terre, les coûts de production de l'ITO sont importants. Par ailleurs, ils ont tendance à voir leur transparence décroître dans les ultraviolets et présentent une réflectivité accrue dans les infrarouges (Keshmiri et coll., 2002). Dès lors des matériaux de substitution sont en cours de développement.

Notons que des semi-conducteurs inorganiques ont été proposés notamment les oxydes de zinc dopés (Faÿ et coll., 2003). L'alternative la plus prometteuse est sans doute l'émergence d'électrodes transparentes conductrices organiques. Ces dernières sont peu onéreuses et flexibles. Le PEDOT (poly (3,4-éthylènedioxythiophène)) est le polymère le plus utilisé pour la fabrication d'électrode transparente flexible. Le principal défaut de ces matériaux organiques est la plus faible mobilité des charges au regard de celle atteinte dans les électrodes inorganiques.

Le graphène semble présenter toutes les propriétés requises pour être un parfait candidat pour la conception d'électrodes conductrices transparentes souples. Comme le montre la figure 1.10, les électrodes à base de graphène pourraient être utilisées pour une large gamme d'applications à condition d'atteindre les performances nécessaires, en particulier en terme de résistivité qui est, au vu de la plupart des résultats de la littérature, le point le plus limitant.



Fig.1.10 Applications potentielles et gamme de résistance nécessaire pour chaque application (from Bae et coll., 2012)

Le domaine photovoltaïque et les OLED sont sans doute les deux applications faisant l'objet des recherches les plus intenses. Un rapide état de l'art de ces deux applications est donc proposé.

--> Photovoltaïque

Faire un état de l'art sur l'utilisation du graphène dans les cellules photovoltaïques est complexe en raison de la grande variété de modèles de cellules existantes.

Nous pouvons distinguer deux grandes familles de cellules photovoltaïques : les cellules inorganiques et organiques.

Les cellules inorganiques présentent les meilleurs rendements de conversion et sont pratiquement les seules à être commercialisées.

Les cellules organiques constituent la quatrième génération de cellules photovoltaïques. Leur rendement, leur durée de vie et leur stabilité en température sont encore problématiques. Cependant ces cellules présentent également des avantages intéressants notamment un coût de production faible et des techniques de mise en forme adéquates pour la fabrication de grandes surfaces. L'état de l'art proposé par la suite ne traitera que de l'usage du graphène dans le photovoltaïque organique. En effet, c'est sans doute pour ce type de cellule que son utilisation présente le plus d'intérêt.

Par conséquent, nous nous concentrerons sur les cellules photovoltaïques à hétérojonction car ce sont celles qui, à l'heure actuelle, offrent les meilleures performances dans le photovoltaïque organique.

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction, illustré dans la figure 1.11a, peut être décomposé en trois étapes :

- absorption des photons du côté de l'anode,
- création des excitons (paire électron/trou) dans le matériau donneur et migration de ces derniers vers l'interface donneur/accepteur,
- séparation des excitons à l'interface donneur/accepteur. Là, les porteurs positifs restent dans le matériau donneur et migrent vers l'anode. En parallèle, les porteurs négatifs passent dans le matériau accepteur et migrent vers la cathode. Il y a donc formation d'une différence de potentiel entre l'anode et la cathode permettant la formation d'un courant électrique.

Ce type de cellule de laboratoire est composé d'un empilement de couches minces qui est illustré sur la figure 1.11b. Dans cet exemple, le graphène est représenté en anode du dispositif en remplacement de l'ITO. Néanmoins des recherches ont été effectuées pour utiliser le graphène à d'autres positions du dispositif comme le montre le tableau 1.6.

Les travaux de Wang et coll. (2009c) et de Zhang et coll. (2013) ont directement porté sur la comparaison des performances de la cellule en fonction de son matériau d'anode. Force est de constater que l'utilisation de graphène ne permet pas encore d'atteindre les performances de l'ITO. Son principal désavantage est une plus grande résistance électrique

issue de la petite taille de ses domaines cristallins. La réduction de la résistivité du graphène présente donc un enjeu majeur et de nombreuses études portent sur ce sujet, que ce soit en augmentant la taille des domaines cristallins du graphène (Vlassiouk et coll., 2013) ou en combinant le graphène à un autre matériau (Chen et coll., 2013a).

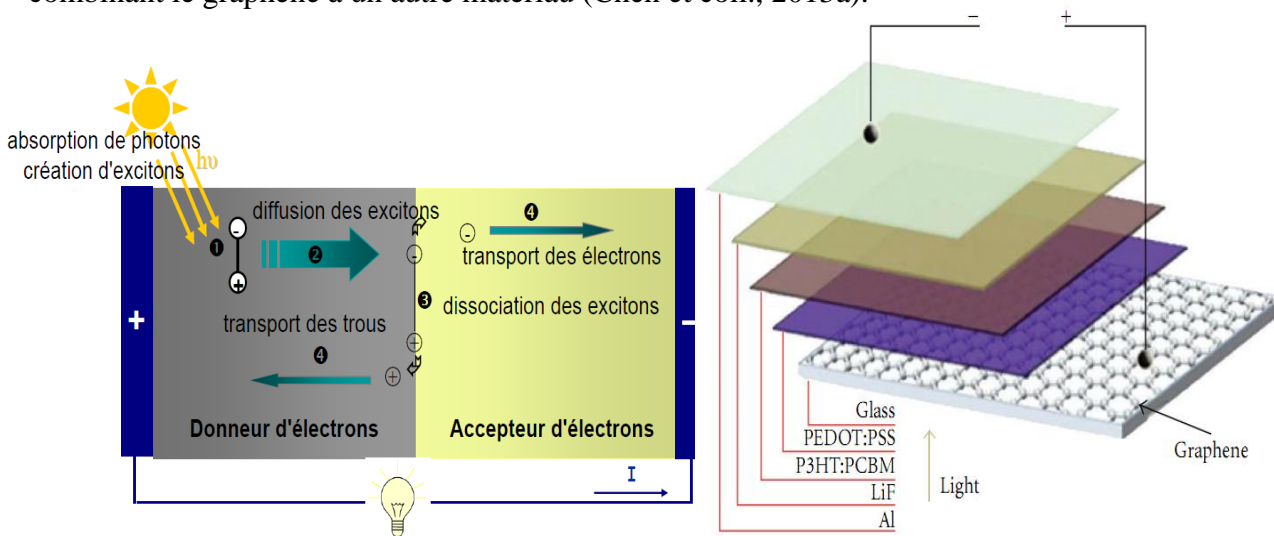


Figure 1.11 : (a) schéma de fonctionnement (Vignau, 2012) et (b) exemple d'empilement de couches minces d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction (Wang et coll., 2009c)

Référence	Empilement utilisé	Isc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)	Rôle du graphène
(Gomez et coll., 2010)	CVD Graphene/PEDOT/CuPc/C ₆₀ /	4,73	0,48	52	1,18	Anode transparente
(Liu et coll., 2010)	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM-graphene/Al	5,3	0,64	41	1,4	Dopant
(Choe et coll., 2010)	MLG/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/TiO ₂ /Al	9,03	0,60	48	2,60	Anode transparente
(Jo et coll., 2010)	Al/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/WPF-6-oxy-F/MLG	6,61	0,57	33	1,23	Cathode transparente
(Li et coll., 2011a)	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:GQDs/Al	6,33	0,67	30	1,28	Accepteur d'électron
(Wang et coll., 2009c)	Graphene/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	6,05	0,55	51,3	1,71	Anode transparente
(Wang et coll., 2009c)	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al	9,03	0,56	61,1	3,10	Pas de graphène
(Zhang et coll., 2013)	SLG/Al-TiO ₂ /P3HT:PCBM/MoO ₃ /AG	8,55	0,60	50,1	2,58	Cathode transparente
(Zhang et coll., 2013)	ITO/Al-TiO ₂ /P3HT:PCBM/MoO ₃ /AG	9,11	0,63	60,1	3,45	Pas de graphène

Tableau 1.6 : Performance de cellules photovoltaïques utilisant du graphène à différentes fonctions (Isc : courant de court circuit, Voc tension de circuit ouvert, FF facteur de forme, η : rendement de conversion)

Pour conclure, il convient de rappeler que les performances d'une cellule photovoltaïque utilisant une électrode d'ITO sont irrémédiablement détériorées si la cellule subit des contraintes mécaniques alors qu'elles restent presque inchangées si l'électrode est en graphène (Sun et coll., 2011a).

--> LED - OLED

Dans les LED, une onde électromagnétique est émise par recombinaison de paires électron-trou.

Pour permettre un tel processus, l'empilement de plusieurs couches est nécessaire. Classiquement une couche émettrice est prise en sandwich entre une cathode (généralement

métallique) qui fournit les électrons et une anode (actuellement majoritairement en ITO) qui injecte les trous dans la couche émettrice. Plusieurs publications ont fait état de la réalisation de LED à base de nitrure de gallium utilisant du graphène comme électrode transparente (Chung et coll., 2010 ; Kim et coll., 2010).

Les OLED fonctionnent sur le même principe que les LED, mais une OLED est composée uniquement de matériaux organiques, lui procurant ainsi des propriétés mécaniques particulières. Matyba et coll. (2010) sont parmi les premiers à avoir réalisé un prototype d'OLED composé entièrement de matériaux carbonés. La figure 1.12 présente l'empilement utilisé pour ce prototype. Le graphène y joue le rôle de cathode transparente. Depuis lors, d'autres prototypes, utilisant le graphène comme anode de l'OLED, ont été signalés dans la littérature (Bonaccorso et coll., 2010 ; Sun et coll., 2010). Néanmoins, dans ces essais, la trop grande résistivité du graphène s'avérait néfaste pour l'efficacité lumineuse du dispositif.

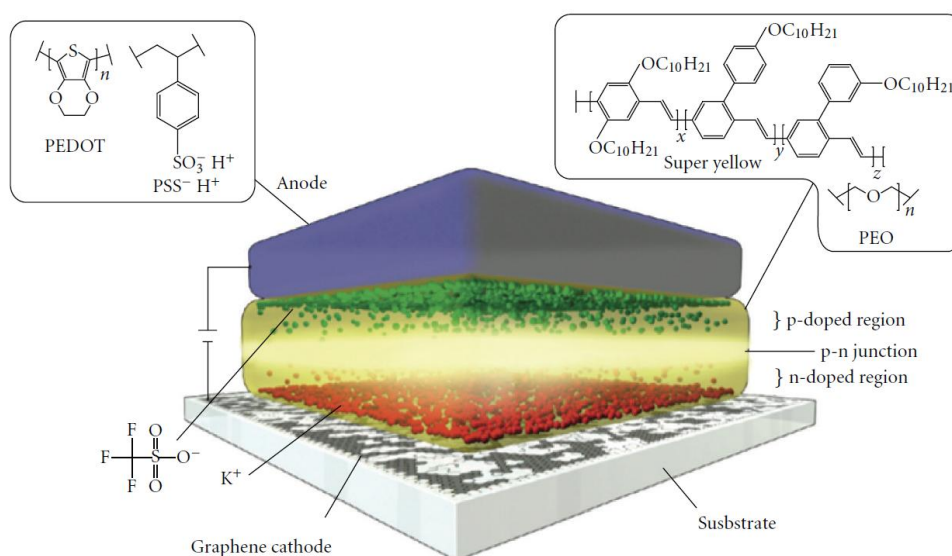


Figure 1.12: Représentation de l'empilement des couches dans une OLED (issu de Matyba et coll., 2010).

Plus récemment, les avancées dans la synthèse du graphène ont permis d'élaborer des prototypes présentant de bien meilleures performances. Ainsi, à partir de graphène multicouches placé à l'anode du dispositif, Hwang et coll. (2012) sont parvenus à concevoir une OLED émettant dans le bleu dont les performances atteignent 90% des dispositifs utilisant une anode d'ITO. Un autre exemple est celui de Han et coll.(2012), qui en utilisant du graphène dopé P à l'anode de l'OLED, ont diminué sa résistance. L'OLED alors obtenue présente une efficacité lumineuse d'environ 20% supérieure à celle classiquement observée sur les OLED à anode en ITO (Han et coll., 2012).

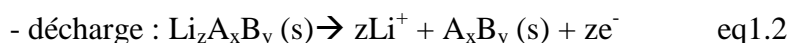
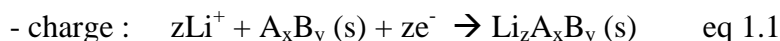
Enfin, Meng et coll.(2013) ont réalisé un prototype d'OLED utilisant comme anode un composite graphène/cuivre, ce qui est très intéressant puisque l'étape de transfert du graphène pourrait ainsi être évitée. L'utilisation de ce composite à la place d'une couche d'ITO permettrait d'améliorer par 2 l'efficacité lumineuse du dispositif. Cependant, aucun test en

contrainte n'a été réalisé et le maintien des performances suite à une déformation reste en suspend.

2.3.3 *Domaine de l'énergie*

--> Batterie Li-ion

Le principe des batteries Li-ion, schématisé sur la figure 1.13, est basé sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode positive, généralement un oxyde métallique lithié, et une électrode négative qui contient le matériau d'insertion. Ce dernier va stocker les ions lithium durant la charge de la batterie puis les restituer durant l'utilisation du dispositif via les réactions suivantes, dites de lithiation/délithiation :



La génération actuelle de batterie utilise du graphite comme matériau d'insertion. Cependant, le développement d'appareils nomades, de plus en plus gourmands en énergie, nécessite le développement de nouveaux matériaux d'électrodes afin d'améliorer les performances des accumulateurs Li-ion. En effet, en théorie, le matériau d'insertion issu de la réaction de lithiation entre des feuillets de graphène et le lithium est Li_4C_6 (Gerouki et coll., 1996). Ainsi, l'une des meilleures capacités spécifiques reportées pour une batterie lithium-ion utilisant une anode de graphite est 370 mAh.g^{-1} (Liang et coll., 2009).

Dans le cadre du développement de nouveaux matériaux d'anode, remplacer le graphite par du graphène pourrait être potentiellement intéressant. En théorie, remplacer le graphite par du graphène permettrait d'améliorer la capacité spécifique de la batterie. Néanmoins, la grande surface spécifique du graphène est un problème majeur en raison de la formation d'une Solid Electrolyte Interface (SEI). Le terme SEI désigne la perte irréversible d'ions lithium, due à la décomposition de l'électrolyte, qui précipite et passive la surface de l'anode accessible pour la lithiation (Vinh Do et coll., 2010).

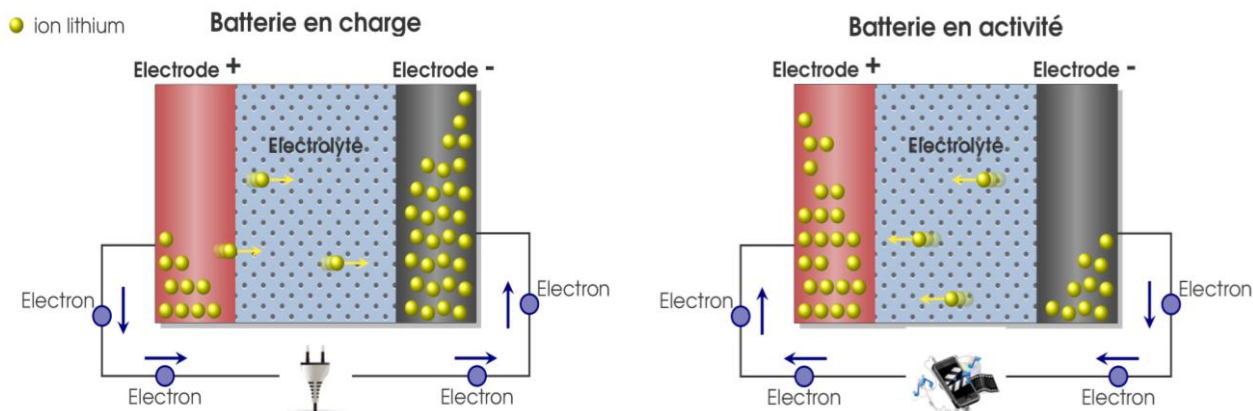


Figure 1.13 : Représentation d'un accumulateur Li-ion en charge et en fonctionnement (image Vignau 2012)

Le silicium et l'étain utilisés comme anode dans les accumulateurs Li-ion permettent l'obtention de batteries présentant des énergies spécifiques de respectivement 4200 et de 990 mAh.g⁻¹. Malheureusement, la lithiation/délithiation s'accompagne d'importantes expansions/compressions volumiques qui détériorent très rapidement l'anode (Ju et coll., 2010). A titre d'exemple, durant la charge/décharge de la batterie, le volume d'une anode de silicium variera de 280% alors que cette variation ne sera que de 10% avec une anode en graphite (Obrovac et coll., 2007).

Ainsi de nombreuses études orientent leur recherche vers des composites afin d'allier la capacité de lithiation du silicium avec la tenue mécanique du graphène, la plupart à partir d'oxyde de graphène (GO) obtenu par voie liquide.

Wang et coll. (2010b) ont réalisé, à partir de graphène oxydé, une anode composite graphène/lithium. Les tests électrochimiques ont montré que la batterie avait une capacité spécifique de 708 mAh.g⁻¹ même après 100 cycles.

En dispersant des nanoparticules de silicium sur du graphène, Lee et coll. (2010a) ont obtenu un accumulateur dont la capacité spécifique était de 2200 mAh.g⁻¹ après 50 cycles et chutait à 1500 mAh.g⁻¹ après 200 cycles.

Plus récemment, Wang et coll. (2012a), en utilisant une anode composée de feuillet de graphène et de SnO₂ sont parvenus à réaliser une batterie dont la capacité spécifique était de 635 mAh.g⁻¹ après 100 cycles, la capacité spécifique étant à l'origine de 784 mAh.g⁻¹.

Signalons une dernière réalisation issue des travaux de Wei et coll.(2011). Les auteurs ont utilisé une encre composée d'un mélange de graphène et d'oxyde de titane dont ils ont recouvert l'électrode. La batterie obtenue présentait initialement une capacité spécifique de 582 mAh.g⁻¹ et de 250 mAh.g⁻¹ après 100 cycles.

--> Super-capacité

L'intérêt des super-capacités est qu'elles se positionnent entre les condensateurs et les batteries, comme l'illustre le diagramme de la figure 1.14a.

Le fonctionnement d'un super condensateur est basé sur l'échange d'ions entre un électrolyte et deux électrodes qui se font face. Les électrodes du dispositif sont généralement en charbon actif afin de disposer d'une grande surface active et sont séparées par une membrane isolante et poreuse qui permet d'assurer une conduction ionique tout en évitant le contact entre les deux électrodes. Une des électrodes sert de cathode et l'autre d'anode. La mobilité des anions étant meilleure que celle des cations, la capacité d'anode diffèrera de celle de la cathode.

Dans les supercondensateurs, le stockage des charges peut être issu de la double couche électrique aux deux interfaces électrode/électrolyte (Du et coll., 2010), de réactions redox entre l'électrolyte et les électrodes (Vivekchand et coll., 2008) ou d'une combinaison des deux mécanismes (Zhang et coll., 2010b). Les supercondensateurs se chargent en quelques secondes et ont une durée de vie de l'ordre de 100 000 cycles (Zhang et coll.,

2010b). Ces propriétés font que les supercondensateurs sont très attractifs pour tous les appareils électroniques mobiles ou encore pour les voitures électriques.

Leurs performances sont en partie liées à la surface spécifique des électrodes. Du et coll. (2010) sont parmi les premiers à avoir utilisé du graphène comme matériau d'électrode. Le dispositif obtenu présentait une capacité spécifique de 150 F.g^{-1} pour un courant spécifique de $0,1 \text{ A.g}^{-1}$, ces valeurs étant stables sur 500 cycles. Depuis lors, de nombreux essais ont été réalisés et sont présentés dans le tableau 1.7.

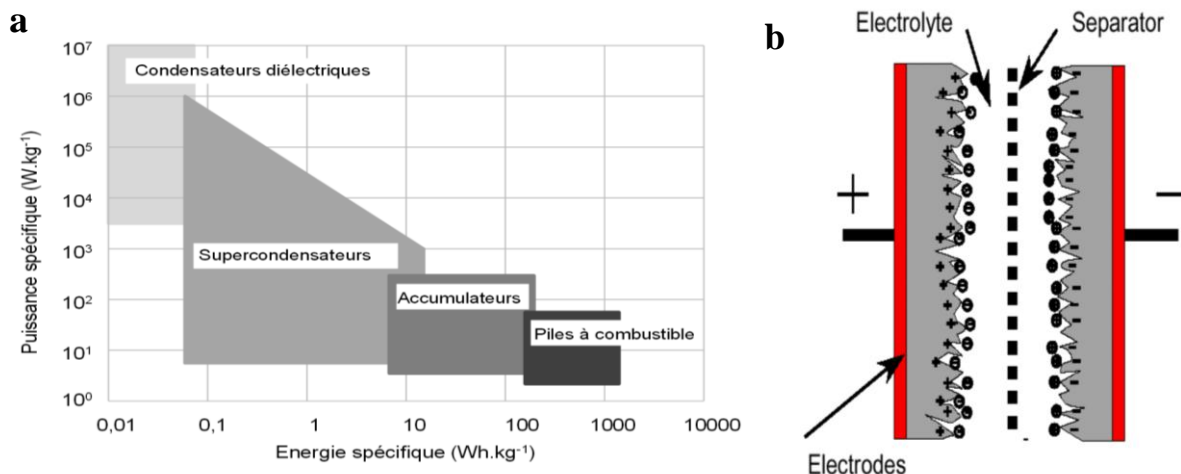


Figure 1.14 : (a) Digramme de Ragone (Kötz et coll., 2000), (b) schéma représentatif du fonctionnement d'une supercapacité (Gualous et coll., 2012)

Référence	Matériaux (méthode de synthèse du graphène)	Capacité spécifique (F.g^{-1})	Densité de puissance (kW.Kg^{-1})	Cyclabilité
(Du et coll., 2010)	GNS (Exfoliation d'oxyde de graphite)	150	/	500 cycles 7% de perte
(Yan et coll., 2010)	GNS (Exfoliation d'oxyde de graphite) - nanotube de carbone-PANI	1035	/	1000 cycles 6% de perte
(Lu et coll., 2010)	GNS (Exfoliation d'oxyde de graphite) - ZnO	61,7	4,8	/
(Wang et coll., 2009b)	GNS (Exfoliation d'oxyde de graphite)	205	10-28,5	1200 cycles 10% de perte
(Song et coll., 2013)	Nano-fils de MnO_2 placé entre des GNS (Exfoliation d'oxyde de graphite)	276	21,6	1200 cycles 33% de perte

Tableau 1.7 : Performances de supercondensateurs utilisant du graphène. GNS : feuillet de graphène, PANI : polyaniline

2.3.4 Capteurs

Une autre application prometteuse du graphène concerne les capteurs physiques et biologiques. Le principe est de mesurer le changement de conductivité du graphène du aux molécules adsorbées à sa surface. Il est attribué à une variation de la densité de porteurs de charges issue des molécules adsorbées qui agissent comme des accepteurs ou des donneurs d'électrons. Le graphène présente plusieurs avantages pour cette application.

Premièrement, c'est un matériau à 2 dimensions, dès lors tous les atomes de carbone sont exposés aux composés mesurés.

De plus, le graphène est très conducteur et possède un bruit thermique faible (Schedin et coll., 2007) (bruit généré par l'agitation thermique des porteurs de charges à l'intérieur d'un conducteur et indépendant de la tension appliquée). Ce faible bruit thermique permet la conception de capteurs très sensibles puisque même les faibles variations de conductivité ne seront pas masquées par le bruit. Schedin et coll. (2007) sont les premiers à avoir conçu un capteur à base de graphène. Les auteurs ont montré que le graphène permettait de détecter de faibles concentrations de NO_2 , NH_3 , H_2O , CO et que les propriétés de détection du graphène pouvaient être rétablies en le chauffant à 150°C sous vide primaire, comme illustré sur la figure 1.15a issue de leur étude.

Depuis, le graphène supplante les nanotubes de carbone car il permet de réaliser des capteurs plus sensibles (Li et coll., 2008a ; Alwarappan et coll., 2009). De nombreux prototypes de capteur ont été réalisés pour la détection et la mesure de gaz, de liquides et aussi de molécules organiques. La figure 1.15b recense quelques unes des molécules pouvant être détectées par des capteurs à base de graphène.

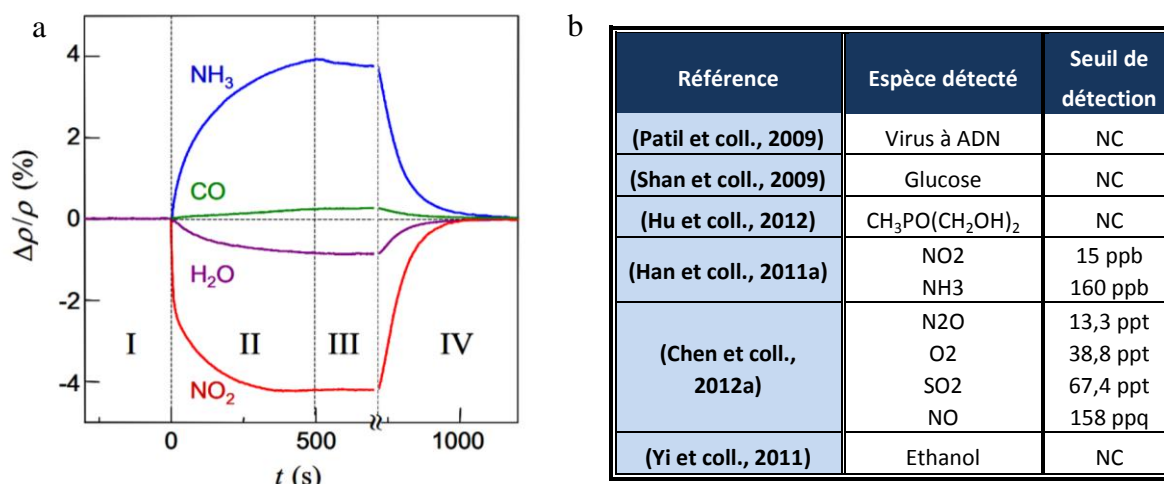


Figure 1.15 : (a) Changement de résistivité du graphène résultant d'une exposition à 1 ppm d'un composé chimique. La région I : le capteur est sous vide, II : exposition à l'élément, III : évacuation de l'élément, IV : recuit à 150°C (Schedin et coll., 2007) (b) quelques exemples de composés pouvant être détectés en utilisant un capteur à base de graphène (1 ppt = 0,001 ppb, 1 ppq = 0,000001 ppb)

2.3.5 Relation entre les applications et les propriétés du graphène

En guise de bilan à cette partie, le tableau 1.8 met en relation les propriétés du graphène recherchées pour chacune des applications présentées ci-dessus.

Applications	Propriétés recherchée
Nanoélectronique	- Conduction thermique - Conduction électrique - Gap entre les bandes de valence et de conduction
Electrodes conductrices transparentes	- Faible résistance électrique - Transparence - Résistance mécanique
Batteries Li-ion	- Conduction électrique - Capacité de lithiation/délithiation - Faible surface spécifique mais espace de stockage important - Résistance à la déformation
Super-capacité	- Conduction électrique - Surface spécifique - Résistance mécanique
Capteurs	- Conduction électrique - Résistance mécanique

Tableau 1.8 : Correspondance entre les applications et les propriétés recherchées du graphène

On observe donc que non pas un, mais plusieurs types de graphène doivent être produits suivant l'application visée.

2.4 Procédés de synthèse du graphène

Les premiers essais d'obtention d'une monocouche de graphène remontent à 1975 lorsque Lang et coll. (1975) sont parvenus à former du graphite ne présentant que quelques feuillets d'épaisseur par décomposition thermique de carbone sur un monocristal de platine. A l'époque, le processus n'a pas été approfondi car aucune application du produit n'a pu être identifiée. Il faudra attendre 1999 pour que de nouvelles tentatives de formation du graphène apparaissent dans la littérature. En 2004, K.Novoselov et A.Geim sont crédités d'avoir été les premiers à isoler du graphène (Novoselov et coll., 2004). Par exfoliation mécanique, ils sont parvenus à isoler un des plans atomiques constituant le graphite. Les fragments les plus fins ont été identifiés du fait de leur transparence. Le caractère monocouche de ces derniers a alors été mis en évidence par des mesures de microscopie à force atomique, révélant une hauteur de marche de l'ordre de la distance interplan dans le graphite (Novoselov et coll., 2005). Les analyses des premiers échantillons de graphène, isolé via cette méthode, ont permis de montrer ses propriétés exceptionnelles. Dès lors, beaucoup d'efforts ont été entrepris pour développer de nouvelles techniques de synthèse permettant l'obtention de grandes surfaces de graphène. L'ensemble de ces techniques est présenté ci-dessous.

2.4.1 Clivage mécanique

Le graphite est composé d'un empilement de couches de graphène liées les unes aux autres par des forces de Van Der Waals. En théorie, il est donc possible de parvenir à séparer

ces couches à condition de réussir à casser ces liaisons. Dans le graphite, les forces de Van Der Waals intercouches sont relativement faibles, estimées à 2 eV/nm^2 et la force requise pour arracher une monocouche de graphène est de l'ordre de $300 \cdot 10^{-9} \text{ N/}\mu\text{m}^2$ (Zhang et coll., 2005). L'exfoliation et le clivage consistent donc à utiliser une énergie mécanique ou chimique pour briser ces liaisons.

La première tentative utilisant cette approche est celle de Viculis et coll. (2003), qui ont utilisé du potassium comme métal d'intercalation dans du graphite. Au final, les auteurs ne sont pas parvenus à descendre, d'après les analyses faites par TEM en deçà de 40 ± 15 couches. Ces expériences ont néanmoins prouvé qu'il est possible de séparer les feuilles de graphite et, pourquoi pas, d'obtenir du graphène en modifiant les paramètres opératoires.

L'année suivante, Novoselov et coll. (2004) parvinrent à isoler des monocouches de graphène à partir de graphite HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite). Pour cela, leur échantillon de graphite a été gravé dans un plasma O_2 pour provoquer l'apparition de plateaux de $5 \mu\text{m}$ de profondeur. La surface gravée a alors été recouverte de résine photosensible. L'ensemble a été cuit dans un four pour assurer une bonne liaison entre le graphite et la résine. Du scotch a ensuite été utilisé pour éliminer progressivement les feuillets du graphite. Finalement la résine a été dissoute dans un bain d'acétone. Des couches de graphite restées collées à la résine ont été retrouvées flottant dans le bain d'acétone et ont pu être repêchées sur un substrat de SiO_2 . Les analyses effectuées ont révélé la présence, entre autres, de graphène monocouche. Un point intéressant est que cette technique a pu être utilisée pour isoler d'autres matériaux sous forme de monocouche comme BN et MoS_2 (Novoselov et coll., 2005).

Ce processus, reproductible et relativement simple à mettre en œuvre, a donc été largement usité par diverses équipes de recherche (Bangert et coll., 2008 ; Datta et coll., 2008 ; Meyer et coll., 2008). L'avantage de cette technique est la qualité du graphène obtenu. En effet, c'est ce type de graphène qui présente les propriétés les plus proches des prédictions théoriques (Neugebauer et coll., 2009 ; Dean et coll., 2010). Néanmoins, cette technique présente plusieurs limites.

Tout d'abord, il est fréquent que des résidus de colle soient observés sur l'échantillon altérant ainsi ses performances (Bolotin et coll., 2008 ; Chen et coll., 2008). L'élimination d'une partie de ces contaminants nécessite de chauffer l'échantillon, soit via un traitement thermique réalisé sous atmosphère d'hydrogène (Ishigami et coll., 2007), soit par effet Joule (Moser et coll., 2007).

De plus, le principal inconvénient de cette méthode est la faible taille des échantillons de graphène qui peuvent être obtenus. En effet, à ce jour le plus grand est de l'ordre de quelques mm^2 (Shukla et coll., 2009). Bien que cette technique ne puisse sans doute jamais être utilisée à une échelle industrielle, les excellentes propriétés que présente le graphène formé ainsi servent souvent de référence au graphène obtenu différemment.

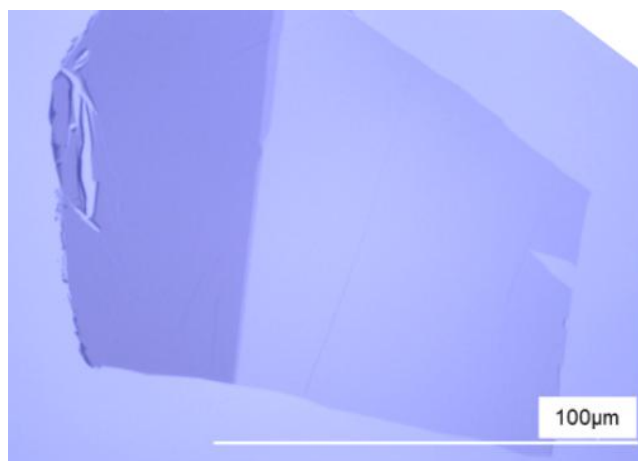


Figure 1.16 : Observation par MEB de graphène monocouche obtenu par clivage mécanique (Zan et coll., 2013)

2.4.2 Décomposition thermique de carbure de silicium

Le principe ici est de sublimer le silicium afin de permettre une graphitisation du carbone à la surface de l'échantillon (Wu et coll., 2009). Pour cela le carbure de silicium doit être chauffé, sous atmosphère d'hydrogène, à des températures allant de 1250°C à 1450°C pour une durée généralement comprise entre 1 et 20 min. Le point positif concerne les importantes surfaces de graphène pouvant potentiellement être synthétisées. De plus le nombre de couches formées est dépendant de la température de synthèse. La décomposition thermique du carbure de silicium pourrait donc permettre d'obtenir de grandes surfaces de graphène tout en contrôlant le nombre de couches formées. Pour le moment, la pratique n'a pas rejoint la théorie et le contrôle du nombre de couches reste souvent problématique, même si de plus en plus d'auteurs rapportent être capables de synthétiser du graphène monocouche via cette technique (Rollings et coll., 2006).

Cependant, cette technique de synthèse présente un certain nombre de limitations.

Tout d'abord, la synthèse du graphène est le plus souvent réalisée sous vide, ce qui représente un coût. De plus, du fait de la différence de dilatation thermique entre le graphène et le silicium, les films formés sont plissés. Enfin, ils sont généralement composés de petits domaines de graphène d'épaisseur variable qui ne recouvrent pas l'ensemble de la surface du substrat (Sutter et coll., 2009). Des modifications du procédé ont permis d'améliorer ces points. Tout d'abord, l'utilisation de substrats ayant une couche de carbone en surface au lieu d'une couche de silicium améliore le taux de recouvrement du substrat (Hass et coll., 2006) mais favorise la formation de graphène multi-couches. Par ailleurs, Emtsev et coll. (2009) sont parvenus à réaliser la synthèse à pression atmosphérique sans engendrer de dégradation de la qualité du graphène formé.

Une autre limitation majeure de la technique est le coût de synthèse du graphène. En effet, le carbure de silicium est déjà cher. A cela viennent s'ajouter des températures de synthèse très élevées qui augmentent les dépenses en terme d'énergie. Pour abaisser ces

dernières, l'ajout d'une couche mince de nickel sur le SiC peut permettre de synthétiser du graphène dès 750°C (Junag et coll., 2009). Pour finir, il est intéressant de noter que le graphène obtenu par cette technique possède une mobilité électronique jugée en moyenne 5 fois plus faible que celle enregistrée avec le graphène exfolié.

Ce procédé permet donc de synthétiser du graphène de relativement bonne qualité et sur des surfaces pouvant être importantes. Néanmoins, pour le moment, d'importantes disparités en terme de nombre de couches sont à déplorer dans les films formés et les interactions graphène/SiC sont encore peu comprises (Choi et coll., 2010).

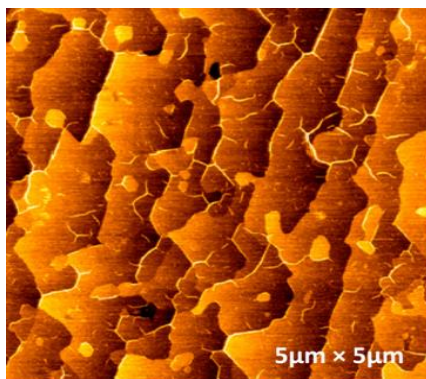


Figure 1.17 : Image AFM de graphène issu de la décomposition thermique de carbure de silicium (Park et coll., 2011)

2.4.3 Exfoliation d'oxyde de graphite

Cette approche n'est pas la seule permettant la synthèse de graphène en voie liquide, mais, à l'heure actuelle, c'est probablement la plus utilisée car elle permet de produire du graphène en grande quantité. La première étape consiste à oxyder le graphite généralement à l'aide d'acides forts et/ou d'oxydants (Park et coll., 2009). Le protocole le plus courant est celui établi par Hummers et coll. (1958) qui consiste à traiter le graphite dans un mélange anhydre d'acide sulfurique, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium pendant plusieurs heures avant d'ajouter de l'eau.

Tout l'intérêt d'oxyder le graphite provient de la structure qui est alors adoptée. Bien que plusieurs modèles existent pour décrire la structure de l'oxyde de graphite (Dreyer et coll., 2010), le plus reconnu est celui de Lerf-Klinowski (Lerf et coll., 1998). L'oxyde de graphite y est décrit comme ayant une structure stratifiée ayant des groupes hydroxyles et époxydes entre les feuillets de graphite et des groupes carboxyliques et carbonyles en bordure de feuillets. La présence de ces groupes fonctionnels rend le graphite hydrophile permettant ainsi de pouvoir réaliser l'exfoliation de l'oxyde de graphène dans de nombreux solvants y compris dans l'eau (Stankovich et coll., 2007). De plus, la distance interréticulaire de l'oxyde de graphite est augmentée par l'intercalation inter-strates des groupes fonctionnels. Cette dernière atteint 6 à 12 Å contre 3,4 Å dans le graphite (Buchsteiner et coll., 2006). De ce fait, l'exfoliation de l'oxyde de graphite est plus facilement réalisée que celle du graphite. Elle est

habituellement effectuée par sonication (Dreyer et coll., 2010). L'oxyde de graphène alors obtenu doit être réduit. Pour cela diverses techniques sont appliquées.

Classiquement l'utilisation d'agents réducteurs comme l'hydrazine, le diméthylhydrazine et l'hydroquinone est rapportée (Park et coll., 2009 ; Pei et coll., 2012). Le matériau obtenu après réduction est une poudre communément désigné par le terme « reduced graphene oxide (rGO) » car, jusqu'à présent, les différentes études ne sont pas parvenues à réduire totalement l'oxyde de graphène. On constate dans ce procédé une détérioration du réseau sp^2 du graphène, du fait de la formation de liaisons covalentes avec les groupes fonctionnels lors de l'oxydation, à tel point que l'oxyde de graphène devient isolant. Bien que l'étape de réduction permette de rétablir en partie les propriétés électriques du graphène, le rGO reste en deçà de celui du graphène clivé, d'une part car la désoxydation n'est jamais totale et d'autre part en raison des défauts induits par le processus d'oxydation. Notons que certaines études ont mis au point des protocoles d'oxydation plus doux à partir d'acide comme le 1-pyrène carboxylique acide (Bose et coll., 2011) et le 9-anthracène carboxylique acide (An et coll., 2010) qui permettent de limiter la détérioration de l'hybridation sp^2 du graphite durant l'étape d'oxydation. Les flocons ainsi obtenus présentent une meilleure mobilité électronique et une résistance électrique plus faible.

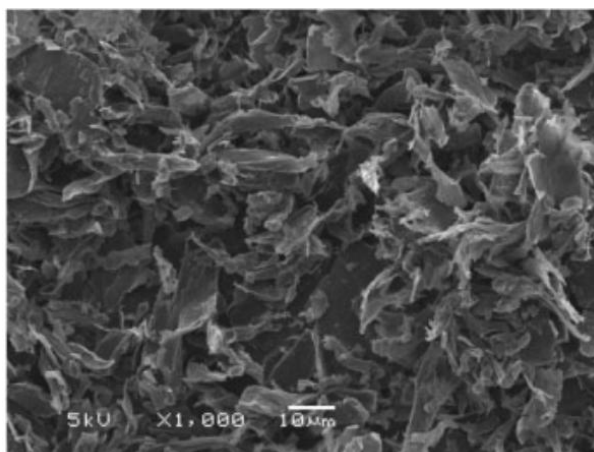


Figure 1.18 : Observation par MEB de graphène obtenu par exfoliation du graphite (Ferreira et coll., 2013)

2.4.4 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) catalytique

Le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition) consiste à élaborer, sur un substrat solide, une couche de matériau continue ou discontinue directement issue d'une phase gazeuse réactive sous des conditions opératoires appropriées (Belmonte, 2010).

La phase réactive est issue d'un ou plusieurs précurseurs pouvant être, à température ambiante, à l'état gazeux, liquide ou solide. Le précurseur sera envoyé dans le réacteur par l'intermédiaire d'un évaporateur pour les liquides et d'un sublimateur pour les solides (Choy,

2003). La réaction est activée par énergie thermique ou via un plasma (procédé PECVD). Les différentes étapes en jeu sont détaillées sur la figure 1.19a.

En CVD catalytique, la réaction est activée à la fois par l'énergie thermique et par le substrat qui sert de catalyseur. Le catalyseur va permettre soit de diminuer la température de synthèse, d'accélérer la vitesse de dépôt ou encore de contrôler la structure cristalline du dépôt.

L'utilisation de la CVD catalytique pour la formation de graphite remonte aux années 60 et les substrats utilisés étaient le ruthénium et le platine (Hagstrom et coll., 1965 ; Grant et coll., 1970). Néanmoins l'utilisation de la CVD catalytique dans le but de synthétiser du graphène est relativement récente et les premières publications utilisant cette technique datent de 2006 (Somani et coll., 2006). Les auteurs étaient parvenus à synthétiser du graphène multicouches sur du nickel à partir de camphre.

Le principal atout de ce procédé est la possibilité de synthétiser du graphène monocouche présentant peu de défauts sur de très grandes surfaces. Des techniques dites roll-to-roll permettant la synthèse de graphène en continu sur des rouleaux de feuilles du cuivre ont déjà fait l'objet de publications (Kobayashi et coll., 2013)

Un autre avantage de la CVD est la variété des substrats catalytiques pouvant être utilisés qui sont recensés dans le tableau 1.9. Les deux catalyseurs les plus utilisés pour la synthèse de grandes surfaces de graphène sont le cuivre et le nickel car ce sont les substrats qui semblent présenter le meilleur rapport qualité du graphène/prix du catalyseur. Durant cette thèse des dépôts seront réalisés sur ces deux substrats.

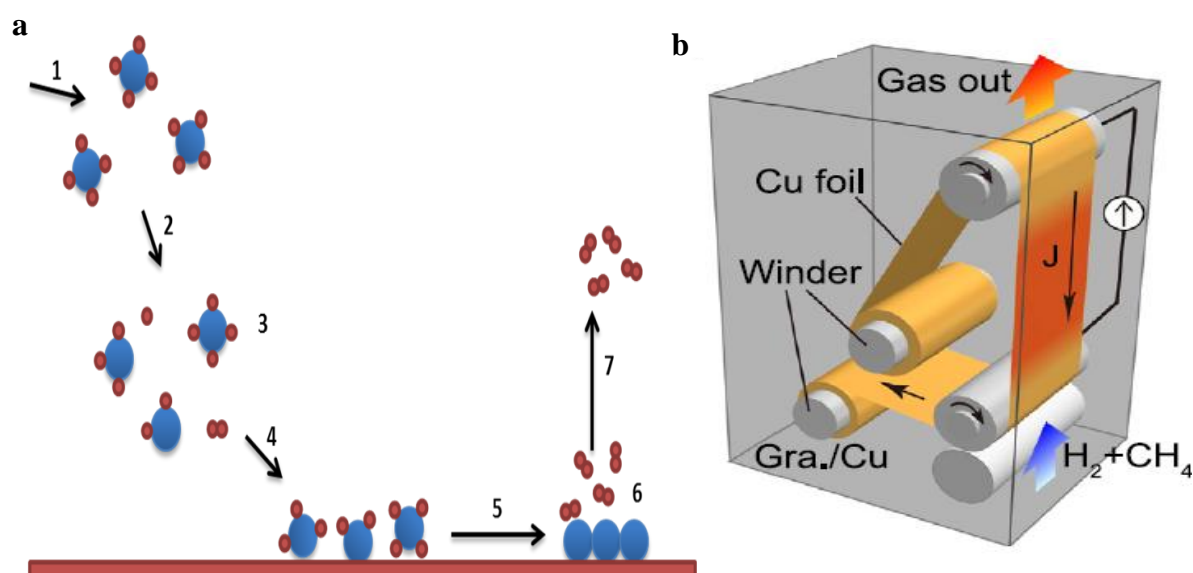


Figure 1.19 : (a) Phénomènes physico-chimique mis en jeu lors d'un dépôt CVD. (1) Injection des gaz précurseurs, (2) Transport par convection et diffusion au voisinage de la surface du substrat, (3) Réactions en phase homogène, (4) Adsorption, (5) Diffusion, (6) Réaction en phase hétérogène, (7) Désorption et évacuation des sous-produits ; (b) procédé CVD en continu (issu de Kobayashi et coll., 2013)

Substrat	Remarque sur le dépôt	Référence
Fe	le graphène obtenu est multi-couches et de faible qualité. De plus, une épaisseur trop fine de catalyseur conduit à la formation de nanotubes de carbone.	Kondo et coll., 2011
Ru	Prisé des physiciens pour sa forte interaction avec le graphène, ce substrat permet la synthèse de graphène présentant peu de défauts mais dont le nombre de couches est variable.	Sutter et coll., 2010
Co	Les films de graphène présentés possèdent peu de défauts, mais ne sont pas uniformes en nombre de couches.	Ramon et coll., 2011
Rh	Le graphène obtenu est monocouche.	Roth et coll., 2011
Ir	Ce type de substrat est privilégié par les physiciens car il permet la synthèse de graphène monocouche d'excellente qualité.	Hattab et coll., 2011
Ni	Le nickel permet l'obtention de graphène présentant peu de défaut mais dont le nombre de couches n'est pas uniforme.	Liu et coll., 2010b
Pd	Le graphène obtenu est multi-couches et est de qualité assez faible.	Murata et coll., 2012
Pt	Le platine permet la synthèse de graphène monocouche de bonne qualité.	Gao et coll., 2011
Cu	Le graphène obtenu est de bonne qualité cristalline et est généralement monocouche, l'utilisation de feuille de cuivre permet la synthèse de grandes surfaces de graphène.	Wu et coll., 2012
Au	Le graphène est multi-couches et de mauvaise qualité cristalline.	Oznuluer et coll., 2011
Cu-Ni	Ce type de catalyseur permet la synthèse de graphène de bonne qualité cristalline et un assez bon contrôle du nombre de couches.	Chen et coll., 2011a
Au-Ni	L'ajout d'or au nickel permet de mieux contrôler la nucléation et le nombre de couches formées.	Weatherup et coll., 2011
Ni-Mo	Cet alliage permet la synthèse de monocouche de graphène de très bonne qualité. Le molybdène est censé consommer une partie des ad-atomes de carbone pour ne permettre que la formation d'une monocouche de graphène.	Dai et coll., 2011

Tableau 1.9: Substrats catalytiques utilisés pour la synthèse de graphène en CVD

Suivant la nature du catalyseur, les mécanismes de formation du graphène diffèrent. Ainsi deux grandes catégories de catalyseurs peuvent être dégagées, ceux ayant une solubilité du carbone, à 1000°C, supérieure ou équivalente à 0,1% atomique, comme le nickel, et ceux dont la solubilité du carbone n'excède pas 0,001% atomique, ce qui est le cas du cuivre (Bhviripudi et coll., 2010). Suivant la solubilité du carbone au sein du catalyseur, les mécanismes de formation du graphène différencieront, mais cet aspect sera largement abordé dans la suite de ce chapitre.

Enfin, cette technique de synthèse souffre de deux principales limitations.

La première est la taille réduite des nucléi de graphène obtenus par CVD. Ce point fait l'objet de nombreuses recherches et nous aborderons plus en détail cet aspect dans la suite de la thèse.

La seconde limitation est la nécessité de transférer le graphène sur un autre substrat pour la majorité des applications du graphène. Ce transfert induit presque systématiquement la formation de défauts au sein de la couche de graphène et entraîne ainsi une baisse des performances du matériau. L'aspect transfert est détaillé en fin de ce chapitre. Notons cependant que Xu et coll. (2013) affirment avoir réussi à synthétiser du graphène directement sur SiO₂. Les dépôts sont réalisés sous ultravide à 1100°C. Les spectres Raman présentés montrent que le graphène est de qualité moyenne et possède une faible uniformité du nombre

de couche. Le grand intérêt d'utiliser ce substrat est de pouvoir s'affranchir de l'étape de transfert.

2.4.5 *Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)*

Obraztov et coll. (2003) sont les premiers à avoir proposé l'utilisation de la PECVD pour synthétiser des nanostructures de carbone. Les dépôts alors formés étaient encore relativement épais et du graphène monocouche a été obtenu pour la première fois via cette technique en 2004 (Wang et coll., 2004). Des développements très intéressants de cette technique sont à noter. Le couplage au dispositif de PECVD d'un système de radio fréquence permet de réaliser des dépôts sur une grande variété de substrats (Si, SiO₂, Mo, W, Al₂O₃...) sans nécessiter de préparation particulière (Hiramatsu et coll., 2004 ; Zhu et coll., 2007).

Une autre réalisation très intéressante est celle accomplie par Yuan et coll. (2009) qui ont synthétisé, à 500°C, du graphène de très bonne qualité cristalline dont le nombre de couches est compris entre 1 et 3. Pour parvenir à ce résultat les auteurs ont couplé un dispositif micro-onde au réacteur de PECVD.

La versatilité en termes de substrat de la PECVD et la possibilité de synthèse de graphène à basse température sont deux points qui rendent vraiment attractive cette méthode de synthèse. Néanmoins cette dernière reste encore limitée au niveau du contrôle précis du nombre de couches et de la surface de graphène formé.

2.4.6 *Autres approches*

Ici sont présentées des techniques plus anecdotiques mais ayant donné des résultats intéressants et prometteurs.

--> Dépôt par jet moléculaire

Cette technique a été utilisée avec succès par Zhan et coll. (2011) pour produire de grandes surfaces de graphène présentant une bonne qualité cristalline. Les dépôts ont été réalisés en utilisant de l'éthylène comme gaz précurseur et du nickel comme substrat. L'avantage de ce procédé est qu'il pourrait permettre la synthèse d'une couche de graphène au-dessus de la première et ainsi de suite, permettant donc d'avoir un parfait contrôle du nombre de couches formées.

--> Pyrolyse d'un mélange éthanol-sodium

Du graphène a été synthétisé en chauffant un mélange équimolaire de sodium et d'éthanol. Le produit de cette réaction est alors pyrolysé. Le graphène obtenu présente un ensemble de feuilles de graphène individuelles, formant une structure poreuse comparable à celle d'une mousse. Ces feuilles de graphène peuvent être séparées par un traitement aux ultrasons (Choucair et coll., 2009).

--> Ouverture de nanotubes de carbone (zipping)

Le principe consiste à couper longitudinalement des nanotubes de carbone par un processus d'oxydoréduction (Kosynkin et coll., 2009). Des nano-rubans de graphène sont alors obtenus. Cette technique est intéressante car elle pourrait permettre la synthèse directe de nano rubans de graphène si chère à l'industrie de la microélectronique. Néanmoins, pour le moment les performances du graphène obtenu ainsi ne sont pas à la hauteur de celles développées par le graphène synthétisé par d'autres procédés.

--> Exfoliation de GICs (graphite intercalation compounds)

Plusieurs approches ont été utilisées pour permettre la production de graphène à partir de GICs. Les deux principales sont l'utilisation d'un solvant et le recours à un traitement thermique. Dans le premier cas, le graphite est plongé dans un solvant. L'insertion du solvant entre les couches du graphite, rendue possible par la présence des composés d'intercalation, permet la séparation des strates du graphite (Viculis et coll., 2005). Bien que certains cas d'exfoliation spontanée aient été reportés (Vallés et coll., 2008), en général, un bain d'ultrasons est utilisé pour faciliter le processus.

2.4.7 *Comparaison de l'ensemble des procédés de synthèse du graphène*

Dans ce paragraphe ont été présentées les principales techniques de synthèse de graphène. D'une technique à une autre, nombre de couches, qualité cristalline, taille des échantillons de graphène seront autant de paramètres qui rendront une technique plus ou moins adaptée à une utilisation précise. Un autre paramètre à prendre en compte est le rapport entre le coût et la qualité du graphène (figure 1.20).

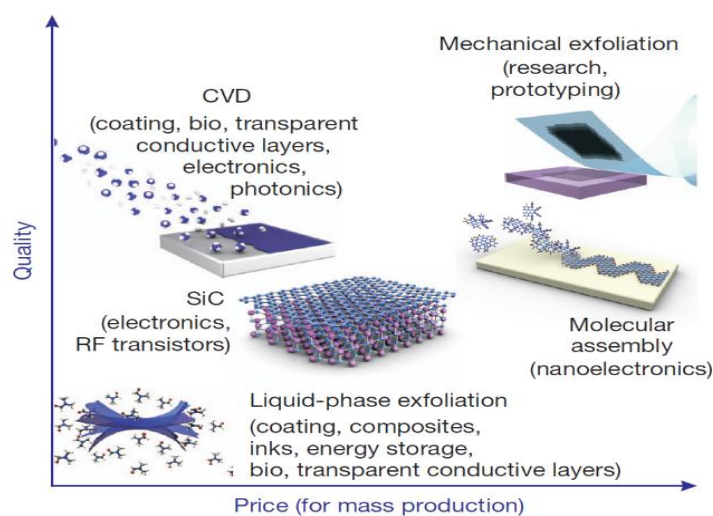


Figure 1.20 : Rapport qualité/prix du graphène pour différentes techniques de production (Novoselov et coll., 2012)

La CVD s'avère être le procédé présentant le meilleur rapport qualité/prix dans le cadre d'une production industrielle, d'après Novoselov et coll. (2012).

Le tableau 1.10 regroupe les différentes techniques de synthèse présentées précédemment et met en avant les atouts et les faiblesses de chacune d'entre elles.

Technique de synthèse	Qualité cristalline	Contrôle du nombre de couches	Taille des échantillons	Coût de production	Technique industrialisable	Particularité de la méthode
Clivage mécanique	+++	++	-	-	-	Excellente qualité
Décomposition thermique SiC	++	+	+++	+	++	Coût de synthèse élevé
Exfoliation d'oxyde de graphite	-	-	+++	+++	+++	Graphène oxydé sous forme de « poudre »
PECVD	++	+	++	+	+++	Tous types de substrats et température de synthèse basse
Jet moléculaire	+	+++	+	+	+	Contrôle précis du nombre de couches
Pyrolyse éthanol/sodium	+	+	+	+	+	Structure en forme de mousse de graphène
Ziping de nanotubes de carbone	-	+	-	+	-	Nano-rubans de graphène
Exfoliation de GICs	-	-	++	+++	++	Graphène sous forme de « poudre »
CVD catalytique	++	++	+++	++	+++	Nécessite, généralement, une étape de transfert post synthèse

Tableau 1.10 : Résumé des avantages et faiblesses de chacune des méthodes présentées précédemment comparé à ceux de la CVD catalytique (légende : - mauvais, + moyen, ++ bon, +++ très bon)

Des différentes techniques de synthèse, la CVD est celle semblant être la mieux adaptée à un usage industriel dans la mesure où de grandes surfaces de graphène de qualité peuvent être synthétisées. De plus, la possibilité de produire au défilé du graphène (roll-to-roll), permet de diminuer les coûts de production et d'en faire la technique présentant le meilleur rapport qualité/prix à l'échelle industrielle.

Pour conclure, voici une rapide présentation de quelques entreprises vendant du graphène :

- Graphene Industrie est une spin-out créée par A.Geim à l'université de Manchester en 2007. Cette entreprise propose la vente de graphène obtenu par clivage mécanique. A titre d'exemple, un échantillon de graphène monocouche de 1500 μm^2 est vendu 600 euros.
- Graphenea, fondée en 2010 en Espagne, produit du graphène par CVD sur substrat plan au prix de 675 € le wafer de 4'' transféré sur SiO_2 .

- Graphene supermarket a été fondée en 2009 aux USA et propose également la vente de graphène synthétisé par CVD au prix de 950 € le wafer de 4'' transféré sur SiO₂, de poudre d'oxyde de graphène et de graphène dispersé dans un solvant.

2.5 Caractérisation du graphène synthétisé par CVD

Le graphène est un matériau extrêmement fin et bien qu'étant, en théorie, le matériau le plus résistant connu, rendu à l'état de quelques couches atomiques, il se révèle fragile. En conséquence, sa caractérisation est délicate. Elle est principalement centrée sur trois techniques : la spectroscopie Raman, les microscopies optique et électronique.

2.5.1 Spectroscopie Raman

Cette technique de caractérisation est incontournable pour l'analyse du graphène et sera la technique centrale de cette thèse. Habituellement, transférer le graphène sur un support en quartz ou en silice avant d'effectuer les analyses Raman est préconisé (Ferrari et coll., 2013). En effet, lorsque le graphène est laissé sur un substrat métallique, il est possible que le champ incident et le champ réfléchi se compensent ayant pour conséquence de faire disparaître ou d'amoinrir très fortement le signal Raman. De plus, un couplage électronique entre le graphène et son catalyseur peut être à l'origine de modifications du spectre Raman. Malgré tout, des caractérisations sans transfert semblent pertinentes et ont été utilisées dans de nombreuses études (Vlassiuk et coll., 2012 ; Zhang et coll., 2012b)

Dans un spectre Raman, chaque bande peut être caractérisée par :

- Sa fréquence, qui est la signature d'une liaison chimique. Elle est sensible aux paramètres extérieurs comme la pression et plus généralement les contraintes mécaniques, et la température.
- Son intensité/aire, qui est proportionnelle au nombre de liaisons dans le volume sondé.
- Son profil et sa largeur à mi-hauteur, qui renseignent en particulier sur l'environnement de la liaison considérée (environnement physique, électrique ou chimique).

L'analyse de l'ensemble de ces données permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline du graphène, le nombre de couches, les contraintes à l'interface graphène/catalyseur et l'orientation cristalline des domaines du graphène (Eckmann et coll., 2012 ; Ferrari et coll., 2013).

Dans le cadre de cette thèse, cette technique sera uniquement utilisée pour caractériser la qualité du dépôt ainsi que son nombre de couches. Dans la littérature, plusieurs méthodes d'exploitation des spectres Raman sont utilisées. Les principales sont décrites ci-dessous.

Le spectre Raman d'une couche de graphène présente classiquement jusqu'à 4 bandes principales comme le montre l'exemple donné sur la figure 2.21.

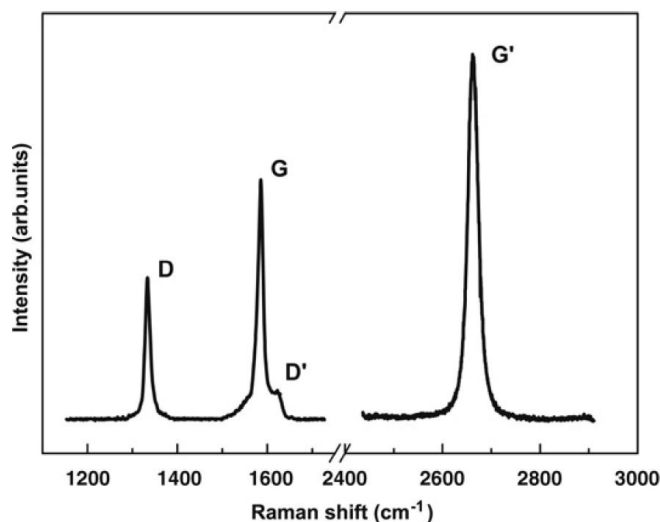


Figure 1.21: Exemple caractéristique de spectre Raman obtenu avec du graphène (Malard et coll., 2009)

- la bande G est généralement située à des nombres d'ondes compris entre 1580 et 1610 cm^{-1} . Cette bande est issue de la vibration des liaisons sp^2 du carbone (De Arco et coll., 2009 ; Nandamuri et coll., 2010).

- la bande D sort habituellement entre 1328 et 1360 cm^{-1} (O'Brien et coll., 2010 ; Yu et coll., 2008) La présence de la bande D traduit la dispersion des phonons par les défauts cristallographiques et les impuretés (Chae et coll., 2009 ; O'Brien et coll., 2010).

- la bande D' apparaît comme un épaulement de la bande G autour de 1610 cm^{-1} . Elle traduit, elle aussi, la présence de défauts de symétrie au sein de la couche de graphène (Ferrari et coll., 2013). Cette bande est peu utilisée pour la caractérisation du graphène, car elle est rarement observée dans les spectres.

- la bande G' ou 2D est une bande issue d'un phénomène de double résonance entre deux phonons (O'Brien et coll., 2010). Elle est la confirmation de la présence d'une structure cristallographique hexagonale.

D'un échantillon à un autre, l'intensité de la réponse Raman peut varier du fait de l'orientation cristalline du matériau analysé (Jegal et coll., 2013). Ce phénomène est bien connu puisqu'il est à la base d'une variante de la spectroscopie Raman classique, dite spectroscopie Raman polarisée, qui permet la détermination des orientations cristallines des substrats. Dès lors, la comparaison de deux spectres Raman ne peut être faite directement à partir de l'intensité des bandes. Ainsi afin de pouvoir comparer deux spectres, il est indispensable de rapporter l'intensité de la bande considérée à celle de la bande G de l'échantillon.

Diverses informations relatives au film de graphène étudié peuvent être obtenues par l'analyse des spectres Raman issus de l'échantillon.

- Tout d'abord, la présence des bandes G et 2D représente la « signature » du graphène. Si l'une des deux bandes est manquante, alors, le composé analysé ne peut être

considéré comme du graphène (Malard et coll., 2009). Un exemple typique est l'analyse d'un spectre Raman obtenu à partir de carbone amorphe. Sur se dernier, une bande G sera visible du fait de la présence de carbone hybridé sp², néanmoins, la bande 2D sera très peu intense et large, voire inexistante du fait de l'absence de structure cristallographique hexagonale (Ferrari et coll., 2000).

- Le rapport d'intensité des bandes D et G permet d'estimer au sein d'une couche la densité de défauts cristallins présents.

- La méthode de détermination du nombre de couches du film à partir du spectre Raman est encore maintenant sujette à controverse. Selon les équipes de recherche, les paramètres utilisés dans ce but diffèrent. Voici les principales stratégies utilisées :

Position de la bande G

Dans leur étude, Yu et coll. (2008) ont remarqué que, pour les échantillons monocouches, la bande G était observée à 1687 cm⁻¹ alors que si l'échantillon possédait plusieurs couches de graphène, la bande G apparaissait à 1681 cm⁻¹. Selon eux, l'augmentation du nombre de couches résulte en un décalage de la bande G vers des nombres d'onde plus faibles. Cette méthode présente l'avantage d'être simple, mais elle nécessite une résolution spectrale fine et reste très approximative. Assez peu d'articles l'utilisent pour estimer le nombre de couches du graphène. De plus, plusieurs études ont montré que les positions des bandes G et 2D étaient potentiellement influencées par des facteurs de contrainte mécanique (Mohiuddin et coll., 2009). Par conséquent, le nombre de couches ne sera pas estimé avec cette méthode dans le cadre de cette thèse.

Etude de la bande 2D

Cette approche a été choisie par davantage d'équipes de recherche. Elle consiste à étudier la position et la largeur à mi-hauteur de la bande 2D.

Plusieurs études ont mis en évidence que la largeur à mi-hauteur est un bon indicateur du nombre de couches du film de graphène. En effet, il semblerait que la largeur de la bande 2D soit d'autant plus grande que le nombre de couches est important. Selon les études, des largeurs allant de 28 à 41 cm⁻¹ ont été observées (Li et coll., 2009a ; Ismach et coll., 2010). Généralement le graphène est considéré comme monocouche si la largeur à mi-hauteur de la bande 2D n'excède pas 30 cm⁻¹.

Par ailleurs, la position de la bande 2D serait directement liée à l'épaisseur du film de graphène. Ainsi, Liu et coll. (2010b) précisent que les films constitués de mono ou bi-couches auront une bande 2D à 2700 cm⁻¹ alors que les films présentant un nombre de couches plus important auront cette même bande à des nombres d'ondes supérieurs à 2700 cm⁻¹.

Enfin, la forme de la bande G' est un autre indice. L'augmentation du nombre de couches a pour effet de rendre la bande asymétrique (Liu et coll., 2010b ; O'Brien et coll., 2010). Il est possible d'aller plus loin en décomposant G' en une somme de fonctions

lorentziennes. Dans le cas d'une monocouche, la bande G' correspondra directement à une fonction lorentzienne. Dans le cas d'une bi-couches, la bande pourra être décomposée en une somme de 4 fonctions (De Arco et coll., 2009). Pour les films présentant davantage de couches, il devient difficile de déterminer leur nombre via cette méthode.

Cette approche n'a également pas été retenue dans le cadre de cette thèse. En effet, elle est assez lourde à mettre en œuvre et présente quelques limitations :

- les trois indicateurs convergent rarement vers le même nombre de couches.
- à l'instar de la position de la bande G, celle de la bande 2D est semble-t-il elle aussi tributaire des contraintes mécaniques subies par la couche de graphène (Zabel et coll., 2012).

Rapport d'intensité I_{2D}/I_G

Cette méthode est sans doute la plus usitée dans la littérature pour obtenir une rapide estimation du nombre de couches de graphène et c'est elle qui a été utilisée dans le cadre de cette thèse. Cette approche, simple et rapide, consiste à comparer les intensités des bandes G et 2D. Selon la littérature, une augmentation du nombre de couches se traduit par une diminution du ratio I_{2D}/I_G (Yu et coll., 2008 ; Chae et coll., 2009) D'une manière générale, les rapports suivants sont évoqués: $I_{2D}/I_G \geq 2$ pour une monocouche. Si le graphène est bi-couches, le rapport I_{2D}/I_G sera alors compris entre 1 et 2. Enfin, les rapports $I_{2D}/I_G < 1$ seront caractéristiques d'un graphène multi-couches (Wu et coll., 2010a).

Cette méthode, au même titre que celles présentées précédemment, devient inutilisable pour estimer un nombre de couches de graphène supérieur à 4-5.

2.5.2 Microscopie Optique

L'utilisation de la microscopie optique pour l'observation d'un matériau transparent de quelques nm d'épaisseur peut paraître inappropriée. Pourtant, une fois transféré sur SiO_2 le graphène est visible par contraste (Ni et coll., 2007). La visibilité du graphène dépend de l'épaisseur de la couche de SiO_2 , de la longueur d'onde utilisée (Blake et coll., 2007) et de l'angle d'illumination (Yu et coll., 2009).

De même le procédé TCD (total color difference), basé sur la microscopie optique, développé par Gao et coll. (2008) permet la détermination rapide, à une échelle relativement large, du nombre de couches de graphène à partir des contrastes observés.

A condition de réaliser un transfert du graphène sur un substrat approprié, la microscopie optique se révèle être une méthode efficace pour estimer le nombre de couches.

2.5.3 Microscopie électronique

Les deux formes de microscopie électronique, à balayage et à transmission, sont employées pour la caractérisation du graphène.

--> MEB

Cette technique est comparable à la microscopie optique. En effet, en transférant le graphène sur un substrat de SiO_2 , il est possible d'avoir une information concernant le nombre de couches formées à partir des différents gris observés. D'après les travaux de Novoselov et coll. (2004), l'observation du graphène de très faible épaisseur est plus aisée par MEB que par microscopie optique.

--> TEM

C'est la seule méthode qui permette de précisément déterminer le nombre de couches de graphène formées, même dans le cas de dépôts relativement épais (~10 couches) comme illustré dans la figure 1.22. Pour cela l'observation doit être effectuée en « cross section » et une préparation assez lourde de l'échantillon est nécessaire. Le TEM rend également possible, une observation de l'état cristallin de la couche. Par ailleurs, une variante de cette technique, la ADF-STEM (Aberration-corrected annular dark-field scanning transmission electron microscopy dark field), a permis d'observer la forme des mailles de graphène au niveau des joints de grain comme illustré dans la figure 1.22b.

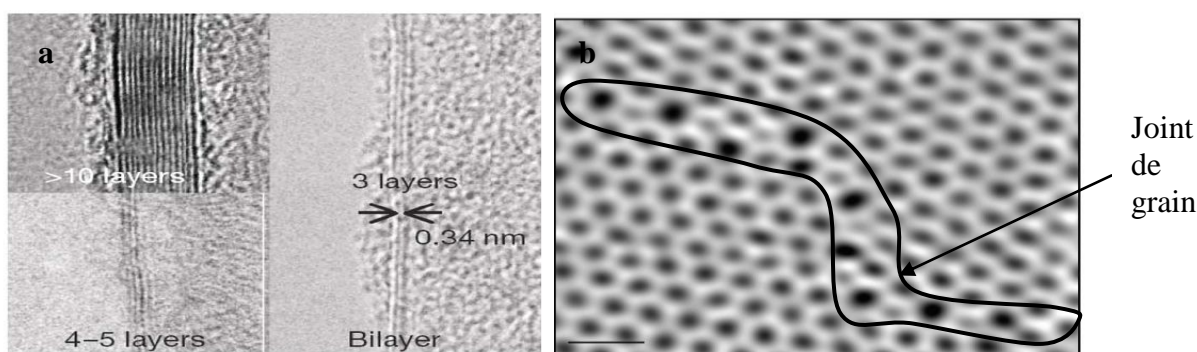


Figure 1.22 : (a) Observation d'un échantillon par TEM (Kim et coll., 2009) (b) Image de l'intersection de grains de graphène ayant une rotation relative de 27° obtenu par ADF-STEM. L'échelle de l'image est de 5\AA . (Huang et coll., 2011)

2.5.4 Différentiation expérimentale du graphite et du graphène

Graphène et graphite sont deux matériaux très semblables qui ne diffèrent que par leur épaisseur. Le graphène présente de meilleures propriétés électriques, optiques et mécaniques que le graphite du fait de son caractère 2D. Cette différence s'explique par des liaisons inter-couches faibles et par la diffusion des électrons entre les couches du graphite. L'augmentation du nombre de couches de graphène va faire tendre progressivement les propriétés du graphène vers celles du graphite.

Il est donc intéressant, lors de l'analyse de graphène multi-couches de pouvoir observer si ce dernier est plus proche du graphite ou du graphène. La spectroscopie Raman se révèle une nouvelle fois bien adaptée pour cette analyse. La figure 1.23 présente l'évolution des bandes G et 2D en fonction du nombre de couches de graphène.

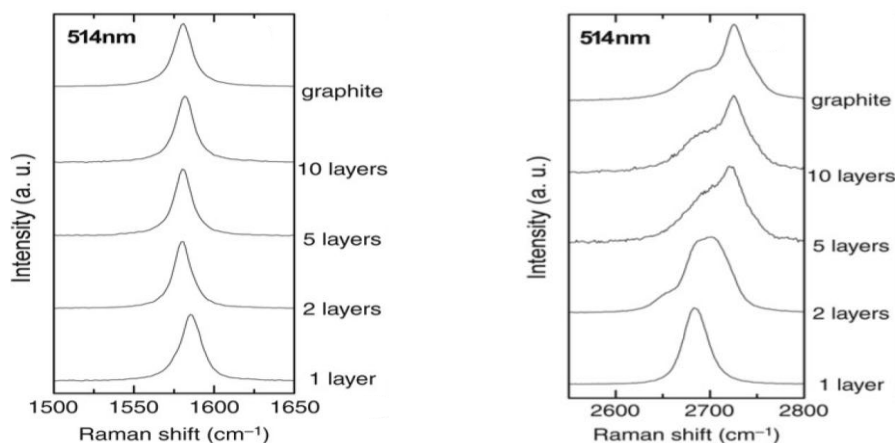


Figure 1.23: Evolution des bandes G et 2D en fonction du nombre de couches de graphène avec un laser de longueur d'onde 514nm (Ferrari et coll., 2007)

Alors que l'augmentation du nombre de couches n'a pas d'incidence prononcée sur l'allure de la bande G, la 2D est, elle, fortement modifiée. En effet, l'augmentation du nombre de couches s'accompagne de l'apparition d'un épaulement sur la bande 2D et de son décalage vers des nombres d'ondes plus élevés.

2.6 Les défauts dans le graphène

Le graphène peut souffrir de défauts à 0 dimension (ponctuels) ou 1 dimension (longitudinale). Dans les deux cas, l'énergie de formation des défauts est assez importante. C'est la raison pour laquelle le graphène en possède généralement peu. Néanmoins, ceux-ci peuvent se former si la croissance est rapide.

Le tableau 1.11 se propose de dresser la liste non exhaustive des défauts ponctuels du graphène qui sont schématisés dans la figure 1.19.

Défauts	Variation du nombre de carbone	Energie d'activation (eV)	Figure	Référence
Lacune	-1	7,3 - 7,5	1.19a	(Kotakoski et coll., 2011)
Double lacune	-2	6,4 - 7,9	1.19c,d ,e	(Krasheninnikov et coll., 2006 ; Cretu et coll., 2010)
Stone-Wales	0	4,5 - 5,3	1.19b	(Ma et coll., 2009)
Stone Wales inversé	+1	5,8	1.19f,g	(Lusk et coll., 2008)

Tableau 1.11: Présentation des défauts ponctuels les plus courants dans le graphène

Les défauts ponctuels induisent systématiquement, à une échelle réduite, la formation de mailles octogonales, heptagonales et pentagonales de carbone. Dans ces structures à 5 ou 7 atomes, la symétrie de la maille est perdue. Dès lors, les considérations sur les structures de bande et la mobilité des électrons évoquées au début de ce chapitre ne sont plus valables dans ces structures. Ainsi, la multiplication de ce genre de structures provoquera une diminution des performances du graphène.

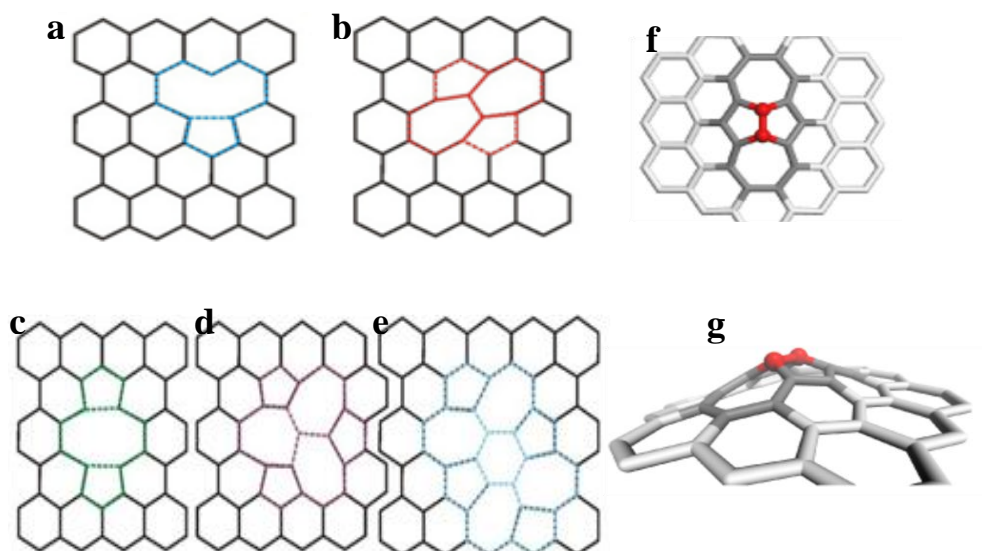


Figure 1.24 : Représentation des défauts ponctuels dans le graphène (source : a,b,c,d,e : (Kotakoski et coll., 2011) et f,g (Lusk et coll., 2010))

Le principal défaut du graphène à une dimension concerne les joints de grains. Comme le montre la figure 1.22b, les joints de grains peuvent être assimilés à une succession de défauts ponctuels. Des mailles à 5,7 et 8 atomes de carbone sont alignées et influent négativement sur les propriétés du matériau (Yu et coll., 2011). Dans le cadre de la synthèse du graphène par CVD, la faible interaction entre le substrat et le graphène autorise la formation de domaines de graphène possédant différentes orientations. De ce fait, lors de la coalescence, les mailles des deux domaines ne coïncident pas, provoquant la formation de joints de grains (Gastel et coll., 2009 ; Khokhar et coll., 2010).

Les films de graphène synthétisé par CVD sont souvent très plissés/ridés. Ce type de défauts concerne aussi bien les dépôts sur cuivre que ceux sur nickel. Différentes études ont relevé des hauteurs de rides allant de 60 nm (Cao et coll., 2010a) à 100 nm (Cai et coll., 2009b). La principale raison évoquée pour expliquer l'apparition de ces rides est la différence d'expansion thermique entre le graphène et son substrat (TN'Diaye et coll., 2009 ; Li et coll., 2009a ; Cao et coll., 2010). En effet, alors que les coefficients d'expansion thermique du nickel et du cuivre sont respectivement de $16,7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ et $16,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, celui du graphène n'est que de l'ordre de $0,7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ à $1,2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (Cao et coll., 2010a) et devient même négatif en dessous de 500K selon Duhee et coll. (2011). Lors de la phase de refroidissement, la différence de rétractation entre le graphène et le catalyseur provoque l'apparition de plis.

La caractérisation des défauts reste délicate dans la mesure où les différentes manipulations du graphène peuvent induire des défauts. Par exemple, selon Chen et coll. (2010a) des plissures peuvent se créer lors de l'étape de transfert du graphène. De leur côté, Cao et coll. (2010a) déclarent avoir observé un endommagement du graphène lors de son observation par XTEM.

3 Synthèse du graphène sur cuivre

Peu utilisé dans les premiers temps de la synthèse de graphène par CVD, le cuivre a désormais supplanté le nickel pour devenir le catalyseur le plus étudié et utilisé par CVD catalytique. Aujourd'hui, le cuivre est le seul catalyseur employé par les entreprises commercialisant du graphène. Les applications visées sont principalement liées aux OLED, écrans plats, à la nano électronique, qui nécessitent du graphène avec le moins de couches possible pour assurer la transparence, et le moins de défauts possible pour conserver la mobilité électronique.

3.1 Le cuivre

Le cuivre appartient à la catégorie de catalyseurs ne formant pas de solution solide sous 1000°C avec le carbone, comme l'atteste le diagramme de sur la figure 1.25.

La température de fusion du cuivre est de 1083,62°C (78 Comité international des poids et mesures).

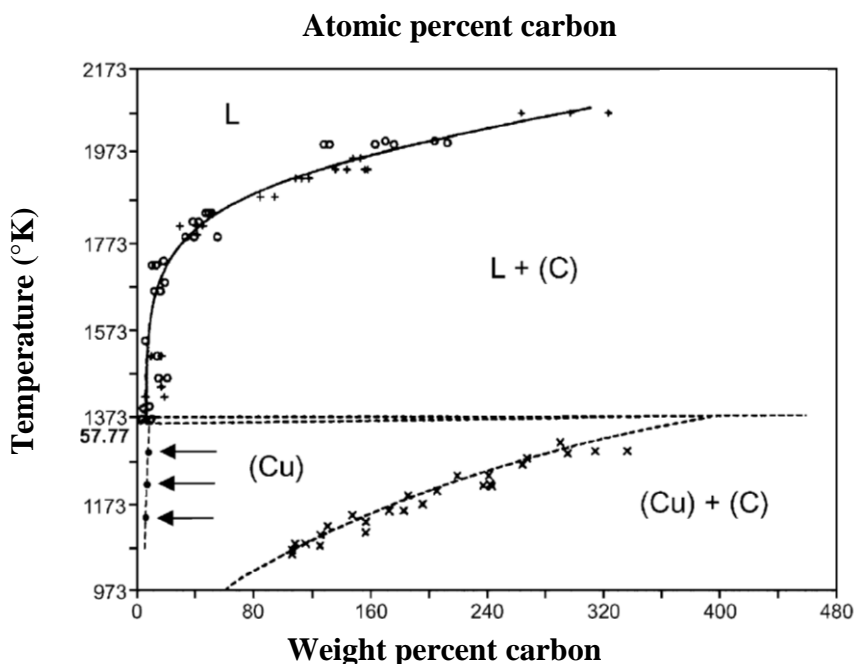


Figure 1.25 : Diagramme de solubilité du carbone dans le cuivre en pourcentage massique (Lopez et coll., 2004)

Dans nos travaux de recherche, nous utiliserons principalement des feuilles de cuivre obtenues par laminage. Ce procédé induit une déformation plastique du matériau et a tendance à favoriser la formation de dislocation en son sein (Montmitonnet et coll., 2003). A la fin du procédé de mise en forme, les feuilles de cuivre sont généralement recouvertes d'oxyde de cuivre (Mattevi et coll., 2011) et d'impuretés organiques issues des lubrifiants utilisés durant le laminage (Gadipelli et coll., 2011).

3.2 Influence des paramètres opératoires

Classiquement la synthèse du graphène sur cuivre peut être décomposée en 4 étapes : le nettoyage du substrat, le traitement thermique pré-dépôt, le dépôt et enfin le refroidissement. Ce paragraphe a pour but de présenter le rôle de chacune de ces étapes et leur mise en œuvre.

Durant les trois années de cette thèse, les conditions opératoires proposées dans la littérature ont fortement évolué. Globalement, la pression partielle de méthane a été fortement diminuée, la durée de dépôt rallongée, et la pression totale ramenée à la pression atmosphérique. La compréhension de cette évolution nécessite de connaître l'influence des différents paramètres de synthèse. Ces derniers sont donc exposés ci-dessous.

3.2.1 Nature du précurseur

Le précurseur le plus utilisé pour la synthèse de graphène est le méthane. Néanmoins, comme présenté dans le tableau 1.12, de nombreuses sources de carbone plus ou moins originales ont été testées. Par la suite nous n'aborderons que les précurseurs sous forme de gaz carboné.

Référence	Précurseur utilisé	Dépôt obtenu
(Kalita et coll., 2011)	Camphre	La température de synthèse est 1020°C. Le graphène obtenu n'a pas un nombre de couches homogène mais présente relativement peu de défauts cristallins.
(Guermoune et coll., 2011)	Méthanol, éthanol, propanol	Les dépôts de meilleure qualité sont obtenus à 850°C pour les trois précurseurs. Le nombre de couches formées n'est pas uniforme à la surface du catalyseur.
(Zhang et coll., 2012a)	Toluène	Les dépôts sont effectués à 500-600°C. Le protocole utilisé permet la synthèse de mono/bi-couches de graphène continu avec très peu de défauts
(Srivastava et coll., 2010)	Hexane	Les dépôts sont réalisés à 950°C. Le graphène obtenu est continu et le nombre de couches oscille entre 1 et 4. Les spectres Raman possèdent une bande D dont l'intensité relative est assez faible
(Celebi et coll., 2012)	Ethylène	La meilleure qualité de dépôt est obtenue à 850-900°C. Les films sont composés de flocons mono/bi-couches avec peu de défauts cristallins
(Qi et coll., 2013)	Acétylène	Quelles que soient les conditions de dépôt les films de graphène obtenus sont multi-couches. Le graphène présente assez peu de défauts même à 850°C.

Tableau 1.12 : Vue d'ensemble des précurseurs utilisés (hors méthane)

Le graphène est majoritairement synthétisé à partir de méthane car c'est le précurseur permettant d'obtenir la meilleure qualité cristalline. Avec ce précurseur, la température de synthèse est presque toujours égale ou supérieure à 1000°C. Comme l'indiquent les études présentées dans le tableau 1.12, le principal intérêt de changer de gaz précurseur est de

pouvoir diminuer la température de synthèse, du fait de la réactivité accrue du gaz précurseur. En effet, l'énergie de rupture des liaisons C-H est élevée, rendant difficile la déshydrogénation du méthane. En revanche les liaisons C-C ont une énergie de dissociation moindre. Donc, la minimisation du rapport entre liaisons C-H et liaisons C-C permet de faire décroître l'énergie nécessaire pour la déshydrogénation du carbone et donc de diminuer la température de synthèse du graphène (Zhang et coll., 2011b). Néanmoins, pour le moment, la qualité du graphène obtenu avec un gaz précurseur autre que le méthane n'est pas satisfaisante, en particulier au niveau du contrôle du nombre de couches formées.

Dans la suite, les influences des paramètres opératoires présentés ne concerneront que les dépôts réalisés à partir de méthane.

3.2.2 *Le substrat*

Trois types de substrat ont été utilisés dans la littérature pour la synthèse de graphène sur cuivre. Tout d'abord, des wafers de silicium revêtus d'une couche de cuivre (Ismach et coll., 2010) ont été testés mais, du fait de problèmes de démouillage, ils ont été abandonnés au profit de feuilles de cuivre, le plus souvent, du fabricant Alpha Aesar. La pureté des feuilles de cuivre utilisées est soit de 99,999% soit de 99,8%. Enfin, le dernier type de substrat concerne les mousses de cuivre. Peu d'études ont été faites sur ce type de substrat, car le réseau du graphène bidimensionnel est détruit lors de l'élimination du cuivre (Chen et coll., 2011b).

L'influence de la pureté du substrat a été observée par Liu et coll. (2011). Les auteurs ont inséré dans leur réacteur un coupon de cuivre de pureté 99,999% et un autre de pureté 99,8%. Le dépôt obtenu sur le cuivre de moindre pureté présentait davantage de couches. En revanche, la qualité cristalline du dépôt ne semblait pas influencée par la pureté du catalyseur. Selon les auteurs, l'augmentation du nombre de couches formées serait due à une activité catalytique plus forte du catalyseur le moins pur. En effet, ils supposent que durant le traitement pré-dépôt, les impuretés du cuivre vont migrer à la surface du catalyseur et faciliter la déshydrogénation du méthane. De leur côté, Vlasiouk et coll. (2011) ont montré qu'il était possible, avec une préparation adéquate du catalyseur, de s'affranchir de l'impact de la pureté du cuivre sur la synthèse du graphène. Cette constatation est rejointe par celle de Wofford et coll. (2011) qui eux aussi sont parvenus à obtenir du graphène dont les caractéristiques étaient indépendantes de la pureté du substrat.

L'état de surface du catalyseur semble en revanche jouer un rôle primordial pour synthétiser du graphène de qualité. La préparation des substrats est considérée dans plusieurs articles comme une étape cruciale et incontournable pour l'obtention de graphène monocouche présentant une bonne qualité cristalline (Vlasiouk et coll., 2012 ; Hsieh et coll., 2013). Dans la plupart des publications cette préparation s'articule autour de deux axes : le nettoyage du substrat et un traitement thermique pré-dépôt.

→ Nettoyage du substrat

Tout d'abord, le cuivre, vendu par Alpha Aesar, est recouvert d'une couche d'oxyde (Mattevi et coll., 2011) et de graisses, qui proviennent des procédés de mise en forme (Vlassiouk et coll., 2012), et qu'il est nécessaire d'éliminer. L'étape de nettoyage est généralement assurée par un bain ou une succession de bains d'acide acétique, isopropanol, acétone... Le tableau 1.13 propose un aperçu de différents protocoles utilisés pour nettoyer les substrats de cuivre.

Référence	Protocole de nettoyage
(Verma et coll., 2010)	Immersion pendant 10 min dans un bain d'acide acétique (1M à 60°C) puis rinçage à l'eau DI et séchage dans les conditions ambiantes
(Gadipelli et coll., 2011)	Immersion dans un bain d'acétone puis rinçage à l'eau DI, suivi d'un bain d'ultrasons dans une solution de HNO ₃ /HCl (4 :1), rincé dans de l'eau DI mélangée à de l'acétone et enfin séchage sous hydrogène
(Sun et coll., 2012b)	Immersion successive dans un bain d'acide acétique, d'acétone et d'isopropanol
(Wang et coll., 2012c)	Trempage dans de l'acide acétique dilué puis dans de l'acétone

Tableau 1.13 : Différents protocoles de nettoyage du catalyseur proposés dans la littérature

Les dépôts obtenus avec ce type de nettoyage ne sont pas toujours satisfaisants car ils présentent une densité de nucléation importante et du graphène multi-couches (Vlassiouk et coll., 2012). Une des raisons évoquées pour expliquer cette forte densité de nucléation est la rugosité du substrat (Han et coll., 2011b ; Kim et coll., 2012). A l'opposé, Wood et coll. (2011) ont montré que c'est l'orientation cristalline et non la rugosité qui jouait un rôle majeur dans la nucléation du graphène.

Des études proposant des préparations de substrat plus poussées ont été publiées, en particulier celle de Vlassiouk et coll. (2012), qui ont comparé l'influence de 4 protocoles de nettoyage. Ils ont tout d'abord nettoyé 4 substrats avec des tissus imbibés d'acétone puis d'isopropanol avant de les rincer dans un bain d'isopropanol. La suite du protocole de nettoyage diffère d'un échantillon à l'autre, comme détaillé dans le tableau 1.14.

Echantillon	Protocole de nettoyage
Echantillon a	Laissé tel quel
Echantillon b	Immersion pendant 10 min dans une solution de 1M de FeCl ₃ et de 3M de HCl
Echantillon c	Polissage électrochimique dans une solution de H ₃ PO ₄ à 85%
Echantillon d	Immersion pendant 10 min dans une solution à 1M de HNO ₃

Tableau 1.14 : Différents protocoles de nettoyage utilisés par Vlassiouk et coll. (2012)

Les échantillons électropolés sont sans conteste ceux qui ont permis l'obtention du graphène ayant le moins de défaut et les flocons les plus grands. Selon les auteurs, l'avantage du polissage électrochimique sur les autres protocoles est que, non seulement il permet de

parfaitement éliminer les impuretés de surface, mais aussi de minimiser la rugosité de surface du catalyseur. Ces résultats rejoignent ceux de Luo et coll. (2011b) qui sont parmi les premiers à avoir utilisé le polissage électrochimique.

Comme signalé précédemment, l'obtention de graphène avec les domaines cristallins les plus grands possible est primordiale pour préserver ses propriétés. C'est pourquoi l'utilisation du polissage électrochimique est de plus en plus courante (Zhang et coll., 2012a ; Hsieh et coll., 2013).

→ Traitement thermique pré-dépôt

Plusieurs études ont montré que toutes les imperfections du catalyseur comme les joints de grains, les défauts cristallins, la rugosité de surface sont autant de paramètres favorisant la formation d'une forte densité de nucléi (Han et coll., 2011b ; Li et coll., 2011c ; Wang et coll., 2012c), d'inhomogénéité et de graphène multi-couches (Yu et coll., 2011 ; Kim et coll., 2012). D'une part les imperfections cristallines du cuivre ont tendance à faciliter la déshydrogénation du gaz catalyseur permettant ainsi de saturer la surface du cuivre en ad-atomes de carbone et favorisant la formation d'un nombre important de nucléi de graphène multi-couches. En parallèle, les joints de grains du cuivre et la rugosité de surface sont deux paramètres freinant la diffusion des atomes de carbone à la surface du catalyseur (Han et coll., 2011b ; Luo et coll., 2011a). Les nucléi de graphène se formeront alors préférentiellement le long de ces défauts comme l'illustre parfaitement la figure 1.26 issue des travaux de Han et coll. (2011b). Des observations comparables sont faites dans les travaux de Kidambi et coll. (2012).

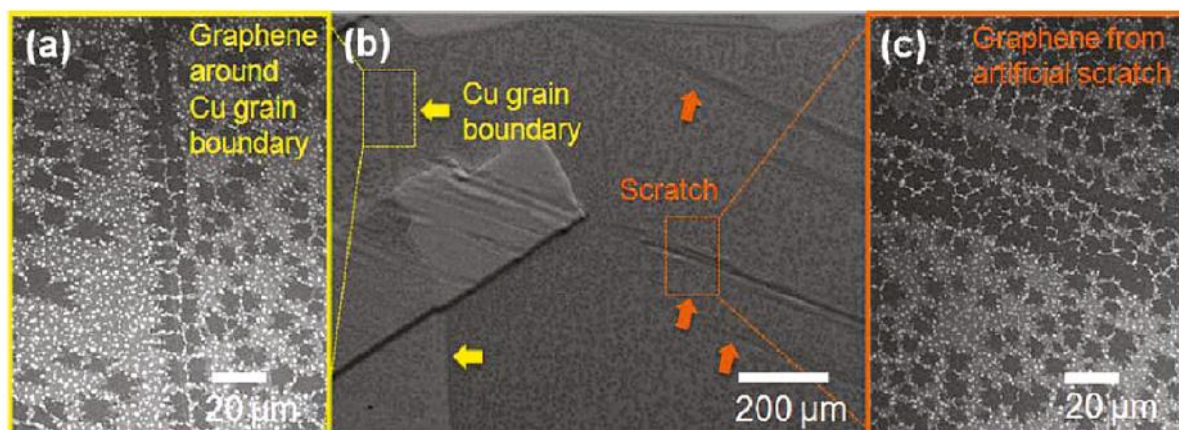


Figure 1.26 : Observation d'une nucléation préférentielle (a) au niveau des joints de grains et des (c) rugosités du substrat. (b) et une vue d'ensemble du substrat (Han et coll., 2011b).

Cependant, bien que les joints de grains du cuivre favorisent la formation de nucléi, il semblerait qu'ils perturbent peu la croissance des flocons de graphène (Li et coll., 2009a ; Vlasiouk et coll., 2011). La capacité de ceux-ci à traverser les joints de grains sans être dénaturés (figure 1.27), est sans doute due à la faible adhésion du graphène sur le cuivre

(Chen et coll., 2010b). Enfin, il semble que l'épaisseur de la feuille de cuivre n'influence pas les caractéristiques du graphène obtenu (Verma et coll., 2010).

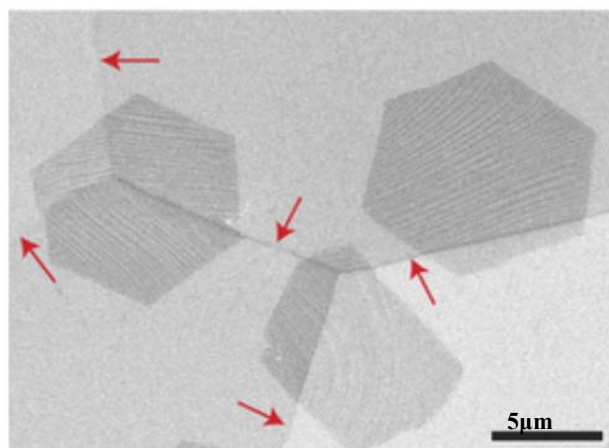


Figure 1.27 : Image MEB montrant la croissance continue d'un grain à travers les joints de grain du cuivre (identifiés par les flèches rouges). (Yu et coll., 2011)

Pour favoriser l'uniformité des dépôts et maximiser la taille des grains de graphène, la plupart des protocoles de synthèse de graphène sur cuivre intègrent une étape de traitement thermique précédant la synthèse du graphène. Le but de cette étape est de permettre une réorganisation atomique à la surface du catalyseur. Ainsi, les défauts structuraux surfaciques comme les dislocations peuvent être corrigés, les grains du cuivre agrandis (Wang et coll., 2012c) et la rugosité du catalyseur réduite (Gan et coll., 2013 ; Moshin et coll., 2013). Ces paramètres sont autant de facteurs favorisant la formation d'ad-atomes de carbone et freinant leur diffusion à la surface du catalyseur, favorisant ainsi la formation d'une forte densité de nucléi.

Les conditions opératoires utilisées lors de cette étape sont assez différentes d'une étude à une autre. Le tableau 1.15 en présente une liste non exhaustive relevée dans la littérature.

Référence	Pression (Torr)	Température (°C)	Type de Gaz (débit en sccm)	Durée du plateau isotherme (min)
(Li et coll., 2009a)	0,04	1000	H ₂ (2)	30
(Cai et coll., 2009a)	10	900	H ₂	30
(Lee et coll., 2010b)	760	1000	H ₂ (50) He (1000)	30
(Kim et coll., 2010)	0,3	1000	H ₂ (13)	30
(Bae et coll., 2010)	1.6	1000	H ₂ (8)	30
(Cao et coll., 2010b)	760	1000	H ₂	60
(Chen et coll., 2013b)	0,009	1035	H ₂ (2)	15
(Wu et coll., 2013b)	0,001	1035	H ₂ (2)	30
(Yan et coll., 2012)	1500	1077	H ₂ (500)	420
(Wang et coll., 2012c)	760	1045	Ar (400) H ₂ (50)	180

Tableau 1.15 : Résumé des conditions opératoires utilisées lors de l'étape de prétraitement

Dans la plupart des cas, de l'hydrogène est utilisé lors du prétraitement, afin d'éliminer les impuretés de surface et la couche d'oxyde natif pouvant subsister après le nettoyage du substrat (Mattevi et coll., 2011). Par ailleurs, comme illustré dans la figure 1.28, la taille moyenne des grains du cuivre s'accroît avec la durée et/ou la température de prétraitement thermique.

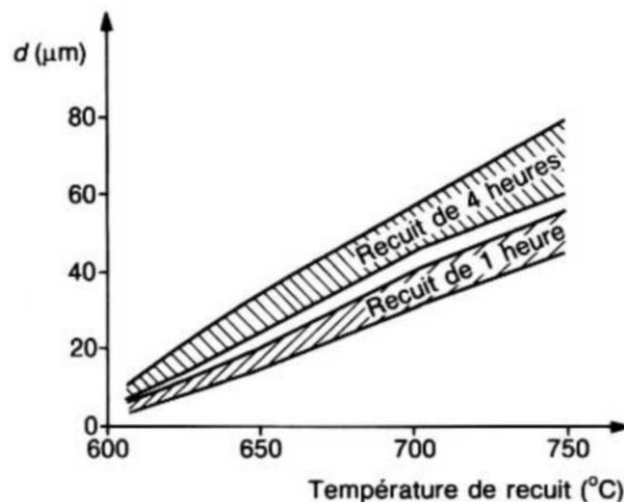


Figure 1.28 : Evolution de la taille des grains du cuivre en fonction de la température et du temps de recuit. (Barbery et coll., 1991)

En augmentant la durée de prétraitement de 150 min, Wang et coll. (2012c) sont parvenus à diviser la densité de nucléation du graphène par 5. Des résultats comparables ont été obtenus par Gan et coll. (2013). Dans ces études, l'explication proposée est que l'augmentation de la durée de prétraitement permet une amélioration de l'état de surface du catalyseur en favorisant l'élimination de défauts cristallins, l'obtention de grains de cuivre plus larges et la réduction de la rugosité du catalyseur. Dès lors, l'activité catalytique du substrat sera réduite et les ad-atomes de carbone seront plus libres de diffuser à la surface du cuivre. Globalement, allonger la durée du prétraitement a des conséquences comparables à l'augmentation de sa température.

Enfin, une dernière influence du substrat est due à son orientation cristalline. En effet, plusieurs groupes de recherche ont signalé une variation de la densité de nucléation selon l'orientation cristalline du cuivre. Les tendances observées semblent être liées aux conditions expérimentales. Ainsi, pour des dépôts réalisés par LPCVD, à 1000°C, la nucléation était plus forte sur les grains orientés (111) (Wood et coll., 2011) tandis qu'à 860°C, c'est sur les grains (100) que se formaient le plus de nucléi (Hayashi et coll., 2012). Le modèle développé par Zhang et coll. (2011b) montre que l'énergie nécessaire pour permettre une déshydrogénation totale du méthane est supérieure de 1 eV sur les grains (111) que sur les grains (100). En revanche, l'énergie d'adsorption des ad-atomes de carbone et la barrière de diffusion de ces derniers sont plus faibles sur les grains (111) que sur les grains (100). Par ailleurs, Gao et coll. (2010b) signalent que la maille cristalline du graphène s'accorde mieux avec le cuivre orienté (111) que (100). Dès lors les germes de graphène ont tendance à être plus stables sur les

grains de cuivre ayant une orientation (111). Notons néanmoins que Vlasiouk et coll. (2013) ont expérimentalement observé que l'impact de l'orientation des grains du substrat s'estompait pour des températures de synthèses supérieures ou égales à 1000°C.

3.2.3 Température de synthèse

Dans le cas du méthane, les dépôts sont généralement réalisés entre 950°C (Cai et coll., 2009a) et 1080°C (Yan et coll., 2012). L'augmentation de la température se révèle bénéfique pour la synthèse du graphène. En effet, les études utilisant des températures de synthèse élevées obtiennent généralement du graphène presque exempt de défauts. L'augmentation de la température de synthèse permet de limiter la densité de nucléation (Kim et coll., 2012 ; Liu et coll., 2012a) et d'accroître la taille des flocons de graphène qui peuvent atteindre parfois plusieurs centaines de μm^2 (Wu et coll., 2012) voire quelques mm^2 (Yan et coll., 2012).

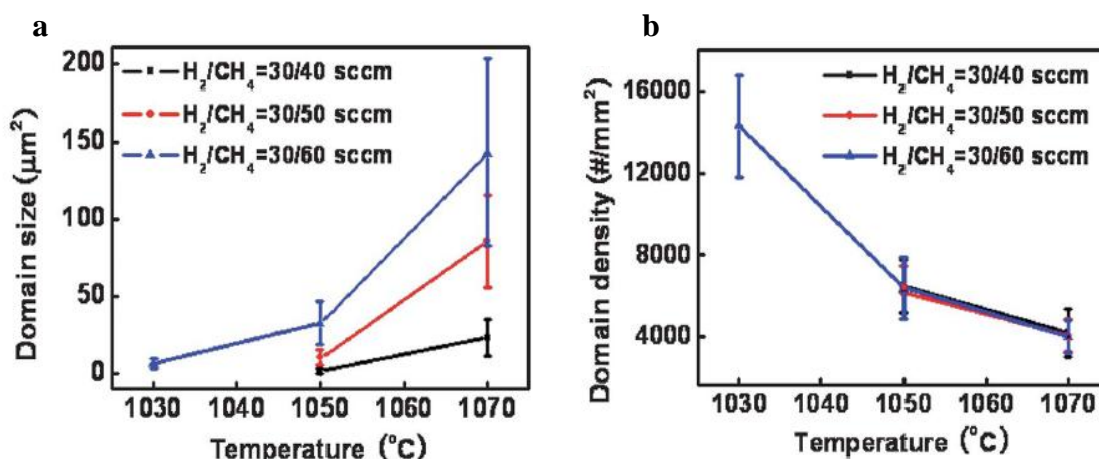


Figure 1.29: Evolution en fonction de la température de synthèse (a) de la taille des grains (b) de leur densité (issue de Liu et coll., 2011).

L'élévation de la température améliore la qualité du graphène à travers deux aspects. Tout d'abord, comme mentionné au paragraphe précédent, la température de synthèse, durant l'étape de prétraitement thermique influe sur la taille des grains du catalyseur et plus généralement sur la qualité de la surface du cuivre. De plus, la hausse de la température de synthèse, durant l'étape de dépôt, permet aux ad-atomes de carbone d'avoir une vitesse de diffusion plus grande à la surface du catalyseur, favorisant ainsi la formation des premiers nucléi plutôt que l'apparition de nuclei additionnels. En effet, il est reconnu depuis longtemps que, plus la température est basse, plus la vitesse de diffusion d'ad-atomes à la surface d'un substrat est faible (Venables et coll., 1984 ; Ohring et coll., 1992).

Les publications les plus récentes utilisent des températures supérieures à 1000°C, proches de 1050°C, pour améliorer les caractéristiques du graphène (Wang et coll., 2012c ; Wu et coll., 2013b).

3.2.4 Concentration de méthane

De façon générale, il semble que les fortes concentrations favorisent la production d'une grande quantité d'ad-atomes de carbone provoquant une formation rapide et désordonnée de graphène multi-couches. Pour pouvoir synthétiser du graphène de bonne qualité, une synthèse lente du graphène est nécessaire afin que les ad-atomes de carbone aient le temps de s'agencer correctement et que le graphène se forme en monocouche. Ainsi, de nombreuses études ont constaté qu'une diminution de la concentration de méthane permettait d'améliorer les caractéristiques du graphène synthétisé, tant en terme de nombre de couches que de qualité cristalline des couches (Li et coll., 2010b ; Luo et coll., 2011a ; Wu et coll., 2012). Ce phénomène est illustré sur la figure 1.30 où la qualité cristalline du graphène augmente (atténuation du ratio de bande D/G) et le nombre de couche diminue (accroissement du ratio de bande 2D/G).

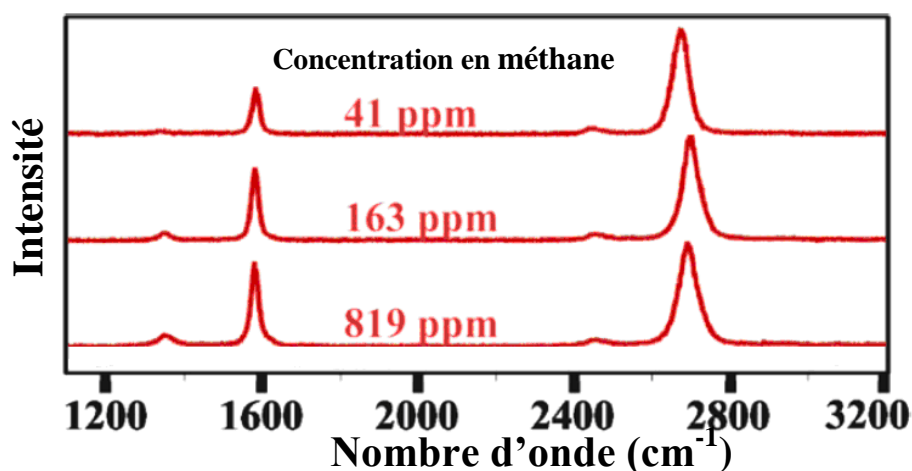


Figure 1.30 : Evolution de la qualité du graphène en fonction de la concentration en méthane (Luo et coll., 2011b)

Wu et coll. (2012) ont également observé que la concentration de méthane influait sur la densité de nucléation. Dans leur étude, en diminuant la concentration de méthane de 30 à 5 ppm, les auteurs ont constaté que la densité de nucléation était presque divisée par 2. En effet, plus la quantité d'espèces réactives est importante, plus les conditions requises pour la germination du graphène sont atteintes en de nombreux points du substrat. Paradoxalement, la diminution de la concentration de gaz précurseur permet souvent d'augmenter la taille des domaines cristallins de graphène. En effet, du fait que moins de nucléi se forment, ceux qui existent captent davantage d'ad-atomes de carbone et donc s'élargissent d'autant plus.

Globalement, la diminution de la concentration de méthane est bénéfique à la qualité du graphène. Cependant, utiliser des concentrations trop faibles n'est pas non plus recommandé. En effet, Wu et coll. (2012) ont remarqué que les concentrations de méthane trop basses ne permettaient pas d'avoir un recouvrement total du substrat.

3.2.5 Concentration d'hydrogène

Durant le prétraitement, l'hydrogène permet d'éliminer les oxydes de surface du cuivre. Au cours du dépôt, la capacité de l'hydrogène à graver le graphène a été maintes fois démontrée (Wang et coll., 2012c, Zhang et coll., 2012b). L'hydrogène grave en priorité les carbones amorphes et le graphène au niveau des défauts cristallins. Ainsi Yao et coll. (2012) montrent que la qualité cristalline du graphène est accrue tandis que le nombre de couches est réduit grâce à l'augmentation de la concentration d'hydrogène. Ces résultats ont d'ailleurs également été observés par Han et coll. (2012).

A l'inverse, Gao et coll. (2010a) ont obtenu la meilleure qualité de graphène en supprimant l'injection d'hydrogène dans le réacteur. Le rôle potentiellement néfaste de l'hydrogène a également été souligné par Losurdo et coll. (2011) qui ont observé une détérioration de la qualité cristalline du graphène si la concentration d'hydrogène était trop augmentée. L'étude proposée par Liang et coll. (2013) va dans ce sens puisque les auteurs mettent en évidence l'apparition de trous dans les flocons de graphène, issus de l'activité de l'hydrogène.

Par ailleurs, Vlasiouk et coll. (2011) ont démontré que le rôle de l'hydrogène ne se limitait à la gravure du graphène, mais qu'il jouait aussi un rôle de catalyseur dans sa synthèse. Ces hypothèses sont en accord avec celles de Losurdo et coll. (2011). Ainsi, d'un côté, l'hydrogène favorise la synthèse de graphène en catalysant la déshydrogénation du méthane et de l'autre, il le grave et limite donc sa formation. Cette dualité du rôle de l'hydrogène est parfaitement illustrée sur la figure 1.31. Ainsi, Vlasiouk et coll. (2011) ont montré qu'il existe une concentration d'hydrogène optimum permettant la synthèse de graphène d'excellente qualité. Cette dernière est souvent corrélée à la concentration de gaz précurseur utilisée. Ainsi, plusieurs études ne dissocient plus l'influence de la concentration du gaz précurseur de celle de l'hydrogène et préfèrent raisonner sur l'influence du ratio H_2 /gaz précurseur (Zhang et coll., 2012b).

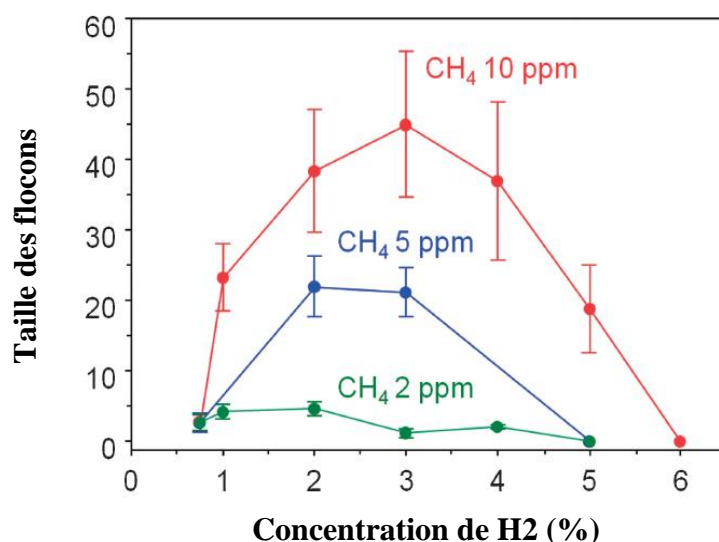


Figure 1.31 : Evolution de la taille des nucléi de graphène en fonction de la concentration de H_2 (Ago et coll., 2013)

Enfin, la concentration d'hydrogène semble jouer un rôle sur la forme des flocons de graphène. Comme l'illustre la figure 1.32, pour une concentration de CH_4 égale à 30 ppm, à 1000°C , les faibles concentrations d'hydrogène favorisent la formation de flocons multilobes en forme de fleurs, tandis que se sont des hexagones qui sont obtenus pour les plus fortes concentrations.

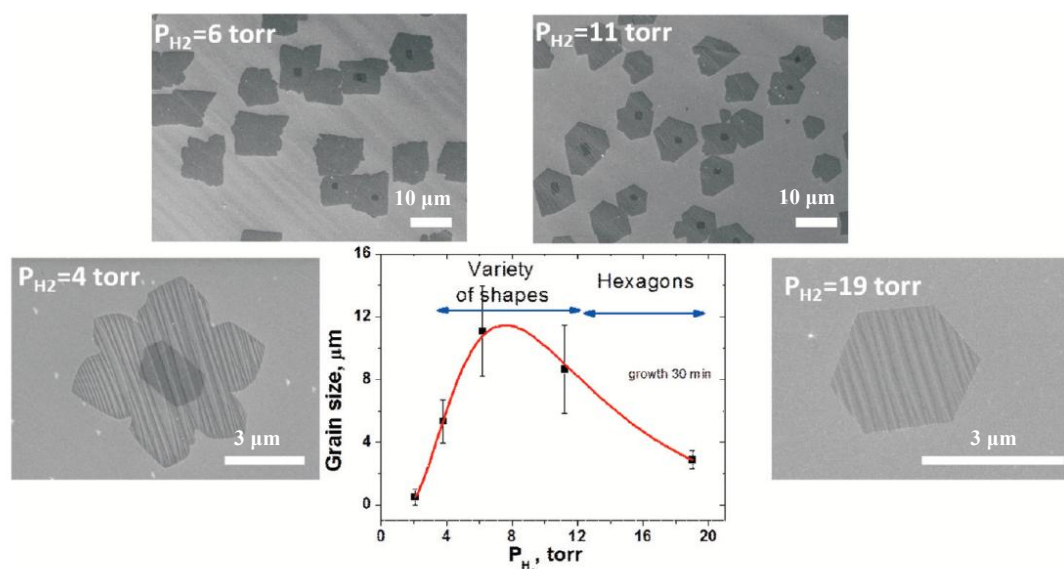


Figure 1.32: Evolution de la forme et de la taille des nucléi en fonction de la pression partielle d'hydrogène (Vlassiouk et coll., 2011)

3.2.6 Durée de dépôt

L'augmentation de la durée de dépôt ne semble pas influencer les caractéristiques du graphène. Regmi et coll. (2012) ont réalisé des dépôts allant de 1 à 30 min sans pour autant observer de changement tant au niveau du nombre de couches que de la proportion de défauts. Par ailleurs, Wang et coll. (2012c) ont mis en évidence que la taille des flocons de graphène augmente avec la durée de dépôt comme illustré en figure 1.33. Suivant les conditions opératoires, l'obtention d'un film continu n'est pas toujours possible et ce même en augmentant fortement la durée de dépôt (Wu et coll., 2012)

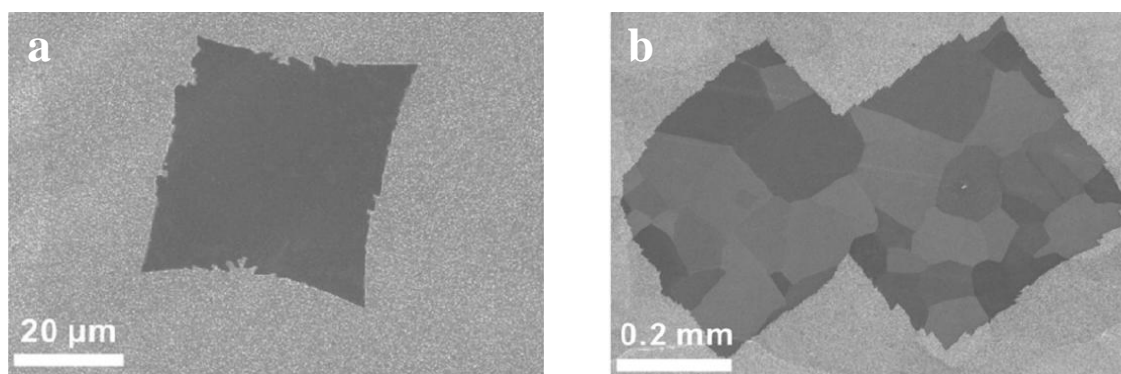


Figure 1.33: Flocons de graphène observés après (a) 8 min et (b) 15,5 min de dépôt avec $P_{\text{CH}_4} = 1 \text{ Torr}$; $P_{\text{H}_2} = 759 \text{ Torr}$ et $T = 1045^\circ\text{C}$ (Wang et coll., 2012c)

3.2.7 *Pression totale*

Dans leur étude, Vlasiouk et coll. (2013) montrent que pour les mêmes conditions opératoires les dépôts réalisés à pression atmosphérique ont une densité de nucléation plus grande et des flocons moins larges que ceux réalisés par LPCVD. Ces différences sont dues à la plus forte évaporation du cuivre en LPCVD. En effet, en s'évaporant, le cuivre entraîne une partie des espèces réactives présentes à la surface du catalyseur. Ainsi, l'énergie de désorption des espèces réactives est d'environ 4eV en LPCVD alors qu'elle est de ~9eV en APCVD. L'élimination par désorption d'une partie des espèces réactives, lors de la synthèse du graphène par LPCVD, permet de limiter la concentration d'espèces réactives à la surface du catalyseur. Ainsi, la densité de nucléation est amoindrie et la croissance des flocons de graphène favorisée (Vlasiouk et coll., 2013).

Une autre étude réalisée par (Zhang et coll., 2012b) met en évidence une évolution de la forme des flocons de graphène avec la pression opératoire. A faible pression les flocons ont des formes de fleurs tandis qu'à haute pression les flocons ne semblent plus présenter de forme particulière. Cependant, changer la pression totale fait également évoluer la pression partielle de CH₄. Il est donc difficile d'attribuer cette observation à la diminution de la pression totale ou à l'évolution de la pression partielle de gaz précurseur.

D'une manière générale, l'influence de la pression totale est difficilement dissociable de celle de la pression partielle de méthane puisque les deux paramètres varient de pair. Les conséquences sur le dépôt de graphène d'un changement de la pression opératoire sont donc du même type que celles dues à un changement de la concentration du gaz précurseur.

3.2.8 *Vitesse de refroidissement*

Selon les études, la vitesse de refroidissement varie de 6°C/min (Cao et coll., 2010b) à 300°C/min (Borysiak et coll., 2009). En règle générale, les flux d'argon et d'hydrogène sont les mêmes que ceux utilisés lors du dépôt. En revanche, l'apport en carbone est coupé.

Le graphène étant sensé se former durant l'étape de dépôt, beaucoup de chercheurs ont considéré que la vitesse de refroidissement n'influçait pas les caractéristiques du graphène formé et que, par conséquent, ce n'était pas un paramètre primordial dans la compréhension et la maîtrise des mécanismes de formation du graphène (Miao et coll., 2011). Ce paramètre n'a donc fait l'objet que de peu d'études. A notre connaissance la seule équipe ayant travaillé sur cette étape est celle de Wang et coll. (2012c). Ils ont montré que des vitesses de refroidissement trop rapides provoquaient la formation de couches de graphène supplémentaires. Les auteurs n'ont pas proposé d'explication pour cette observation. Il est possible que lorsque la vitesse de refroidissement est suffisamment lente, l'hydrogène injecté dans le réacteur durant cette étape puisse graver les couches supérieures de graphène.

3.2.9 Position du substrat dans le réacteur

En CVD, les réacteurs tubulaires à murs chauds ont une zone isotherme faisant habituellement plus de 10 cm. Il est donc possible que les espèces en phase gazeuse, et par conséquent le dépôt, évoluent entre l'entrée et la sortie de la zone isotherme. Li et coll. (2012) ont montré que la densité de nucléation est plus forte en fin de zone isotherme qu'en entrée. Afin de comprendre ce phénomène et le rôle de la phase gaz, les auteurs ont réalisé une simulation par DFT afin de connaître les espèces pouvant se former par pyrolyse du méthane selon la température. Leurs résultats sont présentés dans la figure 1.34 et montrent qu'à 980°C, température utilisée pour leur dépôt, les principales espèces présentes à l'équilibre sont CH₄, C₂H₂, et C₂H₄. Les auteurs ont estimé d'après les travaux de Rodat et coll. (2009), que le temps nécessaire pour permettre la conversion complète du méthane à 980°C est de 1 s. Comme avec leurs conditions opératoires, le temps de séjour du méthane dans le réacteur est de 0,6 s, les composés de la phase gaz ne sont pas à la composition d'équilibre et la composition de la phase gaz évolue le long du réacteur. Ainsi, les auteurs attribuent l'évolution du dépôt à l'accumulation des espèces réactives issues de la pyrolyse du méthane.

Enfin, pour confirmer leurs précédentes observations, Li et coll. (2012) ont disposé des substrats de cuivre à intervalle régulier le long de la zone isotherme. Les dépôts obtenus sur les différents échantillons sont tous similaires. L'explication donnée est que les espèces issues de la pyrolyse du méthane sont consommées au fur et à mesure de leur formation par les catalyseurs de cuivre. Comme il n'y a pas d'accumulation d'espèces réactives, les dépôts sont semblables de l'entrée à la sortie de la zone isotherme.

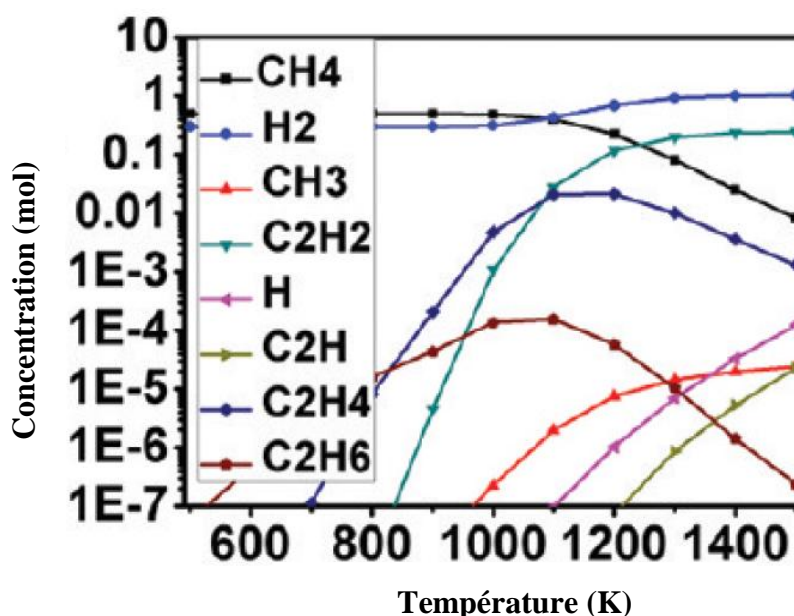


Figure 1.34: Calcul par DFT (Density Functional Theory) de la composition chimique à l'équilibre de la phase gaz en fonction de la température (Li et coll., 2012)

3.3 Mécanismes de formation du graphène

L'étude menée par Li et coll. (2009a) a établi, par la méthode du suivi isotopique, que la formation du graphène sur le cuivre résultait purement de phénomènes surfaciques. Le principe était d'alterner l'insertion de $^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$ afin d'observer si cette alternance était également observée dans les flocons de graphène. Suivant l'isotope du carbone, le spectre Raman du graphène n'apparaîtra pas exactement aux mêmes nombres d'ondes, permettant de différencier les deux isotopes. Comme l'illustre la figure 1.35 tirée de cette étude l'alternance des deux isotopes est visible dans les flocons du graphène. Ce résultat indique donc que la formation du graphène sur cuivre est le résultat de phénomènes de surface et que la formation débute dès l'injection du gaz précurseur et qu'elle se poursuit tant que du gaz précurseur est injecté au sein du réacteur et que le catalyseur n'est pas recouvert.

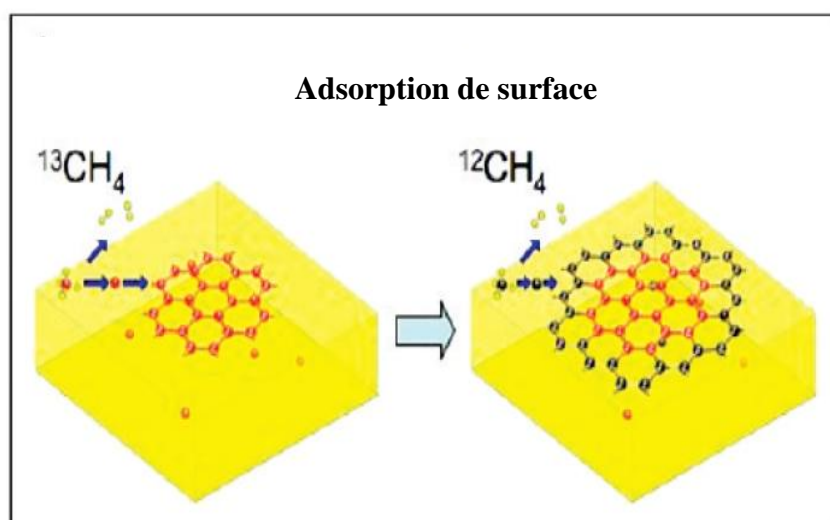


Figure 1.35 : Schéma représentant l'alternance des isotopes de carbone à la surface du catalyseur (Li et coll., 2009a)

Du fait que la formation du graphène sur cuivre soit contrôlée par des phénomènes surfaciques, une partie de la communauté scientifique a déclaré que la formation du graphène sur le cuivre était autolimitante et permettait donc de systématiquement synthétiser du graphène mono-couche (Li et coll., 2009a ; Gao et coll., 2010a). C'est la raison pour laquelle le cuivre a supplanté le nickel pour catalyser la synthèse de graphène. Cependant les études récentes ont pour la plupart infirmées cette affirmation en observant la formation de graphène multi-couches (Vlassiuk et coll., 2011 ; Wu et coll., 2012 ; Li et coll., 2013). Pourtant, en théorie, lorsque l'ensemble du substrat de cuivre est recouvert de graphène, il ne pourra plus catalyser la réaction de déshydrogénation du méthane et la formation du graphène sera donc interrompue. Il convient donc de s'interroger sur la formation des espèces réactives, leur nature, les mécanismes conduisant à la formation de graphène multi-couches. L'ensemble de ces points sont développés ci-après.

3.3.1 Formation des espèces réactives

Plusieurs études affirment que l'activité catalytique du cuivre est d'autant plus forte que son état de surface est mauvais. Ainsi, les joints de grains, les défauts cristallins, les impuretés et la rugosité seraient autant de facteurs facilitant la formation des espèces réactives (O'Brien et coll., 2010 ; Liu et coll., 2011 ; Han et coll., 2011b).

Losurdo et coll. (2012) ont montré que l'hydrogène joue aussi un rôle de catalyseur dans la réaction de déshydrogénation du méthane sur la surface du cuivre. Vlassiouk et coll. (2011) considèrent eux aussi que l'hydrogène catalyse la déshydrogénation du méthane en participant à la formation de $\text{CH}_3\cdot$ via la réaction : $\text{CH}_4 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot$ sur le cuivre.

Par ailleurs, Li et coll. (2012) ont observé que les caractéristiques du graphène formé n'étaient pas les mêmes en fonction de la position du substrat dans le réacteur. Cette constatation permet de supposer que des espèces réactives peuvent être formées dans la phase gaz du réacteur. L'étude de Holmen et coll. (1995), portant sur la pyrolyse du méthane, montre que pour des températures proches de 1000°C une partie du méthane est décomposée en différentes espèces carbonées.

3.3.2 Identification des espèces réactives

Nous évoquerons ici uniquement les mécanismes proposés dans le cadre de la synthèse de graphène sur cuivre à partir de méthane.

Plusieurs publications attribuent la formation du graphène à des espèces radicalaires. Vlassiouk et coll. (2011) ont proposé un mécanisme, dans lequel $\text{CH}_3\cdot$ est le principal précurseur de la formation du graphène (tableau 1.16) et l'hydrogène va jouer le rôle de catalyseur en facilitant la première réaction de déshydrogénation du méthane. A l'inverse, Losurdo et coll. (2011) proposent un mécanisme où le méthane subit des déshydrogénations successives jusqu'à libérer des ad-atomes de carbone à la surface du catalyseur. Là encore l'hydrogène semble jouer un rôle prépondérant puisqu'il participe aux déshydrogénations successives du méthane. De nombreuses publications ont établi que les ad-atomes de carbone sont thermodynamiquement moins stables à la surface du cuivre qu'un groupement d'atomes de carbone (Gajewski et coll., 2011). Ainsi Riikonon et coll. (2012) à partir d'analyse DFT ont établi que la formation du graphène est principalement due à la formation de dimères. Plusieurs études ont mis en évidence que le carbone formait des clusters qui seront les espèces diffusant à la surface du cuivre pour faire nucléer et croître le graphène (Chen et coll., 2010b ; Wu et coll., 2010b ; Zang et coll., 2011 ; Niu et coll., 2013).

Enfin, Li et coll. (2012) ont proposé un mécanisme de formation du graphène basé sur la participation d'espèces radicalaires dans le processus de synthèse du graphène (tableau 1.16).

Mécanisme de Vlassiouk et coll. (2011)	Mécanisme de Losurdo et coll. (2011)	Mécanisme de Li et coll. (2012)
$\text{Cu} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_s$ $\text{Cu} + \text{CH}_4 \rightarrow (\text{CH}_3)_s + \text{H}_s$ $\text{Cu} + \text{CH}_4 \rightarrow (\text{CH}_4)_s$ $(\text{CH}_3)_s + \text{graphène} \rightarrow (\text{graphène} + \text{C}) + \text{H}_2$ $\text{H}_s + \text{graphène} \rightarrow (\text{graphène-C}) + (\text{CH}_x)_s$	$\text{H}_s + \text{H}_s \rightarrow \text{H}_2$ $\text{Cu} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_s$ $\text{Cu} + \text{CH}_4 \rightarrow (\text{CH}_4)_s$ $\text{Cu} + (\text{CH}_4)_s \rightarrow (\text{CH}_3)_s$ $\text{Cu} + (\text{CH}_3)_s \rightarrow (\text{CH}_2)_s + \text{H}_s$ $\text{Cu} + (\text{CH}_2)_s \rightarrow (\text{CH})_s + \text{H}_s$ $(\text{CH})_s + (\text{CH})_s \rightarrow \text{C}=\text{C} + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{H}^\cdot$ $\text{CH}_4 + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{CH}_3^\cdot + \text{H}_2$ $2 \text{CH}_3^\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3^\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^\cdot + \text{CH}_4$ $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^\cdot$ $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^\cdot$ $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3^\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^\cdot + \text{CH}_4$ $\text{C}_2\text{H}_3^\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}^\cdot$

Tableau 1.16 : Présentation de quelques mécanismes de formation du graphène

Deux études réalisant des dépôts dans des configurations particulières viennent étayer la thèse que ce sont les espèces radicalaires qui permettent la formation du graphène.

La première étude est proposée par Li et coll. (2011b) qui ont replié sur elle-même une feuille de cuivre. Ils ont ensuite pincé les trois côtés restant dans le but de limiter au maximum le passage du gaz précurseur. Un dépôt a alors été effectué, la température de synthèse étant de 1000°C et la pression partielle de méthane à l'entrée du réacteur de 50 mTorr. Du graphène a pu être observé sur les deux côtés de la feuille de cuivre. Cependant, la densité de nucléation était bien moindre sur la face interne.

La seconde étude est celle de Zang et coll. (2012a) qui ont développé une méthode qui, selon eux, permet de limiter le flux de précurseur à proximité du substrat. Pour cela, un tube en quartz de diamètre 1,2 cm est inséré dans leur réacteur de diamètre 5 cm. Pour les dépôts opérés à 1000°C avec une pression partielle de CH₄ de 15 mTorr, un échantillon est placé au centre du petit tube et un autre à l'extérieur. Du graphène est obtenu sur les deux substrats, mais tandis que l'échantillon à l'intérieur du tube présente des flocons de graphène, un film continu de graphène est observé sur celui placé à l'extérieur du petit tube en quartz.

Pour ces deux essais, les auteurs ont justifié les variations de caractéristiques du graphène par une diminution de la pression partielle du méthane due au confinement de l'échantillon. Néanmoins, dans l'étude de Zhang et coll. (2012a), l'apparente diminution de concentration de gaz précurseur ne peut être expliquée du fait du confinement de l'échantillon. En effet, à 1000°C et 0,5 Torr, la diffusivité des gaz est trop forte pour qu'un gradient de concentration puisse se former à l'intérieur du tube en quartz de faible diamètre. Notre hypothèse serait que le tube de quartz agit comme un piège pour les espèces gazeuses très réactives impliquées dans la nucléation et la croissance du graphène. Ce phénomène, habituellement désigné par le terme « d'effet cage », est connu dans le domaine de la CVD pour être le signe que des espèces insaturées sont impliquées dans le processus de dépôt (Zahi et coll., 2011).

3.3.3 Nucléation et croissance

La nucléation et la croissance du graphène sont assurées par la présence des espèces réactives à la surface de l'échantillon. Plusieurs études ont montré que la nucléation du graphène n'est possible qu'à condition qu'une concentration critique d'espèces réactives soit atteinte (Kim et coll., 2012 ; Bu et coll., 2012). Une bonne illustration de ce phénomène est l'étude de Wu et coll. (2011b). Ces derniers sont parvenus à contrôler la position des sites de nucléation. Pour cela, ils ont déposé des plots micrométriques de PMMA à la surface de leur catalyseur afin d'apporter localement des sursaturations en ad-atome de carbone. Ainsi, durant le dépôt des flocons se sont formés au niveau des plots de PMMA et ont grandi en consommant les ad-atomes issus de la déshydrogénation du méthane sur le catalyseur, empêchant ainsi la formation de nuclei en dehors des sites prévus.

L'état de surface du catalyseur s'avère déterminant pour la formation du graphène. En effet, tous les défauts : impuretés, rugosités, joints de grains, défauts cristallins sont autant de facteurs limitant la diffusion des espèces réactives. Ils provoquent une augmentation locale de concentration et favorise ainsi la nucléation du graphène.

L'étude menée par Wu et coll. (2012). montre qu'une fois la phase de nucléation terminée, il ne se forme plus de nucléi et ce, même si le flux de gaz précurseur est augmenté. Cette observation indique que la croissance est préférée à la nucléation, ce qui rejoint les travaux de Wu et coll. (2013b).

Par ailleurs, la forme des flocons de graphène diffère d'une étude à l'autre (figure 1.36). Ainsi au cours de leur expérience, ceux obtenus par Vlassiuk et coll. (2012) à une pression partielle de méthane 76 mTorr, sont parfaitement hexagonaux tandis que ceux de Wu et coll. (2013b), obtenus pour une pression partielle de méthane de 0,5 Torr, ont une forme d'étoile.

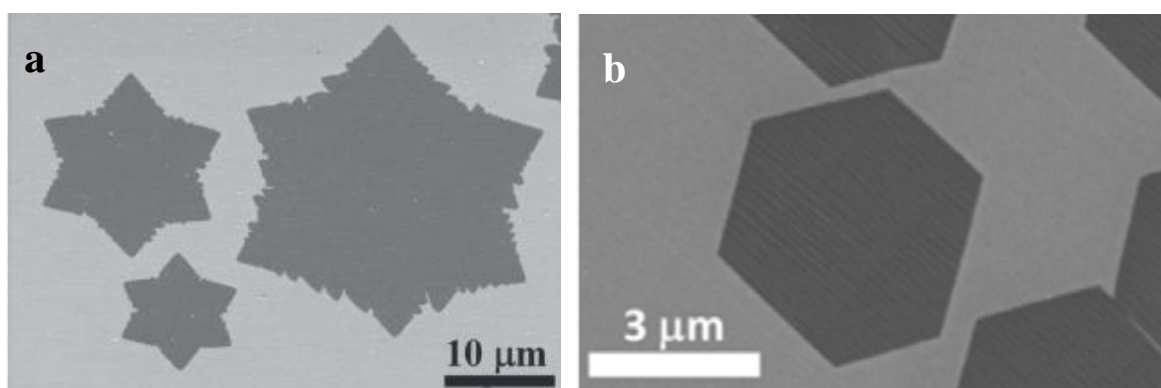


Figure 1.36 : Observation par MEB de différente forme de flocon de graphène (a) étoile (Wu et coll., 2013b) (b) hexagone (Vlassiuk et coll., 2012)

Cette forme si particulière des flocons de graphène a fait l'objet de diverses études dont les conclusions ne sont pas toujours concordantes. Ces derniers sont dans la plupart des cas considérés comme un seul et unique grain (Liu et coll., 2012b ; Hwang et coll., 2011). Néanmoins, l'étude menée par Wofford et coll. (2010) tend à montrer que chaque lobe des

nucléi est un grain à part entière dont le site de germination est commun avec d'autres grains générant ainsi cette forme particulière. Wofford et coll. (2010) sont rejoints sur ce point par une publication proposée par Jegal et coll. (2013) qui montre par spectroscopie Raman polarisée que chaque lobe des nucléi a sa propre orientation. Selon la littérature, l'existence de cette morphologie singulière des nucléi pourrait être due soit :

- à la diffusion de surface des nucléi selon le mécanisme de Smoluchowski rendu possible par la faible adhésion cuivre – carbone (Hwang et coll., 2011),
- à une croissance préférentielle due à une meilleure compatibilité des mailles cristallines du substrat avec le graphène pour une direction donnée (Li et coll., 2010b),
- au fait que la capacité de l'hydrogène à graver le graphène varie en fonction de la structure des bords des flocons de graphène (« armchair » ou « zigzag ») et de sa concentration (Zhang et coll., 2012c),
- ou enfin, uniquement aux conditions opératoires et ne pas dépendre des interactions entre le graphène et le cuivre qui, comme l'ont souligné plusieurs auteurs, sont relativement faibles (Li et coll., 2013). En effet, plusieurs études ont clairement mis en évidence que la forme des domaines de graphène pouvait être modifiée en jouant sur les paramètres opératoires comme la concentration d'hydrogène (Vlassiouk et coll., 2011) ou la pression opératoire (Nie et coll., 2011a).

Selon Nie et coll (2011a), la forme des flocons de graphène serait dépendante de l'étape limitante lors de la formation du graphène. Si elle est régie par la diffusion de surface, alors les flocons de graphène adoptent une forme en étoile. A l'inverse, une forme hexagonale est adoptée par les flocons de graphène lorsque la formation est régie par la formation des espèces radicalaires. Vlassiouk et coll. (2013) pensent également que la forme d'étoile est observée lorsque la synthèse est limitée par la diffusion de surface.

3.3.4 Formation de flocons de graphène multi-couches

Sur la figure 1.37 est visible un flocon de graphène présentant plusieurs couches.

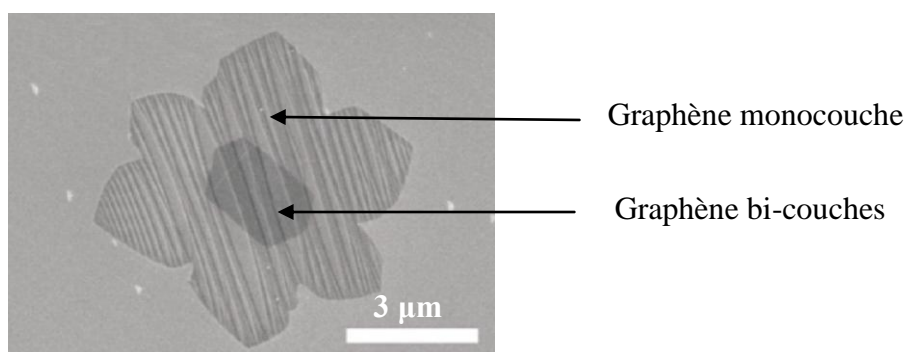


Figure 1.37 : Observation par MEB d'un flocon de graphène multi-couches (Vlassiouk et coll., 2011)

Ce type de flocons a été observé dans de nombreuses publications (Wu et coll., 2011a ; Vlassiouk et coll., 2011 ; Nie et coll., 2012). La position relative de la plus petite

couche reste sujette à débat. Ci-dessous sont exposées les principales théories de la littérature expliquant la formation de ces nucléi multi-couches.

- Les expériences conduites par Nie et coll. (2011b) semblent montrer que la couche la plus petite se forme sous la plus grande. En s'appuyant sur ces résultats, Han et all. (Han et coll., 2012) ont proposé un mécanisme se calquant sur ceux évoqués pour les catalyseurs iridium et ruthénium. Ce dernier implique une dissolution du carbone au niveau des défauts cristallins du substrat puis une ségrégation de ceux-ci lors du refroidissement. La quantité de carbone se dissolvant dans les défauts du cuivre étant très faible, cela expliquerait pourquoi la couche du dessous est plus réduite que la première.

- Nie et coll. (2012) ont utilisé la microscopie PEEM (photoelectron emission microscopy) afin de montrer que la plus petite couche était au contact du cuivre. Selon leurs conclusions, la concentricité des couches indique qu'elles ont le même site de nucléation. L'hypothèse proposée par Nie et coll. (2012) est la suivante : après la nucléation de la première couche de graphène, la concentration d'ad-atomes de carbone à la surface du catalyseur est encore forte et les flocons de graphène de petites tailles, il ainsi est possible pour les ad-atomes de diffuser sous le flocon jusqu'au site de nucléation et de former une seconde couche. La croissance de la couche issue de cette seconde nucléation se poursuit par grâce à la diffusion d'ad-atome sous les flocons de la couche supérieure et cela jusqu'à ce qu'ils coalescent.

- Les travaux menés par l'équipe de recherche de Ruoff (Li et coll., 2013), placent également la petite couche en dessous. Pour parvenir à cette conclusion, des dépôts alternant entre $^{13}\text{CH}_4$ et $^{12}\text{CH}_4$ ont été réalisés. A partir de leurs observations ils sont parvenus à montrer que les deux couches se forment en même temps et présentent le même cycle d'alternance isotopique. L'hypothèse avancée ici est que, du fait de la faible liaison entre le cuivre et le graphène formé, la formation de couches additionnelles est possible grâce à la diffusion d'espèces CH_x ($x < 4$) entre la première couche du graphène et le catalyseur. Néanmoins, l'espace entre les deux couches étant réduit, la seconde couche croit moins vite, expliquant ainsi sa taille réduite. La croissance des couches additionnelles s'arrête lorsque la couche supérieure coalesce isolant ainsi le cuivre du gaz précurseur empêchant donc l'accès d'espèces réactives à ces couches.

- A contrario, l'hypothèse émise par Vlasiouk et coll. (2011) suggère que la couche la plus petite est située sur la face supérieure du nucléi de graphène. Pour eux, le fait que la seconde couche soit systématiquement au milieu du nucléus est le signe que les deux couches se forment simultanément au début de la phase de dépôt. En effet, dans les premiers instants de cette phase, des nucléi multi-couches vont se former car la surface accessible de cuivre est grande, permettant l'existence d'une forte concentration d'ad-atomes de carbone. Au fur et à mesure que croit le graphène, la surface active de cuivre va se réduire jusqu'à un point critique : la production d'ad-atomes de carbone deviendra insuffisante pour permettre la croissance de toutes les couches des nucléi. Dès lors, seule la couche la plus proche du cuivre

continuera de croître. Ainsi, la plus petite couche stoppe sa croissance avant même que la couche inférieure de graphène ait coalescé. Cette hypothèse est rejointe par celle de Sun et coll. (2012), pour qui la formation des multi-couches a lieu au moment de la nucléation et l'ensemble des couches formées croissent simultanément à une cinétique équivalente jusqu'à ce que la concentration en ad-atomes formés deviennent insuffisante pour permettre la croissance de toutes les couches.

- Enfin l'étude de Kalbac et coll. (2012) montre qu'il est possible d'éliminer la seconde couche par l'intermédiaire d'un recuit sous hydrogène post dépôt. Cette observation tend à montrer que la couche la plus petite se forme au dessus. En utilisant une méthode de suivi isotopique similaire à celle employée par Ruoff, les auteurs ont mis en évidence que les deux couches se formaient en même temps dans les premiers instants du dépôt. Selon leur théorie, la couche la plus proche du catalyseur est celle qui croît le plus rapidement. Dès lors, la distance qui doit être parcourue par les précurseurs de graphène pour permettre la croissance de la couche supérieure augmente au fur et à mesure de l'avancement du dépôt, diminuant en parallèle la vitesse de croissance de cette dernière.

3.4 Dépôts réalisés sur cuivre à partir d'éthylène

3.4.1 Influence des paramètres opératoires

Relativement peu d'études portent sur la synthèse de graphène à partir d'éthylène et seule l'influence de la température de dépôt a fait l'objet d'études.

La principale différence entre l'éthylène et le méthane est liée à l'influence de la température de synthèse. Globalement comme nous venons de le voir, pour le méthane, du graphène de qualité pouvait être synthétisé à partir de 1000°C, mais une augmentation de la température est généralement bénéfique.

Il en va tout autrement avec l'éthylène. En effet, Gao et coll. (2010b) ont tenté de réaliser, sous ultra-vide (10^{-5} mbar) des dépôts de graphène à partir d'éthylène à 1000°C sans succès. Afin de parvenir à obtenir du graphène, les auteurs ont dû, durant l'étape de dépôt, effectuer des cycles thermiques allant de la température ambiante à 1000°C. Plus le nombre de cycles était important, plus le taux de recouvrement du catalyseur augmentait. Les auteurs en ont donc conclu que l'éthylène ne pouvait s'absorber sur le catalyseur qu'à basses températures.

Celebi et coll. (2012) ont montré que pour une concentration en éthylène de 4500 ppm à une pression totale de 3,1 Torr, la température optimale, pour la synthèse de graphène, est comprise entre 850 et 900°C. En effet, c'est à ces températures que la quantité de défauts et que le nombre de couches formées sont les plus faibles, comme le montre les résultats de la figure 1.38.

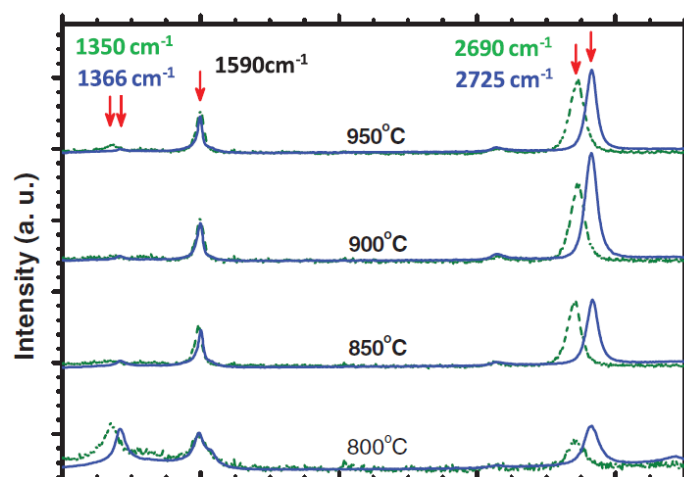


Figure 1.38 : Graphène obtenu pour différentes températures de synthèse (Celebi et coll., 2012). Les spectres Raman ont été collectés avec un laser de longueur d'onde 532 nm (bleu) et 457 nm (vert)

Le fait que la température de synthèse optimale soit plus basse qu'avec le méthane est sans doute la conséquence d'une plus faible barrière de déshydrogénation pour l'éthylène (Zhang et coll., 2011b). Il est d'ailleurs reconnu dans la communauté des nanotubes de carbone que l'éthylène permet la formation de nanomatériaux de carbone autour de 750-850°C plutôt qu'à des températures plus élevées (Philippe et coll., 2009). C'est sans doute ce qui explique que Gao et coll. (2010a) n'aient pas réussi à synthétiser du graphène à 1000°C.

Enfin, Celebi et coll. (2013) ont approfondi leur étude afin d'observer l'évolution de la taille et de la densité des nucléi de graphène en fonction de la température. Les auteurs ont ainsi observé que la densité de nucléi diminuait tandis que leur taille augmentait avec l'accroissement de la température.

3.4.2 Mécanismes de formation

Les mécanismes de formation du graphène semblent comparables quel que soit le gaz précurseur utilisé car ils sont corrélés à la nature du substrat. Ainsi, avec l'éthylène tout comme avec le méthane, la formation du graphène résultera de l'adsorption et de la déshydrogénation catalytique d'espèces radicalaires. D'ailleurs, Kim et coll. (2013) ont développé un modèle de formation du graphène qui est valable aussi bien avec le méthane qu'avec l'éthylène.

Cependant, Hwang et coll. (2011) affirment que plus les précurseurs carbonés sont réactifs plus les atomes de carbone auront tendance à s'hybrider sp^3 . Ainsi, d'après eux, le remplacement du méthane par de l'éthylène ou de l'acétylène n'est pas satisfaisant.

3.5 Résumé des conditions opératoires permettant d'optimiser la qualité du graphène

La synthèse de graphène sur cuivre par CVD, que ce soit à partir de méthane ou d'éthylène, vise généralement à obtenir une monocouche de graphène exempte de défaut et dont les grains sont les plus grands possible.

-> vers une monocouche exempte de défaut

Pour synthétiser une monocouche, la quantité de carbone nécessaire pour recouvrir une surface de quelques centimètres carrés est extrêmement faible. Aussi, pour éviter la formation de multi-couches, il est nécessaire de limiter au maximum la formation des espèces réactives. Pour cela, une préparation poussée du catalyseur est préférable, afin de minimiser son activité catalytique. La diminution de la concentration du gaz précurseur à quelque ppm est primordiale. L'utilisation d'hydrogène, s'avère souvent bénéfique pour la qualité cristalline de la couche, à condition d'avoir défini la concentration optimale permettant de graver les défauts du graphène sans le détériorer. Enfin, il semble délicat d'utiliser une température de synthèse inférieure à 1000°C pour les dépôts réalisés à partir de méthane et 850°C pour ceux fait à partir d'éthylène.

-> vers une augmentation de la taille des grains du graphène

Maximiser la taille des grains de graphène revient à minimiser la densité de nucléation. Cette diminution s'obtient en maximisant la diffusivité des espèces réactives à la surface du catalyseur. Cette dernière peut être améliorée en augmentant la température de synthèse, en diminuant la rugosité du cuivre tout en augmentant la taille de ses grains. Enfin, la densité de nucléation peut être diminuée en abaissant la concentration de méthane.

-> vers un graphène monocouche, continu, à larges grains et exempt de défaut

Le protocole développé par Yan et coll. (2012) reprend tous les points énoncés ci-dessus sensés permettre la synthèse de graphène d'excellente qualité, à savoir : une excellente préparation du substrat qui a été électropoli puis recuit pendant 7h à 1077°C sous hydrogène et une concentration de méthane réduite de l'ordre de 200 ppm. Avec ces paramètres opératoires, ils sont parvenus à synthétiser des flocons de graphène de 2,3 mm de largeur. Cependant, les dépôts obtenus durant l'étude étaient discontinus.

Comme l'ont constaté Wu et coll (2012) qui ont obtenu des grains de graphène de près de 300µm, les conditions opératoires permettant l'obtention de grands domaines de graphène ne permettent pas, la plupart du temps, d'obtenir une couche de graphène continue.

Une solution à ce problème est la division du dépôt en plusieurs étapes. Cette méthode a été proposée pour la première fois par Li et coll. (2010b). Le principe est le suivant.

La première étape de dépôt, utilise une concentration de méthane extrêmement faible de sorte à ne synthétiser que quelques flocons monocouche de graphène. Les flocons vont grandir et progressivement recouvrir le cuivre, diminuant au fur et à mesure de leur croissance l'activité catalytique du cuivre. A un point critique, le catalyseur ne parviendra plus à former suffisamment d'espèces réactives pour assurer la croissance des flocons de graphène. C'est à ce moment-là que débutera l'étape suivante. Afin de compenser la diminution de l'activité catalytique du substrat, la concentration de méthane sera légèrement augmentée. Ceci va permettre aux flocons de graphène de poursuivre leur croissance sans pour autant former de couches additionnelles. Les étapes se succéderont ainsi jusqu'à l'obtention d'un film continu de graphène. Cette méthode a été utilisée dans plusieurs études. Les protocoles opératoires de quelques unes de ces études sont présentés dans le tableau 1.17.

Référence	Prétraitement	dépôt
(Vlassiouk et coll., 2012)	1000°C, 1h, Ar+H ₂	1: 1000°C, 45 min, 125 sccm H ₂ , 4875 sccm Ar, 30 ppm CH ₄ 2: 1000°C, 45 min, 210 sccm H ₂ , 4790 sccm Ar, 50 ppm CH ₄ 3: 1000°C, 45 min, 290 sccm H ₂ , 4710 sccm Ar, 70 ppm CH ₄ 4: 1000°C, 45 min, 415 sccm H ₂ , 4585 sccm Ar, 100 ppm CH ₄
(Wu et coll., 2012)	1050°C, 30min, Ar+H ₂	1 : 1050°C, 20 min, 20 sccm H ₂ , 1465 sccm Ar, 15ppm CH ₄ 2 : 1050°C, 15 min, 20 sccm H ₂ , 1315 sccm Ar, 55ppm CH ₄

Tableau 1.17 : Protocole opératoire pour lesquelles l'étape de dépôt est séparée en plusieurs phases

Une alternative originale, au dépôt en plusieurs étapes, a été employée par Zhou et coll. (2013). L'un des enjeux pour diminuer la densité de nucléation est de restreindre au maximum l'activité catalytique du substrat. Pour ce faire, les auteurs n'ont pas utilisé d'hydrogène durant le prétraitement thermique afin de laisser intacte la couche d'oxyde de cuivre formée à la surface du catalyseur. Durant le dépôt de l'hydrogène et du méthane sont injectés dans le réacteur. L'hydrogène va commencer à localement éliminer la couche d'oxyde de cuivre ce qui permettra au graphène de commencer à se former. Avec cette méthode, les auteurs sont parvenus à réduire la densité de nucléation à 4 nuclei/cm² et ont obtenu des flocons de 5 mm de largeur.

4 Synthèse du graphène sur nickel

Le nickel a été l'un des premiers catalyseurs utilisés pour la synthèse de graphène. Cependant, il est difficile d'obtenir avec lui des dépôts aux nombres de couches uniformes. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les substrats plans de nickel ont été supplantés par les feuilles de cuivre. Cependant, l'utilisation du nickel reste intéressante pour certaines applications niches ayant besoin d'un nombre de couches conséquent comme la synthèse de graphène sur substrat 3D (mousse) en vue d'applications dans le domaine de l'énergie. Les propriétés recherchées sont donc d'avoir une bonne conductivité électrique associée à un

volume de matière conséquent et une surface spécifique réduite de sorte à permettre la lithiation/délithiation d'un maximum d'ions lithium tout en limitant la formation de SEI.

4.1 Le nickel

Le nickel fait partie de la famille de catalyseurs pouvant former une solution solide avec le carbone. Le diagramme de phase C-Ni apparaît en figure 1.39.

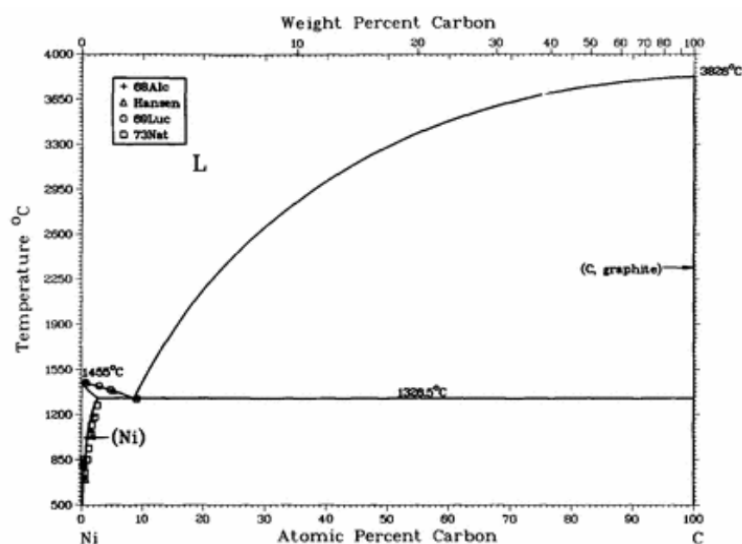


Figure 1.39 : Diagramme de phase C-Ni (Singleton et coll., 1989)

Le diagramme C-Ni montre que la solubilité du carbone dans le nickel est relativement limitée (Singleton et coll., 1989). En effet, une solution solide n'est possible que pour des pourcentages massiques inférieurs à 0,55%, ce qui équivaut à un pourcentage atomique d'environ 2,7%. Le taux de solubilité maximum est atteint à 1300°C. Cette température est nettement supérieure à celle que nous utiliserons lors de nos dépôts puisque nous travaillerons au maximum à 1000°C. La solubilité attendue du carbone est alors de 1,3% at (Cai et coll., 2009a). A partir de ~ 600 - 650°C, la solubilité du carbone dans le nickel devient nulle. Il est donc possible qu'à partir de cette température, le mécanisme de formation du graphène sur nickel change, si dépôt il y a.

Enfin, notons que la température de fusion du nickel est de 1455°C (Lide et coll., 2009).

4.2 Influence des paramètres opératoires sur nickel plan

4.2.1 Le substrat

Le substrat de nickel peut se présenter sous différentes formes : plan (wafer de silicium revêtu de nickel (Cao et coll., 2010b) ou feuille de nickel (Kibena et coll., 2013), mousse (Bi et coll., 2011) ou poudre (Shan et coll., 2012). Dans la suite, les résultats présentés ne concerneront que les substrats plans.

Autant, d'une manière générale, l'épaisseur du catalyseur n'a pas grande incidence dans le cadre des dépôts sur cuivre, autant celle-ci devient un facteur important lors du passage à des catalyseurs de nickel. Pour des conditions de dépôt similaires, l'utilisation d'un catalyseur plus épais entraînera une augmentation du nombre de couches de graphène formées (Nandamuri et coll., 2010 ; Gong et coll., 2012). Etant donné l'impact direct de l'épaisseur du catalyseur sur le nombre de couches, pour la plupart des dépôts des couches d'une épaisseur de 300 nm sont utilisées (Chen et coll., 2010a ; Lee et coll., 2010b) et 500 nm (Cao et coll., 2010b ; Liu et coll., 2009a) afin de pouvoir mieux contrôler le nombre de couches de graphène formées.

Une autre option a été choisie par Chen et coll. (2010a) qui, au film de nickel, préfèrent des particules ($\leq 30\mu\text{m}$) dispersées à la surface d'un support de Si/SiO₂. Cette technique nécessite tout de même le passage par une étape de transfert. La qualité du graphène obtenu est plus faible que celle du graphène issu de substrat plan, du fait de la présence, en grande quantité, de plissures au sein des films. Par ailleurs, l'utilisation de particules revient à maximiser la surface du catalyseur et permet une synthèse plus rapide du graphène. Cette technique est très intéressante car elle met en évidence la possible formation du graphène dans le vide, d'une manière similaire aux nanotubes de carbone. Ce phénomène est observé sur des films de graphène reliant deux grains de nickel.

Plusieurs études ont montré que les joints de grains du catalyseur favorisaient grandement la formation d'inhomogénéités au sein du film de graphène (figure 1.40). Zhang et coll. (2010b) ont comparé des dépôts effectués sur du nickel mono et poly-cristallin. Leur étude révèle que la surface recouverte par du graphène multi-couches passe de 8,3% pour du nickel monocristallin à 22,2% pour du nickel poly-cristallin.

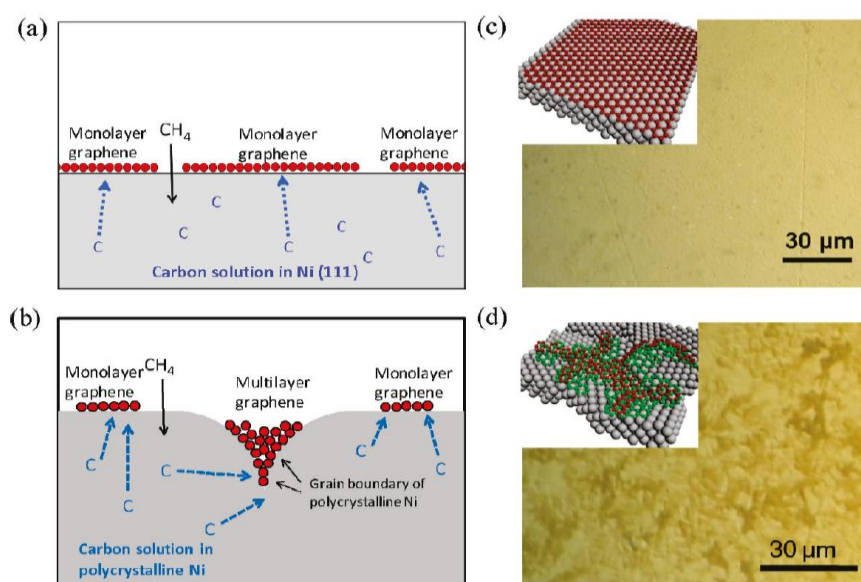


Figure 1.40 : Représentation du mécanisme de formation du graphène sur nickel (a) et poly-cristallin(b). Observation par microscopie optique des dépôts obtenus sur nickel monocristallin (c) et poly-cristallin (d) (Zhang et coll., 2010b)

Dès lors, comme pour les dépôts sur cuivre, la préparation du substrat est nécessaire et s'articule autour des deux mêmes axes : le nettoyage du substrat suivie d'un traitement thermique pré-dépôt.

→ Nettoyage du substrat

Cette étape s'avère moins critique que pour le cuivre. En effet, la température de fusion du nickel étant élevée, il est possible d'utiliser comme substrat des wafer de silicium, revêtus par PVD d'une fine couche de nickel. Les films obtenus sont propres et peu rugueux en comparaison des feuilles de cuivre. La plupart du temps, aucun protocole de nettoyage n'est mentionné dans ce cas.

En revanche, lorsque les substrats sont des feuilles de nickel, des protocoles de nettoyage comparables à ceux utilisés sur le cuivre ont été mis en place. Ainsi Nandamuri et coll. (2010) préconisent de nettoyer la surface des échantillons à l'aide d'un bain d'ultrasons à l'acétone suivi d'un bain d'isopropanol, tandis que Cao et coll. (2010b) effectuent un polissage mécanique des substrats.

Enfin, dans le cas des études utilisant des mousses de nickel, aucune étape de nettoyage des substrats n'est présentée (Chen et coll., 2011b).

→ Traitement thermique pré-dépôt

Le but de cette étape est de permettre la croissance des grains du catalyseur afin de limiter le nombre de joints de grains. En effet, comme déjà expliqué, plusieurs études s'accordent pour affirmer que les joints de grains dans les catalyseurs de nickel sont à l'origine d'importantes disparités (Reina et coll., 2008 ; Yu et coll., 2008]. Par ailleurs, le traitement thermique est le plus souvent effectué sous hydrogène afin d'éliminer la couche d'oxyde de surface du substrat (Chae et coll., 2009).

Contrairement au cuivre, un réarrangement de la surface du nickel, lors du traitement thermique n'est pas mentionné, sans doute en raison de la plus haute température de fusion du nickel.

Les paramètres opératoires utilisés durant cette étape par quelques équipes de recherche sont présentés dans le tableau 1.18.

Référence	Pression (Torr)	Température (°C)	Gaz (sccm)	Durée (min)
(Kahng et coll., 2011)	800	300	Ar(196) H ₂ (4)	40
(Kibena et coll., 2013)	760	1000	Ar(100) H ₂ (120)	40
(Liu et coll., 2009)	200	1000	Ar(400) H ₂ (200)	30-60
(Lee et coll., 2010b)	760	850-1000	Ar(500) H ₂ (500)	30
(Juang et coll., 2010)	750	900	Ar(400) H ₂ (10)	10

Tableau 1.18 : Présentation de quelques conditions opératoires utilisées lors de l'étape de prétraitement dans la littérature

4.2.2 Nature du précurseur

Là encore, le méthane est le précurseur le plus utilisé. Néanmoins différentes études ont eu recours à d'autres précurseurs indiqués dans le tableau 1.19.

Référence	Précurseur utilisé	Dépôt obtenu
(Somani et coll., 2006)	camphre	Le graphène est multi-couches avec beaucoup de défauts et a été synthétisé à partir de 700°C
(Nandamuri et coll., 2010)	acétylène	Dépôt synthétisé à 650°C. Le film obtenu possède peu de défauts mais est multi-couches
(Grüneis et coll., 2009)	propylène	Les auteurs affirment avoir obtenu du graphène monocouche dès 500°C
(Mitaya et coll., 2010)	ethanol	La température de dépôt utilisée est de 900°C. Le graphène alors synthétisé est monocouche et présente quelques défauts

Tableau 1.19 : vu d'ensemble des précurseurs utilisés

Comme expliqué précédemment, un des intérêts de remplacer le méthane est de pouvoir diminuer la température de synthèse en utilisant des gaz précurseurs plus réactifs. Ainsi, Nandamuri et al. (2010) ont réussi à synthétiser du graphène à 650°C en utilisant de l'acétylène comme gaz précurseur. Enfin, la meilleure performance en la matière est attribuée à Grüneis et coll. (2009) qui, en utilisant du propylène et en travaillant sous ultra vide, ont pu déposer du graphène à des températures entre 500 et 650°C.

L'une des particularités du nickel est la possibilité d'utiliser une source de carbone solide à l'interface Ni/SiO₂. Ainsi Delamoreau et coll. (2013) ont réalisé un dépôt de méthyle silicium (SiCH) sous la couche de nickel, puis ont chauffé leur substrat à 800°C. Le carbone diffuse alors à travers le nickel pour former du graphène en surface.

Comme précédemment avec les dépôts sur cuivre, les influences des paramètres opératoires données par la suite ne concernent que des dépôts réalisés à partir de méthane.

4.2.3 Température de synthèse

L'augmentation de la température de synthèse permet, comme dans le cas du cuivre de maximiser la taille des grains du nickel. Ainsi Chae et coll. (2009) ont constaté, entre 700°C et 1000°C et une pression partielle de méthane de 30 Torr, une diminution des défauts aux seins des couches avec l'élévation de la température. De plus, les auteurs ont constaté que le nombre de couches diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi, un dépôt réalisé à 800°C présente du graphène multi-couches tandis qu'à 1000, le graphène synthétisé est bi-couches.

A l'inverse, Rybin et coll. (2010) ont observé, comme le montre la figure 1.42 issue de leur étude, que le nombre de couches de graphène formé augmente avec la température. Les auteurs attribuent cet accroissement à une meilleure solubilité du carbone au sein du nickel.

4.2.4 Concentration de méthane

Comme indiqué sur la figure 1.41, Rybin et coll. (2010) ont observé une augmentation du nombre de couche de graphène avec la température de synthèse.

Enfin, Reina et coll. (2008) se sont aperçus que, pour des températures de dépôts comprises entre 900°C et 1000°C, augmenter la concentration de méthane 2,5 Torr à 12 Torr, provoquait la multiplication par 2-3 de la surface de l'échantillon recouverte de zones graphitiques.

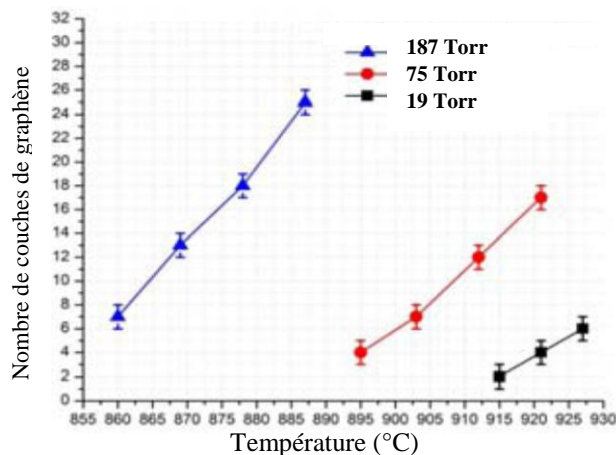


Figure 1.41 : Evolution du nombre de couche en fonction de la température pour différentes pressions partielles de méthane (Rybin et coll., 2010).

4.2.5 Concentration d'hydrogène

Durant le prétraitement, l'hydrogène va permettre d'éliminer les oxydes et les impuretés de surface. Pendant le dépôt, H₂ permettrait l'élimination du carbone amorphe et l'attaque des liaisons non liantes (Yu et coll., 2008). Chae et coll. (2009) ont montré qu'une multiplication par 5 de la concentration d'hydrogène, tout en gardant inchangé la concentration de gaz précurseur, permettait de réduire le nombre moyen de couche du film graphène de 8 à 3. Enfin, Les auteurs ont observé que de trop faible concentration d'hydrogène inhibait la croissance du graphène.

4.2.6 Durée de dépôt

Une augmentation du temps de dépôt se traduit généralement par une multiplication du nombre de couches formées (Liu et coll., 2010b). Selon Zhang et coll. (2012b), plus le temps de dépôt est long, plus l'épaisseur du film de graphène sera élevée, comme l'indique la figure 1.42 issue de leur travaux.

De leur côté, Kim et coll. (2009) observent également une légère augmentation du nombre de couches formées avec lorsque le temps de dépôt est augmenté de 30s à 7 min. En revanche, Park et coll. (2009) mentionnent une augmentation des zones graphitiques avec l'allongement de la durée de l'étape de dépôt sans pour autant que le nombre moyen de couches augmente.

Enfin, Huang et coll. (2012) ont constaté que le nombre de couches formées semblait être proportionnel à la durée de l'étape de dépôt.

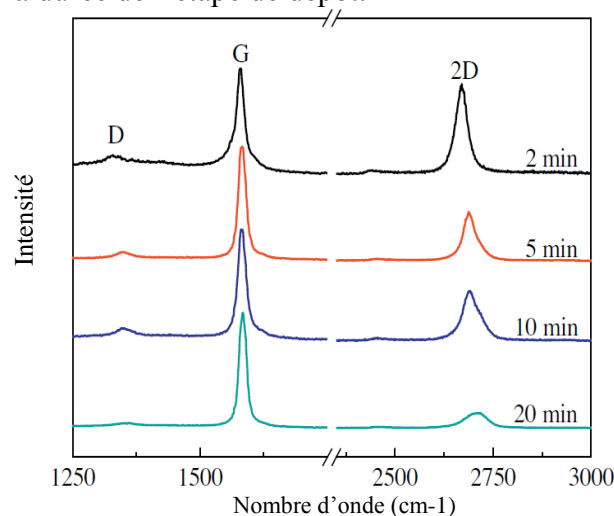


Figure 1.42 : Evolution du film de graphène en fonction de la durée de dépôt (Zhang et coll., 2012b)

4.2.7 Vitesse de refroidissement

Comme nous avons pu le constater sur le diagramme de phase C-Ni, la solubilité du carbone au sein du nickel décroît avec la température. De ce fait, ce paramètre est plus critique dans le cadre de la synthèse de graphène sur cuivre puisque le graphène se formerait, au moins en partie, durant le refroidissement. Dans la majorité des protocoles fournis dans la littérature, le flux d'argon et d'hydrogène sont les mêmes que durant le dépôt. L'injection de la source carbonée est généralement coupée. Néanmoins, dans quelques études et notamment celle de O'Brien et coll. (2010), le flux de méthane est conservé durant le refroidissement. Enfin, la plage de vitesse de refroidissement appliquée est assez large dans la mesure où, d'une étude à l'autre, elle varie de $0,15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à $160^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A l'inverse des dépôts réalisés sur cuivre, la vitesse de refroidissement, dans le cadre des dépôts sur nickel semble fortement impacter les caractéristiques du film formé. Yu et coll. (2008) ont montré que les variations possibles de vitesse de refroidissement sont bornées. Ainsi, dans leur étude, une descente en température trop rapide ($20^{\circ}\text{C}/\text{s}$) prohibe toute ségrégation du carbone à la surface du catalyseur. De même, une vitesse de refroidissement trop faible ($0,1^{\circ}\text{C}/\text{s}$) permet la diffusion du carbone au cœur du matériau empêchant ainsi la formation d'un film de graphène (figure 1.43).

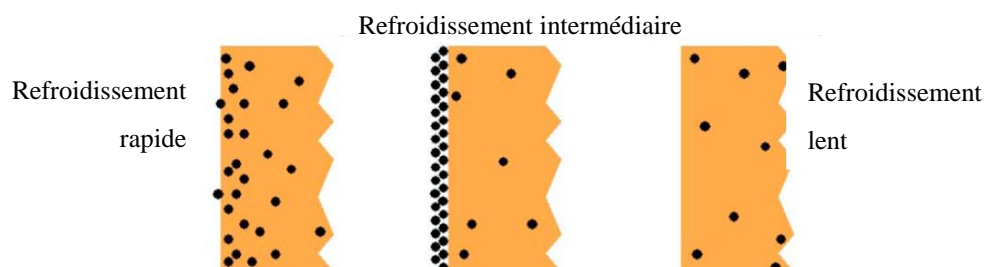


Figure 1.43 : illustration de la ségrégation du carbone à la surface du catalyseur pour différentes vitesses de refroidissement (de gauche à droite) : $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$, $0,1^{\circ}\text{C}/\text{s}$. (Yu et coll., 2008)

D'une manière générale, la diminution de la vitesse de refroidissement se traduit par une augmentation de la durée potentielle de ségrégation du carbone. Ainsi, les films formés présentent un meilleur taux de recouvrement du catalyseur. En parallèle, le nombre de couches formées augmente, sans pour autant qu'il y ait une augmentation de la surface des zones graphitiques (Cai et coll., 2009a).

Dans leur étude, Juang et coll. (2010) ont tout d'abord réalisé des dépôts de 10 min avec une pression partielle de méthane de 18 Torr puis utilisé deux vitesses de refroidissement 0,3°C/s et 3°C/s. Ils ont ensuite réalisé une cartographie par spectroscopie Raman sur leurs deux échantillons et ont constaté que la vitesse de refroidissement n'influe pas sur la proportion de graphène multi-couches formé.

4.3 Influence des paramètres opératoires sur mousse de nickel

Bien que l'utilisation de mousse de graphène soit de plus en plus plébiscitée pour diverses applications dans les batteries Li-ion (Tang et coll., 2012) et les capteurs (Dong et coll., 2012), l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires n'a été étudiée que par quelques auteurs.

Bi et coll. (2011) se sont intéressés à l'influence de la durée de dépôt, à la concentration en gaz précurseur ainsi qu'au rapport H_2/CH_4 à 1000°C. Leur étude révèle que le nombre de couches augmente avec la durée de dépôt et la concentration en gaz précurseur. En revanche, une diminution du nombre de couche de graphène formé peut être atteinte en accroissant le ratio H_2/CH_4 . Ces résultats sont résumés sur la figure 1.44 issue de leur étude.

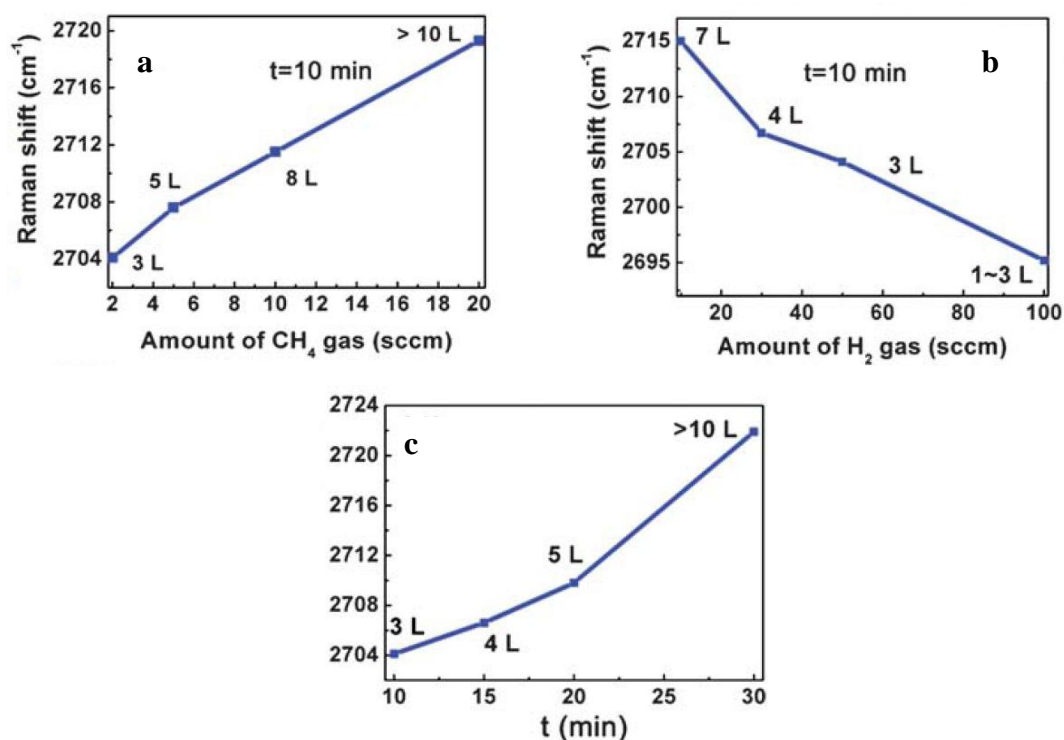


Figure 1.44 : Evolution du nombre de couches de graphène en fonction de divers paramètres (a) Concentration de CH_4 , (b) Concentration de H_2 , (c) durée de dépôt. (Bi et coll., 2011)

Enfin, une autre étude menée par Chen et coll. (2013a) a permis d'établir que le nombre de couches de graphène formé tend à augmenter avec la vitesse de refroidissement.

4.4 Mécanismes de formation

La grande majorité des travaux traitant de ce sujet considère que la formation du graphène est due à un phénomène d'absorption/ségrégation. En effet, nous avons précédemment observé une solubilité du carbone dans le nickel non nulle à 1000°C. Ainsi, durant l'étape de dépôt, le méthane va s'adsorber à la surface du nickel. Selon Losurdo et coll. (2011), le mécanisme de déshydrogénation est comparable à celui présenté pour le cuivre à la différence de la dernière réaction qui, au lieu de former un dimère de carbone produit un ad-atome de carbone qui diffusera dans le nickel. Ainsi tout au long de l'étape de dépôt des ad-atomes de carbone diffusent dans la couche de graphène. A la fin de cette étape, l'échantillon est refroidi. La solubilité du carbone dans le nickel va donc progressivement décroître. Dès lors le carbone commence à ségréger à la surface du nickel et former du graphène. En dessous de 600°C, la diffusion du carbone au sein du nickel est stoppée (Schouten et coll., 1978).

Quelques études proposent des mécanismes de formation différents de celui exposé ci-dessus.

Ainsi, Juang et coll. (2010), après avoir observé que varier la vitesse de refroidissement n'avait pas d'incidence directe sur la proportion de graphène multi-couches synthétisé, ont émis l'hypothèse que la formation du graphène avait lieu durant l'étape de dépôt. Selon eux, elle peut soit directement résulter de la déshydrogénation du méthane sur le nickel, un peu à l'image de la formation du graphène sur cuivre, soit être issue d'une dissolution/précipitation qui a lieu en continu durant l'étape de dépôt. Dans leurs travaux Huang et coll. (2012) arrivent à une conclusion similaire à celle de Juang et coll. (2010) concernant les mécanismes de dépôt, après avoir constaté que le nombre de couches formées semblait être proportionnel à la durée de l'étape de dépôt.

5 Transfert du graphène

La caractérisation du graphène par spectroscopie Raman et microscopie électronique ne nécessite pas forcément de transfert. En revanche, la détermination des propriétés optoélectroniques du graphène requiert le transfert du graphène sur un substrat isolant ou transparent selon l'objet de l'étude.

La méthode de transfert la plus utilisée consiste à déposer un film de PDMS (Kim et coll., 2009) ou de PMMA (Tao et coll., 2012) sur le graphène. Cette couche va servir à maintenir l'intégrité de la couche de graphène durant l'étape de transfert. Le PMMA permet d'obtenir une meilleure qualité de transfert que le PDMS (Bae et coll., 2010 ; Kim et coll., 2010). Par ailleurs, Liang et coll. (2011) ont remarqué qu'en déposant une seconde couche de

polymère, la qualité du transfert était améliorée. Selon les auteurs cette nouvelle couche permettrait de relâcher les contraintes de l'interface graphène/polymère.

Si le catalyseur est une feuille métallique, du graphène se forme également sur la face arrière et il sera donc nécessaire de l'éliminer pour pouvoir dissoudre le catalyseur. Le graphène face arrière est généralement éliminé via un traitement RIE (Reactive Ion Etching) à l'oxygène (Liang et col., 2011). Quelques articles montrent que le graphène peut également être éliminé via des procédés mécaniques comme le polissage. L'étape suivante vise à retirer le catalyseur. Pour la majorité des études, le bain utilisé pour dissoudre le catalyseur est une solution de FeCl_3 dans un mélange $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (1M/5M). Cependant plusieurs autres agents chimiques sont mentionnés dans la littérature, notamment HCl , HNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ associé à $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$, CuCl_2 (Mattevi et coll., 2011). Le FeCl_3 est généralement préféré car il permet de graver progressivement le catalyseur sans dégager d'espèce gazeuse dont la formation est souvent nuisible à la qualité du transfert.

Le film de graphène est alors déposé sur le substrat choisi puis le polymère est retiré. Le PDMS peut être décollé mécaniquement. L'élimination du PMMA nécessite d'utiliser un bain d'acétone suivi d'un recuit pour finir d'ôter les traces du polymère (Liu et coll., 2011). L'adhésion du graphène sur le nouveau substrat est contrôlée par la rugosité et l'hydrophobicité de ce dernier. Aussi, un traitement préalable au transfert du graphène visant à accroître la rugosité et l'hydrophobicité du substrat cible est parfois préconisé (Liu et coll., 2009c ; Becerril et coll., 2008).

Enfin, il est intéressant de noter que la nature du substrat choisi influera sur les propriétés électriques du graphène. Ainsi, Li et coll. (2009c) ont constaté que du graphène synthétisé et transféré dans les mêmes conditions présentait une résistance de $380 \Omega/\square$ sur SiO_2 alors qu'elle n'était que de $125 \Omega/\square$ sur PET.

Bien que la méthode de transfert présentée ci-dessus soit celle qui est très majoritairement utilisée, quelques méthodes alternatives ont été développées, notamment pour le transfert du graphène en continu. La figure 1.31 présente le procédé développé par Kobayashi et coll. (2013) pour permettre le transfert en continu du graphène. Dans ce cas, le matériau support est le PET. L'adhérence PET/graphène est assurée via une résine époxy durcie par une irradiation UV. Le catalyseur, du cuivre dans le cas présent, est éliminé par traitement chimique. Les auteurs sont parvenus à synthétiser du graphène sur des films de cuivre de $0,23 \times 100 \text{ m}^2$ puis à les transférer sur du PET par une technique de roll to roll (figure 1.45)

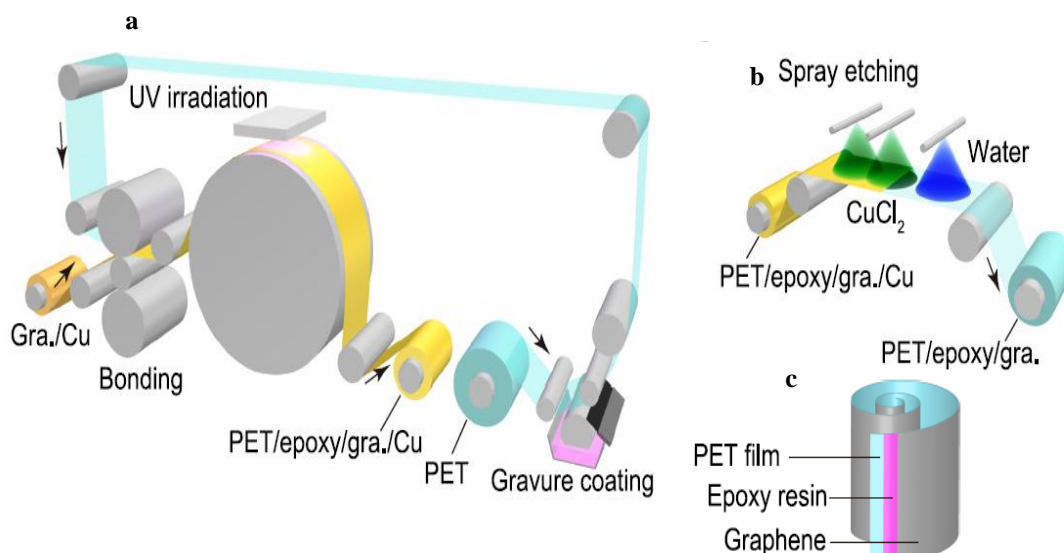


Figure 1.45 : Illustration du procédé de transfert en continu du graphène (a) ajout de la résine époxy et du PET, (b) élimination du catalyseur de cuivre, (c) graphène prêt à être transféré sur un substrat (Kobayashi et coll., 2013)

La méthode proposée par Wang et coll. (2013) consiste à charger négativement le substrat cible à l'aide d'un générateur électrostatique. Ainsi, le graphène se collera de lui-même au substrat. L'ensemble substrat/graphène/cuivre est alors plongé dans un bain de FeCl_3 afin d'éliminer le cuivre. Le graphène posé sur son substrat est ensuite repêché dans la solution, nettoyé à l'eau dé-ionisée et séché sous H_2 . Cette méthode permet de s'affranchir du dépôt de PMMA et donc de ne pas avoir de résidu de polymère à la fin du transfert.

Enfin, la dernière méthode présentée est celle développée par Gao et coll. (2012). Ici, la première étape consiste à recouvrir le graphène avec du PMMA. L'empilement PMMA/Graphène/Catalyseur est alors mis à la cathode dans une solution de NaOH et à l'anode se trouve un morceau de platine. Ainsi, lors de l'application d'un courant, des bulles d'hydrogène se formeront à l'interface Catalyseur/Graphène. Progressivement, le graphène et son support de PMMA seront donc décollés du catalyseur. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle permet de réutiliser le catalyseur pour synthétiser de nouveau du graphène. Dans ces conditions, l'utilisation d'un catalyseur onéreux mais permettant l'obtention d'un graphène de bonne qualité est possible puisqu'il peut être réutilisé pour les dépôts suivants. Les auteurs ont d'ailleurs utilisé du platine comme catalyseur du graphène. Cependant, les bulles formées à l'interface graphène/catalyseur ont tendance à endommager le film de graphène.

Chapitre 2

MATERIEL ET METHODES

L'ensemble des moyens techniques mis en œuvre dans le cadre de cette thèse est présenté dans la première partie de ce chapitre. La synthèse du graphène nécessite un équipement spécifique qui a été conçu au début de cette thèse et est présenté en première partie de ce chapitre ainsi que les substrats et le protocole opératoire utilisé. Les techniques de caractérisation utilisées sont décrites dans la seconde partie.

Sommaire

1	Installation et matériels expérimentaux	79
1.1	<i>Présentation du réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</i>	79
1.2	<i>Substrats étudiés</i>	84
1.3	<i>Protocole de synthèse du graphène sur les différents catalyseurs.....</i>	86
1.4	<i>Méthodes de transfert et de dissolution du catalyseur.....</i>	90
1.5	<i>Prévention des risques et sécurité</i>	92
2	Méthodes d'analyse	93
2.1	<i>Spectroscopie Raman</i>	94
2.2	<i>Microscopie optique</i>	101
2.3	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB).....</i>	102
2.4	<i>Diffraction des Rayons X.....</i>	104
2.5	<i>Chromatographie phase gaz</i>	106
2.6	<i>Mesure de surface spécifique</i>	107
2.7	<i>Mesure de transmission optique</i>	107
2.8	<i>Mesure de résistance.....</i>	108
3	Conclusion.....	110

1 Installation et matériels expérimentaux

1.1 Présentation du réacteur de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les activités de recherche sur la synthèse de graphène au sein du Laboratoire de Génie Chimique ont débuté avec cette thèse. La conception d'un réacteur CVD dédié à ce projet a donc été nécessaire. Le graphène étant un matériau nanométrique, sa synthèse est très sensible à la pollution induite par les particules en suspension. Des infrastructures limitant la pollution dans l'air ont alors été installées autour de l'entrée du réacteur comme détaillé ci-après.

1.1.1 Le réacteur CVD

Comme représenté sur la figure 2.1, le réacteur utilisé au cours de cette thèse est un tube en quartz de 1400 mm de long, de diamètre interne 50 mm et de diamètre externe 55 mm fabriqué par le verrier Wagner. Ces dimensions sont adaptées pour la réalisation des essais pilotes de laboratoire. Dans une optique d'industrialisation, l'utilisation de substrats de plus grande dimension a été testée. Pour cela une augmentation du diamètre du réacteur a donc été nécessaire, le diamètre interne passant ainsi de 50 mm à 90 mm en janvier 2013 sans changement d'aucune autre partie du réacteur hormis les brides d'entrée et de sortie qui ont été adaptées à la nouvelle dimension du réacteur. Par la suite, les termes petit et grand réacteur seront utilisés pour désigner respectivement le réacteur de diamètre interne de 50 mm et celui de 90 mm.

Le chauffage du réacteur est assuré par un four tubulaire 3 zones (6 demi-coquilles de puissance 650 W) d'une longueur de 760 mm. Chacune des zones est contrôlée individuellement par un régulateur PID West 6400. Ces régulateurs ont été choisis du fait qu'ils offrent la possibilité de programmation de rampe et de palier de température. Les températures servant de référence au régulateur PID sont obtenues par l'intermédiaire de trois thermocouples de type S, un pour chacune des zones du four, placés à quelques millimètres de la paroi externe du réacteur. Le contrôle de la température à l'intérieur du réacteur est assuré via un thermocouple de type K et un système de doigt de gant en quartz. La descente en température est, dans le cadre de la synthèse de graphène sur catalyseur nickel, un paramètre important et des vitesses de refroidissement élevées sont parfois nécessaires. Dès lors, avoir la possibilité d'un retrait rapide du four était donc hautement souhaitable. Pour cela

l'ouverture des demi-coquilles est commandée pneumatiquement et le support du four est monté sur rail pour avoir la possibilité d'être rapidement retiré.

La sortie du réacteur est reliée à un système de pompage permettant le contrôle de la pression et de l'atmosphère dans l'enceinte de dépôt. Le dispositif de pompage, de marque Alcatel, associe une pompe primaire à palettes et une secondaire de type Roots afin d'avoir la possibilité de travailler à faible pression et de purger le réacteur au début des dépôts. Afin de pouvoir connaître en temps réel la pression de dépôt sur l'ensemble de la gamme utilisée, à savoir 0,5 Torr-700 Torr, l'installation de deux sondes de pression à membrane capacitive (Leybold Vakuum, Ceravac) a été nécessaire. Une permet de mesurer des pressions entre 1000 et 1 Torr, tandis que l'autre est efficace entre 10 et 0,01 Torr. La pression limite pouvant être atteinte est de l'ordre de quelques milli Torr. L'étanchéité du réacteur est assurée par des brides fabriquées au sein du laboratoire. Afin de prévenir l'intégrité des joints toriques en viton durant les expérimentations, les brides intègrent un refroidissement à l'eau glycolée.

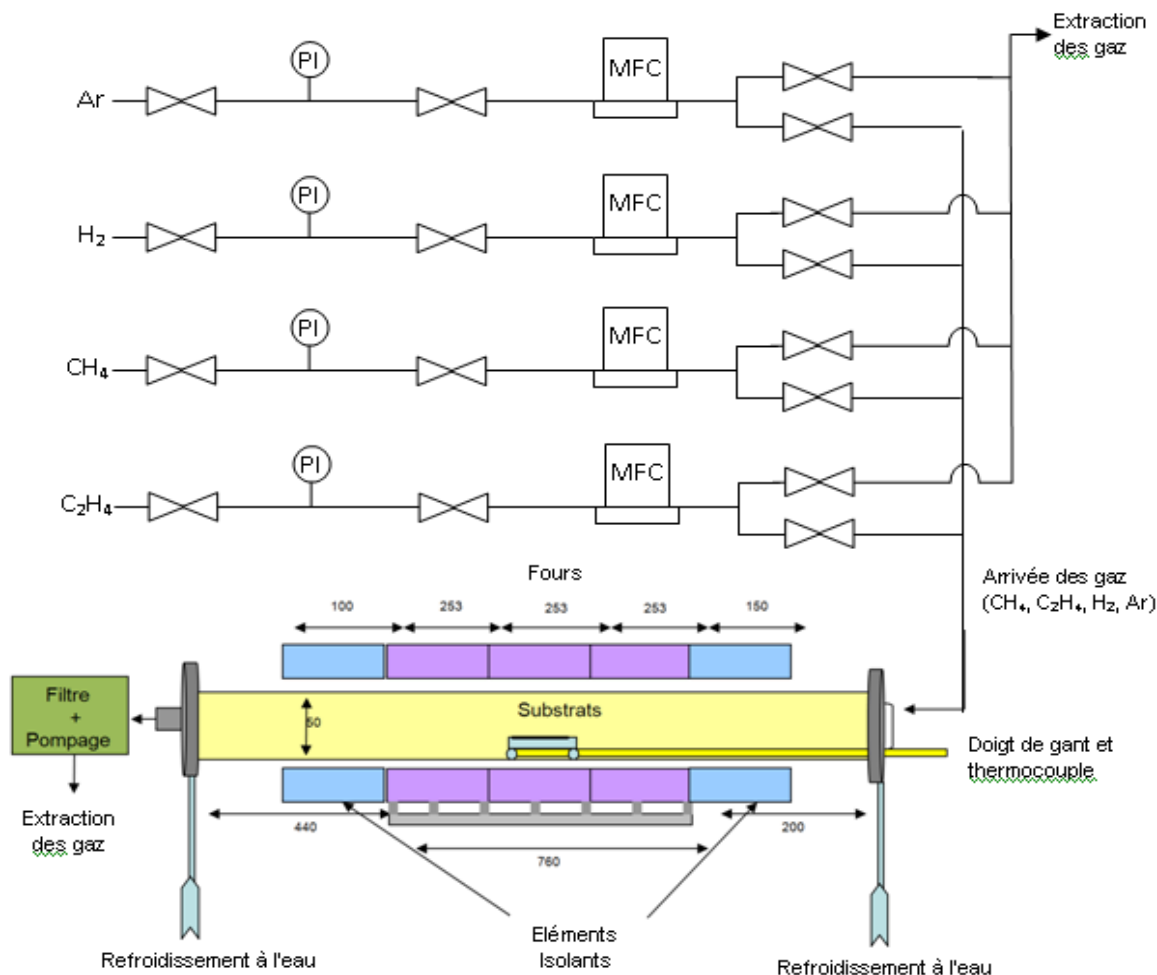


Figure 2.1 : Réacteur CVD et système de distribution des gaz utilisés pour la synthèse de graphène.

MFC : mass flow controller et PI : manomètre de Bourdon

L'entrée du réacteur est la partie du dispositif qui permet d'enfourner les substrats dans le réacteur. Le graphène étant un matériau nanométrique, il est nécessaire d'éliminer au maximum les sources potentielles de contamination du réacteur et des substrats. Pour ce faire, l'entrée du réacteur a été placée dans une salle spécifique dont les aérations sont filtrées afin de piéger la poussière. Cet espace est séparé en deux pièces. La première, où l'utilisateur s'équipe : gants, masque, combinaison de protection, sur-chausses, et où sont stockés les substrats vierges. La seconde pièce est celle où débouche l'entrée du réacteur. Elle est utilisée pour effectuer les dernières étapes de nettoyage des substrats, les mettre en place sur les nacelles et enfin les enfourner. Deux types de nacelle ont été utilisés. La première catégorie maintient l'échantillon verticalement, alors que ce dernier est placé horizontalement dans le second type de nacelle (voir annexe 1).

L'injection des gaz se fait directement, par un tube de 5 mm de diamètre, à l'entrée du réacteur. Quatre gaz, tous issus de la gamme Alphagaz d'Air Liquide ont été utilisés : argon (99,999%) cadre 9 bouteilles B50, hydrogène (99,9%), méthane B20 (99,9%) et éthylène B20 (99,9%). Des bouteilles de méthane B20 (99,9%) et d'éthylène B20 (99,9%) dilués à 5000 ppm dans de l'argon (99,999%) ont aussi été utilisées. La distribution des gaz est assurée par une armoire de débitmétrerie installée après les tableaux de détente. Le dispositif offre la possibilité de commuter instantanément le flux entre l'extraction et le réacteur permettant ainsi de purger les lignes de gaz. Afin d'inhiber l'entrée d'air dans ces dernières, elles sont maintenues en surpression. L'armoire de débitmétrerie, schématisée sur la figure 2.1, est équipée de débitmètres massiques de marque Aera Analog précédés d'un manomètre de Bourdon (PI). En CVD, les débitmètres massiques sont préconisés car ils permettent un réglage fin, rapide et reproductible du débit indépendamment de la pression d'entrée. Le tableau 2.1 présente les plages de débits accessibles pour chacun des débitmètres. Un système d'acquisition en temps réel des températures a été mis en place à l'aide d'un PC et du logiciel DasyLab®.

Des photos présentant les différentes parties du dispositif ainsi que les nacelles utilisées sont présentées en annexe 1.

Argon (sccm)	Hydrogène (sccm)	Méthane (sccm)	Méthane dilué (sccm)	Ethylène (sccm)	Ethylène dilué (sccm)
70 - 1395	10 - 200	5 - 50	0,0025 - 0,05	14 - 300	0,0025 - 0,05

Tableau 2.1 : Capacité des débitmètres massiques installés sur le réacteur CVD (pour les gaz dilués les débits rapportés correspondent aux débits de gaz pur)

1.1.2 Thermique du réacteur :

Malgré la mise en place d'isolants à chaque extrémité du four, d'inévitables pertes thermiques sont présentes. Par conséquent la zone isotherme ne correspond pas strictement aux dimensions du four. Les profils thermiques des réacteurs ont donc été mesurés pour les

différentes températures de dépôt visées. La figure 2.2 présente les profils obtenus à 1000°C pour les deux diamètres de réacteur utilisés, les profils obtenus pour les autres températures de dépôt étant fournis en annexe 2.

L'agrandissement de la taille du réacteur a eu pour conséquence une réduction de la zone isotherme. Cette dernière est passée de 52 cm avec le petit réacteur à 41 cm avec le grand réacteur. Cette diminution est due à la plus grande ouverture surfacique formée par le tube de diamètre 90 mm qui favorise les pertes thermiques par rayonnement. Les mêmes conséquences sont observées pour les profils thermiques réalisés à 900°C, 800°C et 700°C qui sont présentés en annexe 2. Les substrats ont dans tous les cas été placés au centre des zones isothermes.

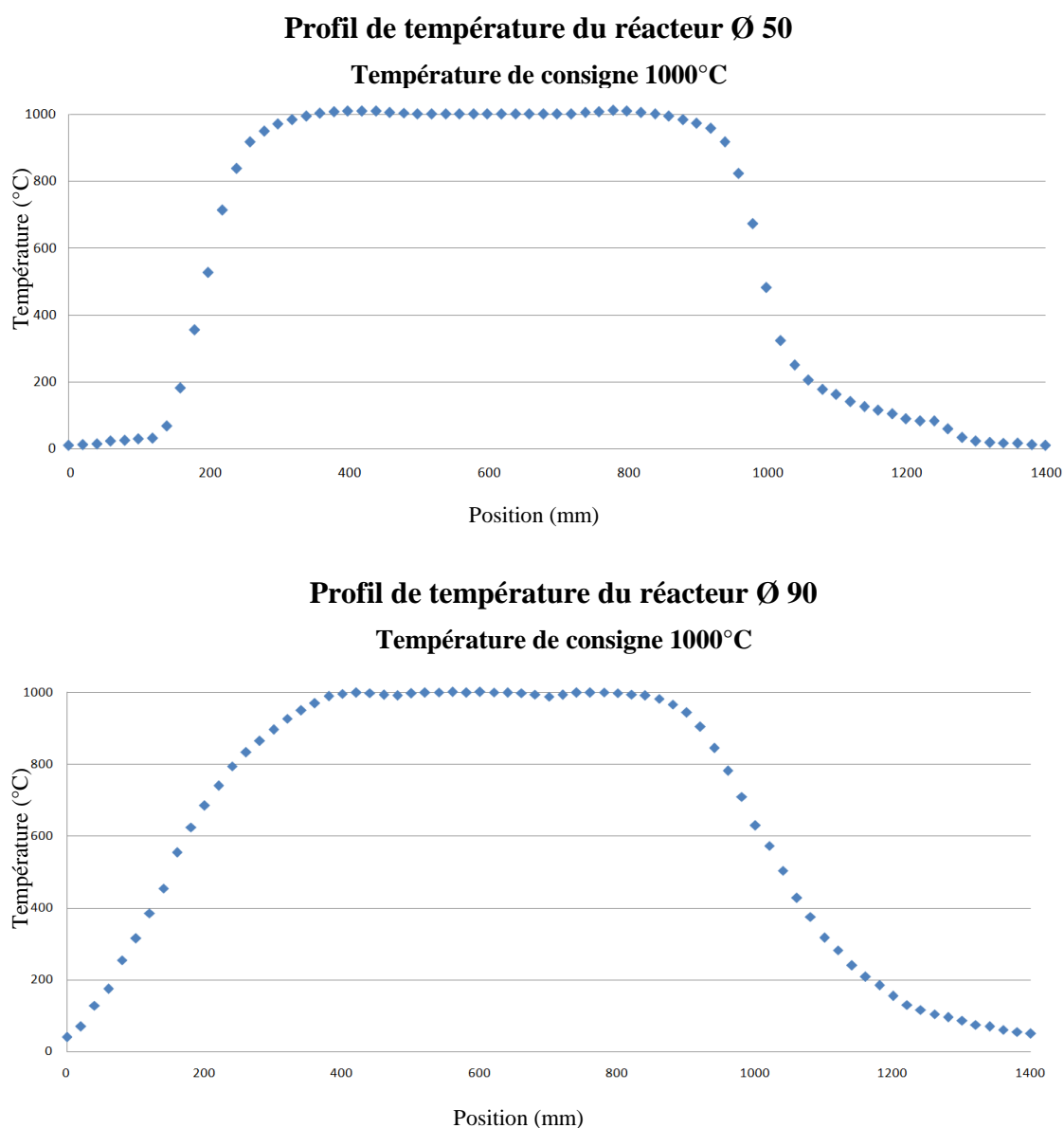


Figure 2.2 : Profils thermiques des réacteurs CVD à 1000°C

Pour le refroidissement, trois configurations, induisant chacune des vitesses de refroidissement différentes, peuvent être utilisées :

- four fermé : le four est conservé fermé autour du réacteur.
- four ouvert : le four est ouvert, mais laissé autour du réacteur.
- four retiré : le four est ouvert puis immédiatement éloigné du réacteur.

L'évolution de la température en fonction du temps a été enregistrée via le logiciel Daysilab. Les profils de descente en température résultant de ces trois configurations sont présentés sur la figure 2.3.

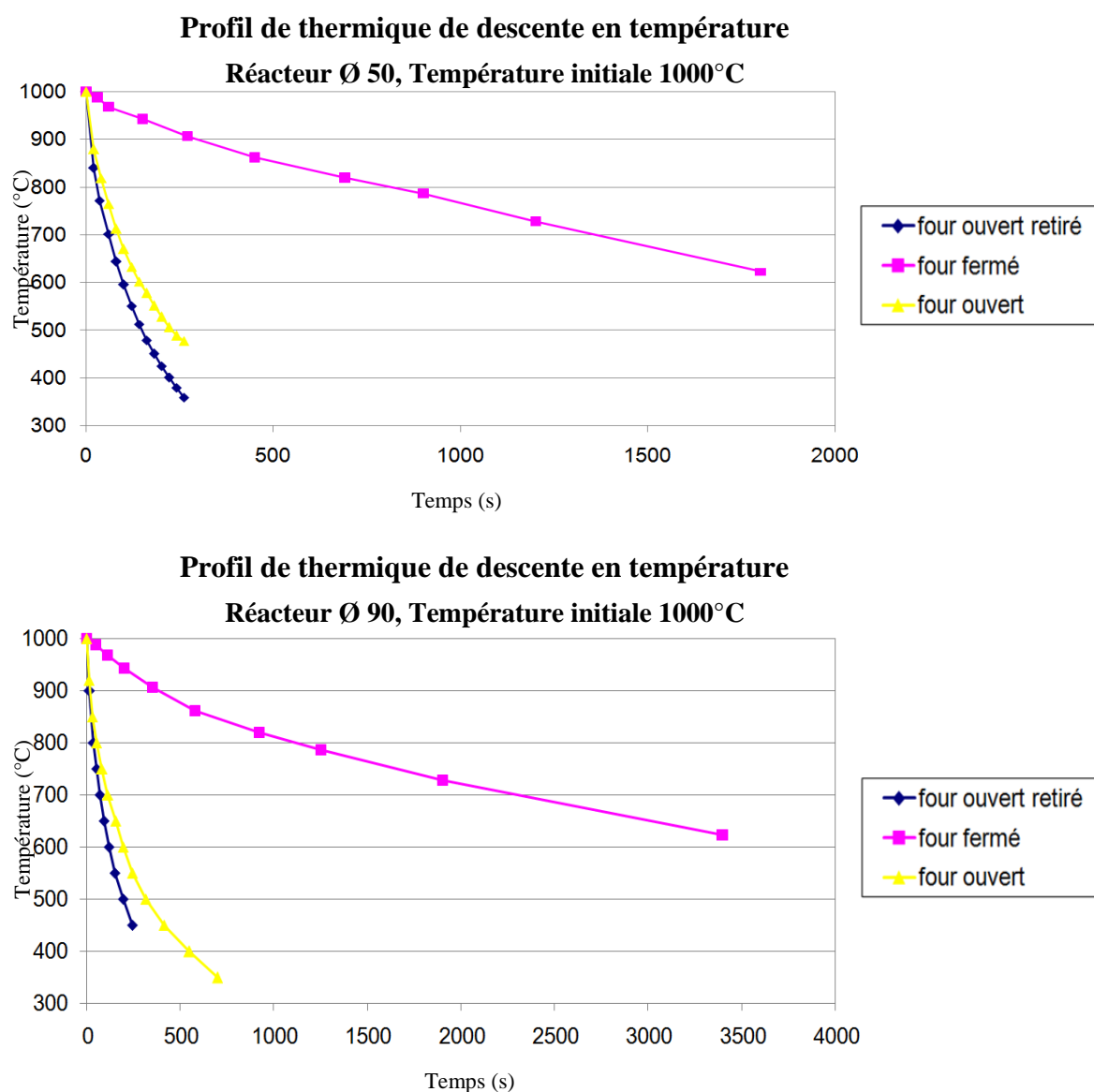


Figure 2.3 : Profils de descente en température des réacteurs CVD pour les différentes configurations

Selon plusieurs études, en dessous de 600°C, la mobilité des atomes de carbone sur le cuivre et le nickel est inexistante et l'activité réductrice de l'hydrogène devient négligeable (Losurdo et coll., 2011 ; Zhang et coll., 2012c). C'est pourquoi les vitesses moyennes de

refroidissement pour l'ensemble des configurations possibles, présentées dans le tableau 2.2, ont été calculées entre 1000°C et 600°C.

	Four fermé	Four ouvert	Four retiré
Petit réacteur Ø 50mm	12°C / min	170°C / min	240°C / min
Grand réacteur Ø 90mm	7°C / min	125°C / min	200°C / min

Tableau 2.2 : Vitesses moyennes de descente en température des réacteurs CVD entre 600 et 1000°C pour les différentes configurations envisagées

Le grand réacteur présente une inertie thermique plus importante, se traduisant par une vitesse moyenne de refroidissement plus faible pour l'ensemble des configurations.

1.2 Substrats étudiés

Durant ces 3 années de recherche, différents substrats catalytiques ont été testés avec plus ou moins de réussite. Dans cette partie est détaillé l'ensemble des substrats utilisés.

- wafer 8 pouces de silicium revêtu de cuivre: ces substrats, fabriqués au CEA-LETI par PVD, sont les premiers à avoir été testés. Ils étaient constitués d'un empilement de quatre couches : Si, SiO₂ (300 nm), TiN (10 nm), Cu. Plusieurs épaisseurs de cuivre étaient disponibles : 100 nm, 300 nm et 500 nm. Les quelques expérimentations conduites avec ce type de substrat ont mis en évidence qu'ils n'étaient pas adaptés (délamination des couches), comme détaillé au chapitre 3.

- wafer 8 pouces de silicium revêtu de nickel : ces substrats ont eux aussi été réalisés au CEA-LETI sur un modèle semblable à celui des wafers de cuivre, c'est-à-dire un empilement de 4 couches : Si, SiO₂ (300 nm), TiN (10 nm), Ni. De la même manière, plusieurs épaisseurs de nickel étaient disponibles : 100 nm, 300 nm et 500 nm.

- alliage molybdène-nickel : ce substrat a été testé suite à la publication de Dai et coll. (2011). Le principe était que le molybdène consomme une partie du carbone dilué dans le nickel, en formant des carbures de molybdène, pour ne laisser en surface que la quantité suffisante pour former une monocouche de graphène. Ainsi, selon les auteurs, ce type de substrat permet, pour de larges gammes de conditions opératoires, la synthèse de graphène strictement monocouche et de très bonne qualité. Des substrats ont donc été réalisés sur une feuille de molybdène (Alpha Aesar, pure à 99,95%) sur laquelle une couche de nickel a été déposée par PVD (dépôt réalisé au LAAS par V. Conédéra). Les expériences menées au LGC se sont révélées infructueuses.

- feuilles de cuivre : les feuilles de cuivre proviennent de chez Alpha Aesar. Deux puretés ont été testées : 99,999% (référence 7440-50-8) et 99,98% (référence 7440-50-8). Le cuivre de plus haute pureté a été délivré sous forme d'un ruban de 25x100 mm² tandis que le moins pur prenait la forme d'une feuille de 100x100 mm² roulée sur elle même. La nature et

les proportions des impuretés identifiées par le fournisseur dans les feuilles de plus faible pureté évoluent suivant la date de fabrication. Ces données sont présentées dans le tableau 2.3.

Al	K	S	C	Li	Ti	Cl	Na	Fe	O
0,004 - 0,011	< 0,005	0,03 - 0,11	0 - 0,1	< 0,001	0,002 - 0,04	0,003 - 0,004	<0,001	0,008 - 0,02	0 - 1,5

Tableau 2.3 : Nature et concentration (ppm) des impuretés identifiées dans les feuilles de cuivre pures à 99,98%

Les mêmes impuretés sont signalées dans le cuivre de plus haute pureté mais en proportion 100 fois moindre. Ces feuilles ont une épaisseur de 25 μ m, ce qui les rend difficiles à manipuler, la formation de plissures étant presque inévitable, en particulier lors de l'étape de transfert. Par conséquent, pour faciliter l'étape de transfert, qui est indispensable pour la réalisation des tests applicatifs, des feuilles de cuivre Alfa Aesar (référence : H18W026) de 100 μ m d'épaisseur et de pureté 99,999% ont aussi été étudiées. Enfin des feuilles de cuivre de 10 μ m d'épaisseur fournie par Varta/Schlenck ont également été testées. Ces deux derniers substrats de cuivre se présentaient sous la forme d'une surface plane de dimension respectivement 100x250 mm² et A4.

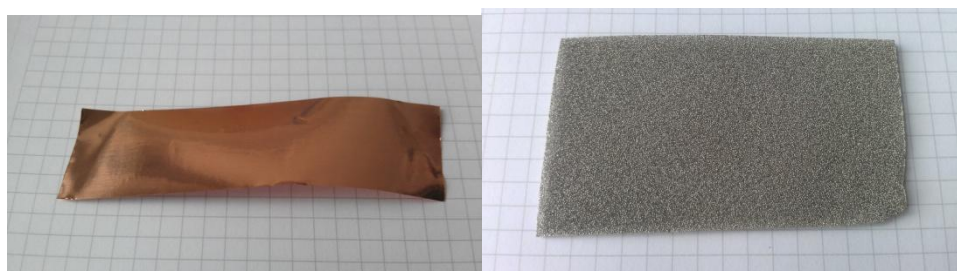


Figure 2.4 : Photos des substrats utilisés: feuille de cuivre de 25 μ m d'épaisseur et de pureté 99,999% et mousse de nickel

- Mousse de nickel : ces substrats ont été acquis chez Alantum (ref PO3) et présentent une pureté de 99,9%. A la réception, ces échantillons se présentaient sous la forme de feuilles A4. Aucune information concernant les impuretés présentes dans le nickel n'a pu être obtenue de la part du fournisseur. La surface spécifique de la mousse, d'après le fournisseur est évaluée à 1 m²/g. Les analyses BET conduites sur ce substrat ont confirmé cette valeur. La taille moyenne des pores de la mousse est de 450 μ m.

Du graphène a pu être synthétisé sur seulement trois types de substrats: wafer revêtu de nickel, feuilles de cuivre et mousse de nickel. Dans le petit réacteur, la taille des substrats a été de 2*2 cm², alors que dans le grand réacteur, leur taille a été augmentée jusqu'à atteindre 4*6 cm² pour la mousse de nickel et 7x7 cm² pour les feuilles de cuivre.

En vue de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, sur feuilles de cuivre, des grilles de cuivre et de molybdène ont été utilisées pour entourer les substrats de sorte à les confiner.

- La grille de cuivre a été achetée chez Alpha Aesar (référence : F24W056), il s'agit d'un maillage de fil de cuivre de diamètre 0,14 mm et de pureté de 99,95% et dont la taille de maille est de 0,14 mm.
- La grille de molybdène a été réalisée au LGC à partir des feuilles de molybdène précédemment présentées. Des trous de 0,5 mm de diamètre ont été percés tous les 4 mm suivant une maille carrée.

1.3 Protocole de synthèse du graphène sur les différents catalyseurs

Dans ce paragraphe est présenté l'ensemble des protocoles opératoires utilisés au cours de cette thèse. Classiquement, le protocole de dépôt, indépendamment du substrat ou de la nature du gaz précurseur peut être décomposé en 5 étapes : préparation et enfournement des substrats, mise sous atmosphère contrôlée et montée en température, traitement thermique pré-dépôt, dépôt et refroidissement. Les deux premières étapes sont assez semblables quelle que soit la nature du catalyseur et du gaz précurseur et sont présentées ci-dessous.

- Préparation et enfournement des substrats

Au cours de cette étape, les échantillons sont découpés, soit par clivage (wafer de silicium revêtu de nickel), soit à l'aide de ciseaux pour l'ensemble des autres substrats. La majorité des études paramétriques a été effectuée avec des échantillons de dimension 2x2 cm². Quelques tests de faisabilité réalisés sur des substrats de plus grande taille ont dans certains cas été réalisés à la fin des campagnes expérimentales. En revanche dans le cadre de l'étude portant sur la synthèse de graphène à partir d'éthylène sur mousse de nickel, afin de pouvoir peser la masse de graphène synthétisé, des échantillons de 6x4 cm² ont été utilisés. Une fois découpés, les échantillons, hormis les mousses de nickel, ont fait l'objet d'un nettoyage. Son influence ayant été le sujet d'une étude, plusieurs méthodes ont été testées: bain d'acide acétique, bain d'acétone ou encore une succession des deux. Néanmoins, le plus souvent, la phase de nettoyage s'est résumée à plonger les échantillons dans un bain d'acide acétique pendant 10 minutes.

Une fois les substrats propres, mais non séchés, ils sont installés verticalement dans la rainure de la nacelle. L'épaisseur des mousses de nickel étant supérieure à largeur de la rainure du porte-substrat, une extrémité est écrasée à l'aide d'une pince à bout plat. Les échantillons les plus grands ont été installés à plat sur une nacelle plus grande (Annexe 1). Jusqu'à trois échantillons de 2x2 cm² peuvent être traités au cours d'une même expérimentation. Les nacelles et les tubes quartz du réacteur utilisés pour les dépôts sur cuivre sont différents de ceux employés lors des dépôts sur nickel afin d'éviter toute contamination. Enfin, les nacelles ont régulièrement été nettoyées à l'acide nitrique.

- Mise sous atmosphère contrôlée et montée en température

Au préalable, le réacteur est purgé jusqu'au vide limite. De l'argon est alors injecté dans le réacteur jusqu'à atteindre 50 Torr. Cette opération est répétée trois fois. Les paramètres de pression, de débits d'argon et d'hydrogène sont alors réglés. Ce sont systématiquement les mêmes que ceux utilisés lors du traitement thermique pré-dépôt. Enfin, la montée en température est alors effectuée à la puissance maximale du four soit 6,9 kW, correspondant à 24°C/min en moyenne. La pression dans la chambre de dépôt lors de la mise en température est 0,5 Torr ou 700 Torr, suivant les essais.

Les trois dernières étapes sont, pour rappel : le traitement thermique pré-dépôt, le dépôt et le refroidissement. Les conditions opératoires ont varié suivant le type de catalyseur et le gaz précurseur utilisés. Ci dessous sont exposées les plages de conditions utilisées pour ces trois étapes pour chacune des campagnes expérimentales abordées dans la suite de ce manuscrit. Les paramètres ayant fait l'objet d'une étude sont indiqués en rouge.

1.3.1 Conditions opératoires des dépôts sur feuille de cuivre

Les feuilles de cuivre ont été traitées par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur à pression réduite (LPCVD) et à pression atmosphérique (APCVD). Au cours des différentes expérimentations, divers gaz précurseurs ont été employés pour synthétiser du graphène: méthane (tableau 2.4), méthane dilué (tableau 2.5), éthylène et éthylène dilué (tableau 2.6).

--> Dépôt à partir de méthane

Traitement thermique pré-dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
1000	0,5	5	350	150	
Dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit de méthane (sccm)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)
900 - 1000	0,5	1- 20	2 - 35	400	20
Refroidissement					
Vitesse de refroidissement (°C/min)		Pression (Torr)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
~ 12		0,5	400	20	

Tableau 2.4 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur cuivre par LPCVD avec du méthane

--> Dépôt à partir de méthane dilué à 5000 ppm dans de l'argon

Traitement thermique pré-dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
1000	700	60-180	1200	20	
Dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit de méthane (sccm)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)
1000	700	30- 60	0.0125 – 0,05	1200	20-40
Refroidissement					
Vitesse de refroidissement (°C/min)		Pression (Torr)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
~ 12		700	1200	20	

Tableau 2.5 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur cuivre par APCVD avec du méthane dilué

--> Dépôt à partir d'éthylène

Traitement thermique pré-dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
700-1000	0,5-700	20-180	200-1395	10-200	
Dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit d'éthylène (sccm)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)
700-1000	0,025-700	10-60	0,025-35	200-1395	10-200
Refroidissement					
Vitesse de refroidissement (°C/min)		Pression (Torr)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
~ 12		0,5-700	200-1395	10-200	

Tableau 2.6 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur cuivre à partir d'éthylène

1.3.2 Conditions opératoires des dépôts sur wafer de silicium revêtu de nickel

Les wafers de silicium revêtus de nickel n'ont fait l'objet que d'une seule campagne expérimentale effectuée à pression atmosphérique et utilisant du méthane comme gaz précurseur (tableau 2.7).

Traitement thermique pré-dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
1000	700	5	350	50-200	
Dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit de méthane (sccm)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)
1000	700	2- 15	2 - 10	350	50 - 200
Refroidissement					
Vitesse de refroidissement (°C/min)		Pression (Torr)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
_12 - _240		700	350	50-200	

Tableau 2.7 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur nickel plan à partir de méthane

1.3.3 Conditions opératoires des dépôts sur mousse de nickel

Deux campagnes expérimentales ont été réalisées avec ce type de catalyseur. La première utilise du méthane comme gaz précurseur (tableau 2.8) alors que ce dernier est remplacé par de l'éthylène dans la seconde étude expérimentale (tableau 2.9).

--> Dépôt à partir de méthane

Traitement thermique pré-dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
1000	700	5-40	350	50-200	
Dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit de méthane (sccm)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)
1000	700	2- 15	2 - 20	350	50 - 200
Refroidissement					
Vitesse de refroidissement (°C/min)		Pression (Torr)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
_12 - _240		700	350	50-200	

Tableau 2.8 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur mousse de nickel à partir de méthane

--> Dépôt à partir d'éthylène

Traitement thermique pré-dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
650 - 1000	700	5 - 40	350	150	
Dépôt					
Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit d'éthylène (sccm)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)
650 - 1000	700	5 - 40	15	350	150
Refroidissement					
Vitesse de refroidissement (°C/min)		Pression (Torr)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)	
240		700	350	150	

Tableau 2.9 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur mousse de nickel à partir d'éthylène

1.4 Méthodes de transfert et de dissolution du catalyseur

Pour la plupart des applications, le graphène doit être transféré sur un autre substrat et le catalyseur doit être retiré. Dès lors, le transfert s'avère être une étape difficilement contournable. Dans le cadre du projet, des transferts ont été réalisés au CEA-LETI et au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture de Système (LAAS- Toulouse) pour les catalyseurs de cuivre. Des essais de dissolution des mousses de nickel ont été effectués au LGC. Les protocoles utilisés sont présentés ci-dessous.

1.4.1 Catalyseurs : feuille de cuivre

Lors du dépôt, un film de graphène se forme tout autour du substrat de cuivre. Le but ici est de parvenir à éliminer le cuivre et de placer le film de graphène ainsi obtenu sur le substrat souhaité, le plus souvent du quartz, du verre ou du silicium.

--> Protocole utilisé au CEA-LETI

- 1 – Le graphène est éliminé sur une face de l'échantillon en le raclant avec un scalpel
- 2 – du PMMA est déposé par spin coating sur l'autre face. Deux dépôts successifs de 400 nm sont effectués. Après chaque dépôt le substrat est recuit à 180°C pendant 3 min afin d'éliminer l'anisol qui sert de solvant au PMMA et de relaxer les contraintes résiduelles de la couche de graphène issues de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le graphène et le cuivre.

3 – l'échantillon ainsi obtenu est alors plongé dans une solution de FeCl_3 (27% massique) jusqu'à la dissolution totale du cuivre. L'échantillon de PMMA/graphène flotte alors à la surface de la solution

4 – à l'aide d'une pince, l'échantillon est retiré de la solution de FeCl_3 . Ce dernier est rincé 3 à 4 fois en le transvasant successivement dans des béchers d'eau distillée.

5 – Le substrat définitif est placé sous le film PMMA/Graphène afin de l'extraire du bécher d'eau distillée, de l'azote est envoyé sur l'échantillon afin de chasser la couche d'eau emprisonnée entre le substrat et le graphène.

6 – un recuit est effectué afin de sécher l'échantillon. Dans un premier temps, le substrat est chauffé à 90°C pendant 10 min puis à 180°C pendant 20 min.

7 – un film de PMMA est à nouveau déposé, dans les mêmes conditions que les dépôts précédents, sur l'ensemble de l'échantillon : film de PMMA/Graphène + support. Le but est de réduire la vitesse de dissolution du PMMA pour ne pas abimer le graphène.

8 – le support est alors placé horizontalement dans un bain d'acétone à 50°C pendant 5-10 min afin de dissoudre le PMMA.

--> Protocole utilisé au LAAS

Le protocole développé au LAAS s'inspire de celui utilisé au CEA-LETI. Des modifications y ont été apportées afin de contrebalancer certaines limitations, comme décrit ci-dessous :

1 – du PMMA est déposé par spin coating. Les 800 nm d'épaisseur de PMMA sont obtenus en un dépôt. Un recuit est effectué à 130°C pendant 10 min. Contrairement à précédemment, une rampe de température est appliquée pour atteindre la température de recuit. Le but de cette rampe est d'éviter la formation de défaut au sein du graphène du fait de la différence de dilatation thermique entre les différents matériaux de l'empilement.

2 – Le graphène est gravé sur la face de l'échantillon opposée au dépôt de PMMA via une irradiation ozone/UV.

3 – l'échantillon ainsi obtenu est alors plongé dans une solution de HCl (1% massique), H_2O_2 (1% massique). Cette solution est préférée au FeCl_3 afin d'éviter précipitation de particule rougeâtre sur le graphène. Ces particules ont été supposées être des oxydes de fer.

4 – l'échantillon est ensuite rincé. Ici au lieu d'utiliser des pinces pour transvaser l'échantillon dans les béchers d'eau distillée, un wafer de silicium est utilisé pour repêcher le film de graphène et le déposer dans un autre bécher.

5 – le film PMMA/Graphène est repêché sur son substrat définitif, de l'azote est envoyé sur l'échantillon afin de chasser la couche d'eau emprisonnée entre le substrat et le graphène.

6 – l'échantillon est mis en étuve à 110°C pendant une nuit entière afin de bien sécher le film de graphène et ainsi améliorer son adhérence au substrat.

7 – un film de PMMA est à nouveau déposé, dans les mêmes conditions que les dépôts précédents, sur l'ensemble de l'échantillon : film de PMMA/Graphène + support.

8 – le film de PMMA est dissout dans de l'acétone à température ambiante.

1.4.2 Catalyseur : mousse de nickel

La dissolution des mousses de nickel a été réalisée au LGC et au LAAS en plongeant les échantillons dans une solution de HCl. Afin de rendre accessible le nickel à la solution oxydante, les bords de l'échantillon ont été coupés. La mousse de graphène obtenue est alors rincée puis séchée en étuve.

1.5 Prévention des risques et sécurité

Les risques liés à la manipulation et à l'utilisation de produits chimiques ont été analysés, à partir des fiches de données de sécurité fournies par les fabricants ou l'INRS.

- Le méthane CH_4 , (Fiche de Données de Sécurité : Méthane, AIR LIQUIDE, 2011) est un gaz extrêmement inflammable (phrase de risque R12). Mélangé à l'air à une concentration se situant entre 5,0 et 15,4 % vol., le méthane devient explosif.

- L'hydrogène H_2 , (Fiche de Données de Sécurité : Hydrogène, AIR LIQUIDE, 2011) est un gaz extrêmement inflammable (phrase de risque R12). Mélangé à l'air à une concentration se situant entre 13 et 65 % vol., l'hydrogène devient explosif.

- L'éthylène C_2H_4 , (Fiche de Données de Sécurité : Ethylène, AIR LIQUIDE, 2011) est un gaz extrêmement inflammable (phrase de risque R12) qui peut provoquer somnolence et vertige. Mélangé à l'air à une concentration se situant entre 2,7 et 36 % vol., l'éthylène devient explosif.

- L'acide acétique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (fiche toxicologique : Acide Acétique, INRS, 2011) et ses vapeurs ou aérosols sont caustiques et peuvent provoquer des brûlures chimiques de la peau, des yeux et des muqueuses respiratoires et digestives. L'acide acétique et ses vapeurs sont inflammables (phrase de risque R10). Les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air dans des concentrations situées entre 4 et 19%.

- L'acétone $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (fiche toxicologique : Acétone, INRS, 2011) est facilement inflammable (phrase de risque R11). L'acétone peut provoquer des irritations au niveau des voies respiratoires et des yeux.

- Le perchlorure de fer FeCl_3 (fiche toxicologique : Trichlorure de fer, INRS, 1995) peut s'avérer irritant pour la peau et les yeux et provoquer des lésions des muqueuses.

- Les risques sanitaires relatifs au graphène sont pour le moment relativement peu connus. Les études portant sur cet aspect mettent l'accent sur les nano particules inhérentes à la manipulation d'un tel matériau. Par conséquent dans le cadre de la thèse, les dispositifs de sécurité mis en oeuvre se sont inspirés du Guide de bonnes pratiques – Nanomatériaux et HSE (2009) de l'Union des Industries Chimiques (UIC), guide basé sur les recommandations de l'INRS (Ricaud et coll., 2008) en termes de prévention des risques face aux nanomatériaux.

Les risques liés à l'utilisation des produits listés ci-dessus ont nécessité la mise en place de mesures de prévention et de protection échelonnées en trois niveaux.

Dispositif expérimental

La manipulation des produits chimiques est faite sous hôte aspirante. Une identification des lignes de gaz est établie en amont de chaque vanne du circuit. Les lignes de gaz sont reliées à un dispositif d'extraction et peuvent être purgées avec de l'azote.

Une check-list pour la manipulation du réacteur de CVD a été rédigée, détaillant chronologiquement les opérations de démarrage, de dépôt et d'arrêt. Elle doit être signée par un personnel technique présent à chaque expérience.

Poste de travail

Des capteurs d'hydrogène, d'hydrocarbure et d'anoxie, positionnés en différents endroits de la salle d'expérimentation, sont reliés à une alarme sonore et visuelle. La détection d'un seuil anormal provoque la coupure pneumatique de l'alimentation du gaz réactif et le déclenchement du système d'arrêt d'urgence électrique. L'entrée du réacteur est placée dans un local fermé, ventilé et en dépression par rapport à la salle du laboratoire, pour éviter des éventuelles fuites vers la salle du laboratoire.

Utilisateur

L'utilisateur est équipé d'une combinaison de protection intégrale jetable, de gants, de lunettes de sécurité et d'un masque à poussière FFP3 pour limiter au maximum les contacts entre celui-ci et des nano particules. Les manipulations sont systématiquement réalisées en présence d'un technicien sur la plage horaire 8h - 17h.

2 Méthodes d'analyse

Cette seconde partie est consacrée aux méthodes de caractérisation utilisées durant ce projet. La caractérisation des matériaux nanométriques est relativement complexe et s'avère peu ou pas compatible avec les techniques de caractérisation utilisées classiquement au LGC. C'est pourquoi, à l'origine, toutes les caractérisations étaient censées être faites par certains partenaires du projet GRENADA, spécialisés dans la caractérisation de ce type de matériau. L'usage a rapidement montré les faiblesses de cette organisation, à savoir des délais incompatibles avec la bonne réalisation de cette thèse et par conséquent les analyses, dans la mesure du possible ont été effectuées à Toulouse.

Transférer la couche de graphène sur un wafer de silicium ou sur quartz s'avère souvent indispensable ou a minima préférable pour la caractérisation du graphène afin d'éviter d'éventuelles interactions de ce dernier avec son catalyseur. Les contraintes de temps liées au projet GRENADA ainsi que le nombre important d'échantillons synthétisés (plus de 150)

n'ont pas permis d'envisager de systématiquement transférer les échantillons avant de les caractériser. En conséquence, l'étude analytique menée dans le cadre de ce projet s'est appuyée principalement sur la spectroscopie Raman et la microscopie optique et électronique à balayage. L'ensemble des techniques d'analyse utilisées au cours de ce projet sont présentées ci-dessous.

2.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaisons d'un composé que sa structure cristalline (Dhamelincourt et coll., 1999). Cette technique d'analyse est particulièrement bien adaptée à la caractérisation du graphène, puisque de nombreuses informations peuvent être obtenues à partir des spectres Raman. De plus, c'est une technique simple à mettre en œuvre (préparation d'échantillons non indispensable), sans contact et non destructive. Tous ces éléments font d'elle la méthode de caractérisation centrale de cette thèse.

2.1.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'un faisceau lumineux monochromatique est envoyé sur un échantillon, plusieurs phénomènes se produisent. La majeure partie des photons incidents sera soit transmise ou réfléchi. Une petite partie des photons incidents diffusera.

La diffusion s'apparente à l'absorption à ceci près que dans le cas de l'absorption, l'énergie apportée par le photon correspond à l'énergie nécessaire à la molécule pour passer à un niveau de vibration supérieur. Dans le cas de la diffusion, l'énergie apportée est supérieure aux niveaux d'énergie de vibration de la molécule. La molécule est donc portée à un niveau d'énergie virtuel, niveau qu'elle ne devrait normalement pas occuper comme l'illustre la figure 2.5. (Dhamelincourt et coll., 1999)

Ce phénomène qui est normalement impossible peut être expliqué par le principe d'incertitude d'Heisenberg présenté dans l'équation 2.1 :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h \quad \text{eq 2.1 avec : } \Delta E : \text{variation d'énergie en J}$$

$$\Delta t : \text{variation de temps en s}$$

$$h : \text{constante de Planck } 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J/s}$$

En effet, du fait que le temps d'appropriation de l'énergie par la molécule est très court, l'incertitude sur l'énergie est grande, ce qui permet à la molécule d'atteindre des niveaux énergétiques virtuels.

Afin de regagner un état réel, un photon est émis. Deux cas, illustrés sur la figure 2.5 sont alors observés :

- la fréquence du photon diffusé est la même que celle du photon incident et on parlera alors de diffusion élastique ou encore diffusion Rayleigh.

- les photons diffusés présentent une longueur d'onde différente de celle du photon incident, on parlera alors de diffusion inélastique. Deux cas sont alors possibles. Soit la fréquence du photon diffusé (ν_d) est inférieure à celle de l'incident (ν_0), alors, il y a gain d'énergie pour la molécule (sous forme de vibration de fréquence ν_v) et perte d'énergie pour le photon, c'est l'effet Stokes. A l'inverse, il est possible que le photon diffusé présente une énergie supérieure à celle du photon incident, c'est l'effet anti-Stokes. Ce cas est moins fréquent car il est nécessaire que l'électron diffusant le photon soit déjà sur un niveau excité. Or, conformément à la loi de répartition de Boltzmann, la probabilité de présence d'électrons sur les niveaux excités est faible, résultant en une intensité de bande anti Stokes faible comme le montre la figure 2.5b.

Comme l'illustre l'équation 2.2, les spectres Raman sont donc toujours exprimés en termes de déplacements, c'est-à-dire en différence de nombres d'onde de la raie Raman (V_{raman}) par rapport à la raie laser excitatrice (V_0). Les bandes Stokes et anti Stokes sont symétriques par rapport à la diffusion Rayleigh qui est par construction centrée sur 0. Classiquement aucune information supplémentaire n'est apportée par les bandes anti-Stokes. Dès lors, seuls les effets Stokes sont considérés car ils présentent une bien meilleure réponse. Par convention, une inversion de l'axe des ordonnées est généralement utilisée afin de travailler avec des nombres d'ondes positifs.

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu_{\text{Raman}} \quad \text{eq 2.2 avec : } \Delta\nu : \text{nombre d'ondes relatif en cm}^{-1}$$

$$V_0 : \text{nombre d'onde raie Rayleigh en cm}^{-1}$$

$$V_{\text{raman}} : \text{nombre d'onde de la raie Raman en cm}^{-1}$$

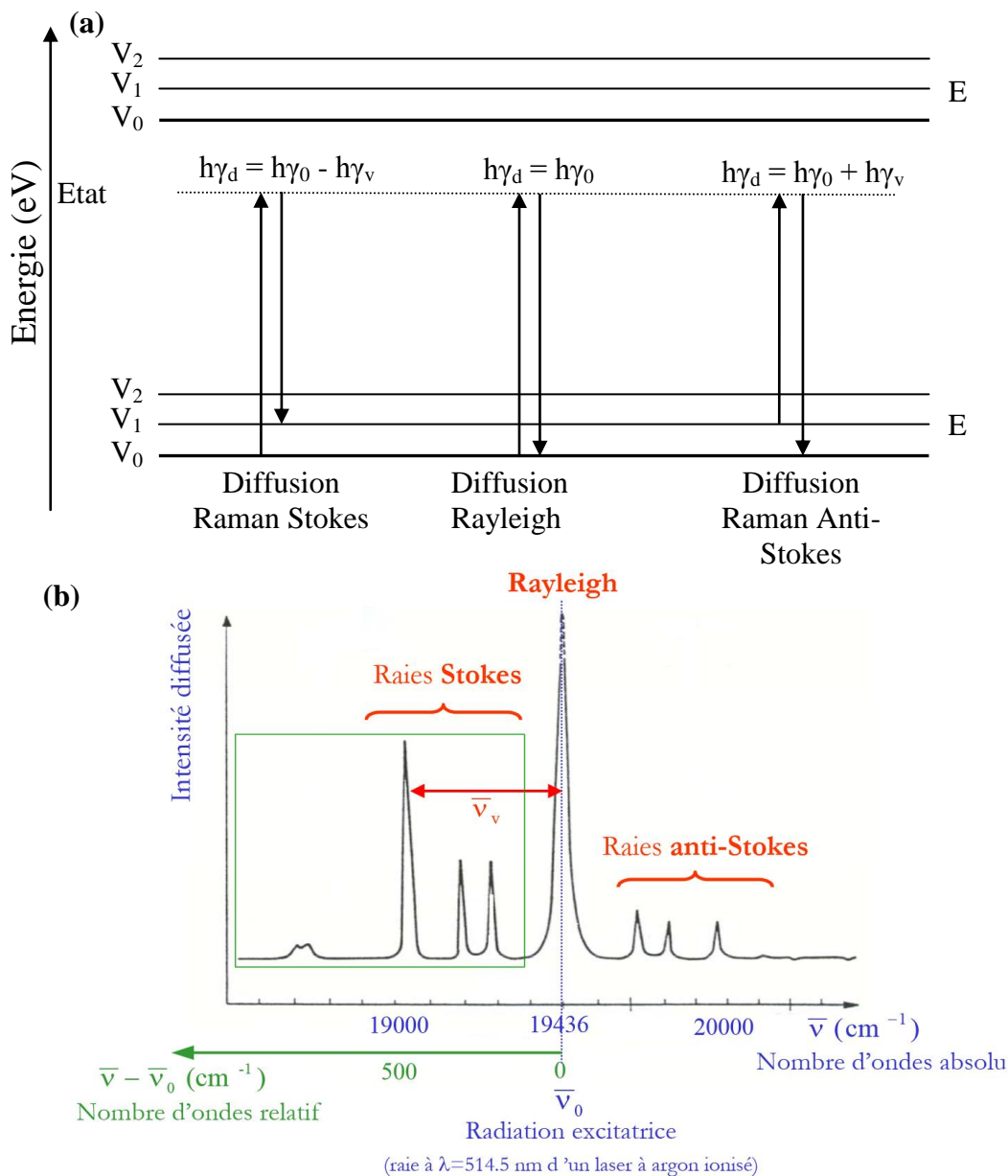


Figure 2.5 : (a) Interaction entre un photon et la matière analysée, (b) construction d'un spectre Raman (Dhamelincourt et coll., 1999)

2.1.2 Présentation du spectromètre Raman:

Au cours de ces trois années, l'ensemble des analyses Raman a été effectuée avec le Microscope confocal RAMAN Labraham HR 800 Yvon Jobin du CIRIMAT/ENSIACET sous la supervision de Mr. Marsan. Un schéma représentant un spectromètre Raman est présenté sur la figure 2.6.

Un dispositif Raman comporte principalement les sources d'excitation, le système optique, la résolution spectrale et enfin le type de détecteur.

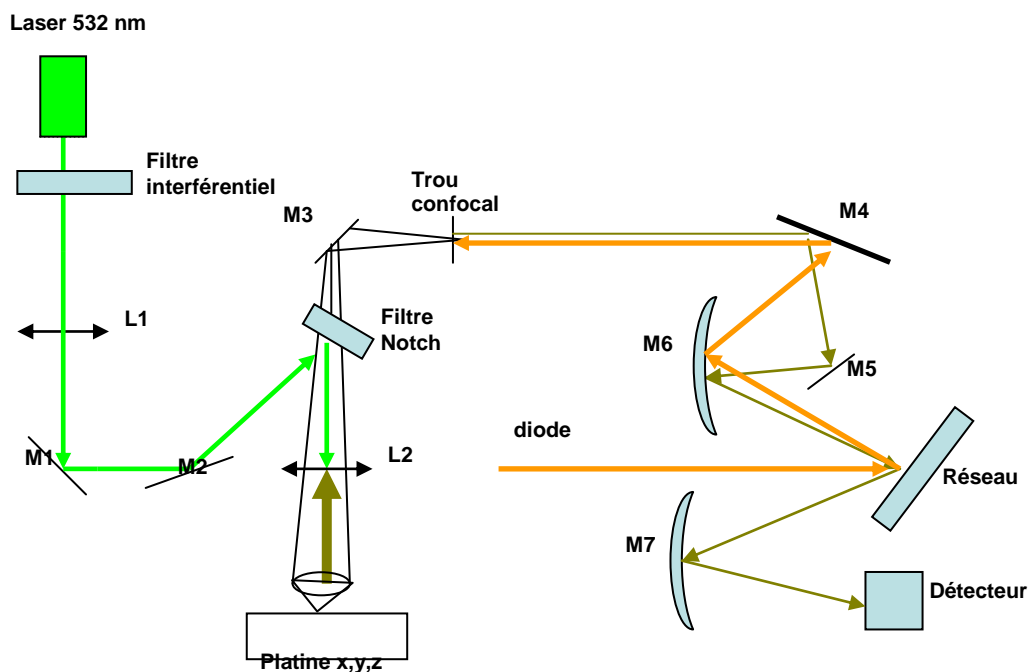


Figure 2.6 : Schéma représentant un spectromètre Raman (Naudin-HJY-SAS)

- Le phénomène Raman est un signal très minoritaire qui ne concerne que 1 sur 10^7 photons incidents, nécessitant ainsi l'utilisation d'un laser comme source d'excitation. Pour l'équipement utilisé, deux longueurs d'onde étaient disponibles : 532 nm et 632 nm. Suivant la longueur d'onde utilisée, le diamètre du spot laser est modifié ainsi que la profondeur de pénétration dans le matériau comme le montrent les équations 2.3 et 2.4. D'une manière générale, plus la longueur d'onde du laser utilisée est grande, plus la profondeur de pénétration sera importante. Pour l'étude du graphène, des lasers à courtes longueurs d'onde sont donc préconisés. En effet, le graphène ayant une épaisseur par couche de l'ordre de 0,5 nanomètre par couche, plus la poire d'analyse sera profonde plus la contribution du graphène dans le spectre final sera réduite. Une durée d'acquisition plus grande sera alors nécessaire pour obtenir une bonne définition des bandes du spectre, au risque de détériorer le dépôt en le brûlant. En conclusion, le laser de longueur d'onde 532 nm est celui qui a été utilisé pour cette étude.

- Le système optique utilisé est un microscope confocal. L'avantage de ce type d'appareillage est de permettre d'obtenir une image nette en dépit des reliefs ou de l'épaisseur que peut présenter l'échantillon. En effet, en microscopie optique classique, l'image est floutée par les contributions issues des plans en dehors du plan focal. Le dispositif confocal consiste à éclairer l'échantillon par une source ponctuelle (souvent un laser) contrairement à l'éclairage plein champs de la microscopie conventionnelle. De plus, un trou confocal placé

avant le détecteur permet d'éliminer les contributions non issues du plan focal. Dans le cadre de la spectroscopie Raman, ce dispositif est particulièrement intéressant puisqu'il offre la possibilité de réaliser des cartographies Raman 3D.

Le microscope confocal utilisé est équipé de 4 objectifs : x10, x50, x50wd, x100. Plus le grossissement de l'objectif est fort, plus le diamètre du spot laser sera faible, permettant de fait une meilleure résolution spatiale. Néanmoins, le choix de l'objectif n'influe pas uniquement sur la résolution spatiale mais également sur la profondeur de pénétration du spot laser, comme le montrent les équations 2.3 et 2.4.

Pour analyser nos dépôts de graphène, l'objectif x50wd (Wide Distance) a été privilégié. Ce type d'objectif a la particularité d'avoir une distance de travail plus importante que les objectifs classiques, ce qui est très utile pour des échantillons présentant des reliefs importants afin d'éviter tout endommagement de l'objectif en touchant l'échantillon lors de la mise au point.

$$d = 1.22 \lambda / ON \quad \text{eq 2.3 avec : } \begin{array}{l} d : \text{diamètre du spot laser en } \mu\text{m} \\ \lambda : \text{longueur d'onde du laser en } \mu\text{m} \\ ON : \text{ouverture numérique de l'objectif} \end{array}$$

$$P = 4 \lambda / ON \quad \text{eq 2.4 avec : } \begin{array}{l} P : \text{profondeur de pénétration du laser en } \mu\text{m} \\ \lambda : \text{longueur d'onde du laser en } \mu\text{m} \\ ON : \text{ouverture numérique de l'objectif} \end{array}$$

- La résolution spectrale représente le nombre d'onde séparant deux points d'un spectre Raman. La résolution spectrale peut être estimée à partir de l'équation 2.5 donnée ci-dessous.

$$R = 1/(F.N) \quad \text{eq 2.5 avec : } \begin{array}{l} R : \text{résolution spectrale cm}^{-1} \\ F : \text{distance focale cm} \\ N : \text{nombre de traits du réseau holographique} \end{array}$$

Le réseau holographique est une surface optique sur laquelle a été gravé un grand nombre de traits parallèles et équidistants servant ici à disperser les photons incidents selon leur longueur d'ondes (Naudin-HJY-SAS). Deux réseaux étaient disponibles pour les analyses Raman effectuées : 600 traits par millimètre et 1800 traits par millimètre. Plus le nombre de traits est élevé, plus la résolution spectrale est bonne. En contrepartie, plus le nombre de traits du réseau est élevé plus la plage de nombre d'onde couverte est faible. Ainsi pour les réseaux 600 traits, la plage de nombre d'onde couverte en une acquisition est de 1500 cm^{-1} alors qu'elle n'est que de 500 cm^{-1} pour un réseau ayant 1800 traits. Dans le cas de l'analyse du graphène, des bandes sont présentes entre 1200 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} . Le réseau 600 traits permet

de couvrir ce domaine en 2 acquisitions, alors qu'il est nécessaire d'en avoir 4 avec un réseau 1800 traits.

Les analyses présentées par la suite ont toutes été réalisées avec le réseau 1800 traits pour bénéficier de la meilleure résolution spectrale possible. Afin de limiter le nombre d'acquisitions et éviter ainsi un endommagement du film de graphène du fait d'une trop longue exposition au faisceau laser, la fenêtre de balayage a été réduite au maximum. Ainsi, au lieu d'un balayage continu entre 1200 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} , deux fenêtres de nombres d'onde centrées sur les bandes caractéristiques du graphène ont été définies : la première entre 1250 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} et la seconde entre 2500 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} , un ajustement de ces plages étant parfois nécessaire. C'est la raison pour laquelle les spectres Raman présentés dans ce manuscrit sont discontinus.

La distance focale est propre à l'appareillage utilisé. Ce paramètre désigne la distance séparant le réseau du trou confocal (Naudin-HJY-SAS). Plus cette distance est grande, meilleure sera la résolution spectrale, mais, là encore, cela se fera au détriment de la vitesse d'acquisition des spectres. En effet, comme l'illustre la figure 2.7, plus la distance focale est grande plus le nombre d'acquisitions nécessaires pour couvrir une même plage spectrale est grande. La distance focale du microscope Raman utilisé est de 800 mm.

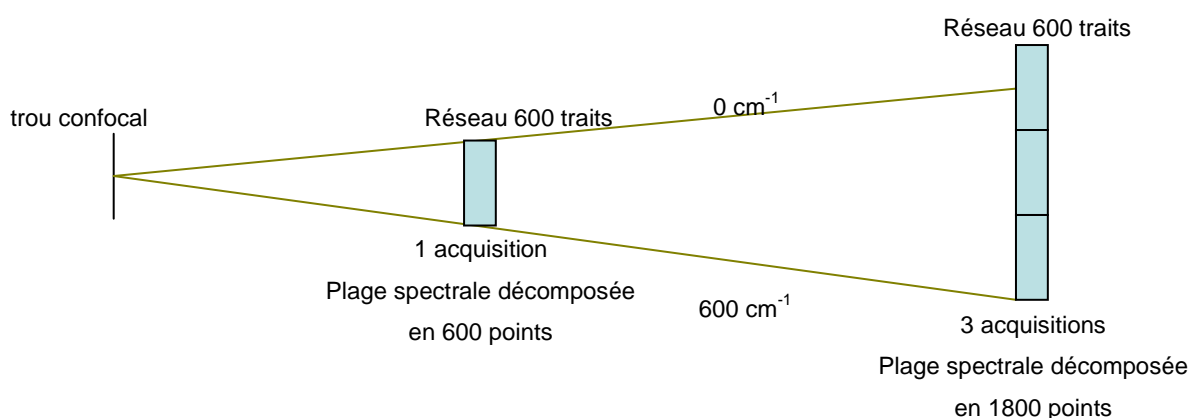


Figure 2.7 : Illustration de l'impact de la distance focale sur la résolution spectrale

Le détecteur installé dans le dispositif est un CCD (Charged Coupled Device). Actuellement cette technologie est la plus performante dans la détection des photons et le rendement quantique (taux de conversion photon-électron) est généralement de l'ordre de 40 à 50% pour les fréquences les plus sensibles (Boucharlat et coll., 2006). La surface d'un CCD est composée d'un réseau de photosites. Ces derniers sont des cellules électriquement indépendantes d'une taille de quelques microns à quelques dizaines de microns (Naudin-HJY-SAS). Les photosites ont la capacité d'emmagasiner un grand nombre de photons sous l'effet du flux optique incident. Ainsi, la quantité de photons stockés par un photosite dépend non

seulement de la quantité de photons émis par un objet à un temps t , mais aussi du temps d'exposition, ce qui, dans le cadre de la spectroscopie Raman s'avère particulièrement important. En effet, en augmentant le temps d'acquisition il est possible d'augmenter l'intensité des pics. Pour l'ensemble des analyses effectuées, le temps d'acquisition a été adapté d'un échantillon à un autre. En effet, des phénomènes de polarisation entrant en compte, d'un échantillon à un autre, l'intensité de la réponse de l'échantillon varie fortement en fonction de l'orientation cristalline du substrat. De la même manière, le nombre d'accumulations n'est pas le même pour toutes les analyses. Ce paramètre a été ajusté pour chaque échantillon de sorte à obtenir un rapport signal sur bruit suffisamment élevé pour permettre une bonne visualisation des bandes du spectre Raman. Cependant, augmenter trop fortement le temps d'acquisition et le nombre d'accumulation peut provoquer un échauffement au niveau du point d'analyse au point de brûler le film de graphène.

2.1.3 Récapitulatif des paramètres et protocole d'analyses

La spectroscopie Raman a été la méthode de caractérisation centrale de cette thèse. La grande majorité des analyses Raman ont été faites sans préparation préalable ni transfert du substrat, seul quelques échantillons ont été transférés sur des wafers de quartz et de silicium avant analyse. Le tableau 2.10 récapitule les différents paramètres utilisés pour l'acquisition des spectres Raman.

Objectif	Laser	Réseau de diffraction	Trou focal	Plages spectrales	Temps d'acquisition	Nombre d'accumulations
50 WD	532 nm	1800 traits	100 μm	1250-1650 cm^{-1} 2500-2850 cm^{-1}	20 à 600s (ajusté d'un échantillon à l'autre)	2-5 (ajusté d'un échantillon à l'autre)

Tableau 2.10 : Paramètres d'analyses utilisés pour la spectroscopie Raman

Avec les paramètres utilisés, la taille du spot laser est de l'ordre de 1,4 μm , la profondeur analysée est de 4,6 μm et enfin, la résolution spectrale atteinte est de 0,3 cm^{-1} . Pour s'assurer de l'uniformité des dépôts, plusieurs acquisitions ont été réalisées sur chaque échantillon. Un minimum de 9 spectres, répartis sur l'ensemble de la surface de l'échantillon a été collecté pour les échantillons synthétisés sur nickel. Dans le cadre des dépôts sur cuivre, l'obtention de trois spectres, répartis sur la hauteur de l'échantillon, a été jugé suffisant.

2.1.4 Interprétation des spectres Raman

Pour faciliter la comparaison entre les différents essais, nous avons arbitrairement qualifié la qualité cristalline du graphène en fonction du rapport de bande D/G.

Rapport D/G	<0,02	0,02 - 0,08	0,08 - 0,15	0,15 - 0,3	0,3 - 0,6	0,6<
Qualité du graphène	Excellente	Très bonne	Bonne	Moyenne	Mauvaise	Très mauvaise

Tableau 2.11 : Correspondance entre la qualité du graphène et le rapport D/G

Enfin, un rappel de la correspondance entre le rapport de bandes 2D/G et le nombre de couches du film de graphène, présenté dans le chapitre 1, est proposé dans le tableau 2.12.

Rapport 2D/G	>2	1 – 2	<1
Qualité du graphène	Monocouche	Bi-couches	Multi-couches

Tableau 2.12 : Correspondance entre le nombre de couches du graphène et le rapport 2D/G

2.2 Microscopie optique

Cette technique est basée sur des principes d'optique géométrique et permet l'obtention d'images agrandies d'un objet. Un microscope optique est défini par deux paramètres :

- son grandissement : obtenu en multipliant le grossissement de l'objectif et de l'oculaire. Classiquement le grandissement d'un microscope est compris entre $x 40$ et $x 1000$, néanmoins, l'utilisation d'objectifs ou d'oculaires plus performants permet d'améliorer cette caractéristique.

- son pouvoir de résolution : c'est le terme qui désigne la distance minimale devant séparer deux points pour pouvoir les distinguer au microscope. Ce paramètre, contrairement au grossissement est physiquement limité. En effet, selon la théorie d'Abbe, la limite du pouvoir de résolution peut être calculée suivant l'équation 2.7 (Roblin et coll., 1999).

$$d = \lambda / (2.ON) \quad \text{eq 2.7 avec} \quad \begin{array}{l} d : \text{limite de pouvoir de résolution en nm} \\ \lambda : \text{longueur d'onde de la source d'éclairage en nm} \\ ON : \text{ouverture numérique de l'objectif} \end{array}$$

En microscopie optique, la source d'éclairage émet dans le visible. La longueur d'onde minimale pouvant être utilisée est de l'ordre de 400 nm, limitant de fait la résolution latérale d'un tel dispositif à environ 0,2 μ m. (Roblin et coll., 1999)

Dans le cadre de la thèse, les catalyseurs étant métalliques, les observations ont été effectuées en mode réflexion, c'est-à-dire que l'éclairage se fait par le même côté que l'observation. A l'instar de la spectroscopie Raman, cette méthode est simple à mettre en

œuvre, non destructive et sans contact. Mais la microscopie optique s'est avérée parfois insuffisante pour l'étude du graphène. En effet, outre le grandissement et la résolution relativement faibles, la principale limitation s'est révélée être la difficulté d'obtention d'une image nette du fait de la faible planéité de nos échantillons. Cette technique a donc principalement été utilisée en complément de la spectroscopie Raman, mais n'a pas permis d'éviter l'utilisation de technique d'imagerie plus lourde comme la microscopie électronique à balayage.

Dans le cadre de la thèse le microscope optique employé est celui associé au spectromètre Raman du CIRIMAT/ENSIACET.

2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un MEB permet de créer une image de la surface d'un échantillon en le soumettant à un bombardement électronique et en analysant les électrons réémis par celui-ci. La figure 2.8 schématise l'ensemble des rayonnements issus d'un élément soumis à un bombardement électronique.

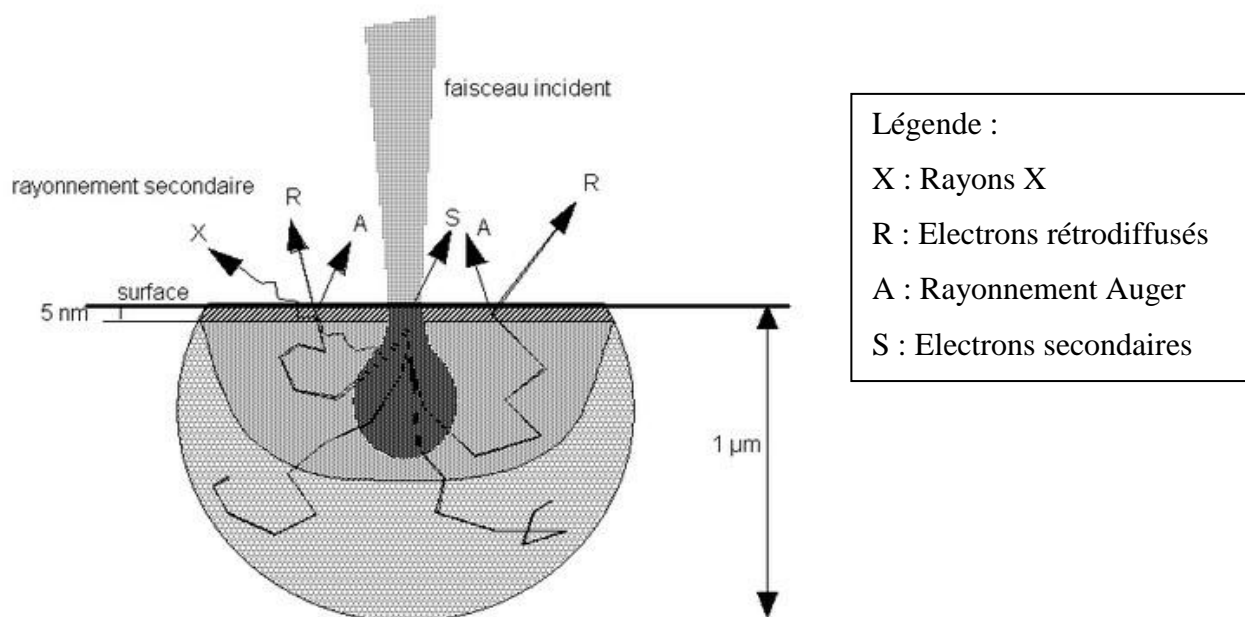


Figure 2.8 : Schéma de la pénétration du faisceau primaire d'électrons dans l'échantillon (Tixier, 2008)

Les grandeurs X et Y caractérisant la pénétration du faisceau d'électron incident sont dépendantes de la nature du matériau. En général, X est de l'ordre de quelques nm et Y de l'ordre du μm . Dans un microscope électronique à balayage, seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés. Les électrons secondaires sont issus d'une interaction inélastique entre les électrons primaires et l'échantillon. En effet, lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron superficiel de l'atome, et donc peu lié à l'atome, provoquant ainsi

une ionisation par éjection de ce dernier. L'électron alors éjecté appelé électron secondaire sera peu énergétique. (Ruste et coll., 2013)

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec des atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, pouvant aller jusqu'à l'énergie initiale des électrons du faisceau incident.

En fonction du type d'électrons détectés, différents modes de fonctionnement sont possibles.

- mode électrons secondaires : ces électrons sont peu énergétiques et délivrent un signal trop faible pour être directement détectés. L'utilisation d'un collecteur est nécessaire pour pouvoir capter un maximum d'électrons secondaires et ainsi rendre exploitable ce signal. Le collecteur est constitué d'un scintillateur et d'un photomultiplicateur. Le scintillateur permet la transformation des électrons en photons afin qu'une amplification du signal puisse être effectuée au sein du photomultiplicateur. Enfin, les électrons secondaires étant peu énergétiques, ils peuvent relativement facilement être déviés. Afin de maximiser la collecte de ces derniers, une grille chargée positivement entoure le scintillateur et permet d'attirer les électrons secondaires vers celui-ci. Les électrons rétrodiffusés étant plus énergétiques, ils ne sont pas déviés par la cage de Faraday et seuls les électrons dont la trajectoire coïncide avec la position du collecteur sont détectables comme l'illustre la figure 2.9. Le signal final est donc principalement issu des électrons secondaires. Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent essentiellement la topographie de l'échantillon.

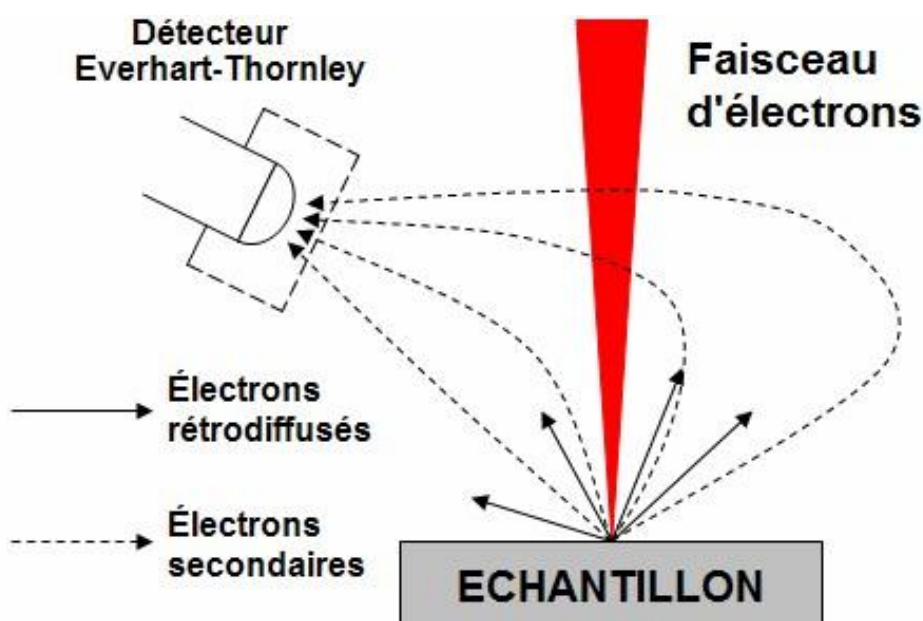


Figure 2.9 : Principe de l'observation en mode électrons secondaires (Tixier, 2008)

- mode électrons rétrodiffusés : ces électrons ont conservé leur énergie et peuvent donc être directement détectés. Classiquement le détecteur d'électrons rétrodiffusés est constitué de deux demi-diodes placées de chaque côté du faisceau. Ce type de détecteur permet deux modes d'observation :

→ mode composition : les éléments ayant un numéro atomique élevé sont plus susceptibles de former des électrons rétrodiffusés car leur nuage électronique est plus « dense ». Ainsi, plus le numéro atomique d'un élément est élevé, plus ce dernier apparaîtra brillant sur le cliché obtenu. (Paqueton et coll., 2006)

→ mode topographique : pour obtenir des informations topographiques il est nécessaire de s'affranchir de l'impact de la composition du substrat. Pour cela le signal de la première diode est soustrait à celui de la seconde. Ce mode s'avère généralement intéressant dans le cas de petits reliefs. Dans le cas où les aspérités de surface sont importantes, il lui sera préféré une observation en configuration électrons secondaires (Paqueton et coll., 2006).

Dans le cadre de ce projet, deux microscopes ont été utilisés :

- HITACHI TM 3000 (disponible au LGC): cet appareil permet des grossissements allant de x15 à x30 k. Deux tensions d'accélération sont possibles : 5kV et 15kV. Le système de détection est un peu particulier puisqu'il s'agit d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés ayant 4 secteurs, les modes topographique et composition étant là aussi obtenus par addition/soustraction des signaux obtenus sur chacun des secteurs. La détection des électrons secondaires n'est pas possible avec cet appareillage.

- JEOL JSM 6700F (service du TEMSCAN/UPS) : la particularité ici est que le MEB est équipé d'un canon à effet de champ (FEG). La différence avec un MEB standard est la méthode de production du faisceau d'électrons primaires. Classiquement ce faisceau est formé en chauffant un filament de tungstène (celui-ci tend à être supplanté par des pointes d'hexaborure de lanthane). Dans le cas d'un MEB FEG, le faisceau est formé par effet tunnel. La quantité d'électrons ainsi formée étant bien plus importante, il est possible d'atteindre des niveaux de résolution plus élevés.

Cet appareil permet des grossissements allant de x15 à x150 k. La tension d'accélération va de 0,5 à 30 kV. En théorie, en imagerie électrons secondaires, une résolution de 1nm à 15kV pourrait être atteinte. Enfin, ce MEB FEG est également équipé d'un détecteur spécifique aux électrons rétrodiffusés comparable à celui exposé précédemment. Les analyses ont été effectuées par S. Le Blond du Puy.

2.4 Diffraction des Rayons X

Un corps cristallin peut être considéré comme un empilement plus ou moins dense de plans atomiques. Ces plans atomiques sont appelés « plans réticulaires » et les distances caractéristiques qui les séparent « distances interréticulaires ». Un matériau cristallin soumis à

un faisceau parallèle monochromatique de rayons X se comporte comme un réseau à trois dimensions et diffracte le faisceau suivant des angles spécifiques liées aux distances interréticulaires. Ce phénomène est traduit par la loi de Bragg (Jeannin et coll., 1996).

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle appelé angle de Bragg. Les angles de Bragg sont définis par l'équation 2.8, qui les lie à la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances interréticulaires de la famille de plans {h,k,l} qui diffractent ces rayons.

$$2 d_{hkl} \sin\Theta = n\lambda \quad \text{eq 2.8 avec } \begin{array}{l} d : \text{ distance interréticulaire des plans cristallins en nm} \\ \Theta : \text{ angle d'incidence des rayons X en degrés} \\ n : \text{ ordre de diffraction} \\ \lambda : \text{ longueur d'onde du faisceau de rayon X en nm} \end{array}$$

La diffraction des rayons X permet de déterminer si un matériau est cristallisé ou non, les phases présentes et la taille des cristallites via la relation de Scherrer présentée ci-dessous :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{H^2 - s^2} \cdot \cos \theta} \quad \text{eq 2.9 avec } k = \text{ Constante de Scherrer (0,94)}$$

t = taille apparente dans la direction perpendiculaire au plan de diffraction hkl en Å
 λ = longueur d'onde du rayonnement X en Å
 θ = angle de diffraction pour une raie HKL en radians
 H = Largeur d'une raie de diffraction de l'échantillon en radians
 s = Largeur instrumentale en radians

L'analyse du graphène par DRX nécessite l'utilisation d'un montage dit d'incidence rasante. La particularité de cette configuration est un faible angle d'incidence entre le rayon et le substrat afin de limiter la pénétration du rayonnement X. La diffraction d'extrême surface n'est alors pas noyée dans le signal issu des couches inférieures (Lahanier et coll., 1983).

Le diffractomètre utilisé ici est le modèle 3000TT du fabricant SEIFERT disponible au CIRIMAT /ENSIACET. Cet appareillage ne pouvant être configuré en incidence rasante, la DRX, dans le cadre de cette thèse, a principalement été utilisée pour déterminer l'orientation cristalline et la taille des grains des catalyseurs de cuivre. Les analyses ont été réalisées par C. Charvillat.

2.5 Chromatographie phase gaz

Au même titre que l'ensemble des techniques de chromatographie, la CPG permet la séparation, par adsorption différentielle, des constituants d'un mélange. La particularité de la CPG est d'opérer en totalité sur des produits volatilisés (Tranchant et coll., 1996). Dans le cadre de cette thèse, cette technique a été utilisée pour déterminer le taux de conversion du méthane entre l'entrée et la sortie du réacteur en fonction de la température, sans catalyseur. L'objectif était de valider le modèle chimique de pyrolyse du méthane implémenté dans le code Fluent. Pour ce faire, un chromatographe de marque Perkin Elmer, modèle Clarus 500, a été placé en sortie de réacteur. La séparation des espèces est faite dans une colonne de type remplie et la détection est assurée par un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector). Enfin, l'exploitation des données est assurée par le logiciel Totalchrome.

L'étude menée ici étant quantitative, l'étalonnage du dispositif a été réalisé par la méthode de l'étalon interne. La première étape consiste à calibrer l'appareillage. Pour cela, à température ambiante, un gaz neutre, ici l'argon, est envoyé à un débit constant dans le réacteur. En parallèle, différentes concentrations de gaz à analyser sont successivement injectées. Les chromatogrammes obtenus présentent alors un pic pour chacune des espèces injectées dans le réacteur. Dans le cas présent : un pic pour l'argon et un autre pour le gaz à analyser. Le rapport molaire des deux espèces (espèce à analyser/argon) présente une relation linéaire avec le rapport des surfaces de pic des deux gaz dans une certaine gamme de concentration. La seconde étape consiste à faire les mesures en température. Après avoir déterminé le ratio des surfaces des pics issu de l'analyse chromatographique en température et connaissant le débit initial d'argon, il est possible grâce à la relation déterminée précédemment de remonter au débit du gaz analysé en sortie de réacteur et par la même, de connaître l'évolution de l'espèce chimique considérée.

Pour notre étude, le calibrage du chromatographe a été fait pour 3 espèces : CH_4 , C_2H_4 et H_2 . Les droites de calibration obtenues, présentées en figure 2.10, montrent une relation linéaire entre les deux ratios validant ainsi la méthode. Ces dernières ont été obtenues à une pression totale de 700 Torr et des débits de : Ar (50-100 sccm), CH_4 (10-50 sccm), C_2H_4 (30-120 sccm) et H_2 (10-50 sccm).

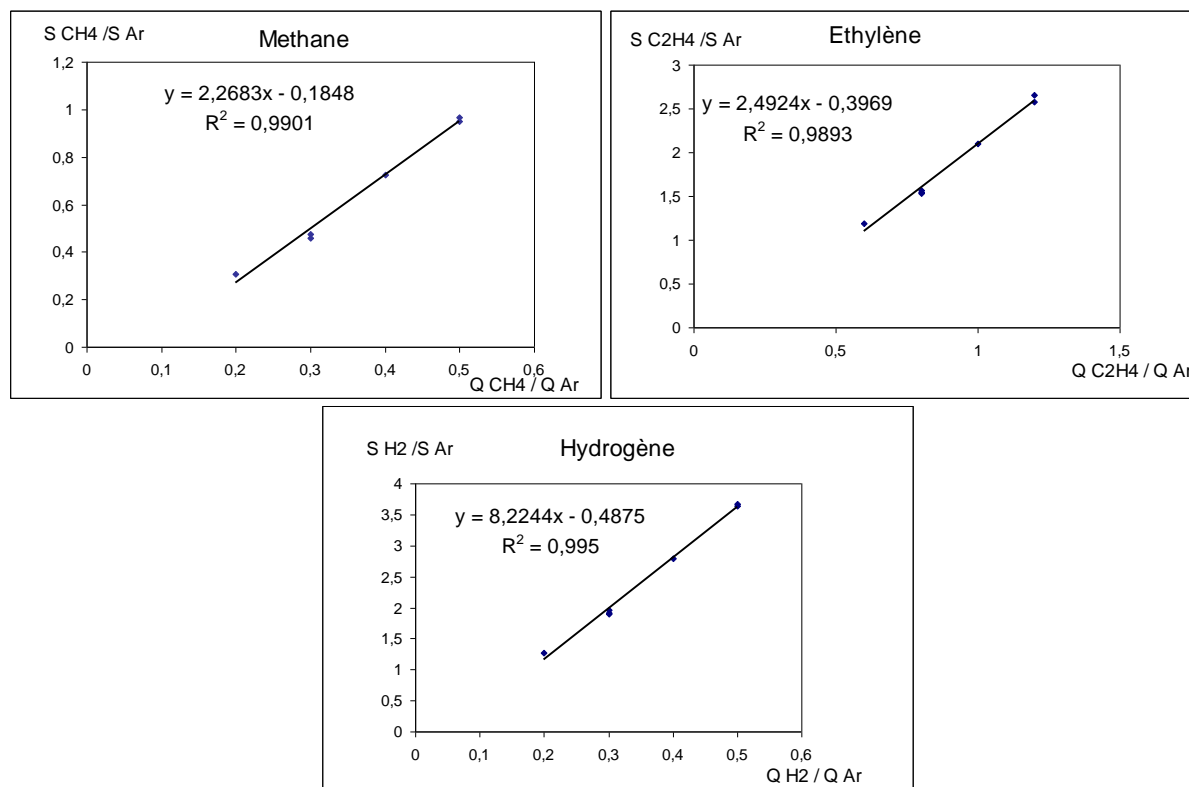


Figure 2.10 : Courbes de calibration du chromatographe en phase gaz

2.6 Mesure de surface spécifique

Cette mesure est basée sur la détermination du volume d'un gaz adsorbé sur la surface de l'échantillon. Ce volume est déterminé à partir de variations de pression intervenant durant des cycles d'adsorption-désorption (Rouquerol et coll., 2003). Plusieurs gaz peuvent être utilisés. Dans le cadre de la thèse, des mesures ont été effectuées avec de l'azote, mais, la surface spécifique des échantillons testés s'étant révélée faible, l'utilisation d'un gaz plus lourd, en l'occurrence du krypton, a été préférée pour avoir une variation de masse plus représentative. Le modèle utilisé pour déterminer la surface spécifique de nos échantillons est le modèle BET du nom de ses concepteurs : Stephen Brunauer, Paul Emmett, and Edward Teller (Brunauer et coll., 1938).

Les analyses ont été faites sur le porosimètre à krypton de marque MICROMERITICS, modèle ASAP 2010 au LGC par G.Raimbeaux, au CIRIMAT/UPS par M.C. Barthélémy et à l'université de Montpellier par A. El Mansouri.

2.7 Mesure de transmission optique

La transparence est une des propriétés particulièrement intéressantes du graphène, rendant ce matériau susceptible d'être utilisé pour la fabrication d'électrodes transparentes pour les OLED et les cellules photovoltaïques entre autres. C'est pourquoi les valeurs d'absorption du graphène sont souvent données à la longueur d'onde de 550 nm, ce qui

correspond à l'intensité maximale du spectre solaire (Bonaccorso et coll., 2010). La transparence d'un film de graphène peut être obtenue par spectrophotométrie. Cette méthode permet d'obtenir le spectre d'absorption d'une espèce chimique ou d'un matériau.

Le principe est simple et consiste à comparer pour chaque longueur d'onde, la différence d'intensité entre un faisceau de référence et un faisceau traversant l'échantillon testé (Di Bedenetto et coll., 2007). Afin de s'affranchir de l'éventuelle absorption du support, un support vierge est placé devant le faisceau de référence. Une partie des mesures a été effectuée au CEA-Leti par C. Rabot et les autres ont été menées sur le spectrophotomètre Perkin-Elmer LAMBDA 19 du CIRIMAT/ENSIACET couvrant une plage de longueur d'ondes allant de 200 à 2500 nm.

La spectrophotométrie est non destructive, sans contact et de mise en œuvre simple. Néanmoins, dans le cas du graphène, une étape de transfert est indispensable. En effet, les catalyseurs utilisés étant opaques, le film de graphène, doit être déplacé sur un support transparent, en l'occurrence du quartz.

2.8 Mesure de résistance

Idéalement, nous aurions préféré déterminer la résistivité qui est une propriété intrinsèque du matériau. Cependant, pour déterminer la résistivité de notre matériau, il aurait été nécessaire de connaître l'épaisseur du graphène. Nous avons donc décidé de caractériser nos échantillons en déterminant leur résistance carrée (R_{\square}). L'équation 2.10 donne la relation entre la résistivité et la résistance carrée d'un matériau.

$$R_{\square} = \rho / e \quad \text{eq 2.10 avec } \begin{array}{l} R_{\square} \text{ résistance carrée en } \Omega/\square \\ \rho \text{ résistivité en } \Omega.m \\ e \text{ épaisseur du matériau en m} \end{array}$$

Pour nos échantillons, la résistance carrée a été déterminée à partir d'une mesure 2 pointes. Le principe de cette méthode est très simple. Il consiste à mesurer la résistance entre deux contacts. La valeur obtenue est alors divisée par la longueur des contacts et multipliée par la distance séparant les contacts afin d'obtenir la résistance de couche. La limite de cette méthode est que la résistance issue des contacts est prise en compte dans le calcul de la résistivité de la couche de graphène (Richard et coll., 2003).

Cette mesure a été réalisée au CEA-LETI par C. Rabot et au LAAS par V. Conédera. Si le principe de la méthode est simple, sa mise en œuvre s'avère relativement lourde. En effet, un transfert de la couche de graphène sur un support isolant généralement un wafer de Si/SiO₂ est nécessaire. Par la suite, des contacts de 100 nm d'or sont déposés par PVD à la surface de l'échantillon. L'adhérence de l'or sur le graphène étant mauvaise, une sous-couche

de 20 nm de nickel est utilisée. Les techniques utilisées au CEA-LETI et au LAAS pour réaliser ces contacts diffèrent.

- au CEA-LETI, un shadow masque a été utilisé. Le point positif de cette méthode est sa simplicité. En effet, les contacts sont déposés en une étape mais le contrôle de leur dimension est assez approximatif. Les contacts formés sont des carrés de $368 \mu\text{m}^2$ séparé de $140 \mu\text{m}$. La résistance carrée du matériau est obtenue en multipliant la résistance trouvée par un facteur de forme lié aux motifs utilisés.

- au LAAS les contacts sont réalisés par lithographie. Un masque de résine est déposé sur l'échantillon puis une étape de photolithographie pour l'ouvrir. Ensuite, le dépôt PVD est réalisé par-dessus la résine. Cette dernière est alors dissoute. Le dépôt d'or réalisé sur la résine sera alors éliminé tandis que celui déposé directement sur le substrat restera, formant ainsi un négatif du masque de résine utilisé au départ. Cette méthode est plus longue et nécessite plus de moyens que la première. En contrepartie, le contrôle des tailles de contact est bien meilleur et de plus la géométrie des contacts est facilement modulable. La résistivité de l'échantillon a été mesurée entre les contacts 1-2, 1-3, 1-4, tel qu'illustré sur la figure 2.11, permettant ainsi l'obtention d'une valeur de résistance pour différentes longueurs. La résistance carrée est alors obtenus via l'équation 2.11.

$$R_{\text{mesurée}} = (d_{\text{entre contact}} \cdot R_{\square})/L + R_0 \quad \text{eq 2.11 avec } R_{\text{mesurée}} \text{ en } \Omega$$

d en cm

L largeur du contact en cm

R_0 en Ω (résistance des contacts)

R_{\square} en Ω/\square

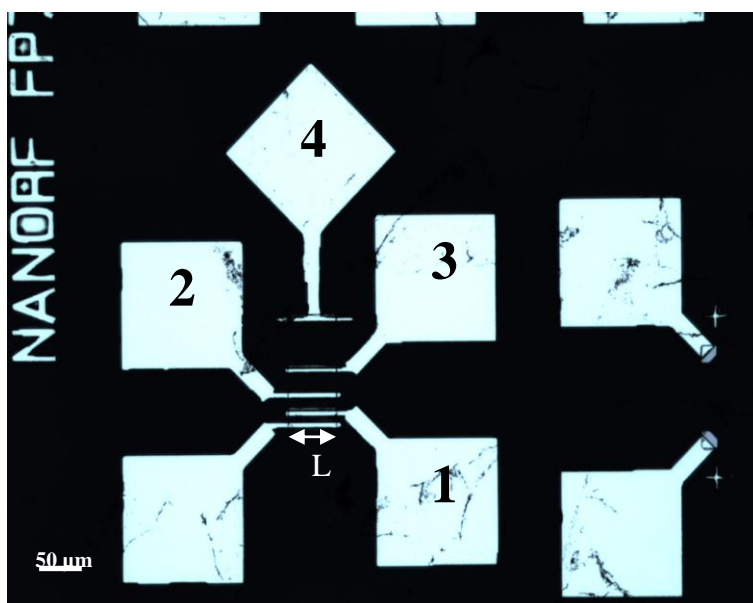


Figure 2.11 : motif réalisé au LAAS pour les mesures de résistivité

3 Conclusion

Ce chapitre a détaillé les moyens et protocoles expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation utilisées. Les chapitres suivants vont présenter les résultats obtenus, en commençant par le catalyseur de cuivre.

Chapitre 3

Synthèse de graphène sur cuivre à partir de méthane

Ce chapitre expose les principaux résultats de la synthèse de graphène sur cuivre par CVD avec du méthane comme gaz précurseur. L'objectif de cette étude est de parvenir à mettre au point un protocole permettant l'obtention d'une monocouche de graphène de bonne qualité dont les propriétés de transparence et de conductivité électrique seraient suffisantes pour pouvoir envisager ce matériau comme une alternative crédible à l'ITO dans la fabrication d'électrodes transparentes. Par ailleurs, le protocole élaboré devra être compatible avec un usage industriel. Dans ce souci et dans la mesure du possible, les coûts de production seront réduits au maximum, en abaissant la température et le temps de dépôt, en travaillant à pression atmosphérique et en augmentant les surfaces de graphène produites par opération. Dans un premier temps, les substrats utilisés étaient des wafers de silicium revêtus d'une couche de 500 nm de cuivre. Les wafers de cuivre ont rapidement été remplacés par des feuilles de cuivre, comme expliqué ci après. L'étude comprend deux parties.

La première s'intéresse particulièrement aux mécanismes de formation du graphène sur cuivre. Afin de pouvoir observer plus facilement le graphène, il était au départ important de ne pas synthétiser de couche continue. Par conséquent les dépôts ont été réalisés à faible pression totale afin de limiter la vitesse de formation du graphène.

La seconde partie, est consacrée à la mise au point d'un protocole de dépôt à pression atmosphérique, le but étant la synthèse d'une monocouche continue de graphène d'excellente qualité pour réaliser des tests applicatifs avec le graphène et estimer son intérêt pour les OLED. Tous les essais ont été menés avec des échantillons de 2x2 cm² sauf certains de la dernière partie qui ont atteint 7x7 cm², comme cela sera détaillé. Enfin, pour l'ensemble des essais réalisés dans cette étude, les conditions opératoires détaillées sont fournies en Annexe 3.

Sommaire

1	Dépôts basse pression.....	113
1.1	<i>Etude préliminaire</i>	<i>114</i>
1.2	<i>Etude paramétrique</i>	<i>117</i>
1.3	<i>Mécanismes de formation du graphène</i>	<i>127</i>
1.4	<i>Modélisation des espèces radicalaires formées</i>	<i>134</i>
1.5	<i>Formation de nucléi multi-couches et mécanisme de formation du graphène.....</i>	<i>138</i>
2	Dépôts haute pression	142
2.1	<i>Etude préliminaire</i>	<i>143</i>
2.2	<i>Etude paramétrique</i>	<i>144</i>
2.3	<i>Processus de dépôt en plusieurs étapes</i>	<i>155</i>
2.4	<i>Changement d'échelle</i>	<i>158</i>
2.5	<i>Propriétés physiques et tests applicatifs du graphène.....</i>	<i>161</i>
3	Conclusion du chapitre.....	166

1 Dépôts basse pression

Les conditions opératoires des essais utilisés ici sont fournies dans le tableau 3.1

Essai	substrat	nettoyage du substrat	température (°C)	temps (min)	débit de CH ₄ (sccm)	pression partielle de CH ₄ (mTorr)
Cu 4	film 500nm	-	1000	10	35 CH ₄	52
Cu 8	feuille 25µm	-	900	10	35 CH ₄	38
Cu 9	feuille 25µm	-	1000	10	35 CH ₄	38
Cu 10	feuille 25µm	-	950	10	35 CH ₄	38
Cu 14	feuille 25µm	10min acOH	1000	10	~5 CH ₄	6
Cu 15	feuille 25µm	10min acOH	1000	5	~5 CH ₄	6
Cu 16	feuille 25µm	10min acOH	1000	15	~5 CH ₄	6
Cu 17	feuille 25µm	10min acOH	1000	15	35 CH ₄	38
Cu 18	feuille 25µm	10min acOH	1000	5	35 CH ₄	38
Cu 24 a, b, c	feuille 25µm	ech a: - ech b: acOH ech c: acOH + 10 min acétone	1000	10	35 CH ₄	38
Cu 26	feuille 25µm	10min acOH	1000	10	35 CH ₄	38
Cu 27	feuille 25µm	10min acOH	1000	10	17 CH ₄	19
Cu 28	feuille 25µm	10min acOH	1000	10	8,5 CH ₄	9
Cu 28b a, b	feuille 25µm	10min acOH	1000	10	8,5 CH ₄	9
Cu 28b2 a, b	feuille 25µm	10min acOH	1000	10	8,5 CH ₄	9
Cu 30 a, b	feuille 25µm	10min acOH	1000	10	4 CH ₄	5
Cu 50 a, b	feuille 25µm	10min acOH	1000	10	8 CH ₄	9
Cu 50b a, b	feuille 25µm	10min acOH	1000	10	8 CH ₄	9
Cu 50bb a, b	feuille 25µm	10min acOH	1000	10	8 CH ₄	9
Cu 53 a, b	feuille 25µm	10min acOH	1000	10	8 CH ₄	9

Tableau 3.1 : Conditions opératoires à 0,5Torr (Q_{Ar} = 400 sccm, Q_{H2} = 20 sccm et acOH = acide acétique)

1.1 Etude préliminaire

1.1.1 Modélisation du réacteur sous Fluent

Fluent est un solveur implicite résolvant les équations RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes) en utilisant la méthode de volumes finis. Ce logiciel discrétise un domaine de calcul en volumes élémentaires de contrôle, et permet l'utilisation de maillages quadrangulaires ou hexaédriques, triangulaires ou tétraédriques et hybrides. Fluent permet de résoudre les équations de continuité, de mouvement, de chaleur et de conservation des espèces tout en incluant des réactions chimiques en phases homogène et hétérogène.

Dans le cadre de cette thèse, des modélisations ont été conduites en régime instationnaire pour évaluer le temps nécessaire à notre système pour atteindre le régime permanent au plan hydrodynamique.

→ Hypothèse et conditions limites du modèle

Afin de simplifier notre modèle, les hypothèses suivantes ont été faites :

- le régime d'écoulement est considéré laminaire puisque le nombre de Reynolds est inférieur à 1000,
- les gaz sont idéaux et incompressibles (le nombre de Mach ne dépasse pas 0,2),
- l'hypothèse des milieux continus est utilisée puisque le nombre de Knudsen est inférieur à 0,1,
- la masse volumique, la conductivité thermique, la viscosité et la chaleur spécifique des gaz sont calculées par la base de données de Fluent et sont par conséquent soumises aux influences de la température, de la pression et de la composition chimique.
- aucune réaction chimique de dépôt n'est considérée, ni aucun effet catalytique.
- la nacelle et le substrat sont négligés, donc le réacteur a été modélisé en 2D en le supposant axisymétrique. 1200 mailles axiales et 40 mailles radiales ont été utilisées suivant un maillage structuré.

Une fois les hypothèses établies, les conditions limites ont été définies. Le débit massique de chacun des gaz est spécifié en entrée. La sortie du réacteur est paramétrée en mode « outflow ». Cette condition implique que le débit massique d'entrée est égal au débit de sortie. Le profil thermique mesuré expérimentalement est appliqué sur les parois du réacteur évitant ainsi la nécessité d'utiliser un modèle de rayonnement souvent coûteux en temps de calcul.

→ Détermination du temps de mise en régime

Les conditions simulées sont une température de 1000°C, des débits de méthane de 20 sccm, d'hydrogène de 4 sccm et d'argon de 400 sccm. A l'instant initial, du méthane et de l'hydrogène ont été injectés dans le réacteur initialement plein d'argon à la pression de travail

et un flux de 400 sccm d'argon traverse le réacteur. Le régime permanent est considéré comme atteint lorsque la concentration de méthane et d'hydrogène n'évolue plus en sortie de réacteur. L'évolution de la concentration de méthane au sein du réacteur en fonction du temps est montrée dans la figure 3.1, pour le réacteur de diamètre 9 cm et une pression totale de 700 Torr.

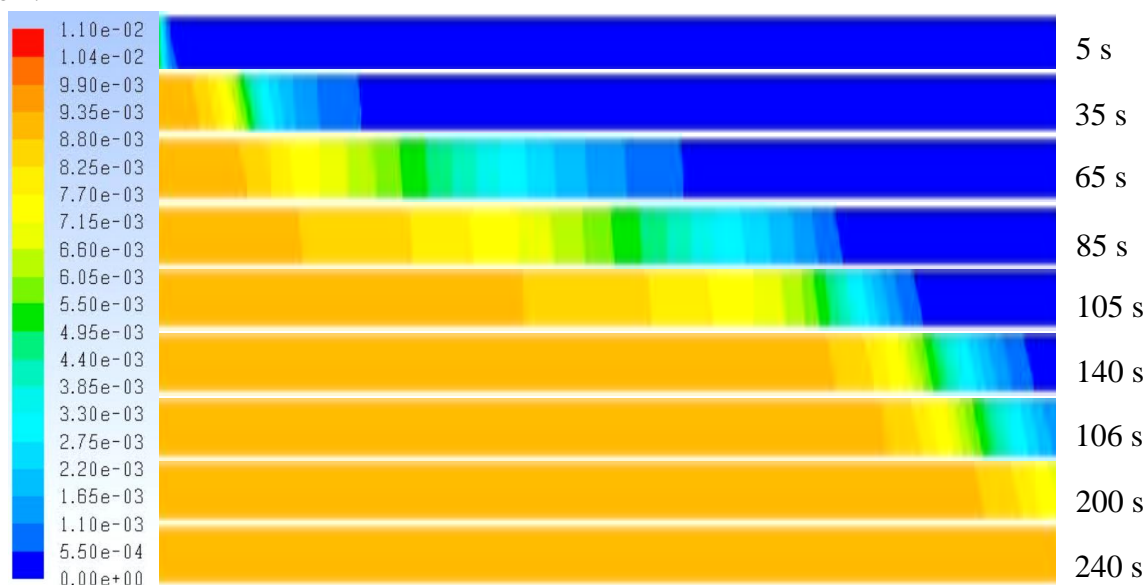


Figure 3.1 : Evolution de la concentration de méthane en fonction du temps à 700 Torr avec un réacteur de Ø9cm

Dans ces conditions, le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent est de l'ordre de 240s. Ce temps a été déterminé pour les deux pressions totales utilisées et les deux diamètres de réacteur (figure 3.2).

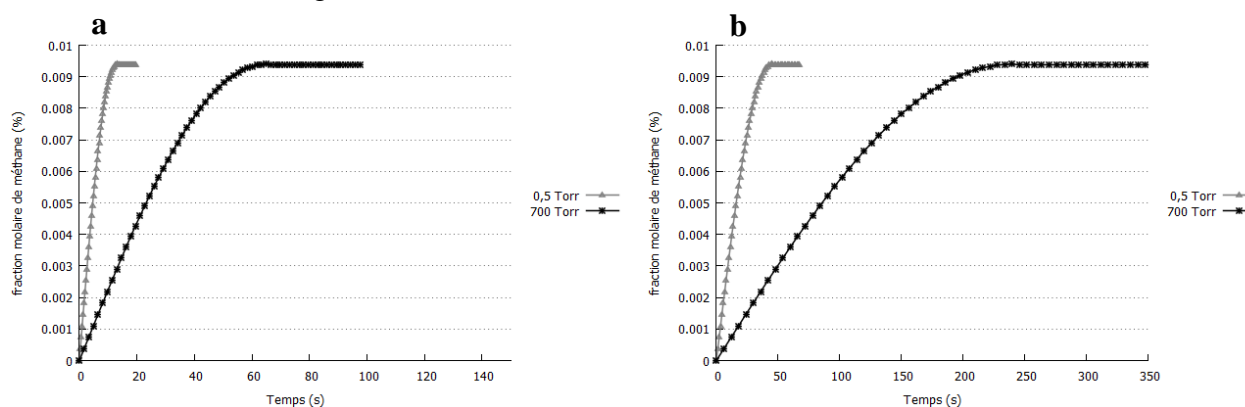


Figure 3.2 : Evolution de la concentration de méthane en sortie de réacteur sur l'axe central, en fonction du temps à 700 et 0,5 Torr pour un réacteur de diamètre (a) 5cm, (b) 9cm.

Le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent dans les quatre configurations testées est listé ci-dessous :

- réacteur Ø5cm et 0,5Torr : 15 secondes
- réacteur Ø5cm et 700Torr: 65 secondes
- réacteur Ø9cm et 0,5Torr: 50 secondes
- réacteur Ø9cm et 700Torr: 240 secondes

Cette étude met en évidence que la transposition des protocoles de dépôt du petit réacteur vers le plus grand pourrait poser problème et nécessiter une adaptation. En effet, à pression atmosphérique, le temps de mise en régime du grand réacteur est de 4 min, ce qui est supérieur au temps de dépôt les plus courts testés avec le petit réacteur, à savoir 2 min. Le but, à terme, est de rendre ce procédé utilisable dans le secteur industriel. Les réacteurs utilisés seraient par conséquent bien plus grands et le temps de mise en régime en serait également accru. Par conséquent, la mise au point d'un processus impliquant un temps de dépôt court n'est pas forcément adapté pour obtenir des dépôts uniformes.

Par la suite ce modèle sera utilisé en régime permanent afin d'étudier les espèces résultant de la pyrolyse du méthane.

1.1.2 Premiers essais

Le but de ces premiers essais était de s'assurer que le réacteur mis au point dans le cadre de cette thèse permettait la synthèse de graphène sur cuivre. L'objectif était de former des flocons de graphène visualisables par microscopie. Au démarrage de notre thèse en 2010, l'utilisation du cuivre comme catalyseur était reconnue pour former uniquement du graphène monocouche et les substrats utilisés étaient majoritairement des wafers de silicium revêtus d'un film de cuivre.

Les premières expérimentations ont rapidement montré que la formation du graphène sur cuivre n'est pas auto-limitante, contrairement à ce que la littérature affirmait en 2009. En effet, le graphène synthétisé présente un nombre de couches estimé à 2-3 d'après les analyses Raman (figure 3.3a). De plus l'intensité relative de la bande D, correspondant aux désordres cristallins au sein de la couche, est très importante.

Sur les observations MEB (figure 3.3b), deux zones sont visibles. Les zones claires correspondent à du cuivre recouvert de graphène tandis que les zones noires sont des trous dans le film de cuivre où apparaît le film de SiO_2 . Ces derniers sont la conséquence d'un démouillage partiel du film de cuivre du fait de sa faible épaisseur (500 nm) et de la température élevée utilisée durant le processus de synthèse du graphène. La présence d'une couche de TiN sous le cuivre a pu intensifier ce phénomène de mouillage du fait d'une faible adhésion cuivre-TiN

Les premiers résultats ont donc mis en évidence deux points :

- La température de synthèse, 1000°C , se révèle être trop proche de la température de fusion du cuivre (1087°C) pour pouvoir utiliser des couches minces de 500 nm d'épaisseur sans rencontrer des problèmes de démouillage. Par conséquent l'utilisation de substrats plus épais est indispensable. C'est pour cette raison que tous les essais présentés par la suite ont été réalisés sur feuilles de cuivre de $25\mu\text{m}$ d'épaisseur.

- La nécessité d'une meilleure compréhension des mécanismes de formation pour parvenir à terme à synthétiser une monocouche de graphène exempt de défaut.

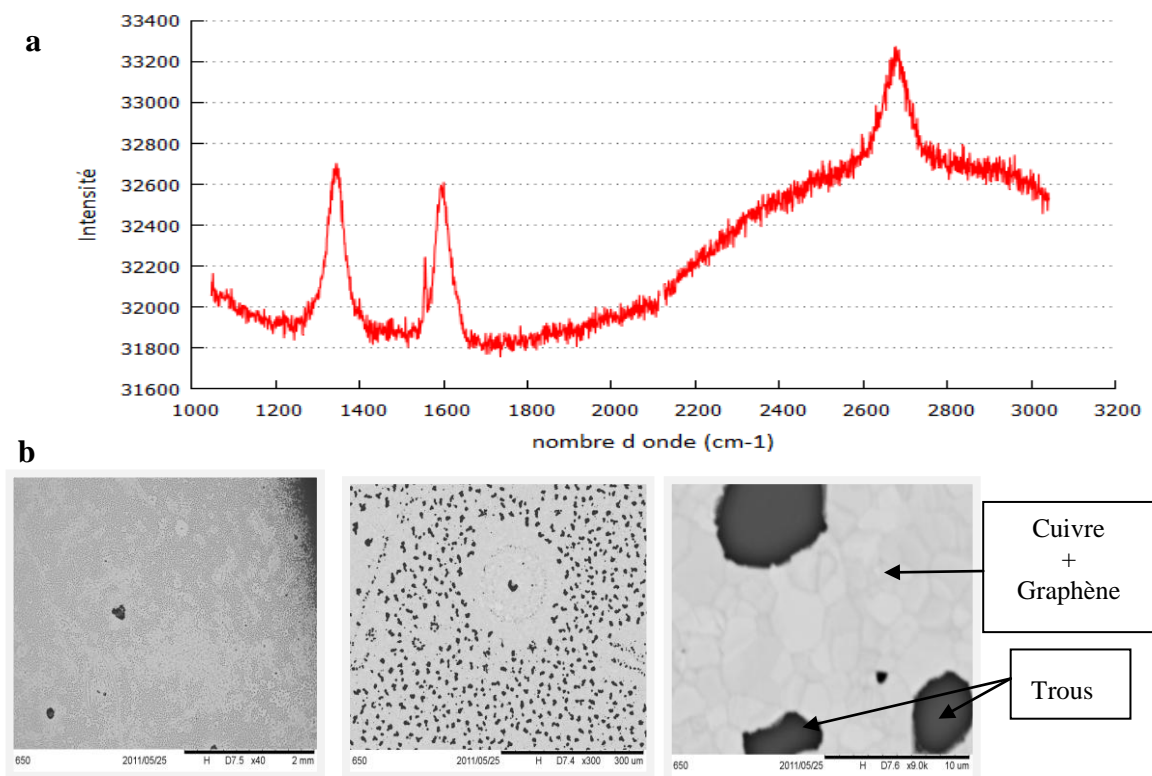


Figure 3.3 : (a) Spectroscopie Raman (b) Images MEB à différents grossissements: x40, x300, x9K (essaisCu4)

1.2 Etude paramétrique

Une étude paramétrique traitant de l'influence de la pureté du substrat, de la préparation des échantillons, du temps de dépôt et des pressions partielles des gaz impliqués est, dans un premier temps détaillée. Par la suite à partir des observations issues de cette étude paramétrique, les mécanismes de formation du graphène sur cuivre sont analysés. Mais, tout d'abord, la répétabilité du procédé de dépôt a été évaluée.

1.2.1 Uniformité du dépôt

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'uniformité du dépôt à la surface de nos échantillons. Seule la partie extérieure au slot de la nacelle a été considérée. Six spectres ont été collectés aléatoirement à la surface de l'échantillon (figure 3.4).

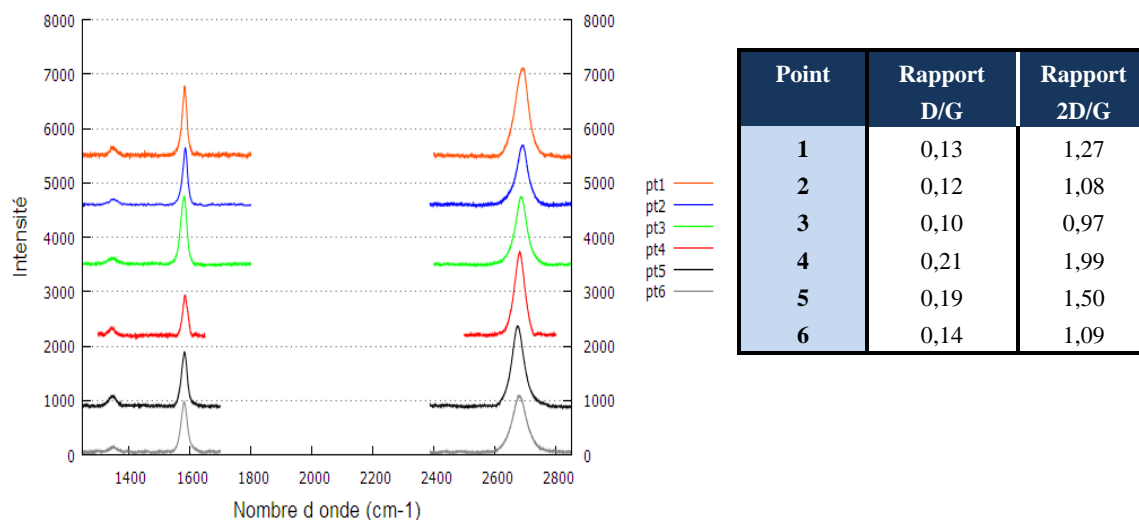


Figure 3.4 : Spectres Raman collectés en différents points de l'essai Cu18

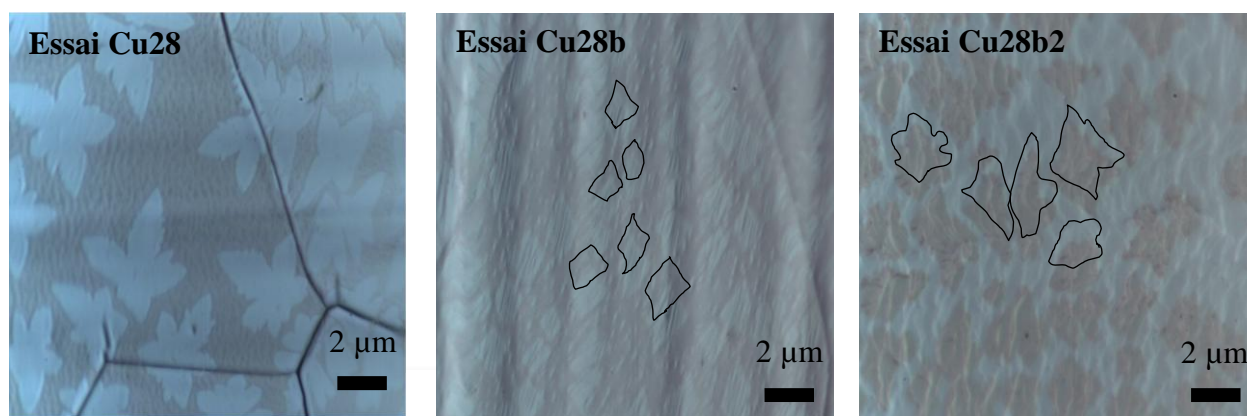
L'exploitation des spectres Raman montre de légères variations entre les ratios des bandes 2D/G et D/G. Cependant, le film de graphène semble relativement uniforme à la surface de l'échantillon. En effet, hormis pour deux points, les spectres sont tous typiques d'un graphène bi-couches de qualité globalement moyenne dans la mesure où le rapport des bandes D/G oscille entre 0,1 et 0,21.

1.2.2 Etude de répétabilité

Afin de s'assurer de la validité de nos observations et de la fiabilité du procédé de synthèse, évaluer sa répétabilité est nécessaire. Pour cela, trois dépôts ont été réalisés avec les mêmes conditions opératoires.

A travers les clichés obtenus par microscopie optique (figure 3.5a), nous pouvons constater que globalement, la densité des nucléi est sensiblement la même pour les trois échantillons. De même la forme en étoile des nucléi est présente sur les trois échantillons, même si cette dernière est moins marquée sur l'échantillon Cu 28b. La similarité des échantillons est confirmée par spectroscopie Raman (figure 3.5b). En effet, pour les trois échantillons, aucune variation majeure n'est à noter. Les rapports de bandes D/G et 2D/G indiquent que pour les trois essais, du graphène mono/bi-couches sous forme de flocons de qualité moyenne a été obtenu.

a



b

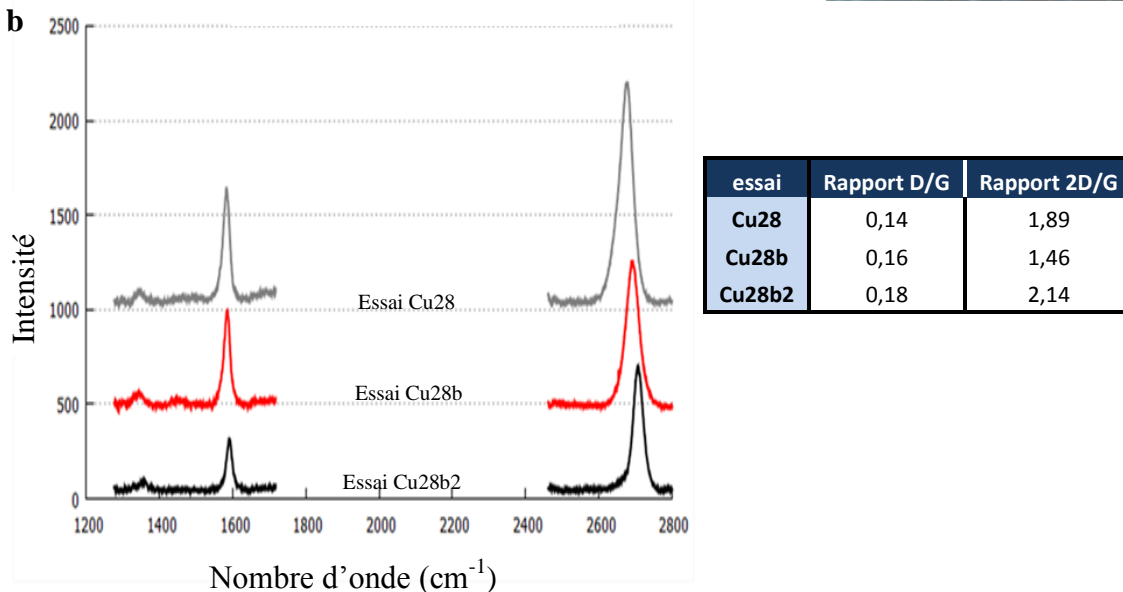
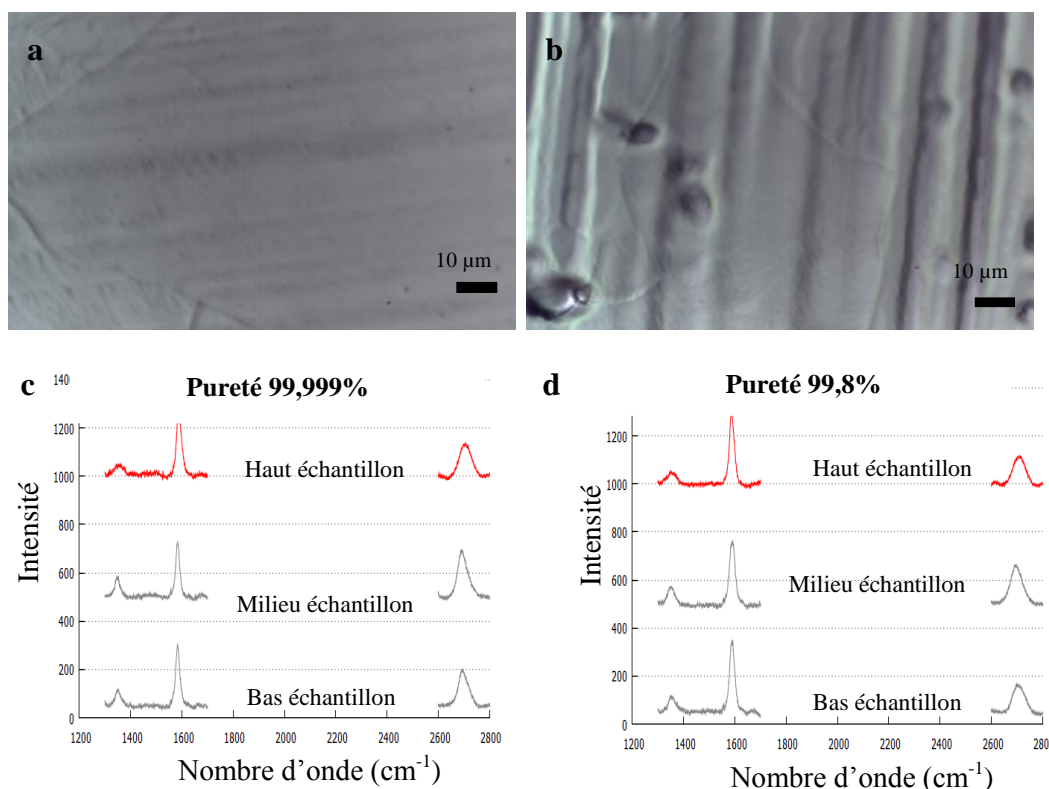


Figure 3.5 : (a) Images MEB (des flocons de graphène ont été encadrés pour une meilleure visualisation) et (b) spectres Raman (essais Cu28, Cu28b et Cu28b2)

1.2.3 Pureté du substrat

Deux puretés différentes ont été utilisées, 99,999% et 99,98%. Les clichés obtenus par microscopie optique (figures 3.6a et 3.6b) révèlent un état de surface bien moins homogène pour le cuivre de plus faible pureté, sur lesquels des agrégats se forment lors de la synthèse. Une hypothèse communément avancée est une diffusion des impuretés du cuivre vers sa surface lors du pré-traitement (Liu et coll., 2011).

Par ailleurs, l'examen des rapports de bandes des spectres Raman montre une assez nette diminution du ratio des bandes 2D/G pour le graphène synthétisé sur les feuilles de cuivre pur à 99,8%. Ceci correspond à une augmentation du nombre moyen de couches de graphène produites. En revanche, la pureté du catalyseur ne semble pas affecter la densité de défauts du film de graphène puisque le rapport des bandes D/G est comparable pour les deux échantillons. Globalement, l'utilisation de cuivre de plus faible qualité se révèle préjudiciable pour la synthèse d'une monocouche de graphène. Ceci corrobore les observations notées dans différentes études (Vlassioug et coll., 2011 ; Liu et coll., 2011).



	Pureté 99,999%		Pureté 99,98%	
	Rapport D/G	Rapport 2D/G	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut échantillon	0,17	0,50	0,17	0,43
Milieu échantillon	0,39	0,94	0,32	0,59
Bas échantillon	0,24	0,57	0,26	0,39
Moyenne	0,27	0,67	0,25	0,47

Figure 3.6 : Observations par microscopie optique et spectroscopie Raman du graphène synthétisé sur deux feuilles de cuivre de pureté différente : 99,999% essai 16a (a et c), 99,8% essai 16b (b et d).

Durant le dépôt, les impuretés ségréguées en surface vont probablement grandement augmenter l'activité catalytique du cuivre conduisant à la présence d'une forte concentration d'ad-atomes de carbone à la surface du cuivre, ce qui aura pour conséquence de favoriser la formation d'un nombre important de couches (Liu et coll., 2011). Cette augmentation d'activité catalytique est parfaitement illustrée dans l'étude de Vlassiouk et coll. (2011) et Wang et coll. (2012c) Dans ces études, les auteurs ont obtenu une densité de nucléi plus importante avec la diminution de la pureté du cuivre.

Néanmoins, plusieurs études ont montré qu'un nettoyage des substrats pouvait permettre d'inhiber ou a minima de fortement limiter l'influence des impuretés du cuivre (Vlassiouk et coll., 2012 ; Wofford et coll., 2011).

1.2.4 Influence du nettoyage des échantillons

Dans le cadre de cette étude, trois protocoles ont été testés (sur feuille de cuivre de 25 µm d'épaisseur et de pureté 99,999%): (a) sans nettoyage, (b) 10 min dans un bain d'acide

acétique glacial et (c) 10 min dans un bain d'acide acétique glacial suivi d'un bain d'acétone de 10 min.

Suite au dépôt, les échantillons ont été observés par microscopie optique. Comme le montre la figure 3.7, sans nettoyage, de grosses taches imputées à des impuretés organiques sont visibles. L'utilisation d'un bain d'acide acétique permet de retirer la majeure partie des particules visibles. Enfin, l'ajout d'un traitement à l'acétone ne se montre pas clairement bénéfique. Cela pourrait être dû au fait que les échantillons n'ont pas été rincés et que des impuretés résultant de l'évaporation du solvant pourraient être à l'origine des traces observées. De plus, une meilleure homogénéité de la taille et de la répartition des nucléi de graphène est obtenue lorsque l'échantillon est nettoyé seulement dans un bain d'acide acétique.

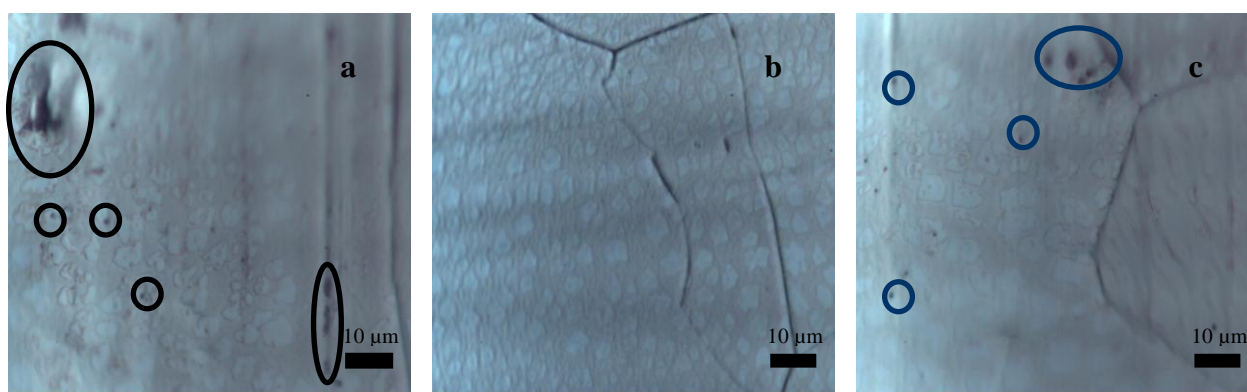
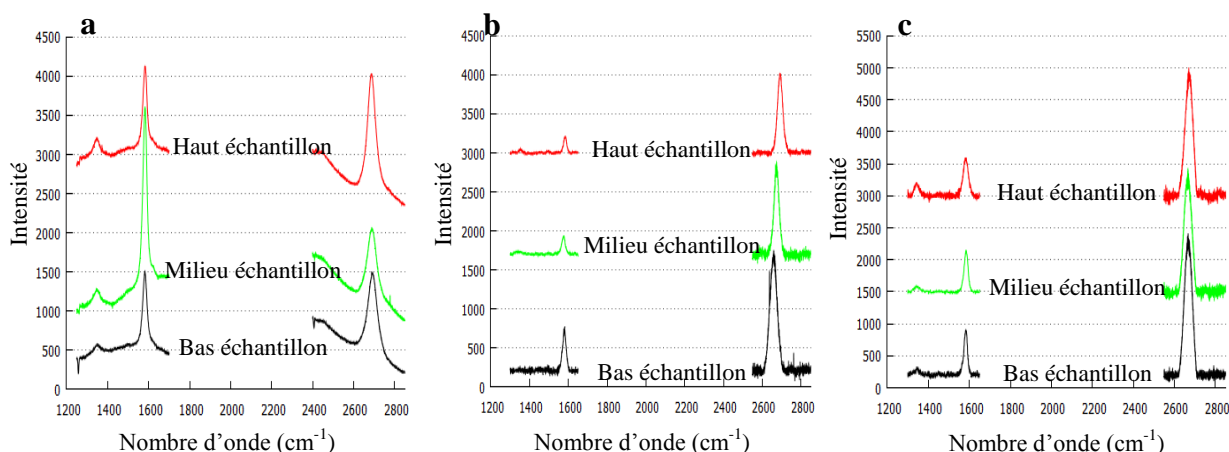


Figure 3.7 : Observations par microscopie optique : (a) aucun nettoyage essai (Cu24a), (b) bain d'acide acétique essai (Cu24b), (c) bain d'acide acétique + bain d'acétone essai (Cu 24c)

Pour confirmer ces résultats et s'assurer que le nettoyage n'engendre pas de modification des caractéristiques du graphène, des spectres Raman ont été réalisés sur ces trois échantillons (figure 3.8).

Le protocole de nettoyage, ne semble pas avoir d'impact sur la qualité cristalline du dépôt puisque le rapport de bande D/G obtenu sur chacun des échantillons est sensiblement le même. En revanche, une variation assez forte du rapport des bandes 2D/G est visible. Ce dernier est de l'ordre de 1 pour l'échantillon sans nettoyage, ce qui est caractéristique d'un film de graphène bi-couches. Pour les deux autres échantillons, ce rapport est nettement supérieur à 2 ce qui est caractéristique graphène monocouche. La légère augmentation des défauts au sein du film de graphène, observé avec le traitement utilisant l'acétone après l'acide acétique pourrait être la conséquence des impuretés générées du fait que les échantillons n'aient pas été rincés à l'eau dé-ionisée.

Pour la suite des travaux, des feuilles de cuivre de pureté 99,999%, de 25 µm d'épaisseur, nettoyées à l'acide acétique ont été utilisées.



	Sans nettoyage		Acide acétique		Ac. acétique + acétone	
	Rapport D/G	Rapport 2D/G	Rapport D/G	Rapport 2D/G	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut échantillon	0,28	1,48	0,21	5,33	0,28	3,21
Milieu échantillon	0,11	0,44	0,12	4,25	0,15	2,67
Bas échantillon	0,16	1,00	0,06	2,82	0,11	2,88
Moyenne	0,18	0,97	0,13	4,13	0,18	2,92

Figure 3.8: Spectres Raman (a) sans nettoyage (Cu24a), (b) bain d'acide acétique (Cu24b), (c) bain d'acide acétique + bain d'acétone essai (Cu 24c)

1.2.5 Influence du temps de dépôt

Selon plusieurs études datant de 2008-2009, les dépôts sur substrat de cuivre étaient donc censés être autolimitants (Li et coll., 2009b ; Gao et coll., 2010a). Néanmoins, cette théorie a été infirmée à plusieurs reprises par la suite (Bhaviripudi et coll., 2010 ; Robertson et coll., 2011 ; Lee et coll., 2011). Afin de tester cette théorie, des dépôts de différentes durées ont été réalisés, à savoir : 1 min, 5 min et 10 min.

L'analyse par spectroscopie Raman (Figure 3.9) met en évidence que le taux de désordre au sein de la couche n'est pas fortement corrélé à la durée du dépôt. Par contre, l'augmentation du temps de dépôt a pour conséquence d'augmenter le nombre de couches moyen de graphène puisque le ratio des bandes 2D/G diminue.

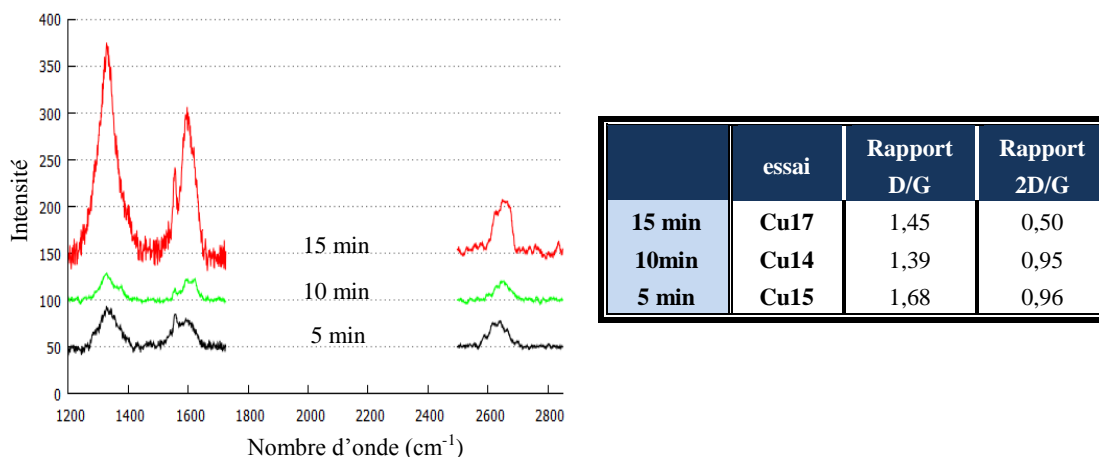


Figure 3.9 : Spectres Raman obtenus pour différents temps de dépôt (essais Cu14, Cu15, Cu17)

Les clichés issus de la microscopie optique ne permettent pas de mettre en évidence une quelconque différence entre les résultats obtenus pour différentes durées de dépôt car pour les conditions utilisées ici, les dépôts obtenus sont continus. Par conséquent ces derniers ne seront pas présentés.

A l'instar des résultats de Lee et coll. (2010b) les résultats obtenus remettent en cause le caractère autolimitant des dépôts réalisés sur substrat de cuivre. Cette observation met en évidence la nécessité d'une meilleure compréhension des mécanismes de formation du graphène sur cuivre. Par ailleurs, le fait que la croissance se poursuive après la formation de la première couche de graphène alors que le substrat de cuivre est totalement couvert nous pousse à nous interroger sur le rôle de la phase gaz dans la croissance du graphène. Ces points feront l'objet d'une analyse présentée dans la suite de ce chapitre.

1.2.6 *Influence de la température de dépôt*

Réussir à diminuer la température de dépôt est un enjeu pour l'industrialisation de la synthèse de graphène par CVD dans la mesure où les coûts de production seraient réduits. Dans cette perspective, la réalisation de dépôts à des températures de 1000°C, 950°C et 900°C a été testée.

Les observations micrographiques (figure 3.10c,d,e) indiquent une diminution de la densité de nucléation avec la baisse de température. Ainsi, à 900°C, aucun nucléus n'est visible à la surface de l'échantillon. Les taches noires visibles à 900°C correspondent sans doute à des agrégats de carbone amorphe. Les spectres Raman (figure 3.10a,b) montrent que les défauts et le nombre de couches du graphène ont tendance à augmenter avec la diminution de la température de synthèse. Finalement à 900°C, le dépôt obtenu s'apparente d'avantage au carbone amorphe qu'au graphène comme l'indique la large et peu intense bande 2D du spectre Raman. Des dépôts de carbone amorphe à 900°C sur cuivre avaient déjà été obtenus par Ohring et coll. (1992).

En diminuant la température de synthèse, il est probable que la déshydrogénation complète du méthane soit plus difficile à atteindre. Ainsi, à 950°C, la faible production d'ad-atome de carbone provoque une diminution de la densité de nucléation. A 900°C, la température devient trop faible pour permettre la déshydrogénation du méthane dans les conditions expérimentales. Il se forme alors un dépôt de carbone amorphe, comme en témoigne la quasi absence de bande 2D. De plus, la diminution de la température a pour conséquence de diminuer la mobilité des ad-atomes de carbone à la surface du catalyseur (Ratsch et coll., 2003 ; Borysiak et coll., 2009), ce qui est défavorable à la formation de graphène exempt de défaut puisque les ad-atomes de carbone auront moins de facilité pour s'organiser.

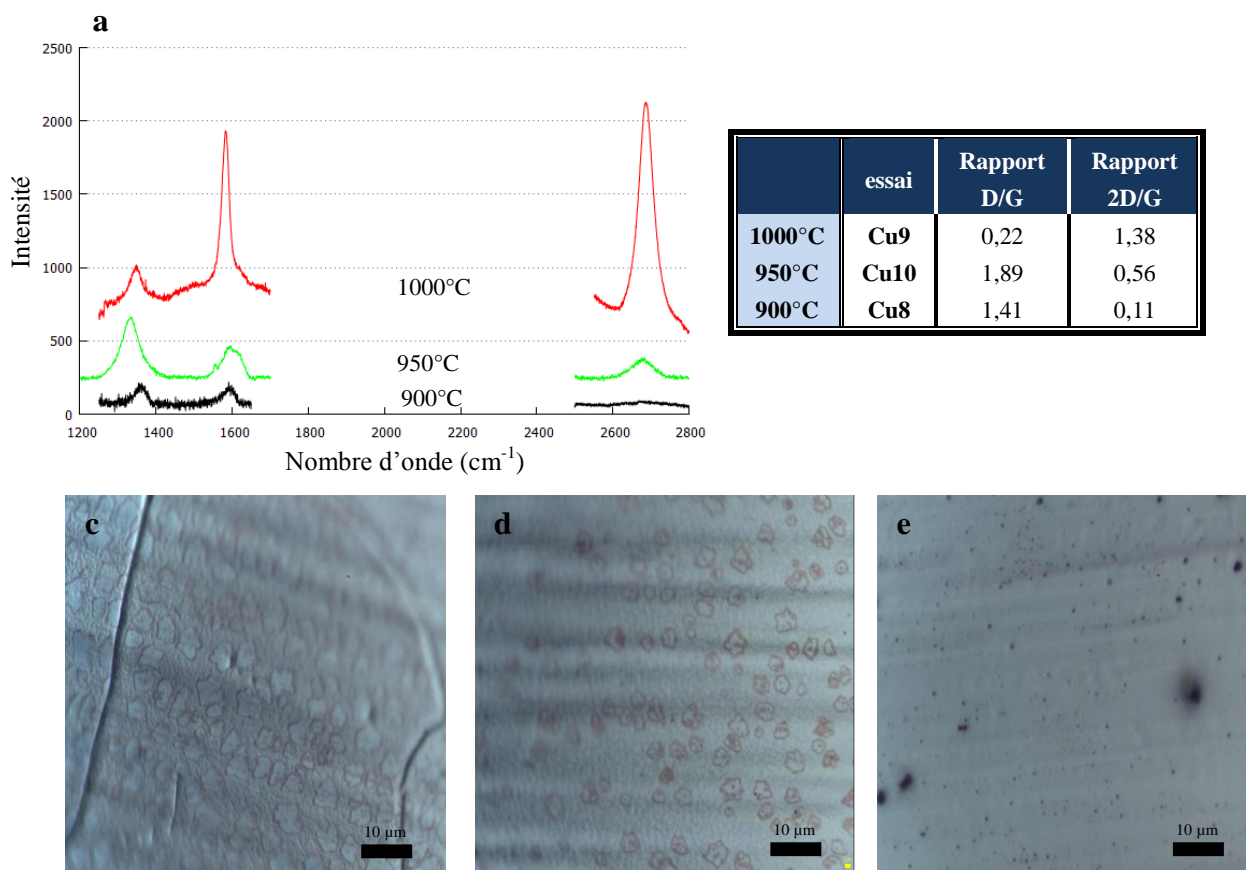


Figure 3.10: (a) spectres Raman. (c), (d) et (e) clichés obtenus par microscopie optique des échantillons à 1000 (essai Cu9), 950°C (essai Cu10), 900°C (essai Cu8)

Plusieurs autres études ont montré la possibilité de synthétiser du graphène de bonne qualité en dessous de 900°C à partir de gaz insaturés qui ont donc une énergie de déshydrogénation moindre, tels que l'éthylène ou l'acétylène entre autres (Zhao et coll., 2011 ; Celebi et coll., 2012). C'est pourquoi nous avons utilisé du l'éthylène comme détaillé au chapitre 5.

Suite à ces observations, tous les essais, présentés dans la suite de ce chapitre, ont été réalisés à 1000°C.

1.2.7 Influence de la pression partielle de méthane

De nombreuses études ont mis en évidence une influence clef de ce paramètre sur le nombre de couches formées (Wu et coll., 2012), la taille (Liu et coll., 2012a), la forme des flocons (Zang et coll., 2012), leur densité (Wang et coll., 2012c) et leur qualité cristalline (Luo et coll., 2011a). Dans notre cas, des dépôts ont été réalisés à 38, 19 et 9 mTorr.

Les spectres Raman (figure 3.11a) mettent en évidence une diminution du ratio des bandes D/G et donc une meilleure qualité cristalline des couches de graphène pour les plus faibles pressions partielles. En parallèle, le nombre de couches moyen tend à diminuer avec la baisse de concentration de méthane, phénomène déjà reporté par Luo et coll. (2011b).

Néanmoins, même à 9mTorr, pression partielle la plus faible testée ici, les nucléi présentent plusieurs couches. Au vu des résultats décrits dans différentes études (Vlassiuk et coll., 2011 ; Wu et coll., 2012), il est très probable que des nucléi monocouches ne puissent être synthétisés que pour des pressions partielles de méthane plus faibles que celles utilisées dans notre étude.

Une variation de la forme des nucléi et de leur densité est clairement visible sur les clichés de microscopie optique (figure 3.11b). En effet, une diminution de la pression partielle de méthane a pour conséquence de diminuer la densité de nucléation à la surface du catalyseur, cette constatation rejoint celle de plusieurs autres auteurs (Wang et coll., 2012c ; Li et coll., 2010b). Plusieurs études, en particulier celle de Kim et coll. (2012) ont montré que pour qu'il y ait nucléation du graphène, une sursaturation locale d'ad-atomes de carbone à la surface du catalyseur est nécessaire. De ce fait, il semble logique que la concentration minimale nécessaire à la nucléation soit plus aisément atteinte pour de fortes pressions partielles de méthane expliquant la plus grande densité en nucléi observée à 38 mTorr. En parallèle, la taille des flocons devient plus importante pour les faibles pressions partielles de méthane. Globalement, il apparait que plus la densité de nucléation du graphène est forte, plus la taille de ces derniers est réduite comme abordé au paragraphe 3.4.3 du chapitre 1.

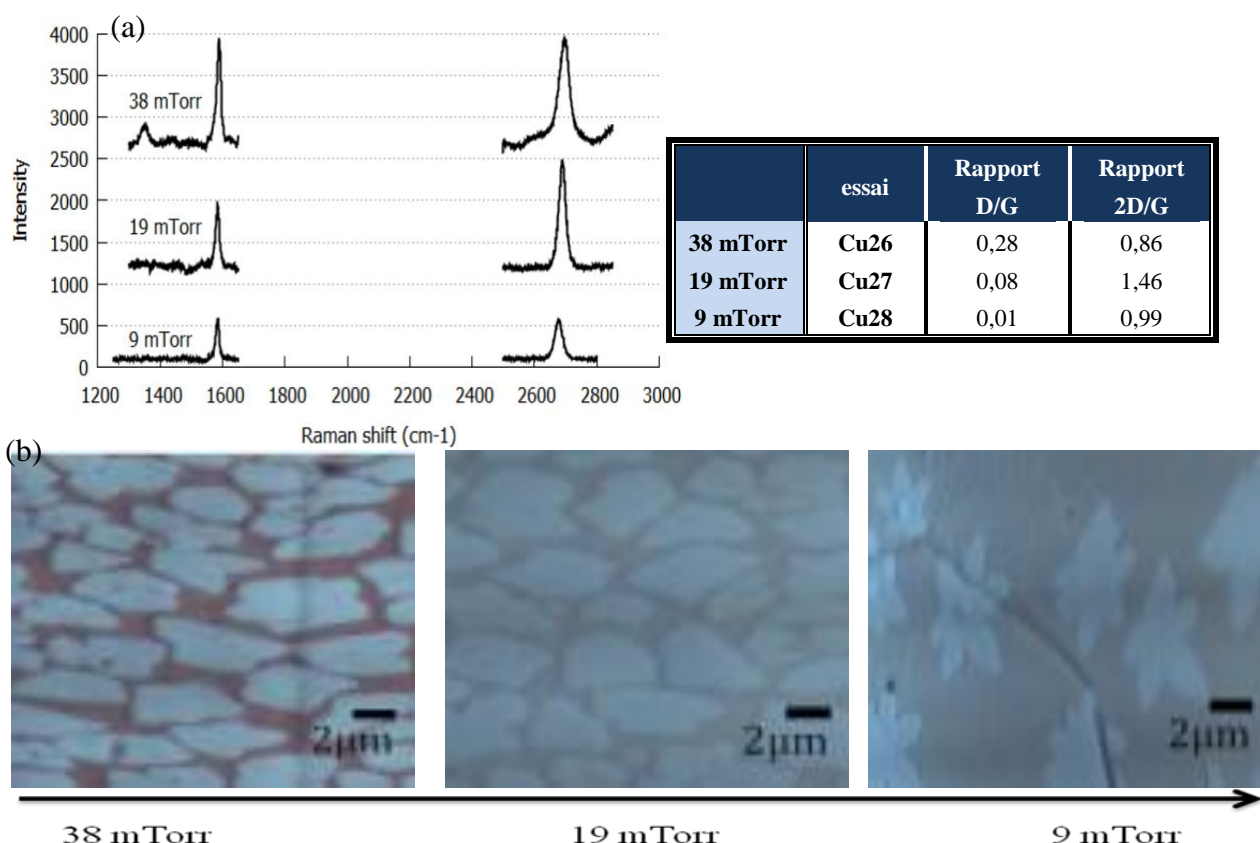


Figure 3.11 : (a) Spectres Raman, (b) observations par microscopie optique (essais Cu26, Cu27, Cu28).

En toute logique, le taux de recouvrement du catalyseur le plus important est atteint pour le dépôt réalisé à 38 mTorr.

Il est toutefois surprenant de constater que pour un même temps de dépôt, une diminution de la pression partielle de gaz précurseur permette d'accroître la taille des nucléi. Notre interprétation est que, plus la pression partielle de méthane est importante, plus la proportion d'ad-atomes de carbone consommée par l'étape de nucléation sera grande par rapport à la proportion d'ad-atomes de carbone consommée par la croissance des nucléi.

En effet, lorsque la pression partielle de méthane est forte, la production d'ad-atomes de carbone à la surface du catalyseur est grande, permettant ainsi à un nombre conséquent de nucléi d'atteindre une taille thermodynamiquement stable. A contrario, pour de faibles pressions partielles de méthane, peu d'ad-atomes de carbone sont créés. Dès lors, les sites où une concentration en ad-atomes atteint le seuil nécessaire pour permettre la nucléation sont peu nombreux résultant en une densité de nucléation faible. En conséquence, la densité de nucléation est d'autant plus forte que la pression partielle de méthane est élevée. Naturellement, plus le nombre de nucléi sur une surface donnée est important plus leur taille est réduite, et c'est pourquoi, diminuer la pression partielle de méthane permet d'accroître la taille des nucléi.

Un autre point intéressant issu des observations par microscopie optique concerne un changement de forme des nucléi en fonction de la pression partielle de gaz précurseur. En effet, pour des pressions de 38 et 19 mTorr, les nucléi de graphène présentent des formes diverses alors qu'à 9 mTorr, ces derniers adoptent une forme bien particulière composée de plusieurs lobes donnant aux nucléi l'allure d'une étoile. Une évolution de la morphologie des nucléi de graphène en fonction des conditions de dépôts a, à plusieurs reprises, été signalée dans la littérature. En effet, des résultats comparables ont été obtenus par l'équipe de Vlasiouk et coll. (2011) en changeant la pression partielle d'hydrogène.

Par ailleurs, la forme particulière des nucléi obtenus à 9 mTorr a déjà été mise en évidence dans quelques articles de la littérature (Zang et coll., 2012 ; Vlasiouk et coll., 2011). Ce point a fait l'objet d'une discussion dans le paragraphe 3.4.3 du chapitre 1.

1.2.8 Conclusion de l'étude paramétrique

Cette étude paramétrique a permis de mettre en lumière l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux. Le tableau 3.2 résume les évolutions de la qualité cristalline du dépôt et de son nombre de couche lors de l'augmentation des différents paramètres étudiés.

Paramètres	et	Evolution	Cristallinité du dépôt	Nombre de couches
Pureté du substrat		+	=	-
Temps de dépôt		+	=	+
Température de synthèse		+	+	-
Pression partielle de méthane		+	-	+
Nettoyage	La meilleure qualité de dépôt est obtenue avec les substrats plongés 10 min dans un bain d'acide acétique			

Tableau 3.2 : Récapitulatif des résultats de l'étude paramétrique (Légende : + augmentation, - diminution et = non impacté)

La pression partielle de gaz précurseur se révèle être primordiale. Non seulement ce paramètre permet de contrôler la qualité cristalline et le nombre de couches des nucléi formés, mais il y a également une influence prononcée sur la taille des nucléi et leur densité. Dès lors, travailler à faible pression partielle de méthane permettrait de diminuer la quantité de joints de grain au sein d'un film de graphène et par conséquent d'améliorer ses propriétés physiques. C'est pourquoi une étude à très faible pression partielle de méthane, présentée par la suite, a été réalisée. Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'augmentation de la durée du temps de dépôt a eu pour conséquence de favoriser l'augmentation du nombre de couches du film de graphène synthétisé réfutant la théorie selon laquelle la synthèse de graphène sur cuivre conduisait systématiquement à la synthèse de graphène monocouche. Il convient donc de s'interroger sur les mécanismes de formation du graphène sur cuivre.

1.3 Mécanismes de formation du graphène

Quels que soient les paramètres opératoires utilisés lors de l'étude paramétrique, le graphène synthétisé s'est toujours avéré être multi-couches. Nous avons donc approfondi nos investigations à ce sujet.

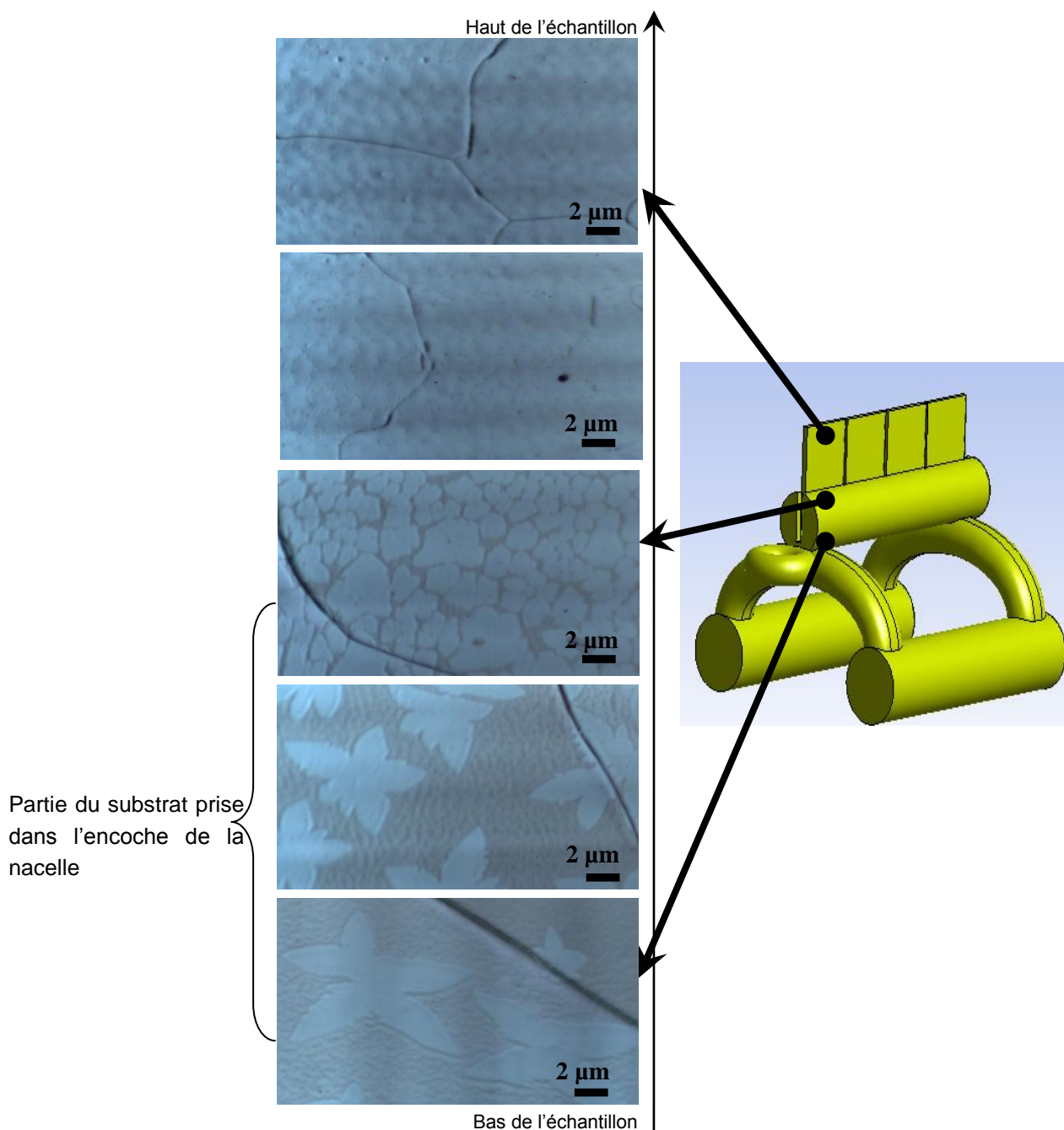
1.3.1 Observations complémentaires

De façon surprenante, une étude plus approfondie des dépôts réalisés à 9 mTorr a permis de mettre en évidence un gradient en densité, taille et forme des nucléi le long des substrats au niveau de la partie emprisonnée dans l'encoche de la nacelle porte substrat. Comme l'illustre la figure 3.12, les nucléi sont moins nombreux et plus grands au bas de l'échantillon. En progressant vers le haut de l'échantillon, leur taille se réduit alors que leur nombre augmente. En dehors de l'encoche de la nacelle, les flocons de graphène sont pratiquement coalescés et aucune évolution n'est visible. Le dépôt semble donc, une fois sorti de l'encoche de la nacelle, continu sur l'ensemble de la surface restante de l'échantillon, ce qui rejoint les observations annoncées au paragraphe 1.2.1 de ce chapitre.

Les analyses Raman menées sur l'échantillon aux trois points indiqués sur la figure 3.12 sont présentées en figure 3.13.

Le rapport de bande D/G augmente progressivement avec la hauteur du point d'analyse et se stabilise une fois sortie de l'encoche de la nacelle, indiquant que la qualité cristalline du graphène synthétisé est meilleure au bas de l'échantillon. De manière similaire, une évolution du nombre de couches est à noter. En effet, plus le point d'analyse est proche du bas de l'échantillon plus le ratio 2D/G est important, indiquant un nombre de couches plus faible. A l'image de l'intensité relative de la bande D, celle de la bande 2D se stabilise une fois sortie de l'encoche du porte substrat. Les analyses confirment donc le fait qu'il y ait une évolution du dépôt au sein de l'encoche du substrat et qu'en dehors de cette zone, le dépôt est

uniforme sur la surface restante de l'échantillon. Au regard de ces résultats, tout se passe comme si la concentration en méthane était moindre dans l'encoche de la nacelle. En effet, comme illustré dans le paragraphe 3.3.5 du chapitre 1, la diminution de la concentration en gaz précurseur permet de diminuer la densité de nucléation, le nombre de couches formées et



d'augmenter la taille des flocons.

Figure 3.12 : Observation par microscopie optique de l'évolution du dépôt de graphène suivant l'axe vertical du substrat (essai Cu28)

Les auteurs ayant rapporté des résultats comparables (voir chapitre 1 paragraphe 3.3.2) ont justifié les variations de caractéristiques du graphène par une diminution de la pression

partielle du méthane due au confinement de l'échantillon. Néanmoins, dans notre étude, comme dans celle de Zhang et coll. (2012d) l'apparente diminution de concentration de gaz précurseur ne peut être expliquée du fait du confinement de l'échantillon. En effet, à 1000°C et 0,5 Torr, la diffusivité des gaz est trop forte pour qu'un gradient de concentration puisse se former au niveau de l'encoche de la nacelle ou, dans le cas de l'expérience menée par Zhang et coll. (2012d) à l'intérieur du tube en quartz de faible diamètre.

L'hypothèse que nous proposons est que la nacelle ou le tube de quartz agissent comme des pièges pour les espèces gazeuses très réactives impliquées dans la nucléation et la croissance du graphène. Ce phénomène, habituellement désigné par le terme « d'effet cage », est connu dans le domaine de la CVD pour être le signe que des espèces insaturées sont impliquées dans le processus de dépôt (Zahi et coll., 2011). La confirmation de cette hypothèse est importante dans la mesure où celle-ci permettrait une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu dans la synthèse du graphène.

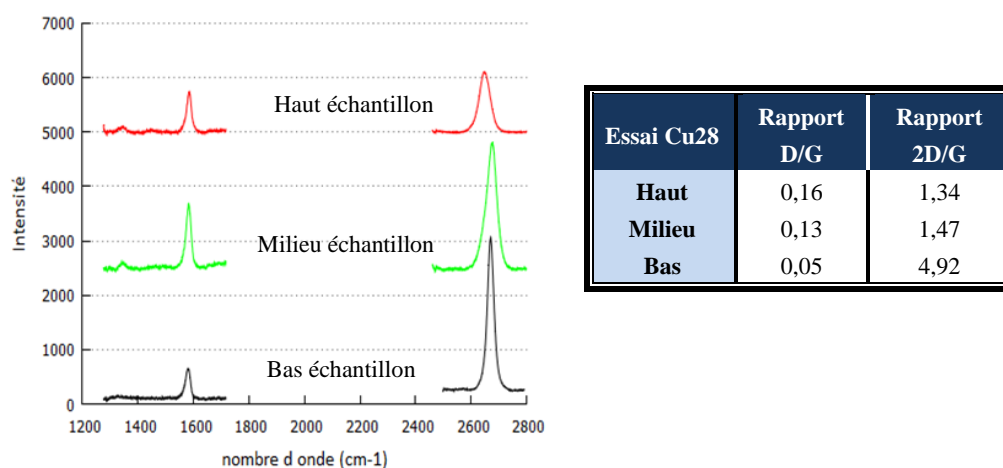


Figure 3.13 : Etude par spectroscopie Raman suivant l'axe verticale du substrat (Cu28)

1.3.2 Mise en évidence d'un effet cage

En vue de confirmer l'implication d'espèces radicalaires dans la synthèse de graphène, des dépôts ont été réalisés sur deux échantillons simultanément, l'un des deux substrats étant confiné par une grille de cuivre (décrite au chapitre 2 paragraphe 1.2) servant ici de cage (figure 3.14a et b).

Comme le montrent les clichés obtenus par MEB FEG, une évolution du dépôt est visible le long de l'échantillon sans cage. La base de l'échantillon est composée de nucléi disparates alors qu'au sommet de l'échantillon, les nucléi sont presque coalescés entre eux. A contrario, sur l'échantillon entouré par la grille de cuivre, le dépôt est homogène sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. En effet, quelle que soit la position analysée, la taille et la densité des nucléi sont très sensiblement les mêmes.

La spectroscopie Raman confirme que le dépôt obtenu avec la cage est bien plus homogène que celui synthétisé sans. En effet, les spectres obtenus sur l'échantillon confiné

sont comparables indépendamment de la position du point d'analyse. En revanche, les spectres issus de celui dépourvu de cage diffèrent suivant l'axe vertical. C'est au bas de l'échantillon que l'intensité relative de la bande D est la plus faible. De même le nombre de couches est en moyenne plus faible à la base de l'échantillon. Par ailleurs, la comparaison des spectres obtenus sur chacun des échantillons montre que la qualité cristalline est meilleure et le nombre moyen de couches de graphène moindre pour l'échantillon confiné.

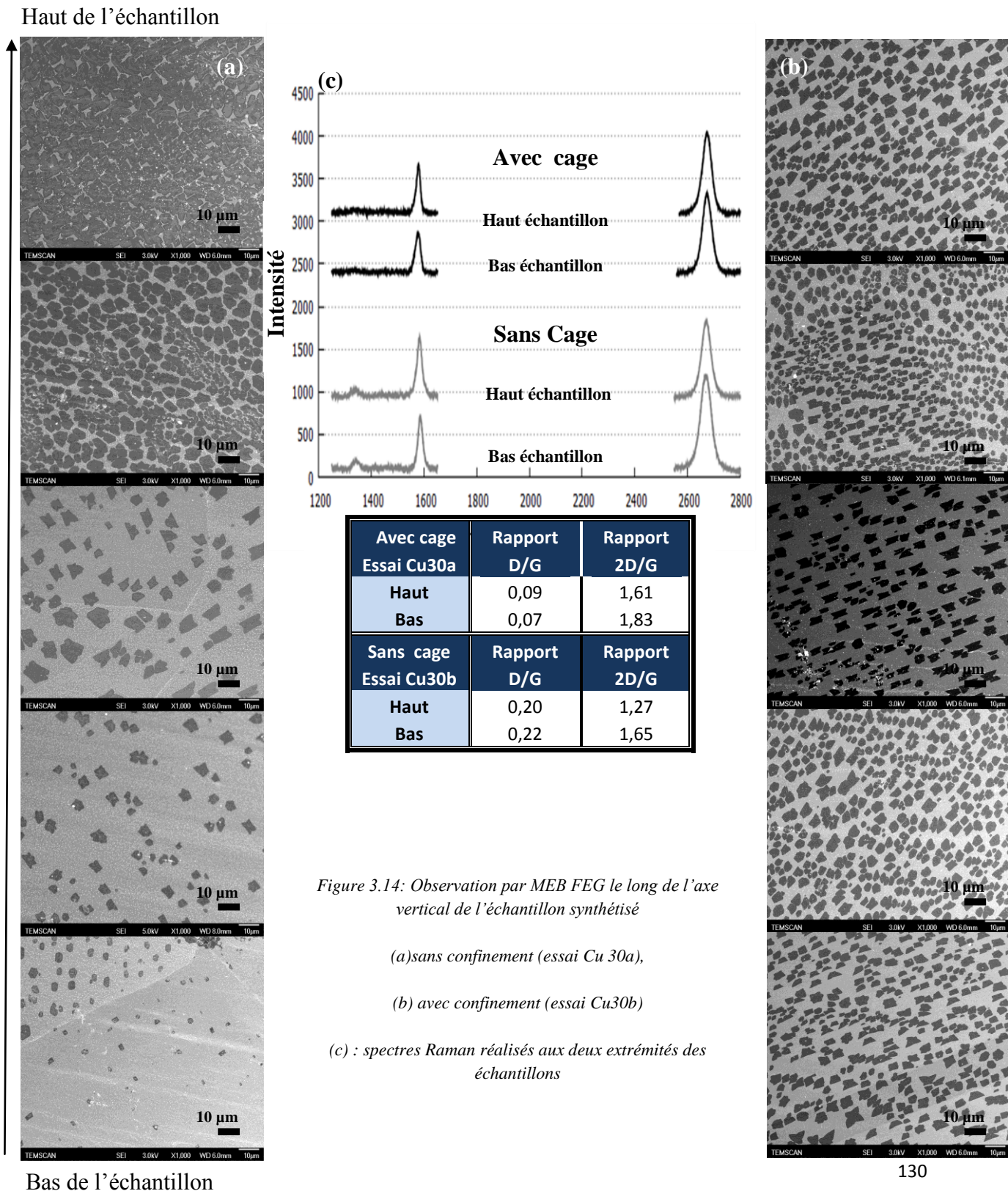


Figure 3.14: Observation par MEB FEG le long de l'axe vertical de l'échantillon synthétisé

(a) sans confinement (essai Cu 30a),

(b) avec confinement (essai Cu30b)

(c) : spectres Raman réalisés aux deux extrémités des échantillons

Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse formulée précédemment. En effet, les espèces radicalaires étant extrêmement réactives, elles ont un coefficient de collage proche de 1 (Zahi et coll., 2011). Ainsi, dès qu'elles rencontrent un solide, elles s'adsorbent dessus. Dès lors, dans le cas de l'échantillon confiné, une partie des espèces impliquées dans la synthèse de graphène se fait piéger par la cage réduisant d'autant la concentration d'ad-atomes à sa surface. Sans la cage, en dehors de l'encoche de la nacelle, aucune espèce participant à la formation du graphène n'est capturée. Dès lors la concentration d'ad-atomes de carbone à la surface du cuivre est plus forte, induisant la formation rapide de nombreux flocons multicouches présentant un désordre cristallin non négligeable. En revanche, en utilisant une cage, la concentration d'espèces réactives à la surface du catalyseur est réduite, permettant l'obtention de flocons ayant moins de couches et dont la qualité cristalline est bien meilleure du fait d'une croissance plus lente.

L'observation par microscopie optique de la grille de cuivre ayant servi de cage a révélé la présence de flocons de graphène sur celle-ci (figure 3.15a). Cette présence a été confirmée par spectroscopie Raman (figure 3.15b). Ainsi les différences observées suivant que le substrat soit confiné ou non pourraient être la conséquence de l'activité catalytique de la grille en cuivre. En effet, cette dernière, en catalysant la formation de graphène diminue la concentration de méthane au voisinage du substrat. En conséquence, cette expérimentation ne permet pas de confirmer la présence d'un effet cage puisque la diminution de la concentration des espèces permettant la formation du graphène à proximité du film de cuivre peut être due soit :

- à l'effet catalytique de la grille qui consomme une partie du gaz précurseur pour former du graphène.
- à un effet cage qui se traduit par le piégeage d'une partie des espèces radicalaires par la grille qui entoure le substrat.

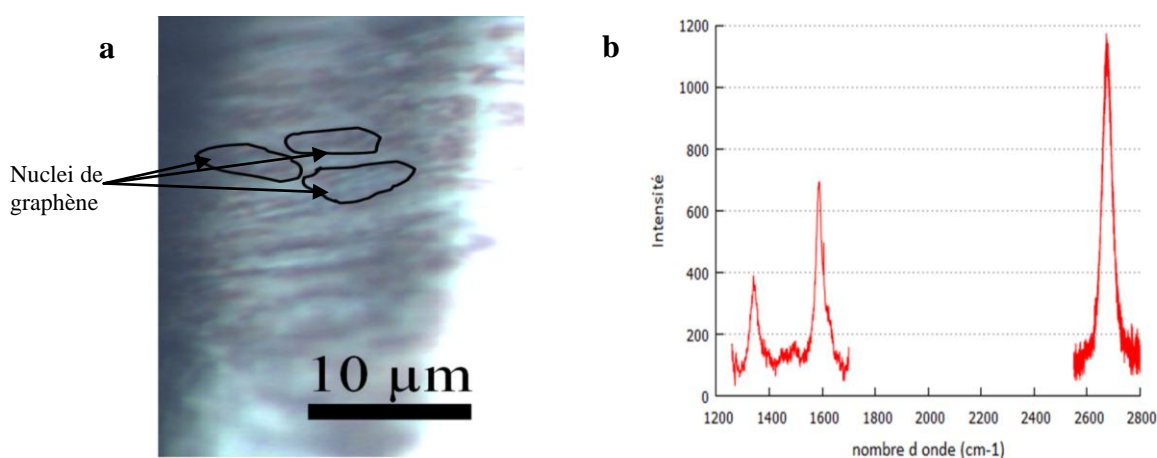


Figure 3.15 : Caractérisation de la cage utilisée (essai Cu50) par (a) microscopie optique (b) et spectroscopie Raman

Afin de vérifier que l'activité catalytique de la cage n'impacte pas les résultats obtenus ici, l'utilisation d'une cage non catalytique a été nécessaire. Pour cela, deux approches ont été utilisées :

- la première a consisté à renouveler l'expérience décrite ci-dessus à plusieurs reprises sans remplacer la grille de cuivre servant de cage. Le but était de recouvrir de graphène la grille de cuivre. Dès lors, le méthane n'aurait plus accès au cuivre et par conséquent l'effet catalytique de la grille de cuivre serait inhibé, en supposant que la formation de graphène cesse lorsque le cuivre n'est plus accessible. Une série de trois dépôts reproduisant l'expérience présentée ci-dessus a donc été réalisée. Les résultats sont similaires à ceux exposés précédemment. Néanmoins, comme le montre le cliché de la figure 3.16, le recouvrement de la grille par le graphène est toujours incomplet à l'issue des trois dépôts successifs. Dès lors, aucune conclusion définitive ne peut être émise dans la mesure où le cuivre de la cage est encore accessible.

Cependant, au fur et à mesure des expériences, la surface active de la grille de cuivre a été fortement réduite, impliquant une diminution proportionnelle de l'activité catalytique de la cage. Pourtant, les différences observées entre les deux échantillons (confiné et non confiné) sont toujours les mêmes indépendamment de cette baisse d'activité catalytique. Cette observation tendrait à confirmer la présence d'un effet cage et donc que des espèces radicalaires sont impliquées dans la synthèse de graphène. N'étant pas certain que multiplier les dépôts permettent de parvenir à un recouvrement total de la grille de cuivre par le graphène, une seconde approche a été utilisée pour avoir une confirmation indiscutable de l'hypothèse de départ.

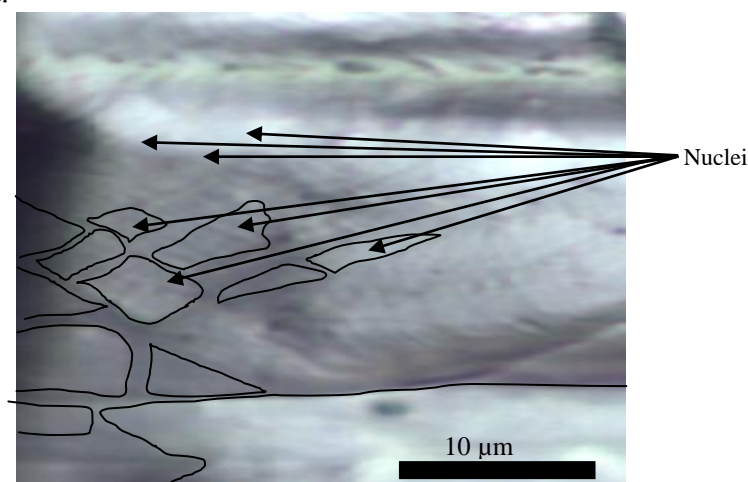


Figure 3.16 : Observation par microscopie de la cage après la réalisation de trois dépôts successifs (quelques nuclei ont été mis en évidence en les entourant) (essai Cu50b2)

Une grille de molybdène (décrite au chapitre 2, paragraphe 1.2) a été fabriquée au sein du laboratoire. Un dépôt a été réalisé simultanément sur deux échantillons, l'un des deux étant entouré par la grille de molybdène. Sur la figure 3.17 les flocons de graphène obtenus sur l'échantillon avec grille de molybdène présentent un ratio de bande D/G plus faible que ceux

du second échantillon. De plus, ils possèdent en moyenne moins de couches que leurs homologues sans grille. Enfin, le dépôt est uniforme sur l'ensemble de la surface de l'échantillon encapsulé alors qu'un gradient de densité, taille et forme des nucléi est visible lorsque le substrat n'est pas encapsulé.

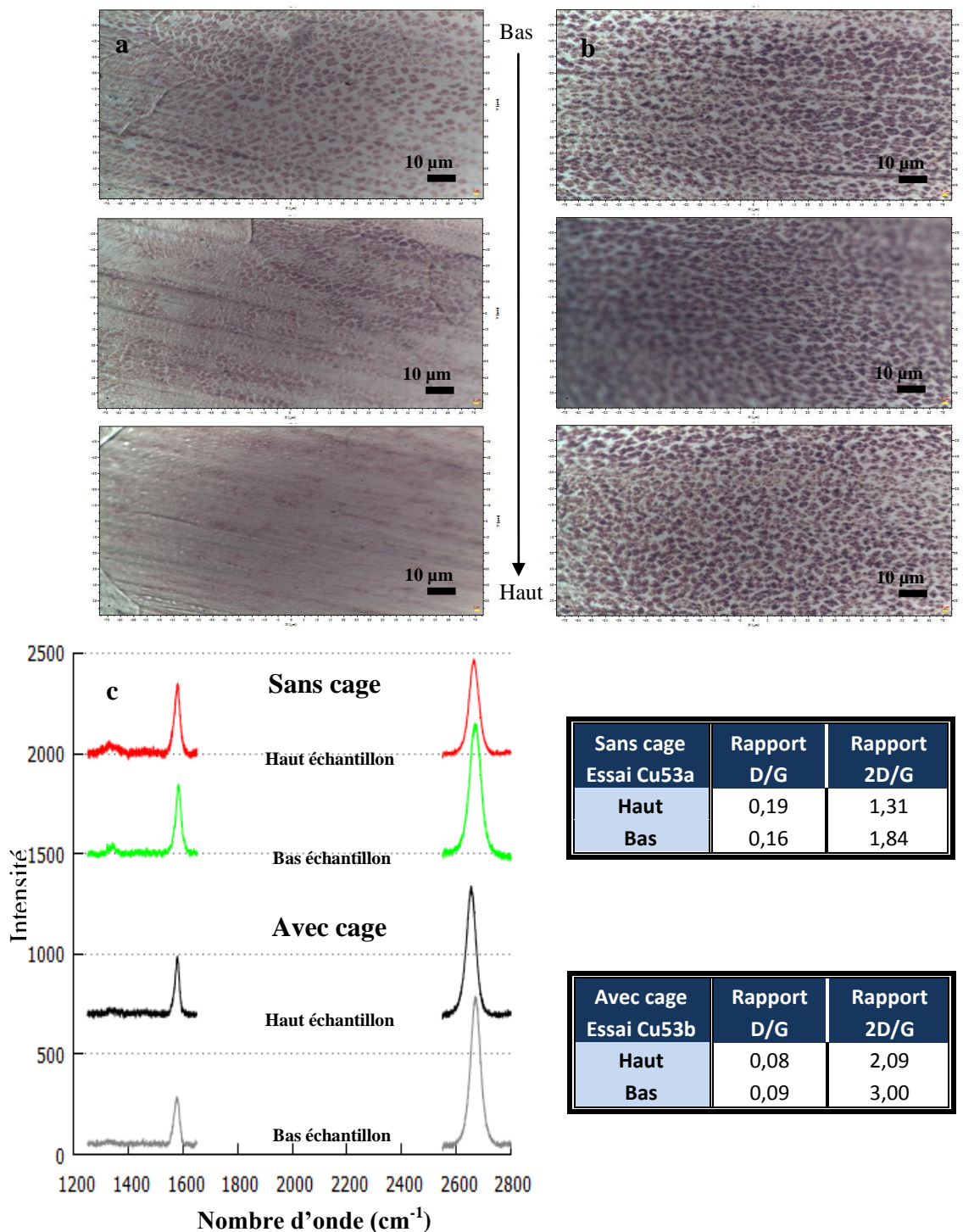


Figure 3.17 : Images de microscopie optique (a) sans cage, (b) avec cage, (c) spectres Raman réalisés aux deux extrémités des deux échantillons, (essai Cu53a et b)

Confirmation est faite que le changement des caractéristiques du graphène sur un échantillon confiné est bien la conséquence d'un effet cage. Ceci implique donc que la

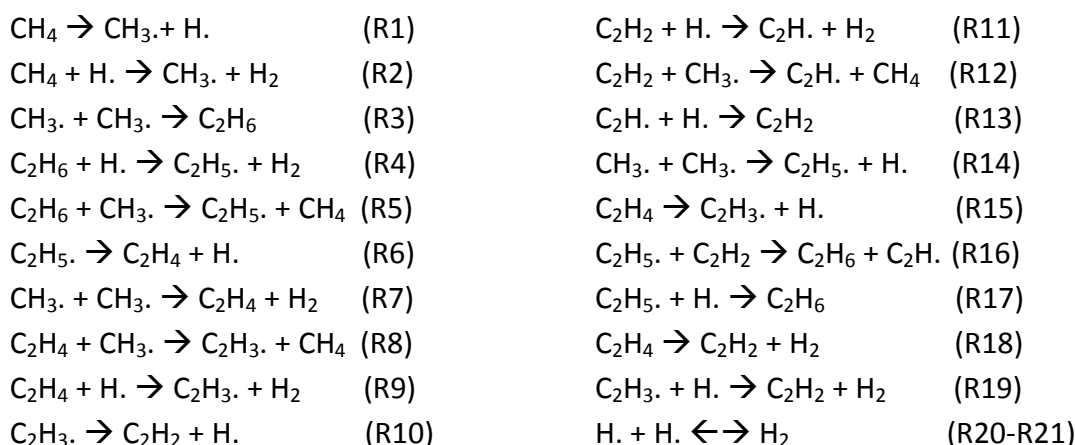
synthèse du graphène est liée à la formation d'espèces radicalaires, comme l'affirment plusieurs études (Bhaviripudi et coll., 2010 ; Vlassioux et coll., 2011 ; Hwang et coll., 2011).

Comme expliqué précédemment, la forte réactivité des espèces radicalaires leur permet de s'adsorber presque systématiquement sur les solides, ce qui explique qu'une partie d'entre elles puisse être piégée par le matériau utilisé pour confiner les substrats. Cependant, les analyses effectuées sur la grille de molybdène n'ont pas montré la présence de carbone. Il est donc possible que les espèces radicalaires piégées à la surface du molybdène, ne pouvant pas former d'espèce stable comme le graphène, se recombinent entre elles ou grâce à l'action de l'hydrogène et repassent en phase gaz. Il est aussi possible qu'un dépôt de carbone hydrogéné se soit formé sans qu'il puisse être détecté.

La question qui se pose alors est de savoir si ces espèces proviennent de la pyrolyse du méthane en phase gazeuse ou d'un effet catalytique du cuivre. Pour avoir plus d'informations à ce sujet, un modèle chimique de pyrolyse du méthane a été implémenté en utilisant le code Fluent comme expliqué ci-dessous.

1.4 Modélisation des espèces radicalaires formées

Afin de pouvoir étudier les espèces se formant en phase gaz issues de la décomposition du méthane à 1000°C, le système réactionnel et les lois cinétiques d'Holmen et coll. (1995) détaillé ci-dessous, ont donc été implémentés au modèle présenté au paragraphe 1.1.1 de ce chapitre. Les constantes cinétiques de ce modèle sont présentées en Annexe 4. Il a été décidé de ne pas prendre en compte les réactions impliquant des espèces dont la chaîne carbonée contient plus de 3 carbones car le système chimique se serait fortement complexifié et l'étude bibliographique révèle que plus la chaîne carbonée s'agrandit moins les données cinétiques sont connues. Ce modèle, établi pour la plage 1473-1773K comporte 5 espèces saturées et 5 molécules radicalaires.



Le modèle est utilisé en régime permanent et quatre cas, présentés dans le tableau 3.3, ont été étudiés, pour lesquels le débit d'argon est de 400 sccm et celui de dihydrogène de 20 sccm.

Cas n°	Essai correspondant	Pression totale Torr	Température °C	Débit méthane (sccm)
1	Cu55	700	1000	4
2	Cu30	0,5	1000	4
3	/	700	1000	8
4	Cu10	700	950	8

Tableau 3.3 : Description des différentes configurations simulées avec notre modèle.

En comparant les résultats obtenus pour les différents cas, il est possible d'analyser l'impact de la pression totale, de la pression partielle en CH₄ et de la température sur la nature et la fraction molaire des espèces formées lors de la pyrolyse du méthane.

L'évolution des fractions molaires des espèces chimiques présentes dans la phase gaz en fonction de la position le long de l'axe central du réacteur pour les cas 1 et 2 est donnée sur la figure 3.18. Nous pouvons déjà signaler que des évolutions similaires ont été obtenues pour l'étude de l'influence de la pression partielle en méthane à partir des cas 1 et 3.

Tout d'abord il apparaît que le méthane se décompose en phase gazeuse pour former des espèces saturées et insaturées. Donc, même en l'absence de catalyseur, des espèces insaturées, qui participent potentiellement à la synthèse du graphène, sont formées à partir de la pyrolyse du méthane. Par conséquent, deux types d'espèces radicalaires peuvent coexister pendant la synthèse de graphène. Le premier est formé dans le volume du réacteur par pyrolyse du méthane, tandis que le second est issu de l'activité catalytique du substrat et est donc localisé au voisinage de ce dernier, comme décrit dans de nombreux articles de la littérature (Losurdo et coll., 2011 ; Vlassioug et coll., 2011). Comme précisé précédemment, les espèces insaturées sont extrêmement réactives et présentent un coefficient de collage sur les solides très élevé. Ainsi si l'on fait le lien avec nos résultats expérimentaux, le premier type d'espèces radicalaires, issu de la pyrolyse du méthane, pourrait être piégé soit par l'encoche du porte-substrat soit par une cage, ce qui expliquerait les différences constatées sur les nucléi de graphène avec et sans cage.

De plus, suivant la pression totale, le taux de conversion du méthane change fortement. Il n'est que de 0,01% à 0,5 Torr alors qu'il atteint plus de 15 % à 700 Torr. La composition chimique de la phase gazeuse dépend donc fortement de la pression totale ou partielle en méthane. Plus la pression totale ou partielle en méthane est basse, plus la quantité d'espèces insaturées formées dans la phase gaz est faible, comme l'indiquent les plus faibles fractions molaires des espèces radicalaires observées à 0,5 Torr. Ceci pourrait expliquer qu'il soit plus facile de parvenir à synthétiser du graphène ayant un faible nombre de couches à basse pression. En effet, les espèces radicalaires se formant grâce à l'activité catalytique du substrat nécessitent que du méthane puisse s'adsorber à la surface de ce dernier. Par conséquent une fois le catalyseur entièrement recouvert, la formation d'espèces insaturées serait stoppée et par la même l'évolution du film de graphène. En revanche, à plus haute

pression, même après le recouvrement total du catalyseur les espèces radicalaires formées dans la phase gaz pourraient permettre au film de graphène de continuer à croître en formant davantage de couches. Ceci reste une hypothèse à confirmer. Nous détaillerons au prochain paragraphe les différents mécanismes de formation du graphène de la littérature et nous les confronterons à nos propres résultats.

Par ailleurs, à 0,5 Torr, seules les deux premières réactions chimiques sont actives. En effet, les espèces comprenant deux atomes de carbone sont très peu représentées et les vitesses des réactions chimiques associées sont proches de zéro. Par conséquent, à 0,5 Torr, la fraction molaire de $\text{CH}_3\cdot$ est croissante tout au long de la zone chaude du réacteur. Bien que la fraction molaire de $\text{CH}_3\cdot$ soit comparable pour les deux pressions analysées, sa pression partielle est 1400 fois plus grande à 700 Torr. En supposant, comme l'affirment certaines publications (Li et coll., 2012 ; Vlassiuk et coll., 2011), que $\text{CH}_3\cdot$ est le principal précurseur de la formation de graphène, cela pourrait expliquer pourquoi des films continus de graphène sont beaucoup plus facilement synthétisés à pression atmosphérique que sous pression réduite, où ce sont habituellement des flocons de graphène qui sont obtenus.

Il est également intéressant de noter que la fraction molaire de $\text{H}\cdot$ est nettement plus élevée à 0,5 Torr qu'à 700 Torr en raison de la cinétique réactionnelle très faible des réactions (R3) à (R19) à basse pression. Par conséquent le rôle de gravure de cette espèce pourrait être plus prononcé à 0,5 Torr, générant ainsi moins de défauts. En effet, plus la gravure est importante et plus le graphène mal cristallisé aura de chance d'être éliminé. Seul le graphène parfaitement stable sera conservé. En contrepartie, la vitesse globale de dépôt est réduite, ce qui s'accorde avec nos observations puisque pour des conditions opératoires comparables, les dépôts réalisés à haute pression totale sont continus tandis que ceux réalisés à basse pression sont discontinus.

Enfin, la prédominance des espèces de la phase gaz n'est pas la même suivant la pression totale du système. Cela peut s'expliquer par un temps de séjour plus court ou encore par une baisse des cinétiques réactionnelles à basse pression. Ainsi, à 0,5 Torr, $\text{CH}_3\cdot$ est l'espèce radicalaire la plus concentrée tandis qu'à 700 Torr, la fraction molaire de $\text{C}_2\text{H}\cdot$ est environ 500 fois plus élevée que celles de $\text{CH}_3\cdot$. Si $\text{C}_2\text{H}\cdot$ était active dans la formation du graphène, cela entraînerait le dépôt simultané de deux atomes de carbone. Cela pourrait expliquer les différences observées dans le nombre de couches de graphène et la quantité de défauts. Cette hypothèse s'accorde bien avec les résultats de Luo et coll. (2011b) qui indiquent une évolution des espèces impliquées dans la formation du graphène suivant la pression partielle du gaz précurseur. Selon les auteurs, à faible pression partielle de méthane la formation du graphène est assurée par des monomères. En augmentant la pression partielle de gaz précurseur, les monomères seront progressivement remplacés par des clusters d'atomes pour assurer la formation du graphène.

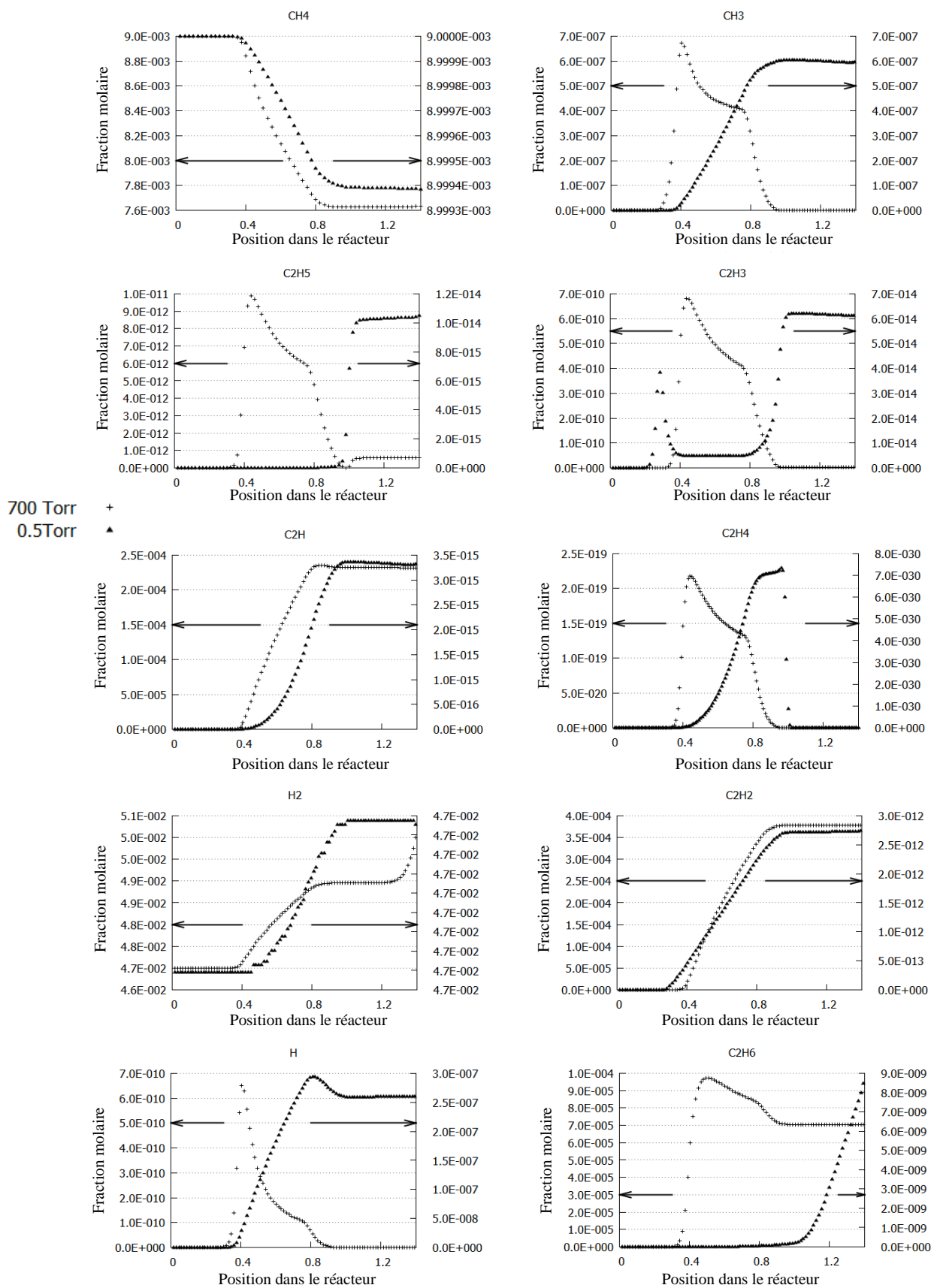


Figure 3.18 : Evolution des fractions molaires, le long de l'axe central du réacteur, des espèces prises en compte par le modèle chimique pour deux pressions totales : 700Torr (cas 1) et 0,5Torr (cas 2)

Les résultats des études d'influence de la température et de la concentration de méthane sont présentés en annexe 5. La température et la concentration de méthane influent, dans le même sens que la pression totale, sur les cinétiques réactionnelles. Par conséquent diminuer la température ou la concentration de méthane a des conséquences similaires à celle observées en diminuant la pression totale à savoir une prédominance des deux premières réactions du système chimique utilisé. La similitude entre les effets d'une baisse de pression totale et de pression partielle paraît logique. Par contre, nous avons vu qu'une baisse de la température peut empêcher la formation de graphène. Nous voyons donc ici apparaître une limite importante de notre modèle, qui est de négliger tout phénomène surfacique sur le cuivre.

Les résultats et conclusions de cette partie permettent donc de mieux appréhender les mécanismes de formation du graphène et d'en dégager les grandes lignes, mais ils sont cependant à considérer avec précaution car les phénomènes catalytiques liés au cuivre ont été négligés, alors qu'ils sont très importants d'après les résultats expérimentaux. De plus, nos conditions de température sont en dehors de la plage de validité des lois cinétiques utilisées ici. C'est pourquoi une validation expérimentale du modèle défini dans le cadre de cette étude a été nécessaire.

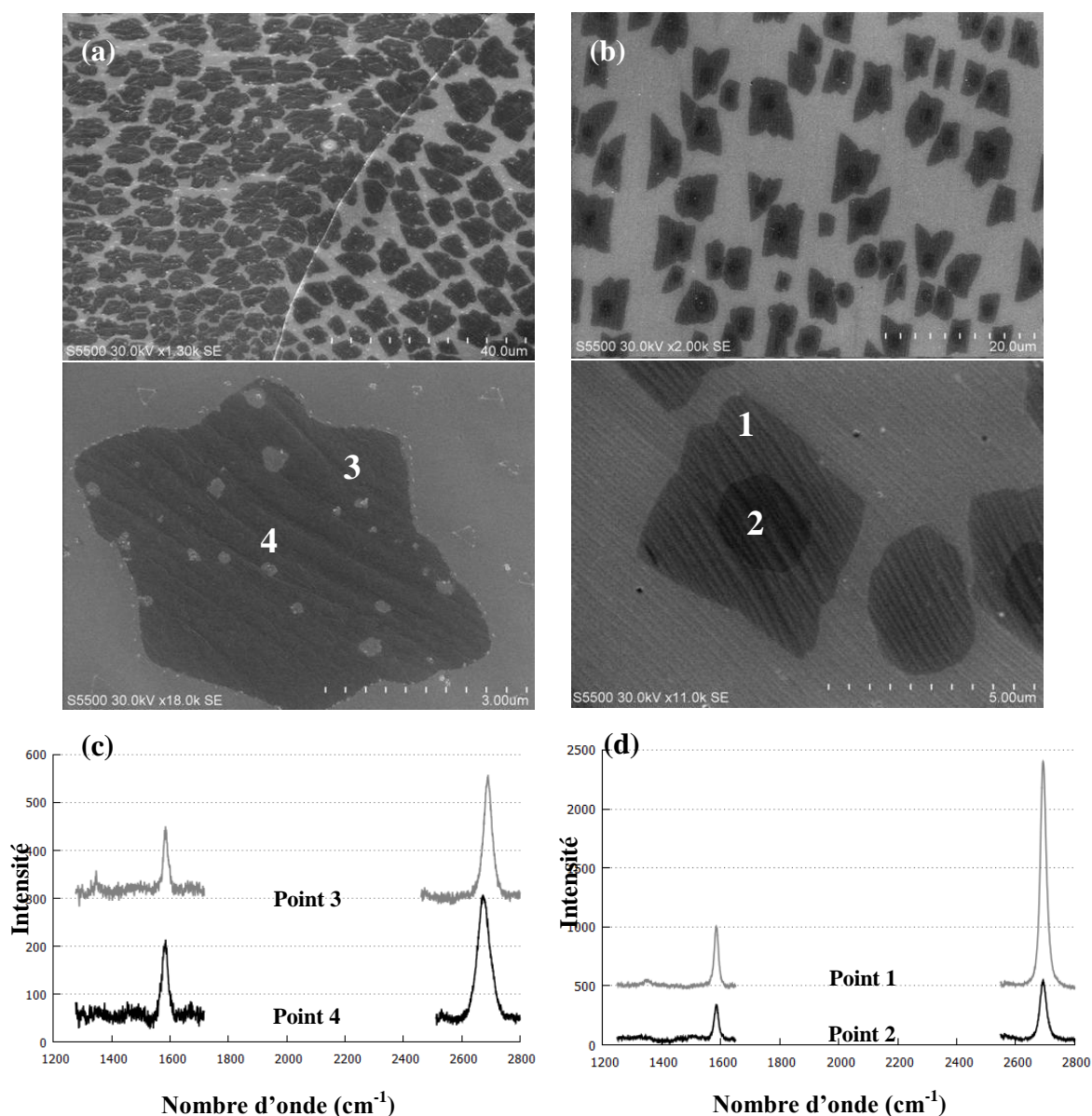
1.4.1 Validation expérimentale du modèle chimique

La stratégie utilisée pour valider le modèle cinétique a consisté à injecter dans le réacteur sans substrat le mélange gazeux Ar, H₂, CH₄ et à mesurer le taux de conversion du méthane. Pour cela un chromatographe en phase gaz a été installé en sortie de réacteur. Après un étalonnage du dispositif, un mélange argon (400 sccm)/hydrogène (100 sccm) /méthane (15 sccm) a été injecté dans le réacteur chauffé à 1000°C. La composition du débit de méthane sortant a été alors déterminée par la méthode de l'étalon interne. Ici, l'argon a servi d'étalon. Ainsi, en comparant le rapport d'aire des pics de l'argon et du méthane à température ambiante et à 1000°C, le taux de conversion du méthane a été déterminé.

L'expérience a été réalisée à huit reprises avec une bonne répétabilité et, en moyenne, le taux de conversion obtenu à 700 Torr a été de 13%. Ce taux de conversion est comparable à celui issu de la simulation. Le modèle utilisé dans la simulation semble donc être valide. Le taux de conversion à 0,5 Torr n'a pas pu être déterminé car pour cette pression, notre dispositif de mesure n'était pas efficient.

1.5 Formation de nucléi multi-couches et mécanisme de formation du graphène

Les observations effectuées par MEB FEG, sur deux d'échantillons (essais Cu28 a et b) avec et sans cage ont mis en évidence la formation de flocons de graphène multi-couches (figure 3.19a et b), mais de morphologie différente.



Sans cage essai Cu28a	Rapport D/G	Rapport 2D/G	Avec cage essai Cu28b	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Point 3	0,18	1,86	Point 1	0,08	3,80
Point 4	0,12	1,62	Point 2	0,08	1,51

Figure 3.19 : Clichés MEB FEG, à différents grossissements, des nucléi obtenus (a) sans, (b) avec cage, Spectres Raman au centre et en bordure d'un flocon synthétisé (c) sans (essai Cu28a), (d) avec cage (essai Cu28b).

Sans cage, les flocons obtenus apparaissent de couleur uniforme sur l'ensemble de leur surface. En revanche, avec la cage, un cercle noir est presque systématiquement présent au centre des flocons. Des analyses Raman ont été effectuées au centre et en bordure des deux types de nucléi. Les spectres présentés en figure 3.16 montrent que le nombre de couches,

estimé à 2-3 est le même sur l'ensemble de la surface des nucléi obtenus sans cage. En revanche, une franche variation en termes de nombre de couches est observée à la surface des flocons obtenus sur les échantillons confinés. En effet, le ratio des bandes 2D/G indique que le graphène est monocouche au point 1, c'est-à-dire en périphérie du flocon, et qu'il est bi-couches au point 2 situé vers le centre du flocon.

Des observations similaires ont été réalisées pour d'autres natures de substrats, en particulier Ru (Cui et coll., 2010) et Ir (Nie et coll., 2011b). Ces études supposent que la couche supplémentaire, terme qui désigne le cercle observé au centre des nucléi des échantillons confinés, croit sous la plus grande. Mais avec ce type de catalyseur, le mécanisme de formation du graphène est basé sur la dissolution dans le métal et la ségrégation d'atomes de carbone. Ce mécanisme ne peut pas être comparé à celui du cuivre, en raison de la faible solubilité du carbone dans ce métal, y compris à 1000 ° C.

Toutefois, des nucléi présentant une ou des couches additionnelles autour de leur point de germination ont également été signalés avec des substrats de cuivre (Wu et coll., 2011a ; Robertson et coll., 2011 ; Ni et coll., 2012). La position de la plus petite couche reste sujette à débat. En effet, comme déjà expliqué au chapitre 1, certaines études affirment que la tache centrale se forme en dessous de la plus grande, tandis qu'une théorie inverse est soutenue par d'autres auteurs. Dès lors le mécanisme associé à ce phénomène diffère. Ci-dessous sont exposées les principales théories de la littérature expliquant la formation de ces nucléi multi-couches.

- Les expériences conduites par Nie et coll. (2011b) semblent montrer que la couche la plus petite se forme sous la plus grande. En s'appuyant sur ces résultats, Han et coll. (2012) ont proposé un mécanisme se calquant sur ceux évoqués pour les catalyseurs iridium et de ruthénium. Ce dernier implique une dissolution du carbone au niveau des défauts cristallins du substrat puis une ségrégation de ceux-ci lors du refroidissement. La quantité de carbone se dissolvant dans les défauts du cuivre étant très faible, cela expliquerait pourquoi la couche du dessous est plus réduite que la première.

- Nie et coll. (2012) ont utilisé la microscopie PEEM (photoelectron emission microscopy) afin de montrer que la plus petite couche était au contact du cuivre. Selon leurs conclusions, la concentricité des couches indique qu'elles ont le même site de nucléation. L'hypothèse proposée par Nie et coll. (2012) est la suivante : après la nucléation de la première couche de graphène, la concentration d'ad-atomes de carbone à la surface du catalyseur est encore forte et les flocons de graphène de petites tailles, il ainsi est possible pour les ad-atomes de diffuser sous le flocon jusqu'au site de nucléation et de former une seconde couche. La croissance de la couche issue de cette seconde nucléation se poursuit par grâce à la diffusion d'ad-atomes sous les flocons de la couche supérieure et cela jusqu'à ce qu'ils coalescent.

- Les travaux menés par l'équipe de recherche de Ruoff, placent également la petite couche en dessous. Pour parvenir à cette conclusion, des dépôts alternant entre $^{13}\text{CH}_4$ et $^{12}\text{CH}_4$ ont été réalisés (Li et coll., 2013). Suivant l'isotope du carbone, le spectre Raman du graphène n'apparaîtra pas exactement aux mêmes nombres d'onde rendant possible la différenciation des deux isotopes. A partir de leurs observations ils sont parvenus à montrer que les deux couches se forment en même temps et présentent le même cycle d'alternance isotopique. L'hypothèse avancée ici est que, du fait de la faible adhésion entre le cuivre et le graphène formé, une diffusion de CH_x ($x < 4$) est possible. Néanmoins, la quantité d'espèces diffusant entre la première couche de graphène et le catalyseur étant réduite, la seconde couche croît moins vite, expliquant ainsi sa taille réduite. Sa croissance s'arrête lorsque les couches du dessus coalescent entre elles interdisant de fait la diffusion des espèces radicalaires qui permettaient la croissance de la couche de dessous.

- A contrario, l'hypothèse émise par Vlassiouk et coll. (2011) suggère que la couche la plus petite est au dessus. Pour eux, le fait que la seconde couche soit systématiquement au milieu du nucléus est le signe que les deux couches se forment simultanément au début du dépôt. En effet, lors des premiers instants, des nucléi multi-couches vont se former car la surface accessible de cuivre est grande permettant l'existence d'une forte concentration d'ad-atomes de carbone. Au fur et à mesure que croît le graphène, la surface active de cuivre va se réduire jusqu'à un point critique pour lequel la production d'ad-atomes de carbone deviendra insuffisante pour permettre la croissance de toutes les couches des nucléi. Dès lors seule la couche la plus proche du cuivre continuera de croître. Cette hypothèse est rejointe par celle de Sun et coll. (2012) pour qui, la formation des multi-couches a lieu au moment de la nucléation et l'ensemble des couches formées croissent simultanément avec une cinétique équivalente. Selon leur théorie, la couche supérieure cesse de croître lorsque l'ensemble des ad-atomes de carbone sont consommés par la couche inférieure.

- Enfin l'étude de Kalbac et coll. (2012) montre tout d'abord qu'il est possible d'éliminer la seconde couche par l'intermédiaire d'un recuit sous hydrogène post dépôt. Cette observation tend à montrer que la couche la plus petite se forme au dessus. En utilisant une méthode de suivi isotopique similaire à celle employée par Ruoff, les auteurs ont mis en évidence que les deux couches se formaient en même temps dans les premiers instants du dépôt. Selon leur théorie, la couche la plus proche du catalyseur est celle qui croît le plus rapidement. Dès lors, la distance qui doit être parcourue par les précurseurs de graphène pour permettre la croissance de la couche supérieure augmente au fur et à mesure de l'avancement du dépôt, diminuant en parallèle la vitesse de croissance de cette dernière.

De toutes les hypothèses présentées ci-dessus, seule celle proposée par Vlassiouk et coll. (2011) corrobore parfaitement nos observations expérimentales. En effet, aucune des trois autres hypothèses ne parvient à justifier le fait que cette allure particulière de nucléi ait uniquement été observée sur les échantillons encapsulés. Si la formation de ces couches

supplémentaires était liée à des phénomènes de diffusion, que ce soit sur la face entre le catalyseur et le graphène ou au dessus du graphène, la présence de la cage ne devrait pas avoir d'influence. De même pour la théorie de Han et coll. (2012), la dissolution des atomes de carbone au sein des défauts du substrat n'a pas lieu d'être corrélée à la présence ou non d'une cage autour de l'échantillon.

Par conséquent pour nos conditions, quand la surface active de cuivre est maximale, l'apport en ad-atomes de carbone est bien trop important pour permettre la formation de nucléi de graphène monocouches. Par conséquent, les flocons formés sont multi-couches. Dans le cas de l'échantillon sans cage, même lorsque la croissance du graphène fait diminuer la surface active du catalyseur, la production d'ad-atomes de carbone reste suffisante pour permettre la croissance de l'ensemble des couches initialement formées.

En revanche, dans le cas de l'échantillon encapsulé, une partie des ad-atomes formés est piégée par la cage. Dès lors, une fois que les nucléi ont atteint une taille critique, la concentration de carbone à la surface du catalyseur devient insuffisante pour permettre la croissance de l'ensemble des couches. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le journal CVD en 2013.

2 Dépôts haute pression

Dans un souci d'industrialisation future du procédé, il a été recherché de réduire le coût de synthèse. L'étude paramétrique présentée précédemment a mis en évidence qu'une diminution de la température de dépôt n'était pas envisageable avec le méthane. Par conséquent le seul levier restant est la pression qui, pour les dépôts présentés par la suite, a été augmentée à 700 Torr, soit une pression proche de la pression atmosphérique. L'objectif de cette étude est de synthétiser des films continus de graphène monocouche afin de pouvoir procéder aux premiers tests applicatifs.

Les premiers essais à 700 Torr seront d'abord décrits avant de présenter une étude paramétrique visant à optimiser les conditions de synthèse de sorte à obtenir du graphène monocouche continu et ayant la plus faible densité de défauts possible. Une fois un protocole défini, des essais sur des substrats de plus grandes tailles seront détaillés. Enfin, des tests applicatifs seront présentés en vue d'évaluer l'intérêt du graphène pour la synthèse d'électrodes transparentes.

Les conditions opératoires utilisées sont détaillées dans le tableau 3.4.

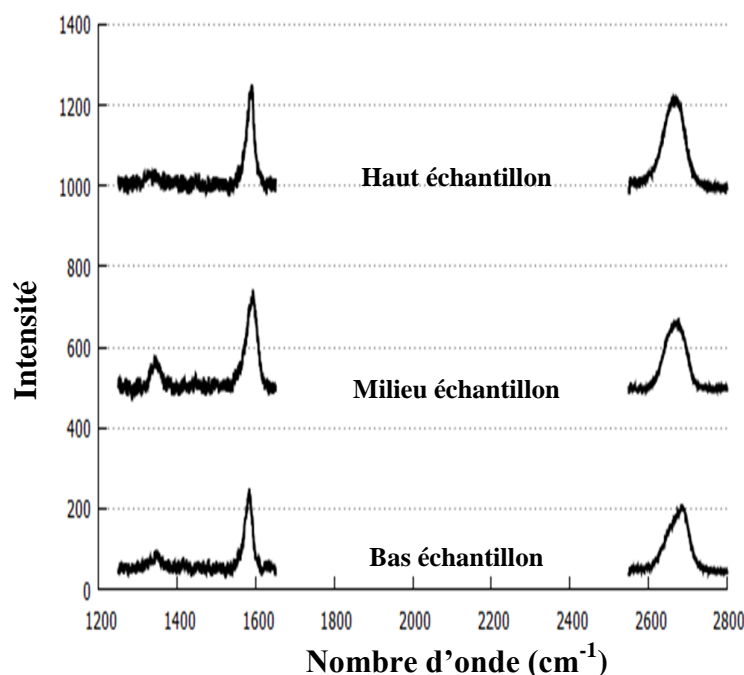
Essai	durée de prétraitement (min)	Durée de dépôt (min)	Débit de CH ₄ (sccm)	Pression partielle de CH ₄ (mTorr)	Débit de H ₂ (sccm)
B3	60				
B4	180				
Cu 41	20	5	4 CH ₄	6600	20
Cu 64	60	30	0,05 CH ₄	83	20
Cu 65	180	30	0,05 CH ₄	83	20
Cu 68	180	60	0,05 CH ₄	34	20
Cu 69	180	60	0,025 CH ₄	17	20
Cu 70	180	60	0,025 CH ₄	17	10
Cu 71 a,b,c,d,e,f	180	60	0,025 CH ₄	17	20
Cu 77	180	90	0,025 CH ₄	17	20
Cu 78	180	60	0,0125 CH ₄	9	10
		60	0,05 CH ₄	33	40
Cu 81	180	60	0,0125 CH ₄	9	10
		60	0,05 CH ₄	33	40
Cu 83	180	5	4 CH ₄	6600	20
		60	0,0125 CH ₄	9	10
Cu 88	180	60	0,05 CH ₄	33	40
		60	0,05 CH ₄	79	40
Cu 88V	180	60	0,0125 CH ₄	9	10
		60	0,05 CH ₄	33	40
		5	4 CH ₄	6600	20

Tableau 3.4 : Conditions opératoires à 700 Torr (1000°C, Q_{Ar} = 1200 sccm ou 400 sccm)

2.1 Etude préliminaire

Dans un premier temps nous avons réalisé des essais à 700 Torr en conservant les débitmètres massiques utilisés lors de l'étude à 0,5 Torr. En conséquence, la concentration minimale de méthane pouvant être atteinte est 9000 ppm ce qui équivaut à une pression partielle de 6,3 Torr pour une pression totale de 700 Torr. Les spectres Raman collectés sur l'échantillon synthétisé à 9000 ppm sont présentés sur la figure 3.20. Les clichés obtenus par microscopie optique ne sont pas présentés, car ils n'apportaient pas d'information autre que la couche synthétisée est continue.

Le rapport des bandes 2D/G est, sur l'ensemble des trois points d'analyse, inférieur à 1, indiquant la présence de graphène multi-couches. De plus le graphène présente une qualité cristalline considérée comme moyenne dans la mesure où le rapport de bande D/G est en moyenne supérieur à 0,15. Ces valeurs peuvent être comparées à celles de Cu15.



essai Cu41	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut	0,07	0,93
Milieu	0,32	0,54
Bas	0,28	0,76
Moyenne	0,22	0,74

Figure 3.20 : Spectres Raman pour l'essai Cu41

Ce résultat rejoint les observations faites au paragraphe 1.4 de ce chapitre. En effet, nous avons alors constaté qu'une augmentation de la pression totale ou partielle en méthane induisait une augmentation de la fraction d'espèces radicalaires formées. Ainsi, afin de réduire le nombre de couches formées et d'améliorer la qualité cristalline du graphène, une diminution de la pression partielle de méthane pourrait être une solution.

Cela est confirmé dans la littérature où plusieurs études montrent que des films de graphène continu mono/bi-couches d'excellente qualité peuvent être synthétisés par CVD à pression atmosphérique (Liu et coll., 2012a ; Yu et coll., 2011), à condition d'utiliser quelques ppm de méthane comme gaz précurseur. Maîtriser l'injection d'aussi faibles quantités a été rendu possible par l'utilisation d'un mélange de méthane dilué dans de l'argon à 5000 ppm fourni par Air Liquide.

2.2 Etude paramétrique

2.2.1 Influence du temps de traitement thermique pré-dépôt

Plusieurs études ont mis en évidence l'intérêt d'allonger le temps de traitement thermique ante dépôt comme détaillé aux paragraphes 3.2.3 et 3.3.4 du chapitre 1. Deux échantillons ayant des durées de prétraitement de 1h et 3h ont donc été réalisés. Afin de pouvoir observer l'effet sur la densité de nucléi, le film ne doit pas être continu. Par conséquent, la durée de dépôt a exceptionnellement été ramenée à 30 min.

Tout d'abord, une analyse DRX a été effectuée sur des échantillons de cuivre prétraités à 1000°C pendant 1 et 3 h ayant subi une séquence de dépôt complète mais sans CH₄. Le temps de recuit influe sur la texture du cuivre (figure 3.21 a et b). Après 1 heure, le

cuivre présente une orientation préférentielle (100), alors qu'après 3h, des pics (111), (100), (311) et (111) sont apparus. De telles orientations polycristallines ont été trouvées par Vlassiouk et coll. (2012) et Wood et coll. (2011) pour des conditions opératoires comparables aux nôtres. Quel que soit le temps de recuit, la surface des grains est estimée par MEB à $7,6 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2/\text{grain}$ après 1h de prétraitement et à $10,5 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2/\text{grain}$ après 3h (figure 3.22a et b).

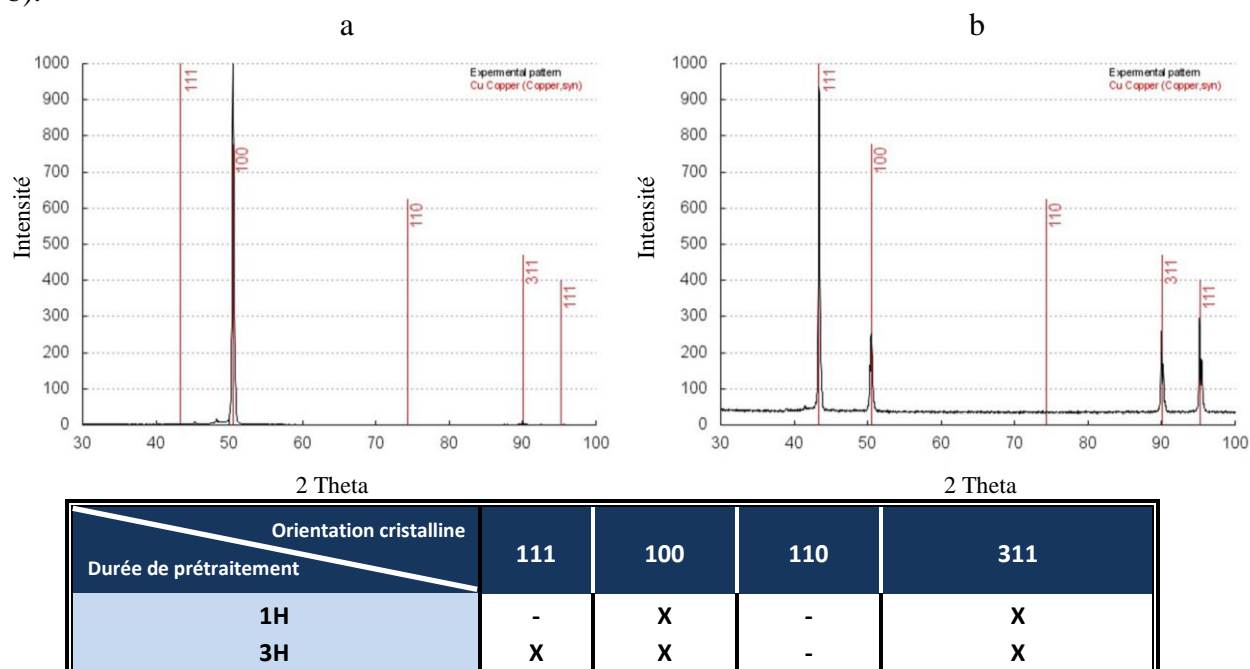


Figure 3.21 : Diagrammes DRX du cuivre après recuit à 1000°C pendant une durée de (a) 1h (essai B3) et (b) 3h (essai B4).

Par ailleurs, les cristallites sont trop grandes pour qu'une estimation précise soit possible via la formule de Debye-Scherrer (Pannetier et coll., 1994). Néanmoins, la largeur à mi hauteur de la bande de référence (100) est plus faible après 3 heures de traitement, ce qui indique une taille de cristallite plus importante. Cette observation confirme donc les résultats de la littérature, à savoir un accroissement de la taille des cristallites du catalyseur avec l'augmentation du temps de traitement.

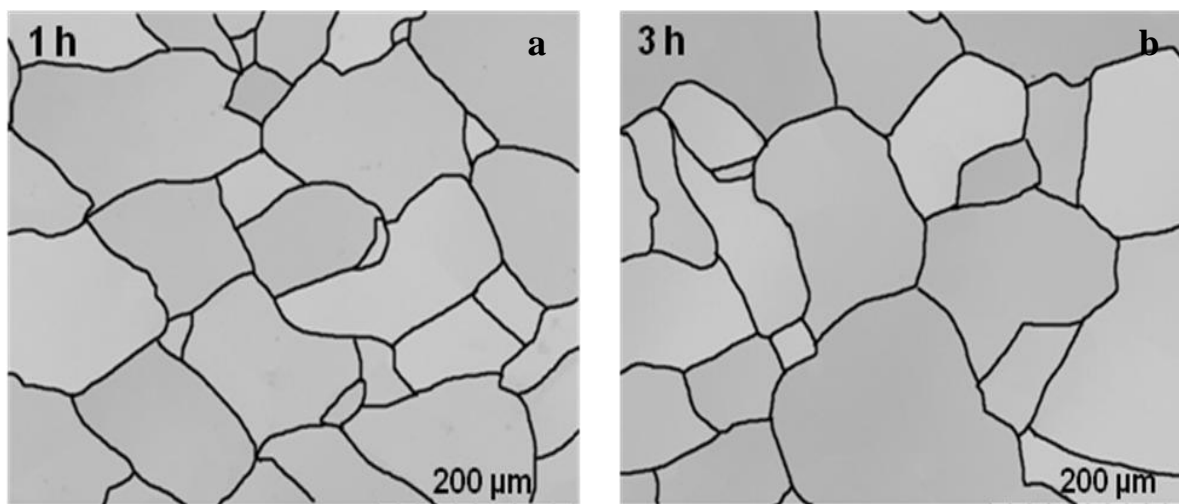


Figure 3.22 : Observation MEB du cuivre recuit à 1000°C pendant une durée de (a) 1h (essai B3) et (b) 3h (essai B4).

L'observation des deux échantillons par MEBFEG, après synthèse du graphène (essais Cu64 et Cu65, figure 3.23), montre que le recouvrement de surface est bien meilleur après 3h.

Par ailleurs, il semblerait que la densité de nucléation et que la taille moyenne des flocons formés soient supérieures sur l'échantillon ayant subi un recuit de 3h, ce qui s'accorderait avec la littérature (Wang et coll., 2012c). Nous ne pouvons toutefois pas en être assurés dans la mesure où les joints de grain du graphène ne sont pas visibles. Ce qui est sûr est que le recouvrement de surface du cuivre par le graphène est plus élevé après 3h.

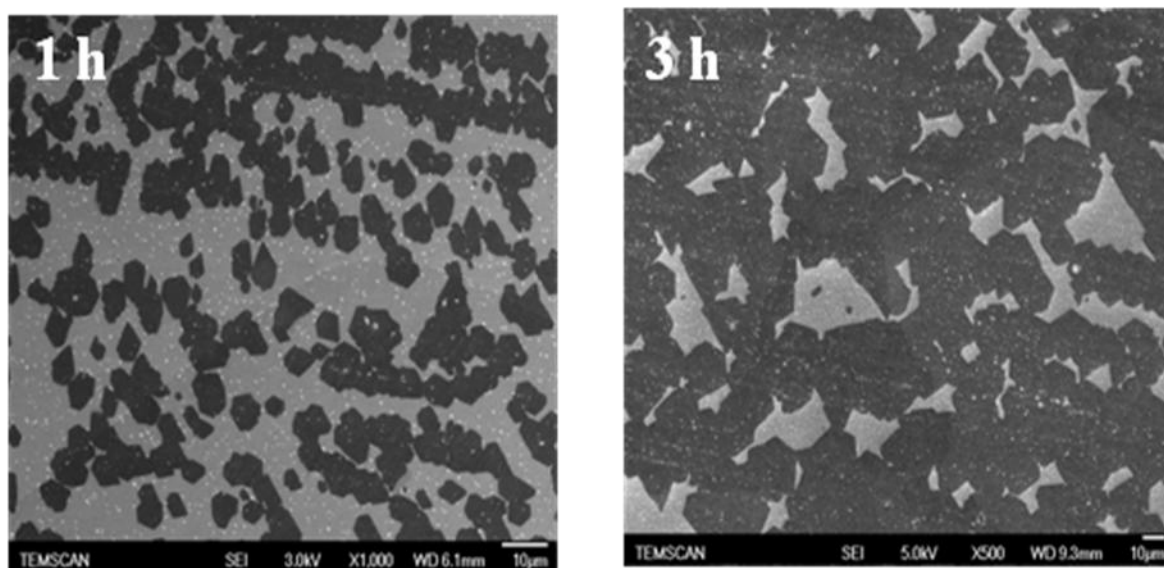


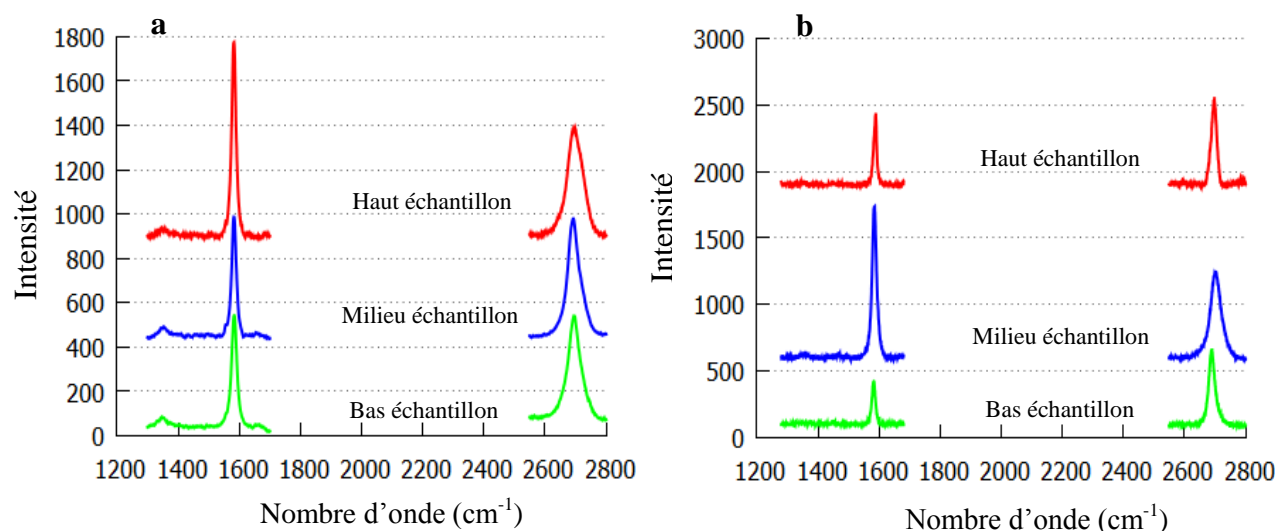
Figure 3.23 : Observation par MEB FEG après un traitement thermique pré-dépôt de 1h (essai Cu64) et 3h (essai Cu65)

Par ailleurs l'analyse Raman menée sur les deux échantillons (figure 3.24), montre une diminution du nombre moyen de couches sur l'échantillon ayant subi le prétraitement le plus long. En effet, le ratio des bandes 2D/G est toujours inférieur à 1 pour le prétraitement d'une heure alors qu'il est compris entre 0,7 et 1,2 pour le prétraitement de trois heures. De plus la qualité cristalline des nucléi formés est sensiblement meilleure comme l'indique la diminution du rapport de bande D/G qui passe de 0,08 à 0,01.

Les données de la littérature corroborent bien nos résultats (Han et coll., 2011b ; Wang et coll., 2012c). En effet, les défauts cristallins et les joints de grains du cuivre sont connus pour favoriser la déshydrogénation du méthane. Dès lors, en augmentant le temps de recuit, les proportions de défauts cristallins et de joints de grains sont diminuées, ce qui revient à réduire la production d'ad-atomes de carbone à la surface du cuivre. En parallèle, la diffusion de ces derniers est améliorée du fait de la diminution de la rugosité de surface et de la proportion de joints de grain du catalyseur.

Globalement augmenter le temps de recuit permet donc de diminuer la production d'ad-atomes de carbone tout en facilitant leur diffusion à la surface du catalyseur. Or comme le mentionnent Bhaviripudi et coll. (2010), lorsque l'étape limitante du procédé est la diffusion de surface, le graphène produit sera multi-couches et de qualité cristalline moyenne

tandis que lorsque l'étape limitante est la réaction de déshydrogénation du méthane, le graphène synthétisé est monocouche et présente une excellente qualité cristalline.



1h essai Cu64	Rapport D/G	Rapport 2D/G	3h essai Cu65	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut	0,06	0,55	Haut	0,01	1,24
Milieu	0,09	0,86	Milieu	0,02	0,69
Bas	0,10	0,78	Bas	0,01	1,73
Moyenne	0,08	0,73	Moyenne	0,01	1,22

Figure 3.24 : Spectres Raman après traitement thermique pré-dépôt de (a) 1h (essai Cu64) et (b) 3h (essai Cu65)

Les résultats observés ici montrent clairement qu'augmenter le temps de traitement thermique pré-dépôt permet d'accroître la qualité des flocons de graphène synthétisés. Par conséquent un recuit de 3h sera systématiquement utilisé par la suite. Néanmoins, même avec trois heures de traitement thermique, le graphène n'est pas strictement monocouche. La prochaine solution envisagée est logiquement de diminuer la pression partielle de gaz précurseur.

2.2.2 Influence de la pression partielle de CH₄

La pression partielle de méthane a été diminuée par moitié dans le but de parvenir à synthétiser du graphène strictement monocouche. Les deux pressions partielles testées sont 30 et 15 mTorr, soit 40 et 20 ppm de méthane (essais Cu68 et Cu69).

D'après les clichés obtenus par MEB-FEG (figure 3.25), une diminution de la concentration de méthane, autrement dit de l'approvisionnement en carbone, conduit à une densité de nucléation plus faible, comme observé dans notre étude à 0,5 Torr et Wu et coll. (2012). Enfin, le taux de recouvrement du substrat est fortement diminué par la réduction de la concentration de CH₄.

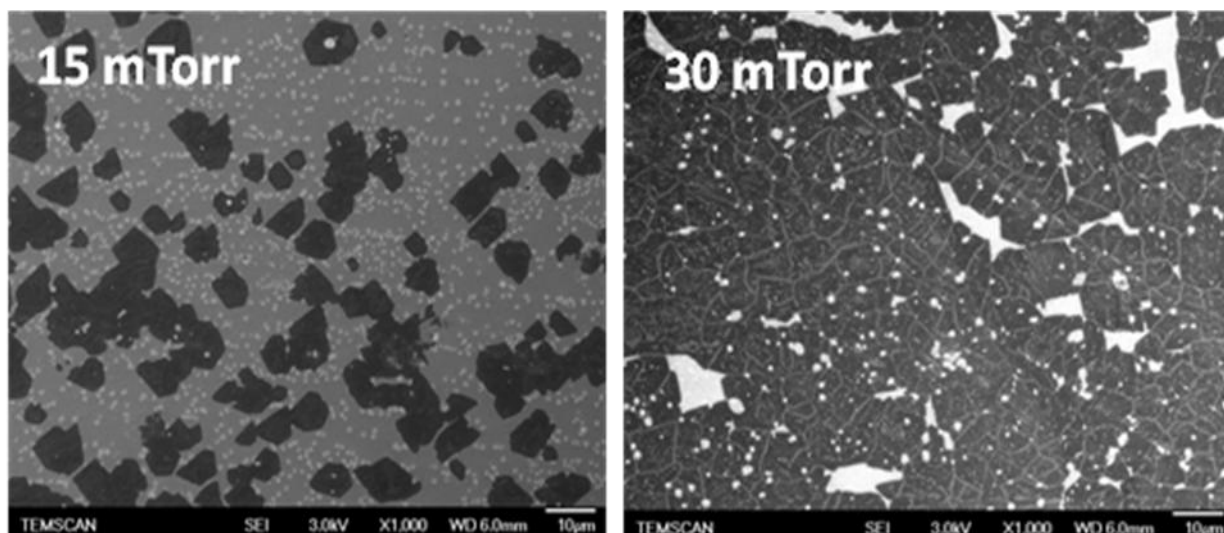


Figure 3.25 : Observation par MEG FEG pour 15 mTorr de méthane (essai Cu69) et 30 mTorr (essai Cu68)

Les spectres Raman sont présentés sur la figure 3.26. Un petit pic apparaît devant la bande G sur certains spectres. Nous avons vérifié par des analyses Raman spécifiques qu'il est dû au cuivre et qu'il n'apparaît que quand l'intensité du pic G est faible. Cette intensité peut varier sur un même échantillon suivant l'orientation cristalline du substrat (Malard et coll., 2009). Pour ces deux pressions partielles de méthane, la qualité du graphène synthétisé est bonne comme l'atteste le très faible ratio des bandes D/G. En termes de nombre de couches, diminuer la pression partielle de méthane permet de synthétiser des nucléi majoritairement monocouches. En effet le ratio des bandes 2D/G est toujours supérieur à 2 pour le dépôt réalisé à 15 mTorr alors que ce rapport est compris entre 1 et 2 avec le dépôt réalisé à 30 mTorr, ce qui est plutôt caractéristique d'un graphène bi-couches.

Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par Luo et coll. (2011a) qui ont démontré la nécessité d'avoir une pression partielle de méthane inférieure à 30 mTorr afin de synthétiser du graphène monocouche. De plus cette observation rejoint parfaitement la théorie de Vlassiuk et coll. (2011) concernant les mécanismes de formation des multi-couches qui a été exposée précédemment. A 30 mTorr, la quantité d'espèces réactives permettant la formation d'ad-atomes de carbone disponibles est suffisamment importante pour permettre à de nombreux germes d'atteindre une taille thermodynamiquement stable. Une augmentation du temps de dépôt permettrait sans doute l'obtention d'une couche continue, mais celle-ci serait bi-couches et posséderait de nombreux joints de grain, réduisant de ce fait ses performances (Incze et coll., 2013). A 15 mTorr, la quantité d'ad-atomes formée à la surface du cuivre est plus faible. Il est alors probable que la proportion de germes parvenant à la taille de stabilité thermodynamique est moindre. Dès lors, les nucléi formés recueillent davantage d'ad-atomes de carbone et s'élargissent, probablement parce que la croissance est préférée à la nucléation.

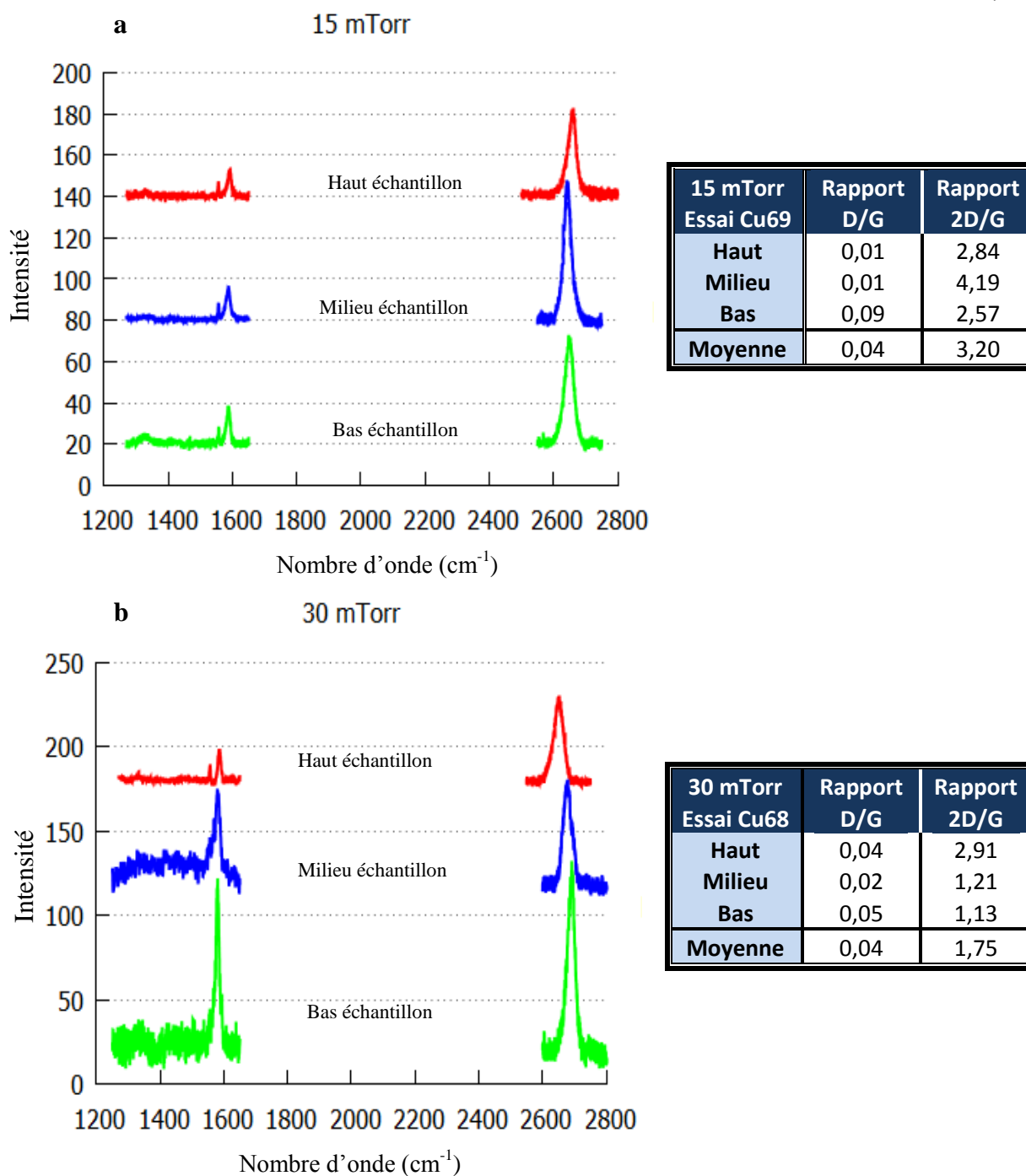


Figure 3.26: Spectres Raman pour (a) 15mTorr (essai Cu69) de méthane et (b) 30mTorr (essai Cu68)

L'étude présentée ici met en évidence que la synthèse de nucléi strictement monocouches n'est possible qu'à condition de recourir à des très faibles pressions partielles de méthane. Avec le réacteur utilisé durant notre étude, en fixant la pression partielle de méthane à 15mTorr, l'ensemble des nucléi formés semble être monocouche. Néanmoins, les conditions de synthèse ne permettent pas l'obtention d'un film continu. Par conséquent le temps de dépôt va être augmenté car selon l'étude menée par Hwang et coll. (2011) et Kim et coll. (2012), augmenter le temps de dépôt permet, dans certaines conditions, d'augmenter la taille des nucléi et donc d'obtenir, si le temps de dépôt est suffisamment long un film continu de graphène.

2.2.3 Influence du temps de dépôt

Dans le but de parvenir à obtenir un recouvrement total du substrat, le temps de dépôt a été augmenté à 90 min au lieu de 60 min (respectivement essais Cu77 et Cu69). L'observation des échantillons par microscopie optique a permis de mettre en évidence la présence de trous au sein de la couche de graphène (figure 3.27).

De plus les spectres Raman (figure 3.28), mettent en évidence l'apparition de graphène multi-couches. En effet, pour le dépôt de 90 min, le ratio des bandes 2D/G n'est pas strictement supérieur à 2 et est même inférieur à 1 en certains points.

Ces observations démontrent encore une fois que la formation du graphène sur cuivre n'est pas autolimitante puisque le nombre de couches formées est sensible au temps de dépôt.

Par ailleurs ces résultats sont assez originaux vis-à-vis de la littérature. En effet, bien que plusieurs équipes de recherche se soient penchées sur l'influence du temps de dépôt, jusqu'à présent aucune étude, réalisée à ces pressions partielles de méthane, n'avait mentionné une augmentation du nombre de couches avec le temps de dépôt.

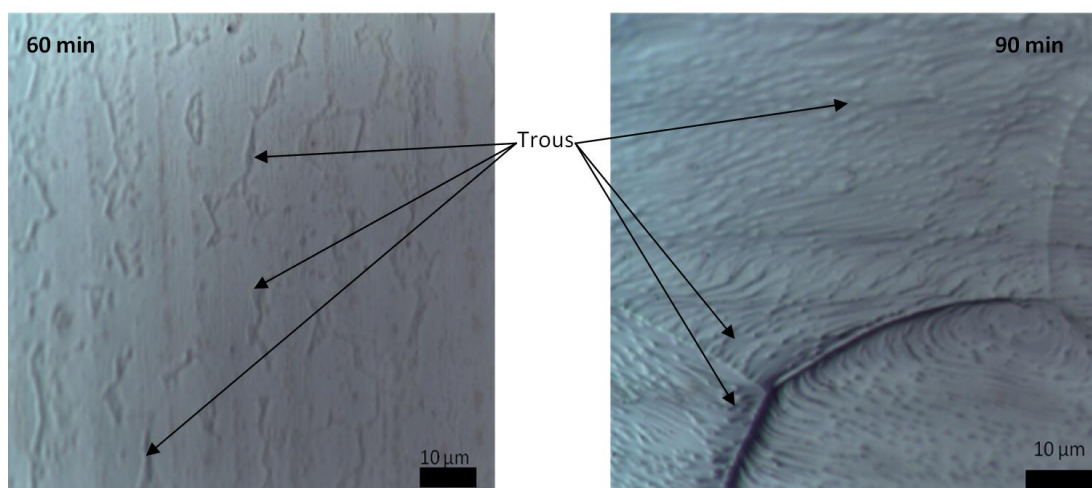


Figure 3.27 : Observation par microscopie optique de graphène obtenu après 60 min (essai Cu69) et 90 min (essai Cu77)

Notre hypothèse est que, par rapport à la littérature, la pression partielle de méthane utilisée est encore un peu trop forte étant données nos conditions expérimentales. En effet, dans notre étude, le nettoyage du substrat est moins poussé, dès lors, l'activité catalytique du substrat n'est que peu atténuée, permettant ainsi la formation d'une trop forte concentration d'ad-atomes de carbone. Par conséquent dans les tous premiers instants de la phase de nucléation, les germes formés possèdent plusieurs couches. Etant données les faibles pressions partielles de méthane, la production d'ad-atomes de carbone est très réduite et devient très rapidement insuffisante pour assurer la croissance de plusieurs couches. Dès lors les couches supérieures ont une croissance extrêmement lente. Après une heure de dépôt, la taille de ces couches additionnelles est trop faible pour être observée par spectroscopie Raman car le signal caractéristique d'un graphène bi-couches est noyé dans celui de la

monocouche. Néanmoins, après 1h30 de dépôt, les couches additionnelles sont suffisamment développées pour être détectées.

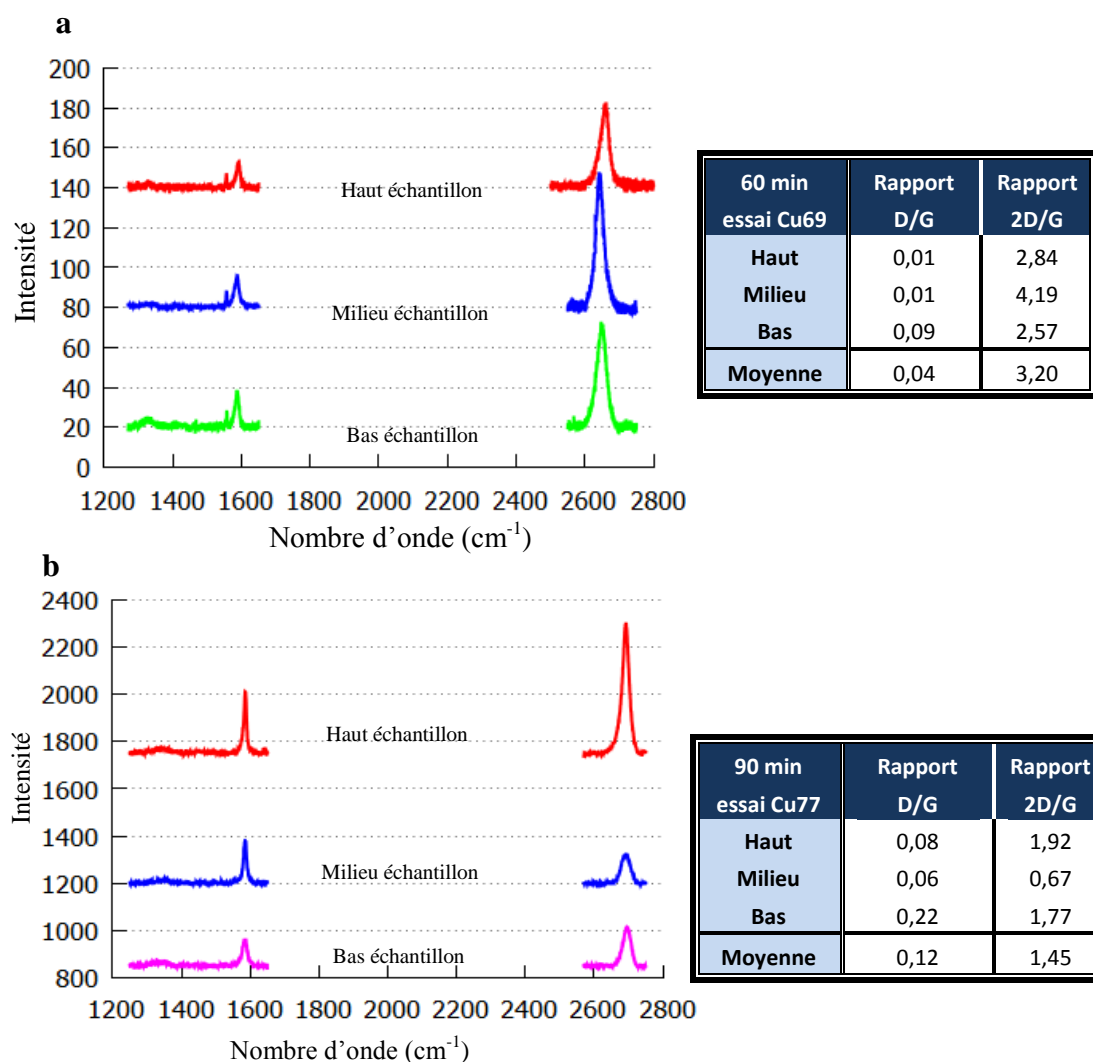


Figure 3.28 : Spectres Raman (a) après 60 min (essai Cu69) et (b) 90 min (essai Cu77) de dépôt.

La croissance de ces couches nécessite un approvisionnement en ad-atomes de carbone. Celui-ci pourrait être assuré soit par la diffusion des espèces radicalaires, sous ou sur la couche de cuivre, soit directement par les espèces radicalaires formées en phase gaz. Cette dernière possibilité impliquerait que les espèces radicalaires puissent être totalement déshydrogénées sans bénéficier de l'effet catalytique du cuivre, ce qui n'a jamais été mentionné dans la littérature. Il est donc plus probable que des mécanismes de diffusion des ad-atomes de carbone soient à l'origine de la croissance des couches supplémentaires. Cette hypothèse avait pourtant été écartée par les résultats présentés au paragraphe 1.5 de ce chapitre. Il semblerait donc qu'il convienne de nuancer le mécanisme de formation du graphène multi-couches alors énoncé. En effet, une phase de croissance des couches additionnelles par diffusion des ad-atomes de carbone a probablement lieu entre le moment où leur production devient insuffisante pour permettre la croissance, à la même vitesse, de deux

couches de graphène et celui ou tous les ad-atomes de carbones sont consommés par une seule couche.

Si cette théorie est exacte, en diminuant davantage la pression partielle de méthane et avec un temps de dépôt suffisamment long, l'obtention de monocouche de graphène serait possible. Cependant, plusieurs articles traitant de la synthèse de graphène dans des conditions opératoires comparables aux nôtres ont montré qu'avec des concentrations de méthane extrêmement faibles les temps de dépôts nécessaire à l'obtention d'un film continu de graphène sont excessivement longs. Vlasiouk et coll. (2011) ont montré que la durée de dépôt nécessaire pour obtenir une couche de graphène continue pouvait être de 8 heures, avec une concentration de méthane de 30 ppm. Certains auteurs vont même jusqu'à affirmer qu'avec une concentration de méthane trop faible, l'obtention d'une couche continue ne sera tout simplement pas possible (Wu et coll., 2012).

Par conséquent la solution consistant à diminuer la pression partielle de méthane et d'augmenter très fortement le temps de dépôt n'a pas été testée car, le protocole alors développé n'aurait pas été compatible avec une transposition industrielle.

Finalement, le dernier levier sur lequel il est possible de jouer pour essayer de synthétiser un film continu de graphène est de changer le rapport de concentration hydrogène /méthane.

2.2.4 Influence du rapport de concentration H_2/CH_4

Le rôle de l'hydrogène dans la synthèse du graphène a été largement étudié et est désormais relativement bien compris comme développé dans le paragraphe 3.3.6 du chapitre 1. Deux ratios ont été testés : 800 (essai 69 soit $P_{CH_4} = 15\text{mTorr}$ et $P_{H_2} = 12\text{ Torr}$) et 400 (essai 70 soit $P_{CH_4} = 15\text{mTorr}$ et $P_{H_2} = 6\text{ Torr}$).

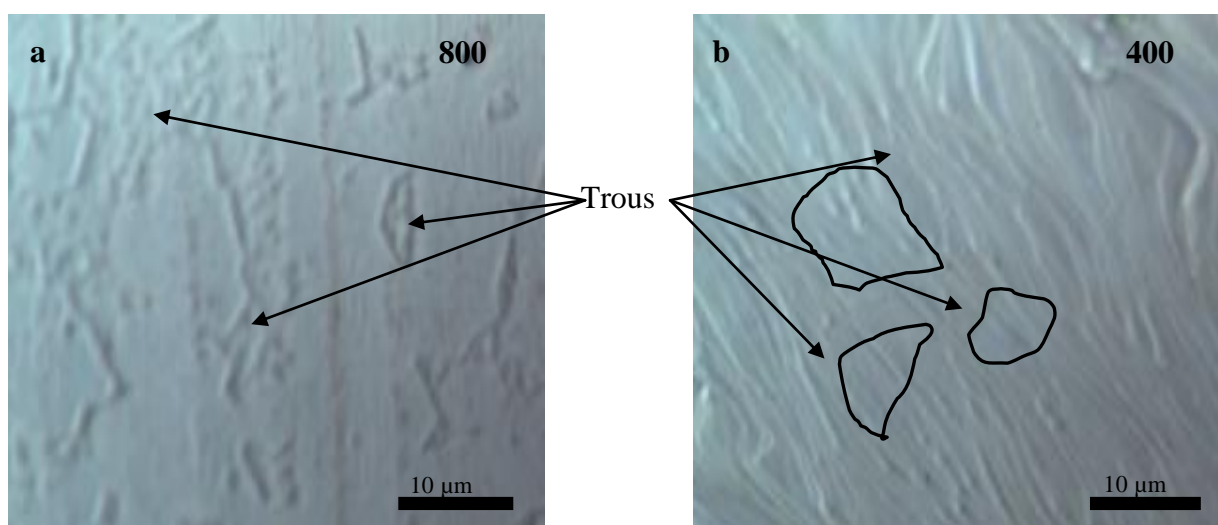
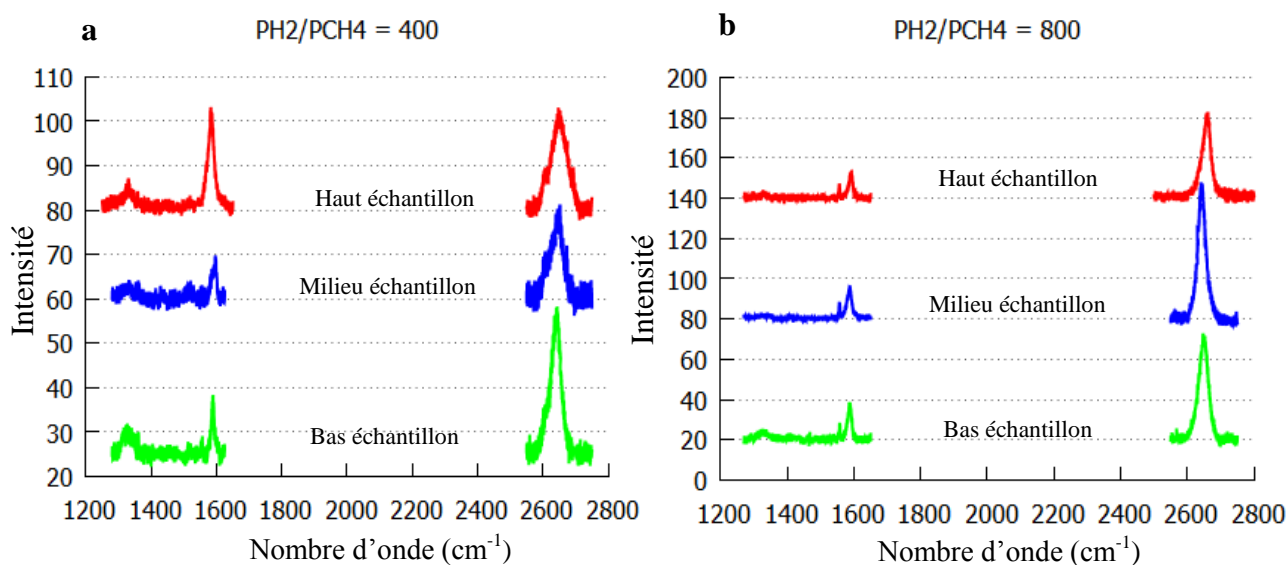


Figure 3.29 : Observations par microscopie optique pour (a) $H_2/CH_4 = 800$ essai Cu69, (b) $H_2/CH_4 = 400$ essai Cu70

Tout d'abord, les clichés obtenus par microscopie optique (figure 3.29), montrent qu'indépendamment du ratio H_2/CH_4 , le dépôt formé n'est pas continu.

Par ailleurs les analyses Raman (figure 3.30) mettent en évidence un effet néfaste de cette diminution sur la qualité du graphène obtenu. En effet, le ratio D/G est en moyenne légèrement plus élevé, il était de 0,04 pour une pression partielle de H_2 de 12 Torr alors que ce ratio est de 0,34 lorsque cette dernière est diminuée à 6 Torr. De plus des zones multi-couches apparaissent comme le montre le ratio 2D/G qui n'est plus strictement supérieur à 2.

Ces observations s'accordent bien avec les résultats de la littérature. Il a déjà été montré que la diminution de la pression partielle d'hydrogène pouvait avoir des effets néfastes sur le film de graphène (Bhaviripudi et coll., 2010). Pour nos conditions opératoires, un ratio hydrogène/méthane de 800 est le plus approprié. Vlasiouk et coll. (2012) ont obtenu un ratio optimal de 300, mais pour un temps de séjour du gaz précurseur dans le réacteur plus élevé et surtout des nettoyages du substrat plus poussés que les nôtres. Etant donné que la diminution du rapport H_2/CH_4 n'apporte aucun bénéfice, il a été décidé pour la suite de conserver un rapport de 800.



$PH_2/PCH_4 = 400$ essai Cu70	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut	0,23	1,12
Milieu	0,33	1,77
Bas	0,45	2,27
Moyenne	0,34	1,72

$PH_2/PCH_4 = 800$ essai Cu69	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut	0,01	2,84
Milieu	0,01	4,19
Bas	0,09	2,57
Moyenne	0,04	3,20

Figure 3.30 : Spectres Raman pour (a) $H_2/CH_4 = 400$ (essai Cu70), (b) $H_2/CH_4 = 800$ (essai Cu69)

2.2.5 Bilan sur les mécanismes de formation du graphène

L'ensemble des influences observées est résumé dans le tableau 3.5. La difficulté rencontrée ici pour parvenir à obtenir un film continu sans pour autant dégrader la qualité du graphène a été constatée dans diverses études. Souvent la solution adoptée est une augmentation de la température de dépôt afin d'augmenter la vitesse de croissance du graphène (Liu et coll., 2012b ; Wu et coll., 2012).

Paramètres et évolution		Qualité du dépôt	Nombre de couches	Densité de nucléi
Temps de recuit du catalyseur	+	+	-	-
Concentration du gaz précurseur	+	-	+	+
Durée du dépôt	+	=	+	=
Rapport H ₂ /CH ₄	+	+	-	=

Tableau 3.5 : Synthèse de l'étude paramétrique (légende : + : augmentation, - : diminution et = non impacté)

L'ensemble des études présentées précédemment nous ont permis d'acquérir une meilleure compréhension des mécanismes de formation du graphène sur cuivre. Pour la synthèse de graphène monocouche de bonne qualité, contrôler la nucléation est primordial. Pour qu'il y ait nucléation, une sursaturation en ad-atomes de carbone doit être atteinte à la surface du catalyseur. Cependant si cette concentration est trop forte, les nuclei seront multicouches et des défauts cristallins seront présents. Il convient donc de limiter la formation des espèces réactives. L'utilisation de faibles concentrations de méthane s'avère primordiale. Cependant, l'état de surface du catalyseur joue également un rôle crucial. Les défauts et les impuretés à la surface du cuivre sont autant de points facilitant la formation d'ad-atomes de carbone. Par ailleurs, ces défauts, du fait qu'ils représentent des freins à la diffusion du carbone sur le catalyseur entraînent la formation d'une forte densité de nucléation. Les substrats doivent donc être nettoyés et recuits afin de limiter au maximum leur activité catalytique et de faciliter le déplacement des ad-atomes de carbone à la surface du cuivre. Par la suite, durant la phase de croissance, tant que la production d'ad-atomes de carbone est supérieure à la quantité d'ad-atomes nécessaire pour la croissance d'une monocouche de graphène, plusieurs couches pourront croître. Le point délicat est que cette quantité évolue avec le temps, tout comme la production d'ad-atomes de carbone. C'est pourquoi le développement de protocoles de dépôt en plusieurs étapes, qui seront abordés dans la suite de ce chapitre, semble être une bonne approche pour la synthèse de film de graphène monocouche et exempt de défaut dans une durée raisonnable.

Enfin, le rôle de l'hydrogène est particulier. D'une part il catalyse la formation du graphène en aidant à la déshydrogénation du précurseur. De l'autre il inhibe la formation du graphène en bloquant des sites d'adsorption et en gravant le graphène. Au cours de cette étude nous avons pu constater que le ratio de concentration H₂/CH₄, pour la synthèse de graphène

de très bonne qualité, devait être d'autant plus grand que la préparation de surface du catalyseur était limitée.

2.3 Processus de dépôt en plusieurs étapes

Des exemples de publications utilisant ce type de dépôt ont été détaillés dans le chapitre 1, paragraphe 3.5. Pour rappel, les deux études travaillant dans des conditions expérimentales comparables aux nôtres sont celle de Wu et coll. (2012), qui ont divisé leur dépôt en deux étapes, et celle de Vlassiouk et coll. (2012) qui ont eux utilisé 4 étapes.

2.3.1 Dépôt séparé en deux étapes

Le protocole utilisé est en tout point identique à celui présenté pour l'étude paramétrique à l'exception de l'étape de dépôt dont le protocole est détaillé dans le tableau 3.6. Entre les étapes 1 et 2, le débit de méthane est augmenté d'un facteur 4 et le ratio H_2/CH_4 est maintenu à 800.

	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit de méthane (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)
Etape 1	700	60	0.0125	10
Etape 2	700	60	0,05	40

Tableau 3.6 : Conditions opératoires utilisées, température 1000°C et débit d'argon 1200 sccm (essai Cu78)

La spectroscopie Raman (figure 3.32) permet de constater que le passage à deux étapes de dépôt est une réussite au niveau de la qualité du graphène synthétisé. En effet, la bande D est à peine discernable et le ratio des bandes D/G est le plus faible obtenu jusqu'à présent. De plus les rapports de bande 2D/G sont systématiquement supérieurs à 2, indiquant que le graphène formé est monocouche. En revanche les observations effectuées par MEB-FEG (figure 3.31), révèlent que la couche de graphène n'est toujours pas continue. Par conséquent l'ajout d'une étape supplémentaire a été étudié.

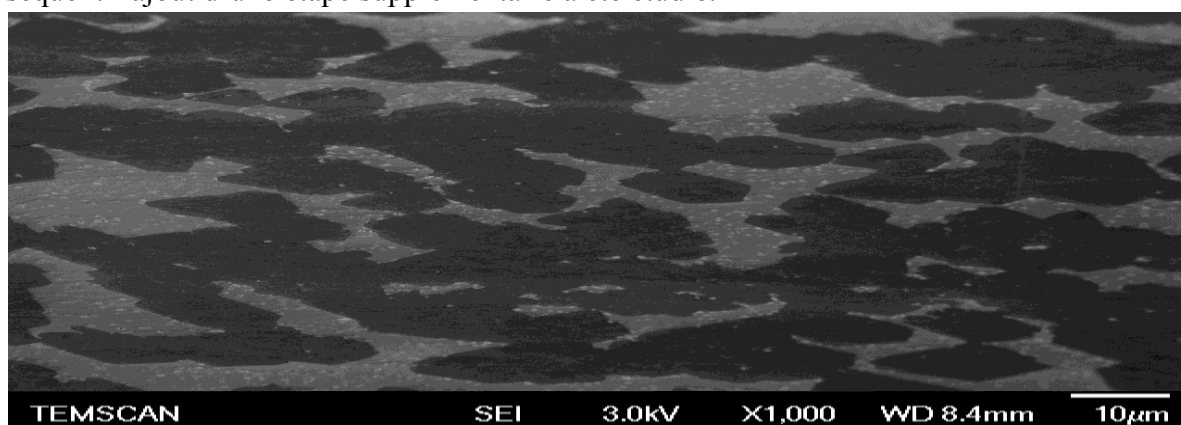


Figure 3.31 : Analyse par MEB FEG (essai Cu78)

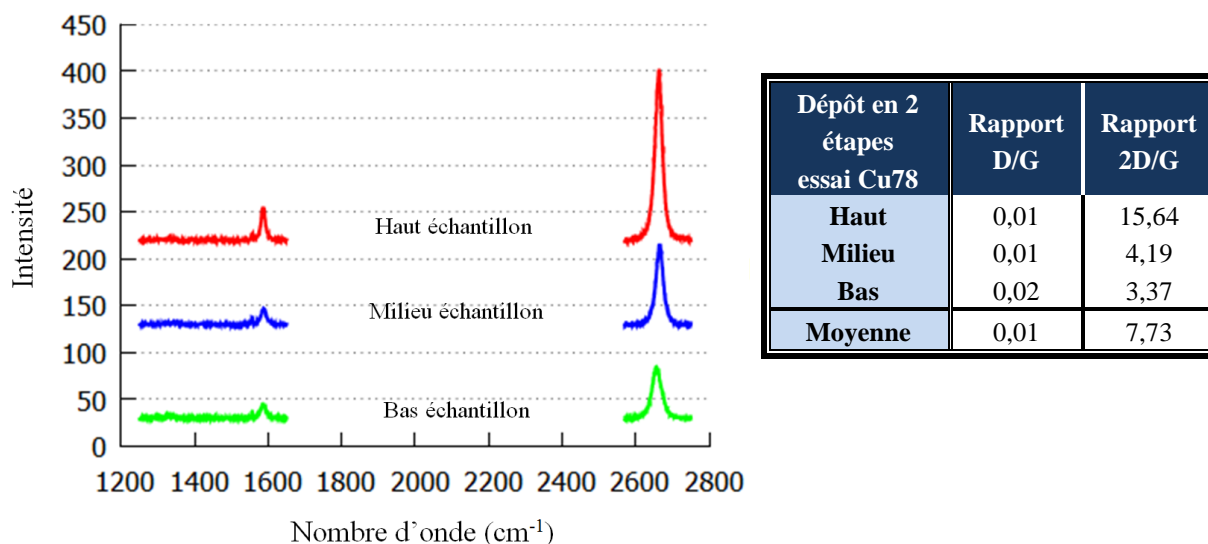


Figure 3.32 : Analyse par spectrométrie Raman (essai Cu78)

2.3.2 Dépôt en trois étapes

La durée de dépôt se voit allonger par une troisième étape pour laquelle la concentration de méthane est augmentée. Ici, l'augmentation de la concentration de méthane est rendue plus délicate du fait de limitation du matériel. En effet, le dispositif d'injection de gaz associé à la bouteille de méthane dilué ne permet pas d'injecter un débit de méthane pur supérieur à 0,05 sccm, débit maximal déjà utilisé lors de la seconde étape de dépôt. Par conséquent, pour augmenter encore la concentration de méthane, deux approches peuvent être envisagées :

- la première consiste à diminuer le débit d'argon injecté, ce qui permettra indirectement d'augmenter la concentration de gaz précurseur tout en maintenant un rapport H_2/CH_4 de 800. Le point négatif de cette méthode est la variation du temps de séjour des espèces gazeuses résultant de la forte variation du débit total de gaz injecté.

- la seconde méthode consiste à utiliser du méthane non dilué. Le débit de méthane minimal pouvant alors être injecté est de 4 sccm ce qui, avec les conditions opératoires utilisées ici, correspond à une concentration de 9000 ppm. Le point négatif de cette approche est une très forte augmentation de la concentration de méthane lors de la dernière étape du dépôt.

Chacune des approches a été testée et les résultats sont exposés ci-dessous. Dans les deux cas, le protocole opératoire est strictement le même que celui utilisé pour le dépôt séparé en deux, à l'exception de l'ajout d'une troisième étape.

Le tableau 3.7 présente les conditions opératoires utilisées lors de la troisième étape de dépôt.

	Température (°C)	Pression (Torr)	Temps (min)	Débit de méthane pur (sccm)	Débit d'argon (sccm)	Débit d'hydrogène (sccm)
Première approche Essai Cu83	1000	700	60	0.05	300	40
Seconde approche Essai Cu81	1000	700	5	4	400	40

Tableau 3.7 : Conditions opératoires utilisées lors de la troisième étape de dépôt

→ Résultat de la première approche

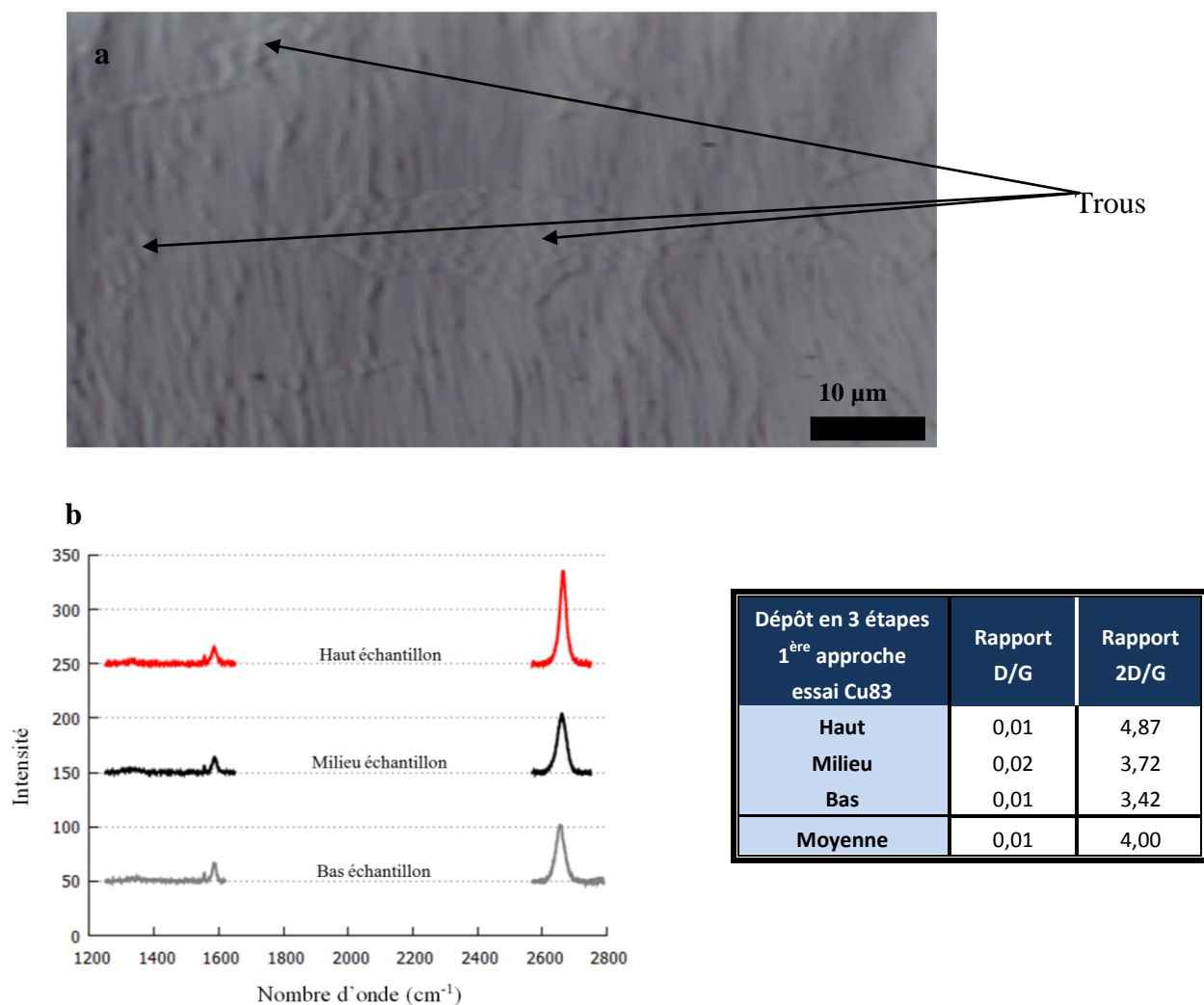


Figure 3.33 : Analyse par microscopie optique et spectroscopie Raman de l'échantillon (essai Cu83)

Les clichés de microscopie optique (figure 3.33a) mettent en évidence que cette troisième étape a permis d'améliorer le taux de recouvrement du substrat sans pour autant permettre la formation d'un film continu de graphène. Les spectres Raman (figure 3.33b) obtenus montrent que globalement l'échantillon est d'aussi bonne qualité (nombre de couches, qualité cristalline), que l'échantillon Cu 78.

→ Résultat de la seconde approche

Pour la seconde approche, l'augmentation de la concentration de méthane entre les étapes 2 et 3 est de 290 et est par conséquent plus de 70 fois plus importante que celle de résultant du passage de la étape 1 à la 2.

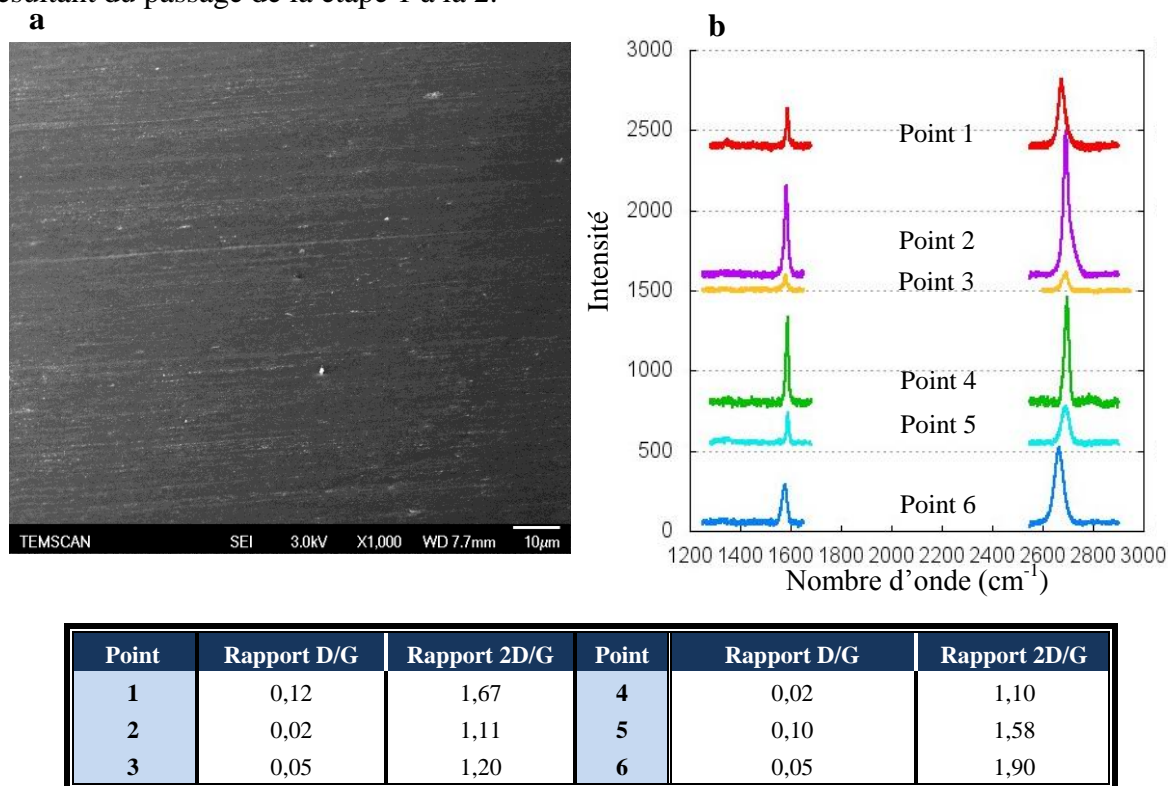


Figure 3.34 : Analyse par MEB FEG et spectroscopie Raman de l'échantillon Cu81

Le point positif est que, au vu des clichés obtenus par MEB FEG (figure 3.34a), la couche de graphène synthétisé est continue. Le point négatif est que, comme le révèle les spectres Raman collectés aléatoirement sur l'ensemble de la surface de l'échantillon (figure 3.34b), le graphène synthétisé n'est pas monocouche mais bi-couches. La qualité cristalline du film synthétisé est toutefois très bonne, presque équivalente à celle obtenue avec la première approche. On observe de légères variations de la position du pic 2D. Elles peuvent être liées à des variations de contraintes du graphène qui peut dépendre de l'orientation cristalline du cuivre. Ces variations peuvent conduire à une modification de la position du pic 2D sans changement du nombre de couches (Mohr et coll., 2010 ; Mohiuddin et coll., 2009).

2.4 Changement d'échelle

Nous nous étions engagé dans le cadre du projet européen GRENADA à augmenter la taille de nos échantillons jusqu'à 3 pouces en année 3 du projet. De ce fait le tube quartz du réacteur a été changé en janvier 2013, permettant au diamètre du réacteur de passer de 5 à 9 cm de diamètre interne. Toutes les autres parties ont été gardées identiques. Ces nouvelles dimensions de réacteur permettent l'utilisation de substrats de taille 7x7cm².

2.4.1 Etude préliminaire

Dans un premier temps, afin de s'assurer de la possibilité de traiter des échantillons de tailles plus grandes, nous avons vérifié que le dépôt obtenu était identique quelle que soit la position du substrat dans le réacteur. En effet, Li et coll. (2011b) ont montré qu'une évolution de la concentration d'espèces réactives entraînait la synthèse de graphène dont les caractéristiques varient suivant la position du substrat dans le réacteur. Par conséquent, lors de l'essai Cu71 des échantillons, de dimensions 2cm x 1cm, ont été placés à l'entrée, au milieu et à la sortie de la zone isotherme. Les vues optiques (figure 3.35), collectées sur chacun des échantillons ne montrent pas de différence majeure au niveau de la forme et de la densité des nucléi.

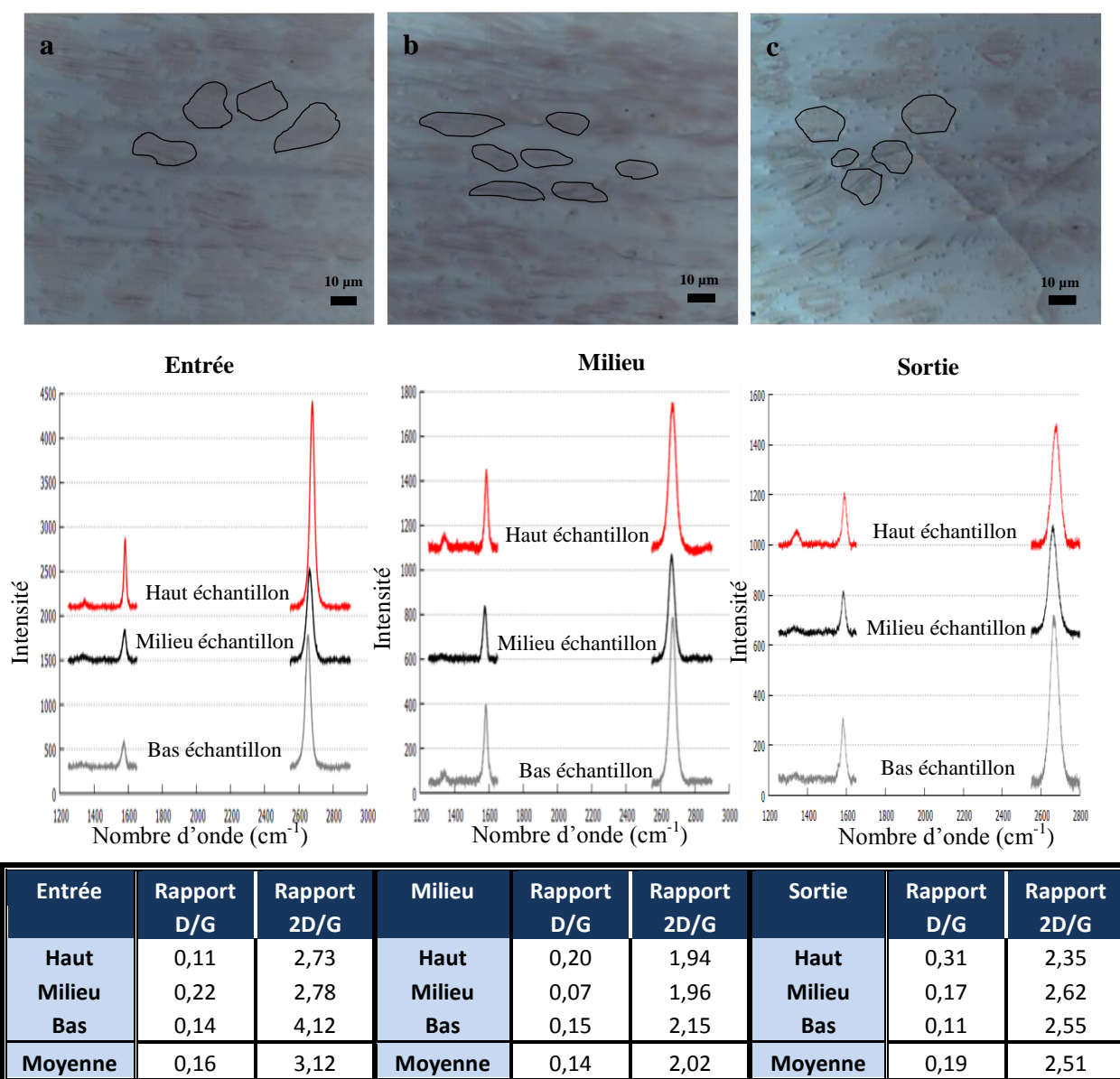
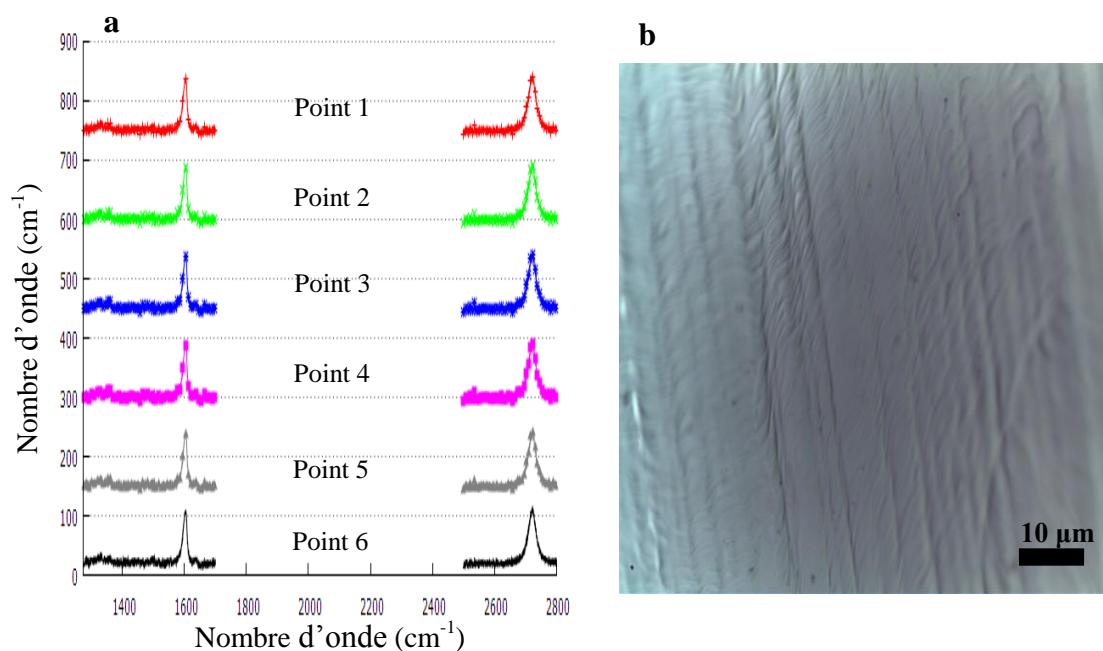


Figure 3.35 : Analyse par microscopie optique d'échantillons placés en différents points du réacteur (a) entrée, (b) milieu, (c) sortie (essai Cu71). Quelques flocons ont été entourés pour les mettre en évidence (d) analyse des échantillons par spectroscopie Raman (essai Cu71)



Point	Rapport D/G	Rapport 2D/G	Point	Rapport D/G	Rapport 2D/G
1	0,17	1,07	4	0,14	1,12
2	0,08	1,11	5	0,10	1,01
3	0,12	1,18	6	0,12	1,06

Figure 3.36 : (a) Spectroscopie Raman en divers points du substrat et (b) microscopie optique (essai Cu88)

Aucune différence majeure n'est observée sur les spectres Raman des différents échantillons (figure 3.35d).

Le graphène obtenu en entrée, au milieu et en sortie de zone isotherme est comparable. Cela indiquerait donc que l'évolution de la phase homogène n'impacte pas, ou trop faiblement pour être perçue à travers ces analyses, la formation du graphène. Ces résultats sont encourageants pour la suite.

2.4.2 Substrats 3 pouces

L'essai Cu81 a été reproduit sur deux échantillons de cuivre de 7x7 cm², le premier provenant de chez Alpha Aesar (épaisseur 100 µm et de pureté 99,999%), le second fourni par Varta, partenaire du projet GRENADA. Son épaisseur est de 10 µm mais aucune information sur sa composition ou sa pureté n'a pu être obtenue.

Le substrat de 100 µm a été utilisé dans le but de faciliter le transfert d'une si grande surface de graphène.

Pour le substrat Alpha Aesar (essai Cu88), aussi bien les spectres obtenus par spectroscopie Raman (figure 3.36a) que les clichés issus du MEB-FEG (figure 3.36b) confirment que le changement de taille de substrat n'a pas eu d'impact sur les caractéristiques

du graphène synthétisé. En effet, le film de graphène est toujours continu, majoritairement bi-couches avec un désordre cristallin très faible. Ces résultats sont très encourageants et montrent que ce protocole de dépôt pourrait être adaptable aux tailles d'intérêt pour l'industrie.

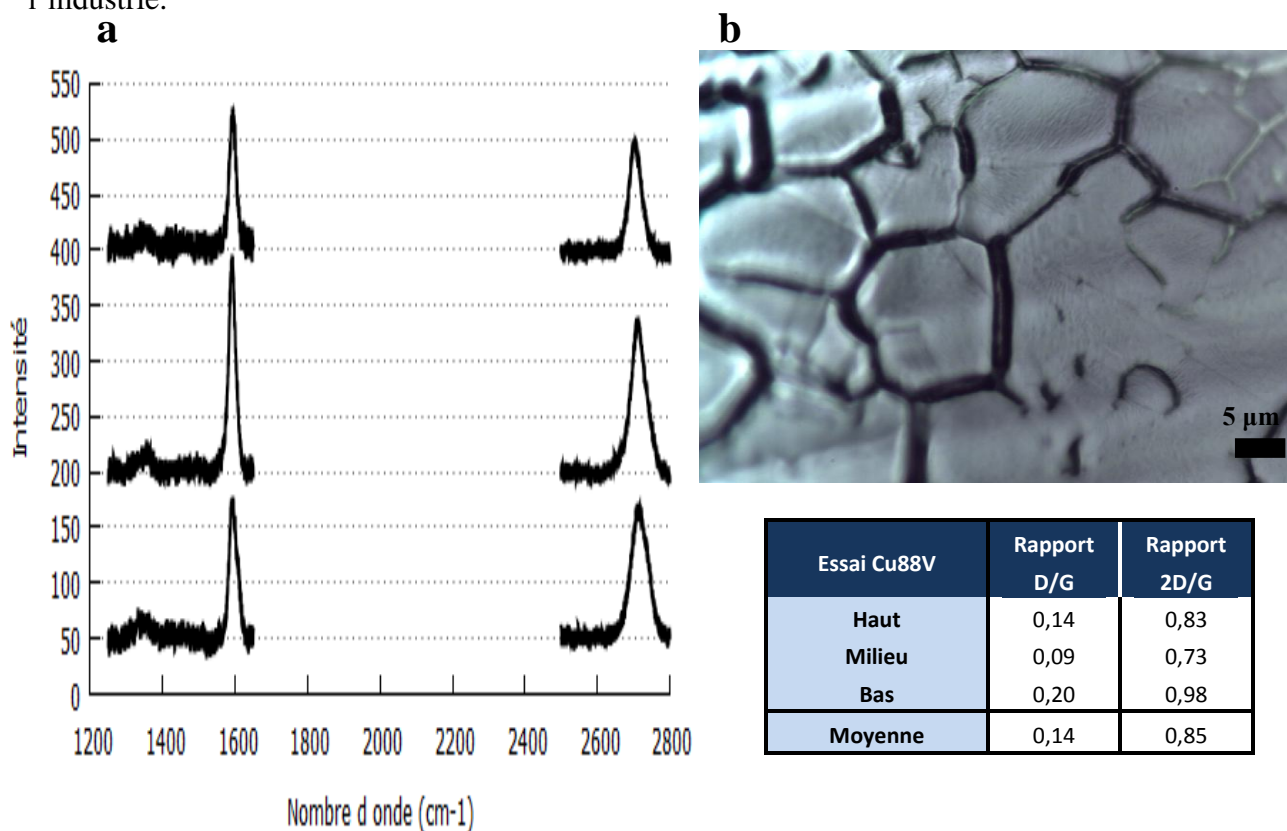


Figure 3.37: Caractérisation par (a) spectroscopie Raman et (b) microscopie optique (essai Cu88V)

Pour le substrat Varta (essai Cu88V, figure 3.37a) les spectres Raman montrent que le graphène est de moindre qualité que dans le cas précédent. En effet, le graphène possède un nombre de couches supérieur comme l'indique le plus faible ratio des bandes 2D/G. De plus, l'intensité relative de la bande D est plus importante.

Cela pourrait s'expliquer par une plus faible pureté du substrat comme nous l'avons observé précédemment dans ce chapitre. De plus, l'image de l'échantillon obtenu par microscopie optique met en évidence la présence de zones noires au niveau des joints de grain du cuivre. Cela pourrait être la conséquence d'une migration et d'une ségrégation des impuretés au niveau des joints de grain. Comme indiqué dans la littérature, les impuretés du cuivre favorisent la production d'une grande quantité d'espèces réactives tout en gênant la cristallisation du graphène provoquant ainsi la formation de carbone amorphe. Il est donc possible que ces zones noires soient la conséquence d'une agrégation de carbone amorphe.

2.5 Propriétés physiques et tests applicatifs du graphène

Les caractéristiques les plus importantes pour les applications visées sont la transparence du graphène et la résistivité électrique. Par conséquent ces deux grandeurs ont

été caractérisées pour l'essai Cu81. Par la suite, divers prototype d'OLED utilisant ce graphène ont été réalisés et testés au CEA/Leti et chez Fiat.

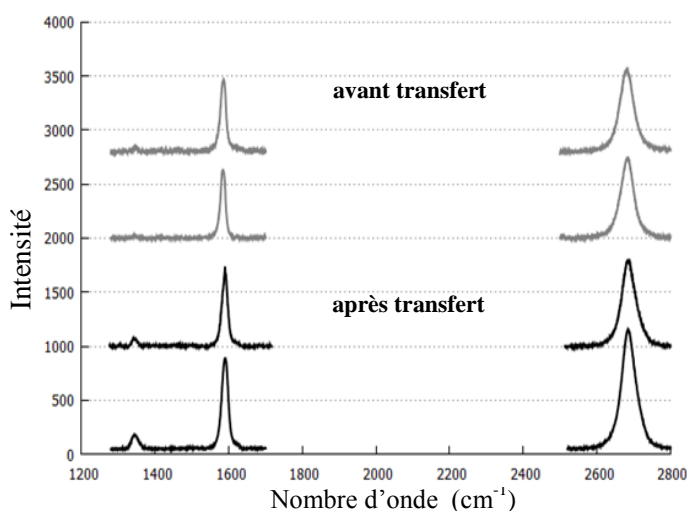
2.5.1 Transfert

La mesure des caractéristiques physiques du graphène nécessite de transférer celui-ci. En effet, après la synthèse, le support du graphène, du cuivre dans notre cas, est conducteur et opaque. Par conséquent, pour mesurer la transparence du graphène il est nécessaire de le placer sur un support transparent comme par exemple du quartz. De même, la mesure de la conductivité nécessite de placer le graphène sur un substrat isolant.

Comme décrit au chapitre 2, deux méthodes de transfert ont été utilisées au cours de ce projet. La première, utilisée par le CEA-Leti, utilise du FeCl_3 pour dissoudre le cuivre. L'inconvénient est la précipitation de quelques particules de fer sur le film de graphène. Pour s'affranchir de ce problème, pour le protocole développé au LAAS, le FeCl_3 a été remplacé par du HCl. Néanmoins, avec le HCl, la formation de bulles de H_2 à l'interface graphène/cuivre peut détériorer le film de graphène.

Dans le cadre de ce projet quelques échantillons ont été transférés afin de pouvoir procéder aux tests décrits par la suite. La figure 3.38 présente les spectres Raman collectés sur un échantillon avant et après transfert (transfert réalisé au LAAS).

L'observation des spectres Raman collectés avant et après transfert confirme l'apparition de défauts au sein de la couche de graphène imputables à l'étape de transfert. De plus, en toute logique, le nombre de couches formées n'est pas affecté.



Avant transfert essai Cu88b	Rapport D/G	Rapport 2D/G	Après transfert essai Cu88b	Rapport D/G	Rapport 2D/G
	0,08	1,08		0,15	1,10
	0,03	1,22		0,19	1,29
Moyenne	0,06	1,15	Moyenne	0,17	1,20

Figure 3.38 : Spectre Raman avant et après transfert (essai Cu88)

Un autre inconvénient de l'étape de transfert est la formation de trous. Ces derniers peuvent avoir une surface de l'ordre de quelques micromètres carrés jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres carrés. Des résidus de PMMA peuvent aussi rester collés sur le graphène (figure 3.39). Ces défauts auront tendance à perturber le bon déroulement des mesures de transparence et de résistivité du graphène.

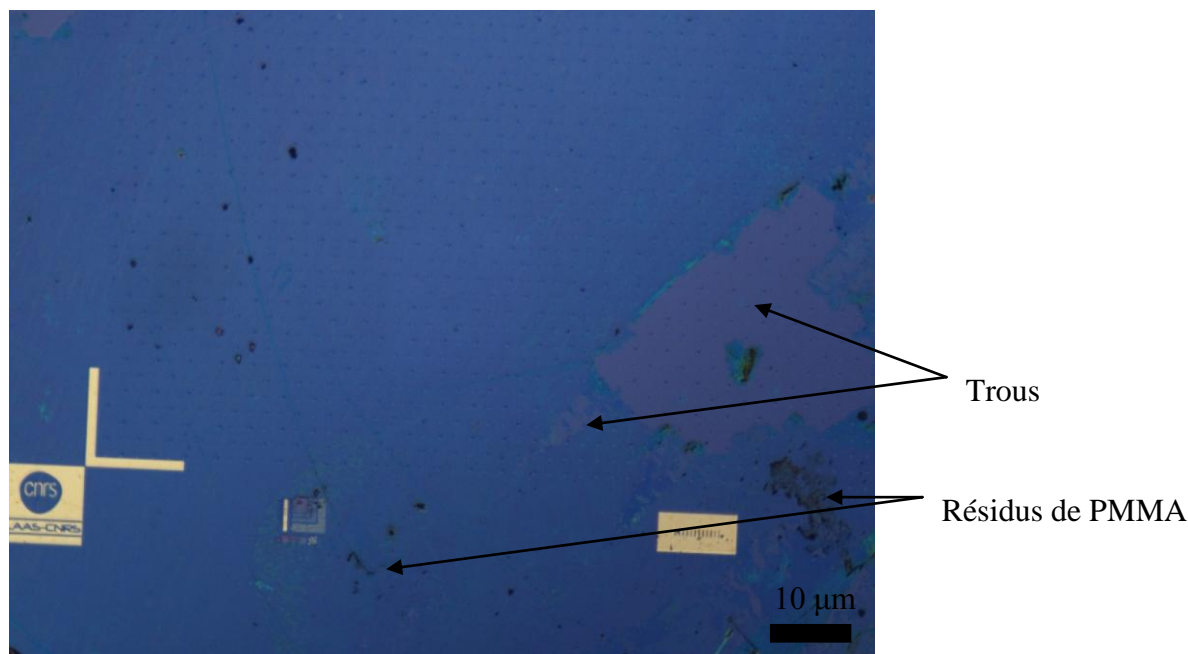


Figure 3.39 : Observation d'un échantillon transféré sur SiO_2 (essai Cu 88)

2.5.2 Transmittance optique

La transparence des échantillons a été mesurée par spectrophotométrie, après transfert sur quartz. Afin de s'assurer que les mesures ne soient pas faussées du fait de la présence de trous, les mesures ont été répétées en différents points de l'échantillon. La transparence du graphène synthétisé a été mesurée pour deux échantillons : Cu 41 (C.Rabot au CEA-Leti) et Cu 88 (LGC). La figure 3.40 représente l'évolution du taux de transmission d'un faisceau électromagnétique à travers le film de graphène obtenu lors de l'essai Cu88.

Pour une longueur d'onde de 550 nm, le taux de transmission observé est de 96% pour l'échantillon Cu41 et 97% pour l'échantillon Cu88. Ainsi, d'après ces résultats et aux erreurs de mesure près, l'échantillon Cu 41 serait bi-couches et le Cu 88 serait mono bi-couches.

Pour cette longueur d'onde, la valeur d'absorption d'une mono bi-couches de graphène classiquement reportée est de 2,3% du rayonnement incident (Nair et coll., 2008). Aux incertitudes de mesure près, ce résultat corrobore les analyses Raman : le graphène synthétisé est bien bi-couches dans le cadre de l'essai Cu88. En revanche, la transparence obtenue avec l'échantillon Cu41 est meilleure que celle attendue au vu des spectres Raman qui montraient la présence de graphène multi-couches.

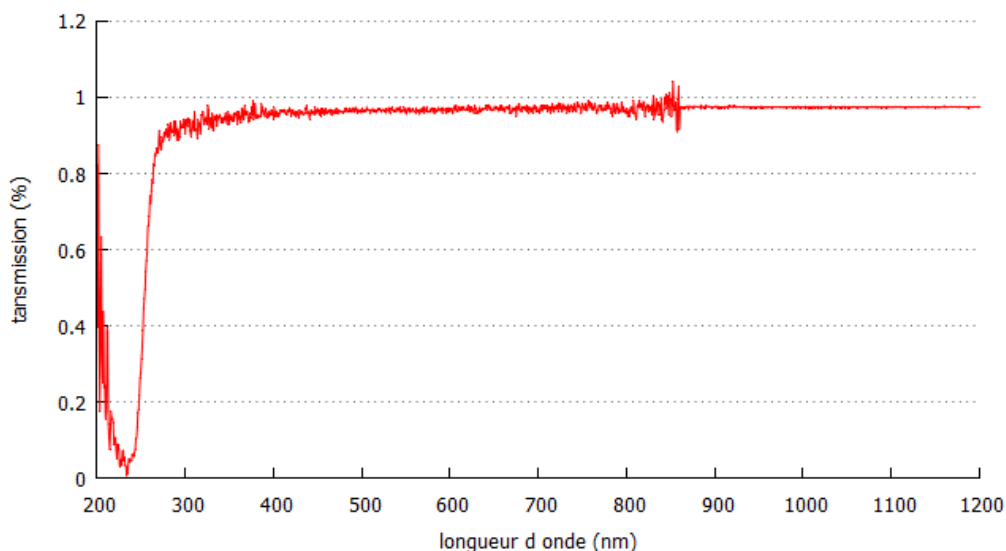


Figure 3.40 : Spectre d'absorption optique du graphène issu de l'essai Cu81

En comparaison, l'absorption de l'ITO, classiquement utilisé dans la fabrication des électrodes transparentes, est en moyenne de l'ordre de 5% à 20% selon la qualité et le nombre de couches (Mazur et coll., 2010). Etant donné que le coût de production de ce matériau est élevé et que les matières premières nécessaires à sa conception sont limitées, le graphène s'avère, au vu de ses caractéristiques optiques, être une sérieuse alternative. Reste à s'assurer que le graphène synthétisé soit aussi performant en terme de conductivité électrique.

2.5.3 Résistivité

La mesure de la résistivité du graphène nécessite de le transférer sur un substrat isolant.

Les mesures de résistivité ont été effectuées au CEA-LETI par C.Rabot pour l'essai Cu41 et au LAAS par B.Reig pour l'essai Cu88. La méthode de mesure utilisée pour chacun des échantillons a été décrite au chapitre 2.

L'essai Cu41 présente une résistance carrée de $550 \Omega/\square$. La résistivité est élevée, probablement due aux défauts cristallins.

Pour l'essai Cu88, comme indiqué dans le chapitre 2, la méthode de mesure utilisée nécessite de réaliser trois mesures de résistance. L'obtention de ces trois valeurs n'a été possible qu'à deux reprises, du fait de la présence de trous, dus au transfert, dans la couche de graphène. La résistance carrée obtenue pour ces deux points est $50 \Omega/\square$ et $450 \Omega/\square$.

De nouvelles mesures ont été faite au LAAS sur l'échantillon Cu88b afin de confirmer ces résultats. La résistance carrée alors obtenue oscille entre 1650 et $1850 \Omega/\square$ et la mobilité électronique entre 1200 et $1300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs ont été obtenues pour des surfaces de graphène assez importantes et donc prennent probablement en compte la présence de trous dans la couche de graphène. Par conséquent, des mesures avec des motifs plus petits vont être réalisées sur cet échantillon.

2.5.4 OLED

Des tests applicatifs utilisant le graphène de l'essai Cu88 ont été réalisés au CEA par C.Rabot et chez Fiat par D.Pullini.

Des résultats ont été obtenus avec le prototype élaboré à Fiat, présenté dans la figure 3.41a. En effet, lorsque le dispositif est soumis à une tension supérieure à 20V, une petite zone émet une lumière de couleur jaune, comme montré dans la figure 3.41b. La surface émettrice de l'OLED est encore très réduite, sans doute en raison d'une trop forte résistivité de nos échantillons. Celle-ci est sans doute la conséquence des trous induits par l'étape de transfert. De plus, la réalisation de l'empilement des couches nécessaires à la réalisation du test est également un facteur pouvant provoquer l'endommagement du film de graphène.

Afin de pallier à cette trop grande résistivité, des échantillons plus petits sont en train d'être utilisés, mais les tests ne sont pas encore finalisés.

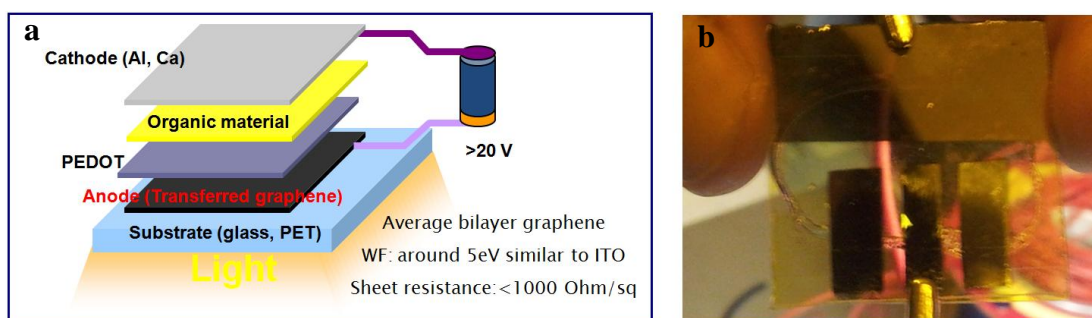


Figure 3.41 (a) Prototype d'OLED développé par Fiat, (b) Test de l'échantillon Cu88 comme anode d'OLED.

2.5.5 Tests LNCMI

Les tests effectués au LCNMI, par F. Iacovella visaient à déterminer la densité de porteurs de nos échantillons et à mesurer les propriétés et les modes de conduction du graphène soumis à un champ magnétique intense. Pour réaliser ces mesures, une préparation complexe a été nécessaire. Tout d'abord, le graphène est gravé de sorte à former une barre de Hall, comme illustré dans la figure 3.42, via un procédé de lithographie.

A ce jour, toutes les mesures sous champ magnétique intense n'ont pas été réalisées. Les premiers résultats ont permis de mettre en évidence que la taille des domaines cristallins du graphène est de l'ordre de 20nm. Par ailleurs, les échantillons semblent présenter un désordre important.

Les premiers tests en champ magnétique ont permis de déterminer la résistance de Hall de l'échantillon. L'application d'un champ magnétique va dévier les électrons sur les bords de l'échantillon, il apparaît alors une tension transverse appelée tension de Hall (U_{xy}). La résistance de Hall est déterminée à partir de cette tension grâce à la loi d'Ohm. Il est intéressant de connaître cette résistance puisqu'elle est proportionnelle au champ magnétique et surtout à l'inverse de la densité de porteurs de charge dans l'échantillon.

Dans notre cas, le graphène analysé présente une résistance de Hall de $100\text{ K}\Omega$ pour un champ magnétique de 14 T . Cette faible résistance de hall indique une densité de porteur élevée au sein de notre échantillon, ce qui est le signe d'un dopage et donc de la présence de pollution sur notre échantillon. La source de pollution est certainement le PMMA qui n'est que partiellement éliminé durant les différentes étapes de mise en forme du graphène. Enfin, les études ont porté sur le mode de déplacement des électrons. Il y apparaît que la conduction est de type VRH (variable range hopping), c'est-à-dire que la conduction est assurée par saut d'électrons.

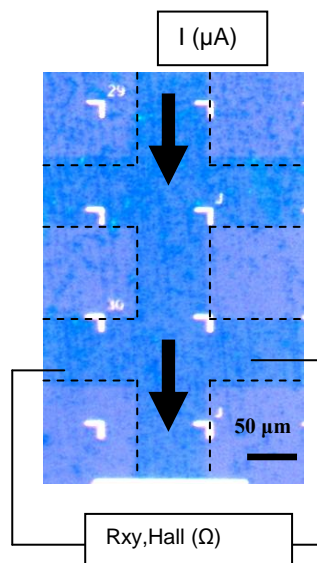


Figure 3.42 : Image MEB d'un échantillon de graphène gravé en forme de barre de Hall

3 Conclusion du chapitre

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre a été de parvenir à mettre au point un protocole opératoire permettant la synthèse de graphène monocouche exempt de défaut. Ce travail s'est décomposé en deux parties.

Dans la première partie, nous nous sommes attachés à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la synthèse du graphène. Une étude paramétrique a été réalisée et a montré que la formation de graphène sur cuivre n'est pas autolimitante contrairement à ce qui était alors affirmé par différentes études. En effet, quelles que soit les conditions opératoires, des nuclei multi-couches ont été obtenus. Les résultats les plus marquants de cette étude sont sans doute l'importance cruciale de la qualité du substrat notamment en termes de pureté, mais également l'impact de la température de dépôt qui, au vu des résultats, ne laisse que peu d'espoir quant à la possibilité de diminuer la température de synthèse sans dégradation de la couche de graphène, tant que le gaz précurseur sera le méthane. Enfin, cette étude montre que la voie pour la synthèse d'un film de graphène monocouche de bonne qualité passe par l'utilisation de très basses concentrations de gaz précurseur. Au cours de l'étude

paramétrique, un gradient de taille, forme et densité des nucléi à la base de l'échantillon nous a permis de mettre en évidence un effet cage indiquant la participation d'espèces radicalaires dans la formation du graphène. Une modélisation du réacteur par le code Fluent avec un système chimique de 10 espèces a montré que deux types d'espèces insaturées pourraient co-exister, un lié à la pyrolyse du méthane en phase gaz et l'autre dû à l'effet catalytique du cuivre. Nous avons alors proposé le mécanisme de formation du graphène suivant :

Dans les premiers instants de la synthèse du graphène, la surface active du catalyseur est maximale permettant de fait la formation d'une forte concentration d'ad-atomes de carbone. Si cette concentration est trop forte, des nuclei multi-couches seront formés. A mesure que les flocons de graphène vont croître, la surface active de catalyseur diminuera réduisant progressivement la formation d'ad-atomes de carbone. A partir d'un seuil critique, l'approvisionnement en ad-atomes de carbone peut devenir insuffisant pour permettre à l'ensemble des couches des flocons de graphène de croître à la même vitesse. Les couches supérieures des flocons de graphène vont alors continuer à croître par diffusion d'ad-atomes de carbone jusqu'à ce que l'ensemble de ces derniers soit consommé par la croissance de la couche inférieure des flocons de graphène.

La seconde partie de chapitre visait à définir, à pression atmosphérique, un protocole de dépôt permettant l'obtention d'un film de graphène continu, monocouche et d'excellente qualité cristalline. Au vu des résultats de la première partie du chapitre, il a été décidé de travailler à très faible concentration de méthane. Dans un premier, temps une étude paramétrique portant sur le prétraitement du catalyseur, la concentration de méthane et d'hydrogène et sur le temps de dépôt a été effectuée. Le point marquant révélé par cette étude est la nécessité dans les premiers instants de la synthèse du graphène de limiter au maximum la concentration des espèces impliquées dans sa formation. Pour ce faire, diminuer la concentration de méthane est un premier point. Néanmoins, il est également impératif d'améliorer au maximum l'état de surface du cuivre pour favoriser la formation de nucléi monocouche et augmenter la taille des domaines cristallins.

A l'issue de l'étude paramétrique, nous ne parvenions pas à synthétiser du graphène continu monocouche. Le développement d'un processus décomposant le dépôt en plusieurs étapes a été mis au point. Du fait de limitations matérielles, la concentration de méthane a été un peu trop fortement augmentée lors de la dernière étape de dépôt, provoquant la synthèse de graphène continu de très bonne qualité cristalline mais bi-couches. Une fois le graphène synthétisé, des échantillons ont été transférés pour procéder à des tests caractéristiques complémentaires visant à déterminer la conductivité et la résistivité du graphène. Les mesures faites sur l'essai Cu81 ont montré que le graphène synthétisé au sein du LGC présente une transparence de 96% à 550 nm et une résistivité comprise entre 50 et 1850 Ω/\square . Ces résultats sont encourageants et seraient compatibles avec une utilisation du graphène comme électrode transparente, néanmoins, les valeurs de résistivité doivent être confirmées. De plus, l'étape de

transfert nécessaire pour l'exploitation du graphène synthétisé par CVD sur cuivre reste encore à améliorer.

Tous les résultats de ce chapitre obtenus à pression atmosphérique ont été publiés dans le journal Surf. Coatings. Technol en 2013.

Chapitre 4

Synthèse de graphène sur nickel à partir de méthane

Le nickel est l'un des métaux les plus utilisés pour la synthèse catalytique de nanotubes mono ou multi-parois. Les similitudes de structure entre le graphène et les nanotubes de carbone ont tout naturellement amené un certain nombre d'équipes de recherche à utiliser le nickel comme catalyseur pour la synthèse du graphène (Reina et coll., 2008 ; Grüneis et coll., 2008). La particularité du nickel vis-à-vis du cuivre est d'avoir une solubilité du carbone non nulle à 1000°C (Cai et coll., 2009a). Dès lors les mécanismes de formation mis en jeu ne sont pas les mêmes et les caractéristiques des couches de graphène sont par conséquent impactées.

Dans ce chapitre est exposé l'ensemble des résultats de la synthèse de graphène sur nickel à partir de méthane. La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des dépôts sur substrats de silicium revêtus d'une couche de nickel, tandis que la seconde partie sera dédiée aux dépôts de graphène sur mousse de nickel.

Sommaire

1	Wafer Si/SiO₂ revêtu de nickel.....	171
1.1	<i>Limite de l'étude</i>	<i>172</i>
1.2	<i>Etude de la reproductibilité et de l'uniformité des dépôts</i>	<i>173</i>
1.3	<i>Etude paramétrique</i>	<i>175</i>
2	Mousse de nickel	181
2.1	<i>Etude préliminaire :</i>	<i>182</i>
2.2	<i>Etude paramétrique</i>	<i>189</i>
2.3	<i>Comparaison des résultats obtenus sur nickel plan et mousse</i>	<i>194</i>
2.4	<i>Tests applicatifs :</i>	<i>194</i>
3	Conclusion	196

1 Wafer Si/SiO₂ revêtu de nickel

Les applications visées par la synthèse de graphène sur wafers revêtus de nickel sont semblables à celles envisagées pour les dépôts sur feuille de cuivre. A priori, le nickel apparaît être moins bien adapté dans la mesure où les films de graphène synthétisés sur un catalyseur en nickel sont souvent multi-couches (Kim et coll., 2009 ; Chae et coll., 2009). Néanmoins, l'avantage du nickel au regard du cuivre est une température de fusion plus élevée. Sa tenue thermique est donc bien meilleure et l'utilisation du nickel sous forme de couche mince est possible, réduisant ainsi les coûts de production du graphène par rapport aux feuilles de cuivre. De plus, l'étape de transfert serait certainement facilitée, et moins préjudiciable à la qualité du film transféré. Il est en effet bien plus aisé de manipuler un wafer qu'une feuille de cuivre de 25 ou 100 μm d'épaisseur et les manipulations n'entraînent pas la formation de plissure du substrat, ce qui est presque inévitable avec les feuilles de cuivre les plus minces. Enfin, rappelons que les substrats sont des wafers constitués de l'empilement suivant : Si, SiO₂ (50 μm), TiN (10 nm), Ni (300 nm). La taille des échantillons est de 1x2 cm².

Dans la suite de cette partie sera présentée l'étude paramétrique visant à définir les conditions opératoires qui permettraient l'obtention de dépôt de qualité comparable à ceux précédemment synthétisés sur cuivre. Les conditions opératoires détaillées de l'ensemble des dépôts réalisés dans le cadre de cette série de manipulations sont présentées en annexe 6. Les paramètres opératoires clés des essais sont fournis dans le tableau 4.1. Le nickel est reconnu dans la littérature pour favoriser la formation de graphène hétérogène en nombre de couches (Yu et coll., 2008 ; Arco et coll., 2009). En conséquence, une étude portant sur l'uniformité des dépôts ainsi que sur la répétabilité du procédé a été réalisée en préambule à l'étude paramétrique.

Nom Essai	débit de H ₂ (sccm)	débit de CH ₄ (sccm)	pression partielle de CH ₄ (Torr)	Durée dépôt (min)	Vitesse Refroidissement (°C/min)
Ni 1	140	5	7	5	12
Ni 2	140	5	7	5	170
Ni 2b	140	5	7	5	170
Ni 2bb	140	5	7	5	170
Ni 3	140	5	7	5	240
Ni 4	200	5	6	5	170
Ni 5	200	5	6	5	240
Ni 6	140	4	6	5	170
Ni 7	150	4	6	10	170
Ni 9	150	4	6	2	170
Ni 11	150	10	14	5	170
Ni 12	150	4	6	5	170

Tableau 4.1 : Conditions opératoires des essais sur wafers revêtus de nickel à 1000°C, 700 Torr et 350 sccm d'argon

1.1 Limite de l'étude

La principale limite de l'étude est due aux catalyseurs utilisés, qui étaient, dans un premier temps, des wafers composés d'un empilement de plusieurs couches : Si/SiO₂/TiN/Ni. Lors de leur sortie du réacteur, les substrats ont été systématiquement détériorés sur une partie plus ou moins importante de leur surface. En effet, les analyses EDX présentées sur la figure 4.1 révèlent que la couche de nickel est partiellement détruite. Les analyses par spectroscopie Raman ont permis de confirmer qu'aux endroits où le nickel avait été éliminé, le graphène n'était pas formé. Sur les images obtenues par EDX, la présence de l'élément considéré est traduite par les zones claires.

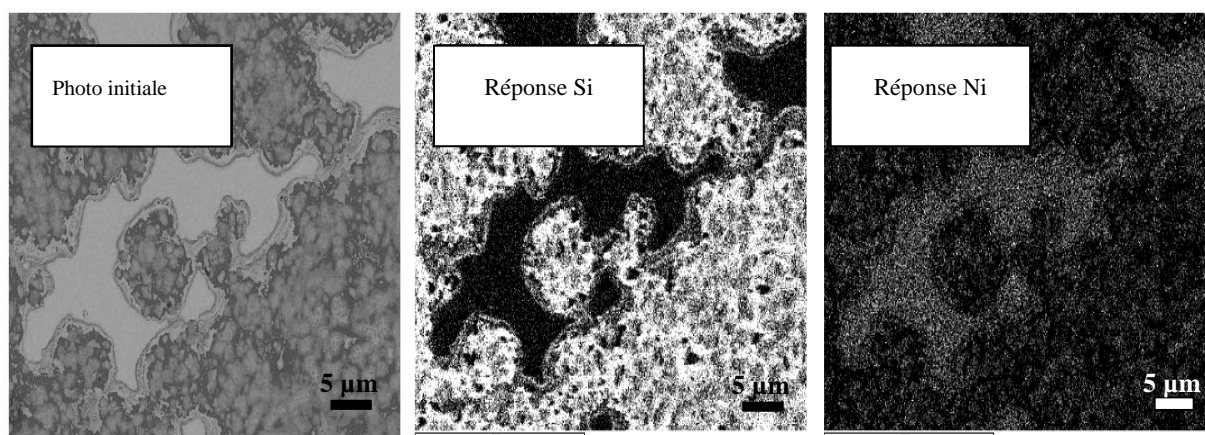


Figure 4.1: Analyse EDX sur une zone détériorée d'un échantillon (essai Ni1), la présence de l'élément considéré est traduite par les zones brillantes

La couche de TiN, utilisée comme barrière de diffusion, est soupçonnée d'être responsable de cette destruction. En effet, durant la synthèse du graphène, du carbone est absorbé dans le nickel et, du fait de la faible épaisseur de la couche de nickel, va pouvoir diffuser jusqu'à la couche de nitrure de titane (Levi et coll., 1998). Dès lors se formeraient des carbonitrides de titane qui ont la particularité d'être beaucoup plus volumineux que les nitrures de titane. Cette expansion volumique provoquerait une destruction locale de la couche de nickel empêchant toute formation de graphène sur ces zones. L'utilisation de substrats plans exempts de cette barrière de diffusion en TiN a confirmé son rôle néfaste puisque, dans ces cas là, la couche de nickel est restée stable durant le dépôt.

Néanmoins, comme le montre la figure 4.2, pour la plupart des échantillons, des surfaces de catalyseur intactes suffisamment grandes pour permettre des analyses fiables ont été obtenues même avec TiN. De plus, seulement environ la moitié des échantillons de cette partie comportait cette couche de TiN. Enfin, du fait de la baisse générale d'intérêt pour ce type de substrats à cette période de la thèse (2011), les expérimentations faites avec des catalyseurs ayant une sous-couche de TiN n'ont pas été refaites.

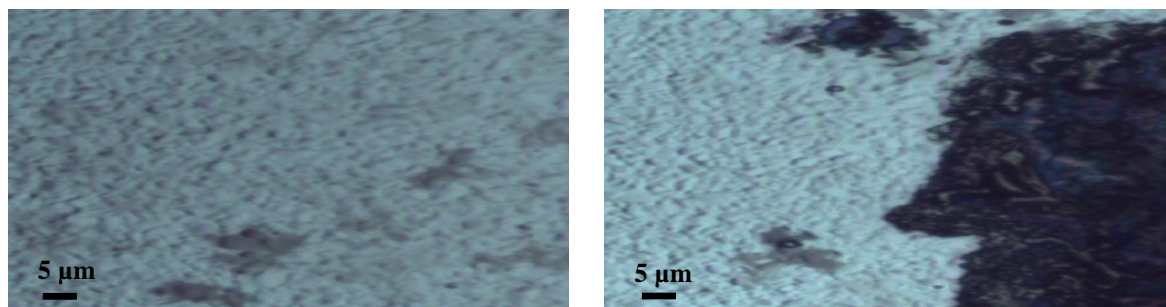
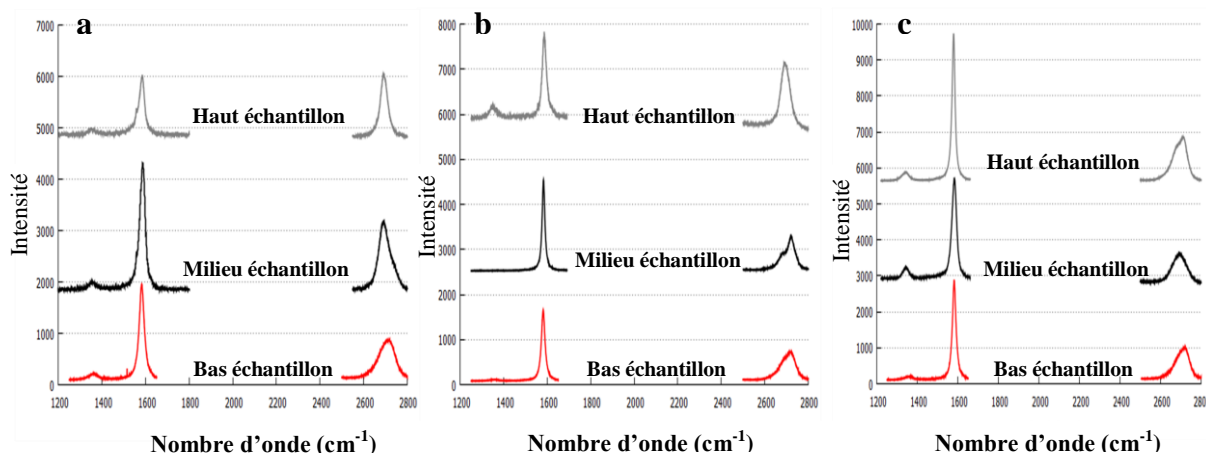


Figure 4.2: Observation par microscopie optique d'un substrat, après l'essai Ni5avec TiN

1.2 Etude de la reproductibilité et de l'uniformité des dépôts

1.2.1 Etude de répétabilité

La répétabilité du procédé de dépôt a été évaluée en reproduisant à plusieurs jours d'intervalles le même protocole opératoire correspondant aux essais Ni2, Ni2b, Ni2bb.



essai Ni2	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Ni2b	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Ni2bb	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut	0,11	1,09	Haut	0,14	0,74	Haut	0,07	0,31
Milieu	0,06	0,54	Milieu	0,01	0,32	Milieu	0,12	0,34
Bas	0,08	0,38	Bas	0,02	0,46	Bas	0,04	0,38
Moyenne	0,08	0,67	Moyenne	0,06	0,51	Moyenne	0,08	0,34

Figure 4.3 : Analyse par spectroscopie Raman des essais (a) Ni2, (b) Ni2b, (c) Ni2bb

Les spectres collectés sur les trois échantillons (figure 4.3) ont sensiblement les mêmes allures. De plus, les rapports de bande indiquent tous la présence de graphène multicouches de très bonne qualité cristalline. Le protocole de synthèse du graphène sur wafer de silicium revêtu de nickel est donc répétable.

1.2.2 Uniformité du dépôt

Lors des premiers dépôts, l'observation des échantillons par microscopie optique révèle la présence de taches noires à la surface du substrat (figure 4.4a). Des analyses Raman (figure 4.4b) ont alors été effectuées sur les différentes zones de l'échantillon.

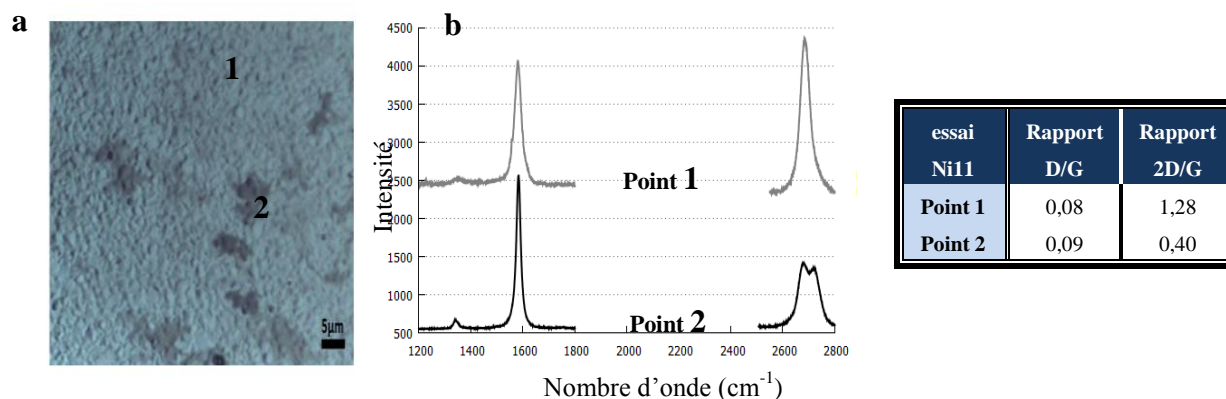
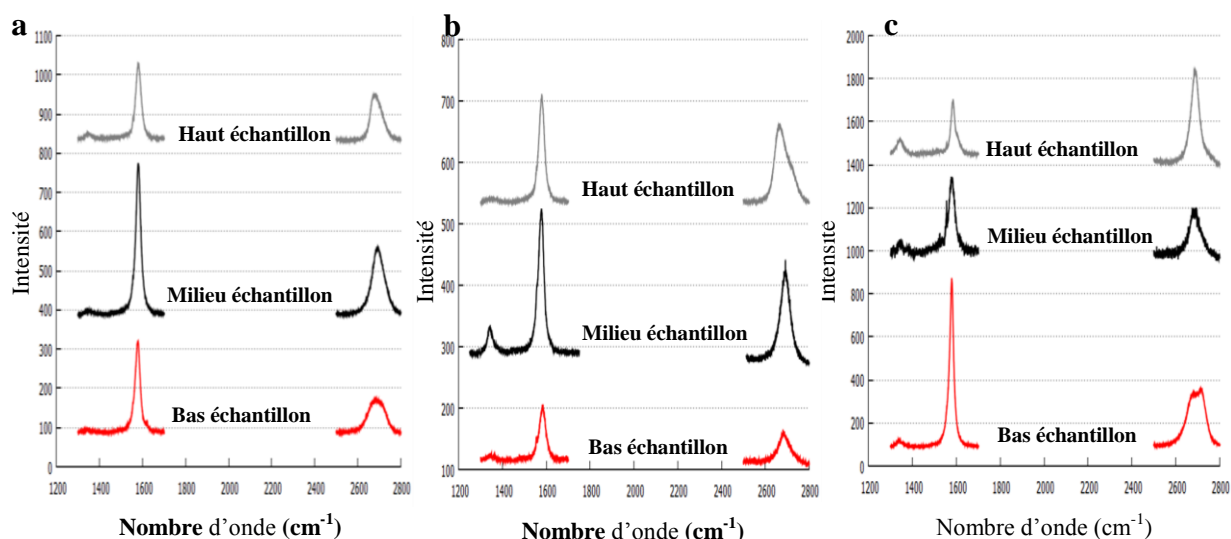


Figure 4.4 : (a) observation par microscopie optique et (b) spectroscopie Raman de l'essai Ni11. Les spectres Raman ont été collectés aux points 1 et 2 indiqués sur le cliché de microscopie optique.

Les spectres Raman réalisés en différents points du substrat montrent clairement une franche variation du nombre de couches. Alors que sur les zones claires, le graphène synthétisé est mono/bi-couches, sur les taches noires, c'est du graphite qui a été synthétisé, comme le montre le faible ratio de bande 2D/G et la forme particulière de la bande 2D. La présence de ces zones graphitiques a été maintes fois signalée dans la littérature pour la synthèse de graphène sur nickel (Kim et coll., 2009 ; Chae et coll., 2009). Plusieurs explications ont été proposées. L'hypothèse la plus fréquente est que cette inhomogénéité de couches de graphène est due au fait que la vitesse de diffusion du carbone au sein du nickel dépend de la structure cristalline de ce dernier (Chae et coll., 2009). Les joints de grain semblent générer un coefficient de diffusion du carbone supérieur à celui observé au cœur des grains, comme expliqué au chapitre 1. Cette variation de vitesse de diffusion conduit à la formation de graphène plus épais au niveau des joints de grain.

1.2.3 Influence de la position dans le réacteur

Le réacteur utilisé possède une zone isotherme de 40 cm, ce qui, avec les conditions opératoires utilisées ici représente un temps de séjour moyen du gaz de l'ordre de 30 s. La modélisation du réacteur du chapitre 3 a montré une évolution de la concentration des espèces dans le réacteur. Nous avons donc vérifié que le dépôt, à l'instar de ceux réalisés sur feuilles de cuivre, est le même en différents points de la zone isotherme du réacteur. Pour cela, des échantillons ont été placés en entrée (Ni6ae), au milieu (Ni6am) et en sortie (Ni6as) de cette zone.



essai	Rapport	Rapport	essai	Rapport	Rapport	essai	Rapport	Rapport
Ni6ae	D/G	2D/G	Ni6am	D/G	2D/G	Ni6as	D/G	2D/G
Haut	0,06	0,61	Haut	0,04	0,81	Haut	0,21	1,68
Milieu	0,02	0,45	Milieu	0,19	0,61	Milieu	0,11	0,63
Bas	0,03	0,41	Bas	0,07	0,62	Bas	0,02	0,36
Moyenne	0,04	0,49	Moyenne	0,10	0,68	Moyenne	0,11	0,89

Figure 4.5 : Spectres Raman (a) en entrée (Ni6ae), (b) au milieu (Ni6am), (c) en fin de zone isotherme (Ni6as)

La caractérisation des trois échantillons (figure 4.5) ne montre pas d'évolution franche du dépôt dans le réacteur. En effet, le graphène synthétisé en entrée, au milieu et en sortie de zone isotherme est sensiblement le même tant en termes de proportion de défauts que du nombre de couches. En effet, en tout point de la zone isotherme du réacteur, le protocole utilisé conduit à la synthèse de graphène multi-couches de bonne qualité cristalline.

1.3 Etude paramétrique

L'influence de la pression partielle du méthane et de l'hydrogène, du temps de dépôt et de la vitesse de refroidissement a été analysée comme décrit ci-dessous. Nous venons de constater que l'uniformité du dépôt était fortement discutable, ce qui s'avère préjudiciable pour observer l'influence d'un paramètre opératoire sur les caractéristiques du dépôt. Afin de s'affranchir au maximum du manque d'uniformité des dépôts, 9 spectres Raman seront collectés sur chacun des échantillons. Dans un souci de lisibilité, seul un spectre Raman représentatif du graphène formé est fourni par échantillon. En revanche, les rapports de bandes D/G et 2D/G indiqués dans les tableaux accompagnant les spectres Raman correspondent à la moyenne des rapports de bandes des 9 spectres Raman. Les deux valeurs extrêmes des rapports de bande ne sont pas prises en compte dans le calcul de cette moyenne.

1.3.1 Influence de la pression partielle de CH_4

Trois pressions partielles de méthane ont été étudiées (14, 7 et 5,5 Torr) correspondant à des concentrations en méthane de 19500, 9800 et 7800 ppm.

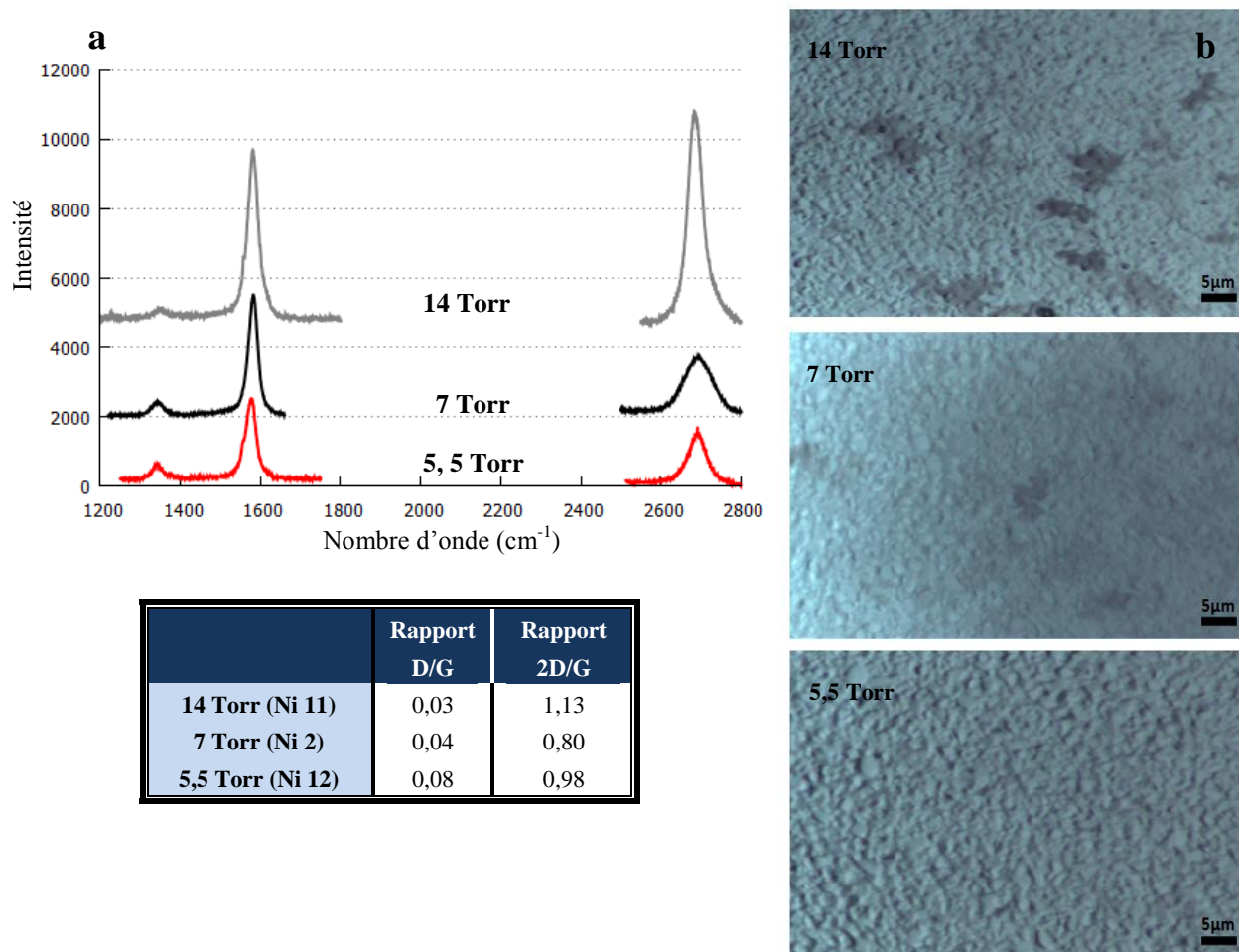


Figure 4.6 : (a) Spectroscopie Raman et (b) microscopie optique (essais Ni2, Ni11, Ni12)

Les rapports des bandes ne montrent pas une évolution très franche des caractéristiques du graphène en fonction de la pression partielle de méthane. Globalement, il semblerait que, contrairement aux observations présentées dans différentes études (Chae et coll., 2009), dans notre cas, une augmentation de la pression partielle de méthane permette une diminution du nombre moyen de couches. De même, la proportion de défauts semblerait légèrement décroître pour les dépôts obtenus avec les plus fortes pressions partielles de méthane (figure 4.6a).

Ces résultats sont surprenant et doivent être considérés avec précaution. En effet, les variations des rapports de bandes entre les essais sont relativement faibles et pourraient être altérés par le manque d'uniformité des échantillons malgré l'utilisation de 9 spectres Raman.

D'autant plus que, comme le montre les résultats de microscopie optique (figure 4.6b), les dépôts semblent perdre en homogénéité lorsque la concentration en gaz précurseur

augmente. Dès 7 Torr, des zones graphitiques apparaissent et leur proportion augmente avec la pression partielle de méthane. Ce phénomène rejoint la littérature (Cai et coll., 2009a).

Pour que le graphène synthétisé puisse être utilisé pour des applications en optoélectronique, il est nécessaire de parvenir à obtenir un dépôt très homogène. Une solution possible serait de limiter la formation des zones graphitiques avec de l'hydrogène. Par conséquent, l'influence de la pression partielle d'hydrogène a été étudiée.

1.3.2 Influence du rapport H_2/CH_4

Comme précédemment souligné, l'aptitude de l'hydrogène à graver les films de graphène déposé sur nickel a été démontrée à plusieurs reprises (Nandamuri et coll. 2010 ; Losurdo et coll., 2012). Ainsi deux ratios H_2/CH_4 ont été utilisés : 30 et 40, correspondant aux essais Ni4 et Ni6.

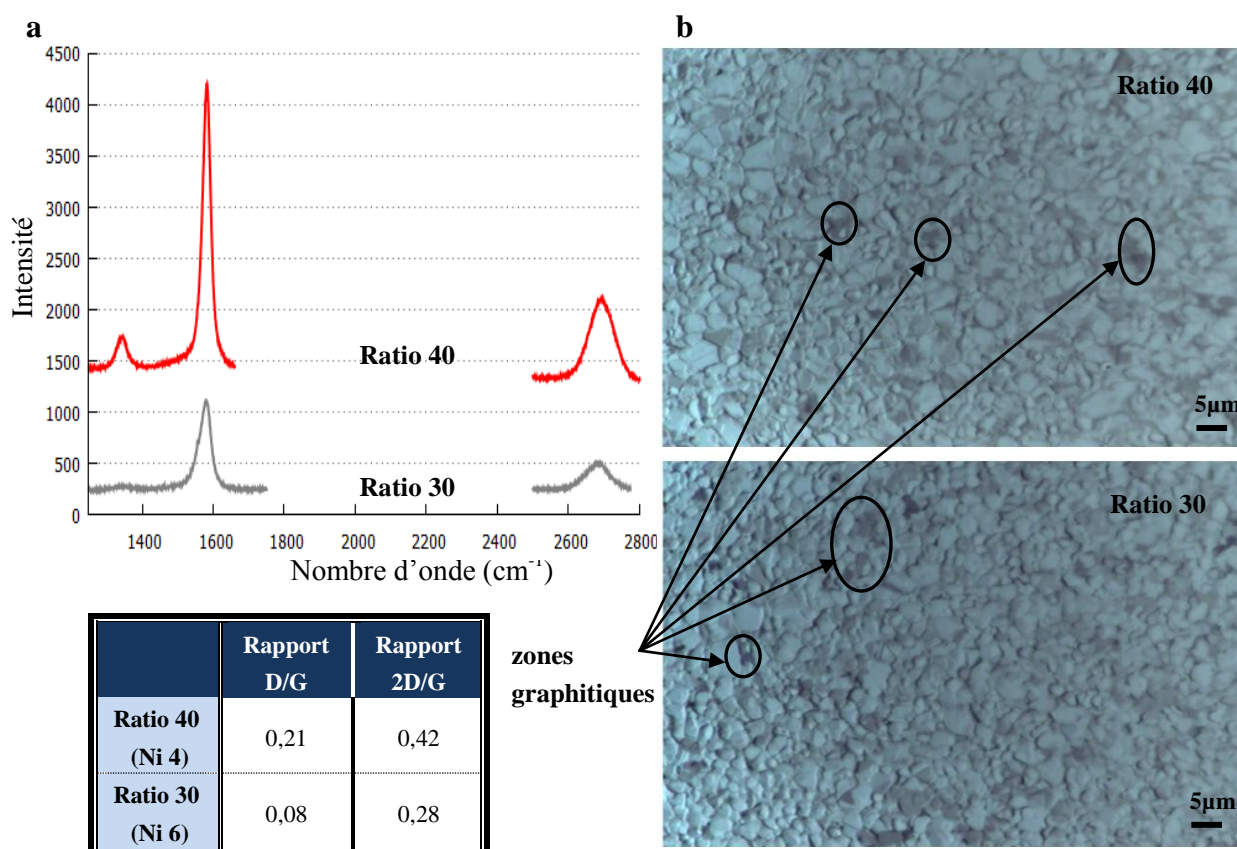


Figure 4.7: (a) Spectres Raman et (b) vues par microscopie optique (essais Ni4 et Ni6). Quelques zones graphitiques ont été mises en évidence par des cercles noirs.

Les résultats de la figure 4.7 montrent qu'une augmentation de la concentration de dihydrogène permet d'atténuer la formation de zones graphitiques. Il est très probable qu'une plus forte augmentation de ce paramètre permettrait de les inhiber. Néanmoins, cela n'a pas été testé, en raison de la limitation du débitmètre utilisé. Le calcul des ratios de bande semble indiquer une légère tendance à la diminution de la qualité du graphène lorsque la

concentration d'hydrogène augmente. En effet, le rapport des bandes D/G est de 0,08 pour une pression partielle d'hydrogène de 200 Torr et ce rapport atteint 0,21 lorsque la pression partielle d'hydrogène atteint 250 Torr.

Habituellement, augmenter la concentration d'hydrogène permet d'améliorer la qualité du film de graphène, car l'hydrogène va préférentiellement graver les carbones amorphes. Dans notre cas, les zones noires ne sont pas constituées de carbone amorphe mais de graphène multi-couches apparenté au graphite. Les spectres Raman effectués sur ces taches noires, présentés dans la figure 4.4, indiquaient d'ailleurs que la qualité cristalline, c'est-à-dire le rapport de bande D/G, des zones graphitiques était sensiblement la même que celle du reste du dépôt. Dans ces conditions, l'activité de gravure de l'hydrogène ne sera pas thermodynamiquement plus favorable au niveau des zones graphitiques que sur le reste du film synthétisé (Yu et coll., 2008). Ainsi, en augmentant la concentration d'hydrogène, les zones noires auront tendance à diminuer du fait de l'activité de l'hydrogène, mais, en parallèle, toujours sous l'effet de l'hydrogène, les zones claires seront-elles aussi partiellement gravées, conduisant à la formation de davantage de défauts au sein de la couche de graphène (Losurdo et coll., 2011). Le nombre de couches paraît inchangé pour les deux conditions testées.

Cette étude met en évidence qu'augmenter la pression partielle de dihydrogène n'est pas la solution pour homogénéiser le nombre de couches. Un temps de dépôt plus court pourrait peut être permettre de limiter la quantité de carbone absorbé par le nickel inhibant ainsi la formation de ces zones graphitiques. Par conséquent, l'influence du temps de dépôt a été étudiée.

1.3.3 Influence du temps de dépôt

Contrairement au cuivre, le dépôt sur Ni a toujours été reconnu non autolimitant. Par conséquent, comme quelques études l'ont montré (Liu et coll., 2009 ; Park et coll., 2009), plus le temps de dépôt est long, plus le nombre de couches obtenues sera important. Néanmoins, suivant le mécanisme le plus communément admis, à partir d'un certain temps, le dépôt ne devrait plus évoluer. En effet, une fois le nickel saturé en carbone, l'allongement du temps de dépôt ne permettra pas d'accroître la concentration d'atomes de carbone au sein du nickel. Dès lors, au cours du refroidissement, la quantité de carbone sera indépendante du temps de dépôt et le film synthétisé sera comparable à celui obtenu pour des temps de dépôts différents. Cependant, comme abordé dans le paragraphe 4.4 du chapitre 1, Juang et coll. (2010) et Huang et coll. (2012), ont proposé un mécanisme de formation en continu. Dès lors, le nombre de couches de graphène formées devrait évoluer avec le temps.

Ici, une diminution du temps de dépôt a été étudiée dans le but de diminuer le nombre de couches formées et limiter la formation des zones graphitiques. En effet, Umair et coll. (2012) ont montré que l'utilisation de temps de dépôt très courts, entre 30 s et 2 min

permettait l'obtention de graphène bi-couches avec relativement peu de défauts. Trois durées de dépôt ont été testées : 2, 5, 10 min correspondant respectivement aux essais Ni9, Ni6 et Ni7. Pour chacun des essais, la quantité de méthane introduite durant l'étape de dépôt est supérieure à la capacité d'absorption de carbone du catalyseur.

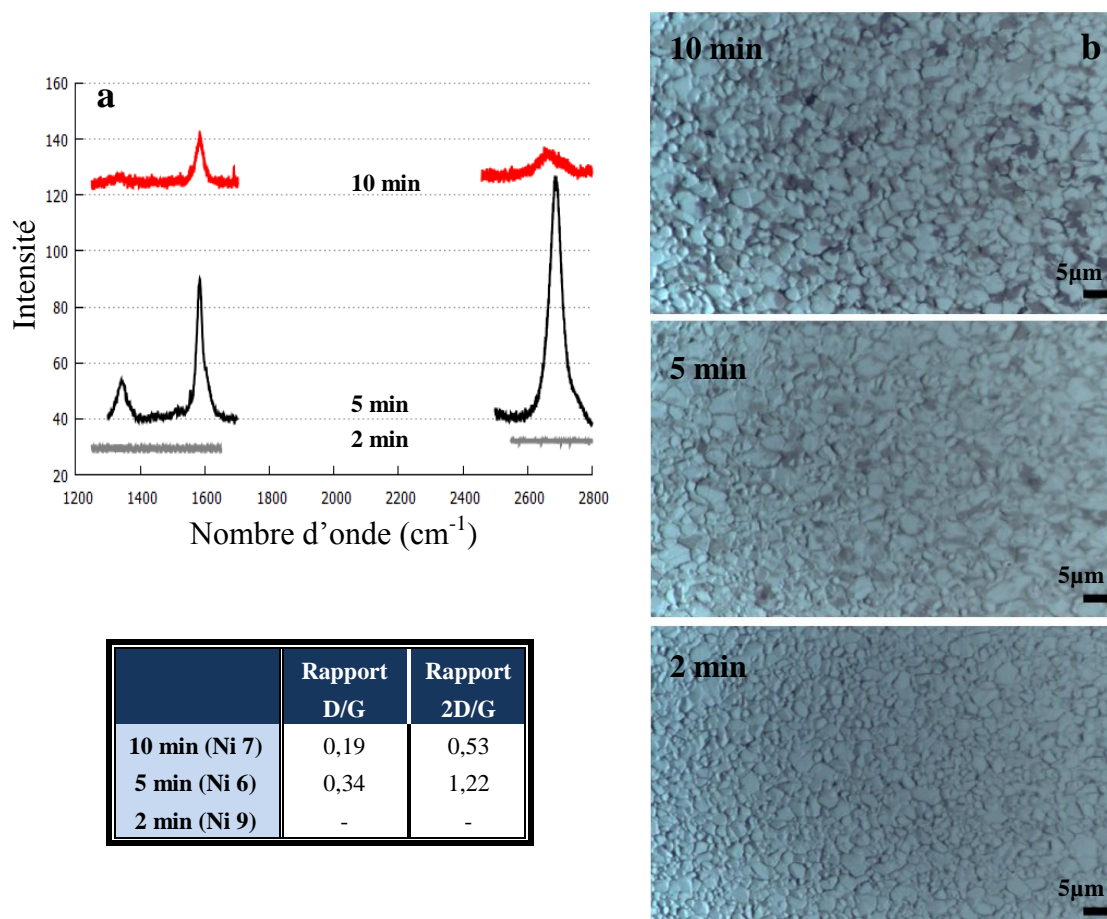


Figure 4.8: (a) Spectres Raman, (b) Vues en microscopie optique (essais Ni7, Ni6, Ni9)

Les observations micrographiques (figure 4.8b) mettent en évidence une diminution de la proportion de zones graphitiques lorsque la durée de dépôt est réduite. Les spectres Raman montrent que le nombre de couches formées tend à augmenter avec la durée de dépôt. En effet, le rapport des bandes 2D/G passe de 1,22, soit un dépôt bi-couches, à 0,53 ce qui correspond à du graphène multi-couches. Ces observations rejoignent celles de la littérature (Liu et coll., 2009 ; Park et coll., 2009 ; Chae et coll., 2009). Néanmoins, la diminution du temps de dépôt a une limite. En effet, pour des durées de dépôt trop réduites, ici 2 minutes, aucun dépôt n'est obtenu. Avec ces conditions opératoires, le temps de mise en régime est supérieur à 1 minute, ceci pourrait expliquer qu'aucun dépôt ne se forme pour le temps de dépôt le plus court testé.

Par ailleurs une augmentation sensible du rapport de bande D/G et donc de la qualité cristalline est à noter lorsque la durée de dépôt diminue.

Ainsi utiliser des temps de dépôt courts serait néfaste à la qualité du graphène synthétisé. Cela pourrait être dû à l'adaptation des mailles du réseau cristallin du graphène

avec celui du nickel. Lorsque le temps de dépôt est court, le dépôt est moins épais et donc les couches analysées sont celles qui subissent les interactions nickel-graphène. A l'inverse, dans le cas d'un dépôt épais, obtenu avec un temps de dépôt long, les couches analysées sont plus éloignées du nickel et donc sont moins sensibles à la structure cristalline du catalyseur. Par conséquent le seul fait de jouer sur le temps de dépôt n'est pas suffisant pour former du graphène uniforme. De plus, la diminution trop importante de la durée du dépôt pourrait également être préjudiciable à la répétabilité du procédé.

1.3.4 Influence de la vitesse de refroidissement

Alors que sur cuivre ce paramètre semble relativement peu important, les études portant sur la synthèse de graphène sur nickel par CVD ont pour la plupart mis en évidence un effet prononcé de ce paramètre (Yu et coll., 2008). Pour cette étude des échantillons ont été synthétisés en utilisant les trois configurations possibles avec notre dispositif, à savoir :

- four fermé autour du réacteur → vitesse de refroidissement : 12°C/min
- four ouvert autour du réacteur → vitesse de refroidissement : 170°C/min
- four retiré du réacteur → vitesse de refroidissement : 240°C/min

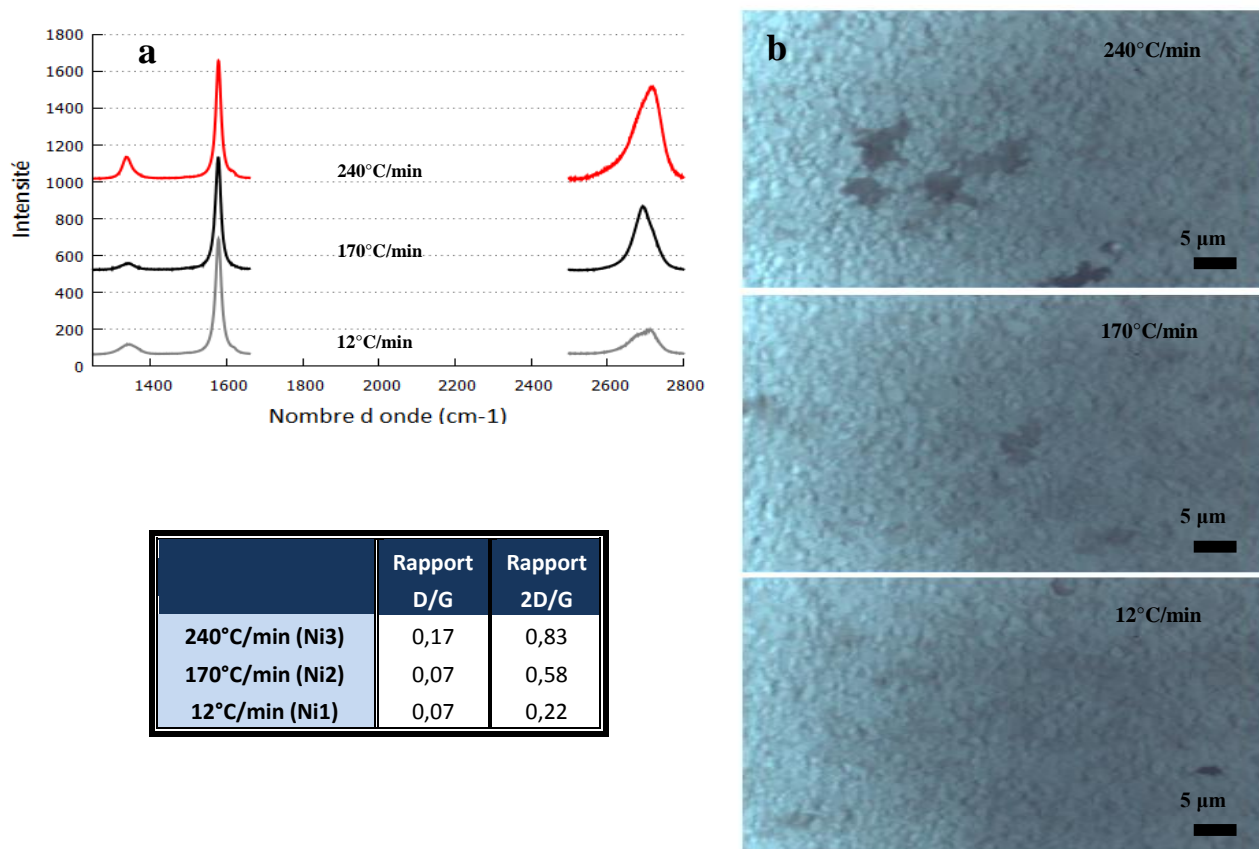


Figure 4.9 : (a) Spectroscopie Raman et (b) microscopie optique (essais Ni1, Ni2, Ni3)

Le nombre de couches de graphène formé tend à augmenter pour les vitesses de refroidissement les plus faibles (figure 4.9a). En contrepartie, un refroidissement rapide a pour conséquence d'augmenter légèrement la proportion de défauts au sein de la couche et de favoriser la formation des zones graphitiques. Ces observations rejoignent les constats de la littérature. En effet, plusieurs études ont montré qu'une diminution de la vitesse de refroidissement se traduit habituellement par une augmentation du nombre de couches formées (Reina et coll., 2008 ; O'Brien et coll., 2010). Lorsque la vitesse de refroidissement est importante, une partie des ad-atomes de carbone absorbés dans le nickel est piégée. Ce phénomène pourrait être apparenté à une trempe. Le refroidissement étant rapide, les ad-atomes de carbone ségrégués à la surface du catalyseur ont peu de temps pour s'agencer impliquant la formation de défauts. En revanche, lorsque la vitesse de refroidissement est plus lente, l'ensemble des atomes de carbones absorbés dans le catalyseur peuvent migrer à la surface de l'échantillon lors du refroidissement, permettant la formation d'un plus grand nombre de couches. De plus, le substrat étant à une température suffisante pour assurer la mobilité des ad-atomes de carbone à sa surface durant plus longtemps, le désordre cristallin est minimisé.

2 Mousse de nickel

Le graphène est potentiellement intéressant pour la détection de gaz (Yavaril et coll., 2011), les super-capacités (Wang et coll., 2009a) ou encore pour être utilisé comme électrode dans les batteries Li-ion (Brownson et coll., 2011). Pour ce type d'applications disposer d'un matériau ayant une surface spécifique importante représente un atout, c'est pourquoi l'utilisation de catalyseur sous forme de mousse est intéressante. A notre connaissance, seules des mousses de nickel et, dans une moindre mesure, de cuivre ont été utilisées pour servir de catalyseur dans la synthèse de graphène.

Certaines applications nécessitent que le substrat métallique soit éliminé. Les mousses de cuivre ne permettent de former qu'un nombre de couches limité. Dès lors, l'élimination du cuivre est impossible car la structure de graphène est trop fragile pour « s'autoporter ». Ce qui était le défaut des substrats plans de nickel, à savoir la formation de graphène multi-couches est ici un avantage puisque, la structure aérée de la mousse est conservée même après l'élimination de la structure métallique. Dans notre étude, seules les mousses de nickel ont donc été étudiées. Notre objectif ici est de mieux comprendre l'influence des paramètres de synthèse afin d'essayer de contrôler la qualité cristalline et le nombre de couches formées. La mousse de nickel Alantum a donc été utilisée. La taille des substrats est de 2x2 cm². Les conditions opératoires détaillées sont fournies en annexe 5. Les paramètres opératoires clés sont donnés dans le tableau 4.2.

Nom Essai	débit de H ₂ (sccm)	débit de CH ₄ (sccm)	pression partielle de CH ₄ (Torr)	Durée dépôt (min)	Vitesse Refroidissement (°C/min)
Ni 1	140	5	7	5	12
Ni 2	140	5	7	5	170
Ni 2b	140	5	7	5	170
Ni 2bb	140	5	7	5	170
Ni 3	140	5	7	5	240
Ni 4	200	5	6	5	170
Ni 6	140	4	6	5	170
Ni 7	150	4	6	10	170
Ni 11	150	10	14	5	170
Ni 12	150	4	6	5	170
Ni 16	100	2	3	10	240
Ni 18	100	2	3	15	240

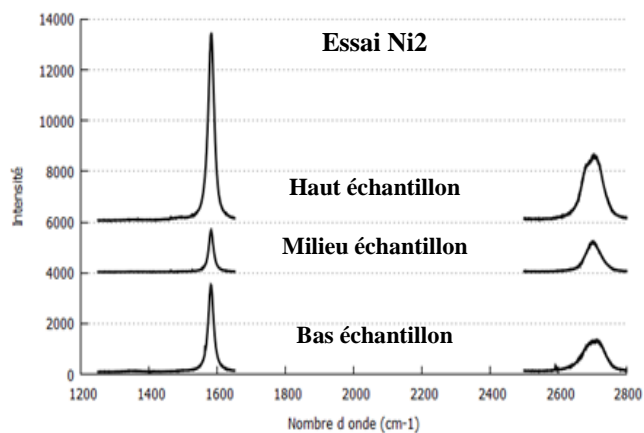
Tableau 4.2 : Conditions opératoires des essais sur mousse de nickel à 1000°C et 700 Torr

Au cours de cette étude, l'influence des pressions partielles de méthane et d'hydrogène, de la durée de dépôt et de la vitesse de refroidissement a été étudiée. Mais dans un premier temps, une étude préliminaire a été menée concernant la répétabilité, l'uniformité des dépôts et l'influence de la position des substrats dans le réacteur.

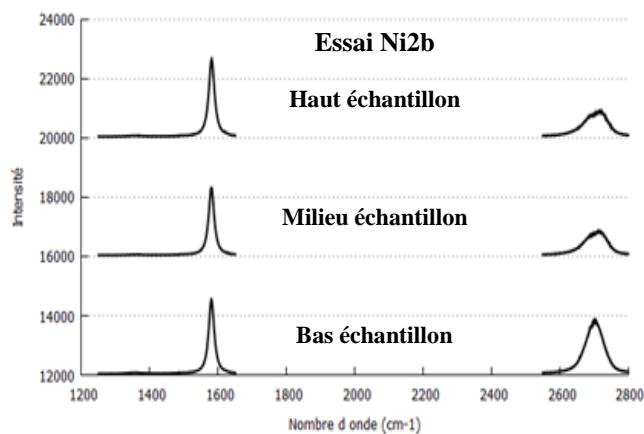
2.1 Etude préliminaire :

2.1.1 Répétabilité du procédé

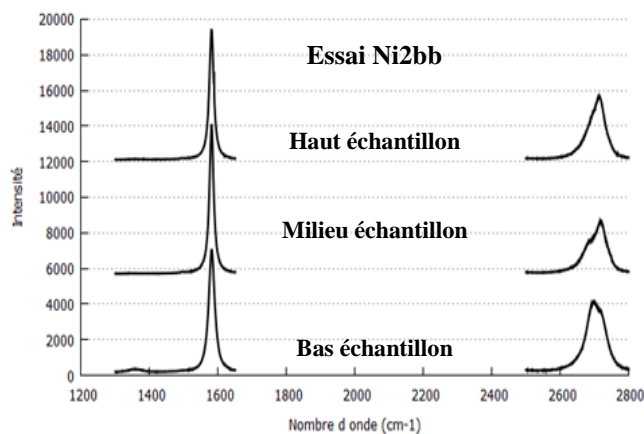
Trois échantillons ont été réalisés à plusieurs jours d'intervalles. Les spectres Raman collectés sur les trois échantillons (figure 4.10) sont comparables entre eux comme les rapports des bandes D/G et 2D/G, indiquant de fait une bonne répétabilité du procédé de synthèse sur mousse.



essai Ni2	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut échantillon	0,01	0,41
Milieu échantillon	0,00	0,86
Bas échantillon	0,05	0,43
Moyenne	0,02	0,57



essai Ni2b	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut échantillon	0,01	0,41
Milieu échantillon	0,00	0,43
Bas échantillon	0,03	0,58
Moyenne	0,01	0,47

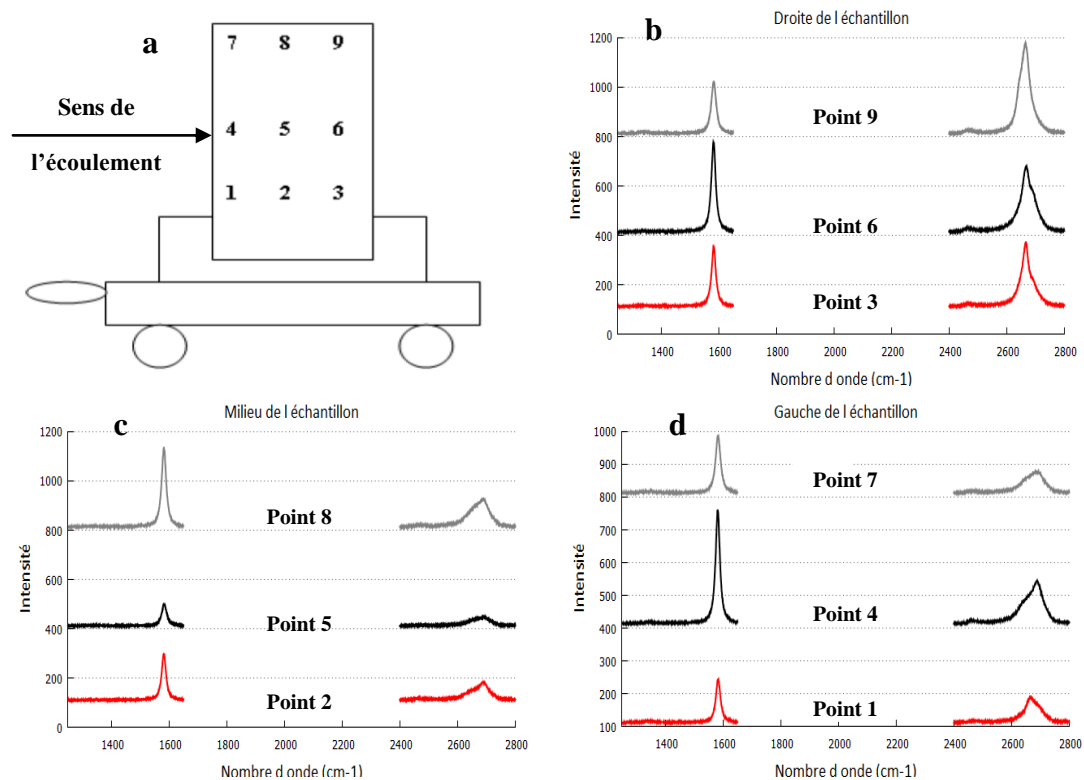


essai Ni2bb	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut échantillon	0,01	0,53
Milieu échantillon	0,00	0,41
Bas échantillon	0,09	0,68
Moyenne	0,03	0,54

Figure 4.10 : Spectres Raman (Ni2, Ni2b, Ni2bb)

2.1.2 Uniformité du dépôt

L'échantillon Ni 18b a été analysé en 9 points, comme détaillé en figure 4.11a.



	Rapport D/G	Rapport 2D/G		Rapport D/G	Rapport 2D/G		Rapport D/G	Rapport 2D/G
Point 7	0,01	0,32	Point 8	0,01	0,32	Point 9	0,04	1,72
Point 4	0,02	0,38	Point 5	0,02	0,56	Point 6	0,02	0,69
Point 1	0,08	0,56	Point 2	0,01	0,45	Point 3	0,02	1,12
Moyenne	0,04	0,42	Moyenne	0,01	0,44	Moyenne	0,03	1,18

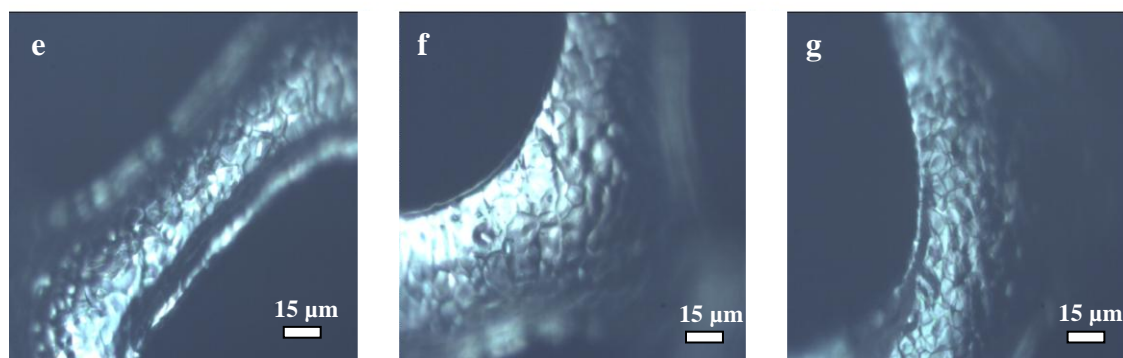


Figure 4.11 : (a) Points de collecte des différents spectres Raman à la surface de l'échantillon. (b) (c) et (d) Spectres Raman en différents points de l'échantillon. (e), (f) et (g) Clichés obtenus, par microscopie optique, issus respectivement des points 7,8, et 9. (essai Ni18b)

Les spectres Raman (figure 4.11 b à d) mettent clairement en évidence une forte inhomogénéité du nombre de couches comme observé par d'autres études sur substrats de nickel plan (Zhang et coll., 2010b ; Reina et coll., 2008) et sur mousse (Bi et coll., 2011). En effet, le ratio des bandes 2D/G varie entre 1,72 et 0,32 d'un spectre à l'autre, soit un dépôt allant du graphène bi-couches au graphène multi-couches. En revanche, le ratio D/G est très uniforme et est faible pour l'ensemble des spectres indiquant une bonne qualité cristalline. Ce résultat est similaire à celui obtenu par Bi et coll. (2011) sur mousse de Ni.

Par ailleurs, il semble qu'à droite de l'échantillon, vers la sortie du réacteur, le nombre de couches formées ait tendance à diminuer. Ceci pourrait être lié à une baisse de concentration en espèces réactives, du fait soit de leur consommation par la partie amont du substrat, soit de la pyrolyse du méthane le long du réacteur, soit des deux causes combinées. Cette observation pose la question des mécanismes de formation du graphène sur nickel. En effet, en considérant que la formation du graphène est uniquement reliée à des phénomènes d'absorption/précipitation, la quantité de méthane injecté dans le réacteur est nettement supérieure à la capacité d'absorption de l'échantillon.

En revanche, en considérant, comme abordé précédemment, que la formation du graphène sur nickel est issue de mécanismes continus, cette observation serait plus plausible.

Cette évolution n'est pas visible par contraste de couleur sur les photos obtenues par microscopie optique contrairement aux substrats plans. La structure alvéolaire de la mousse rend difficile les observations par microscopie optique. En effet, la faible profondeur de champs inhérente au dispositif ne permet l'observation que de petites surfaces du substrat, ce qui s'avère être insuffisant pour distinguer les variations de nombre de couches. C'est pourquoi la microscopie optique n'a pas été utilisée dans la suite de l'étude.

Afin de s'assurer que du graphène se formait uniformément même au cœur de la mousse, une coupe en partie centrale de l'échantillon a été observée par MEB-FEG (figure 4.12).

Du graphène est bien visible au cœur de l'échantillon. Ce type d'observations a été reproduit de nombreuses fois, démontrant que le graphène se forme partout en surface de la mousse. La discontinuité apparaissant sur le cliché (a) est certainement la résultante des contraintes exercées pour cliver la mousse de nickel. Par ailleurs, ces deux images montrent un aspect plissé de la couche de graphène qui est dû à la différence de dilatation thermique entre le graphène et le substrat (Pollard et coll., 2009 ; Chae et coll., 2009). Par ailleurs, sur le cliché (c) et (d) la formation de graphène sur la surface interne des branches creuses de la mousse de nickel est mise en évidence. Cette observation confirme le fait qu'il y a bien une diffusion des atomes de carbone au sein du nickel à tel point que ces derniers parviennent à traverser les parois des branches de la mousse dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques micromètres. Des observations comparables ont été faites sur tous les échantillons observés par MEB-FEG.

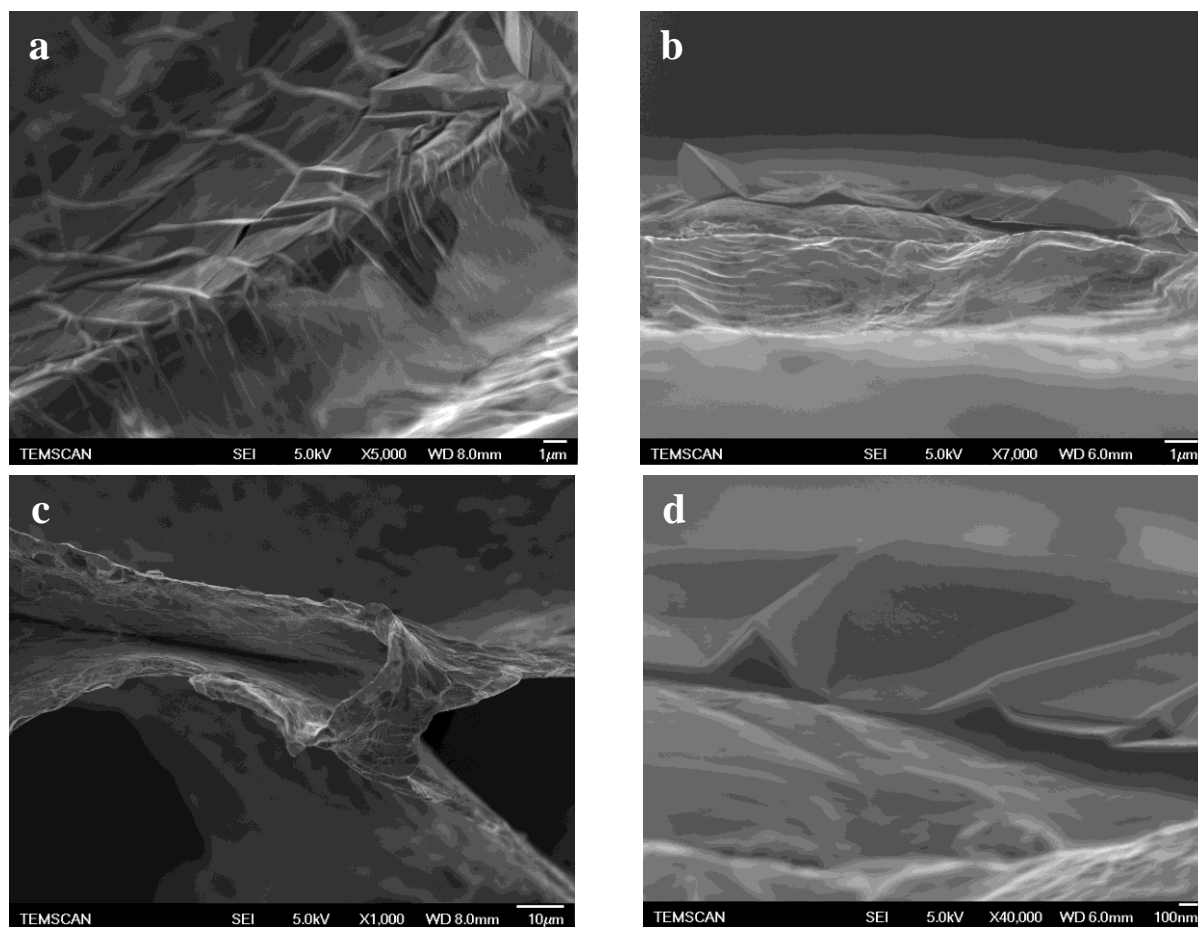


Figure 4.12 : Photos par MEB FEG de l'échantillon Ni 18 : (a) et (b) surface externe de la mousse, (c) branche creuse de la mousse, (d) intérieur de la branche de nickel

Ces résultats sont en accord avec l'étude de Cao et coll. (2011) qui dans leur étude montrent que sur un même échantillon le nombre de couches formées oscille entre la monocouche et le multi-couches. Chen et coll. (2011b) et Bi et coll. (2011) constatent eux aussi d'importantes variations du nombre de couches au sein de leur échantillon. En revanche, Tang et coll. (2011) suggèrent que le nombre de couches de graphène synthétisé sur leur mousse de nickel est uniforme.

Pour minimiser l'impact de l'inhomogénéité du nombre de couches sur les résultats de l'étude paramétrique qui va suivre, trois spectres Raman répartis horizontalement sur l'échantillon seront collectés à mi-hauteur. Les ratios des bandes de chaque spectre issus d'un échantillon seront moyennés. Ces derniers seront alors utilisés pour comparer les échantillons entre eux.

2.1.3 Influence de la position dans le réacteur

Nous venons de voir qu'une évolution du nombre de couches de graphène formé a lieu sur la largeur d'un échantillon. Pour étudier la position dans le réacteur, trois échantillons

ont été placés à l'entrée (Ni16e), au milieu (Ni16m) et à la sortie (Ni16s) de la zone isotherme.

A l'oeil, le dépôt n'apparaît pas identique suivant sa position dans le réacteur. Sur les échantillons placés à l'entrée et au milieu de la zone isotherme, le dépôt semble homogène, avec une coloration foncée visible sur l'ensemble de la surface de la mousse. En revanche, pour l'échantillon placé en fin de zone isotherme, des zones dénuées de coloration sont visibles et côtoient des zones plus foncées

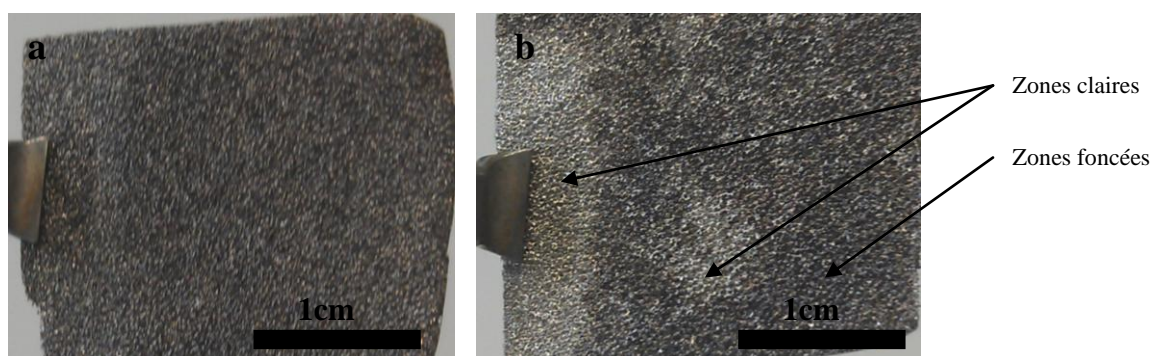


Figure 4.13 : Vues des échantillons de mousse de Ni après dépôt (a) au milieu de zone isotherme (essai Ni16m) (b) en sortie de zone isotherme (essai Ni16s)

L'échantillon Ni16s, a été observé par MEB couplé à une sonde EDX (figure 4.14).

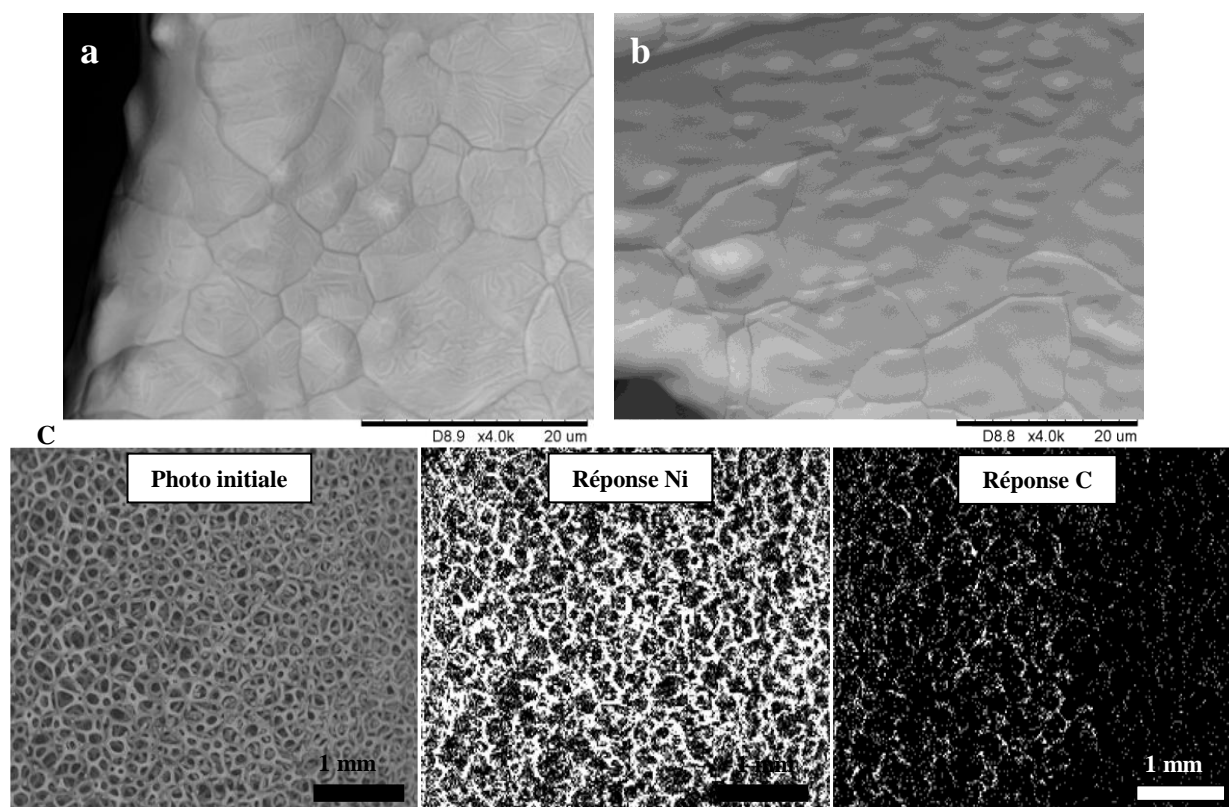
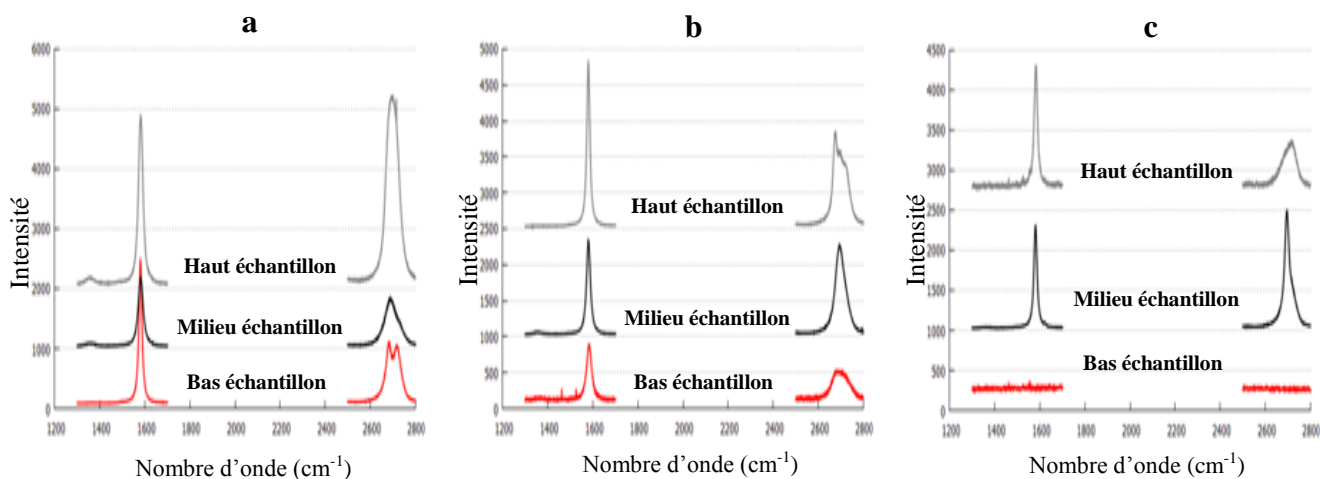


Figure 4.14 : Clichés MEB d'une zone de mousse de Ni (a) foncée, (b) claire, (c) analyse EDX au niveau de la frontière entre les zones claire et foncée (essai Ni16s)

Par MEB, comme déjà expliqué, la présence de graphène est révélée par la présence de plissures à la surface de l'échantillon. Ces plissures peuvent être observées sur le premier cliché (figure 4.14a) issue d'une zone foncée, mais pas sur le second (figure 4.14b) issue d'une zone claire, ce qui semble confirmer l'absence de dépôt en certains points de l'échantillon.

Pour rappel, par EDX, l'élément considéré est présent au niveau des zones brillantes. De toute évidence, du nickel est bien présent sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Il n'en est pas de même avec le carbone. En effet, une zone brillante est visible sur la gauche de l'image traduisant de fait la présence de carbone, tandis que la partie droite est sombre et semble donc dépourvue de carbone.

Une étude par spectroscopie Raman est également nécessaire, afin de s'assurer que le graphène obtenu en entrée de zone isotherme est équivalent à celui synthétisé en bout de zone chaude. Les spectres Raman obtenus sur les trois échantillons sont présentés dans la figure 4.15.



essai Ni16e	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Ni16m	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Ni16s	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut	0,04	1,14	Haut	0,00	0,50	Haut	0,00	0,36
Milieu	0,05	0,75	Milieu	0,02	0,93	Milieu	0,01	1,09
Bas	0,01	0,43	Bas	0,04	0,53	Bas	/	/
Moyenne	0,03	0,77	Moyenne	0,02	0,65	Moyenne	0,01	0,73

Figure 4.15 : Spectres Raman (a) en entrée, (b) au milieu, (c) en fin de zone isotherme

L'allure des pics 2D et G varie à la surface d'un même échantillon et entre les échantillons, ce qui confirme l'hétérogénéité en nombre de couches du graphène formé. La plupart de ces spectres sont révélateurs de la présence de graphène multi-couches. Ils confirment également la très bonne qualité cristalline du dépôt. Le recouvrement partiel de l'échantillon placé en fin de zone isotherme est confirmé par spectroscopie Raman. La position du substrat ne semble pas jouer un rôle majeur dans les caractéristiques du graphène synthétisé entre l'entrée et le milieu de zone isotherme.

Des expériences supplémentaires ont permis de montrer qu'une augmentation du temps de dépôt (Ni18) ou du débit de gaz précurseur (Ni19) permettait d'avoir un recouvrement total des substrats, même en sortie. Pourtant, d'après nos calculs l'injection dans le réacteur de 2 sccm de méthane pendant 10 min, fournit une quantité de carbone en théorie, largement suffisante pour saturer $1,7 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$ de mousse de nickel. Lors des essais, la surface de mousse traitée en une analyse est au maximum de l'ordre de plusieurs dizaines de cm^2 . Plusieurs raisons pourraient expliquer le besoin d'avoir une quantité relativement importante de méthane pour obtenir un recouvrement total des substrats :

- Une première hypothèse concernerait la nécessité de former certaines espèces réactives en phase homogène pour permettre la synthèse de graphène. Comme montré au chapitre précédent, à 1000°C , des espèces radicalaires se forment spontanément par pyrolyse du méthane. Il est envisageable que ce soit ces espèces radicalaires qui permettent la dissolution du carbone à la surface du nickel. Or, en fin de zone isotherme le gaz ne contient peut être pas assez de ces espèces réactives. Cela pourrait expliquer la nécessité d'augmenter la concentration de méthane ou d'allonger la durée du dépôt pour obtenir un dépôt continu en fin de zone isotherme.

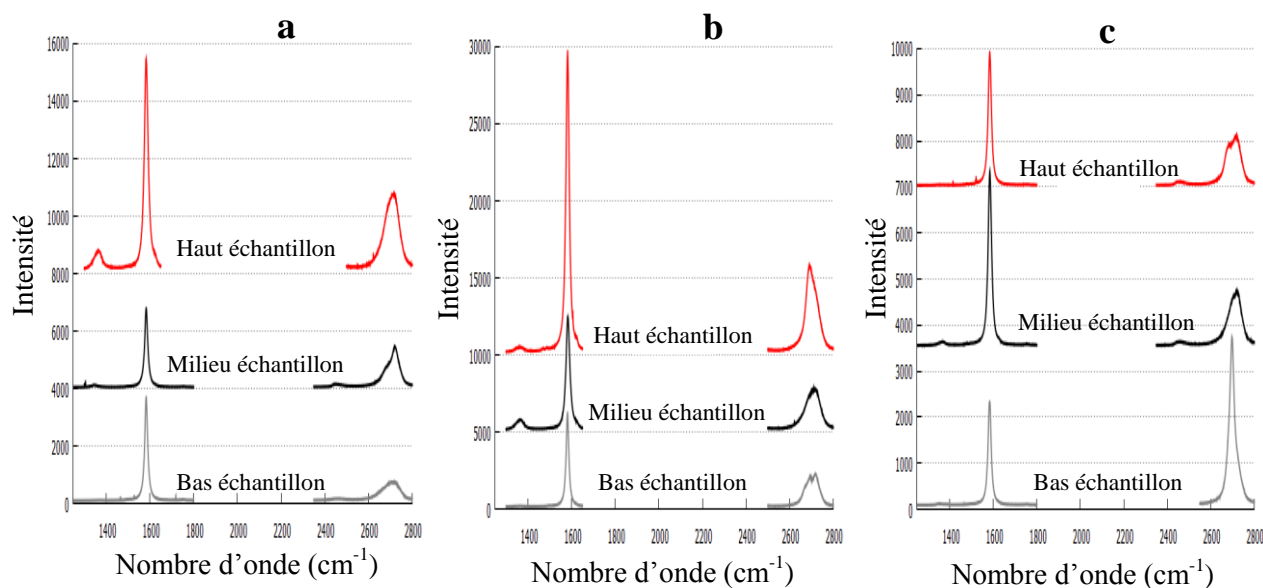
- Une autre hypothèse est que, comme suggéré par Huang et coll. (2012), la formation du graphène pourrait impliquer non seulement des mécanismes de dissolution/précipitation, mais aussi des mécanismes surfaciques comme sur cuivre. La coexistence de ces deux modes de formation entrainerait une consommation du méthane supérieure à celle attendue et par conséquent, la concentration de méthane en sortie de zone isotherme s'avérerait insuffisante pour permettre l'obtention d'un film continu de graphène.

2.2 Etude paramétrique

Comme pour les dépôts réalisés sur substrat plan, nous venons de voir que les dépôts sont peu uniformes à la surface de l'échantillon. Par conséquent 9 spectres Raman ont été collectés sur chaque échantillon. Toujours par soucis de lisibilité seul 3 spectres par échantillon, correspondant aux points d'analyses 2, 5, 8 de la figure 4.11a, seront représentés. En revanche, comme précédemment, les moyennes présentées au bas de chacun des tableaux accompagnant les spectres seront calculées en prenant en compte les 9 spectres Raman. Les deux valeurs extrêmes des rapports de bande ne sont pas prises en compte dans le calcul de cette moyenne.

2.2.1 Influence de la pression partielle de CH_4

Trois pressions partielles de gaz précurseur ont été étudiées, 14, 7 et 5,5 Torr, correspondant à des concentrations de 2%, 1%, et 0,5% vol. en CH_4 .



essai Ni12b 5,5 Torr	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Ni2b 7 Torr	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Ni11b 14 Torr	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut	0,08	0,37	Haut	0,03	0,29	Haut	0,00	0,29
Milieu	0,01	0,45	Milieu	0,11	0,37	Milieu	0,01	0,37
Bas	0,00	0,25	Bas	0,01	0,35	Bas	0,02	1,29
Moyenne	0,02	0,39	Moyenne	0,03	0,43	Moyenne	0,02	0,49

Figure 4.16: Spectres Raman pour (a) essai Ni12b, (b) essai Ni2b et (c) essai Ni11b

Les résultats Raman (figure 4.16) indiquent l'existence d'une très bonne qualité cristalline pour les trois pressions partielles étudiées.

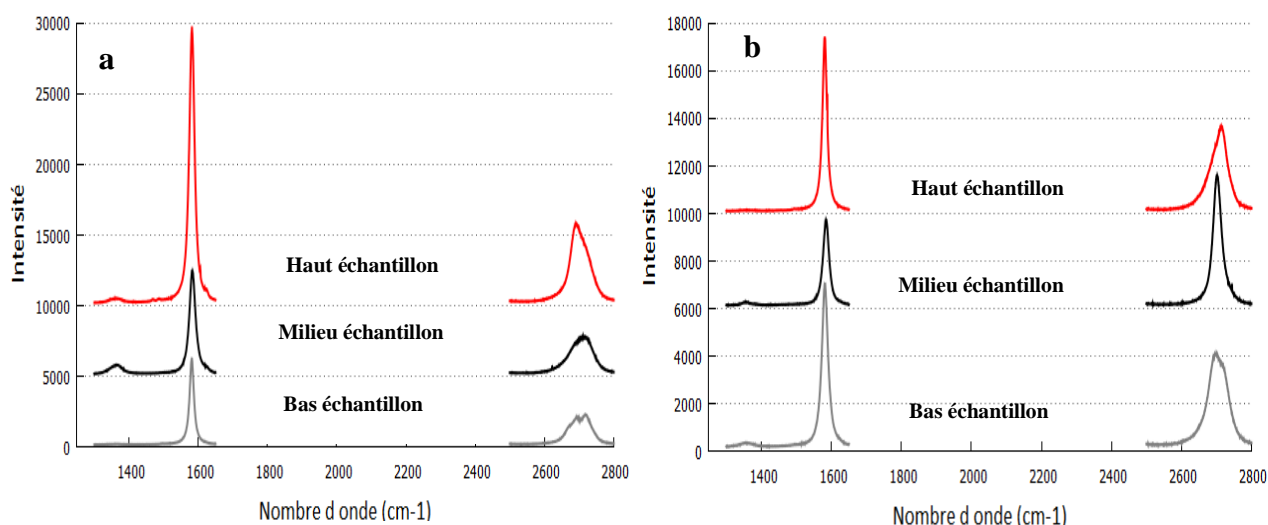
Bi et coll. (2011) ont observé une augmentation du nombre de couches avec le débit de méthane, tout comme Chen et coll. (2011b). Dans notre étude, le rapport moyen des bandes 2D/G n'évolue pas en fonction de la pression partielle de méthane. Cette observation ne signifie pas forcément que le nombre de couche n'évolue pas. En effet, lorsque le graphène obtenu présente un nombre de couches important, la spectroscopie Raman n'est plus adaptée pour estimer le nombre de couches du film. Il nous est donc difficile de conclure. Néanmoins, notons la présence sur plusieurs spectres d'un épaulement voir d'un dédoublement de la bande 2D qui est significatif de la présence de graphite.

2.2.2 Influence du rapport de concentration H_2/CH_4

Deux ratio H_2/CH_4 ont été étudiés, respectivement fixés à 30 et 40.

D'après les résultats Raman (figure 4.17), à l'exception d'un point singulier en milieu d'échantillon Ni 2b, le rapport D/G reste très bas pour les deux ratios mais légèrement plus élevé pour le rapport H_2/CH_4 de 30.

Le nombre de couches tend à diminuer lorsque la pression partielle d'hydrogène augmente. Cette observation s'accorde donc avec les résultats de Bi et coll. (2011) sur mousse.



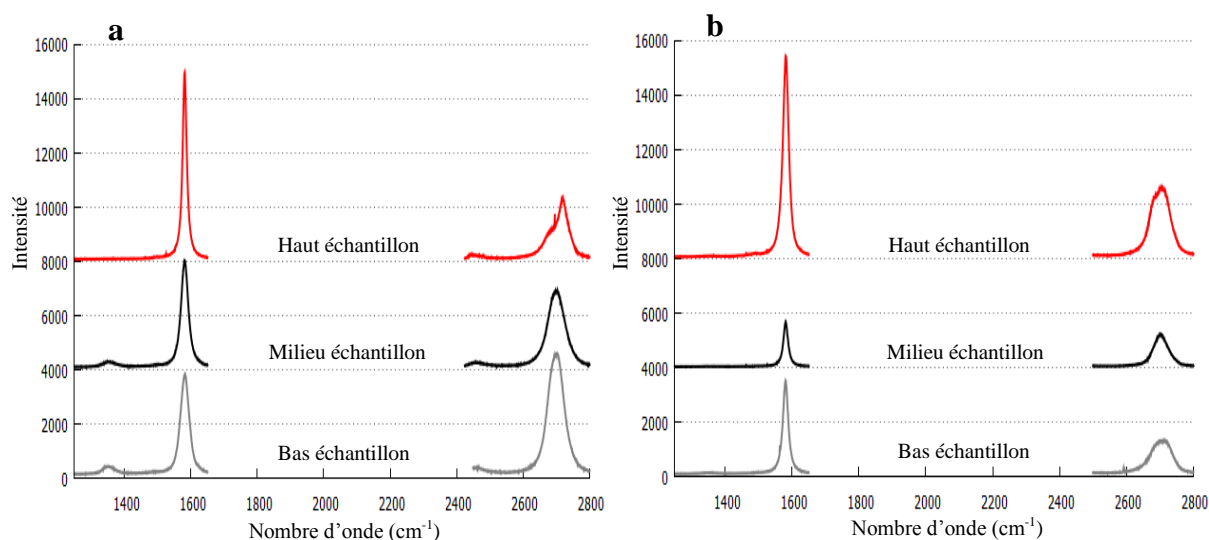
essai Ni2b H ₂ /CH ₄ = 30	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Ni4b H ₂ /CH ₄ = 40	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut	0,03	0,29	Haut	0,00	0,51
Milieu	0,11	0,37	Milieu	0,03	1,47
Bas	0,01	0,35	Bas	0,01	0,58
Moyenne	0,04	0,43	Moyenne	0,01	0,89

Figure 4.17 : Spectres Raman avec un ratio H₂/CH₄ de (a) 30 (essai Ni2b) et (b) 40 (essai Ni4b)

Dans notre cas, la diminution du nombre de couches pourrait être attribuée à l'attaque chimique de l'hydrogène. En effet, comme mentionné à plusieurs reprises, l'hydrogène peut graver le graphène. Losurdo et coll. (2012) ont également mentionné que l'hydrogène pouvait inhiber la formation du graphène en s'adsorbant sur les sites actifs pour l'absorption des espèces réactives.

2.2.3 Influence du temps de dépôt

Trois durées de dépôt ont été étudiées 2, 5 et 10 min. Pour 2 min, aucune trace de graphène n'a pu être détectée. Avec les paramètres opératoires utilisés ici, le temps de mise en régime dans les zones ouvertes, comme estimé par Fluent, est de l'ordre de 65 s. Pour les mousses de nickel, les durées de diffusion du gaz jusqu'au cœur de la porosité ainsi que du carbone dans le nickel doivent être rajoutées. Il est donc possible que l'étape de refroidissement débute avant même que le flux de méthane soit homogène au niveau de l'échantillon, expliquant ainsi l'absence de graphène pour les durées de dépôt les plus courtes.



essai Ni6b	Rapport	Rapport	essai Ni7b	Rapport	Rapport
5 min	D/G	2D/G	10 min	D/G	2D/G
Haut	0,00	0,33	Haut	0,00	0,34
Milieu	0,03	0,69	Milieu	0,00	0,62
Bas	0,06	1,05	Bas	0,01	0,33
Moyenne	0,02	0,79	Moyenne	0,02	0,39

Figure 4.18 : Spectres Raman pour (a) 5 min (essai Ni6b), (b) 10 min (essai Ni7b)

Pour les deux autres durées, la disparition de la bande D sur les spectres Raman (figure 4.18) pour les temps de dépôt plus longs peut être notée ainsi qu’une augmentation du nombre de couches. Quel que soit le mécanisme considéré, il est logique que le nombre de couches augmente avec l’allongement de la durée de dépôt. D’un côté l’augmentation du temps de dépôt permet l’absorption d’une plus grande quantité de carbone et de l’autre le dépôt surfacique permet de synthétiser plus de graphène. L’étude menée par Bi et coll. (2011) montre également une augmentation du nombre de couches formées avec la durée de dépôt.

Comme présenté au chapitre 1, en théorie, la solubilité du carbone dans le nickel à 1000°C est de l’ordre de 1,3% at. Par conséquent une fois cette limite atteinte, le nombre de couches formées ne devrait plus dépendre de la durée de dépôt. Nos résultats pourraient s’expliquer par deux hypothèses :

- soit les cinétiques d’absorption/précipitation sont très lentes. Dès lors, la durée de 5 min n’est pas suffisante pour saturer le nickel en carbone.
- soit le mécanisme de formation du graphène sur nickel n’est pas simplement cantonné à des phénomènes de dissolution/précipitation, comme déjà évoqué.

2.2.4 Influence de la vitesse de refroidissement :

Les trois vitesses de refroidissement déjà décrites ont été testées. Les résultats Raman sont présentés en figure 4.19.

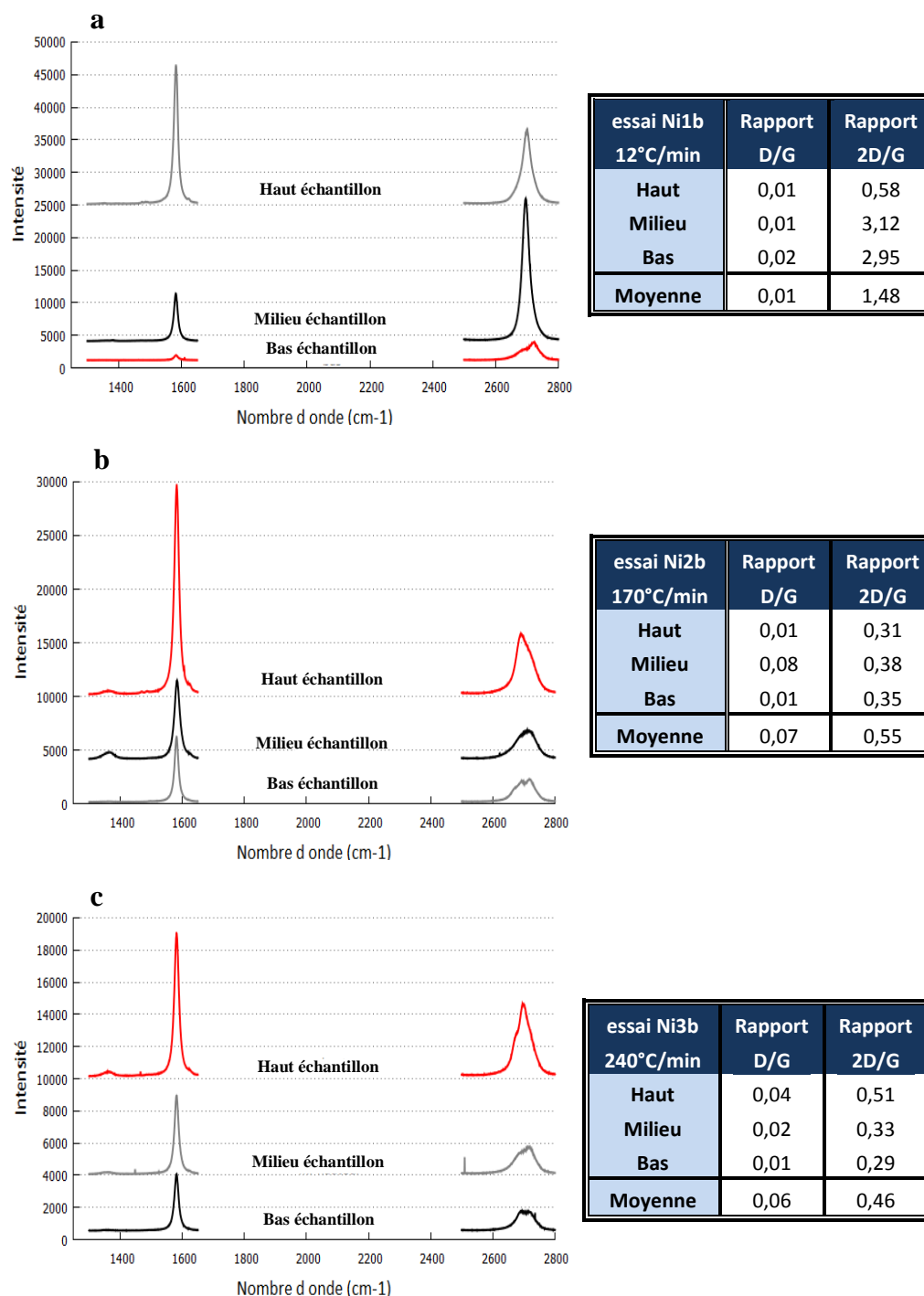


Figure 4.19 : Spectres Raman pour différentes vitesses de refroidissement (a) 12°C/min (essai Ni 1b), (b) 170°C/min (essai Ni2b) et (c) 240°C/min (essai Ni3b)

Il semblerait que les vitesses de refroidissement les plus fortes ont tendance à favoriser l'apparition de défauts cristallins au sein de la couche. On peut supposer que puisque la température du substrat chute plus vite, la solubilité du carbone dans le nickel devient rapidement faible et de fortes quantités de carbone précipitent à la surface du nickel. La formation des couches est alors très rapide et les atomes de carbone n'ont pas systématiquement le temps de s'organiser. Inversement pour de faibles vitesses de

refroidissement, le processus de précipitation est plus lent et permet un meilleur arrangement atomique.

Cette explication est confirmée par le fait que le nombre de couches formées semble être d'autant plus grand que la vitesse de refroidissement est rapide. Ce résultat est opposé à celui obtenu sur Ni plan. A ce jour, il n'y pas eu d'études publiées concernant l'impact de ce paramètre sur les dépôts de graphène synthétisés sur mousse de nickel. Néanmoins, quelques études ont obtenu des résultats comparables sur substrats plans (Yu et coll., 2008 ; Reina et coll., 2008).

2.3 Comparaison des résultats obtenus sur nickel plan et mousse

Une particularité de cette étude est qu'elle a permis de confronter des substrats 2D et 3D. D'une manière générale, le graphène sur wafer de silicium revêtu de nickel possède moins de couches et plus de défauts que celui synthétisé sur mousse de nickel. Les fortes disparités en termes de nombre de couches ont été mises en évidence par spectroscopie Raman pour les deux types de substrats. Enfin, comme indiqué dans le tableau 4.3, l'influence des paramètres opératoires n'est pas dépendante de la nature du substrat, à l'exception de la vitesse de refroidissement. Ce résultat nous a conduit à confirmer la validité de l'étude sur Ni plan, malgré les problèmes rencontrés.

Paramètres et évolution		Qualité du dépôt		Nombre de couches	
		2D	3D	2D	3D
Concentration du gaz précurseur	+	+	=	=	=
Rapport H ₂ /CH ₄	+	+	+	-	-
Durée du dépôt (pas de dépôt pour t ≤ 2 min)	+	-	-	+	+
Vitesse de refroidissement	+	+	=	-	+

Tableau 4.3 : Comparaison de l'influence de diverses paramètres opératoires en fonction de la nature du substrat 2D ou 3D (légende : + : augmentation, - : diminution et = non impacté)

Concernant les mécanismes, l'influence de la vitesse de refroidissement confirme l'existence de phénomènes de dissolution/précipitation. La co-existence d'un autre mécanisme de type surfacique continu est possible, mais, il est difficile de l'affirmer d'après nos résultats. Nous y reviendrons au chapitre 5.

2.4 Tests applicatifs :

Le développement des appareils électroniques nomades nécessite la mise au point d'anode présentant des capacités spécifiques volumiques et massiques toujours plus fortes. Dès lors un matériau d'anode de batterie Li-ion devra permettre l'insertion du maximum

d'atomes de lithium tout en ayant une masse et un volume les plus faibles possibles. Comme énoncé au chapitre 1, le graphène est un matériau qui pourrait s'avérer une alternative intéressante au graphite qui est classiquement utilisé comme anode de batterie Li-ion. En effet, le graphène permet à masse égale, en théorie, de stocker plus d'atomes lithium.

L'inconvénient du graphène, est sa faible épaisseur. Donc afin d'obtenir une anode de graphène dont la capacité massique est comparable à celle d'une anode de graphite, l'augmentation de la surface de l'anode est nécessaire. Une grande surface présente l'avantage d'assurer un flux d'ions lithium important. En contrepartie plus la surface est grande, plus la formation de SEI (interface d'électrolyte solide) sera importante, appauvrissant d'autant la batterie en ion lithium.

Dans la mesure où la surface est limitée, le seul levier restant pour accroître l'espace de stockage des ions lithium est d'essayer d'accroître l'épaisseur des couches de graphène. Mais plus le graphène s'épaissit, plus ses propriétés se rapprochent de celle du graphite. Un compromis doit donc être trouvé entre épaisseur et surface.

Enfin, la présence de défauts dans le film de graphène est problématique dans la mesure où des ions lithium peuvent y être piégés. Néanmoins, ces défauts peuvent également servir de chemins de percolation aux ions lithium et leur permettre d'atteindre les couches inférieures du graphène.

Dans le cadre de cette thèse, des tests de voltampérométrie cyclique ont été effectués par l'un des partenaires industriels du projet : VMI. Le test est basé sur la mesure du courant durant un balayage linéaire du potentiel de l'électrode de travail (l'échantillon de graphène). Les résultats obtenus sont présentés en figure 4.20.

Au vu des résultats, une perte irréversible d'électrolyte est observée. De fait, lors du premier cycle, une partie de l'électrolyte est décomposée et forme une SEI qui consomme irréversiblement du lithium de l'électrolyte.

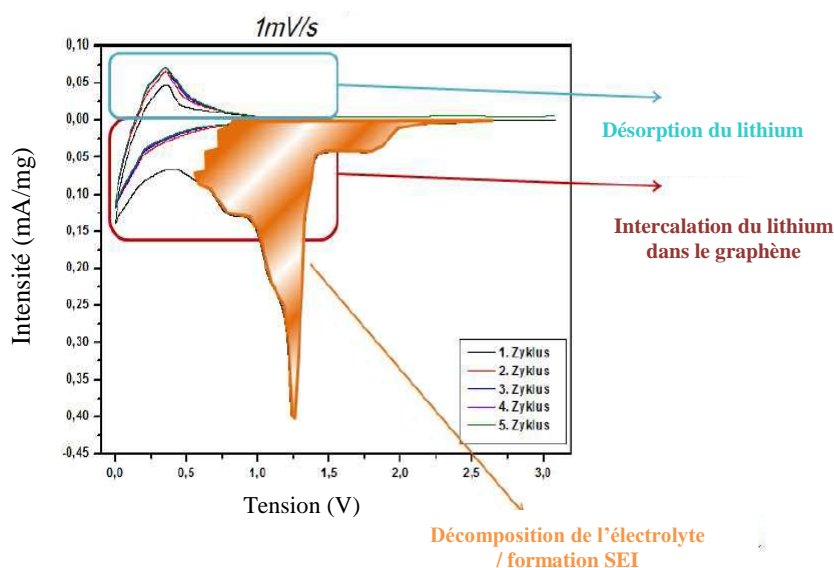


Figure 4.20 : Courbe $I(U)$ obtenue chez VMI pour l'échantillon Ni6b

La capacité spécifique obtenue est d'environ 50 mAh.g^{-1} . Pour un premier essai, le test est assez concluant dans la mesure où une insertion/désinsertion réversible de lithium a pu être observée. La solution retenue afin d'améliorer les performances de cette anode est d'augmenter le nombre de couches de graphène afin de pouvoir stocker davantage de lithium. Ceci a fait partie des objectifs de nos travaux en utilisant de l'éthylène sur mousse de nickel décrits au chapitre suivant.

3 Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion de démontrer que le réacteur CVD du LGC est compatible avec la synthèse de graphène sur nickel. Deux types de substrat ont été étudiés : des couches minces sur wafers et des mousses. Pour les deux types de substrat, une étude paramétrique a été menée et a permis de mieux appréhender l'influence de paramètres tels que les pressions partielles de méthane et d'hydrogène, le temps de dépôt ou encore la vitesse de refroidissement. L'architecture du substrat ne joue semble-t-il pas un rôle crucial puisque l'influence des paramètres opératoires est globalement similaire pour les mousses et les wafers. De l'ensemble des expériences menées, il est apparu que le principal problème rencontré a été la mauvaise homogénéité obtenue en termes de nombre de couches au sein des échantillons. En effet, cette grande variabilité a sans doute masqué en partie l'influence des différents paramètres étudiés. Par ailleurs, les problèmes de destruction de la couche de nickel rencontrés au début de l'étude paramétrique portant sur la synthèse de graphène sur wafers de silicium revêtus de nickel rendent cette étude peu précise. L'étude paramétrique traitant de la synthèse de graphène sur mousse de nickel est plus cohérente et en accord avec la littérature, sauf concernant l'influence de la pression partielle de méthane qui mériterait d'être refaite.

Globalement, les dépôts obtenus sur nickel sont de bonne qualité cristalline mais multi-couches. Dès lors, les wafers revêtus de nickel ne présentent a priori pas d'intérêt applicatif particulier par rapport aux feuilles de cuivre.

En revanche, le mousse de nickel s'avère être intéressante pour certaines applications nécessitant une surface spécifique importante. Pour rappel, la surface spécifique de la mousse utilisée dans cette étude est estimée à $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Dans le cadre de cette thèse, des premiers tests utilisant nos mousses de graphène comme électrode négative de batterie lithium ion ont été réalisés par VMI, un partenaire industriel du projet GRENADA, et se sont révélés encourageants. L'absorption/désorption réversible de lithium au sein du graphène a pu être mise en évidence et ce, malgré la formation d'une SEI qui consomme de manière irréversible une partie du lithium de l'électrolyte. Les courants et potentiels mesurés sont nettement inférieurs à ceux qui peuvent être trouvés dans la littérature. La solution semblant la plus prometteuse pour améliorer les capacités de l'électrode serait d'augmenter la quantité de graphène, sans pour autant augmenter la surface spécifique de l'échantillon. Finalement, la

synthèse de graphène sur mousse de nickel se révèle être une option intéressante pour différents types d'applications et mérite d'être approfondie.

Chapitre 5

Synthèse de graphène à partir d'éthylène

Les chapitres précédents l'ont montré, l'utilisation du méthane comme catalyseur implique d'utiliser une température de synthèse minimale de 1000°C. Utiliser une telle température à une échelle industrielle représente un coût non négligeable. Réduire les températures de synthèse devient alors un enjeu pour la production de graphène à un niveau industriel.

Comme vu au chapitre 1, plusieurs équipes de recherche sont parvenues à synthétiser du graphène à plus faible température par CVD catalytique en ayant recours à des gaz précurseurs autre que le méthane. Globalement il apparaît que plus la chaîne carbonée du gaz précurseur est longue et insaturée, plus basse sera la température de synthèse potentielle, mais cela, bien souvent au détriment de la qualité cristalline de la couche.

Dans le cadre de cette thèse, des dépôts ont été réalisés à partir d'éthylène dans le but de parvenir à diminuer la température de synthèse sans toutefois provoquer une trop forte détérioration de la qualité de la couche de graphène.

Une première partie s'attachera à présenter les résultats issus des dépôts sur substrat de cuivre, tandis que la seconde partie de ce chapitre sera consacrée au dépôt sur mousse de nickel.

Les conditions opératoires détaillées de l'ensemble des essais réalisés dans le cadre de cette campagne expérimentale sont détaillées en annexe 3 pour les dépôts sur cuivre et en annexe 4 pour ceux sur nickel.

Sommaire

1	Dépôt sur feuille de cuivre	201
1.1	<i>Etude de faisabilité</i>	201
1.2	<i>Etude paramétrique :</i>	202
1.3	<i>Utilisation d'éthylène dilué.....</i>	205
2	Dépôt sur mousse de nickel :.....	210
2.1	<i>Mécanismes de formation du graphène</i>	212
2.2	<i>Etude de reproductibilité</i>	215
2.3	<i>Etude paramétrique</i>	215
2.4	<i>Tests applicatifs.....</i>	224
3	Conclusion	227

1 Dépôt sur feuille de cuivre

Les substrats sont des feuilles de cuivre de pureté 99,999% de 2x2 cm². Les paramètres opératoires clés des essais de cette partie sont fournis dans le tableau 5.1.

Nom Essai	Ptotal (Torr)	Température (°C)	débit de H ₂ (sccm)	débit de C ₂ H ₄ (sccm)	pression partielle de C ₂ H ₄ (mTorr)
Cu 11	0,5	1000	20	35	38
Cu 13	350	1000	20	35	27 000
Cu 40	3,1	850	20	14	30
Cu 52	3,1	800	20	14	30
Cu 54	3,1	750	20	14	30
Cu 56	3,1	700	20	14	30
Cu 57	3,1	750	100	14	30
Cu 58	3,1	750	200	14	30
Cu 60	700	750	100	14	30

Tableau 5.1 : Conditions opératoires avec l'éthylène non dilué

1.1 Etude de faisabilité

Aucun résultat n'a pu être obtenu pour les essais Cu1, Cu2, et Cu3 qui ont été réalisés sur des wafers de silicium recouverts d'une couche de cuivre d'épaisseur 500 nm. En effet, comme dans le cadre des dépôts à partir de méthane, le démouillage du cuivre a eu tendance à inhiber la formation de graphène. En conséquence, nous ne présenterons que les résultats obtenus sur feuille de cuivre.

Dans un premier temps, les plages opératoires les mieux adaptées à la synthèse de graphène à partir d'éthylène ont été définies en s'inspirant à la fois de la littérature et des conditions précédemment employées avec le méthane. Trois plages ont été sélectionnées et testées. Les essais Cu11 et Cu13, réalisés à 1000°C, reprennent les conditions opératoires utilisées avec le méthane tandis que l'expérience Cu40, réalisée à 850°C, est une adaptation à notre dispositif expérimental des conditions de dépôt utilisées par Celebi et coll. (2012). La figure 5.1 expose les résultats issus de ces trois essais.

Les conditions de l'expérience Cu40 sont celles qui permettent l'obtention de la meilleure qualité de graphène. En effet, d'après les ratios des bandes 2D/G et D/G, c'est cette dernière qui associe le plus faible nombre de couches, estimé à deux, à la meilleure qualité cristalline de graphène. Avec les conditions opératoires des essais Cu11 et Cu13, le graphène obtenu est multi-couches et présente un désordre cristallin très important. Pour ces trois essais, le graphène est continu. Un cliché obtenu par microscopie optique sur l'échantillon Cu40 est présenté sur la figure 5.1b. Du fait que le graphène soit continu, peu d'informations peuvent être recueillies par microscopie. Dès lors, dans la suite de l'étude, la microscopie optique ne sera utilisée que dans le but de caractériser des couches de graphène discontinues.

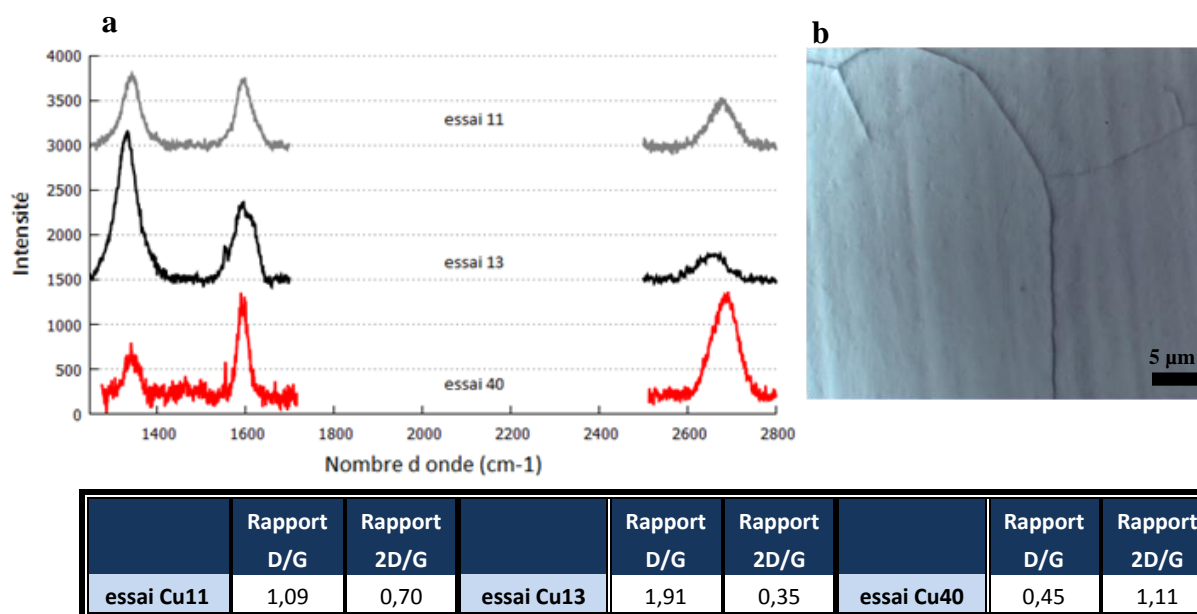


Figure 5.1 : (a) Spectres Raman (essais Cu11, Cu13, et Cu40), (b) observation par microscopie optique de l'essai Cu40.

Ce sont donc les conditions de l'essai Cu40 qui ont servi de base à notre étude paramétrique.

Le but de l'étude étant la réduction de la température de synthèse du graphène, il est encourageant de noter que le meilleur film de graphène a été synthétisé à 850°C. Enfin, ces premiers résultats confirment clairement que les deux gaz, le méthane et l'éthylène, ne partagent pas les mêmes plages de conditions opératoires.

1.2 Etude paramétrique :

1.2.1 Influence de la température :

En utilisant l'essai Cu40 comme point de départ, la température de synthèse a été progressivement diminuée pour déterminer la température limite permettant la synthèse de graphène avec de l'éthylène. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.2.

Le premier point intéressant ici est que l'utilisation d'éthylène permet une diminution de la température de dépôt de 250°C par rapport au méthane. Le fait que, contrairement au méthane, l'éthylène permette la formation de nanomatériaux de carbone autour de 750-850°C plutôt qu'à des températures plus élevées est bien connu pour les nanotubes de carbone, en raison de sa forte réactivité (Philippe et coll., 2009)]. Néanmoins, à 700°C, le spectre Raman présente une bande 2D de très faible intensité et assez large, ce qui est représentatif de la présence de carbone amorphe. Enfin, pour toutes les conditions opératoires utilisées ici, le graphène formé est continu.

En diminuant la température sous 850°C, le ratio D/G augmente, ce qui est significatif d'un nombre de défauts accru au sein des couches. En parallèle, le nombre de couches

formées augmente comme l'indique la diminution du ratio 2D/G. La forte réactivité de l'éthylène associée à une baisse de l'activité de gravure de l'hydrogène pourrait expliquer l'augmentation du nombre de couches quand la température diminue. L'augmentation des défauts pourrait avoir les mêmes origines et en plus être liée à une chute de la mobilité des ad-atomes de carbone et de la déshydrogénation de l'éthylène, formant du carbone hydrogéné. En revanche, la baisse de qualité des dépôts au dessus de 850°C (essai Cu11) est certainement due au fait que la réactivité de l'éthylène est très forte et la vitesse de dépôt très élevée générant ainsi la formation de beaucoup de défauts.

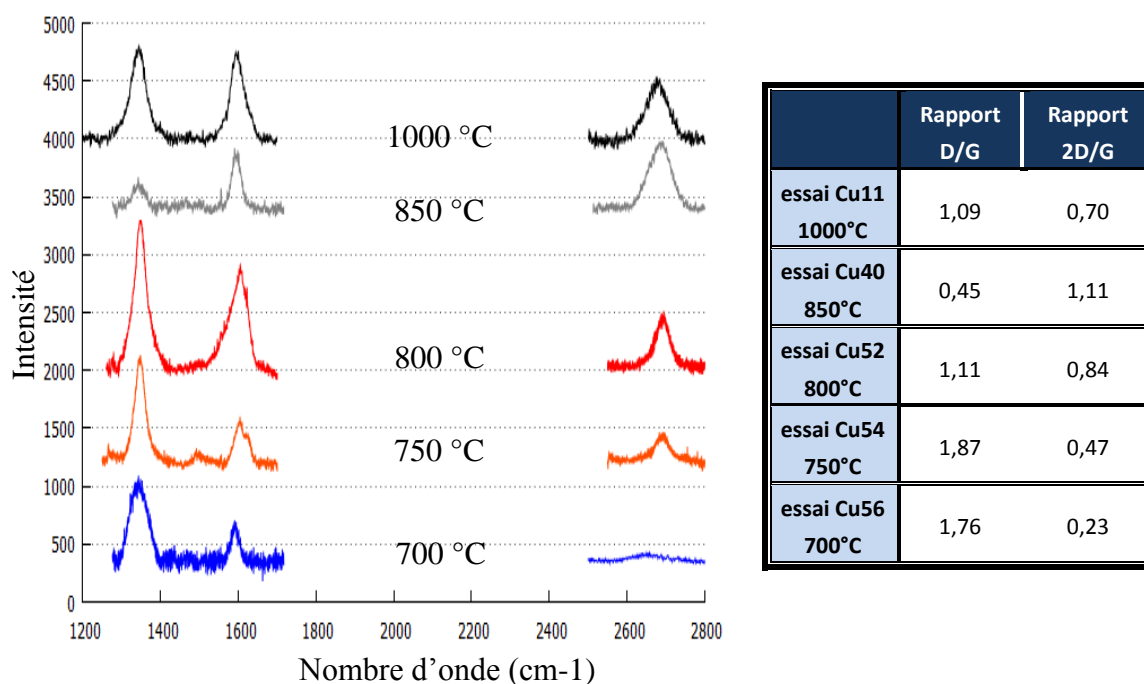


Figure 5.2 : Résultats de spectroscopie Raman (essai Cu40, Cu52, Cu54 et Cu56)

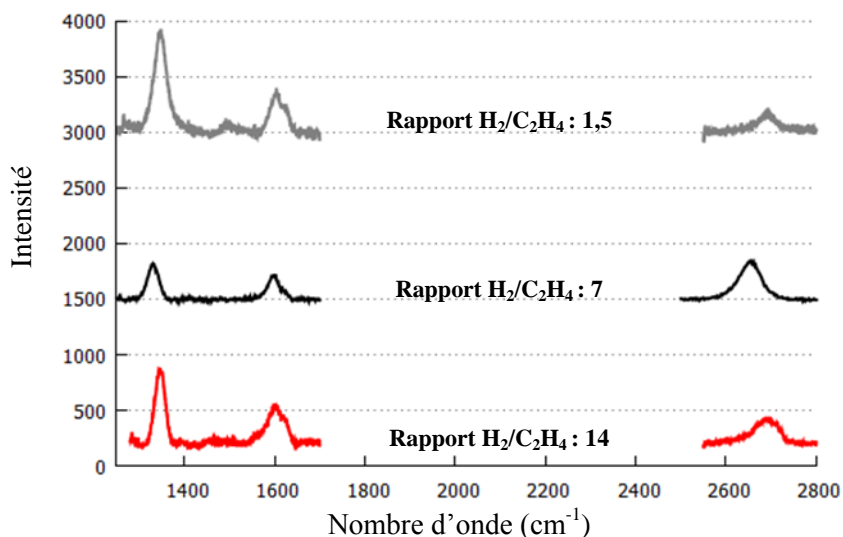
La température optimale de dépôt serait donc 850°C. Cela rejoint bien les résultats présentés par Celebi et coll. (2012), qui ont eux aussi obtenu les meilleures qualités de dépôt pour des températures entre 900 et 850°C.

1.2.2 Influence du rapport H_2/C_2H_4

La série précédente d'essais montre que le graphène obtenu à 850°C est de moindre qualité que celui formé à 1000°C avec le méthane. Ici, le but est de voir si une amélioration de la qualité du graphène produit à basse température est possible en changeant la concentration d'hydrogène. Pour cela, 3 échantillons ont été synthétisés avec différents rapports H_2/CH_4 : 1,5 (essai Cu54), 7 (essai Cu57) et 14 (essai Cu58).

L'observation des résultats de la figure 5.3 montre qu'un optimum est atteint pour le ratio de 7. Lorsque la pression partielle d'hydrogène est moindre ou plus forte, la proportion de défauts tend à augmenter. Cela pourrait s'expliquer par le fait que si la concentration est trop forte, le graphène est partiellement gravé par l'hydrogène et comme souligné

précédemment, de trop fortes concentrations d'hydrogène peuvent endommager la couche de graphène (Losurdo et coll., 2011). A l'inverse, une trop faible concentration d'hydrogène n'est pas suffisante pour catalyser efficacement la déshydrogénation de l'éthylène et n'élimine que partiellement les défauts de la couche de graphène (Yu et coll., 2008).



essai Cu58	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Cu57	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Cu54	Rapport D/G	Rapport 2D/G
14	2,29	1,11	7	1,32	1,40	1,5	2,51	0,38

Figure 5.3 : Résultats de spectroscopie Raman (essais Cu58, Cu57, Cu54)

Concernant le rapport 2D/G, l'influence est peu marquée pour les ratios de 7 et 14 mais pour 1,5 le rapport des bandes 2D/G diminue, signe que d'un nombre de couches plus important. Il est donc possible qu'avec trop peu d'hydrogène, la baisse de son action de gravure combinée à la forte réactivité de l'éthylène explique ce résultat, comme proposé pour la baisse de température.

La présence de cet optimum montre bien la dualité du rôle de l'hydrogène durant la synthèse de graphène, comme souligné par Vlassiouk et coll. (2011).

1.2.3 Influence de la pression totale

Une augmentation de la pression totale de dépôt a été étudiée, dans une optique d'industrialisation. Ainsi deux échantillons ont été synthétisés à une pression totale respective de 3,1 Torr et 700 Torr à 750°C.

D'après la figure 5.4, l'augmentation de la pression de dépôt est très néfaste à la qualité du graphène synthétisé. Le nombre de couches augmente notablement de même que la densité de défauts. Il est probable qu'à haute pression, la réactivité de l'éthylène devienne trop forte provoquant la formation d'une importante concentration d'ad-atomes de carbone. En effet, l'augmentation de la pression tout en conservant la température de synthèse a pour

conséquence de produire une plus forte concentration d'espèces radicalaires. Il en résulte une formation extrêmement rapide de la couche de graphène.

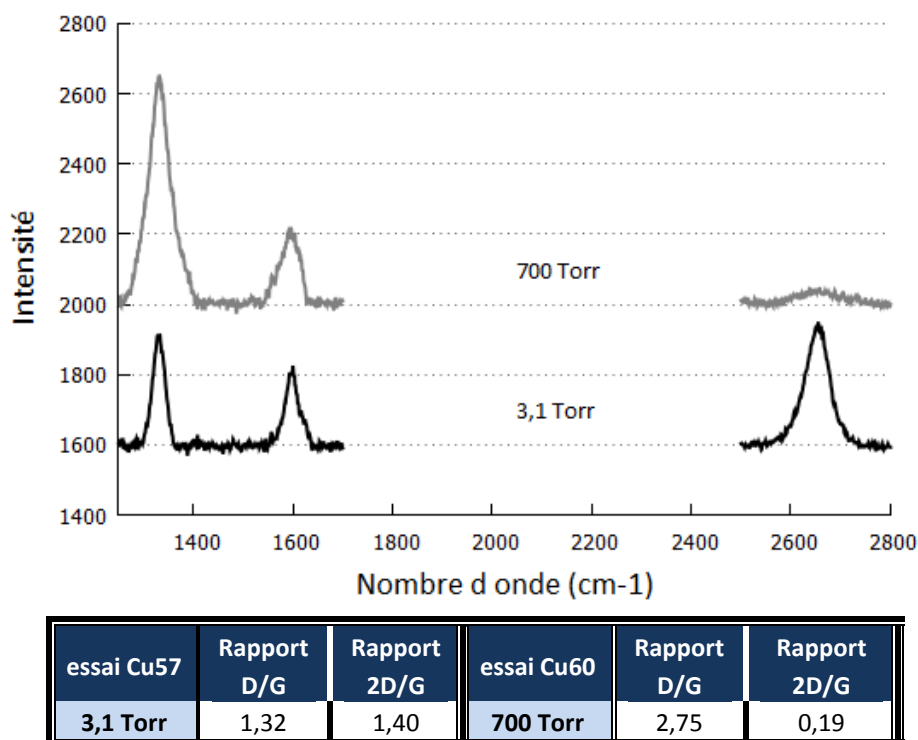


Figure 5.4 : Spectres Raman obtenus pour différentes pressions totales

Ces résultats étaient prévisibles à la vue de ceux du chapitre 3. En effet, dans ce chapitre, nous avons constaté qu'une formation lente était nécessaire afin d'obtenir une monocouche de graphène d'excellente qualité.

1.2.4 Limite et conclusion de l'étude paramétrique :

Durant l'étude paramétrique, le graphène obtenu est continu, multi-couches, et avec une proportion de défauts généralement importante. En se référant aux résultats du chapitre 3, une diminution du nombre de couches ainsi qu'une amélioration de la qualité cristalline des dépôts devraient pouvoir être obtenues en diminuant la concentration de gaz précurseur. C'est également ce que laisse supposer l'étude de Celebi et coll. (2012) qui, en utilisant une pression partielle de 15 mTorr d'éthylène, sont parvenus à synthétiser du graphène monocouche avec très peu de défauts. Puisque nous étions à la concentration minimale possible d'éthylène lors de l'étude paramétrique, nous avons décidé de travailler à partir d'une bouteille d'éthylène dilué à 5000 ppm dans de l'argon. Grâce à cette forte dilution, nous avons décidé de maintenir la pression totale à 700 Torr.

1.3 Utilisation d'éthylène dilué

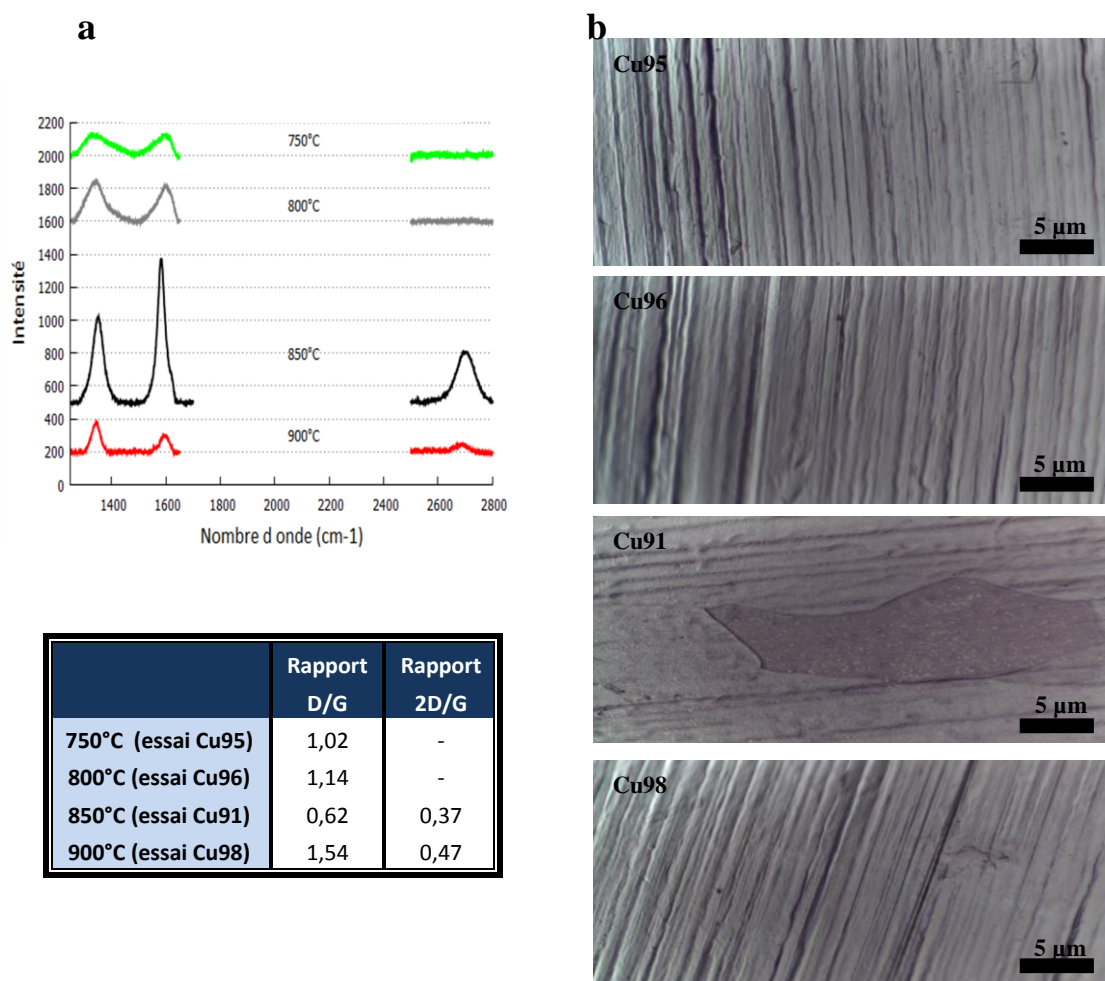
Les conditions opératoires étudiées sont fournies dans le tableau 5.2.

Nom Essai	Température (°C)	Temps de prétraitement (min)	débit de H ₂ (sccm)	débit de C ₂ H ₄ (sccm)	pression partielle de C ₂ H ₄ (mTorr)
Cu 91	850	60	20	0,05	25
Cu 92	850	60	20	0,025	12
Cu 93	850	60	10	0,025	12
Cu 94	850	60	40	0,05	24
Cu 95	800	60	20	0,05	25
Cu 96	750	60	20	0,05	25
Cu 97	850	60	10	0,05	12
Cu 98	900	60	20	0,05	25
Cu 99	850	180	20	0,05	25

Tableau 5.2 : Conditions opératoires avec l'éthylène dilué à 700 Torr et 1395 sccm d'argon

1.3.1 Influence de la température de dépôt

Ce paramètre a été testé à travers les essais Cu91, Cu95, Cu96, et Cu98 réalisés à respectivement 850°C, 750°C, 800°C et 900°C. D'après les résultats de la figure 5.5, la



meilleure qualité de dépôt est obtenue à 850°C.

Figure 5.5 : (a) Spectres Raman de films de graphène synthétisés à différentes températures (essai Cu95, Cu96, Cu91, Cu98), (b) observation par microscopie optique des différents échantillons

Pour des températures inférieures ou égales à 800°C, les spectres Raman obtenus ne présentent pas de bande 2D et sont caractéristiques de la présence de carbone amorphe. A nouveau, la faible mobilité des ad-atomes et une déshydrogénation partielle sont sans doute responsables de l'absence de cristallisation du carbone déposé à la surface du cuivre. La meilleure qualité de dépôt est obtenue à 850°C. Cependant, même à cette température, le graphène obtenu est de très mauvaise qualité. A 900°C, les ratios de bandes du spectre Raman sont caractéristiques d'un dépôt multi-couches et la densité de défauts plus importante qu'à 850°C. Comme expliqué précédemment, l'augmentation de la densité de défauts est certainement la conséquence de la forte réactivité de l'éthylène qui génère une vitesse de dépôt élevée du film de graphène.

Les clichés collectés par microscopie optique fournissent relativement peu d'informations. Ils montrent malgré tout que les couches des essais Cu95, 96, 98 semblent continues. En revanche des trous sont visibles sur l'échantillon Cu91, ces derniers ont été davantage mis en évidence sur la figure 5.6 ci-dessous.

1.3.2 Influence de la concentration d'éthylène

Deux concentrations ont été testées : 35 et 18 ppm qui correspondent respectivement aux conditions des essais Cu91 et Cu92 (figure 5.7).

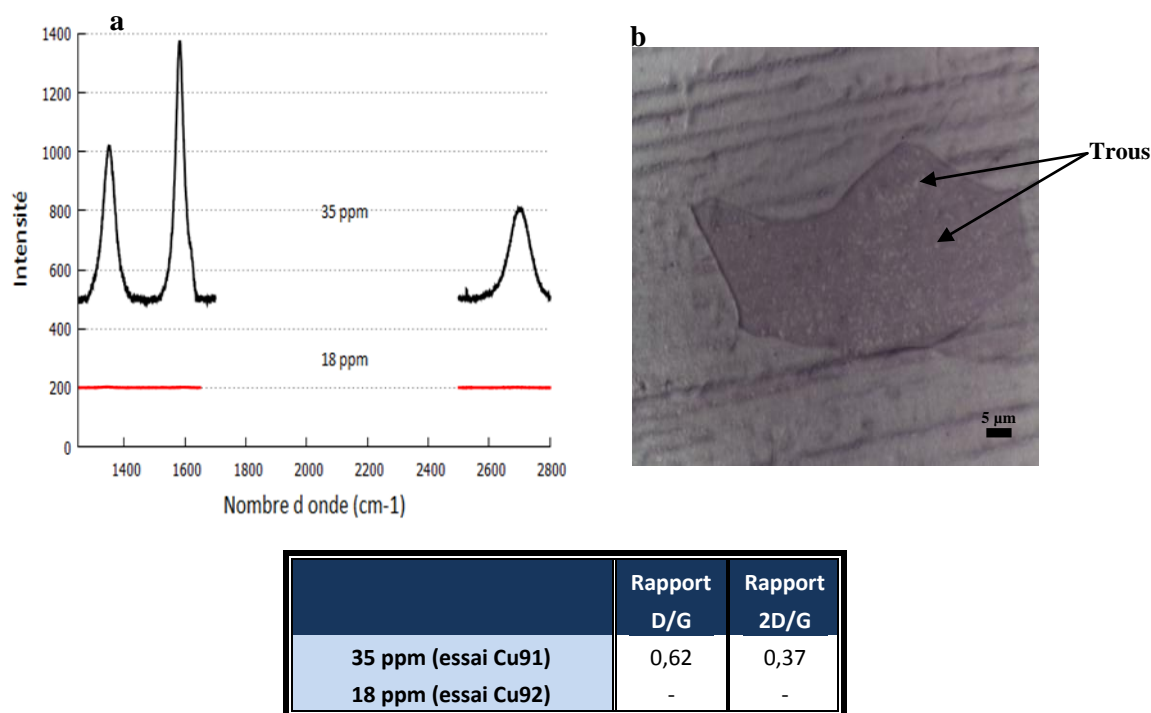


Figure 5.6 : (a) Spectres Raman issus d'échantillons de graphène synthétisé à 18 (essai Cu92) et 35 ppm (essai Cu91), (b) observation par microscopie optique de l'échantillon Cu91.

Pour 18 ppm, aucun dépôt n'a été observé. Il est possible que la concentration en éthylène soit trop faible ou que le rapport H₂/C₂H₄ soit devenu trop fort. Cela tendrait à

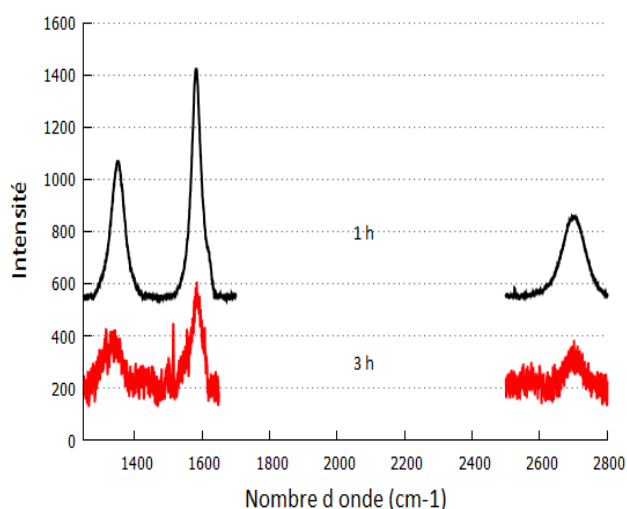
montrer que le rapport de concentration hydrogène/éthylène, ici égal à 800, joue un rôle particulièrement important. Notons que ce ratio était celui considéré comme optimal lors de l'étude à partir de méthane dilué. L'hydrogène semble donc graver plus aisément le graphène lorsque celui-ci est synthétisé à partir d'éthylène. Cela pourrait être dû au désordre cristallin important observé dans le graphène synthétisé avec ce gaz précurseur. Cependant, il est également envisageable que, du fait que ces dépôts soient réalisés à plus basse température, leur vitesse de formation est réduite. Ainsi, pour 18 ppm d'éthylène, la vitesse de formation du graphène pourrait devenir inférieure à celle de gravure par l'hydrogène.

1.3.3 Influence du temps de prétraitement thermique pré-dépôt

Deux durées de prétraitement thermique ont été étudiées : 1h et 3h qui correspondent respectivement aux échantillons Cu91 et Cu99. Les spectres Raman collectés sur chacun des échantillons sont présentés sur la figure 5.7. Alors que le nombre de couches formées ne semble pas être impacté par l'allongement de la durée de prétraitement, la qualité cristalline du graphène semble être légèrement meilleure.

Comme observé au chapitre 3, augmenter le temps de recuit revient à amoindrir l'activité catalytique du substrat en améliorant son état de surface. Donc pour le temps de recuit le plus long, la quantité d'ad-atomes formés est censée être plus faible. Cela se traduit par :

- une formation du graphène plus lente qui permet d'obtenir du graphène présentant une meilleure qualité cristalline, c'est d'ailleurs ce qui est observé ici.
- une diminution du nombre de couches formées, qui n'est pas observée dans notre cas.



	Rapport D/G	Rapport 2D/G
1h (essai Cu91)	0,62	0,37
3h (essai Cu99)	0,47	0,38

Figure 5.7: Résultats de spectroscopie Raman collectés (essais Cu91 et Cu99)

1.3.4 Influence du rapport H_2/C_2H_4

Deux ratios ont été testés 400 et 800 et ce pour deux concentrations d'éthylène : 35 ppm et 18 ppm.

Avec la plus faible concentration d'éthylène (essais Cu92 et Cu93), quel que soit le rapport H_2/C_2H_4 , aucune trace de graphène n'a pu être observée (figure 5.8). Aucune trace de carbone n'est observée pour un ratio de 800 alors que pour un ratio de 400, du carbone amorphe est observé à la surface de l'échantillon. Nous confirmons donc que pour les conditions testées, 18 ppm est une concentration trop faible pour assurer un dépôt de graphène.

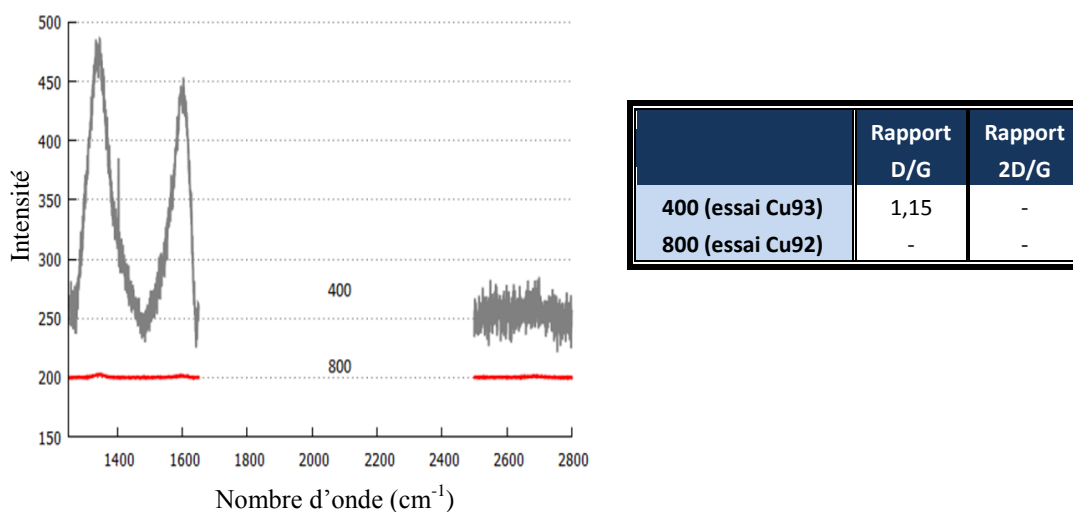


Figure 5.8 : Résultats de spectroscopie Raman à 18 ppm (essais Cu92 et Cu93)

Pour 35 ppm et pour les deux rapports, 400 et 800, du graphène a été observé. La figure 5.9 montre les spectres Raman issus de ces échantillons. Aucune influence ne se dégageant, nous avons donc ajouté un essai avec un rapport H_2/C_2H_4 ramené à 200 (figure 5.9). On observe une baisse de la proportion de défauts et de façon moins nette, du nombre moyen de couches. Il aurait été intéressant de tester des ratios plus faibles, mais notre débitmètre d'hydrogène ne permet pas de diminuer davantage ce ratio.

Avec le méthane, le ratio H_2/CH_4 optimal est 800 tandis qu'il n'est que de 200 avec l'éthylène. Cela est probablement dû à la plus forte réactivité de l'éthylène qui a moins besoin d'hydrogène radicalaire pour se décomposer et former du graphène. De plus, l'éthylène pourrait être plus sensible à l'attaque chimique de l'hydrogène que le méthane, du fait de la présence d'une plus forte densité de défauts dans les films de graphène obtenus avec de l'éthylène.

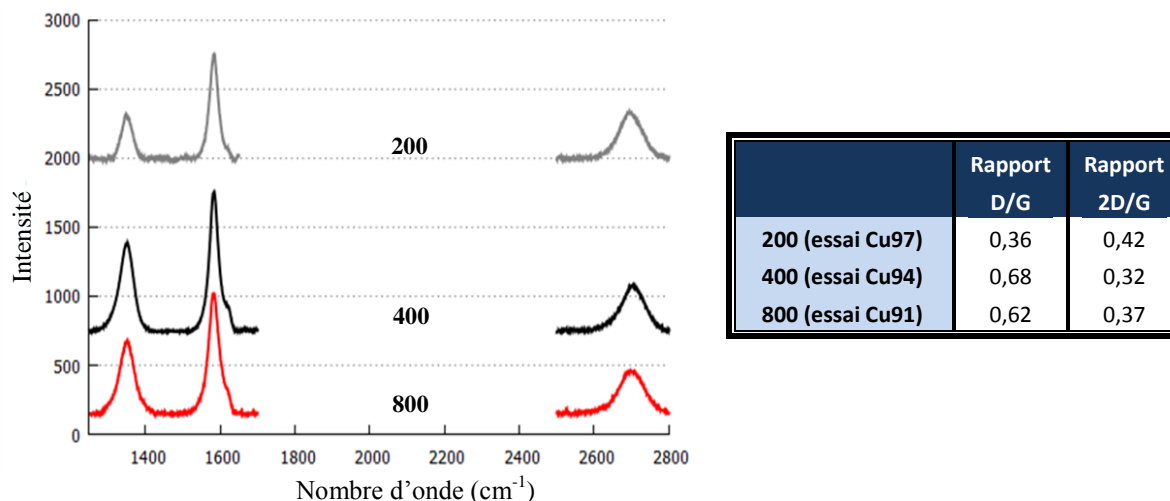


Figure 5.9 : Résultats de spectroscopie Raman à 38 ppm (essais 91, 94 et 97)

1.3.5 Conclusion de l'étude paramétrique

Comme en conditions non diluées, la température optimale de synthèse est de 850°C. Une concentration minimale de 35 ppm d'éthylène est nécessaire pour permettre la synthèse de graphène et le rapport hydrogène/méthane optimal est de 200, ce qui est 4 fois inférieur au rapport hydrogène/méthane optimal trouvé pour les dépôts à partir de méthane. L'utilisation de faibles concentrations d'éthylène s'est montrée délicate dans la mesure où la fenêtre de conditions opératoires permettant l'obtention de graphène est très étroite. Finalement le recours à l'éthylène dilué n'a pas permis de synthétiser du graphène bi-couches sans défaut continu, contrairement à ce qui a été obtenu avec le méthane.

2 Dépôt sur mousse de nickel :

L'utilisation d'éthylène pour synthétiser du graphène sur ce type de catalyseur fait suite aux tests applicatifs réalisés par VMI présentés à la fin du chapitre précédent. Ces derniers mettaient en évidence la formation d'une SEI trop importante au regard de la capacité d'adsorption/désorption du lithium. La solution envisagée pour améliorer le matériau d'électrode a donc été de minimiser le rapport surface apparente/volume de stockage des ions lithium. Pour ce faire, deux approches sont envisageables :

- Jouer sur l'épaisseur du dépôt en changeant la nature du gaz précurseur. En effet, les précédentes expérimentations ont montré que l'éthylène était plus enclin à provoquer la formation de graphène multi-couches que le méthane.
- Changer de substrat et choisir une mousse de nickel dont la surface spécifique est plus faible.

Dans le cadre de cette thèse, les deux solutions ont été abordées par une étude paramétrique visant à optimiser les conditions opératoires dans le but de synthétiser un

nombre important de couches de graphène. Nous savons qu'au delà de 3-4 couches, la spectroscopie Raman n'est plus adaptée pour estimer le nombre de couches formées. De ce fait pour comparer les épaisseurs de dépôts formées, des substrats de plus grande taille (7x7 cm²) ont été utilisés dans le grand réacteur en vue de peser le graphène formé. Par ailleurs, les résultats de la société VMI ont montré qu'une masse minimale de 1 mg/cm² de graphène était indispensable pour obtenir des résultats intéressants en tant qu'anode. Nos travaux ont donc visé l'atteinte de cette masse et d'épaisseurs élevées.

A notre connaissance, l'utilisation d'éthylène pour former du graphène sur mousse de nickel est inédite. Nos résultats ont donc été publiés dans Mat. Sci. Eng. B.(Vol.179, p12-16(2014)).

Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.2.

La masse de chaque échantillon a été mesurée (à +/- 0,0005g) avant et après dépôt afin de pouvoir déterminer la masse de graphène déposée. Nous avons alors calculé le gain de masse pour chaque échantillon en divisant la masse de graphène obtenue par la masse initiale de l'échantillon.

La masse surfacique du graphène a été obtenue en divisant la masse de graphène par la surface apparente de l'échantillon.

Enfin, la masse volumique du graphène a été estimée, lorsque cela était possible, en divisant la masse surfacique du graphène par l'épaisseur du film obtenu à partir d'observations par MEB FEG.

La mousse utilisé est celle d'Alantum sauf pour l'essai Ni 34. Le débit d'éthylène a été fixé à 15 sccm pour tous ces essais et la pression à 700 Torr. Les débits d'hydrogène et d'argon ont été gardés constants tout au long de la synthèse du graphène à 150 et 350 sccm respectivement. Le refroidissement a été effectué avec le four ouvert et retiré, soit la plus forte vitesse de refroidissement de l'ordre de 200°C/min. Comme précédemment, les conditions opératoires complètes sont fournies en annexe 6. Pour chaque échantillon, 9 spectres Raman ont été collectés de sorte à s'assurer de l'uniformité du dépôt.

Le tableau 5.3 indique que certaines conditions opératoires ont conduit à des masses de graphène formé très élevées, ce qui est inédit à notre connaissance.

Nous allons analyser en détails tous ces résultats ci-dessous.

Nom essai	Durée de pré-traitement (min)	Température (°C)	Durée de dépôt (min)	Masse de l'échantillon de nickel avant dépôt (g)	Masse de graphène déposé (g)	Gain de masse de l'échantillon en % à +/- 0,05%	Masse surfacique ($\times 10^{-3}$ g/cm ²)
Ni 22	5	850	5	1,3002	0,0084	0,65	0,28
Ni 23	5	850	20	1,5041	0,0090	0,60	0,25
Ni 25	40	850	20	1,6898	0,0149	0,80	0,38
Ni 26	5	1000	5	1,7026	0,0100	0,60	0,25
Ni 27	40	1000	20	1,6891	0,0127	0,75	0,33
Ni 28	5	1000	20	1,4559	0,0128	0,90	0,38
Ni 29	40	800	20	1,7002	0,0313	1,85	0,80
Ni 30	40	750	20	1,6988	0,1308	7,70	3,34
Ni 31	40	700	20	1,6022	0,1522	9,50	4,12
Ni 32	40	750	40	1,5232	0,2361	15,5	6,72
Ni 33	40	650	20	1,6385	0,1507	9,20	3,99
Ni 34	40	750	20	1,5989	0,0352	2,20	0,95

Tableau 5.3 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux

2.1 Mécanismes de formation du graphène

Originellement la formation du graphène sur nickel était considérée comme le résultat d'un phénomène de dissolution/ précipitation (Losurdo et coll., 2011). Ce mécanisme n'est pas satisfaisant pour expliquer les masses de graphène mesurées lors de cette campagne expérimentale. En effet, pour atteindre un gain de masse de 15 % (essai Ni32), la dissolution du carbone au sein du nickel devrait atteindre 75% at., ce qui est nettement supérieur au 1,3% at. de solubilité du carbone dans le nickel à 1000°C, d'autant plus que nos dépôts ont pour la plupart été formés à des températures inférieures. Les articles de Bi et coll. (2011) et de Chen et coll. (2011b) contenaient assez d'informations pour que nous puissions faire le même type de calcul avec leurs résultats (graphène formé sur mousse de nickel à partir de méthane), comme détaillé dans le tableau 5.4. Nous sommes parvenus au même constat.

Référence	Durée de dépôt (min)	Gain en % massique	Solubilité nécessaire en % at. si uniquement dissolution/précipitation
Chen et coll., 2011b	10	1,7	8
Bi et coll., 2011	30	4	19
Nos travaux	40	15,5	75

Tableau 5.4 : Calcul du % de carbone dissout en lien avec le gain de masse de carbone

Les plus faibles gains de masse observés à partir de méthane s'expliquent certainement par la plus forte réactivité de l'éthylène.

Il est donc probable qu'un mécanisme de formation en continu puisse également participer à la formation du film de graphène tant à partir de méthane que d'éthylène (Juang et coll., 2010 ; Huang et coll., 2012).

Pour avoir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu, une observation plus fine de certains échantillons par MEB-FEG a été effectuée (figure 5.10).

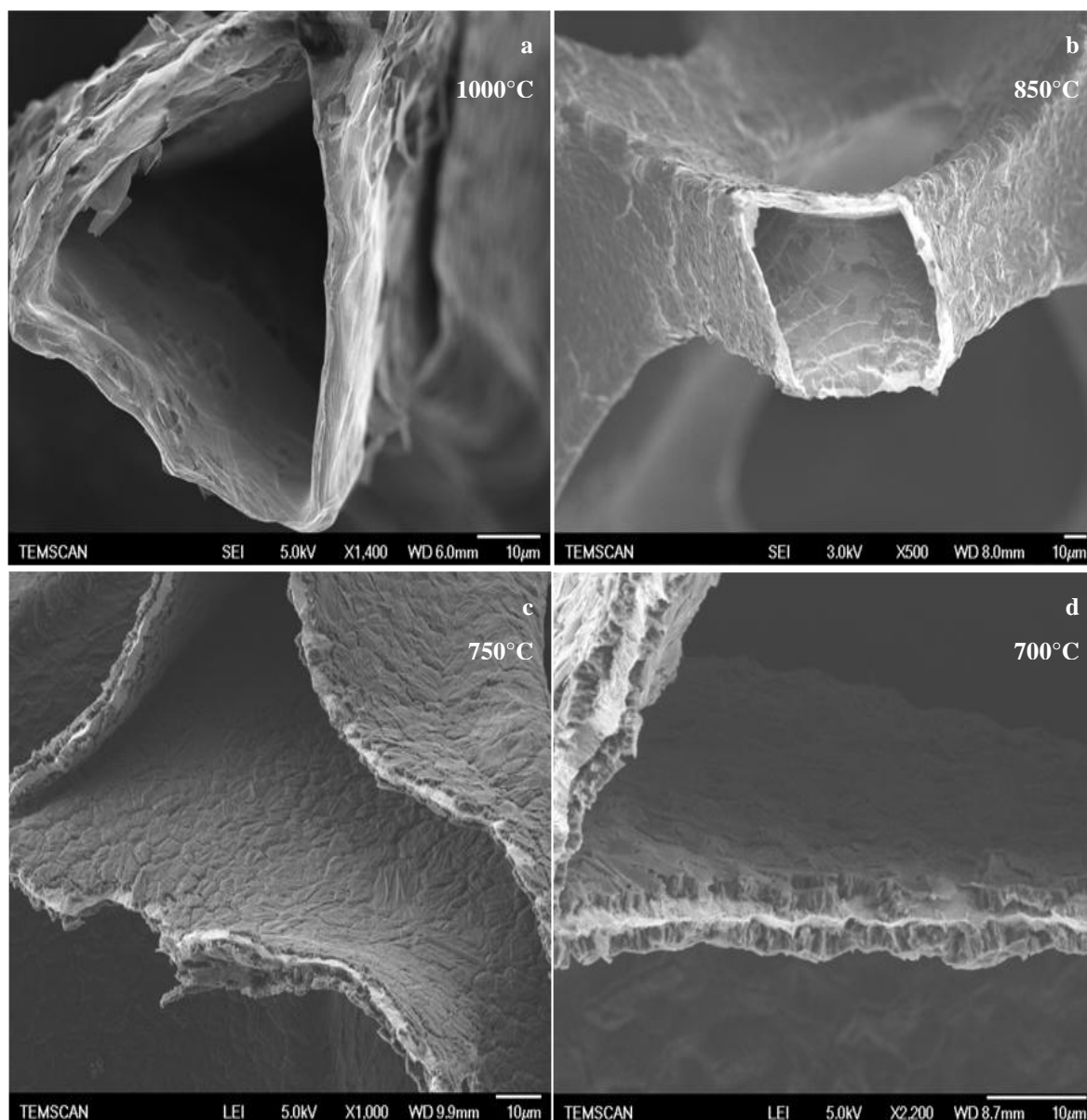


Figure 5.10 : Observation en coupe par MEB FEG des essais (a) Ni 28, (b) Ni23, (c) Ni 30 et (d) Ni 31

Les clichés mettent en évidence la présence de graphène à l'intérieur des branches creuses de la mousse et ce, pour des dépôts réalisés entre 1000°C et 700°C. L'épaisseur du film de graphène est sensiblement la même sur les faces interne et externe des branches. Précisons bien que ces résultats ne sont pas obtenus en bord de mousse, mais après découpe des échantillons sur leurs parties centrales, soit à 3,5 cm des bords. Comme abordé précédemment, les masses de graphène formées sont incompatibles avec un mécanisme de

formation uniquement basé sur la dissolution/précipitation du carbone. Il est donc probable que la formation du graphène soit le résultat d'un mécanisme se produisant en continu tant que de l'éthylène ou du méthane sont présents. Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés.

- Un dépôt par CVD surfacique classique, même si cette voie paraît peu probable au cœur des branches de la mousse à 700 Torr, puisqu'elle nécessite la diffusion des espèces réactives gazeuses au contact de la surface.
- Une formation par dissolution puis ségrégation isotherme du carbone dans le nickel en continu. Cette théorie, soutenue par Hunag et coll. (2012) et Juang et coll. (2010), apparente le mécanisme de formation du graphène à celui des nanotubes de carbone (Huang et coll., 2005).

Des clichés obtenus par MEB FEG sur les essais Ni 22 et Ni 28 (figure 5.12) mettent en évidence la présence de deux couches distinctes. Ces dernières pourraient être la conséquence de la coexistence de deux mécanismes de formation du graphène. Ainsi, la seconde couche, indiquée sur la figure 5.11, pourrait être issue d'un des mécanismes proposés ci-dessus, probablement le second. Tandis que la première couche pourrait se former lors du refroidissement par précipitation du carbone dissous dans le nickel, du fait de la baisse de solubilité du carbone dans le substrat. Ce phénomène n'a pas pu être observé pour les dépôts les plus épais. Il est possible que dans ce cas la couche formée lors du refroidissement ne soit pas observable car elle est trop fine vis-à-vis de celle formée tout au long du dépôt. Toutefois, des analyses complémentaires, comme la détermination de la structure de chacune des couches, qui pourrait permettre la confirmation de cette hypothèse, n'ont pas pu être réalisées durant cette thèse.

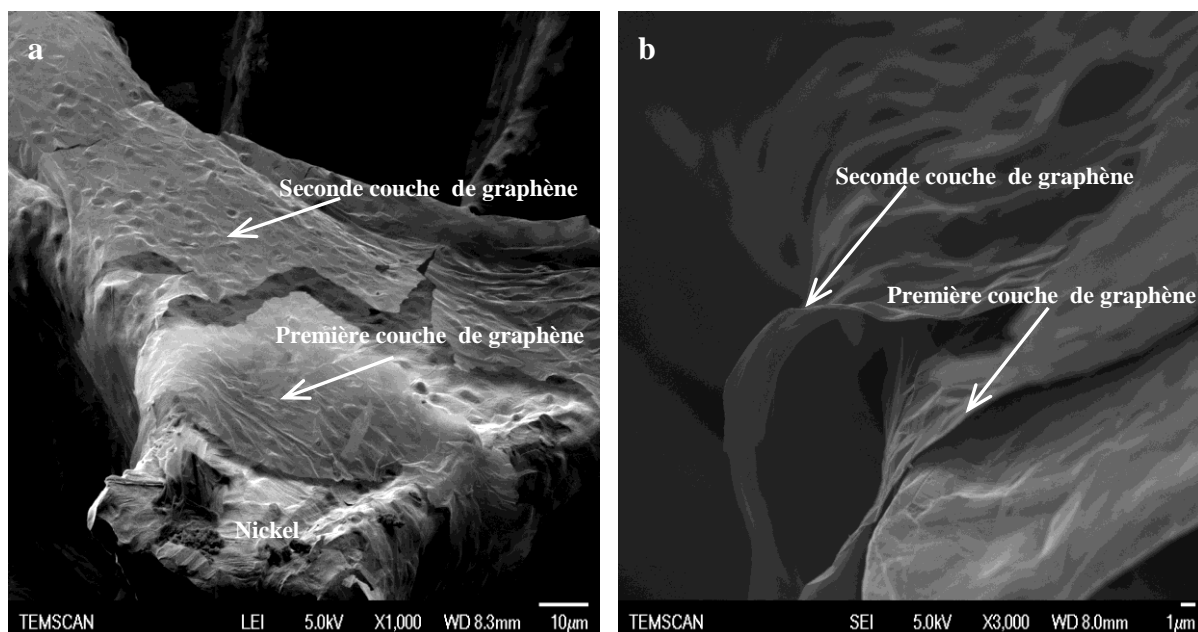


Figure 5.11 : Observation MEB FEG des essais (a) Ni 22 et (b) Ni 28

2.2 Etude de reproductibilité

Dans un premier temps, la reproductibilité du procédé de synthèse a été analysée. Pour cela, l'essai Ni22 a été reproduit à deux reprises.

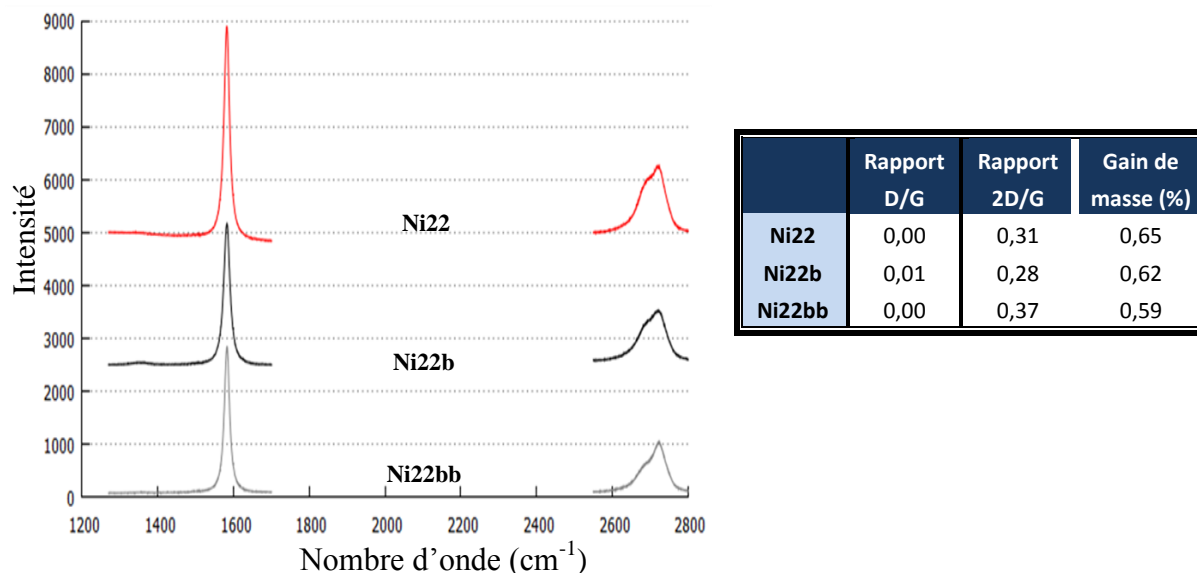


Figure 5.12 : Spectre Raman collectés sur les essais Ni22, Ni22b, Ni22bb

La spectroscopie Raman (figure 5.12) montre que les rapports de bandes 2D/G et D/G sont les mêmes sur les trois échantillons. De même la pesée de ces échantillons avant et après le dépôt révèle le gain de masse est sensiblement identique pour les trois essais, compris entre 0,5% et 0,69%. Ces résultats confirment la bonne reproductibilité du procédé. Un résultat important qui a été confirmé par tous les essais réalisés dans cette partie est que le graphène est partout multi-couches, alors qu'avec le méthane, nous avons vu que le graphène est hétérogène en nombre de couches sur nickel. Cette hétérogénéité a été attribuée au fait que le carbone issu du méthane pourrait précipiter préférentiellement aux joints de grain. L'éthylène étant beaucoup plus réactif, il pourrait être moins sensible à l'état de surface du nickel.

2.3 Etude paramétrique

2.3.1 Influence de la température de dépôt

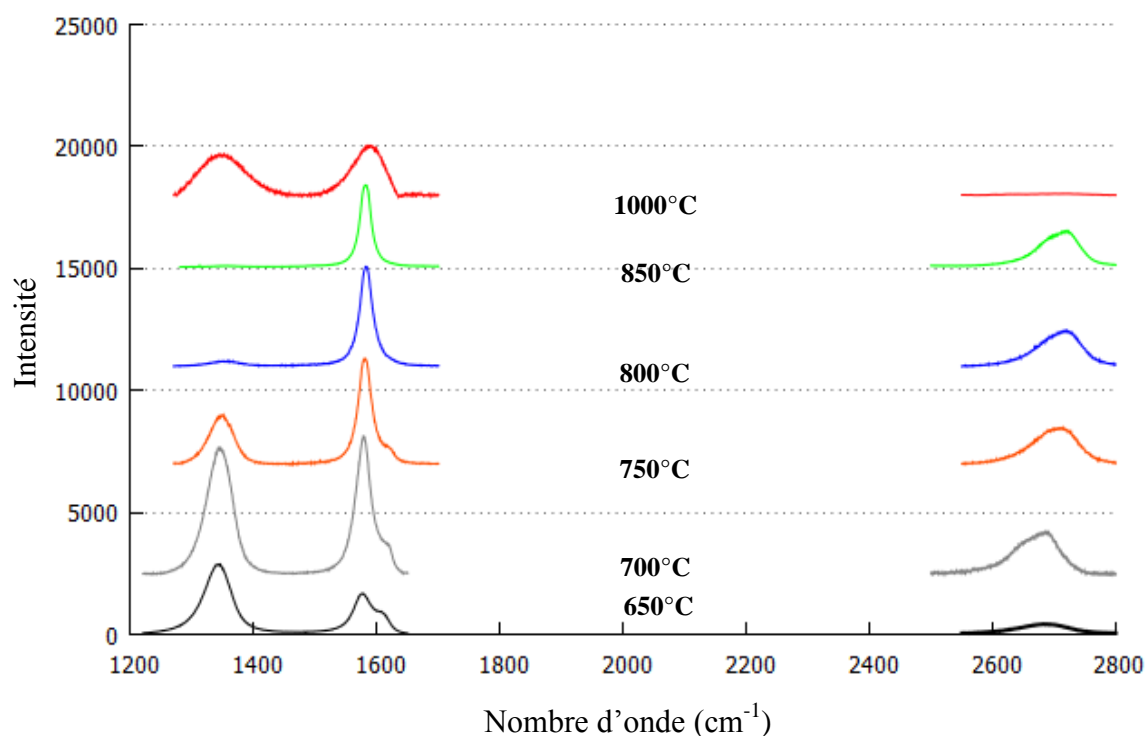
Comme vu dans la première partie de ce chapitre, l'éthylène permet de diminuer la température de synthèse du graphène. Par conséquent des dépôts ont été réalisés entre 650°C et 1000°C lors des essais Ni 25, Ni 27, Ni 29, Ni 30, Ni 31, Ni 33, tous les autres paramètres étant maintenus constants.

A partir du tableau 5.1, nous observons que la masse de graphène déposé augmente avec la diminution de la température de synthèse du graphène jusqu'à 700°C. En dessous de 700°C, la masse de graphène déposé commence à décroître, probablement car la température

devient insuffisante pour permettre à l'ensemble des molécules d'éthylène injectées dans le réacteur de participer à la formation du graphène.

Les spectres Raman (figure 5.13) montrent que la qualité du graphène est fortement dépendante de la température. A 1000°C, l'absence de bande 2D indique que pour cette température, du carbone amorphe et non du graphène a été synthétisé (Ferrari et coll., 2007).

Donc il est probable que, des températures supérieures à 900°C, provoquent un apport en ad-atomes de carbone à la surface de la mousse de nickel trop important pour permettre leur cristallisation, formant du carbone amorphe.



	Rapport D/G	Rapport 2D/G
1000°C (essai Ni27)	0,82	-
850°C (essai Ni25)	0,03	0,44
800°C (essai Ni29)	0,12	0,34
750°C (essai Ni30)	0,36	0,35
700°C (essai Ni31)	1,26	0,29
650°C (essai Ni33)	1,852	0,28

Figure 5.13: Résultat de spectroscopie Raman (essais Ni 25, Ni 27, Ni 29, Ni 30, Ni 31)

En revanche pour toutes les autres températures, les bandes G et 2D sont bien définies indiquant la présence de graphène. A 600°C, 700°C et dans une moindre mesure à 750°C un épaulement apparaît sur la bande G. Celui-ci est provoqué par la forte proportion de défauts cristallins au sein de la couche de graphène synthétisé à cette température (Cançado et coll., 2011), ce qui est cohérent avec le rapport D/G obtenu.

Au niveau de la qualité cristalline du graphène obtenu, un optimum est atteint pour une température de synthèse comprise entre 800 et 850°C. Quand la température est augmentée au-delà de 850°C, la proportion de défaut l'est également, certainement en raison de la forte activité de l'éthylène à ces températures qui implique une formation très rapide des couches. Pour les températures de synthèse plus faibles, la proportion de défauts augmente également sans doute du fait d'une mauvaise déshydrogénation de l'éthylène accompagné d'une mobilité des ad-atomes de carbone limitée.

Concernant le nombre de couches synthétisées, quelle que soit la température, hormis à 1000°C, nous obtenons du graphène multi-couches. Cependant, la spectroscopie Raman ne permet pas d'estimer le nombre de couches formées. Une augmentation de la masse, donc de l'épaisseur de graphène déposé apparaît clairement sur la figure 5.14 où des échantillons ont été clivés en leur centre dans de l'azote liquide et leur tranche a été observée par MEB FEG. D'après le tableau 5.2 et la figure 5.15, pour des températures supérieures ou égales à 850°C, le gain de masse n'excède pas 1%. En dessous de 850°C, ce gain atteint presque 10% (Ni31), ce qui est inédit par rapport à l'état de l'art.

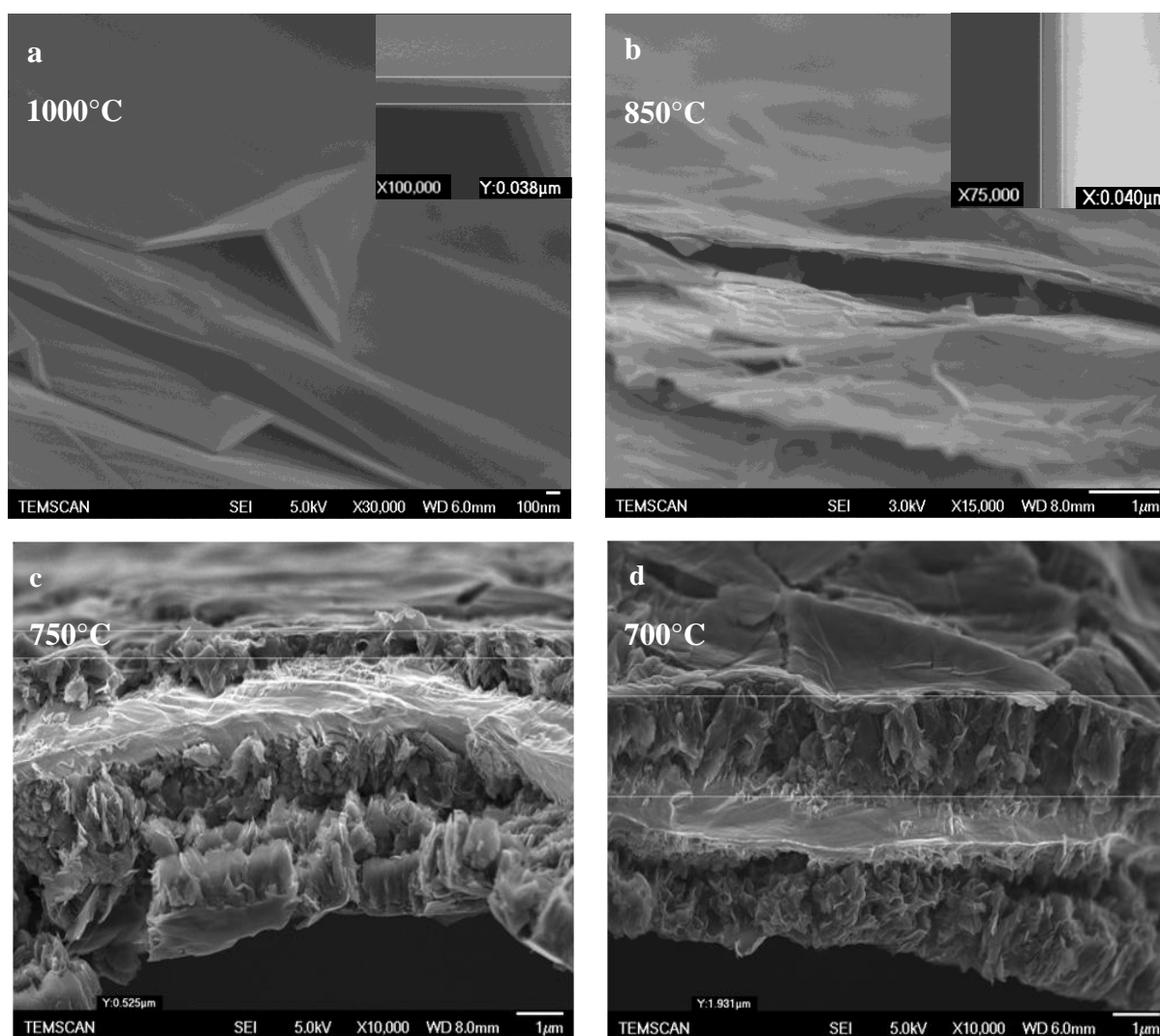


Figure 5.14 : Observation en coupe par MEB FEG des essais (a) Ni27, (b) Ni23 et (c) Ni30 et (d) Ni31

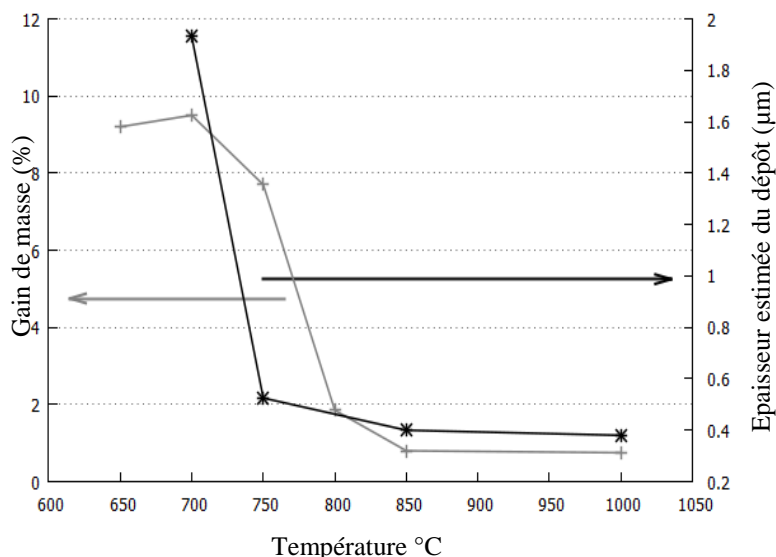


Figure 5.15 : Evolution du gain de masse et de l'épaisseur du dépôt en fonction de la température de synthèse

Les épaisseurs formées à des températures inférieures ou égales à 750°C sont très élevées, supérieures à 500 nm. Les dépôts les plus épais, présentent une structure en mille feuilles avec une importante rugosité du fait de la présence de nombreuses fissures. Ces dernières sont certainement dues à des différences de coefficients de dilatation thermique entre le nickel et le graphène (Pollard et coll., 2009 ; Chae et coll., 2009). Elles sont moins présentes sur les dépôts de plus faible épaisseur. Leur formation est donc probablement favorisée lorsque les dépôts de graphène s'épaississent. Les échantillons synthétisés à 1000°C et 850°C correspondent à des dépôts bien moins épais ayant une morphologie lisse proche de celle rapportée dans la littérature à partir du méthane (Cao et coll., 2011 ; Bi et coll., 2011). Au vue des épaisseurs de dépôt formées, pouvant aller jusqu'au micromètre en certains points du substrat pour les températures de synthèse les plus basses, les films formés semblent être un matériau hybride entre le graphite et le graphène. En effet, sur le spectre Raman de l'échantillon synthétisé à 700°C, un épaulement sur la bande 2D, caractéristique du graphite, commence à se former tandis que sur les autres spectres la bande 2D conserve la forme attribuée au graphène (Rao et coll., 2010).

Si l'on suppose qu'une monocouche de graphène a une épaisseur de 0,34nm (Rafiee et coll., 2012), les matériaux formés entre 650 et 850°C pourraient présenter plusieurs milliers de couches. Afin de mieux connaître leur structure cristalline, les dépôts ont été analysés par DRX (figure 5.16). L'utilisation de cette technique est possible uniquement du fait de la forte épaisseur de nos dépôts. A 1000°C, aucune bande caractéristique du carbone n'est visible confirmant la présence de carbone amorphe. A partir de 850°C, une bande très peu intense relative au carbone apparaît à 28°. Cette bande est typique de la présence de couche de graphène/graphite ayant une distance interréticulaire de 0,335nm (Meng et coll., 2012). Pour 800 et 700°C, l'intensité de cette bande est accrue sans doute grâce à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. Les résultats de l'analyse DRX sont donc en accord avec la

spectroscopie Raman et confirment qu'une température de synthèse de 1000°C conduit à la formation de carbone amorphe tandis que toutes les autres températures testées permettent la synthèse de graphène.

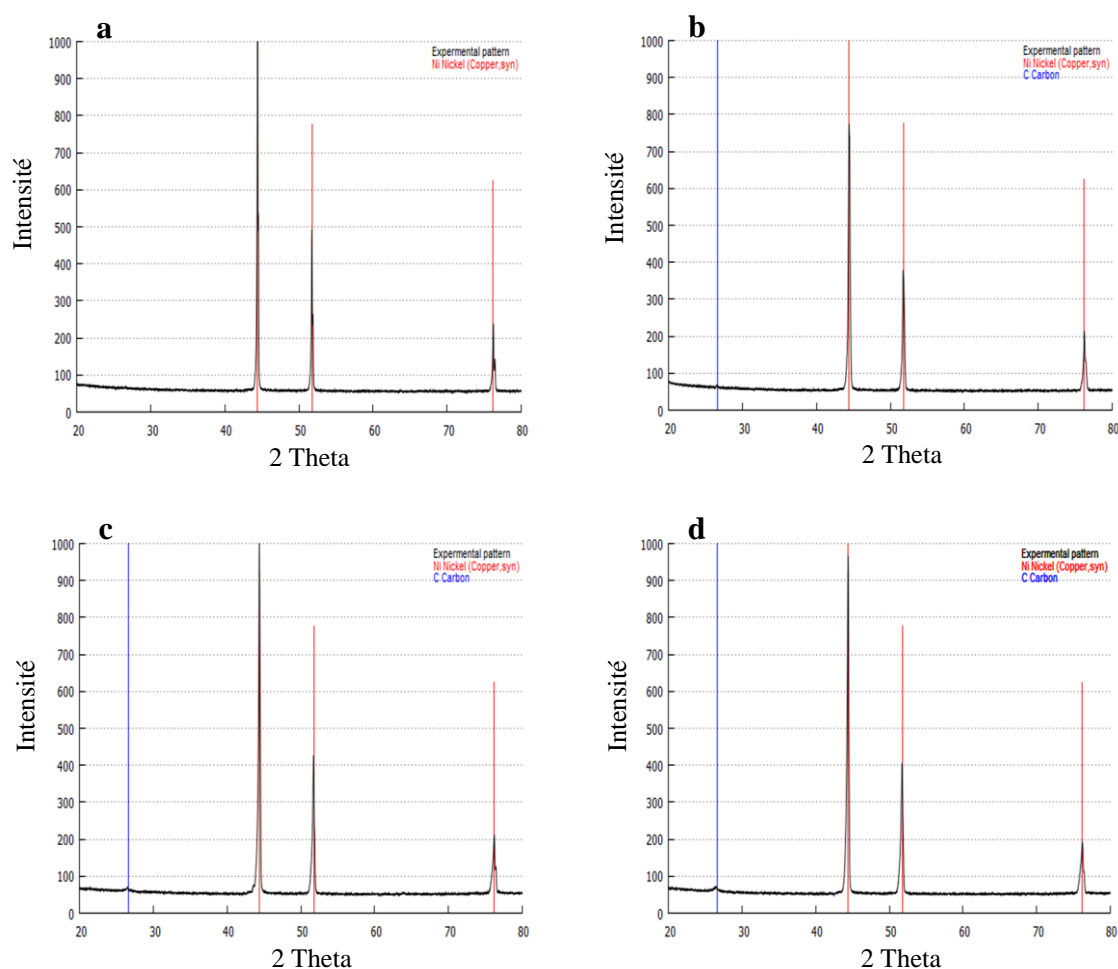


Figure 5.16 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour (a)1000°C essai Ni25, (b) 850°C essai Ni22, (c) 800°C essai Ni29 et (d) 700°C essai Ni31

Plusieurs analyses BET ont été effectuées sur des substrats vierges et des échantillons afin de confirmer la surface spécifique de la mousse d'Alantum et également pour voir si la surface spécifique change avec le dépôt. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.4

Lieu et opérateur	Gaz utilisé	Surface spécifique mousse de nickel (m ² /g)	Surface spécifique mousse de nickel + graphène (m ² /g) essai Ni30
LGC G.Raimbeaux	Krypton	0,053	0,162
IEMA A.El.Manssouri	Krypton	0,0319	0,1010
CIRIMAT M.C.Barthélémy	Krypton	0,0278	0,6607

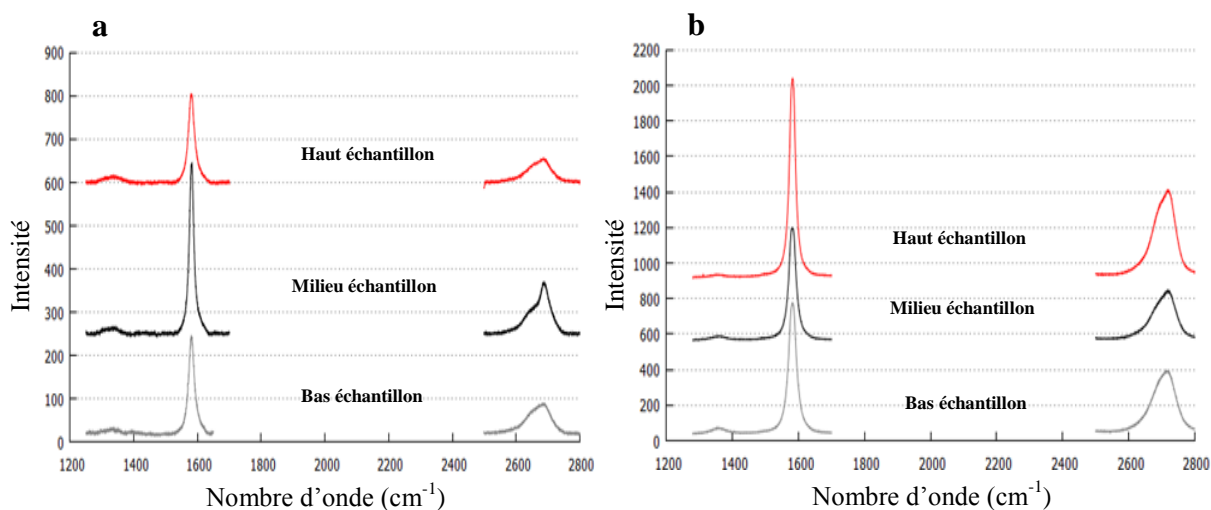
Tableau 5.4 : Analyse BET de mousse de nickel avant et après dépôt

La faible surface spécifique de nos échantillons rend les mesures BET peu précises. Cependant il semble que la surface spécifique de l'échantillon augmente fortement avec le dépôt. Cela est probablement lié à l'aspect fissuré de la surface de l'échantillon.

2.3.2 Influence de temps de recuit pré-dépôt :

Ce paramètre a été étudié à travers les essais Ni23 et Ni25. L'allongement de la durée de recuit est légèrement bénéfique à la masse de graphène déposé (tableau 5.2). Les analyses Raman (figure 5.17) montrent que le rapport de bande 2D/G est dans les deux cas indicateur de graphène multi-couches. Ce rapport est plus fort après 40 min de recuit, ce qui serait significatif d'une diminution du nombre de couches de graphène formées, ce qui est contradictoire avec les résultats de pesée des échantillons présentés dans le tableau 5.2. Comme mentionné précédemment, la spectroscopie Raman est inefficace pour estimer le nombre de couches lorsque les dépôts sont épais. L'apparition d'un épaulement au niveau de la bande 2D, caractéristique du graphite, est visible sur l'ensemble des spectres. Celui-ci est moins marqué lorsque le temps de recuit est allongé. Le rapport des bandes D/G apparaît un peu plus faible après 40 min de recuit ce qui pourrait indiquer une amélioration de la qualité du graphène avec l'allongement de la durée de prétraitement.

A l'image de ce qui a été montré avec les catalyseurs de cuivre, durant le recuit, les grains de nickel vont croître et faire diminuer d'autant la proportion de joints de grain. Par conséquent, la formation du graphène sera moins impactée par les défauts du substrat et la couche présentera moins de défauts.

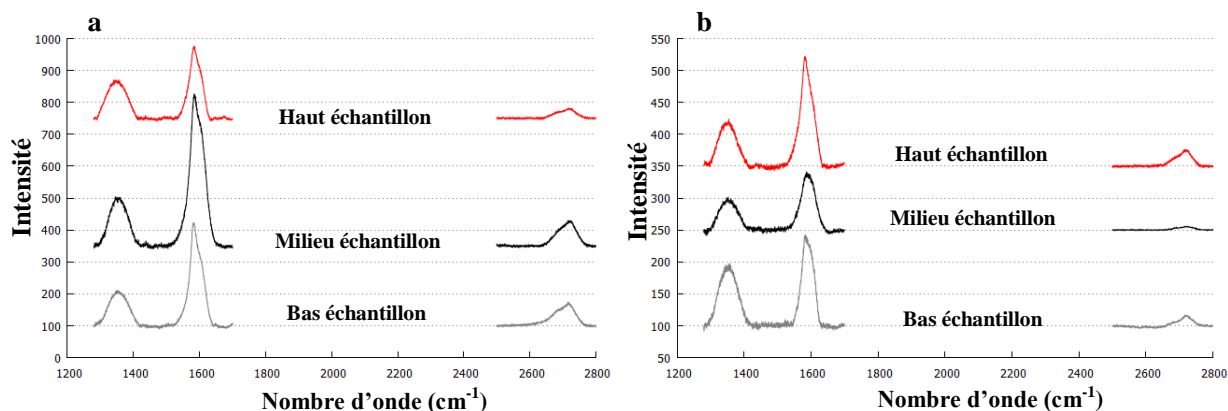


essai Ni23	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Ni25	Rapport D/G	Rapport 2D/G
20 min			40 min		
Haut	0,09	0,27	Haut	0,01	0,45
Milieu	0,05	0,32	Milieu	0,04	0,39
Bas	0,05	0,33	Bas	0,06	0,47
Moyenne	0,06	0,31	Moyenne	0,04	0,44

Figure 5.17: Résultats de spectroscopie Raman pour les essais (a) Ni23 et (b) Ni 25

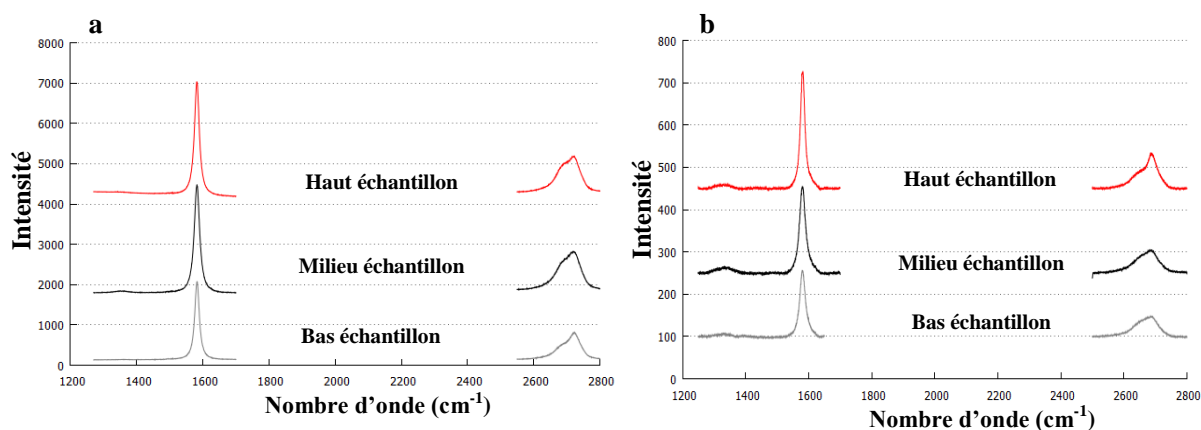
2.3.3 Influence du temps de dépôt

Ce paramètre a été testé à 3 températures : 1000°C (essais Ni26 et Ni28, figure 5.18), 850°C (essais Ni22 et Ni23, figure 5.19) et 750°C (essais Ni30 et Ni32, figure 5.20).



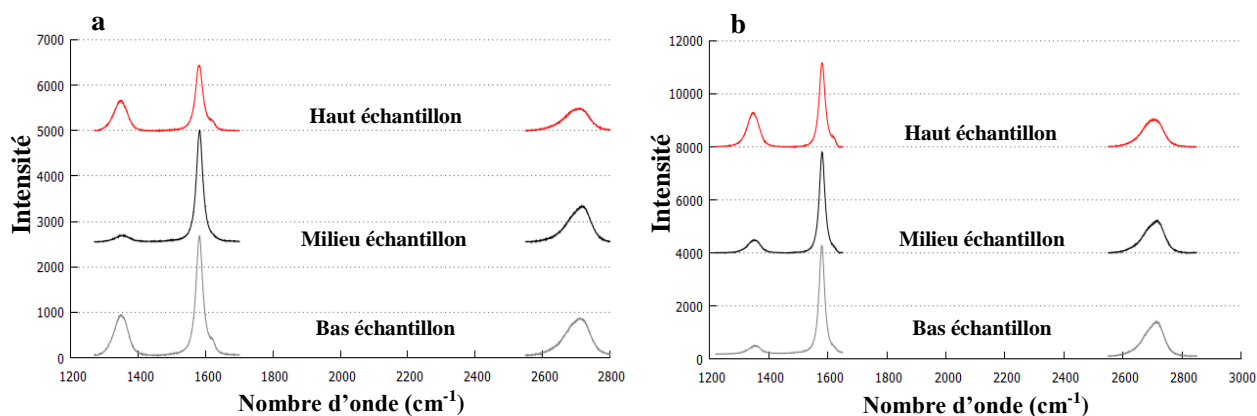
essai Ni26 1000°C 20 min	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Ni28 1000°C 40 min	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut	0,55	0,15	Haut	0,41	0,19
Milieu	0,32	0,14	Milieu	0,56	0,12
Bas	0,36	0,21	Bas	0,65	0,15
Moyenne	0,41	0,17	Moyenne	0,54	0,15

Figure 5.18 : Spectres Raman collectés sur les essais (a) Ni26, (b) Ni28



essai Ni22 850°C 20 min	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Ni23 850°C 40 min	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut	0,02	0,35	Haut	0,09	0,27
Milieu	0,04	0,37	Milieu	0,05	0,32
Bas	0,03	0,36	Bas	0,05	0,33
Moyenne	0,03	0,36	Moyenne	0,06	0,31

Figure 5.19 : Spectres Raman collectés sur les essais (a) Ni22, (b) Ni23



essai Ni30	Rapport	Rapport	essai Ni32	Rapport	Rapport
1000°C 20 min	D/G	2D/G	1000°C 40 min	D/G	2D/G
Haut	0,36	0,35	Haut	0,39	0,33
Milieu	0,08	0,33	Milieu	0,15	0,33
Bas	0,26	0,26	Bas	0,08	0,29
Moyenne	0,23	0,31	Moyenne	0,21	0,32

Figure 5.20 : Spectres Raman collectés sur les essais (a) Ni30 et (b) Ni32

Les résultats du tableau 5.2 montrent qu'à 1000°C et 750°C, la masse croît avec la durée de dépôt. A 750°C, un doublement de cette durée permet de doubler la masse déposée et d'atteindre la masse maximale mesurée pour cette étude : 6,7 mg/cm², valeur complètement inédite. En revanche, à 850°C, aux approximations de mesure près, la masse de graphène déposée semble indépendante de la durée de dépôt. Cette tendance avait déjà été soulignée par Bi et coll. (2011) pour des dépôts réalisés à partir de méthane à 850°C. Les mécanismes et/ou espèces chimiques impliquées dépendent donc fortement de la température.

D'après les spectres Raman (figure 5.18 a et b) à 1000°C, le dépôt obtenu s'apparente à du carbone amorphe et cela d'autant plus que la durée de dépôt est allongée. En effet, l'augmentation du temps de dépôt provoque une disparition de la bande 2D, bande encore visible en certains points de l'essai Ni26 après 5 min de synthèse. Cela pourrait s'expliquer par le fait que plus la durée de dépôt est longue, plus la quantité d'espèces réactives produites est importante rendant d'autant plus difficile cristallisation du dépôt.

Pour 850°C (figure 5.19 c et d) et 750°C (figure 5.20 e et f), la qualité cristalline des films de graphène ne semble pas impactée par l'augmentation de la durée de dépôt. A 850°C, l'épaule de la bande 2D caractéristique du graphite est bien marqué, alors qu'il l'est nettement moins pour les dépôts obtenus à 750°C.

2.3.4 Changement de catalyseur

Une mousse fournie par American Elements (Ni-M-01-FM/ pureté 99%) a été utilisée lors de l'essai Ni34. Cette dernière a une porosité de 50 PPI (pores per inch), alors que la

mousse que nous avons classiquement utilisée en compte plus de 100. La surface spécifique de cette nouvelle mousse est donc moindre. Sa pureté est aussi plus faible que celle de la mousse Alantum (99,9%).

Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celle de l'essai Ni30. D'après le tableau 5.2, la masse de graphène formé est plus faible qu'avec la mousse Alantum. Ceci pourrait s'expliquer par la surface spécifique et la pureté plus faibles. Pour mesurer l'épaisseur de graphène, les échantillons Ni34 et Ni30 ont été observés par MEB FEG en coupe (figure 5.21). A la précision de mesure près, les épaisseurs de graphène sont sensiblement les mêmes. En revanche, une observation à plus fort grossissement (figure 5.22), indique pour l'échantillon Ni34 la présence de structures tubulaires à la surface du film de graphène. Ces structures n'ont été observées qu'avec ce type de mousse et sont certainement la conséquence des impuretés présentes au sein du catalyseur. Nous n'avons pas réussi à obtenir, de la part du fabricant, la composition précise de la mousse. Cependant, il est possible que la présence de fer soit à l'origine de la formation de ces structures tubulaires. En effet, le fer est un catalyseur reconnu pour la synthèse des nanotubes de carbone. De plus, les conditions opératoires permettant la synthèse de nanotubes sont assez proches de celles utilisées pour la synthèse du graphène (Kondo et coll., 2011).

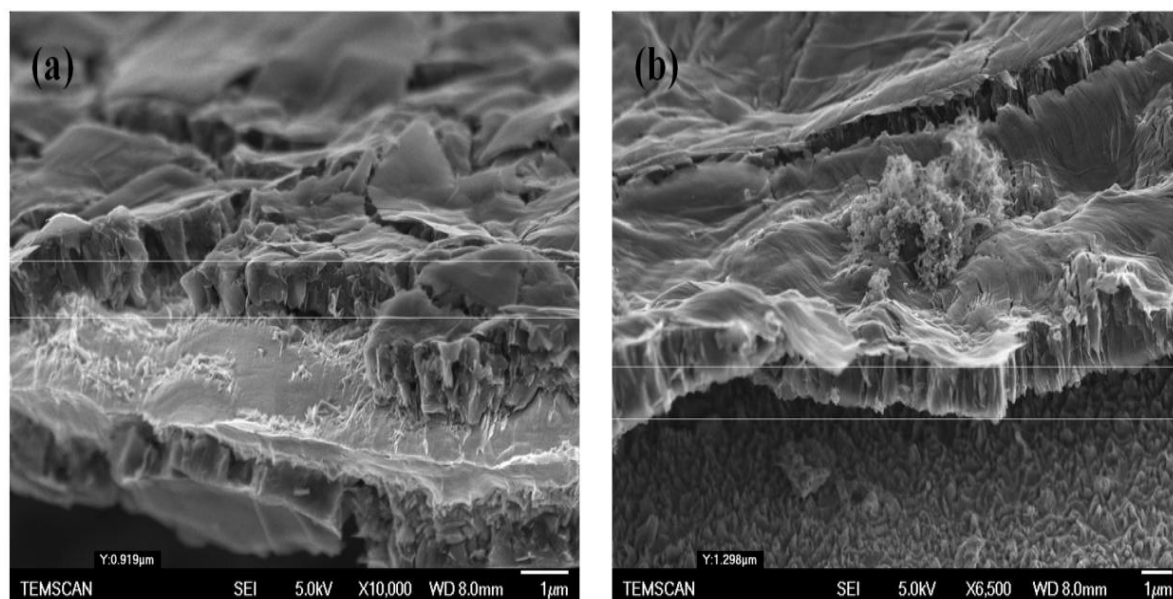


Figure 5.21: Observation en coupe par MEB FEG des essais (a) Ni 30 et (b) Ni 34

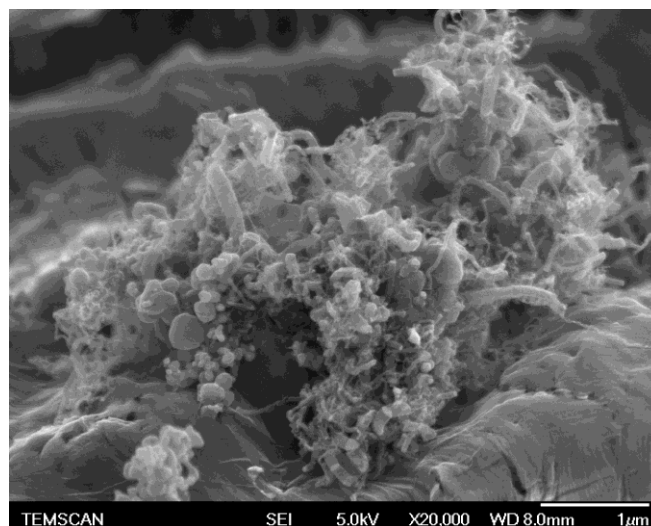
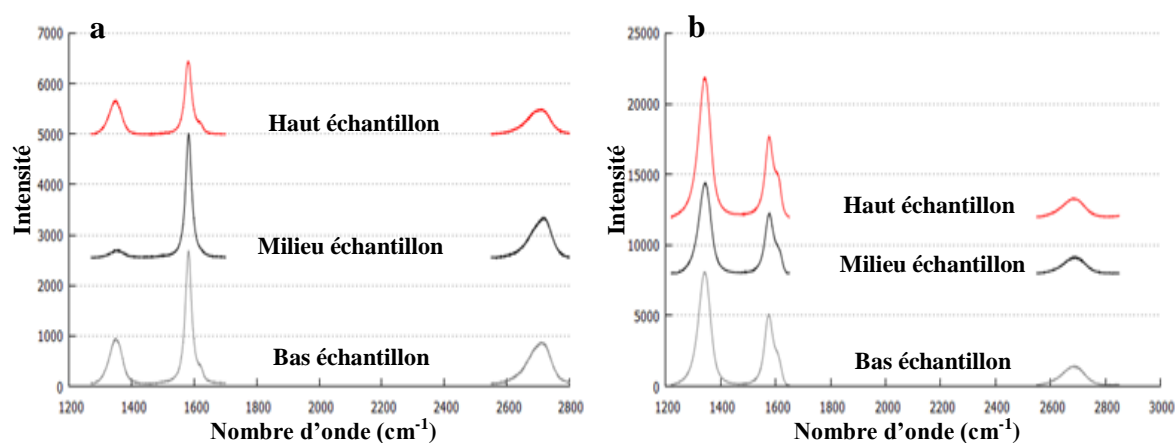


Figure 5.22: Zoom sur les structures tubulaires formées à la surface du graphène (essai Ni 34)

Enfin les analyses par spectroscopie Raman (figure 5.23), mettent en évidence une proportion de défauts bien plus importante sur la mousse American Elements. Il est probable que cette faible qualité cristalline soit liée à la plus faible pureté du nickel. Par conséquent, cette mousse ne fera pas l'objet d'une étude plus approfondie.



essai Ni30	Rapport D/G	Rapport 2D/G	essai Ni34	Rapport D/G	Rapport 2D/G
Haut	0,36	0,35	Haut	1,38	0,19
Milieu	0,08	0,33	Milieu	1,60	0,27
Bas	0,26	0,26	Bas	1,58	0,26
Moyenne	0,23	0,31	Moyenne	1,52	0,24

Figure 5.23: Résultats de spectroscopie Raman (essais (a) Ni30 et (b) Ni34)

2.4 Tests applicatifs

Le but originel des dépôts de graphène à partir d'éthylène sur mousse de nickel était de parvenir à synthétiser des films de graphène plus épais afin de rendre ce matériau plus performant pour une utilisation en tant qu'anode de batterie Li-ion comme évoqué à la fin du

chapitre 4. Les résultats des tests voltampérométrie cyclique effectués par VMI avec les essais Ni 22 et Ni 30 sont exposés sur la figure 5.24.

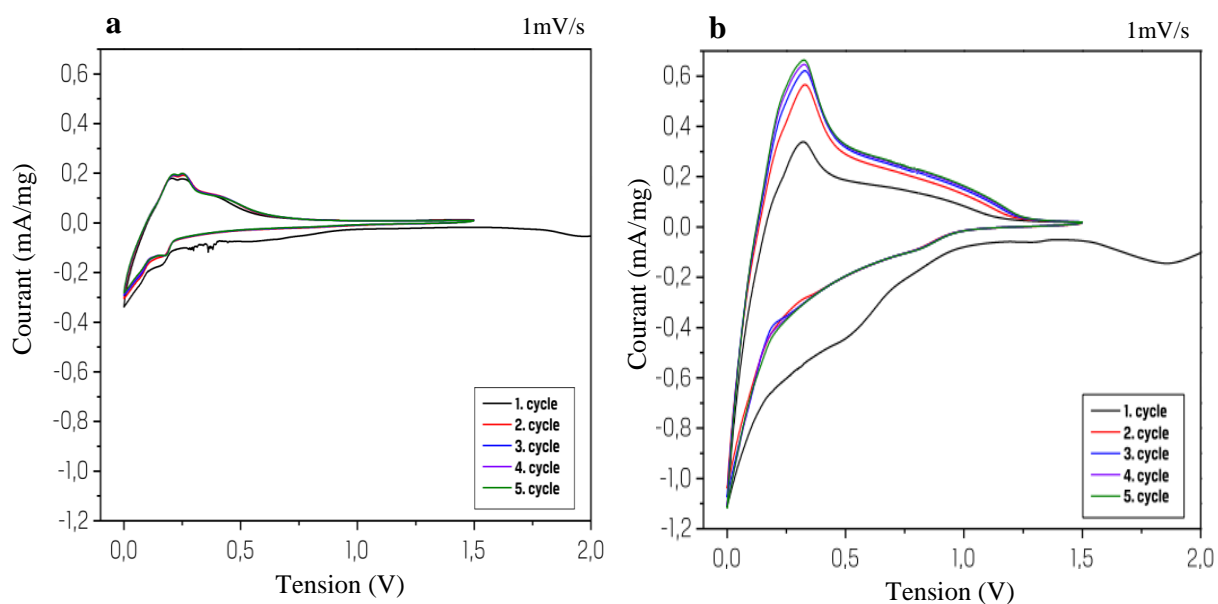


Figure 5.24 : Courbe $I(U)$ obtenue chez VMI pour l'échantillon (a) Ni 22 et (b) Ni 30

Premièrement, la comparaison de ces résultats à ceux présentés dans la figure 4.20 du chapitre 4 permettent de constater que l'utilisation de l'éthylène à la place du méthane permet d'améliorer la qualité de la pile Li-ion. En effet, les performances de la pile sont meilleures et la SEI formée est nettement réduite. Ces améliorations sont sans doute la conséquence de l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. En effet, les dépôts étant plus épais, l'espace de stockage des ions lithium est plus grand améliorant ainsi les capacités de la pile. De plus, l'épaisseur des dépôts permet de minimiser le rapport entre la surface extérieure et l'espace de stockage de l'anode. Ainsi la proportion de perte d'ions lithium dans la SEI est réduite vis-à-vis de la capacité de stockage de la pile.

La comparaison des tests réalisés sur les essais Ni22 et Ni30 confirme que l'augmentation de la masse de graphène synthétisé se révèle bénéfique puisque les capacités de la batterie sont augmentées.

Pour ces deux échantillons, la vitesse de scan a été fixée à 1 mV/s. Cette vitesse s'avère trop rapide pour les tests sur l'essai Ni30 du fait de la masse importante de graphène obtenue. Par conséquent, la vitesse de scan a été abaissée à 30 μ V/s. Les échantillons Ni30 et Ni32 ont ainsi été testés (figure 5.25)

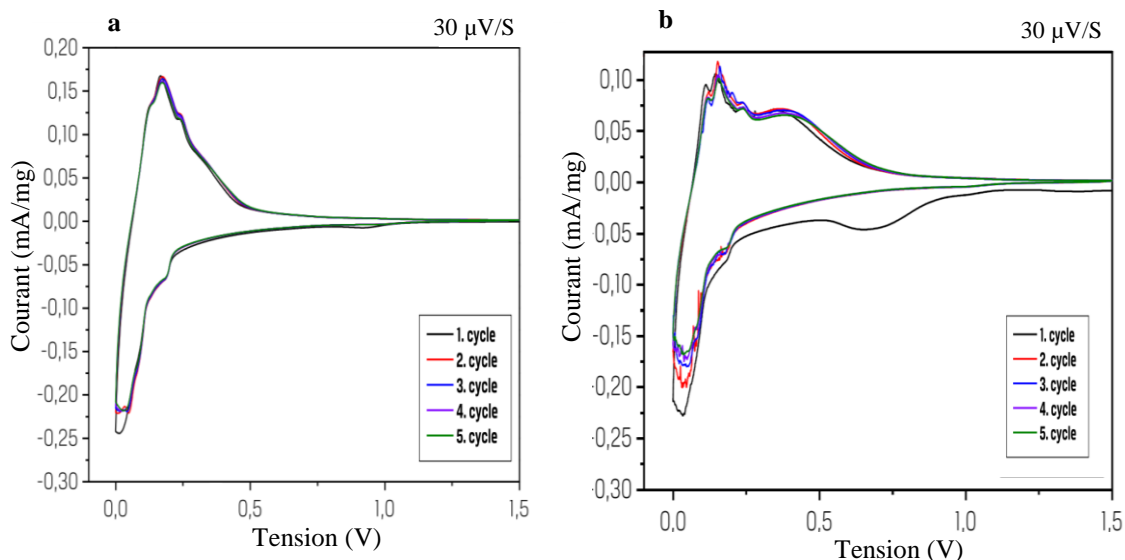


Figure 5.25 : Courbe I(U) obtenue chez VMI pour l'échantillon (a) Ni30 et(b) Ni32

Ici, l'augmentation de la masse de graphène ne permet pas d'améliorer les performances de la pile Li-ion et semble même les diminuer. Il est possible que l'épaisseur du graphène devienne trop importante et que la diffusion des ions lithium au sein du graphène en soit perturbée. Par ailleurs, le fait que l'essai Ni30 ne présente pas de formation de SEI est uniquement dû au fait c'est le même échantillon qui a été utilisé pour les tests présentés en figure 5.22b et 5.23a. La SEI était donc déjà formée lors du test avec la vitesse de scan la plus faible.

Les meilleures performances ayant été obtenues avec l'essai Ni30, la durabilité des performances sur 100 cycles a été étudiée (figure 5.26)

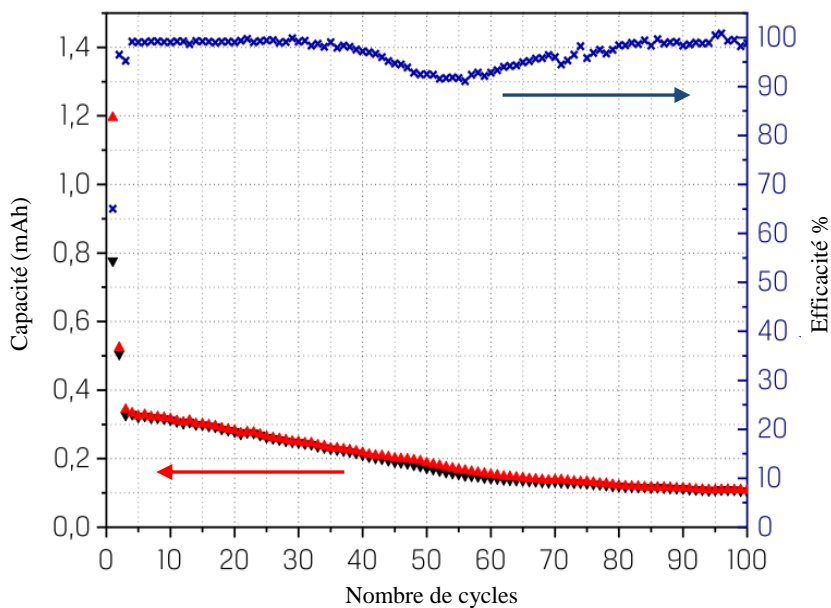


Figure 5.26 : Evolution de la capacité et de l'efficacité de la pile Li-ion en fonction du nombre de cycles

Les fortes variations de capacité et d'efficacité observées sur les premiers points sont dues à la formation de la SEI. Après ces premiers cycles, l'efficacité, qui représente la réversibilité du processus de lithiation, reste globalement bonne sur l'ensemble des cycles. En revanche, la capacité décroît régulièrement sur les 60 premiers cycles jusqu'à environ 50% de sa valeur initiale. Après 60 cycles, la baisse de capacité de la pile se poursuit à un rythme moindre et au final après 100 cycles, la capacité de la pile est diminuée de près de 70%.

Ni30 est l'échantillon avec lequel ont été obtenues les meilleures performances. La capacité spécifique lors des premiers cycles est de l'ordre de 380 mAh.g^{-1} et après 100 cycles elle n'est plus que d'environ 120 mAh.g^{-1} . En comparaison, Wang et coll. (2012a) ont développé une anode composée de feuillet de graphène et de SnO_2 dont la capacité spécifique initiale est de 784 mAh.g^{-1} et de 635 mAh.g^{-1} après 100 cycles. L'ajout au graphène d'un matériau ayant une meilleure capacité d'insertion des ions lithium apparaît comme indispensable pour améliorer significativement la capacité spécifique de l'anode. Dès lors, le rôle du graphène sera davantage d'assurer la tenue mécanique de l'anode que de servir de matériau d'intercalation.

3 Conclusion

Ce chapitre présente l'ensemble des dépôts réalisés avec de l'éthylène comme gaz précurseur. L'intérêt de remplacer le méthane par l'éthylène est de pouvoir diminuer la température de synthèse du graphène grâce à la plus forte réactivité de ce dernier.

Dans un premier temps, nous avons utilisé des feuilles de cuivre comme substrat. Du graphène a pu être synthétisé jusqu'à 750°C . En deçà de cette température, le dépôt obtenu est du carbone amorphe. Bien que nous soyons parvenus à diminuer la température de synthèse, la qualité des couches formées est quelque peu décevante. En effet les films obtenus sont systématiquement multi-couches avec une densité de défauts importante. L'étude paramétrique effectuée n'étant pas parvenue à améliorer de la qualité du graphène obtenu, de l'éthylène dilué a été utilisé.

Les expériences faites ont mis en évidence la difficulté de maîtriser la qualité et le nombre de couches formées lorsque l'on utilise de l'éthylène comme gaz précurseur. Et finalement, le recours à l'éthylène dilué n'a pas permis d'améliorer la qualité des films formés. Vraisemblablement, la plage de conditions opératoires permettant la synthèse de graphène de bonne qualité à faible température avec de l'éthylène est très réduite.

Par la suite des dépôts, toujours à partir d'éthylène, ont été réalisés sur mousse de nickel. Le but était d'accroître l'épaisseur des dépôts, pour améliorer les performances de nos échantillons comme anode de batterie Li-ion. L'objectif a été largement atteint puisque plusieurs essais ont largement dépassé la cible de 1 mg/cm^2 de graphène formé et des épaisseurs de plus de $1 \mu\text{m}$ ont été atteintes.

Ces observations, et certaines abordées dans le chapitre 4, remettent fortement en cause le mécanisme de formation du graphène sur le nickel le plus souvent admis. En effet, les 1,3% at. de carbone pouvant se solubiliser dans le nickel ne peuvent pas expliquer l'obtention de dépôt présentant de telles épaisseurs. Les différents résultats des caractérisations laissent à penser que la formation du film de graphène est assurée par une ségrégation isotherme du carbone dissous dans le nickel qui a lieu tout au long de l'étape de dépôt.

Finalement quelques échantillons ont été testés comme anode de batterie Li-ion. L'augmentation de l'épaisseur de la couche a permis de diminuer la formation de SEI et d'améliorer la caractéristique courant/potentiel de l'anode. Des tests de durée de vie des anodes ont également été faits et montrent que la capacité de la batterie diminue de 70% en 100 cycles.

Conclusion générale et Perspectives

Dépôt de graphène sur cuivre

Le but originel de cette série d'expérimentations était de comprendre les mécanismes de nucléation/croissance du graphène en vue de maîtriser le nombre de couches, l'état cristallin et l'uniformité du dépôt et d'obtenir du graphène adéquat pour être utilisé comme électrode transparente dans le OLED.

A l'origine, les catalyseurs étaient des wafers de silicium revêtus de cuivre. Mais, du fait de problèmes liés au démouillage de la couche de cuivre, ces catalyseurs ont rapidement été remplacés par des feuilles de cuivre, d'une pureté de 99,999%, du fabricant Alpha Aesar. Les travaux se sont articulés autour de deux campagnes expérimentales réalisées à des pressions totales de 0,5 Torr et 700 Torr. Dans chaque cas, une étude paramétrique analysant l'influence de différents paramètres opératoires a été effectuée.

L'étude réalisée à basse pression avait pour but d'obtenir d'acquérir une meilleure compréhension des mécanismes de formation du graphène.

Premièrement, nous avons observé qu'une augmentation de la durée de dépôt provoquait la formation d'un nombre plus élevé de couches de graphène. Cette constatation allait à l'encontre de la théorie de l'autolimitation de la formation du graphène sur le cuivre qui était en 2011 communément admise, puisque, même une fois le catalyseur passivé par une première couche de graphène, une augmentation du temps de dépôt permettait la formation de couches de graphène additionnelles.

Par la suite, nous avons observé une variation au niveau de la taille, de la forme et de la densité des flocons formés sur la partie de l'échantillon prise dans l'encoche des nacelles utilisées. Pour confirmer ce résultat, des échantillons ont été encapsulés dans des grilles de cuivre et de molybdène. Puis les dépôts obtenus sur ces échantillons ont été comparés à ceux obtenus sur des échantillons non encapsulés. Quelle que soit la méthode de confinement des échantillons, les résultats ont toujours été les mêmes. Sur les échantillons non confinés, une évolution du dépôt suivant l'axe vertical de l'échantillon était visible. En revanche dans le cas des échantillons confinés, le dépôt était homogène suivant l'axe horizontal de l'échantillon. Ces résultats prouvent l'implication d'espèces radicalaires dans la formation du graphène. Afin d'identifier les espèces radicalaires entrant en jeu dans la synthèse du graphène, le réacteur utilisé a été modélisé avec le logiciel Fluent et un modèle chimique a été implémenté. Nous avons observé que le taux de conversion du méthane était de 13%, valeur qui a ensuite été expérimentalement retrouvée, validant ainsi notre modèle. A partir de cette étude nous avons constaté que les deux espèces pouvant être impliquées dans la synthèse du graphène sont $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}\cdot$.

Une autre constatation issue de la comparaison des dépôts obtenus sur les échantillons non confinés et confinés s'est révélée très intéressante pour la compréhension de la formation

du graphène. En effet, nous avons également remarqué que les flocons des échantillons confinés étaient non uniformes en termes de nombres de couches et alternaient graphène bi-couches au centre et monocouche sur les bords. En revanche, sans confinement, les flocons étaient bi-couches sur l'ensemble de leur surface. A partir de ces observations et en s'inspirant des mécanismes de formation décrits dans la littérature, nous avons élaboré une proposition de mécanisme pour la formation du graphène multi-couches.

Dans les premières étapes du dépôt, la surface active du catalyseur est importante, permettant la formation catalytique d'une forte concentration d'espèces impliquées dans la synthèse du graphène. Dans les instants suivant la nucléation, la surface des flocons est faible. Par conséquent, l'approvisionnement en ad-atomes de carbone est supérieur à la concentration nécessaire pour assurer la croissance latérale des flocons de graphène. L'excédent d'ad-atomes de carbone est donc consommé dans la croissance verticale des flocons formant ainsi des flocons de graphène multi-couches. Au fur et à mesure de l'avancement du dépôt, les flocons de graphène croissent diminuant d'autant la surface active de catalyseur. La production d'espèces réactives est donc également réduite et à partir d'un certain taux de recouvrement, la production d'ad-atomes de carbone deviendra trop faible pour permettre la croissance de l'ensemble des couches du flocon et seules la ou les couches les plus proches du substrat poursuivront leur croissance. Le point primordial de cette étude est donc le constat que la synthèse de graphène monocouche nécessite de minimiser au maximum la formation d'ad-atomes de carbone. Dans cette optique, nous avons réduit la concentration de gaz précurseur en recourant à du méthane dilué. Cependant, l'état de surface du catalyseur semble jouer un rôle primordial dans la formation des ad-atomes de carbone. En effet, les impuretés, les défauts cristallins et les joints de grains ont tendance à faciliter la formation des espèces réactives et représentent autant de frein à la diffusion des ad-atomes de carbone à la surface du cuivre. Ainsi, en réduisant les défauts à la surface du cuivre, la formation des ad-atomes de carbone sera réduite et leur diffusion à la surface du catalyseur facilitée, conduisant à la formation de grands flocons de graphène monocouches avec peu de défauts.

L'ensemble des expérimentations faites durant l'étude à haute pression avait pour but la synthèse d'une monocouche de graphène d'excellente qualité. A l'issue de l'étude paramétrique, nous ne sommes pas parvenus à identifier des paramètres opératoires permettant la formation d'une monocouche continue de graphène de bonne qualité. En effet, la modification des paramètres conduisait soit à une couche discontinue, soit à une nette détérioration de la qualité cristalline de la couche de graphène. Nous avons alors élaboré un protocole de dépôt en plusieurs étapes. Dans la première étape de dépôt, une concentration extrêmement faible de méthane a été utilisée dans le but de ne former que des flocons monocouche. Pour compenser la baisse d'activité du catalyseur due à la croissance des flocons de graphène, la concentration de méthane est progressivement augmentée dans les étapes suivantes. Finalement, nous avons pu synthétiser 50 cm² de graphène continu, bi-

couches et de très bonne qualité cristalline. L'obtention d'une monocouche de graphène n'a pu être obtenue, notre matériel étant limité.

Pour mesurer la conductivité électrique et la transparence du graphène obtenu, transférer le graphène est une étape incontournable. Bien que plusieurs méthodes aient été testées, nous ne sommes jamais parvenus à éviter la formation de trous dans la couche de graphène transférée. Malgré la qualité moyenne du transfert, les mesures de la résistance carrée et de la transparence ont pu être effectuées. Le graphène obtenu est donc transparent à 97% et présente une R_{\square} comprise entre 50 et 1850 Ω/\square . Ces résultats sont encourageants, bien que légèrement en deçà de ce que l'on peut trouver dans la littérature. L'utilisation de nos échantillons dans les prototypes d'OLED élaboré par Fiat s'est révélée encourageante puisque de la lumière a localement été émise.

Enfin, des essais ont été faits dans le but de remplacer le méthane par l'éthylène pour permettre la synthèse de graphène à plus basse température. En effet, il est reconnu que l'éthylène permet la formation de nanomatériaux de carbone à des températures inférieures à celle du méthane.

Du graphène a ainsi été formé jusqu'à 750°C, mais, la meilleure qualité de dépôt a été obtenue à 850°C. Cependant, nous ne sommes pas parvenus à égaler la qualité des dépôts de graphène sur cuivre avec du méthane. L'utilisation d'éthylène dilué ne s'est pas révélée plus favorable. La maîtrise de la synthèse de graphène à partir d'éthylène semble être plus délicate qu'avec du méthane et les fenêtres de dépôt encore plus étroites.

Plusieurs pistes de recherche sont envisagées en perspectives de ce travail afin d'améliorer la conductivité électrique du graphène pour son utilisation en tant qu'électrode transparente conductrice :

- l'amélioration de notre dispositif expérimental, de sorte à ne pas avoir de saut dans les concentrations à notre disposition entre 20 ppm et 9000 ppm, devrait permettre, en adaptant le protocole de l'essai Cu81, de synthétiser du graphène monocouche d'excellente qualité.

- la préparation du catalyseur mériterait d'être plus poussée afin de réduire l'activité catalytique du cuivre. En effet, l'obtention d'une monocouche de graphène nécessite de limiter au maximum la formation d'ad-atomes de carbone. Passiver le catalyseur en améliorant au maximum son état de surface est un bon moyen de limiter la production d'ad-atomes de carbone. Pour cela plusieurs approches sont envisageables. Une première piste serait d'intensifier le nettoyage chimique en y incluant un bain d'isopropanol et/ou de perchlorate de fer. Une autre piste serait de mettre au point un polissage de l'échantillon électro-chimiquement de manière à éliminer les impuretés et les aspérités de surface. Enfin la réalisation d'un dépôt de cuivre par PVD sur nos catalyseurs, en préambule à la synthèse du graphène, serait une autre option pour améliorer l'état de surface du catalyseur. Enfin, une

approche récemment développée consiste à utiliser des substrats d'oxyde de cuivre. La couche d'oxyde est éliminée durant le dépôt de sorte à limiter la surface de cuivre actif.

- nos derniers résultats et ceux de la littérature montrent une limite intrinsèque du graphène en termes de conductivité électrique. Pour cela, deux approches peuvent être envisagées. La première consiste à doper le graphène avec de l'azote afin d'augmenter la densité de porteurs de charge au sein de la couche. Une seconde approche serait de réduire la proportion de joints de grains à la fois en jouant sur les paramètres opératoires, de sorte à maximiser la taille des flocons de graphène et surtout en limitant l'activité catalytique du cuivre, de sorte à ne permettre la formation que de quelques nucléi, et donc poursuivre le travail engagé.

- l'utilisation de nouveaux catalyseurs pourrait être bénéfique, en particulier le platine qui génère un graphène d'excellente qualité et facilite l'étape de transfert.

- une meilleure maîtrise du transfert des couches de graphène est nécessaire afin de pouvoir relier le protocole opératoire aux propriétés opto-électroniques du graphène synthétisé. Tester de nouveaux composés chimiques pour la dissolution du cuivre est une première approche. La mise au point d'un transfert électrochimique est également une possibilité. Une autre alternative serait d'éliminer l'étape de transfert en effectuant la synthèse directement sur le dispositif utilisant le graphène, mais dans la plupart des cas, la température de synthèse du graphène rend impossible cette approche.

Dépôt de graphène sur nickel

Deux types de substrat ont été utilisés dans le cadre des dépôts sur nickel : des wafers revêtus de nickel et des mousses dans le but de comprendre les mécanismes de formation du graphène. Les dépôts réalisés sur substrats plans étaient en concurrence avec ceux réalisés sur feuille de cuivre puisqu'ils visaient le même type d'applications. En revanche, les dépôts sur mousse étaient destinés à être utilisés comme électrode de batterie li-ion ou de super-capacité.

L'étude portant sur la synthèse de graphène sur nickel plan à partir de méthane s'est avérée décevante. Tout d'abord, nos expériences ont été fortement perturbées par la destruction de la couche de nickel inhérente à la formation de carbonitride de titane. Par ailleurs, tout au long de l'étude, les dépôts obtenus étaient hétérogènes en termes de nombre de couches et quels que soient les paramètres opératoires utilisés, nous ne sommes jamais parvenus à atteindre une qualité de graphène comparable à celle obtenue sur cuivre.

L'utilisation de mousse de nickel s'est en revanche révélée intéressante. Les observations MEB-FEG de nos échantillons ont révélé que, à partir de méthane, du graphène se formait sur l'ensemble de la surface de la mousse y compris à l'intérieur des branches de la mousse. Cette observation a permis de confirmer qu'il y avait bien diffusion du carbone au sein du nickel, ce qui irait dans le sens d'un mécanisme de formation du graphène basé sur l'absorption/désorption du graphène. Cependant, certains résultats de l'étude paramétrique

nous ont laissé penser qu'un autre mécanisme pouvait participer à la formation du graphène. Tout au long de l'étude, nous avons rencontré d'importantes difficultés à contrôler l'uniformité du nombre de couche formées. Globalement le graphène synthétisé présentait une excellente qualité cristalline. Un de nos échantillons a été testé en tant qu'électrode de batterie Li-ion. Cet essai s'est révélé prometteur, malgré la formation d'une SEI conséquente, dans la mesure où des réactions de lithiation/délithiation ont pu être mises en évidence. Les performances de l'électrode étant assez faible, nous avons tenté de déterminer une stratégie pour les améliorer. Le problème est que nous ne parvenions pas à stocker suffisamment d'ions lithium au sein de l'électrode. Le moyen le plus direct pour résoudre le problème est d'accroître la capacité de stockage des ions lithium, ce qui implique d'augmenter la masse de graphène formé. Pour cela, deux approches ont été envisagées. Augmenter la surface spécifique de l'électrode aurait pour avantage d'améliorer la cinétique de lithiation/délithiation mais engendrerait la formation d'une SEI plus importante. Augmenter l'épaisseur d'un dépôt est la seconde approche et c'est celle qui a été retenue ici. Pour cela, nous avons remplacé le méthane par de l'éthylène.

Tout d'abord, les dépôts obtenus à partir d'éthylène se sont révélés plus homogène en nombre de couches dans la mesure où, sur l'ensemble du substrat, les dépôts obtenus étaient strictement multi-couches. L'étude paramétrique portant sur les dépôts de graphène à partir d'éthylène sur mousse de nickel a permis de montrer que les plus fortes épaisseurs de dépôt étaient obtenue à une température de 700°C. Les dépôts alors obtenus sont de l'ordre de 2 μm d'épaisseur. L'objectif d'augmenter l'épaisseur des dépôts grâce au changement de catalyseur a donc bien été rempli. D'ailleurs, l'obtention de telles épaisseurs est incompatible avec le mécanisme de formation du graphène sur nickel communément admis. En effet, ce dernier stipule que le graphène formé a pour origine l'absorption et la ségrégation de 1,3% atomique de carbone. Pour obtenir des dépôts aussi épais que les nôtres, avec ce mécanisme, il aurait été nécessaire d'avoir une absorption du carbone dans le nickel à hauteur de 75%, ce qui n'est pas possible. Ainsi, comme signalé par quelques articles de la littérature, nos résultats montrent que la formation du graphène sur nickel est assurée par un mécanisme continu qui se déroule tout au long de l'étape de dépôt. Ce dernier est probablement accompagné d'une phase de formation de graphène par précipitation du carbone lors du refroidissement du catalyseur.

Quelques échantillons ont alors été testés comme anode de batterie Li-ion. Les performances atteintes ont été bien meilleures grâce à l'augmentation de l'épaisseur. Les meilleures performances ont été obtenues avec l'essai Ni30 qui a alors subi un test de cyclabilité. Il en ressort que la capacité de l'électrode est réduite de 70% après 100 cycles.

Afin d'améliorer les performances de notre matériau, il est nécessaire d'augmenter les capacités d'insertion du lithium dans le graphène, pour cela, une solution serait de déposer du silicium par CVD sur la mousse de graphène formée. En effet, le silicium possède une capacité spécifique théorique de 3579 mAh.g^{-1} , ce qui est bien supérieur à celle du graphène

(1488 mAh.g⁻¹), mais a tendance à subir de fortes variations volumiques qui détruisent l'électrode lors des étapes de lithiation/délithation. La tenue mécanique du graphène pourrait prévenir ces effets indésirables.

Une autre perspective serait d'utiliser un précurseur encore plus réactif que l'éthylène comme l'acétylène pour réduire d'avantage la température de synthèse et produire des masses de graphène encore plus élevées sur mousse.

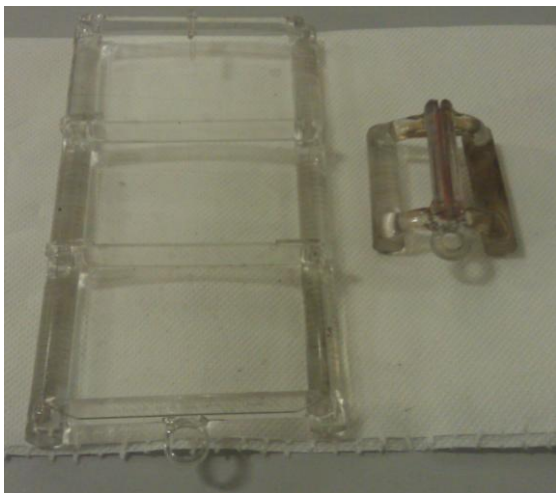
Cette thèse a permis de débiter l'activité synthèse de graphène au sein du laboratoire. Nous avons démontré que le réacteur conçu au sein de l'équipe CVD était compatible avec la synthèse de graphène sur différents types de substrats. Les travaux menés ont permis d'acquies une meilleure compréhension des mécanismes de nucléation et croissance du graphène sur cuivre et sur nickel.

Une nouvelle thèse reprenant les travaux issus de ce travail a débuté en octobre 2013. La synthèse de graphène sur substrat d'oxyde de cuivre et le dopage du graphène à l'azote sont quelques unes des pistes explorées dans ce nouveau projet. Enfin, cette thèse a été l'occasion de développer des collaborations avec différents laboratoires. Une nouvelle collaboration devrait commencer entre le LAAS (P. Temple Boyer) et le LGC (P. Gros) concernant l'utilisation de graphène dans les micro-capteurs électrochimiques. Dans ce projet, il est envisagé de produire le graphène directement sur le composant et afin de limiter les risques d'endommagement dus au transfert.

Pour conclure, le graphène qui à l'origine était un formidable objet théorique pour les physiciens est en passe de devenir un matériau central des futures générations de TIC (technologies de l'information et de la communication) et de l'énergie. C'est en tout cas le pari pris par l'Europe qui en janvier 2013 a sélectionné le projet Flagship « Graphène » parmi 35 autres projet de recherche pour lui allouer un financement de 1 milliard d'euros réparti sur 10 ans. Ce projet vise à développer les applications du graphène dans de nombreux domaines allant de la microélectronique à l'aéronautique.

Annexe 1

Présentation des nacelles utilisées et photos des différentes parties du réacteur



Grande nacelle

Petite nacelle



Armoire de débitmètrie



Four ouvert et réacteur



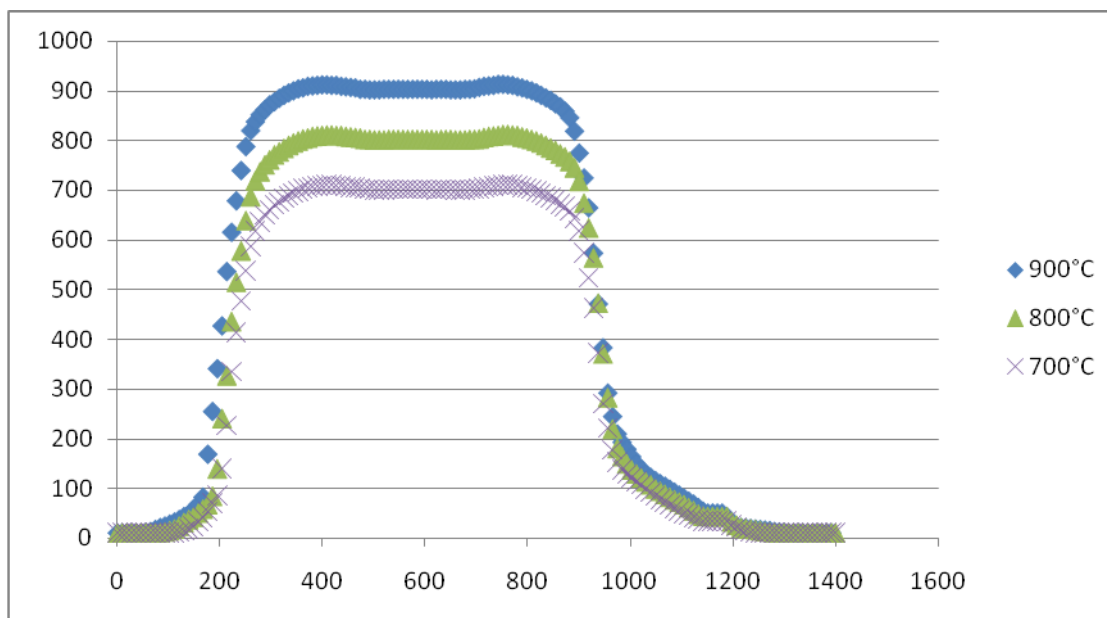
Contrôle thermique

Figure A1: Photos de l'équipement utilisé pour la synthèse de graphène

Annexe 2

Profils thermique des réacteurs CVD

a Profil de température du réacteur Ø 50



b Profil de température du réacteur Ø 90

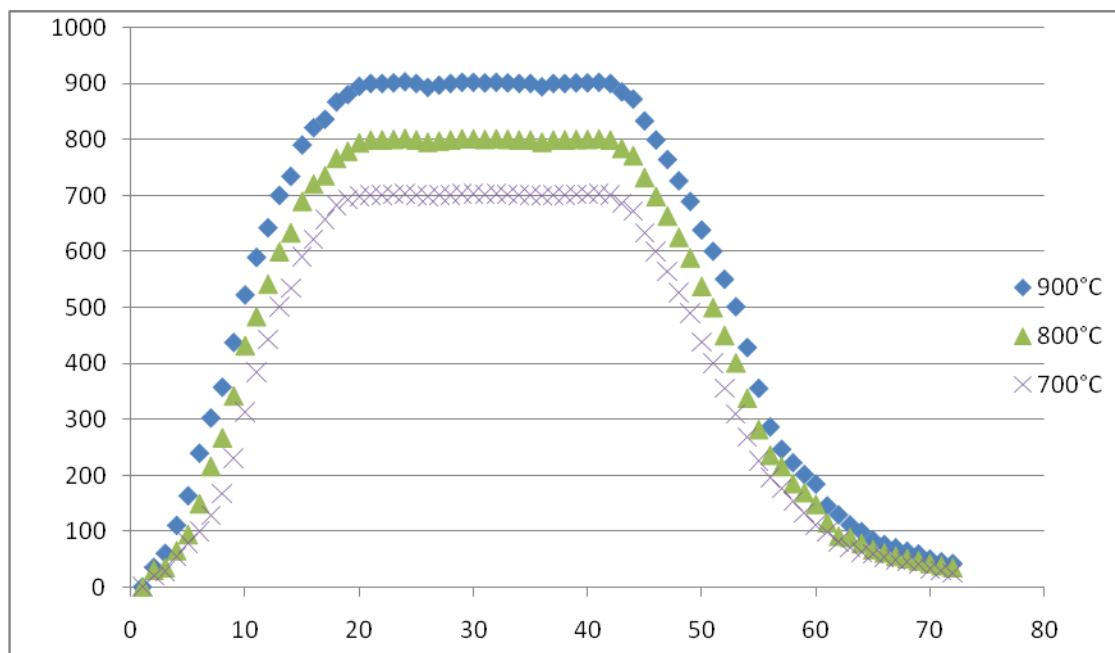


Figure A2 : Profil de température des réacteurs utilisés (a) diamètre 50mm et (b) diamètre 90mm

Annexe 3

Conditions opératoires utilisées durant la montée en température et l'étape de traitement thermique dans le cadre des dépôts sur cuivre

code échantillons	montée en température			conditions recuit				
	pression (Torr)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	pression (Torr)	température (°C)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	temp s (min)
B0	0,5	100	20	0,5	900	50	100	20
B	700	350	20	700	1000	20	350	20
B1	700	1000	25	700	800	25	1000	60
B2	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
B4	700	1200	20	700	1000	20	1200	60
B5	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 1	0,5	100	20	0,5	1000	50	100	20
Cu 2	0,5	100	20	0,5	900	50	100	20
Cu 3	0,5	100	20	0,5	1000	50	100	20
Cu 4	700	350	20	700	1000	50	100	20
Cu 5	700	350	20	700	975	50	100	20
Cu 6 a, b	700	350	20	700	950	50	100	20
Cu 7 a,b	700	350	20	700	925	50	100	20
Cu 8 a,b, c	700	350	20	700	900	20	400	20
Cu 9 a, b	700	350	20	700	1000	20	400	20
Cu 10	700	350	20	700	950	20	400	20
Cu 11	700	350	20	700	1000	20	400	20
Cu 12	700	350	20	700	1000	20	400	20
Cu 13	700	350	20	700	1000	20	400	20
Cu 14 a, b	700	350	20	700	1000	20	400	20
Cu 15 a, b	700	350	20	700	1000	20	400	20
Cu 16 a, b	700	350	20	700	1000	20	400	20
Cu 12b	700	350	20	700	1000	20	350	20
Cu 17 a, b	700	350	20	700	1000	20	400	20
Cu 18 a, b	700	350	20	700	1000	20	400	20
Cu 12b2 a, b	700	350	20	700	1000	20	400	20
Cu 19 a,b, c	700	1000	0	700	800	0	1000	60
Cu 20 a,b, c	700	1000	50	700	800	50	1000	60
Cu 21 a,b, c	700	1000	50	700	800	50	1000	60
Cu 22 a,b, c	700	1000	25	700	800	25	1000	60
Cu 23	0,04	1000	2	0,04	1000	2	1000	15
Cu 23b	0,04	1000	2	0,04	1000	2	1000	20
Cu 24 a, b, c	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 24b a,b, c	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 25 a, b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20

code échantillons	montée en température			conditions recuit				
	pression (Torr)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	pression (Torr)	température (°C)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	temp s (min)
Cu 26 a, b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 27 a, b, c	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 28 a,b,c,d	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 28b a,b,c,d	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 28b2 a,b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 28b3 a,b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 29	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 30 a,b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 30b a,b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 30b2 a,b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 31 a,b	725	295	5	725	1000	5	295	20
Cu 32 a,b,c	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 33 a,b,c	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu34 a,b,c	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 35 a,b,c	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 36 a,b,c	725	295	5	725	1000	5	295	20
Cu 37	725	400	20	725	1000	20	400	20
Cu 38 a,b,c	725	400	20	725	1000	20	400	20
Cu 39 a,b	725	1000	20	725	1000	20	1000	20
Cu 40 a,b	3,1	1395	20	3,1	850	20	1395	30
Cu 41 a,b,c,d,f	725	400	20	725	1000	20	400	20
Cu 41b a,b,c	725	400	20	725	1000	20	400	20
Cu 42 a,b	0,5	400	20	0,5	900	20	400	20
Cu 43 a,b	0,5	400	20	0,5	950	20	400	20
Cu 44 a,b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 45 a,b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 46	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 47	700	400	20	700	1000	20	400	20
Cu 48 a,b,c	700	400	20	700	1000	20	400	20
Cu 49	700	400	20	700	1000	20	400	20
Cu 50 a, b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 50b a, b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 50 bb a, b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 51	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 52	3,1	1395	20	3,1	800	20	1395	30
Cu 53 a, b	0,5	400	20	0,5	1000	20	400	20
Cu 54	3,1	1395	20	3,1	750	20	1395	30
Cu 55	725	400	20	725	1000	20	400	20
Cu 55b a,b,c,d	725	400	20	725	1000	20	400	20
Cu 56	3,1	1395	20	3,1	700	20	1395	30
Cu 57	3,1	1315	100	3,1	750	100	1315	20

code échantillons	montée en température			conditions recuit				
	pression (Torr)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	pression (Torr)	température (°C)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	temps (min)
Cu 58	3,1	1215	200	3,1	750	200	1215	20
Cu 59	700	1215	200	700	750	200	1215	20
Cu 60	700	1315	100	700	750	100	1315	20
Cu 61	3,1	1315	100	3,1	800	100	1315	20
Cu 62	3,1	1315	100	3,1	850	100	1315	20
Cu 63	3,1	1215	200	3,1	850	200	1215	20
Cu 64	700	400	20	700	1000	20	400	60
Cu 64b	700	400	20	700	1000	20	400	60
Cu 64b2	700	400	20	700	1000	20	400	60
Cu 65	700	400	20	700	1000	20	400	180
Cu 65b	700	400	20	700	1000	20	400	180
Cu 66	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 67	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 68	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 69	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 69b	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 70	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 71 a,b,c,d,e,f	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 72	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 73	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 74	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 75 a et b	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 76	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 77	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 78	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 79	700	1200	20	700	1000	20	1200	180
Cu 81	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 82	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 83	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 84	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 85	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 86	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 87 a, b	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 88	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 88V	700	1200	10	700	1000	10	1200	180
Cu 89	700	1395	100	1395	850	100	1395	60
Cu 90	700	1395	100	1395	850	100	1395	60
Cu 91	700	1395	20	1395	850	20	1395	60
Cu 92	700	1395	20	1395	850	20	1395	60
Cu 93	700	1395	10	1395	850	10	1395	60
Cu 94	700	1395	40	1395	850	40	1395	60

code échantillons	montée en température			conditions recuit				
	pression (Torr)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	pression (Torr)	température (°C)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	temps (min)
Cu 95	700	1395	20	1395	800	20	1395	60
Cu 96	700	1395	20	1395	750	20	1395	60
Cu 97	700	1395	10	1395	850	10	1395	60
Cu 97	700	1395	10	1395	850	10	1395	60
Cu 98	700	1395	20	1395	900	20	1395	60
Cu 99	700	1395	20	1395	850	20	1395	180

Tableau A1 : Conditions opératoires détaillées du prétraitement des dépôts sur cuivre

Conditions opératoires utilisées durant la phase de dépôt dans le cadre des dépôts sur cuivre

code échantillons	conditions dépôt					
	pression (Torr)	température (°C)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	débit CH4 (sccm)	temps (min)
B0	0,5	900	100	200	/	10
B	350	1000	20	350	/	10
B1	700	1000	25	1000	/	10
B2	0,5	1000	20	400	/	10
B4	/	/	/	/	/	/
B5	/	/	/	/	/	/
Cu 1	0,5	1000	100	200	35 C ₂ H ₄	10
Cu 2	0,5	900	100	200	35 C ₂ H ₄	10
Cu 3	0,5	900	100	200	35 C ₂ H ₄	10
Cu 4	0,5	1000	100	200	35 CH ₄	10
Cu 5	0,5	975	100	200	35 CH ₄	10
Cu 6 a, b	0,5	950	100	200	35 CH ₄	10
Cu 7 a,b	0,5	925	100	200	35 CH ₄	10
Cu 8 a,b, c	0,5	900	20	400	35 CH ₄	10
Cu 9 a, b	0,5	1000	20	400	35 CH ₄	10
Cu 10	0,5	950	20	400	35 CH ₄	10
Cu 11	0,5	1000	20	400	35 C ₂ H ₄	10
Cu 12	350	1000	20	400	35 CH ₄	10
Cu 13	350	1000	20	400	35 C ₂ H ₄	10
Cu 14 a, b	0,5	1000	20	400	~5 CH ₄	10
Cu 15 a, b	0,5	1000	20	400	~5 CH ₄	5
Cu 16 a, b	0,5	1000	20	400	~5 CH ₄	15
Cu 12b	350	1000	20	350	35 CH ₄	10
Cu 17 a, b	350	1000	20	400	35 CH ₄	15
Cu 18 a, b	350	1000	20	400	35 CH ₄	5
Cu 12b2 a, b	350	1000	20	400	35 CH ₄	10
Cu 19 a,b, c	700	1000	0	1000	25 CH ₄	10
Cu 20 a,b, c	700	1000	50	1000	25 CH ₄	5
Cu 21 a,b, c	700	1000	50	1000	25 CH ₄	10
Cu 22 a,b, c	700	1000	25	1000	25 CH ₄	10
Cu 23	0,5	1000	2	0	35 CH ₄	1
Cu 23b	0,5	1000	2	0	35 CH ₄	1
Cu 24 a, b, c	0,5	1000	20	400	35 CH ₄	10
Cu 24b a,b, c	0,5	1000	20	400	35 CH ₄	10
Cu 25 a, b	0,5	1000	20	400	35 CH ₄	5
Cu 26 a, b	0,5	1000	20	400	35 CH ₄	10
Cu 27 a, b, c	0,5	1000	20	400	17 CH ₄	10
Cu 28 a,b,c,d	0,5	1000	20	400	8,5 CH ₄	10
Cu 28b a,b,c,d	0,5	1000	20	400	8,5 CH ₄	10
Cu 28b2 a,b	0,5	1000	20	400	8,5 CH ₄	10

code échantillons	conditions dépôt					
	pression (Torr)	température (°C)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	débit CH4 (sccm)	temps (min)
Cu 28b3 a,b	0,5	1000	20	400	8,5 CH ₄	10
Cu 29	0,5	1000	20	400	8 CH ₄	10
Cu 30 a,b	0,5	1000	20	400	4 CH ₄	10
Cu 30b a,b	0,5	1000	20	400	4 CH ₄	10
Cu 30b2 a,b	0,5	1000	20	400	4 CH ₄	10
Cu 31 a,b	725	1000	5	295	1 CH ₄	5
Cu 32 a,b,c	0,5	1000	20	400	2 CH ₄	10
Cu 33 a,b,c	0,5	1000	20	400	17 CH ₄	10
Cu34 a,b,c	0,5	1000	20	400	16 C ₂ H ₄	10
Cu 35 a,b,c	0,5	1000	20	400	17 CH ₄	20
Cu 36 a,b,c	725	1000	5	295	4 CH ₄	5
Cu 37	725	1000	20	400	4 CH ₄	20
Cu 38 a,b,c	725	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 39 a,b	725	1000	20	1000	4 CH ₄	5
Cu 40 a,b	3,1	850	20	1395	14 C ₂ H ₄	10
Cu 41 a,b,c,d,f	725	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 41b a,b,c	725	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 42 a,b	0,5	900	20	400	4 CH ₄	10
Cu 43 a,b	0,5	950	20	400	4 CH ₄	10
Cu 44 a,b	0,5	1000	20	400	4 CH ₄	15
Cu 45 a,b	0,5	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 46	0,5	1000	20	400	4 CH ₄	15
Cu 47	700	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 48 a,b,c	700	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 49	700	1000	20	400	16 CH ₄	20
Cu 50 a, b	0,5	1000	20	400	8 CH ₄	10
Cu 50b a, b	0,5	1000	20	400	8 CH ₄	10
Cu 50 bb a, b	0,5	1000	20	400	8 CH ₄	10
Cu 51	0,5	1000	20	400	8 CH ₄	10
Cu 52	3,1	800	20	1395	14 C ₂ H ₄	10
Cu 53 a, b	0,5	1000	20	400	8 CH ₄	10
Cu 54	3,1	750	20	1395	14 C ₂ H ₄	10
Cu 55	725	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 55b a,b,c,d	725	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 56	3,1	700	20	1395	14 C ₂ H ₄	10
Cu 57	3,1	750	100	1315	14 C ₂ H ₄	10
Cu 58	3,1	750	200	1215	14 C ₂ H ₄	10
Cu 59	700	750	200	1215	14 C ₂ H ₄	10
Cu 60	700	750	100	1315	14 C ₂ H ₄	10
Cu 61	3,1	800	100	1315	14 C ₂ H ₄	10
Cu 62	3,1	850	100	1315	14 C ₂ H ₄	10
Cu 63	3,1	850	200	1215	14 C ₂ H ₄	10

code échantillons	conditions dépôt					
	pression (Torr)	température (°C)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	débit CH4 (sccm)	temps (min)
Cu 64	700	1000	20	400	0,05 CH ₄	30
Cu 64b	700	1000	20	400	0,05 CH ₄	30
Cu 64b2	700	1000	20	400	0,05 CH ₄	30
Cu 65	700	1000	20	400	0,05 CH ₄	30
Cu 65b	700	1000	20	400	0,05 CH ₄	30
Cu 66	700	1000	20	1200	0,05 CH ₄	30
Cu 67	700	1000	10	1200	0,05 CH ₄	30
Cu 68	700	1000	20	1200	0,05 CH ₄	60
Cu 69	700	1000	20	1200	0,025 CH ₄	60
Cu 69b	700	1000	20	1200	0,025 CH ₄	60
Cu 70	700	1000	10	1200	0,025 CH ₄	60
Cu 71 a,b,c,d,e,f	700	1000	20	1200	0,025 CH ₄	60
Cu 72	700	1000	20	1200	0,025 CH ₄	60
Cu 73	700	1000	20	1200	0,025 CH ₄	60
Cu 74	700	1000	20	1200	0,025 CH ₄	60
Cu 75 a et b	700	1000	20	1200	0,025 CH ₄	60
Cu 76	700	1000	20	1200	0,025 CH ₄	60
Cu 77	700	1000	20	1200	0,025 CH ₄	90
Cu 78	700	1000	10	1200	0,0125CH ₄	60
	700	1000	40	1200	0,05 CH ₄	60
Cu 79	700	1000	20	1200	0,025 CH ₄	60
Cu 81	700	1000	10	1200	0,0125CH ₄	60
	700	1000	40	1200	0,05 CH ₄	60
	700	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 82	700	1000	10	1200	0,0125CH ₄	60
	700	1000	40	1200	0,05 CH ₄	60
	700	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 83	700	1000	10	1200	0,0125CH ₄	60
	700	1000	40	1200	0,05 CH ₄	60
	700	1000	40	400	0,05 CH ₄	60
Cu 84	700	1000	10	1200	0,0125CH ₄	60
	700	1000	40	1200	0,05 CH ₄	60
	700	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 85	700	1000	12	1311	0,04 CH ₄	45
	700	1000	12	780	0,04 CH ₄	45
	700	1000	12	574	0,04 CH ₄	45
	700	1000	12	380	0,04 CH ₄	45
Cu 86	700	1000	10	1200	0,0125CH ₄	45
	700	1000	40	1200	0,05 CH ₄	45
	700	1000	40	400	0,05 CH ₄	45
	700	1000	40	100	0,05CH ₄	45

code échantillons	conditions dépôt					
	pression (Torr)	température (°C)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	débit CH4 (sccm)	temps (min)
Cu 87 a, b	700	1000	10	1200	0,0125CH ₄	60
	700	1000	40	1200	0,05 CH ₄	60
	700	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 88	700	1000	10	1200	0,0125CH ₄	60
	700	1000	40	1200	0,05 CH ₄	60
	700	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 88V	700	1000	10	1200	0,0125CH ₄	60
	700	1000	40	1200	0,05 CH ₄	60
	700	1000	20	400	4 CH ₄	5
Cu 89	700	850	100	1395	0,05 C ₂ H ₄	60
Cu 90	700	850	100	1395	0,05C ₂ H ₄	30
Cu 91	700	850	20	1395	0,05C ₂ H ₄	60
Cu 92	700	850	20	1395	0,025C ₂ H ₄	60
Cu 93	700	850	10	1395	0,025C ₂ H ₄	60
Cu 94	700	850	40	1395	0,05 C ₂ H ₄	60
Cu 95	700	800	20	1395	0,05 C ₂ H ₄	60
Cu 96	700	750	20	1395	0,05 C ₂ H ₄	60
Cu 97	700	850	10	1395	0,05 C ₂ H ₄	60
Cu 98	700	900	20	1395	0,05 C ₂ H ₄	60
Cu 99	700	850	20	1395	0,05 C ₂ H ₄	60

Tableau A2 : Conditions opératoires détaillées de l'étape de dépôt sur cuivre

Conditions opératoires utilisées durant le refroidissement dans le cadre des dépôts sur cuivre et informations complémentaire sur les différents essais

code échantillons	condition décente en température			REMARQUE
	pression (Torr)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	
B0	0,5	0	200	
B	350	20	350	
B1	700	25	1000	
B2	0,5	20	400	
B4	700	20	1200	
B5	700	20	1200	
Cu 1	0,5	0	200	
Cu 2	0,5	100	200	
Cu 3	0,5	100	200	
Cu 4	0,5	100	200	
Cu 5	0,5	100	200	
Cu 6 a, b	0,5	100	200	éch "a" : substrat nettoyé et coupé à l'AIME, éch "b" : substrat non nettoyé et coupé au LGC
Cu 7 a,b	0,5	100	200	éch "a" : substrat nettoyé et coupé à l'AIME, éch "b" : substrat nettoyé et coupé au LGC
Cu 8 a,b, c	0,5	20	400	éch "a" : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%) éch "b" : substrat nettoyé et coupé à l'AIME
Cu 9 a, b	0,5	20	400	éch "a" : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%), éch "b" : "grillage" de cuivre éch "c" : substrat nettoyé et coupé au LGC
Cu 10	0,5	20	400	feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%)
Cu 11	0,5	20	400	feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%)
Cu 12	350	20	400	feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%)
Cu 13	350	20	400	feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%)
Cu 14 a, b	0,5	20	400	éch a : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%), éch b : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,8%)
Cu 15 a, b	0,5	20	400	éch a : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%), éch b : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,8%)
Cu 16 a, b	0,5	20	400	éch a : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%), éch b : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,8%)
Cu 12b	350	20	350	feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%)
Cu 17 a, b	350	20	400	éch a : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%), éch b : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,8%)
Cu 18 a, b	350	20	400	éch a : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%), éch b : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,8%)
Cu 12b2 a, b	350	20	400	éch a : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,999%), éch b : feuille de cuivre de 25µm (pureté 99,8%)
Cu 19 a,b, c	700	0	1000	éch a : nettoyage plasma AIME 15min, éch b : nettoyage bain ultrason acetone 10min, éch c : bain acide acétique froid 5min

code échantillons	condition décente en température			REMARQUE
	pression (Torr)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	
Cu 21 a,b, c	700	50	1000	ech a: nettoyage plasma AIME 15min, ech b: nettoyage bain ultrason acetone 10min, ech c: bain acide acétique froid 5min
Cu 22 a,b, c	700	25	1000	ech a: nettoyage plasma AIME 10min, ech b: nettoyage bain ultrason acetone 10min, ech c: bain acide acétique froid 5min
Cu 23	0,5	2	0	2 ech meme traitement: 10min acide acetique + 10min acetone
Cu 23b	0,5	2	0	Nettoyage 10 min acide acetique
Cu 24 a, b, c	0,5	20	400	ech a : pas nettoyé, ech b: nettoyage 10min acide acétique, ech c: nettoyage 10min acide acétique+10min acetone
Cu 24b a,b, c	0,5	20	400	ech a : pas nettoyé, ech b: nettoyage 10min acide acétique, ech c: nettoyage 10min acide acétique+10min acetone
Cu 25 a, b	0,5	20	400	ech a: nettoyage 10min acide acétique, ech b: nettoyage 10min acide acétique+10min acetone, ech c: ruthénium
Cu 26 a, b	0,5	20	400	ech a: nettoyage 10min acide acétique, ech b: nettoyage 10min acide acétique+10min acetone, ech c: ruthénium
Cu 27 a, b, c	0,5	20	400	ech a: 10min acide acétique et replier sur lui-même, ech b: 10min acide acétique, ech c: wafer Cu 500nm
Cu 28 a,b,c,d	0,5	20	400	ech a: 10min acide acétique, ech b encapsulé mousse de Ni, ech c dans nacelle, ech d mousse de Ni qui sert à encapsulé
Cu 28b a,b,c,d	0,5	20	400	ech a,b,c : nettoyage 10min acide acétique, ech d : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 28b2 a,b	0,5	20	400	ech a,b,c : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 28b3 a,b	0,5	20	400	ech a,b,c : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 29	0,5	20	400	ech a : poudre de cuivre de 99,999%
Cu 30 a,b	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 30b a,b	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 30b2 a,b	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 31 a,b	725	5	295	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 32 a,b,c	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu, ech c: plusieurs jour dans acide acétique
Cu 33 a,b,c	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu, ech c: plusieurs jour dans acide acétique
Cu34 a,b,c	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu, ech c: plusieurs jour dans acide acétique
Cu 35 a,b,c	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu, ech c: plusieurs jour dans acide acétique

code échantillons	condition décente en température			REMARQUE
	pression (Torr)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	
Cu 36 a,b,c	725	5	295	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu, ech c : plusieurs jour dans acide acétique
Cu 37	725	5	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 38 a,b,c	725	20	400	ech a (Cu 99,999%), ech b (Cu 99,8%), ech c (wafer 500nm) + pour a,b et c nettoyage 10min acide acétique
Cu 39 a,b	725	20	400	ech a : 10min acide acétique, ech b rien.
Cu 40 a,b	3,1	20	1395	ech a : 10min acide acétique, ech b rien.
Cu 41 a,b,c,d,f	725	20	400	ech a, b, c, d: (Cu 99,8%), ech e (Cu 99,999%) pour tous 10min acide acétique
Cu 41b a,b,c	725	20	400	ech a, b, c, d: (Cu 99,999%) + tous 10min acide acétique
Cu 42 a,b	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 43 a,b	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 44 a,b	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 45 a,b	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 46	0,5	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 47	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 48 a,b,c	700	20	400	ech a,b,c : nettoyage 10min acide acétique et ech a (Cu 99,999%) / ech b,c (Cu 99,8%)
Cu 49	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 50 a, b	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu
Cu 50b a, b	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu (réutilisation de la cage de Cu 50)
Cu 50 bb a, b	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Cu (réutilisation de la cage de Cu 50 et cu 50b)
Cu 51	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique + placé en fin de zone isotherme pour étudier l'impact de la position du substrat dans le four
Cu 52	3,1	20	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 53 a, b	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique et encapsulé dans grille de Mo
Cu 54	3,1	20	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 55	725	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 55b a,b,c,d	725	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique

code échantillons	condition décente en température			REMARQUE
	pression (Torr)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	
Cu 56	3,1	20	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 57	3,1	100	1315	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 58	3,1	200	1215	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 59	700	200	1215	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 60	700	100	1315	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 61	3,1	100	1315	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 62	3,1	100	1315	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 63	3,1	200	1215	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 64	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 64b	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 64b2	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 65	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 65b	700	20	400	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 66	700	20	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 67	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 68	700	20	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 69	700	20	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 69b	700	20	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 70	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 71 a,b,c,d,e,f	700	20	1200	tous les échantillons sont nettoyés 10min dans l'acide acétique, a et b en entrée, c et d en milieu, e et f en sortie
Cu 72	700	20	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique, placé horizontalement sur une wafer de Si
Cu 73	700	20	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique, placé horizontalement sur une feuille de Mo et tentative d'oxydation à chaud
Cu 74	700	20	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique, placé horizontalement sur une feuille de Mo
Cu 75 a et b	700	20	1200	ech a et b : nettoyage 10min acide acétique, ech a: dans nacelle et ech b: placé horizontalement sur une feuille de Mo
Cu 76	700	20	1200	ech a et b : nettoyage 10min acide acétique, ech a: placé horizontalement sur une feuille de Mo ech b: placé horizontalement sur saphir
Cu 77	700	20	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 78	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 79	700	20	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique, placé horizontalement sur quartz
Cu 81	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 82	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique, recuit sous H2 pendant 20 min à la fin du dépôt avant le refroidissement
Cu 83	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique

code échantillons	condition décente en température			REMARQUE
	pression (Torr)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	
Cu 84	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique, dans le grand réacteur
Cu 85	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 86	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 87 a, b	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique, ech b : nettoyage 10min acide acétique + électropolissage
Cu 88	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique sur grande surface 7x7 cm²
Cu 88V	700	10	1200	ech a : nettoyage 10min acide acétique sur grande surface 7x7 cm², substrat varta
Cu 89	700	100	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 90	700	100	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 91	700	20	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 92	700	20	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 93	700	10	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 94	700	40	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 95	700	20	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 96	700	20	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 97	700	10	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 98	700	20	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique
Cu 99	700	20	1395	ech a : nettoyage 10min acide acétique

Tableau A3 : Conditions opératoires détaillées de l'étape de refroidissement des catalyseurs en cuivre

Annexe 4

Lois cinétiques du modèle d'Holmen et coll.

Réaction	A	n ^b	E
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3. + \text{H}.$	3.51e15	0.0	104000.0
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3. + \text{H}_2$	2.25e4	3.0	8768.0
$\text{CH}_3. + \text{CH}_3. \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1.01e15	-0.64	0.0
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5. + \text{H}_2$	5.54e2	3.5	5174.0
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3. \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5. + \text{CH}_4$	0.55	4.0	8296.0
$\text{C}_2\text{H}_5. \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}.$	2.00e13	0.0	39700.0
$\text{CH}_3. + \text{CH}_3. \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	1.00e16	0.0	32000.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3. \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3. + \text{CH}_4$	6.62	3.7	9512.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3. + \text{H}_2$	1.32e6	2.53	12258.0
$\text{C}_2\text{H}_3. \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}.$	1.93e28	-4.783	51123.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	6.02e13	0.0	22300.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3. \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4$	1.81e11	0.0	22300.0
$\text{C}_2\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	1.81e14	0.0	0.0
$\text{CH}_3. + \text{CH}_3. \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5. + \text{H}.$	1.80e12	0.0	10400.0
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3. + \text{H}.$	1.00e16	0.0	108000.0
$\text{C}_2\text{H}_5. + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}.$	2.71e11	0.0	23400
$\text{C}_2\text{H}_5. + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	3.07e13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	7.94e12	0.44	88760.0
$\text{C}_2\text{H}_3. + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	9.64e13	0.0	0.0

Figure A3 : Constantes cinétiques exprimées en cm³, moles, secondes et calorie

Annexe 5

Etude de l'évolution des espèces au sein du réacteur en fonction de:

La pression partielle de méthane

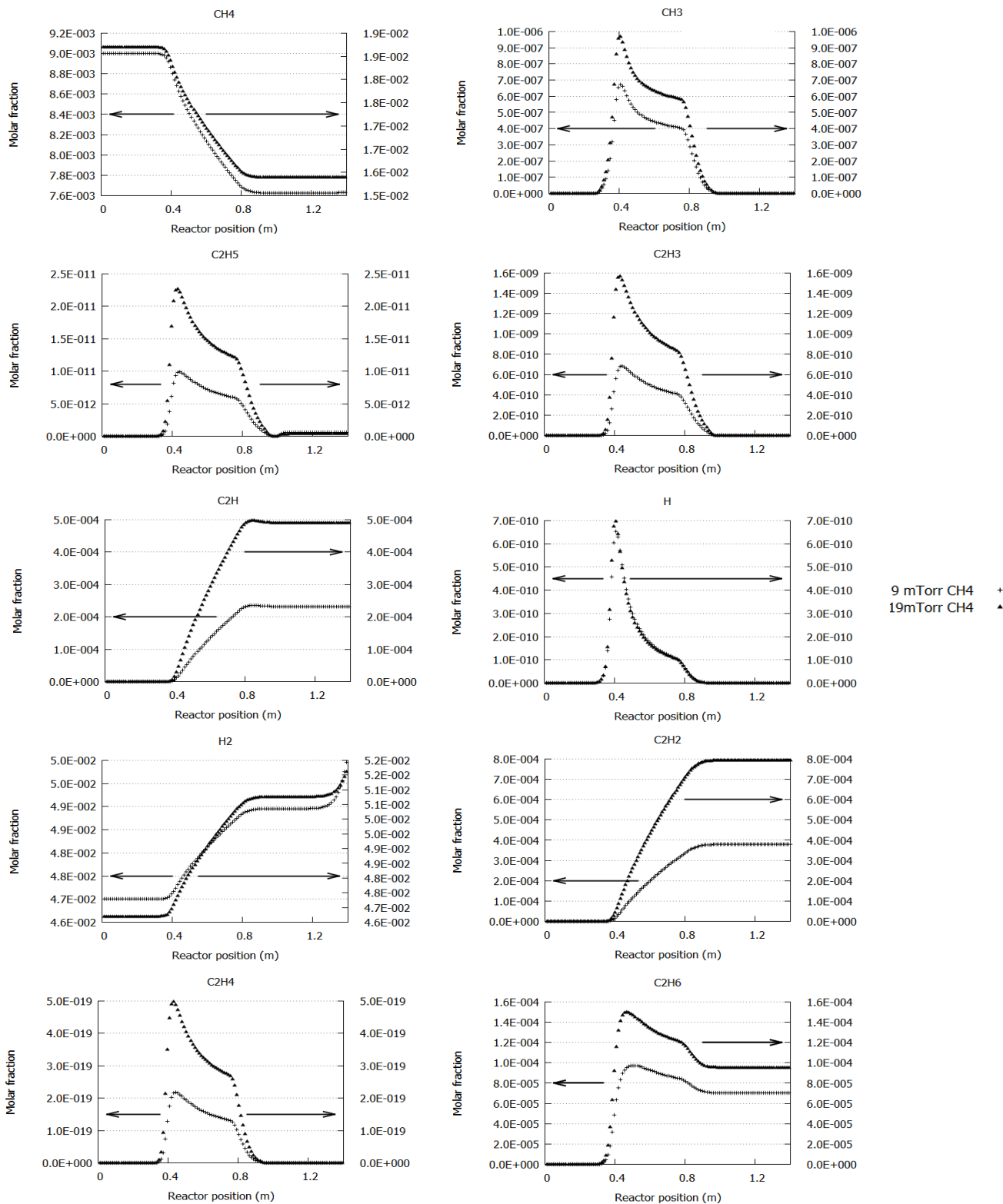


Figure A4 : Evolution de la fraction molaire de différentes espèces le long du réacteur pour deux pressions partielles de CH4

La température

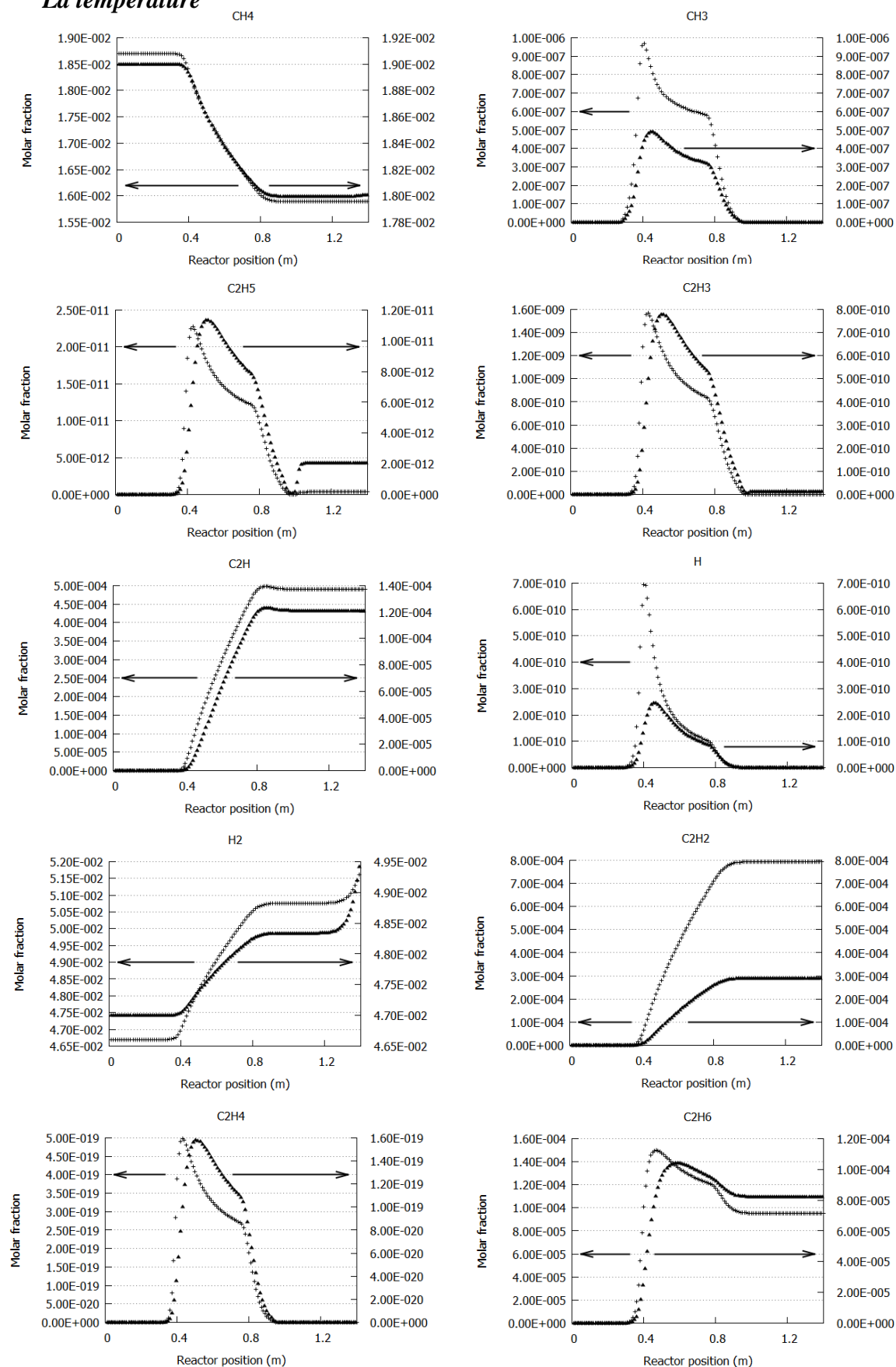


Figure A4 : Evolution de la fraction molaire de différentes espèces le long du réacteur pour deux températures

Annexe 6

Conditions opératoires utilisées durant la montée en température et l'étape de traitement thermique dans le cadre des dépôts sur nickel

code échantillons	montée en température			conditions recuit				
	pression (Torr)	débit Ar (sccm)	débit H ₂ (sccm)	pression (Torr)	température (°C)	débit H ₂ (sccm)	débit Ar (sccm)	temps (min)
Ni blanc 1000 a, b	700	350	140	700	1000	140	350	5
Ni 1 10 3 a et b	700	350	140	700	1000	140	350	5
Ni 2 10 3 a et b	700	350	140	700	1000	140	350	5
Ni 2b 10 3 a et b(x3)	700	350	140	700	1000	140	350	5
Ni 2bb 10 3 a et b	700	350	140	700	1000	140	350	5
Ni 3 10 3 a et b	700	350	140	700	1000	140	350	5
Ni 4 10 3 a et b	700	350	200	700	1000	200	350	5
Ni 5 10 3 a et b et c	700	350	200	700	1000	200	350	5
Ni 6 10 3	700	350	140	700	1000	140	350	5
Ni 6b 10 3 a, b, c	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 6bb 10 3 a, b	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 6bbb 10 3 a, b	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 6bbbb 10 3 a, b	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 7 10 3 a, b	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 8 10 3 a, b	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 9 10 3 a, b	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 10 10 3 a, b	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 11 10 3 a, b	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 12 10 3 a, b	780	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 13 10 3 a, b	700	300	50	700	1000	50	300	40
Ni 14 a, b	700	300	50	700	1000	50	300	40
Ni 15 a, b	700	300	50	700	1000	50	300	40
Ni 16 a, b	700	300	100	700	1000	100	300	40
Ni 17 a, b (e,m,s)	700	300	100	700	1000	100	300	40
Ni 18 a, b (e,m,s)	700	300	100	700	1000	100	300	40
Ni 19	700	300	50	700	1000	50	300	40
Ni 20	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 21	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 22	700	350	150	700	850	150	350	5
Ni 22b	700	350	150	700	850	150	350	5
Ni 22bb	700	350	150	700	850	150	350	5
Ni 23	700	350	150	700	850	150	350	5
Ni 23	700	350	150	700	850	150	350	5
Ni 24	700	350	150	700	850	150	350	5

code échantillons	montée en température			conditions recuit				
	pression (Torr)	débit Ar (sccm)	débit H2 (sccm)	pression (Torr)	température (°C)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	temps (min)
Ni 25	700	350	150	700	850	150	350	40
Ni 26	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 27	700	350	150	700	1000	150	350	40
Ni 28	700	350	150	700	1000	150	350	5
Ni 29	700	350	150	700	800	150	350	40
Ni 29b	700	350	150	700	800	150	350	40
Ni 29bb	700	350	150	700	800	150	350	40
Ni 30	700	350	150	700	750	150	350	40
Ni 30b	700	350	150	700	750	150	350	40
Ni 30bb	700	350	150	700	750	150	350	40
Ni 31	700	350	150	700	700	150	350	40
Ni 32	700	350	150	700	750	150	350	40
Ni 33	700	350	150	700	650	150	350	40
Ni 34	700	350	150	700	750	150	350	40

Tableau A4 : Conditions opératoires détaillées du prétraitement des dépôts sur nickel

Conditions opératoires utilisées durant la phase de dépôt dans le cadre des dépôts sur nickel

code échantillons	conditions dépôt					temps (min)
	pression (Torr)	température (°C)	débit H ₂ (sccm)	débit Ar (sccm)	nature et débit du précurseur (sccm)	
Ni blanc 1000 a, b	700	1000	140	350	/	5
Ni 1 10 3 a et b	700	1000	140	350	CH ₄ (5sccm)	5
Ni 2 10 3 a et b	700	1000	140	350	CH ₄ (5sccm)	5
Ni 2b 10 3 a et b(x3)	700	1000	140	350	CH ₄ (5sccm)	5
Ni 2bb 10 3 a et b	700	1000	140	350	CH ₄ (5sccm)	5
Ni 3 10 3 a et b	700	1000	140	350	CH ₄ (5sccm)	5
Ni 4 10 3 a et b	700	1000	200	350	CH ₄ (5sccm)	5
Ni 5 10 3 a et b et c	700	1000	200	350	CH ₄ (5sccm)	5
Ni 6 10 3	700	1000	140	350	CH ₄ (4sccm)	5
Ni 6b 10 3 a, b, c	700	1000	150	350	CH ₄ (4sccm)	5
Ni 6bb 10 3 a, b	700	1000	150	350	CH ₄ (4sccm)	5
Ni 6bbb 10 3 a, b	700	1000	150	350	CH ₄ (4sccm)	5
Ni 6bbbb 10 3 a, b	700	1000	150	350	CH ₄ (4sccm)	5
Ni 7 10 3 a, b	700	1000	150	350	CH ₄ (4sccm)	10
Ni 8 10 3 a, b	700	1000	150	350	CH ₄ (4sccm)	10
Ni 9 10 3 a, b	700	1000	150	350	CH ₄ (4sccm)	2
Ni 10 10 3 a, b	700	1000	150	350	CH ₄ (4sccm)	2
Ni 11 10 3 a, b	700	1000	150	344	CH ₄ (10sccm)	5
Ni 12 10 3 a, b	780	1000	150	350	CH ₄ (4sccm)	5
Ni 13 10 3 a, b	700	1000	50	300	CH ₄ (5sccm)	5
Ni 14 a, b	700	1000	50	300	CH ₄ (2sccm)	10
Ni 15 a, b	700	1000	50	300	CH ₄ (2sccm)	10
Ni 16 a, b	700	1000	100	300	CH ₄ (2sccm)	10
Ni 17 a, b (e,m,s)	700	1000	100	300	CH ₄ (2sccm)	5
Ni 18 a, b (e,m,s)	700	1000	100	300	CH ₄ (2sccm)	15
Ni 19	700	1000	50	300	CH ₄ (5sccm)	10
Ni 20	700	1000	150	350	CH ₄ (15sccm)	5
Ni 21	700	1000	150	350	CH ₄ (20sccm)	5
Ni 22	700	850	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	5
Ni 22b	700	850	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	5
Ni 22bb	700	850	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	5
Ni 23	700	850	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 23	700	850	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20

code échantillons	conditions dépôt					temps (min)
	pression (Torr)	température (°C)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	nature et débit du précurseur (sccm)	
Ni 24	700	850	150	350	CH ₄ (5sccm)	20
Ni 25	700	850	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 26	700	1000	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	5
Ni 27	700	1000	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 28	700	1000	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 29	700	800	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 29b	700	800	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 29bb	700	800	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 30	700	750	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 30b	700	750	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 30bb	700	750	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 31	700	700	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 32	700	750	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	40
Ni 33	700	650	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20
Ni 34	700	750	150	350	C ₂ H ₄ (15sccm)	20

Tableau A5 : Conditions opératoires détaillées de l'étape de dépôt sur nickel

Conditions opératoires utilisées durant le refroidissement dans le cadre des dépôts sur nickel et informations complémentaire sur les différents essais

code échantillons	condition de décente en température				Vitesse de refroidissement (°C/min)	nature substrat
	pression (Torr)	débit H2 (sccm)	débit Ar (sccm)	nature et débit précurseur (sccm)		
Ni blanc 1000 a, b	700	140	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 1 10 3 a et b	700	140	350	/	12	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 2 10 3 a et b	700	140	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 2b 10 3 a et b	700	140	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 2bb 10 3 a et b	700	140	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 3 10 3 a et b	700	140	350	/	240	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 4 10 3 a et b	700	200	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 5 10 3 a et b et c	700	200	350	/	240	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 6 10 3	700	140	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 6b 10 3 a, b, c	700	150	350	/	170	a Wafer 300nm + mousse
Ni 6bb 10 3 a, b	700	150	350	/	170	a Wafer 300nm + mousse
Ni 6bbb 10 3 a, b	700	150	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 6bbbb 10 3 a, b	700	150	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 7 10 3 a, b	700	150	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 8 10 3 a, b	700	150	350	/	12	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 9 10 3 a, b	700	150	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 10 10 3 a, b	700	150	350	/	12	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 11 10 3 a, b	700	150	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 12 10 3 a, b	780	150	350	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 13 10 3 a, b	700	50	300	/	170	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 14 a, b	700	50	300	/	12	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 15 a, b	700	50	300	/	240	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 16 a, b	700	100	300	/	240	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 17 a, b (e,m,s)	700	100	300	/	240	a Wafer 300nm + b mousse

code échantillons	Condition de décente en température				Vitesse de refroidissement (°C/min)	nature substrat
	pression (Torr)	débit H ₂ (sccm)	débit Ar (sccm)	nature et débit précurseur (sccm)		
Ni 18 a, b (e,m,s)	700	100	300	/	240	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 19	700	50	300	/	240	a Wafer 300nm + b mousse
Ni 20	700	150	350	/	240	mousse
Ni 21	700	150	350	/	240	mousse
Ni 22	700	150	350	/	240	mousse
Ni 22b	700	150	350	/	240	mousse
Ni 22bb	700	150	350	/	240	mousse
Ni 23	700	150	350	/	240	mousse
Ni 23	700	150	350	/	240	mousse
Ni 24	700	150	350	/	240	mousse
Ni 25	700	150	350	/	240	mousse
Ni 26	700	150	350	/	240	mousse
Ni 27	700	150	350	/	240	mousse
Ni 28	700	150	350	/	240	mousse
Ni 29	700	150	350	/	240	mousse
Ni 29b	700	150	350	/	240	mousse
Ni 29bb	700	150	350	/	240	mousse
Ni 30	700	150	350	/	240	mousse
Ni 30b	700	150	350	/	240	mousse
Ni 30bb	700	150	350	/	240	mousse
Ni 31	700	150	350	/	240	mousse
Ni 32	700	150	350	/	240	mousse
Ni 33	700	150	350	/	240	mousse
Ni 34	700	150	350	/	240	mousse

Tableau A6 : Conditions opératoires détaillées de l'étape de refroidissement des catalyseurs en cuivre

Liste des figures

Figure 1.1 : Evolution du nombre de brevets concernant le graphène (image issue de « The Intellectual Property Office » http://www.ipo.gov.uk/informatics-graphene-2013.pdf)	7
Figure 1.2 : Feuille de route pour l'utilisation du graphène dans (a) les écrans (en vert) et les composants électroniques (en bleu) (Novoselov et coll., 2012) et (b) les batteries et supercapacités (réalisée par les partenaires industriels du projet GRENADA)	8
Figure 1.3 : Les huit formes allotropiques, naturelles et synthétiques du carbone. a) diamant, b) graphite, c) lonsdaléite, d) C60 e) C540 f) C70 g) carbone amorphe h) nanotube i) graphène.	9
Figure 1.4 : Hybridation sp ² du carbone (image issue de « citycollegiate.com »)	10
Figure 1.5 : Réseau direct du graphène. Les vecteurs a ₁ , a ₂ et les atomes A,B définissent le réseau de bravais du graphène (Castro et coll., 2009).....	11
Figure 1.6 : Réseau réciproque du graphène, les vecteurs b ₁ et b ₂ définissent la première zone de Brillouin (Castro et coll., 2009)	11
Figure 1.7 : Représentation de la structure de bande des électrons dans le graphène. Proche de K et K', la relation de dispersion est relativiste avec une masse effective nulle (cône de Dirac) (Wilson et coll., 2006).....	12
Figure 1.8 : Caractérisation des propriétés mécaniques du graphène par nano-indentation (a) schéma de l'expérience, (b) image AFM d'une membrane de graphène fracturée (Lee et coll., 2008)	13
Figure 1.9 : Observation du graphène dans les mêmes conditions sur différentes épaisseurs de SiO ₂ (a) 300nm, (b) 200nm (Blake et coll., 2007)	15
Fig.1.10 Applications potentielles et gamme de résistance nécessaire pour chaque application (from Bae et coll., 2012)	18
Figure 1.11 : (a) schéma de fonctionnement (Vignau, 2012) et (b) exemple d'empilement de couches minces d'une cellule photovoltaïque à hétérojonction (Wang et coll., 2009c)	20
Figure 1.12: Représentation de l'empilement des couches dans une OLED (issu de Matyba et coll., 2010]. ..	21
Figure 1.13 : Représentation d'un accumulateur Li-ion en charge et en fonctionnement (image Vignau 2012)	22
Figure 1.14 : (a) Digramme de Ragone (Kötz et coll., 2000), (b) schéma représentatif du fonctionnement d'une supercapacité (Gualous et coll., 2012).....	24
Figure 1.15 : (a) Changement de résistivité du graphène résultant d'une exposition à 1 ppm d'un composé chimique. La région I : le capteur est sous vide, II : exposition à l'élément, III : évacuation de l'élément, IV : recuit à 150°C (Schedin et coll., 2007) (b) quelques exemples de composés pouvant être détectés en utilisant un capteur à base de graphène (1 ppt = 0,001 ppb, 1 ppq = 0,000001 ppb)	25
Figure 1.16 : Observation par MEB de graphène monocouche obtenu par clivage mécanique (Zan et coll., 2013).....	28

Figure 1.17 : Image AFM de graphène issu de la décomposition thermique de carbure de silicium (Park et coll., 2011)	29
Figure 1.18 : Observation par MEB de graphène obtenu par exfoliation du graphite (Ferreira et coll., 2013). 30	
Figure 1.19 : (a) Phénomènes physico-chimique mis en jeu lors d'un dépôt CVD. (1) Injection des gaz précurseurs, (2) Transport par convection et diffusion au voisinage de la surface du substrat, (3) Réactions en phase homogène, (4) Adsorption, (5) Diffusion, (6) Réaction en phase hétérogène, (6) Désorption et évacuation des sous-produits ; (b) procédé CVD en continu (issu de Kobayashi et coll., 2013).....	31
Figure 1.20 : Rapport qualité/prix du graphène pour différentes techniques de production (Novoselov et coll., 2012)	34
Figure 1.21: Exemple caractéristique de spectre Raman obtenu avec du graphène (Malard et coll., 2009)	37
Figure 1.22 : (a) Observation d'un échantillon par TEM (Kim et coll., 2009) (b) Image de l'intersection de grains de graphène ayant une rotation relative de 27° obtenu par ADF-STEM. L'échelle de l'image est de 5Å. (Huang et coll., 2011)	40
Figure 1.23: Evolution des bandes G et 2D en fonction du nombre de couches de graphène avec un laser de longueur d'onde 514nm (Ferrari et coll., 2007)	41
Figure 1.24 : Représentation des défauts ponctuels dans le graphène (source : a,b,c,d,e : (Kotakoski et coll., 2011) et f,g (Lusk et coll., 2010)).....	42
Figure 1.25 : Diagramme de solubilité du carbone dans le cuivre en pourcentage massique (Lopez et coll., 2004).....	43
Figure 1.26 : Observation d'une nucléation préférentielle (a) au niveau des joints de grains et des (c) rugosités du substrat. (b) et une vue d'ensemble du substrat (Han et coll., 2011b).	47
Figure 1.27 : Image MEB montrant la croissance continue d'un grain à travers les joints de grain du cuivre (identifiés par les flèches rouges). (Yu et coll., 2011).....	48
Figure 1.28 : Evolution de la taille des grains du cuivre en fonction de la température et du temps de recuit. (Barbery et coll., 1991)	49
Figure 1.29: Evolution en fonction de la température de synthèse (a) de la taille des grains (b) de leur densité (issue de Liu et coll., 2011).	50
Figure 1.30 : Evolution de la qualité du graphène en fonction de la concentration en méthane (Luo et coll., 2011b).....	51
Figure 1.31 : Evolution de la taille des nucléi de graphène en fonction de la concentration de H ₂ (Ago et coll., 2013).....	52
Figure 1.32: Evolution de la forme et de la taille des nucléi en fonction de la pression partielle d'hydrogène (Vlassioug et coll., 2011)	53
Figure 1.33: Flocons de graphène observés après (a) 8min et (b) 15,5 min de dépôt avec P _{CH₄} =1 Torr ; P _{H₂} = 759.....	53
Torr et T= 1045°C (Wang et coll., 2012c).....	53

Figure 1.34: Calcul par DFT (Density Functional Theory) de la composition chimique à l'équilibre de la phase gaz en fonction de la température (Li et coll., 2012).....	55
Figure 1.35 : Schéma représentant l'alternance des isotopes de carbone à la surface du catalyseur (Li et coll., 2009a)	56
Figure 1.36 : Observation par MEB de différente forme de flocon de graphène (a) étoile (Wu et coll.,2013b) (b) hexagone (Vlassioug et coll., 2012)	59
Figure 1.37 : Observation par MEB d'un flocon de graphène multi-couches (Vlassioug et coll., 2011).....	60
Figure 1.38 : Graphène obtenu pour différentes températures de synthèse (Celebi et coll., 2012). Les spectres Raman ont été collectés avec un laser de longueur d'onde 532 nm (bleu) et 457 nm (vert)	63
Figure 1.39 : Diagramme de phase C-Ni (Singleton et coll., 1989)	66
Figure 1.40 : Représentation du mécanisme de formation du graphène sur nickel (a) et poly-cristallin(b). Observation par microscopie optique des dépôts obtenus sur nickel monocristallin (c) et poly-cristallin (d) (Zhang et coll., 2010b)	67
Figure 1.41 : Evolution du nombre de couche en fonction de la température pour différentes pressions partielles de méthane (Rybin et coll., 2010).	70
Figure 1.42 : Evolution du film de graphène en fonction de la durée de dépôt (Zhang et coll., 2012b)	71
Figure 1.43 : illustration de la ségrégation du carbone à la surface du catalyseur pour différentes vitesses de refroidissement (de gauche à droite) : 20°C/s, 10°C/s, 0,1°C/s. (Yu et coll., 2008)	71
Figure 1.44 : Evolution du nombre de couches de graphène en fonction de divers paramètres (a) Concentration de CH ₄ , (b) Concentration de H ₂ , (c) durée de dépôt. (Bi et coll., 2011)	72
Figure 1.45 : Illustration du procédé de transfert en continu du graphène (a) ajout de la résine époxy et du PET, (b)élimination du catalyseur de cuivre, (c) graphène prêt à être transféré sur un substrat (Kobayashi et coll., 2013)	75
Figure 2.1 : Réacteur CVD et système de distribution des gaz utilisés pour la synthèse de graphène.	80
MFC : mass flow controller et PI : manomètre de Bourdon	80
Figure 2.2 : Profils thermiques des réacteurs CVD à 1000°C.....	82
Figure 2.3 : Profils de descente en température des réacteurs CVD pour les différentes configurations	83
Figure 2.4 : Photos des substrats utilisés: feuille de cuivre de 25µm d'épaisseur et de pureté 99,999% et mousse de nickel.....	85
Figure 2.5 : (a) Interaction entre un photon et la matière analysée, (b) construction d'un spectre Raman (Dhamelin court et coll., 1999)	96
Figure 2.6 : Schéma représentant un spectromètre Raman (Naudin-HJY-SAS).....	97
Figure 2.7 : Illustration de l'impact de la distance focale sur la résolution spectrale	99
Figure 2.8 : Schéma de la pénétration du faisceau primaire d'électrons dans l'échantillon (Tixier, 2008).....	102
Figure 2.9 : Principe de l'observation en mode électrons secondaires (Tixier, 2008)	103
Figure 2.10 : Courbes de calibration du chromatographe en phase gaz	107
Figure 2.11 : motif réalisé au LAAS pour les mesures de résistivité	109

Figure 3.1 : Evolution de la concentration de méthane en fonction du temps à 700 Torr avec un réacteur de $\varnothing 9\text{cm}$	115
Figure 3.2 : Evolution de la concentration de méthane en sortie de réacteur sur l'axe central, en fonction du temps à 700 et 0,5 Torr pour un réacteur de diamètre (a) 5cm, (b) 9cm.....	115
Figure 3.3 : (a) Spectroscopie Raman (b) Images MEB à différents grossissements: x40, x300,x9K (essaisCu4)	117
Figure 3.4 : Spectres Raman collectés en différents points de l'essai Cu18	118
Figure 3.5 : (a) Images MEB (des flocons de graphène ont été encerclés pour une meilleur visualisation) et (b) spectres Raman (essais Cu28, Cu28b et Cu28b2)	119
Figure 3.6 : Observations par microscopie optique et spectroscopie Raman du graphène synthétisé sur deux feuilles de cuivre de pureté différente : 99,999% essai 16a (a et c), 99,8% essai 16b (b et d).	120
Figure 3.7 : Observations par microscopie optique : (a) aucun nettoyage essai (Cu24a), (b) bain d'acide acétique essai (Cu24b), (c) bain d'acide acétique + bain d'acétone essai (Cu 24c)	121
Figure 3.8: Spectres Raman (a) sans nettoyage (Cu24a), (b) bain d'acide acétique (Cu24b), (c) bain d'acide acétique + bain d'acétone essai (Cu 24c)	122
Figure 3.9 : Spectres Raman obtenus pour différents temps de dépôt (essais Cu14, Cu15, Cu17).....	122
Figure 3.10: (a) spectres Raman. (c), (d) et (e) clichés obtenus par microscopie optique des échantillons à 1000 (essai Cu9), 950°C (essai Cu10), 900°C (essai Cu8)	124
Figure 3.11 : (a) Spectres Raman, (b) observations par microscopie optique (essais Cu26, Cu27, Cu28).	125
Figure 3.12 : Observation par microscopie optique de l'évolution du dépôt de graphène suivant l'axe vertical du substrat (essai Cu28)	128
Figure 3.13 : Etude par spectroscopie Raman suivant l'axe verticale du substrat (Cu28)	129
Figure 3.14: Observation par MEB FEG le long de l'axe vertical de l'échantillon synthétisé	130
(a)sans confinement (essai Cu 30a),	130
(b) avec confinement (essai Cu30b).....	130
(c) : spectres Raman réalisés aux deux extrémités des échantillons	130
Figure 3.15 : Caractérisation de la cage utilisée (essai Cu50) par (a) microscopie optique (b) et spectroscopie Raman.....	131
Figure 3.16 : Observation par microscopie de la cage après la réalisation de trois dépôts successifs (quelques nuclei ont été mis en évidence en les entourant) (essai Cu50b2)	132
Figure 3.17 : Images de microscopie optique (a) sans cage, (b) avec cage, (c) spectres Raman réalisés aux deux extrémités des deux échantillons, (essai Cu53a et b)	133
Figure 3.18 : Evolution des fractions molaires, le long de l'axe central du réacteur, des espèces prises en compte par le modèle chimique pour deux pressions totales : 700Torr (cas 1) et 0,5Torr (cas 2)	137
Figure 3.19 : Clichés MEB FEG, à différents grossissements, des nucléi obtenus (a) sans, (b) avec cage, Spectres Raman au centre et en bordure d'un flocon synthétisé (c) sans (essai Cu28a), (d) avec cage (essai Cu28b).....	139
Figure 3.20 : Spectres Raman pour l'essai Cu41	144

Figure 3.21 : Diagrammes DRX du cuivre après recuit à 1000°C pendant une durée de (a) 1h (essai B3) et (b) 3h (essai B4).....	145
Figure 3.22 : Observation MEB du cuivre recuit à 1000°C pendant une durée de (a) 1h (essai B3) et (b) 3h (essai B4).....	145
Figure 3.23 : Observation par MEB FEG après un traitement thermique pré-dépôt de 1h (essai Cu64) et 3h (essai Cu65).....	146
Figure 3.24 : Spectres Raman après traitement thermique pré-dépôt de (a) 1h (essai Cu64) et (b) 3h (essai Cu65).....	147
Figure 3.25 : Observation par MEG FEG pour 15 mTorr de méthane (essai Cu69) et 30 mTorr (essai Cu68) ..	148
Figure 3.26: Spectres Raman pour (a) 15mTorr (essai Cu69) de méthane et (b) 30mTorr (essai Cu68).....	149
Figure 3.27 : Observation par microscopie optique de graphène obtenu après 60 min (essai Cu69) et 90 min (essai Cu77).....	150
Figure 3.28 : Spectres Raman (a) après 60 min (essai Cu69) et (b) 90 min (essai Cu77) de dépôt.....	151
Figure 3.29 : Observations par microscopie optique pour (a) H ₂ /CH ₄ = 800 essai Cu69, (b) H ₂ /CH ₄ = 400 essai Cu70.....	152
Figure 3.30 : Spectres Raman pour (a) H ₂ /CH ₄ = 400 (essai Cu70),(b) H ₂ /CH ₄ = 800 (essai Cu69).....	153
Figure 3.31 : Analyse par MEB FEG (essai Cu78)	155
Figure 3.32 : Analyse par spectrométrie Raman (essai Cu78)	156
Figure 3.33 : Analyse par microscopie optique et spectroscopie Raman de l'échantillon (essai Cu83)	157
Figure 3.34 : Analyse par MEB FEG et spectroscopie Raman de l'échantillon Cu81	158
Figure 3.35 : Analyse par microscopie optique d'échantillons placés en différents points du réacteur (a) entrée, (b) milieu, (c) sortie (essai Cu71). Quelques flocons ont été entourés pour les mettre en évidence (d) analyse des échantillons par spectroscopie Raman (essai Cu71)	159
Figure 3.36 : (a) Spectroscopie Raman en divers points du substrat et (b) microscopie optique (essai Cu88)	160
Figure 3.37: Caractérisation par (a) spectroscopie Raman et (b) microscopie optique (essai Cu88V).....	161
Figure 3.38 : Spectre Raman avant et après transfert (essai Cu88)	162
Figure 3.39 : Observation d'un échantillon transféré sur SiO ₂ (essai Cu 88).....	163
Figure 3.40 : Spectre d'absorption optique du graphène issu de l'essai Cu81	164
Figure 4.1: Analyse EDX sur une zone détériorée d'un échantillon (essai Ni1), la présence de l'élément considéré est traduite par les zones brillantes	172
Figure 4.2: Observation par microscopie optique d'un substrat, après l'essai Ni5avec TiN.....	173
Figure 4.3 : Analyse par spectroscopie Raman des essais (a) Ni2, (b) Ni2b, (c) Ni2bb	173
Figure 4.4 :(a) observation par microscopie optique et (b) spectroscopie Raman de l'essai Ni11. Les spectres Raman ont été collectés aux points 1 et 2 indiqués sur le cliché de microscopie optique.....	174
Figure 4.5 : Spectres Raman (a) en entrée (Ni6ae), (b) au milieu (Ni6am), (c) en fin de zone isotherme(Ni6as)	175
Figure 4.6 : (a) Spectroscopie Raman et (b) microscopie optique (essais Ni2, Ni11, Ni12)	176

Figure 4.7: (a) Spectres Raman et (b) vues par microscopie optique (essais Ni4 et Ni6). Quelques zones graphitiques ont été mises en évidence par des cercles noirs.	177
Figure 4.8: (a) Spectres Raman, (b) Vues en microscopie optique (essais Ni7, Ni6, Ni9)	179
Figure 4.9 : (a) Spectroscopie Raman et (b) microscopie optique (essais Ni1, Ni2, Ni3)	180
Figure 4.10 : Spectres Raman (Ni2, Ni2b, Ni2bb)	183
Figure 4.11 : (a) Points de collecte des différents spectres Raman à la surface de l'échantillon. (b) (c) et (d) Spectres Raman en différents points de l'échantillon. (e), (f) et (g) Clichés obtenus, par microscopie optique, issus respectivement des points 7,8, et 9. (essai Ni18b)	184
Figure 4.12 : Photos par MEB FEG de l'échantillon Ni 18 : (a) et (b) surface externe de la mousse, (c) branche creuse de la mousse, (d) intérieur de la branche de nickel	186
Figure 4.13 : Vues des échantillons de mousse de Ni après dépôt (a) au milieu de zone isotherme (essai Ni16m) (b) en sortie de zone isotherme (essai Ni16s)	187
Figure 4.14 : Clichés MEB d'une zone de mousse de Ni (a) foncée, (b) claire, (c) analyse EDX au niveau de la frontière entre les zones claire et foncée (essai Ni16s).....	187
Figure 4.15 : Spectres Raman (a) en entrée, (b) au milieu, (c) en fin de zone isotherme	188
Figure 4.16: Spectres Raman pour (a) essai Ni12b, (b) essai Ni2b et (c) essai Ni11b	190
Figure 4.17 : Spectres Raman avec un ratio H_2/CH_4 de (a) 30 (essai Ni2b) et (b) 40 (essai Ni4b)	191
Figure 4.18 : Spectres Raman pour (a) 5 min (essai Ni6b), (b) 10 min essai(Ni7b)	192
Figure 4.19 : Spectres Raman pour différentes vitesses de refroidissent (a) 12°C/min (essai Ni 1b), (b) 170°C/min (essai Ni2b) et (c) 240°C/min (essai Ni3b)	193
Figure 4.20 : Courbe I(U) obtenue chez VMI pour l'échantillon Ni6b	195
Figure 5.1 : (a) Spectres Raman (essais Cu11, Cu13, et Cu40), (b) observation par microscopie optique de l'essai Cu40.	202
Figure 5.2 : Résultats de spectroscopie Raman (essai Cu40, Cu52, Cu54 et Cu56)	203
Figure 5.3 : Résultats de spectroscopie Raman (essais Cu58, Cu57, Cu54)	204
Figure 5.4 : Spectres Raman obtenus pour différentes pressions totales.....	205
Figure 5.5 : (a) Spectres Raman de films de graphène synthétisés à différentes températures (essai Cu95, Cu96, Cu91,Cu98), (b) observation par microscopie optique des différents échantillons.....	206
Figure 5.6 : (a) Spectres Raman issus d'échantillons de graphène synthétisé à 18 (essai Cu92) et 35 ppm (essai Cu91), (b) observation par microscopie optique de l'échantillon Cu91.....	207
Figure 5.7: Résultats de spectroscopie Raman collectés (essais Cu91 et Cu99)	208
Figure 5.8 : Résultats de spectroscopie Raman à 18 ppm (essais Cu92 et Cu93)	209
Figure 5.9 : Résultats de spectroscopie Raman à 38 ppm (essais 91, 94 et 97)	210
Figure 5.10 : Observation en coupe par MEB FEG des essais (a) Ni 28, (b) Ni23, (c) Ni 30 et (d) Ni 31	213
Figure 5.11 : Observation MEB FEG des essais (a) Ni 22 et (b) Ni 28	214
Figure 5.12 : Spectre Raman collectés sur les essais Ni22, Ni22b, Ni22bb	215
Figure 5.13: Résultat de spectroscopie Raman (essais Ni 25, Ni 27, Ni 29, Ni 30, Ni 31)	216
Figure 5.14 : Observation en coupe par MEB FEG des essais (a) Ni27, (b) Ni23 et (c) Ni30 et (d) Ni31	217

Figure 5.15 : Evolution du gain de masse et de l'épaisseur du dépôt en fonction de la température de synthèse.....	218
Figure 5.16 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour (a)1000°C essai Ni25, (b) 850°C essai Ni22, (c) 800°C essai Ni29 et (d) 700°C essai Ni31	219
Figure 5.17: Résultats de spectroscopie Raman pour les essais (a) Ni23 et (b) Ni 25.....	220
Figure 5.18 : Spectres Raman collectés sur les essais (a) Ni26, (b) Ni28	221
Figure 5.19 : Spectres Raman collectés sur les essais (a) Ni22, (b) Ni23	221
Figure 5.20 : Spectres Raman collectés sur les essais (a) Ni30 et (b) Ni32	222
Figure 5.21: Observation en coupe par MEB FEG des essais (a) Ni 30 et (b) Ni 34	223
Figure 5.22: Zoom sur les structures tubulaires formées à la surface du graphène (essai Ni 34)	224
Figure 5.23:Résultats de spectroscopie Raman (essais (a) Ni30 et (b)Ni34)	224
Figure 5.24 : Courbe I(U) obtenue chez VMI pour l'échantillon (a) Ni 22 et(b) Ni 30	225
Figure 5.25 : Courbe I(U) obtenue chez VMI pour l'échantillon (a) Ni30 et(b) Ni32.....	226
Figure 5.26 : Evolution de la capacité et de l'efficacité de la pile Li-ion en fonction du nombre de cycles	226
Figure A1: Photos de l'équipement utilisé pour la synthèse de graphène	235
Figure A2 : Profil de température des réacteurs utilisés (a) diamètre 50mm et (b) diamètre 90mm	236
Figure A3 : Constantes cinétiques exprimées en cm ³ , moles, secondes et calorie	250
Figure A4 : Evolution de la fraction molaire de différentes espèces le long du réacteur pour deux pressions partielles de CH ₄	251
Figure A4 : Evolution de la fraction molaire de différentes espèces le long du réacteur pour deux températures	252

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Présentation et rôle des partenaires du projet GRENADA	9
Tableau 1.2 : Comparaison des mobilités électriques de plusieurs semi-conducteurs mesurées expérimentalement.	12
Tableau 1.3 : Mobilité électronique du graphène mesurée pour différentes techniques de synthèse	13
Tableau 1.4 : Conductivité thermique du graphène exfolié dans différentes configurations, à température ambiante.....	14
Tableau 1.5 : Comparaison des performances de transistor à base de graphène en fonction de la méthode de traitement du graphène	17
Tableau 1.6 : Performance de cellules photovoltaïques utilisant du graphène à différentes fonctions (Isc : courant de court circuit, Voc tension de circuit ouvert, FF facteur de forme, η : rendement de conversion)	20
Tableau 1.7 : Performances de supercondensateurs utilisant du graphène. GNS : feuillet de graphène, PANI : polyaniline	24
Tableau 1.8 : Correspondance entre les applications et les propriétés recherchées du graphène	26
Tableau 1.9: Substrats catalytiques utilisés pour la synthèse de graphène en CVD	32
Tableau 1.10 : Résumé des avantages et faiblesses de chacune des méthodes présentées précédemment comparé à ceux de la CVD catalytique (légende : - mauvais, + moyen, ++ bon, +++ très bon).....	35
Tableau 1.11: Présentation des défauts ponctuels les plus courants dans le graphène	41
Tableau 1.12 : Vue d'ensemble des précurseurs utilisés (hors méthane).....	44
Tableau 1.13 : Différents protocoles de nettoyage du catalyseur proposés dans la littérature	46
Tableau 1.14 : Différents protocoles de nettoyage utilisés par Vlasiouk et coll. (2012)	46
Tableau 1.15 : Résumé des conditions opératoires utilisées lors de l'étape de prétraitement	48
Tableau 1.16 : Présentation de quelques mécanismes de formation du graphène	58
Tableau 1.17 : Protocole opératoire pour lesquelles l'étape de dépôt est séparée en plusieurs phases	65
Tableau 1.18 : Présentation de quelques conditions opératoires utilisées lors de l'étape de prétraitement dans la littérature	68
Tableau 1.19 : vue d'ensemble des précurseurs utilisés	69
Tableau 2.1 : Capacité des débitmètres massiques installés sur le réacteur CVD (pour les gaz dilués les débits rapportés correspondent aux débits de gaz pur)	81
Tableau 2.2 : Vitesses moyennes de descente en température des réacteurs CVD entre 600 et 1000°C pour les différentes configurations envisagées.....	84
Tableau 2.3 : Nature et concentration (ppm) des impuretés identifiées dans les feuilles de cuivre pures à 99,98%	85
Tableau 2.4 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur cuivre par LPCVD avec du méthane	87

Tableau 2.5 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur cuivre par APCVD avec du méthane dilué.....	88
Tableau 2.6 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur cuivre à partir d'éthylène	88
Tableau 2.7 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur nickel plan à partir de méthane	89
Tableau 2.8 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur mousse de nickel à partir de méthane	89
Tableau 2.9 : Paramètres opératoires utilisés lors de la synthèse de graphène sur mousse de nickel à partir d'éthylène.....	90
Tableau 2.10 : Paramètres d'analyses utilisés pour la spectroscopie Raman	100
Tableau 2.11 : Correspondance entre la qualité du graphène et le rapport D/G.....	101
Tableau 2.12 : Correspondance entre le nombre de couches du graphène et le rapport 2D/G	101
Tableau 3.1 : Conditions opératoires à 0,5Torr ($Q_{Ar} = 400$ sccm, $Q_{H_2} = 20$ sccm et accOH = acide acétique) ..	113
Tableau 3.2 : Récapitulatif des résultats de l'étude paramétrique (Légende : + augmentation, - diminution et = non impacté)	126
Tableau 3.3 : Description des différentes configurations simulées avec notre modèle.....	135
Tableau 3.4 : Conditions opératoires à 700 Torr (1000°C, $Q_{Ar} = 1200$ sccm ou 400 sccm)	143
Tableau 3.5 : Synthèse de l'étude paramétrique (légende : + : augmentation, - : diminution et = non impacté)	154
Tableau 3.6 : Conditions opératoires utilisées, température 1000°C et débit d'argon 1200 sccm (essai Cu78)	155
Tableau 3.7 : Conditions opératoires utilisées lors de la troisième étape de dépôt	157
Tableau 4.1 : Conditions opératoires des essais sur wafers revêtus de nickel à 1000°C, 700 Torr et 350 sccm d'argon.....	171
Tableau 4.2 : Conditions opératoires des essais sur mousse de nickel à 1000°C et 700 Torr.....	182
Tableau 4.3 : Comparaison de l'influence de diverses paramètres opératoires en fonction de la nature du substrat 2D ou 3D (légende : + : augmentation, - : diminution et = non impacté).....	194
Tableau 5.1 : Conditions opératoires avec l'éthylène non dilué.....	201
Tableau 5.2 : Conditions opératoires avec l'éthylène dilué à 700 Torr et 1395 sccm d'argon	206
Tableau 5.3 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux	212
Tableau 5.4 : Analyse BET de mousse de nickel avant et après dépôt.....	219
Tableau A1 : Conditions opératoires détaillées du prétraitement des dépôts sur cuivre	240
Tableau A2 : Conditions opératoires détaillées de l'étape de dépôt sur cuivre.....	244
Tableau A3 : Conditions opératoires détaillées de l'étape de refroidissement des catalyseurs en cuivre	249
Tableau A4 : Conditions opératoires détaillées du prétraitement des dépôts sur nickel	254
Tableau A5 : Conditions opératoires détaillées de l'étape de dépôt sur nickel	256
Tableau A6 : Conditions opératoires détaillées de l'étape de refroidissement des catalyseurs en cuivre	258

Références bibliographiques

Ago, H., Kawahara, K., Ogawa, Y., Tanoue, S., Bissett, M. A., Tsuji, M., ... Tsukagoshi, K. (2013). Epitaxial Growth and Electronic Properties of Large Hexagonal Graphene Domains on Cu(111) Thin Film. *Applied Physics Express*, 6(7), 075101. doi:10.7567/APEX.6.075101

AirLiquide, fiche de donnée de sécurité

- méthane, révisé en 2011, <http://www.quickfds.com/out/16654-60564-20968-015922.pdf>

- hydrogène, révisé en 2011, <http://www.quickfds.com/out/16654-60601-20968-015319.pdf>

- éthylène, révisé en 2011, <http://www.quickfds.com/out/16654-60634-10186-015847.pdf>

Alwarappan S., Erdem A., Liu C., Li C. Z., (2009). "Probing the electrochemical properties of graphene nanosheets for biosensing applications". *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113 (20): pp. 8853-8857.

An, X., Simmons, T., Shah, R., Wolfe, C., Lewis, K. M., Washington, M., ... Kar, S. (2010). Stable Aqueous Dispersions of Noncovalently Functionalized Graphene from Graphite and their Multifunctional High-Performance Applications. *Nano Letters*, 10(11), 4295-4301. doi:10.1021/nl903557p

Arora ND., Hauser JRRoulston., DJ., (1982). "Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature". *Electron Devices*, vol. 29(2): pp. 292-295.

Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., Biet, F., & Kachkachi, H. (2002). *Physique des solides*. Les Ulis: EDP sciences.

Bae, S., Kim, S. J., Shin, D., Ahn, J.-H., & Hong, B. H. (2012). Towards industrial applications of graphene electrodes. *Physica Scripta*, T146, 014024. doi:10.1088/0031-8949/2012/T146/014024

Bai, J., Duan, X., & Huang, Y. (2009). Rational Fabrication of Graphene Nanoribbons Using a Nanowire Etch Mask. *Nano Letters*, 9(5), 2083-2087. doi:10.1021/nl900531n

Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8(3), 902-907. doi:10.1021/nl0731872

Barbery J., (1991) "Traitements thermiques du cuivre et de ses alliages". Techniques de l'ingénieur, M1295

Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z., & Chen, Y. (2008). Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano*, 2(3), 463-470. doi:10.1021/nl700375n

Berman, R. (1992). Thermal conductivity of isotopically enriched diamonds. *Physical Review B*, 45(10), 5726-5728. doi:10.1103/PhysRevB.45.5726

Bhavioripudi, S., Jia, X., Dresselhaus, M. S., & Kong, J. (2010). Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst. *Nano Letters*, 10(10), 4128-4133. doi:10.1021/nl102355e

- Bi, H., Huang, F., Liang, J., Tang, Y., Lü, X., Xie, X., & Jiang, M. (2011). Large-scale preparation of highly conductive three dimensional graphene and its applications in CdTe solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(43), 17366. doi:10.1039/c1jm13418c
- Bisotto I., Chaubert C., Raymond A., Harmand J.C., Kubisa M., Zawadzki W., (2012). “Magnetic thaw down and boil-off of electrons in the quantum Hall effect regime due to magnetoacceptors in GaAs/GaAlAs heterostructures”. *Physical Review B*, vol. 86: 085321. doi:10.1103/PhysRevB.86.085321.
- Blake, P., Hill, E. W., Castro Neto, A. H., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., ... Geim, A. K. (2007). Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6), 063124. doi:10.1063/1.2768624
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., ... Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10), 351-355. doi:10.1016/j.ssc.2008.02.024
- Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., & Ferrari, A. C. (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4(9), 611-622. doi:10.1038/nphoton.2010.186
- Borysiak M., (2009) ‘Graphene Synthesis by CVD on Copper substrates’. *Materials*, 71-72
- Bose, S., Kuila, T., Mishra, A. K., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2011). Preparation of non-covalently functionalized graphene using 9-anthracene carboxylic acid. *Nanotechnology*, 22(40), 405603. doi:10.1088/0957-4484/22/40/405603
- Boucharlat G., Dispositifs à transfert de charges (CCD), 2006, Techniques de l'ingénieur Electronique analogique, e2530
- Brownson, D. A. C., Kampouris, D. K., & Banks, C. E. (2011). An overview of graphene in energy production and storage applications. *Journal of Power Sources*, 196(11), 4873-4885. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.02.022
- Cai, W., Zhu, Y., Li, X., Piner, R. D., & Ruoff, R. S. (2009a). Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes. *Applied Physics Letters*, 95(12), 123115. doi:10.1063/1.3220807
- Cai, W., Piner, R. D., Zhu, Y., Li, X., Tan, Z., Floresca, H. C., ... Ruoff, R. S. (2009b). Synthesis of isotopically-labeled graphite films by cold-wall chemical vapor deposition and electronic properties of graphene obtained from such films. *Nano Research*, 2(11), 851-856. doi:10.1007/s12274-009-9083-y
- Cancado, L. G., Jorio, A., Ferreira, E. H. M., Stavale, F., Achete, C. A., Capaz, R. B., ... Ferrari, A. C. (2011). Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Letters*, 11(8), 3190-3196. doi:10.1021/nl201432g
- Cao, H., Yu, Q., Jauregui, L. A., Tian, J., Wu, W., Liu, Z., ... Chen, Y. P. (2010a). Electronic transport in chemical vapor deposited graphene synthesized on Cu: Quantum Hall effect and weak localization. *Applied Physics Letters*, 96(12), 122106. doi:10.1063/1.3371684
- Cao, H., Yu, Q., Colby, R., Pandey, D., Park, C. S., Lian, J., ... Chen, Y. P. (2010b). Large-scale graphitic thin films synthesized on Ni and transferred to insulators: Structural and electronic properties. *Journal of Applied Physics*, 107(4), 044310. doi:10.1063/1.3309018

- Cao, X., Shi, Y., Shi, W., Lu, G., Huang, X., Yan, Q., ... Zhang, H. (2011). Preparation of Novel 3D Graphene Networks for Supercapacitor Applications. *Small*, 7(22), 3163-3168. doi:10.1002/sml.201100990
- Carraro, C., Yauw, O. W., Sung, M. M., & Maboudian, R. (1998). Observation of Three Growth Mechanisms in Self-Assembled Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4441-4445. doi:10.1021/jp981019f
- Castro Neto A. H., Guinea, F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim, A. K. (2009). "The electronic properties of graphène". *Reviews of Moderns Physics*, vol. 81(1): pp. 109-162.
- Celebi, K., Cole, M. T., Teo, K. B. K., & Park, H. G. (2012). Observations of Early Stage Graphene Growth on Copper. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15(1), K1. doi:10.1149/2.005201esl
- Chae, S. J., Günes, F., Kim, K. K., Kim, E. S., Han, G. H., Kim, S. M., ... Lee, Y. H. (2009). Synthesis of Large-Area Graphene Layers on Poly-Nickel Substrate by Chemical Vapor Deposition: Wrinkle Formation. *Advanced Materials*, 21(22), 2328-2333. doi:10.1002/adma.200803016
- Chen, W., Chen, S., Qi, D. C., Gao, X. Y., & Wee, A. T. S. (2007). Surface Transfer p-Type Doping of Epitaxial Graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 129(34), 10418-10422. doi:10.1021/ja071658g
- Chen, J.-H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., & Fuhrer, M. S. (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*, 3(4), 206-209. doi:10.1038/nnano.2008.58
- Chen C.C., Bao W., Theiss J., Dames C., Lau C.N., S.B.Cronin., (2009). "Raman spectroscopy of ripples formation in suspended graphène". *Nano Letters*, vol. 9(12): pp. 4172-4176.
- Chen, Z., Ren, W., Liu, B., Gao, L., Pei, S., Wu, Z.-S., ... Cheng, H.-M. (2010a). Bulk growth of mono- to few-layer graphene on nickel particles by chemical vapor deposition from methane. *Carbon*, 48(12), 3543-3550. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.052
- Chen, H., Zhu, W., & Zhang, Z. (2010b). Contrasting Behavior of Carbon Nucleation in the Initial Stages of Graphene Epitaxial Growth on Stepped Metal Surfaces. *Physical Review Letters*, 104(18). doi:10.1103/PhysRevLett.104.186101
- Chen, S., Cai, W., Piner, R. D., Suk, J. W., Wu, Y., Ren, Y., ... Ruoff, R. S. (2011a). Synthesis and Characterization of Large-Area Graphene and Graphite Films on Commercial Cu-Ni Alloy Foils. *Nano Letters*, 11(9), 3519-3525. doi:10.1021/nl201699j
- Chen, Z., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Pei, S., & Cheng, H.-M. (2011b). Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nature Materials*, 10(6), 424-428. doi:10.1038/nmat3001
- Chen, G., Paronyan, T. M., & Harutyunyan, A. R. (2012a). Sub-ppt gas detection with pristine graphene. *Applied Physics Letters*, 101(5), 053119. doi:10.1063/1.4742327
- Chen, Y., Zhang, X., Zhang, D., & Ma, Y. (2012b). High power density of graphene-based supercapacitors in ionic liquid electrolytes. *Materials Letters*, 68, 475-477. doi:10.1016/j.matlet.2011.11.008
- Chen, R., Das, S. R., Jeong, C., Khan, M. R., Janes, D. B., & Alam, M. A. (2013a). Co-Percolating Graphene-Wrapped Silver Nanowire Network for High Performance, Highly Stable, Transparent Conducting Electrodes. *Advanced Functional Materials*, 23(41), 5150-5158.

- Chen S., Ji H., Chou H., Li Q., Li H., Won J. S., Piner R., Liao L., Cai W., Ruoff R. (2013b). "Millimeter-Size Single-Crystal Graphene by Suppressing Evaporative Loss of Cu During Low Pressure Chemical Vapor Deposition". *Journal Advanced Materials*, vol. 25 (14): pp. 2062-2065.
- Choe, M., Lee, B. H., Jo, G., Park, J., Park, W., Lee, S., ... Lee, K. (2010). Efficient bulk-heterojunction photovoltaic cells with transparent multi-layer graphene electrodes. *Organic Electronics*, 11(11), 1864-1869. doi:10.1016/j.orgel.2010.08.018
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S. (2010). Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(1), 52-71. doi:10.1080/10408430903505036
- Choi, Y.-Y., Kang, S. J., Kim, H.-K., Choi, W. M., & Na, S.-I. (2012). Multilayer graphene films as transparent electrodes for organic photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 96, 281-285. doi:10.1016/j.solmat.2011.09.031
- Choucair, M., Thordarson, P., & Stride, J. A. (2008). Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nature Nanotechnology*, 4(1), 30-33. doi:10.1038/nnano.2008.365
- Chung, K., Lee, C.-H., & Yi, G.-C. (2010). Transferable GaN Layers Grown on ZnO-Coated Graphene Layers for Optoelectronic Devices. *Science*, 330(6004), 655-657. doi:10.1126/science.1195403
- Chung, T. F., Shen, T., Cao, H., Jauregui, L. A., Wu, W., Yu, Q., ... Chen, Y. P. (2013). SYNTHETIC GRAPHENE GROWN BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION ON COPPER FOILS. *International Journal of Modern Physics B*, 27(10), 1341002. doi:10.1142/S0217979213410026
- Comité international des poids et mesures, 78e session, 1989, <http://www.bipm.org/utis/fr/pdf/EIT-90.pdf>
- Cooper, D. R., D'Anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., ... Yu, V. (2012). Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012, 1-56. doi:10.5402/2012/501686
- Cretu, O., Krasheninnikov, A. V., Rodríguez-Manzo, J. A., Sun, L., Nieminen, R. M., & Banhart, F. (2010). Migration and Localization of Metal Atoms on Strained Graphene. *Physical Review Letters*, 105(19). doi:10.1103/PhysRevLett.105.196102
- Cui, Y., Fu, Q., & Bao, X. (2010). Dynamic observation of layer-by-layer growth and removal of graphene on Ru(0001). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(19), 5053. doi:10.1039/c000719f
- Dai, B., Fu, L., Zou, Z., Wang, M., Xu, H., Wang, S., & Liu, Z. (2011). Rational design of a binary metal alloy for chemical vapour deposition growth of uniform single-layer graphene. *Nature Communications*, 2, 522. doi:10.1038/ncomms1539
- Datta, S. S., Strachan, D. R., Khamis, S. M., & Johnson, A. T. C. (2008). Crystallographic Etching of Few-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8(7), 1912-1915. doi:10.1021/nl080583r
- De Arco, L. G., Yi Zhang, Kumar, A., & Chongwu Zhou. (2009). Synthesis, Transfer, and Devices of Single- and Few-Layer Graphene by Chemical Vapor Deposition. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 8(2), 135-138. doi:10.1109/TNANO.2009.2013620
- De Heer WA., Berger C., Ruang M., Sprinkle M., Li X., Hu., (2011). "Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide". *Proceedings of the National Academy of sciences of the USA*, vol.108 (41): 16900-16905.

- Dean, C. R., Young, A. F., Meric, I., Lee, C., Wang, L., Sorgenfrei, S., ... Hone, J. (2010). Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5(10), 722-726. doi:10.1038/nnano.2010.172
- Debnath MC., Mishima TD., Santos MB., Sakai K., Zhang X.C., Hossain K., (2012). "Improved electron mobility in InSb epilayers and quantum wells on off-axis Ge(001) substrates". *Journal of applied physics*, vol. 111: 073525.
- Deck, C. P., & Vecchio, K. (2006). Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams. *Carbon*, 44(2), 267-275. doi:10.1016/j.carbon.2005.07.023
- Delamoreanu, A., Rabot, C., Vallee, C., & Zenasni, A. (2014). Wafer scale catalytic growth of graphene on nickel by solid carbon source. *Carbon*, 66, 48-56. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.037
- Dhamelincourt P., Barbillat J., Bougeard D., Buntinx G., Delhaye M.& al. Spectroscopie Raman, 1999, Techniques de l'ingénieur Spectrométries, p2865
- Di Benedetto D., Breuil P., Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, 2007, Technique de l'ingénieur Spectrométrie, P2795
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228. doi:10.1039/b917103g
- Du, X., Guo, P., Song, H., Chen, X., (2010). *Electrochimica Acta*, vol. 55 (16): p. 4812.
- Duhee Y., Young-Woo S., Cheong H., (2011). "Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by Raman spectroscopy". *Nano Letters*, vol. 11 (8): 3227-3231. doi : 10.1021/nl201488g.
- Eckmann, A., Felten, A., Mishchenko, A., Britnell, L., Krupke, R., Novoselov, K. S., & Casiraghi, C. (2012). Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 12(8), 3925-3930. doi:10.1021/nl300901a
- Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., ... Seyller, T. (2009). Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature materials*, 8(3), 203-207. doi:10.1038/nmat2382
- Fay S., (2003) "L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires". Thèse de doctorat d'université, Ecole polytechnique de Lausanne
- Ferrari A.C., (2007). "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects". *Solid State Communications*, vol.143 (1-2): pp. 45-57.
- Ferrari A.C., Robertson J. (2000). "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon". *Physical Review B*, vol. 61: pp. 14095-14107.
- Ferrari, A. C., & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235-246. doi:10.1038/nnano.2013.46
- Ferreira, C. I., Bianchi, O., Oviedo, M. A. S., Oliveira, R. V. B., & Mauler, R. S. (2013). Morphological, viscoelastic and mechanical characterization of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites. *Polímeros Ciência e Tecnologia*. doi:10.4322/polimeros.2013.066

- Frank, D. J., Dennard, R. H., Nowak, E., Solomon, P. M., Taur, Y., & Hon-Sum Philip Wong. (2001). Device scaling limits of Si MOSFETs and their application dependencies. *Proceedings of the IEEE*, 89(3), 259-288. doi:10.1109/5.915374
- Gadipelli, S., Calizo, I., Ford, J., Cheng, G., Hight Walker, A. R., & Yildirim, T. (2011). A highly practical route for large-area, single layer graphene from liquid carbon sources such as benzene and methanol. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 16057. doi:10.1039/c1jm12938d
- Gajewski, G., & Pao, C.-W. (2011). Ab initio calculations of the reaction pathways for methane decomposition over the Cu (111) surface. *The Journal of Chemical Physics*, 135(6), 064707. doi:10.1063/1.3624524
- Gan, L., & Luo, Z. (2013). Turning off Hydrogen To Realize Seeded Growth of Subcentimeter Single-Crystal Graphene Grains on Copper. *ACS Nano*, 7(10), 9480-9488. doi:10.1021/nn404393b
- Gao L.B., Ren W.C., Li F., Cheng H.M., (2008). "Total color difference for rapid and accurate identification of graphene". *ACS Nano*, vol.2 (8): pp. 1625–1633. doi: 10.1021/nn800307s
- Gao, Libo, Ren, W., Zhao, J., Ma, L.-P., Chen, Z., & Cheng, H.-M. (2010a). Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 97(18), 183109. doi:10.1063/1.3512865
- Gao, Li, Guest, J. R., & Guisinger, N. P. (2010b). Epitaxial Graphene on Cu(111). *Nano Letters*, 10(9), 3512-3516. doi:10.1021/nl1016706
- Gao, T., Xie, S., Gao, Y., Liu, M., Chen, Y., Zhang, Y., & Liu, Z. (2011). Growth and Atomic-Scale Characterizations of Graphene on Multifaceted Textured Pt Foils Prepared by Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano*, 5(11), 9194-9201. doi:10.1021/nn203440r
- Gass, M. H., Bangert, U., Bleloch, A. L., Wang, P., Nair, R. R., & Geim, A. K. (2008). Free-standing graphene at atomic resolution. *Nature Nanotechnology*, 3(11), 676-681. doi:10.1038/nnano.2008.280
- Geim A.K., (2009). "Graphene: status and prospects". *Science*, vol. 324 (5934): 1530–1534. doi: 10.1126/science.1158877.
- Geng, Dongsheng, Chen, Y., Chen, Y., Li, Y., Li, R., Sun, X., ... Knights, S. (2011). High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene. *Energy & Environmental Science*, 4(3), 760. doi:10.1039/c0ee00326c
- Geng, D., Wu, B., Guo, Y., Huang, L., Xue, Y., Chen, J., ... Liu, Y. (2012). Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(21), 7992-7996. doi:10.1073/pnas.1200339109
- Georgiou, T., Jalil, R., Belle, B. D., Britnell, L., Gorbachev, R. V., Morozov, S. V., ... Mishchenko, A. (2012). Vertical field-effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nature Nanotechnology*, 8(2), 100-103. doi:10.1038/nnano.2012.224
- Gerouki, A. (1996). Density of States Calculations of Small Diameter Single Graphene Sheets. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(11), L262. doi:10.1149/1.1837227
- Ghosh P., Srinivasa A.R., (2008) "A Simple, Gibbs Potential Based Multinetwork Model for Shape Memory Polymers". *Applied Physics Letters*, vol. 58.: 1029.

- Ghosh, S., Bao, W., Nika, D. L., Subrina, S., Pokatilov, E. P., Lau, C. N., & Balandin, A. A. (2010). Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. *Nature Materials*, 9(7), 555-558. doi:10.1038/nmat2753
- Giovannetti, G., Khomyakov, P., Brocks, G., Karpan, V., van den Brink, J., & Kelly, P. (2008). Doping Graphene with Metal Contacts. *Physical Review Letters*, 101(2). doi:10.1103/PhysRevLett.101.026803
- Gomez De Arco, L., Zhang, Y., Schlenker, C. W., Ryu, K., Thompson, M. E., & Zhou, C. (2010). Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. *ACS Nano*, 4(5), 2865-2873. doi:10.1021/nn901587x
- Gong, Y., Zhang, X., Liu, G., Wu, L., Geng, X., Long, M., ... Liu, L. (2012). Layer-Controlled and Wafer-Scale Synthesis of Uniform and High-Quality Graphene Films on a Polycrystalline Nickel Catalyst. *Advanced Functional Materials*, 22(15), 3153-3159. doi:10.1002/adfm.201200388
- Grant J. T., Haas T.W., (1970). "A study of Ru(0001) and Rh(111) surfaces using LEED and Auger electron spectroscopy". *Surface Sciences*, vol. 21 (1): pp. 76-85.
- Grüneis, A., Kummer, K., & Vyalikh, D. V. (2009). Dynamics of graphene growth on a metal surface: a time-dependent photoemission study. *New Journal of Physics*, 11(7), 073050. doi:10.1088/1367-2630/11/7/073050
- Gualous H., Gallay R., Berthon A., (2008). "Utilisation des supercondensateurs pour les stockage de l'énergie embarquée : applications transport". REE N°08: pp. 83-90.
- Guermoune, A., Chari, T., Popescu, F., Sabri, S. S., Guillemette, J., Skulason, H. S., ... Siaj, M. (2011). Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon*, 49(13), 4204-4210. doi:10.1016/j.carbon.2011.05.054
- Gulen, M., Yildirim, G., Bal, S., Varilci, A., Belenli, I., & Oz, M. (2012). Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(2), 467-474. doi:10.1007/s10854-012-0768-8
- Hagstrom S., Lyon H. B., Somorjai G. A., (1965). "Surface structures on the clean Platinumium (100) surface". *Physical Review*, vol. 15: pp. 491-493.
- Han, M., Özyilmaz, B., Zhang, Y., & Kim, P. (2007). Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(20). doi:10.1103/PhysRevLett.98.206805
- Han, T. H., Huang, Y.-K., Tan, A. T. L., Dravid, V. P., & Huang, J. (2011a). Steam Etched Porous Graphene Oxide Network for Chemical Sensing. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39), 15264-15267. doi:10.1021/ja205693t
- Han, G. H., Güneş, F., Bae, J. J., Kim, E. S., Chae, S. J., Shin, H.-J., ... Lee, Y. H. (2011b). Influence of Copper Morphology in Forming Nucleation Seeds for Graphene Growth. *Nano Letters*, 11(10), 4144-4148. doi:10.1021/nl201980p
- Han, T.-H., Lee, Y., Choi, M.-R., Woo, S.-H., Bae, S.-H., Hong, B. H., ... Lee, T.-W. (2012). Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nature Photonics*, 6(2), 105-110. doi:10.1038/nphoton.2011.318

- Hass, J., Feng, R., Li, T., Li, X., Zong, Z., de Heer, W. A., ... Berger, C. (2006). Highly ordered graphene for two dimensional electronics. *Applied Physics Letters*, 89(14), 143106. doi:10.1063/1.2358299
- Hattab, H., N'Diaye, A. T., Wall, D., Jnawali, G., Coraux, J., Busse, C., ... Horn-von Hoegen, M. (2011). Growth temperature dependent graphene alignment on Ir(111). *Applied Physics Letters*, 98(14), 141903. doi:10.1063/1.3548546
- Hayashi, K., Sato, S., Ikeda, M., Kaneta, C., & Yokoyama, N. (2012). Selective Graphene Formation on Copper Twin Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 134(30), 12492-12498. doi:10.1021/ja300811p
- Hiramatsu, M., Shiji, K., Amano, H., & Hori, M. (2004). Fabrication of vertically aligned carbon nanowalls using capacitively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition assisted by hydrogen radical injection. *Applied Physics Letters*, 84(23), 4708. doi:10.1063/1.1762702
- Holmen, A., Olsvik, O., & Rokstad, O. A. (1995). Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts. *Fuel Processing Technology*, 42(2-3), 249-267. doi:10.1016/0378-3820(94)00109-7
- Hsieh, Y.-P., Wang, Y.-W., Ting, C.-C., Wang, H.-C., Chen, K.-Y., & Yang, C.-C. (2013). Effect of Catalyst Morphology on the Quality of CVD Grown Graphene. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-6. doi:10.1155/2013/393724
- Hu, B., Ago, H., Orofeo, C. M., Ogawa, Y., & Tsuji, M. (2012). On the nucleation of graphene by chemical vapor deposition. *New Journal of Chemistry*, 36(1), 73. doi:10.1039/c1nj20695h
- Hu, N., Wang, Y., Chai, J., Gao, R., Yang, Z., Kong, E. S.-W., & Zhang, Y. (2012). Gas sensor based on p-phenylenediamine reduced graphene oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 163(1), 107-114. doi:10.1016/j.snb.2012.01.016
- Huang, L., Lau, S. P., McCulloch, D. G., Zhong, W. H., Sun, C. Q., Fu, Y. Q., & Tay, B. K. (2005). Self-organized carbon nanotubes grown at the grain boundary of iron-nitride. *Carbon*, 43(3), 654-657. doi:10.1016/j.carbon.2004.10.001
- Huang, P. Y., Ruiz-Vargas, C. S., van der Zande, A. M., Whitney, W. S., Levendorf, M. P., Kevek, J. W., ... Muller, D. A. (2011). Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*, 469(7330), 389-392. doi:10.1038/nature09718
- Huang, L., Chang, Q. H., Guo, G. L., Liu, Y., Xie, Y. Q., Wang, T., ... Yang, H. F. (2012). Synthesis of high-quality graphene films on nickel foils by rapid thermal chemical vapor deposition. *Carbon*, 50(2), 551-556. doi:10.1016/j.carbon.2011.09.012
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339. doi:10.1021/ja01539a017
- Huang, P. Y., Ruiz-Vargas, C. S., van der Zande, A. M., Whitney, W. S., Levendorf, M. P., Kevek, J. W., Muller, D. A. (2011). Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*, 469(7330), 389-392.
- Hwang, C., Yoo, K., Kim, S. J., Seo, E. K., Yu, H., & Biró, L. P. (2011). Initial Stage of Graphene Growth on a Cu Substrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(45), 22369-22374. doi:10.1021/jp205980d

Incze, P., Vancsó, P., Osváth, Z., Márk, G. I., Jin, X., Kim, Y.-S., ... PéterBiró, L. (2013). Electronic states of disordered grain boundaries in graphene prepared by chemical vapor deposition. *Carbon*, 64, 178-186. doi:10.1016/j.carbon.2013.07.050

Intellectual property office “Graphene The worldwide patent landscape in 2013”. (March 2013). Published by *The Intellectual Property Office*, disponible in: <http://www.ipo.gov.uk/informatics-graphene-2013.pdf> - *United Kingdom*.

Ishigami, M., Chen, J. H., Cullen, W. G., Fuhrer, M. S., & Williams, E. D. (2007). Atomic structure of graphene on SiO₂. *Nano letters*, 7(6), 1643-1648. doi:10.1021/nl070613a

Ismach, A., Druzgalski, C., Penwell, S., Schwartzberg, A., Zheng, M., Javey, A., ... Zhang, Y. (2010). Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces. *Nano Letters*, 10(5), 1542-1548. doi:10.1021/nl9037714

Jegal S., Hao Y., Yoon D., Ruoff R.S., Yun H., Lee S.W., Cheong H., (2013). “Crystallographic orientation of early domains in CVD graphene studied by Raman spectroscopy”. *Chemical Physics*, vol. 568–569: pp. 143-150.

Jeong, H. M., Lee, J. W., Shin, W. H., Choi, Y. J., Shin, H. J., Kang, J. K., & Choi, J. W. (2011). Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes. *Nano Letters*, 11(6), 2472-2477. doi:10.1021/nl2009058

Jiang, J.-W., Wang, J.-S., & Li, B. (2009). Thermal expansion in single-walled carbon nanotubes and graphene: Nonequilibrium Green's function approach. *Physical Review B*, 80(20). doi:10.1103/PhysRevB.80.205429

Jiang, J., Liu, J., Zhou, W., Zhu, J., Huang, X., Qi, X., ... Yu, T. (2011). CNT/Ni hybrid nanostructured arrays: synthesis and application as high-performance electrode materials for pseudocapacitors. *Energy & Environmental Science*, 4(12), 5000. doi:10.1039/c1ee02293h

Jie Sun, Lindvall, N., Cole, M. T., Angel, K. T. T., Teng Wang, Teo, K. B. K., ... Yurgens, A. (2012). Low Partial Pressure Chemical Vapor Deposition of Graphene on Copper. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 11(2), 255-260. doi:10.1109/TNANO.2011.2160729

Jin, Z., Yao, J., Kittrell, C., & Tour, J. M. (2011). Large-Scale Growth and Characterizations of Nitrogen-Doped Monolayer Graphene Sheets. *ACS Nano*, 5(5), 4112-4117. doi:10.1021/nl200766e

Jo, G., Na, S.-I., Oh, S.-H., Lee, S., Kim, T.-S., Wang, G., ... Lee, T. (2010). Tuning of a graphene-electrode work function to enhance the efficiency of organic bulk heterojunction photovoltaic cells with an inverted structure. *Applied Physics Letters*, 97(21), 213301. doi:10.1063/1.3514551

Jolinat P., (2011) “Diodes électroluminescentes organiques (OLED)” Technologies, Techniques de l'ingénieurs, E6505

Juang, Z.-Y., Wu, C.-Y., Lo, C.-W., Chen, W.-Y., Huang, C.-F., Hwang, J.-C., ... Tsai, C.-H. (2009). Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature. *Carbon*, 47(8), 2026-2031. doi:10.1016/j.carbon.2009.03.051

Juang, Z.-Y., Wu, C.-Y., Lu, A.-Y., Su, C.-Y., Leou, K.-C., Chen, F.-R., & Tsai, C.-H. (2010). Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process. *Carbon*, 48(11), 3169-3174. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.001

- Kalbac, M., Frank, O., & Kavan, L. (2012). The control of graphene double-layer formation in copper-catalyzed chemical vapor deposition. *Carbon*, *50*(10), 3682-3687. doi:10.1016/j.carbon.2012.03.041
- Kahng, Y. H., Lee, S., Choe, M., Jo, G., Park, W., Yoon, J., ... Lee, T. (2011). A study of graphene films synthesized on nickel substrates: existence and origin of small-base-area peaks. *Nanotechnology*, *22*(4), 045706. doi:10.1088/0957-4484/22/4/045706
- Kalita, G., Wakita, K., & Umeno, M. (2011). Monolayer graphene from a green solid precursor. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *43*(8), 1490-1493. doi:10.1016/j.physe.2011.04.014
- Katsnelson, M. I. (2007). Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, *10*(1-2), 20-27. doi:10.1016/S1369-7021(06)71788-6
- Keshmiri, S. ., Rezaee-Roknabadi, M., & Ashok, S. (2002). A novel technique for increasing electron mobility of indium-tin-oxide transparent conducting films. *Thin Solid Films*, *413*(1-2), 167-170. doi:10.1016/S0040-6090(02)00340-1
- Khokhar, F. S., van Gastel, R., & Poelsema, B. (2010). Role of topographical defects in organic film growth of 4,4'-biphenyldicarboxylic acid on graphene: A low-energy electron microscopy study. *Physical Review B*, *82*(20). doi:10.1103/PhysRevB.82.205409
- Kibena, E., Mooste, M., Kozlova, J., Marandi, M., Sammelseg, V., & Tammeveski, K. (2013). Surface and electrochemical characterisation of CVD grown graphene sheets. *Electrochemistry Communications*, *35*, 26-29. doi:10.1016/j.elecom.2013.07.034
- Kidambi, P. R., Ducati, C., Dlubak, B., Gardiner, D., Weatherup, R. S., Martin, M.-B., ... Hofmann, S. (2012). The Parameter Space of Graphene Chemical Vapor Deposition on Polycrystalline Cu. *The Journal of Physical Chemistry C*, *116*(42), 22492-22501. doi:10.1021/jp303597m
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., ... Hong, B. H. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, *457*(7230), 706-710. doi:10.1038/nature07719
- Kim, B.-J., Mastro, M. A., Hite, J., Eddy, C. R., & Kim, J. (2010). Transparent conductive graphene electrode in GaN-based ultra-violet light emitting diodes. *Optics Express*, *18*(22), 23030. doi:10.1364/OE.18.023030
- Kim H., Mattevi C., Calvo M.R., Oberg J.C., Artiglia L. et al. (2012). "Activation energy paths for graphene nucleation and growth on Cu". *ACS nano*, vol.6 (4): pp. 3614–3623.
- Kim, H., Saiz, E., Chhowalla, M., & Mattevi, C. (2013). Modeling of the self-limited growth in catalytic chemical vapor deposition of graphene. *New Journal of Physics*, *15*(5), 053012. doi:10.1088/1367-2630/15/5/053012
- Kim, S. M., Hsu, A., Lee, Y.-H., Dresselhaus, M., Palacios, T., Kim, K. K., & Kong, J. (2013). The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis. *Nanotechnology*, *24*(36), 365602. doi:10.1088/0957-4484/24/36/365602
- Kobayashi T., Bando M., Kimura N., Shimizu K., Kadono K., (2013). "Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process". *Applied Physics Letters*, vol. 102: p. 023112. doi: 10.1063/1.4776707.

- Kondo, D., Yagi, K., Sato, M., Nihei, M., Awano, Y., Sato, S., & Yokoyama, N. (2011). Selective synthesis of carbon nanotubes and multi-layer graphene by controlling catalyst thickness. *Chemical Physics Letters*, 514(4-6), 294-300. doi:10.1016/j.cplett.2011.08.042
- Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., & Tour, J. M. (2009). Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458(7240), 872-876. doi:10.1038/nature07872
- Kotakoski, J., Krasheninnikov, A. V., Kaiser, U., & Meyer, J. C. (2011). From Point Defects in Graphene to Two-Dimensional Amorphous Carbon. *Physical Review Letters*, 106(10). doi:10.1103/PhysRevLett.106.105505
- Kötz R. and Carlen M., (2000). "Principles and applications of electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta*, vol. 45 (15-16): p. 2483-2498.
- Krasheninnikov, A. V., Lehtinen, P. O., Foster, A. S., & Nieminen, R. M. (2006). Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 418(1-3), 132-136. doi:10.1016/j.cplett.2005.10.106
- Lahanier G., Parnière P., Maeder G., Caractérisation de solides cristallisés par diffraction des rayons X, 1983, Techniques de l'ingénieur Microscopie Techniques d'analyse, P1080
- Landau L.D., (1937). "Theory of phase transformations". *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 7 19 (1937); *Phys. Z. Sowjetunion* 11 26
- Lang, B. (1975). A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces. *Surface Science*, 53(1), 317-329. doi:10.1016/0039-6028(75)90132-6
- Lee C., Wei W., Kysar J.W., Hone J., (2008). "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene". *Science*, vol. 321 (5887): pp. 385-388. doi: 10.1126/science.1157996.
- Lee, J. K., Smith, K. B., Hayner, C. M., & Kung, H. H. (2010a). Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes. *Chemical Communications*, 46(12), 2025. doi:10.1039/b919738a
- Lee, S., Lee, K., & Zhong, Z. (2010b). Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 10(11), 4702-4707. doi:10.1021/nl1029978
- Lee, Y., Bae, S., Jang, H., Jang, S., Zhu, S.-E., Sim, S. H., ... Ahn, J.-H. (2010c). Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films. *Nano Letters*, 10(2), 490-493. doi:10.1021/nl903272n
- Lee, S.-K., Jang, H. Y., Jang, S., Choi, E., Hong, B. H., Lee, J., ... Ahn, J.-H. (2012). All Graphene-Based Thin Film Transistors on Flexible Plastic Substrates. *Nano Letters*, 12(7), 3472-3476. doi:10.1021/nl300948c
- Lefkowitz, R. J. (1975). Identification of adenylate cyclase-coupled beta-adrenergic receptors with radiolabeled beta-adrenergic antagonists. *Biochemical pharmacology*, 24(18), 1651-1658.
- Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited ^{||}. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482. doi:10.1021/jp9731821
- Levi, G., Kaplan, W. D., & Bamberger, M. (1998). Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN). *Materials Letters*, 35(5-6), 344-350. doi:10.1016/S0167-577X(97)00276-0

Li D., and Kaner R.B., (2008a). "Materials science: graphene-based materials," *Science*, vol. 320 (5880): pp. 1170–1171.

Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S., & Dai, H. (2008b). Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors. *Science*, 319(5867), 1229-1232. doi:10.1126/science.1150878

Li X., Cai W., Colombo L., R.S. Ruoff., (2009a). "Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling". *Nano Letters*, vol. 9 (12): pp 4268–4272. doi: 10.1021/nl902515k.

Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S.K., Colombo L., Ruoff R., (2009b). "Large area synthesis of high -quality and uniform graphene films on copper foils". *Science*, vol. 324 (5932): pp. 1312-1314.

Li X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., ... Ruoff, R. S. (2009c). Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters*, 9(12), 4359-4363. doi:10.1021/nl902623y

Li, Xinming, Zhu, H., Wang, K., Cao, A., Wei, J., Li, C., ... Wu, D. (2010a). Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells. *Advanced Materials*, 22(25), 2743-2748. doi:10.1002/adma.200904383.

Li X.S., Magnuson C.W., Venugopal A., An J., Suk J.W., Han B., Borysiak M., Cai W., Velamakanni A., Zhu Y., Fu L., Vogel E.M., Voelkl E., Colombo L., Ruoff R.S., (2010b). "Graphène films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process". *Nano Letters*, vol.10 (11): 4328-4334.

Li Y., Hu Y., Zhao Y., Shi G., Deng L., Hou Y., Qu L., (2011a). "An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics," *Advanced Materials*, vol. 23 (6): pp. 776–780.

Li X.S., Magnuson C.W., Venugopal A., Tromp R.M., Hannon J.B., Vogel E.M., Colombo L., Ruoff R.S. (2011b). "Large area graphene single crystals grown by low pressure chemical vapor deposition of methane on copper". *JACS*, vol.133 (9): pp. 2816-2819.

Li Z., Zhang W., Fan X., Wu P., Zeng C., Li X., Zhai X., Yang J., Hou J., (2012). "Graphene thickness control via gas phase dynamics in chemical vapor deposition". *Journal of physical chemistry C*, vol.116 (9): pp. 10557-10562.

Li, Q., Chou, H., Zhong, J.-H., Liu, J.-Y., Dolocan, A., Zhang, J., ... Cai, W. (2013). Growth of Adlayer Graphene on Cu Studied by Carbon Isotope Labeling. *Nano Letters*, 13(2), 486-490. doi:10.1021/nl303879k

Liang, M., & Zhi, L. (2009). Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 19(33), 5871. doi:10.1039/b901551e

Liang, X., Sperling, B. A., Calizo, I., Cheng, G., Hacker, C. A., Zhang, Q., ... Richter, C. A. (2011). Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene. *ACS Nano*, 5(11), 9144-9153. doi:10.1021/nn203377t

Liang C., Wang W., Li T., Wang Y., (2013) "Hydrogen etching effect on single-crystal graphene domains". IEEE NEMS, China (Suzhou)

Liao, L., Bai, J., Cheng, R., Lin, Y.-C., Jiang, S., Qu, Y., ... Duan, X. (2010). Sub-100 nm Channel Length Graphene Transistors. *Nano Letters*, 10(10), 3952-3956. doi:10.1021/nl101724k

Lide D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd., Relié, 2804 p.

- Liu, L.-H., & Yan, M. (2009a). Simple Method for the Covalent Immobilization of Graphene. *Nano Letters*, 9(9), 3375-3378. doi:10.1021/nl901669h
- Liu, Q., Liu, Z., Zhang, X., Yang, L., Zhang, N., Pan, G., ... Wei, J. (2009b). Polymer Photovoltaic Cells Based on Solution-Processable Graphene and P3HT. *Advanced Functional Materials*, 19(6), 894-904. doi:10.1002/adfm.200800954
- Liu, Z., He, D., Wang, Y., Wu, H., & Wang, J. (2010a). Graphene doping of P3HT:PCBM photovoltaic devices. *Synthetic Metals*, 160(9-10), 1036-1039. doi:10.1016/j.synthmet.2010.02.022
- Liu, W., Chung, C.-H., Miao, C.-Q., Wang, Y.-J., Li, B.-Y., Ruan, L.-Y., ... Xie, Y.-H. (2010b). Chemical vapor deposition of large area few layer graphene on Si catalyzed with nickel films. *Thin Solid Films*, 518(6), S128-S132. doi:10.1016/j.tsf.2009.10.070
- Liu, F., & Zhang, Y. (2010c). Substrate-free synthesis of large area, continuous multi-layer graphene film. *Carbon*, 48(9), 2394-2400. doi:10.1016/j.carbon.2010.02.033
- Liu, W., Li, H., Xu, C., Khatami, Y., & Banerjee, K. (2011). Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. *Carbon*, 49(13), 4122-4130. doi:10.1016/j.carbon.2011.05.047
- Liu, L., Zhou, H., Cheng, R., Chen, Y., Lin, Y.-C., Qu, Y., ... Duan, X. (2012a). A systematic study of atmospheric pressure chemical vapor deposition growth of large-area monolayer graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 22(4), 1498. doi:10.1039/c1jm14272k
- Liu, L., Zhou, H., Cheng, R., Yu, W. J., Liu, Y., Chen, Y., ... Duan, X. (2012b). High-Yield Chemical Vapor Deposition Growth of High-Quality Large-Area AB-Stacked Bilayer Graphene. *ACS Nano*, 6(9), 8241-8249. doi:10.1021/nn302918x
- López, G. A., & Mittemeijer, E. J. (2004). The solubility of C in solid Cu. *Scripta Materialia*, 51(1), 1-5. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.03.028
- Losurdo M., Giangregorio M.M., Capezzuto P., Bruno G., (2011). "Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure". *The Journal of Physical Chemistry*, vol.13: pp. 20836-20843. doi: 10.1039/C1CP22347J.
- Lu T., Zhang Y., Li H., Pan L., Li Y., Sun Z., (2010). "Electrochemical behaviors of graphene-ZnO and graphene-SnO₂ composite films for supercapacitors". *Electrochimica Acta*, vol.55 (13): pp. 4170-4173.
- Luo, Z., Lim, S., Tian, Z., Shang, J., Lai, L., MacDonald, B., ... Lin, J. (2011a). Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. *Journal of Materials Chemistry*, 21(22), 8038.
- Luo, Z., Lu, Y., Singer, D. W., Berck, M. E., Somers, L. A., Goldsmith, B. R., & Johnson, A. T. C. (2011b). Effect of Substrate Roughness and Feedstock Concentration on Growth of Wafer-Scale Graphene at Atmospheric Pressure. *Chemistry of Materials*, 23(6), 1441-1447. doi:10.1021/cm1028854
- Luo, Z., Kim, S., Kawamoto, N., Rappe, A. M., & Johnson, A. T. C. (2011c). Growth Mechanism of Hexagonal-Shape Graphene Flakes with Zigzag Edges. *ACS Nano*, 5(11), 9154-9160. doi:10.1021/nn203381k
- Lusk, M., & Carr, L. (2008). Nanoengineering Defect Structures on Graphene. *Physical Review Letters*, 100(17). doi:10.1103/PhysRevLett.100.175503

- Lusk, M. T., Wu, D. T., & Carr, L. D. (2010). Graphene nanoengineering and the inverse Stone-Thrower-Wales defect. *Physical Review B*, *81*(15). doi:10.1103/PhysRevB.81.155444
- Ma, J., Alfè, D., Michaelides, A., & Wang, E. (2009). Stone-Wales defects in graphene and other planar sp²-bonded materials. *Physical Review B*, *80*(3). doi:10.1103/PhysRevB.80.033407
- Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, *473*(5-6), 51-87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003
- Mao, S., Cui, S., Lu, G., Yu, K., Wen, Z., & Chen, J. (2012). Tuning gas-sensing properties of reduced graphene oxide using tin oxide nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, *22*(22), 11009. doi:10.1039/c2jm30378g
- Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(10), 3324. doi:10.1039/c0jm02126a
- Matyba, P., Yamaguchi, H., Eda, G., Chhowalla, M., Edman, L., & Robinson, N. D. (2010). Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices. *ACS Nano*, *4*(2), 637-642. doi:10.1021/nn9018569
- Mazur, M., Kaczmarek, D., Domaradzki, J., Wojcieszak, D., Song, S., & Placido, F. (2010). Influence of thickness on transparency and sheet resistance of ITO thin films (p. 65-68). IEEE. doi:10.1109/ASDAM.2010.5666348
- McCann, E. (2006). Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. *Physical Review B*, *74*(16). doi:10.1103/PhysRevB.74.161403
- Meng, L.-Y., & Park, S.-J. (2012). Preparation and Characterization of Reduced Graphene Nanosheets via Pre-exfoliation of Graphite Flakes. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, *33*(1), 209-214. doi:10.5012/bkcs.2012.33.1.209
- Meric, I., Han, M. Y., Young, A. F., Ozyilmaz, B., Kim, P., & Shepard, K. L. (2008). Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, *3*(11), 654-659. doi:10.1038/nnano.2008.268
- Meyer, J. C., Girit, C. O., Crommie, M. F., & Zettl, A. (2008). Hydrocarbon lithography on graphene membranes. *Applied Physics Letters*, *92*(12), 123110. doi:10.1063/1.2901147
- Miao, C., Zheng, C., Liang, O., & Xie, Y.-H. (2011). Chemical Vapor Deposition of Graphene. In S. Mikhailov (Éd.), *Physics and Applications of Graphene - Experiments*. InTech. <http://www.intechopen.com/books/physics-and-applications-of-graphene-experiments/chemical-vapor-deposition-of-graphene>
- Mier, P. D., & van den Hurk, J. J. (1975). Lysosomal hydrolases of the epidermis. I. Glycosidases. *The British journal of dermatology*, *93*(1), 1-10.
- Mines Cours de spectroscopie Raman dispensé aux mines de Saint Etienne, 2012, <http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/raman.pdf>
- Miyata, Y., Kamon, K., Ohashi, K., Kitaura, R., Yoshimura, M., & Shinohara, H. (2010). A simple alcohol-chemical vapor deposition synthesis of single-layer graphenes using flash cooling. *Applied Physics Letters*, *96*(26), 263105. doi:10.1063/1.3458797

- Mohiuddin T.M.G., Lombardo A., Nair R.R., Bonetti A., Savini G., (2009). "Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation". *Physical Review B*, vol. 79 (20): pp. 205433-205441.
- Mohsin, A., Liu, L., Liu, P., Deng, W., Ivanov, I. N., Li, G., ... Gu, G. (2013). Synthesis of Millimeter-Size Hexagon-Shaped Graphene Single Crystals on Resolidified Copper. *ACS Nano*, 7(10), 8924-8931. doi:10.1021/nm4034019
- Mohr, M., Maultzsch, J., & Thomsen, C. (2010). Splitting of the Raman 2D band of graphene subjected to strain. *Physical Review B*, 82(20). doi:10.1103/PhysRevB.82.201409
- Montmitonnet P., (2003). "Laminage - Analyse thermomécanique et applications - Analyse thermomécanique et applications". Techniques de l'ingénieur Mise en forme des métaux: lubrification, laminage et emboutissage, m3066
- Moonzur R., (2011). "Toujours plus de propriétés pour le graphène". Cahier : les matériaux de demain. Technique de l'ingénieur
- Morin F.J., (1954). "Lattice-Scattering Mobility in Germanium". *Physical Review*, vol. 93: pp. 62-63.
- Moser, J., Barreiro, A., & Bachtold, A. (2007). Current-induced cleaning of graphene. *Applied Physics Letters*, 91(16), 163513. doi:10.1063/1.2789673
- Müller, F., Grandthyll, S., Zeitz, C., Jacobs, K., Hüfner, S., Gsell, S., & Schreck, M. (2011). Epitaxial growth of graphene on Ir(111) by liquid precursor deposition. *Physical Review B*, 84(7). doi:10.1103/PhysRevB.84.075472
- Murata, Y., Nie, S., Ebnonnasir, A., Starodub, E., Kappes, B. B., McCarty, K. F., ... Kodambaka, S. (2012). Growth structure and work function of bilayer graphene on Pd(111). *Physical Review B*, 85(20). doi:10.1103/PhysRevB.85.205443
- N'Diaye, A. T., Gastel, R. van, Martínez-Galera, A. J., Coraux, J., Hattab, H., Wall, D., ... Michely, T. (2009). *In situ* observation of stress relaxation in epitaxial graphene. *New Journal of Physics*, 11(11), 113056. doi:10.1088/1367-2630/11/11/113056
- Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., ... Geim, A. K. (2008). Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, 320(5881), 1308-1308. doi:10.1126/science.1156965
- Nandamuri, G., Roumimov, S., & Solanki, R. (2010). Chemical vapor deposition of graphene films. *Nanotechnology*, 21(14), 145604. doi:10.1088/0957-4484/21/14/145604
- Naudin C., Labram HR-UV Spectrometer and labspec software, Horriba Jobin Yvon SAS
- Neugebauer, P., Orlita, M., Faugeras, C., Barra, A.-L., & Potemski, M. (2009). Publisher's Note: How Perfect Can Graphene Be? [Phys. Rev. Lett. 103, 136403 (2009)]. *Physical Review Letters*, 103(15). doi:10.1103/PhysRevLett.103.159902
- Ni, G.-X., Zheng, Y., Bae, S., Kim, H. R., Pachoud, A., Kim, Y. S., ... Özyilmaz, B. (2012). Quasi-Periodic Nanoripples in Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition and Its Impact on Charge Transport. *ACS Nano*, 6(2), 1158-1164. doi:10.1021/nm203775x

- Ni, Z. H., Wang, H. M., Kasim, J., Fan, H. M., Yu, T., Wu, Y. H., ... Shen, Z. X. (2007). Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy. *Nano Letters*, 7(9), 2758-2763. doi:10.1021/nl071254m
- Nie, S., Wofford, J. M., Bartelt, N. C., Dubon, O. D., & McCarty, K. F. (2011a). Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111). *Physical Review B*, 84(15). doi:10.1103/PhysRevB.84.155425
- Nie, S., Walter, A. L., Bartelt, N. C., Starodub, E., Bostwick, A., Rotenberg, E., & McCarty, K. F. (2011b). Growth from Below: Graphene Bilayers on Ir(111). *ACS Nano*, 5(3), 2298-2306. doi:10.1021/nn103582g
- Nie, S., Wu, W., Xing, S., Yu, Q., Bao, J., Pei, S., & McCarty, K. F. (2012). Growth from below: bilayer graphene on copper by chemical vapor deposition. *New Journal of Physics*, 14(9), 093028. doi:10.1088/1367-2630/14/9/093028
- Niu, T., Zhou, M., Zhang, J., Feng, Y., & Chen, W. (2013). Growth Intermediates for CVD Graphene on Cu(111): Carbon Clusters and Defective Graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 135(22), 8409-8414. doi:10.1021/ja403583s
- Novoselov, K. S. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666-669. doi:10.1126/science.1102896
- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192-200. doi:10.1038/nature11458
- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., & Geim, A. K. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), 10451-10453. doi:10.1073/pnas.0502848102
- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192-200.
- O'Brien M., & Nichols B. (2010) "CVD Synthesis and characterization of graphene thin films". *Army research laboratory Adelphi, MD 20783-1197*
- Obraztsov, A. N., Zolotukhin, A. A., Ustinov, A. O., Volkov, A. P., Svirko, Y., & Jefimovs, K. (2003). DC discharge plasma studies for nanostructured carbon CVD. *Diamond and Related Materials*, 12(3-7), 917-920. doi:10.1016/S0925-9635(02)00338-2
- Obrovac, M. N., & Krause, L. J. (2007). Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2), A103. doi:10.1149/1.2402112
- Ohring M., *The material science of thin films*, 1st ed. ;Academic press ; London, 1992.
- Ohta, T. (2006). Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. *Science*, 313(5789), 951-954. doi:10.1126/science.1130681
- Oostinga, J. B., Heersche, H. B., Liu, X., Morpurgo, A. F., & Vandersypen, L. M. K. (2007). Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nature Materials*, 7(2), 151-157. doi:10.1038/nmat2082
- Oznuluer, T., Pince, E., Polat, E. O., Balci, O., Salihoglu, O., & Kocabas, C. (2011). Synthesis of graphene on gold. *Applied Physics Letters*, 98(18), 183101. doi:10.1063/1.3584006

Pannetier J., (1994) ‘‘Neutron and Synchrotron radiation for condensed matter studies’’. Vol. 1, Theory, Instruments and Method, Ed. Phys., Springer-Verlag 207

Paqueton H., Ruste J., Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements, 2006, Techniques de l'ingénieur Microscopie électronique à balayage, p866

Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217-224. doi:10.1038/nano.2009.58

Park, J. H., Mitchel, W. C., Grazulis, L., Eyink, K., Smith, H. E., & Hoelscher, J. E. (2011). Role of extended defected SiC interface layer on the growth of epitaxial graphene on SiC. *Carbon*, 49(2), 631-635. doi:10.1016/j.carbon.2010.10.009

Patil A. J., Vickery J. L., Scott T. B., Mann S., (2009). ‘‘Aqueous stabilization and self-assembly of craphene sheets into layered bio-nanocomposites using DNA’’. *Advanced Materials*, vol. 21 (31):pp. 3159–3164.

Pei, S., & Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210-3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010

Peierls R.E. (1934), *Helv. Phys.Acta*7, 81-83.

Philippe, R., Serp, P., Kalck, P., Kihn, Y., Bordère, S., Plee, D., ... Caussat, B. (2009). Kinetic study of carbon nanotubes synthesis by fluidized bed chemical vapor deposition. *AIChE Journal*, 55(2), 450-464. doi:10.1002/aic.11676

Pollard, A. J., Nair, R. R., Sabki, S. N., Staddon, C. R., Perdigo, L. M. A., Hsu, C. H., ... Beton, P. H. (2009). Formation of Monolayer Graphene by Annealing Sacrificial Nickel Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(38), 16565-16567. doi:10.1021/jp906066z

Poumirol J.M. (2011), Etude des propriétés électroniques du graphène et des matériaux à base de graphène sous champs magnétiques intenses, Thèse de doctorat d'université, Université de Toulouse, 2011, 165p

Qi, M., Ren, Z., Jiao, Y., Zhou, Y., Xu, X., Li, W., ... Bai, J. (2013). Hydrogen Kinetics on Scalable Graphene Growth by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition with Acetylene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(27), 14348-14353. doi:10.1021/jp403410b

Qu, L., Liu, Y., Baek, J.-B., & Dai, L. (2010). Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano*, 4(3), 1321-1326. doi:10.1021/nn901850u

Ramón, M. E., Gupta, A., Corbet, C., Ferrer, D. A., Movva, H. C. P., Carpenter, G., ... Banerjee, S. K. (2011). CMOS-Compatible Synthesis of Large-Area, High-Mobility Graphene by Chemical Vapor Deposition of Acetylene on Cobalt Thin Films. *ACS Nano*, 5(9), 7198-7204. doi:10.1021/nn202012m

Rao, R., Podila, R., Tsuchikawa, R., Katoch, J., Tishler, D., Rao, A. M., & Ishigami, M. (2011). Effects of Layer Stacking on the Combination Raman Modes in Graphene. *ACS Nano*, 5(3), 1594-1599. doi:10.1021/nn1031017

Rao C.N.R., Sood A.K., (2013). ‘‘Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena’’. Edited by Wiley-VCH, Verlag & Co. Weinheim, Germany.

Ratsch, C., & Venables, J. A. (2003). Nucleation theory and the early stages of thin film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5), S96. doi:10.1116/1.1600454

- Rafiee, J., Mi, X., Gullapalli, H., Thomas, A. V., Yavari, F., Shi, Y., ... Koratkar, N. A. (2012). Wetting transparency of graphene. *Nature Materials*, *11*(3), 217-222. doi:10.1038/nmat3228
- Regmi, M., Chisholm, M. F., & Eres, G. (2012). The effect of growth parameters on the intrinsic properties of large-area single layer graphene grown by chemical vapor deposition on Cu. *Carbon*, *50*(1), 134-141. doi:10.1016/j.carbon.2011.07.063
- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., ... Kong, J. (2008). Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, *9*(1), 30-35. doi:10.1021/nl801827v
- Ricaud M., Lafon D., Roos F., Les nanotubes de carbone : quels risques, quelle prévention ?, 2008, Hygiène et sécurité du travail, 210(ND2286):43-57. Cahiers de notes documentaires INRS.
- Richard M., Système de mesure par conductivité ou résistivité électrique, 2003, Technique de l'ingénieur Mesures-Analyses, R2011
- Riikonen, S., Krashennnikov, A. V., Halonen, L., & Nieminen, R. M. (2012). The Role of Stable and Mobile Carbon Adspecies in Copper-Promoted Graphene Growth. *The Journal of Physical Chemistry C*, *116*(9), 5802-5809. doi:10.1021/jp211818s
- Robertson, A. W., & Warner, J. H. (2011). Hexagonal Single Crystal Domains of Few-Layer Graphene on Copper Foils. *Nano Letters*, *11*(3), 1182-1189. doi:10.1021/nl104142k
- Roblin G.. Microscopie optique, 1999, Techniques de l'ingénieur Métrologie optique et photonique, TIB143DUO
- Rodat, S., Abanades, S., Coulie, J., & Flamant, G. (2009). Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor. *Chemical Engineering Journal*, *146*(1), 120-127. doi:10.1016/j.cej.2008.09.008
- Rollings, E., Gweon, G.-H., Zhou, S. Y., Mun, B. S., McChesney, J. L., Hussain, B. S., ... Lanzara, A. (2006). Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *67*(9-10), 2172-2177. doi:10.1016/j.jpics.2006.05.010
- Roth, S., Osterwalder, J., & Greber, T. (2011). Synthesis of epitaxial graphene on rhodium from 3-pentanone. *Surface Science*, *605*(9-10), L17-L19. doi:10.1016/j.susc.2011.02.007
- Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouqueol J., Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, 2003, Techniques de l'ingénieur études de structure et caractérisation, p1050
- Rustre J., Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie, p865
- Rybin, M. G., Pozharov, A. S., & Obratsova, E. D. (2010). Control of number of graphene layers grown by chemical vapor deposition. *physica status solidi (c)*, *7*(11-12), 2785-2788. doi:10.1002/pssc.201000241
- Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, *6*(9), 652-655. doi:10.1038/nmat1967
- Schouten, F. C., Te Brake, E., Gijzeman, O. L. J., & Bootsma, G. A. (1978). Dissolution of carbon into nickel through the (110) surface. *Surface Science*, *74*(1), 1-12. doi:10.1016/0039-6028(78)90266-2

- Schwierz, F. (2010). Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 5(7), 487-496. doi:10.1038/nnano.2010.89
- Shan C., Yang H., Song J., Han D., Ivaska A., Niu L., (2009). "Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene". *Analytical Chemistry*, vol.81 (6): pp. 2378-2382. doi: 10.1021/ac802193c.
- Shan, C., Tang, H., Wong, T., He, L., & Lee, S.-T. (2012). Facile Synthesis of a Large Quantity of Graphene by Chemical Vapor Deposition: an Advanced Catalyst Carrier. *Advanced Materials*, 24(18), 2491-2495. doi:10.1002/adma.201200480
- Share, J. B. (1976). Review of drug treatment for Down's syndrome persons. *American journal of mental deficiency*, 80(4), 388-393.
- Shukla, A., Kumar, R., Mazher, J., & Balan, A. (2009). Graphene made easy: High quality, large-area samples. *Solid State Communications*, 149(17-18), 718-721. doi:10.1016/j.ssc.2009.02.007
- Singleton, M., & Nash, P. (1989). The C-Ni (Carbon-Nickel) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10(2), 121-126. doi:10.1007/BF02881419
- Singh A., Hennig R.G., (2011). "Thermal expansion in graphene and graphane: Role of anharmonic and harmonic effects". *Bulletin of American Physical Society*, 56 (1), Texas (Dallas)
- Skotnicki T., (2000) "Transistor MOS et sa technologie de fabrication." *Technique de l'ingénieur*, E2430
- Somani, P. R., Somani, S. P., & Umeno, M. (2006). Planer nano-graphenes from camphor by CVD. *Chemical Physics Letters*, 430(1-3), 56-59. doi:10.1016/j.cplett.2006.06.081
- Song, P., Zhang, X., Sun, M., Cui, X., & Lin, Y. (2012). Synthesis of graphene nanosheets via oxalic acid-induced chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *RSC Advances*, 2(3), 1168. doi:10.1039/c1ra00934f
- Song, H., Li, X., Zhang, Y., Wang, H., Li, H., & Huang, J. (2014). A nanocomposite of needle-like MnO₂ nanowires arrays sandwiched between graphene nanosheets for supercapacitors. *Ceramics International*, 40(1), 1251-1255. doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.044
- Srivastava, A., Galande, C., Ci, L., Song, L., Rai, C., Jariwala, D., ... Ajayan, P. M. (2010). Novel Liquid Precursor-Based Facile Synthesis of Large-Area Continuous, Single, and Few-Layer Graphene Films. *Chemistry of Materials*, 22(11), 3457-3461. doi:10.1021/cm101027c
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558-1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034
- Sun, T., Wang, Z. L., Shi, Z. J., Ran, G. Z., Xu, W. J., Wang, Z. Y., ... Qin, G. G. (2011a). « Multilayered graphene used as anode of organic light emitting devices » *Applied Physics Letters*, 98(5), 059901. doi:10.1063/1.3549698
- Sun, Y., Wu, Q., & Shi, G. (2011b). Graphene based new energy materials. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1113. doi:10.1039/c0ee00683a
- Sun, Z., Raji, A.-R. O., Zhu, Y., Xiang, C., Yan, Z., Kittrell, C., ... Tour, J. M. (2012). Large-Area Bernal-Stacked Bi-, Tri-, and Tetralayer Graphene. *ACS Nano*, 6(11), 9790-9796. doi:10.1021/nn303328e

- Sutter, E., Albrecht, P., Camino, F. E., & Sutter, P. (2010). Monolayer graphene as ultimate chemical passivation layer for arbitrarily shaped metal surfaces. *Carbon*, 48(15), 4414-4420. doi:10.1016/j.carbon.2010.07.058
- Sutter, P., Hybertsen, M. S., Sadowski, J. T., & Sutter, E. (2009). Electronic Structure of Few-Layer Epitaxial Graphene on Ru(0001). *Nano Letters*, 9(7), 2654-2660. doi:10.1021/nl901040v
- Sutter, Peter. (2009). Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene. *Nature Materials*, 8(3), 171-172. doi:10.1038/nmat2392
- Tang, Y., Huang, F., Bi, H., Liu, Z., & Wan, D. (2012). Highly conductive three-dimensional graphene for enhancing the rate performance of LiFePO₄ cathode. *Journal of Power Sources*, 203, 130-134. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.12.011
- Tao, L., Lee, J., Chou, H., Holt, M., Ruoff, R. S., & Akinwande, D. (2012). Synthesis of High Quality Monolayer Graphene at Reduced Temperature on Hydrogen-Enriched Evaporated Copper (111) Films. *ACS Nano*, 6(3), 2319-2325. doi:10.1021/nn205068n
- Tixier C. Cours de microscopie électronique dispensé à l'école nationale supérieure de Limoges (ENSIL). http://jazz.ensil.unilim.fr/formation/fiche_matiere2.php?code=EMT2111E
- Tranchant J., Chromatographie en phase gazeuse, 1996, Techniques de l'ingénieur Chromatographie et techniques sépar
- Tseng, K.-S., & Lo, Y.-L. (2013). Effect of sputtering parameters on optical and electrical properties of ITO films on PET substrates. *Applied Surface Science*, 285, 157-166. doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.024
- Umair, A., & Raza, H. (2012). Controlled synthesis of bilayer graphene on nickel. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 437. doi:10.1186/1556-276X-7-437
- Vallés, C., Drummond, C., Saadaoui, H., Furtado, C. A., He, M., Roubeau, O., ... Pénicaud, A. (2008). Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 130(47), 15802-15804. doi:10.1021/ja808001a
- Van Gastel, R., N'Diaye, A. T., Wall, D., Coraux, J., Busse, C., Buckanie, N. M., ... Poelsema, B. (2009). Selecting a single orientation for millimeter sized graphene sheets. *Applied Physics Letters*, 95(12), 121901. doi:10.1063/1.3225554
- Venables, J. A., Spiller, G. D. T., & Hanbucken, M. (1984). Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4), 399-459. doi:10.1088/0034-4885/47/4/002
- Verma, V. P., Das, S., Lahiri, I., & Choi, W. (2011). Large Area Graphene on Polymer Films for Transparent and Flexible Field Emission Device. *MRS Proceedings*, 1283. doi:10.1557/opl.2011.801
- Viculis, L. M. (2003). A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls. *Science*, 299(5611), 1361-1361. doi:10.1126/science.1078842
- Viculis, Lisa M., Mack, J. J., Mayer, O. M., Hahn, H. T., & Kaner, R. B. (2005). Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *Journal of Materials Chemistry*, 15(9), 974. doi:10.1039/b413029d
- Vignau L., (2012) Cellules PV – Cours communs Ecoles doctorales SPI / SC, <http://www.ims-bordeaux.fr/IMS/ressources/fichiers/NGE1Y2JIOTc4OWM3OA==/Vignau-PV-CoursED.pdf>

Vinh Do D., (2010) ‘‘Diagnostic de batteries Lithium ion dans des applications embarqu es’’. Thèse de doctorat d’université, Université de Technologie de Compiègne

Vivekchand S.R.C., Rout C.S., Subrahnyam K.S., Govindaraj A., Rao C.N.R., (2008). ‘‘Graphene-based electrochemical supercapacitors’’. *Journal of Chemical Sciences*, vol. 120: pp.9-13.

Vlassiouk, I., Regmi, M., Fulvio, P., Dai, S., Datskos, P., Eres, G., & Smirnov, S. (2011). Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene. *ACS Nano*, 5(7), 6069-6076. doi:10.1021/nn201978y

Vlassiouk, I., Fulvio, P., Meyer, H., Lavrik, N., Dai, S., Datskos, P., & Smirnov, S. (2013). Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene. *Carbon*, 54, 58-67. doi:10.1016/j.carbon.2012.11.003

Wallace P.R., (1947). ‘‘The band theory of graphite’’. *Physical Review*, vol. 71 (9): pp. 622-634.

Wang, J., Zhu, M., Outlaw, R. A., Zhao, X., Manos, D. M., & Holloway, B. C. (2004). Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 42(14), 2867-2872. doi:10.1016/j.carbon.2004.06.035

Wang, X., Li, X., Zhang, L., Yoon, Y., Weber, P. K., Wang, H., ... Dai, H. (2009a). N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia. *Science*, 324(5928), 768-771. doi:10.1126/science.1170335

Wang, Yan, Shi, Z., Huang, Y., Ma, Y., Wang, C., Chen, M., & Chen, Y. (2009c). Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30), 13103-13107. doi:10.1021/jp902214f

Wang, Yu, Chen, X., Zhong, Y., Zhu, F., & Loh, K. P. (2009b). Large area, continuous, few-layered graphene as anodes in organic photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 95(6), 063302. doi:10.1063/1.3204698

Wang, S., Goh, B. M., Manga, K. K., Bao, Q., Yang, P., & Loh, K. P. (2010a). Graphene as Atomic Template and Structural Scaffold in the Synthesis of Graphene–Organic Hybrid Wire with Photovoltaic Properties. *ACS Nano*, 4(10), 6180-6186. doi:10.1021/nn101800n

Wang, J.-Z., Zhong, C., Chou, S.-L., & Liu, H.-K. (2010b). Flexible free-standing graphene-silicon composite film for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 12(11), 1467-1470. doi:10.1016/j.elecom.2010.08.008

Wang H., Casalongue H.S., Liang Y., Dai H., (2010c). ‘‘Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials’’. *Journal of American Chemical Society*, vol.132 (21): pp. 7472-7477.

Wang, D., Li, X., Wang, J., Yang, J., Geng, D., Li, R., ... Sun, X. (2012a). Defect-Rich Crystalline SnO₂ Immobilized on Graphene Nanosheets with Enhanced Cycle Performance for Li Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(42), 22149-22156. doi:10.1021/jp306041y

Wang, B., Su, D., Park, J., Ahn, H., & Wang, G. (2012b). Graphene-supported SnO₂ nanoparticles prepared by a solvothermal approach for an enhanced electrochemical performance in lithium-ion batteries. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 215. doi:10.1186/1556-276X-7-215

- Wang, H., Wang, G., Bao, P., Yang, S., Zhu, W., Xie, X., & Zhang, W.-J. (2012c). Controllable Synthesis of Submillimeter Single-Crystal Monolayer Graphene Domains on Copper Foils by Suppressing Nucleation. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(8), 3627-3630. doi:10.1021/ja2105976
- Wang, D.-Y., Huang, I.-S., Ho, P.-H., Li, S.-S., Yeh, Y.-C., Wang, D.-W., ... Chen, C.-W. (2013). Clean-Lifting Transfer of Large-area Residual-Free Graphene Films. *Advanced Materials*, *25*(32), 4521-4526. doi:10.1002/adma.201301152
- Weatherup, R. S., Bayer, B. C., Blume, R., Ducati, C., Baetz, C., Schlögl, R., & Hofmann, S. (2011). In Situ Characterization of Alloy Catalysts for Low-Temperature Graphene Growth. *Nano Letters*, *11*(10), 4154-4160. doi:10.1021/nl202036y
- Wei, D., Li, H., Han, D., Zhang, Q., Niu, L., Yang, H., ... Ryhänen, T. (2011). Properties of graphene inks stabilized by different functional groups. *Nanotechnology*, *22*(24), 245702. doi:10.1088/0957-4484/22/24/245702
- Wei, X.-L., Fang, H., Wang, R.-Z., Chen, Y.-P., & Zhong, J.-X. (2011). Energy gaps in nitrogen delta-doping graphene: A first-principles study. *Applied Physics Letters*, *99*(1), 012107. doi:10.1063/1.3609243
- Wilson, M. (2007). Ultrafast Laser Spectroscopy Measures Heat Flow Through Molecular Chains. *Physics Today*, *60*(10), 20. doi:10.1063/1.2800088
- Whiteway E., Yu V., Lefebvre J., Gagnon R., & Hilke M., "Magneto-transport of large CVD-grown graphene," *Disordered Systems and Neural Networks*. 2011, In press, <http://arxiv.org/abs/1011.5712>
- Wofford, J. M., Nie, S., McCarty, K. F., Bartelt, N. C., & Dubon, O. D. (2010). Graphene Islands on Cu Foils: The Interplay between Shape, Orientation, and Defects. *Nano Letters*, *10*(12), 4890-4896. doi:10.1021/nl102788f
- Wood, J. D., Schmucker, S. W., Lyons, A. S., Pop, E., & Lyding, J. W. (2011). Effects of Polycrystalline Cu Substrate on Graphene Growth by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, *11*(11), 4547-4554. doi:10.1021/nl201566c
- Wu, Z.-S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Jiang, C., & Cheng, H.-M. (2009). Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*, *47*(2), 493-499. doi:10.1016/j.carbon.2008.10.031
- Wu, W., Liu, Z., Jauregui, L. A., Yu, Q., Pillai, R., Cao, H., ... Pei, S.-S. (2010a). Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *150*(1), 296-300. doi:10.1016/j.snb.2010.06.070
- Wu, P., Zhang, W., Li, Z., Yang, J., & Hou, J. G. (2010b). Communication: Coalescence of carbon atoms on Cu (111) surface: Emergence of a stable bridging-metal structure motif. *The Journal of Chemical Physics*, *133*(7), 071101. doi:10.1063/1.3473045
- Wu, W., Jauregui, L. A., Su, Z., Liu, Z., Bao, J., Chen, Y. P., & Yu, Q. (2011a). Growth of Single Crystal Graphene Arrays by Locally Controlling Nucleation on Polycrystalline Cu Using Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*, *23*(42), 4898-4903. doi:10.1002/adma.201102456
- Wu, B., Geng, D., Guo, Y., Huang, L., Xue, Y., Zheng, J., ... Hu, W. (2011b). Equiangular Hexagon-Shape-Controlled Synthesis of Graphene on Copper Surface. *Advanced Materials*, *23*(31), 3522-3525. doi:10.1002/adma.201101746

- Wu, W., Yu, Q., Peng, P., Liu, Z., Bao, J., & Pei, S.-S. (2012). Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes. *Nanotechnology*, *23*(3), 035603. doi:10.1088/0957-4484/23/3/035603
- Wu, B., Geng, D., Xu, Z., Guo, Y., Huang, L., Xue, Y., ... Liu, Y. (2013a). Self-organized graphene crystal patterns. *NPG Asia Materials*, *5*(2), e36. doi:10.1038/am.2012.68
- Wu, Y., Hao, Y., Jeong, H. Y., Lee, Z., Chen, S., Jiang, W., ... Ruoff, R. S. (2013b). Crystal Structure Evolution of Individual Graphene Islands During CVD Growth on Copper Foil. *Advanced Materials*, n/a-n/a. doi:10.1002/adma.201302208
- Xia, F., Farmer, D. B., Lin, Y., & Avouris, P. (2010). Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature. *Nano Letters*, *10*(2), 715-718. doi:10.1021/nl9039636
- Xing, S., Wu, W., Wang, Y., Bao, J., & Pei, S.-S. (2013). Kinetic study of graphene growth: Temperature perspective on growth rate and film thickness by chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, *580*, 62-66. doi:10.1016/j.cplett.2013.06.047
- Yan, J., Wei, T., Fan, Z., Qian, W., Zhang, M., Shen, X., & Wei, F. (2010). Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, *195*(9), 3041-3045. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.028
- Yan, Z., Lin, J., Peng, Z., Sun, Z., Zhu, Y., Li, L., ... Tour, J. M. (2012). Toward the Synthesis of Wafer-Scale Single-Crystal Graphene on Copper Foils. *ACS Nano*, *6*(10), 9110-9117. doi:10.1021/nn303352k
- Yao, Y., & Wong, C. (2012). Monolayer graphene growth using additional etching process in atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Carbon*, *50*(14), 5203-5209. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.003
- Yavari, F., Chen, Z., Thomas, A. V., Ren, W., Cheng, H.-M., & Koratkar, N. (2011). High Sensitivity Gas Detection Using a Macroscopic Three-Dimensional Graphene Foam Network. *Scientific Reports*, *1*. doi:10.1038/srep00166
- Yi, J., Lee, J. M., & Park, W. I. (2011). Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *155*(1), 264-269. doi:10.1016/j.snb.2010.12.033
- Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y. P., & Pei, S.-S. (2008). Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters*, *93*(11), 113103. doi:10.1063/1.2982585
- Yu, V., & Hilke, M. (2009). Large contrast enhancement of graphene monolayers by angle detection. *Applied Physics Letters*, *95*(15), 151904. doi:10.1063/1.3247967
- Yu, Q., Jauregui, L. A., Wu, W., Colby, R., Tian, J., Su, Z., ... Chen, Y. P. (2011). Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nature Materials*, *10*(6), 443-449. doi:10.1038/nmat3010
- Yuan, G. D., Zhang, W. J., Yang, Y., Tang, Y. B., Li, Y. Q., Wang, J. X., ... Lee, S. T. (2009). Graphene sheets via microwave chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, *467*(4-6), 361-364. doi:10.1016/j.cplett.2008.11.059

- Zabel, J., Nair, R. R., Ott, A., Georgiou, T., Geim, A. K., Novoselov, K. S., & Casiraghi, C. (2012). Raman Spectroscopy of Graphene and Bilayer under Biaxial Strain: Bubbles and Balloons. *Nano Letters*, *12*(2), 617-621. doi:10.1021/nl203359n
- Zahi, I., Mur, P., Blaise, P., Estève, A., Rouhani, M. D., Vergnes, H., & Caussat, B. (2011). Multi-scale modelling of silicon nanocrystal synthesis by Low Pressure Chemical Vapor Deposition. *Thin Solid Films*, *519*(22), 7650-7658. doi:10.1016/j.tsf.2011.05.016
- Zhan, N., Olmedo, M., Wang, G., & Liu, J. (2011). Layer-by-layer synthesis of large-area graphene films by thermal cracker enhanced gas source molecular beam epitaxy. *Carbon*, *49*(6), 2046-2052. doi:10.1016/j.carbon.2011.01.033
- Zhang, Yuanbo, Small, J. P., Pontius, W. V., & Kim, P. (2005). Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Applied Physics Letters*, *86*(7), 073104. doi:10.1063/1.1862334
- Zhang L.L., Zhou R., Zhao X.S., (2010a). Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Material Chemistry*, vol. 20 (29): pp. 5983-5992.
- Zhang, Yi, Gomez, L., Ishikawa, F. N., Madaria, A., Ryu, K., Wang, C., ... Zhou, C. (2010b). Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *1*(20), 3101-3107. doi:10.1021/jz1011466
- Zhang, C., Fu, L., Liu, N., Liu, M., Wang, Y., & Liu, Z. (2011a). Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources. *Advanced Materials*, *23*(8), 1020-1024. doi:10.1002/adma.201004110
- Zhang, W., Wu, P., Li, Z., & Yang, J. (2011b). First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(36), 17782-17787. doi:10.1021/jp2006827
- Zhang, B., Lee, W. H., Piner, R., Kholmanov, I., Wu, Y., Li, H., ... Ruoff, R. S. (2012a). Low-Temperature Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene from Toluene on Electropolished Copper Foils. *ACS Nano*, *6*(3), 2471-2476.
- Zhang, J., Hu, P., Wang, X., & Wang, Z. (2012b). Structural evolution and growth mechanism of graphene domains on copper foil by ambient pressure chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, *536*, 123-128. doi:10.1016/j.cplett.2012.04.001
- Zhang, Yi, Li, Z., Kim, P., Zhang, L., & Zhou, C. (2012c). Anisotropic Hydrogen Etching of Chemical Vapor Deposited Graphene. *ACS Nano*, *6*(1), 126-132. doi:10.1021/nn202996r
- Zhang, Yi, Zhang, L., Kim, P., Ge, M., Li, Z., & Zhou, C. (2012d). Vapor Trapping Growth of Single-Crystalline Graphene Flowers: Synthesis, Morphology, and Electronic Properties. *Nano Letters*, *12*(6), 2810-2816. doi:10.1021/nl300039a
- Zhang, D., Xie, F., Lin, P., & Choy, W. C. H. (2013). Al-TiO₂ Composite-Modified Single-Layer Graphene as an Efficient Transparent Cathode for Organic Solar Cells. *ACS Nano*, *7*(2), 1740-1747. doi:10.1021/nn3058399
- Zhao, Y., Cadden-Zimansky, P., Jiang, Z., & Kim, P. (2010). Symmetry Breaking in the Zero-Energy Landau Level in Bilayer Graphene. *Physical Review Letters*, *104*(6). doi:10.1103/PhysRevLett.104.066801

Zhou, H., Yu, W. J., Liu, L., Cheng, R., Chen, Y., Huang, X., ... Duan, X. (2013). Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene. *Nature Communications*, 4. doi:10.1038/ncomms3096

Zhu, M., Wang, J., Holloway, B. C., Outlaw, R. A., Zhao, X., Hou, K., ... Manos, D. M. (2007). A mechanism for carbon nanosheet formation. *Carbon*, 45(11), 2229-2234. doi:10.1016/j.carbon.2007.06.017