



HAL
open science

Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyses morphologique et structurale

Olivier Duigou

► **To cite this version:**

Olivier Duigou. Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyses morphologique et structurale. Matériaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS101 . tel-01316232

HAL Id: tel-01316232

<https://theses.hal.science/tel-01316232>

Submitted on 16 May 2016

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

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

NNT : 2015SACLS101



THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY,
préparée au NIMBE CEA-CNRS UMR 3685

ÉCOLE DOCTORALE N° 571
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

M. Olivier Duigou

Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyses
morphologique et structurale

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 20 novembre 2015 :

Composition du Jury :

Mme Catherine Journet-Gautier	Professeure, LMI UCB Lyon	Rapporteure
M. Eric Anglaret	Professeur, LCC Université de Montpellier	Rapporteur
M. Pascal Puech	Maître de Conférences, CEMES Toulouse	Examinateur
M. Talal Mallah	Professeur, ICMO Orsay	Examinateur
Mme Martine Mayne-L'Hermitte	Chercheuse, CEA Saclay	Directrice de thèse
M. Johann Coraux	Chercheur, IN UJF Grenoble	Co-directeur de thèse
Mme Nedjma Bendiab	Enseignante-Chercheuse, IN UJF Grenoble	Co-encadrante, Invitée
M. Mathieu Pinault	Chercheur, CEA Saclay	Co-encadrant, Invité



Remerciements

Mes premiers remerciements vont à mes encadrants Martine Mayne-L'Hermite, Johann Coraux, Nedjma Bendiab et Mathieu Pinault. Très complémentaires, j'ai bénéficié de leurs conseils avisés, de la liberté qu'ils m'ont laissée pour explorer le sujet, de leur patience et de leurs encouragements.

Je suis très reconnaissant à Catherine Journet-Gauthier et Eric Anglaret d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi qu'à Pascal Puech et Talal Mallah d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Chaque résultat présenté dans ce manuscrit est le fruit d'un travail d'équipe et a été obtenu grâce à l'implication de nombreuses personnes. J'aimerais remercier ces personnes et mettre en avant les collaborations réalisées.

Je remercie Vincent Bouchiat de m'avoir accueilli au sein du groupe « Systèmes Hybrides de basse dimensionnalité » de l'Institut Néel de Grenoble. C'est ici que j'ai eu la chance de me former à la synthèse de graphène avec Amina Kimouche et au transfert du graphène par Dipankar Kalita et Zheng « Vitto » Han, qui a également pris le temps de réaliser les marquages par lithographie. Ces séjours à l'Institut Néel ont été très enrichissants et m'ont permis de beaucoup progresser sur mon sujet grâce aux multiples échanges avec toute l'équipe et à son formidable accueil. Je remercie donc Amina, Dipankar, Vitto, Laetitia, Alexandre, Fabien, Cornélia, Yani, Hadi, Shashank

De l'institut Néel à nouveau, je tiens à remercier Philippe David du pôle Epitaxie et couches minces pour la réalisation des films minces de cobalt ainsi que sa grande réactivité. Je remercie Eric Mossang du pôle Instrumentation, avec qui j'ai effectué les mesures en diffraction et réflectivité des rayons X sur source de laboratoire, pour sa disponibilité et ses conseils.

J'ai eu la chance pendant ma thèse de pouvoir réaliser des caractérisations de diffraction des rayons X sur source synchrotron. Ce projet a pu être mené à terme grâce à l'implication de nombreuses personnes qui ont apporté leurs compétences. Je remercie chaleureusement Pascale Launois et Stephan Rouzière du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, Antoine Barbier du DEA Saclay et Cristian Mocuta et Dominique Thiaudière du synchrotron SOLEIL pour leur expertise et leur grande disponibilité pour répondre à mes questions.

Je tiens également à adresser de nombreux remerciements au sein du CEA de Saclay. Je remercie Michel Tabarant pour la réalisation des analyses SDL et sa bonne humeur, Jocelyne Leroy qui a réalisé les analyses XPS et Michaël Bouhier pour l'accès au spectromètre Raman. J'ai apprécié travailler avec vous, votre expertise et votre disponibilité m'ont été précieuses.

Je remercie également Véronique Gereczy, Jacqueline Bandura et Caroline Lebe de l'ex-SPAM et Catherine Julien du NIMBE pour leur aide dans la résolution des tâches administratives, ainsi que Sylvie Jubera pour le support informatique.

Je remercie chaleureusement Cécile Reynaud, directrice du Service des Photons, Atomes et Molécules, d'abord pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour ton partage de ta passion des sciences et ta gentillesse.

La bonne ambiance et la convivialité qui règnent au groupe LEDNA existent grâce aux personnes qui le composent. Merci à tous, Harold, Briac, William, Julien, Sarah, Adèle, Youri, Samantha, Aurélie, Samantha, Virginie, Nina, Yann, Nathalie, Henri, Brigitte. Un grand merci à Olivier Sublemontier pour ta disponibilité et ta grande aide pour le montage du dispositif de mesure de la transmittance optique et bien sûr à Dominique pour ton aide dans la conception du dispositif de CVD et pour la résolution de tous autres types de soucis techniques. Je remercie particulièrement les membres de la NT Team, toujours disponibles pour donner un coup de main, pour tous les bons moments passés au labo, près de la machine à café et hors du CEA. Merci à Stéphanie La Prêtresse, Ibtissam, Mélanie, Emeline, Thomas, Gwenaël, Nadège, Karim, Soline, Baptiste, Faycal, Phuong, Tinh, Jérémie, Nico, Jonathan, Adeline, Marina, Marion, Fabien, Quentin, Pascal, Edelma, Houssem.

Cette thèse signe la fin de mes études et j'en profite pour remercier mes amis proches qui m'accompagnent depuis tout ce temps et que j'ai eu la chance de rencontrer au lycée : Edouard, Pierre, François, Olivier, Julien ou en prépa & à l'A7 : JB, Seb, Julie, Val, Meriem, Manu, Céline, Max, Camille, Tricot', Flo, Ju, Chacha, Nico...

Mes derniers remerciements sont pour ma famille, mes parents, ma sœur qui m'ont encouragé pendant cette aventure et pour Claire, qui me soutient au quotidien et a grandement participé à cette thèse.

Table des matières

Introduction générale	11
Chapitre 1 : Introduction bibliographique	15
1.1 Graphène, structure, propriétés et applications	15
1.1.1 Histoire du graphène / Découverte du graphène	15
1.1.2 Structure du graphène	16
a) Structure cristallographique.....	16
b) Structure électronique	17
1.1.3 Propriétés du graphène.....	18
a) Propriétés électroniques.....	18
b) Propriétés mécaniques, thermiques	19
1.1.4 Applications	19
1.2 Croissance de graphène par CVD sur substrat métallique	21
1.2.1 Introduction sur les différentes techniques d'obtention du graphène	21
1.2.2 Mise en œuvre de la croissance par CVD sur substrat métallique	22
a) Présentation et principe de la méthode CVD.....	22
b) Transfert.....	25
c) Les différents substrats métalliques utilisés	26
d) Synthèse de graphène par CVD sur substrat de cobalt	26
1.3 Mesure et contrôle des caractéristiques du graphène	28
1.3.1 Signature Raman du graphène	28
1.3.2 Mesure et contrôle du nombre de couches.....	29
1.3.3 Défauts dans le graphène : taille des cristallites et densité de défauts	31
1.3.4 Mesure du niveau de dopage.....	32
1.3.5 Elongation du graphène et réponse Raman	33
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	35
2.1 Elaboration des échantillons.....	36
2.1.1 Synthèse de graphène sur cobalt par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	36
a) Principe	36
b) Dispositifs expérimentaux.....	36
2.1.2 Elaboration de films minces de cobalt par pulvérisation cathodique	38
2.1.3 Transfert du graphène sur cobalt vers un autre substrat	39
a) Méthode de transfert par dissolution du cobalt	39
b) Méthode électrochimique	40
2.1.4 Marquage par lithographie électronique	41
2.2 Techniques de caractérisation	43
2.2.1 Microscopie électronique à balayage.....	43
2.2.2 Mesure optique de la transmittance du graphène	45
2.2.3 Contraste optique en réflexion	47
2.2.4 Spectroscopie Raman	48
2.2.5 Spectroscopie de photoélectrons X.....	50
2.2.6 Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL)	51
2.2.7 Diffraction des rayons X	52
a) Dispositif expérimental de diffraction des rayons X en laboratoire.....	52
b) Analyse de texture cristallographique : mesure de figure de pôles par diffraction.....	53

c) Dispositif expérimental de diffraction des rayons X avec source synchrotron	54
Chapitre 3 : Développement de la synthèse de graphène par CVD à pression atmosphérique sur feuille de cobalt et caractérisation physico-chimiques.....	57
3.1 Croissance de graphène par CVD sur feuilles de cobalt commerciales	58
3.1.1 Mise en œuvre du procédé de synthèse	58
a) Synthèses à basse pression et à haute température	58
b) Evolution vers un procédé à pression atmosphérique et à température modérée.....	59
3.1.2 Etude paramétrique de la croissance de graphène	62
a) Définition des caractéristiques du graphène choisies pour cette étude.....	62
b) Rôle de la vitesse de refroidissement	63
c) Rôle de la température de synthèse	66
d) Rôle du rapport volumique des gaz CH ₄ et H ₂ lors de l'injection	67
e) Rôle des paramètres de synthèse sur la densité de défauts du graphène et la taille des cristallites	68
3.1.3 Bilan/conclusion	70
3.2 Etude de la distribution spatiale du carbone diffusé dans le cobalt à l'issue de la synthèse du graphène.....	71
3.2.1 Identification et analyse d'un film carboné présent dans le cobalt après synthèse de graphène	71
3.2.2 Mesure du profil de concentration du carbone dans le cobalt après synthèse de graphène	74
a) Description des profils de concentration en carbone dans le substrat.....	74
b) Profils de concentration en carbone dans le substrat en fonction de la vitesse de refroidissement	76
c) Profils de concentration en carbone dans le substrat en fonction de la température de synthèse	77
d) Profils de concentration en carbone dans le substrat en fonction de l'apport en carbone lors de l'injection	77
3.2.3 Discussion générale.....	78
3.3 Conclusion générale	80
Chapitre 4 : Croissance de graphène sur films minces de cobalt et analyse structurale	83
4.1 Elaboration et caractérisation des films minces de cobalt.....	84
4.1.1 Elaboration des films minces de cobalt	84
4.1.2 Caractérisation des films minces de cobalt	84
a) Mesure de l'épaisseur, de la rugosité et de la densité, et analyse morphologique.....	84
b) Analyse structurale.....	89
c) Choix du type de film mince de cobalt	91
4.2 Synthèse et caractérisation du graphène	92
4.2.1 Synthèse de graphène par APCVD sur film mince de cobalt	92
4.2.2 Analyse morphologique	93
4.2.3 Evaluation du nombre de couches et de la taille des cristallites.....	94
4.2.5 Conclusion et choix de l'échantillon pour l'étude structurale.....	99
4.3 Analyse structurale du graphène par diffraction des rayons X.....	100
4.3.1 Influence de la synthèse de graphène sur le film mince de cobalt et étude de l'empilement des feuillets de graphène.....	100
4.3.2 Orientation, mosaïcité et taille des domaines de graphène dans le plan	104
4.4 Conclusion	108
Chapitre 5 : Analyse multi-techniques et localisée du graphène	111
5.1 Description et mise en œuvre de l'analyse multi-techniques localisée	112

5.1.1 Techniques de localisation et méthodologie de caractérisation.....	112
5.1.2 Cartographies de contraste d'imagerie et d'intensité Raman	113
5.1.3 Conclusion	118
5.2 Analyse des modes Raman 2D et G dans les différentes zones identifiées.....	118
5.3 Estimation du taux de déformation et du niveau de dopage dans les zones monocouches .	126
5.4 Discussion et conclusion générale.....	129
<i>Conclusion générale.....</i>	133
<i>Références.....</i>	137
<i>Annexe</i>	147

Introduction générale

Le graphène, plan d'atomes de carbone agencés en nid d'abeille, a été le premier cristal en deux dimensions à être isolé et étudié. Depuis 2004 avec les travaux de K.S Novoselov et A.K. Geim, l'essor pour ce matériau est grandissant tant ses propriétés électroniques et mécaniques sont intéressantes. En particulier, le graphène est le matériau ayant la plus grande mobilité électrique à température ambiante (de l'ordre de $200\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$). Il est également très flexible, extrêmement solide et est un excellent conducteur thermique. Ces propriétés confèrent au graphène un potentiel incroyable pour de nombreuses applications dans les domaines de l'électronique, des matériaux composites, du stockage d'énergie, etc. Le passage du laboratoire à l'industrie repose avant tout sur la possibilité de produire du graphène à grande échelle et à un coût raisonnable.

Parmi les différentes manières de synthétiser du graphène, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapour Deposition*) mettant en œuvre un substrat métallique et un précurseur carboné, souvent un hydrocarbure, semble être l'un des plus prometteurs en vue d'une production de graphène à plus grande échelle. C'est un procédé reproductible qui a récemment fait ses preuves avec l'obtention de grandes surfaces de graphène monocouche de bonne qualité structurale. Toutefois, ceci est essentiellement réalisable en utilisant le cuivre en tant que substrat, et ce dernier nécessite la mise en œuvre du procédé à haute température (1000°C). De plus, sur les autres métaux, tels que le nickel ou le cobalt, permettant la formation de graphène à plus basse température, il est actuellement difficile de contrôler les caractéristiques du graphène formé, en particulier le nombre de couches, l'homogénéité du nombre de couches, le taux de recouvrement et la structure (densité de défauts, taille des domaines cristallins, ridules), et, qui plus est, sur de grandes surfaces. Pourtant la température et la pression sont deux paramètres essentiels si l'on se place dans le contexte d'une production à grande échelle de graphène par CVD : diminuer la température de synthèse du graphène en exploitant un procédé de CVD à pression atmosphérique (APCVD pour Atmospheric Pressure CVD) demeure, à ce jour, un véritable enjeu.

C'est dans ce contexte que se déroule ma thèse, dont l'objectif est à la fois de développer la croissance de graphène par CVD dans des conditions compatibles avec un transfert à grande échelle et d'analyser le graphène formé par des techniques d'analyse complémentaires afin de déterminer ses caractéristiques physico-chimiques et structurales tout en tenant compte des niveaux de contrainte et de dopage notamment induits par le substrat métallique utilisé pour la croissance. Le choix du substrat est un paramètre très important lorsqu'il s'agit d'un procédé de CVD sur substrat métallique tant les caractéristiques du graphène formé dépendent de son substrat. Dans le cas du présent travail, le choix s'est porté sur un substrat métallique permettant de travailler à pression atmosphérique et à plus basse température que celle utilisée pour le cuivre. Nous avons sélectionné le cobalt qui répond à ses attentes et qui, de plus, présente plusieurs particularités. Tout d'abord, c'est le substrat métallique présentant la plus faible différence de réseau ($\sim 1,7\%$) avec le graphène

avec sa surface $\text{Co}_{\text{fcc}}(111)$ ou $\text{Co}_h(0001)$. Ce paramètre est important en vue d'obtenir du graphène ayant une bonne qualité structurale avec peu de défauts. Deuxièmement, la solubilité du carbone dans le cobalt est de l'ordre de 1,1 % at. à 1000 °C, soit une valeur relativement élevée qui a comme conséquence de permettre une synthèse à plus basse température tout en formant un graphène plutôt multicouche. Enfin, le cobalt est un bon catalyseur pour la dissociation de précurseurs carbonés ce qui, associé à la solubilité importante du carbone, permet de former du graphène même à des températures réduites. Malgré ces aspects intéressants, l'utilisation de substrat de cobalt pour la croissance de graphène par CVD est peu étudiée dans la littérature, surtout en comparaison avec le nickel, dont les propriétés sont assez proches (solubilité du carbone, bon accord de réseau avec le graphène).

C'est pourquoi ces travaux de thèse portent à la fois sur le développement de la synthèse de graphène par CVD sur cobalt, en particulier dans des conditions favorables à celles d'une production à plus grande échelle, et sur une caractérisation poussée des caractéristiques et particularités du graphène formé. Le premier point se concentre donc sur la synthèse de graphène à pression atmosphérique sur feuilles de cobalt commerciales. Cette étude repose sur deux aspects importants tant du point de vue du développement du procédé que du point de vue de la compréhension de l'interaction entre les espèces carbonées et le cobalt : (1) la réalisation d'une étude paramétrique pour connaître l'influence de la vitesse de refroidissement, de la température de synthèse et de la composition du mélange méthane/hydrogène sur le nombre de couches, le taux de recouvrement et la structure du graphène, (2) la mise en évidence et la quantification du carbone restant dans le substrat de cobalt après la synthèse ainsi que l'effet des contraintes mécaniques et du dopage électronique sur la signature Raman du graphène. Le second point a pour but de mieux connaître le système graphène/cobalt et notamment l'influence du cobalt sur le graphène formé. Pour cela, des films minces de cobalt sont utilisés afin d'avoir un substrat bien défini en termes de rugosité, d'épaisseur et de structure cristalline. Une étude structurale à une échelle globale est réalisée par diffraction des rayons X sur une source synchrotron afin de déterminer la distance inter-plan, le paramètre de maille du graphène dans le plan, la mosaïcité et la taille des domaines cristallins dans le plan ainsi que l'orientation des domaines par rapport au substrat de cobalt. Pour compléter ces informations, une étude localisée du système graphène/cobalt est réalisée par spectroscopie Raman couplée à de la microscopie optique en réflexion et de la microscopie électronique à balayage. Pour cela, une méthodologie innovante est appliquée afin d'étudier le graphène lorsqu'il est sur son substrat de cobalt puis une fois transféré vers un substrat de silicium de référence et ce exactement au même endroit. Cela permet d'évaluer l'influence du cobalt sur le graphène formé notamment en termes de contraintes mécaniques et de dopage.

Ce travail de thèse est organisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est un chapitre d'introduction au graphène et reporte l'état de l'art de la croissance de graphène par CVD, en particulier sur substrat de cobalt ainsi que les analyses et les principales caractéristiques du graphène obtenu

- Le deuxième chapitre présente l'ensemble des méthodes et techniques expérimentales utilisées pour réaliser ce travail. Une première partie concerne les méthodes utilisées pour la réalisation des échantillons avec la croissance de graphène, l'élaboration de films minces de cobalt, le transfert vers d'autres substrats et le marquage par lithographie électronique. La seconde partie s'intéresse aux différentes techniques utilisées pour caractériser les films de graphène formés.
- Le troisième chapitre est dédié à la croissance de graphène sur feuilles de cobalt commerciales. Une étude paramétrique est réalisée afin de déterminer l'influence de la vitesse de refroidissement, de la température de synthèse et de la composition du mélange méthane/hydrogène sur le nombre de couches, le taux de recouvrement et la structure du graphène.
- Le quatrième chapitre concerne la réalisation de graphène sur film mince de cobalt et sa caractérisation structurale. Dans un premier temps, l'élaboration et la caractérisation de films minces de cobalt déposé sur saphir monocristallin est présentée, suivi de la synthèse de graphène sur ces nouveaux substrats. Enfin, la structure du graphène est analysée par diffraction des rayons X hors du plan et dans le plan sur une source synchrotron.
- Le cinquième chapitre présente la méthodologie d'analyse localisée et multi technique et les résultats obtenus sur des échantillons de graphène synthétisés sur films minces de cobalt. L'étude est particulièrement centrée sur le nombre de couches de graphène, le taux d'élongation et le niveau de dopage.

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

1.1 Graphène, structure, propriétés et applications

1.1.1 Histoire du graphène / Découverte du graphène

Si le carbone est l'un des éléments les plus intrigants du tableau périodique, c'est en grande partie dû à ses nombreuses formes allotropiques. Dans la nature, il est notamment présent sous la forme de carbone amorphe, diamant ou graphite¹, matériaux connus et utilisés depuis des millénaires. Toutefois, jusqu'à la fin du 18^{ème} siècle, avec les travaux d'A. Lavoisier sur le diamant [1] et de C.W. Scheele sur le graphite [2], on ignore que ces matériaux sont tous deux constitués de carbone pur. Plus récemment, l'étude de nouvelles formes allotropiques de synthèse du carbone a connu un essor important. La découverte du fullerène par Kroto *et al.* [3], synthétisé par ablation laser de graphite, a valu à ses auteurs le prix Nobel de chimie en 1996. A partir de 1991, les travaux d'Iijima *et al.* portant sur les nanotubes de carbone multi-feuillets [4] et mono-feuillet [5] suscitent un engouement très important lié aux excellentes propriétés mécanique, électrique et thermique de ce nouveau nanomatériau. Etonnamment, les travaux expérimentaux sur le graphène, plan d'atomes de carbone arrangés en hexagone et brique élémentaire du graphite, du fullerène et des nanotubes de carbone vont apparaître quelques années plus tard. Le graphène est pourtant étudié depuis longtemps de manière théorique. Dès 1947, P.R. Wallace prévoit la structure de bande du graphène [6] tandis qu'en 1956, J.W. McClure propose un modèle pour la fonction d'onde des électrons dans le graphène [7]. En 1984, G.W. Semenoff théorise que les électrons du graphène obéissent à une équation de Dirac pour des fermions de masse nulle [8]. Côté expérimental, du graphène est observé lors de la ségrégation d'atomes de carbone implantés dans des métaux tels que le nickel, le cobalt ou le palladium [9], [10]. En chauffant le substrat métallique, le carbone précipite à la surface et forme du graphène dont l'épaisseur varie en fonction de la température. C'est en 2004 que se produit l'étape la plus importante de l'histoire du graphène avec la publication des travaux de A. Geim et K. Novoselov [11] suivie d'une autre publication en 2005 [12]. Ils obtiennent du graphène par exfoliation mécanique en isolant des feuillets de graphène à partir de graphite massif grâce à un ruban adhésif. La répétition de l'opération permet d'obtenir du graphite de plus en plus fin, jusqu'à l'obtention de graphène monocouche. Le graphène est identifié par microscopie à force atomique et par microscopie optique. A partir de ces échantillons, ils découvrent les propriétés exceptionnelles du graphène, en particulier ses propriétés de transport des électrons et leur forte mobilité dans

¹ Il existe une quatrième forme allotropique naturelle, la lonsdaléite, découverte en 1967 dans un cratère de météorite.

le plan. Ces travaux, qui ont fait prendre conscience du potentiel extraordinaire du graphène, sont récompensés par le prix Nobel de physique en 2010.

1.1.2 Structure du graphène

a) Structure cristallographique

Le graphène est un cristal en deux dimensions composé d'atomes de carbone organisés en nid d'abeille reliés entre eux par des liaisons covalentes σ . La cellule unitaire du graphène contient deux atomes, A et B situés à la distance $a_{c-c} = 1,42 \text{ \AA}$. Elle est constituée de deux sous réseaux triangulaires identiques décalés l'un par rapport à l'autre de la distance a (Figure 1). Les vecteurs du réseau dans l'espace direct sont définis par :

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

La constante de maille dans le plan est $\|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\| = a = 2,456 \text{ \AA}$.

Dans l'espace réciproque, les deux vecteurs de base sont définis ci-dessous :

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

Ces vecteurs définissent la première zone de Brillouin de forme hexagonale. Les points de symétrie sont Γ , situé au centre, et K et K', situés aux coins de la zone de Brillouin. Les points K et K' sont d'une grande importance dans la description de la structure de bande du graphène. Leurs coordonnées dans l'espace réciproque sont :

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a_{c-c}}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_{c-c}} \right) \quad ; \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a_{c-c}}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_{c-c}} \right)$$

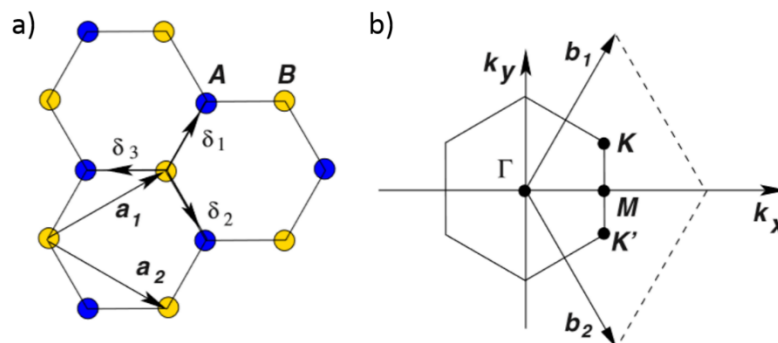


Figure 1 : a) Réseau direct du graphène. Les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 et les atomes A et B définissent le réseau de Bravais. b) Réseau réciproque du graphène, les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 définissent la première zone de Brillouin. Les cônes de Dirac sont situés aux points K et K'. D'après Castro Neto et al.[13]

Au sens strict, le graphène est un plan d'atomes de carbone, soit une structure en 2D. Cependant, la notion de graphène multicouche correspondant à un empilement de plusieurs couches de graphène est adoptée dans la littérature jusqu'à un empilement de 10 couches. Au-delà de 10 feuillets, on parle plutôt de graphite. Il existe plusieurs empilements possibles (Figure 2) tels que l'empilement de type AA, les deux couches de graphène sont alors superposées parfaitement l'une au-dessus de l'autre, l'empilement de type rhomboédrique ABC et l'empilement de type Bernal AB, majoritaire dans la nature. Les feuillets de graphène sont liés les uns aux autres par des forces de Van der Waals. La distance entre deux plans est de 3,35 Å dans le cas d'un empilement Bernal. Il est également possible que l'empilement ne soit pas ordonné, de type graphite turbostratique. Dans ce cas, la distance entre les plans est plus élevée, de l'ordre de 3,42 Å.

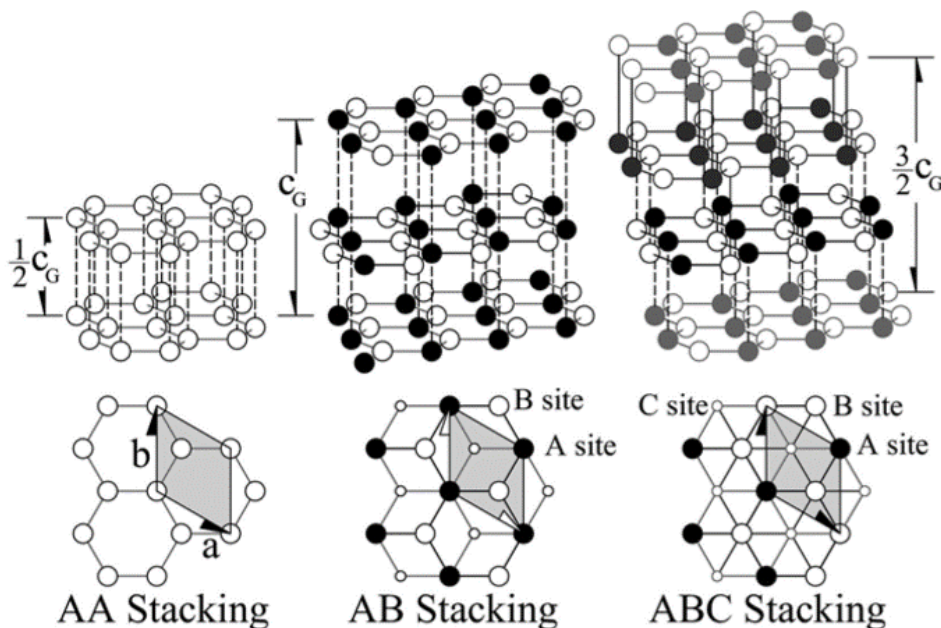


Figure 2 : Types d'empilement communs pour le graphène multicouches, d'après Hass et al. [14]

b) Structure électronique

La configuration électronique du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$, le carbone possède donc quatre électrons de valence. Dans le graphène, l'orbitale s et deux orbitales p d'un atome de C présentent une hybridation et forment trois orbitales sp^2 . Ces orbitales sp^2 sont orientées à 120° dans le plan du graphène et pointent vers les trois plus proches voisins. Elles forment des liaisons fortes σ et σ^* responsables de la cohésion du réseau en nid d'abeille. Le quatrième électron, de l'orbitale $2p_z$ perpendiculaire au plan du graphène, forme les liaisons π et π^* . Ce sont ces électrons impliqués dans les liaisons π qui sont responsables des propriétés particulières du graphène. La structure de bande du graphène est représentée à la Figure 3, sa particularité est liée à la structure cristallographique du graphène. Les bandes de valence π et

de conduction π^* se touchent en six points, aux coins de la première zone de Brillouin, c'est-à-dire aux points K et K'. Pour du graphène non dopé, la bande de valence est remplie tandis que la bande de conduction est vide, le niveau de Fermi se trouve donc aux intersections des deux bandes (K et K'). A proximité du niveau de Fermi (± 1 eV [15]), la relation de dispersion des électrons et des trous est linéaire et s'écrit de la façon suivante :

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar v_f |\vec{k}|$$

$v_f = 10^6$ m.s⁻¹ étant la vitesse de Fermi. Cette dispersion linéaire implique que les porteurs de charge ont la même vitesse quelle que soit leur énergie. Le comportement des porteurs de charge dans le graphène est donc proche de celui des photons. En effet, il s'avère que ces électrons obéissent à l'équation de Dirac pour les fermions de masse nulle plutôt qu'à celle de Schrödinger [16], [17]. Pour cette équation de Dirac, les quasi-particules se déplacent à la vitesse v_f , soit à une vitesse environ 300 fois inférieure à celle de la lumière.

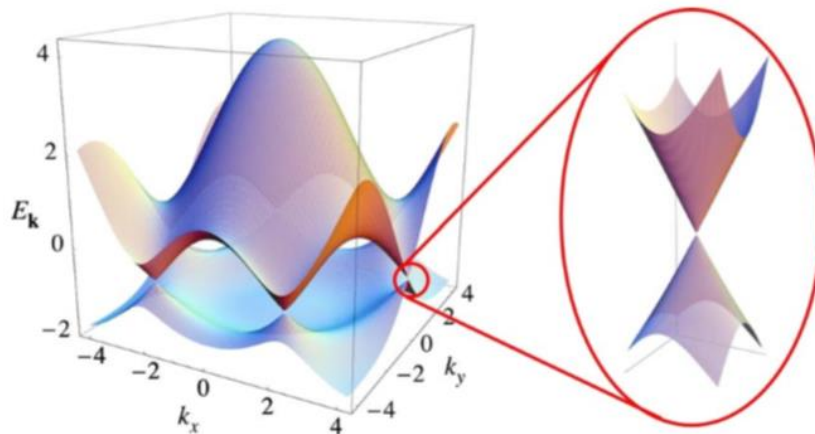


Figure 3 : Structure de bande du graphène, l'agrandissement au voisinage d'un point K ou K' montre le cône de Dirac ; d'après Castro Neto et al. [13]

1.1.3 Propriétés du graphène

a) Propriétés électroniques

La structure électronique particulière du graphène lui confère des propriétés électroniques remarquables. La plus marquante étant la très grande mobilité électronique dans le graphène. Celle-ci peut atteindre les $\mu \approx 230\,000$ cm²/(V.s) à température ambiante dans le cas de graphène monocouche produit par exfoliation mécanique suspendu entre deux électrodes [18], soit près de 200 fois la mobilité atteinte dans le silicium. La valeur de la mobilité est fortement affectée par les propriétés structurales du graphène (présence de

défauts, de ridules, nombre de couches) et par son environnement (nature du substrat). A titre de comparaison, pour du graphène monocouche exfolié mécaniquement puis déposé sur un substrat de silicium la mobilité électronique à température ambiante est de l'ordre de $\mu \approx 15\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ [16]. Déposé sur un substrat de nitrure de bore hexagonal (hBN), la mobilité électronique est de l'ordre de $\mu \approx 100\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ [19]. Pour du graphène obtenu par CVD sur métal, l'ordre de grandeur de la mobilité électronique d'un film de graphène majoritairement monocouche et déposé sur un substrat de silicium à température ambiante est de $\mu \approx 5\,000$ à $15\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ [20], [21]. Pour un film multicouches, obtenu par CVD sur nickel, les valeurs sont comprises entre $\mu \approx 200\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ et $\mu \approx 3500\text{ cm}^2/(\text{V.s})$ [22], [23].

Le graphène permet en outre l'observation de phénomènes quantiques particuliers tels que l'effet Hall quantique anormal, observable même à température ambiante [13], [24] ou l'effet tunnel de Klein [25], [26].

b) Propriétés mécaniques, thermiques

Les propriétés mécaniques d'un feuillet de graphène suspendu ont été mesurées par Lee *et al.* [27] par nano-indentation à l'aide d'un microscope à force atomique. Ces travaux évaluent le module d'Young du graphène à 1,0 TPa, soit environ 5 fois supérieur à celui de l'acier. La résistance à la rupture du graphène est évaluée à 130 GPa.

Les propriétés thermiques du graphène suspendu ont été étudiées à partir d'un dispositif utilisant la spectroscopie Raman. En faisant varier la puissance du laser, on mesure la position de la bande G du graphène. Il a été établi que la position de la bande G du graphène varie linéairement en fonction de la température [28]. Ainsi, connaissant l'évolution de la température du graphène en fonction de la puissance apportée par le laser, on obtient la valeur de la conductivité thermique. La conductivité thermique du graphène est élevée. Du graphène monocouche exfolié a une conductivité thermique de 5300 W/mK [28]. Celle d'un graphène monocouche obtenu par CVD sur cuivre est d'environ 2500 W/mK [29]. En comparaison, la conductivité thermique d'un nanotube de carbone mono-paroi individuel est d'environ 3500 W/mK [30] et d'environ 400 W/mK pour un faisceau de nanotubes [31].

1.1.4 Applications

Dans cette partie nous ne ferons pas un état exhaustif des différents domaines d'applications. En effet, le graphène a de vastes potentialités d'applications notamment dans le domaine de l'électronique, du stockage d'énergie et des matériaux composites. Ci-dessous sont explicités deux domaines applicatifs porteurs à ce jour.

Transistors

Les performances exceptionnelles du graphène, en particulier concernant la conductivité électronique, font de ce dernier, au premier abord, un concurrent tout désigné pour succéder au silicium dans le domaine des composants électroniques. Cependant, à ce jour, le niveau de maturité technologique est encore loin d'être atteint. Pourtant, des progrès sont réalisés dans la conception de transistor haute-fréquence au graphène capable d'atteindre des fréquences de 26 GHz [32], 100GHz [33] et 300 GHz [34]. Cependant, le graphène a une bande interdite nulle, empêchant le canal des transistors à base de graphène d'être complètement fermé à l'état *off*. Plusieurs approches sont envisagées pour ouvrir une bande interdite dans le graphène. Il est possible de structurer le graphène en fines bandes, appelées nano-rubans de graphène, et qui en dessous de 100 nm de largeur présentent une bande interdite non nulle [35]. De plus, l'énergie de la bande interdite créée peut être contrôlée car elle augmente lorsque la largeur du nano-ruban diminue. Une autre possibilité est d'utiliser du graphène bi-couche qui possède une bande interdite, dont l'énergie est contrôlable, lorsqu'on applique un champ électrique [36]–[38]. Enfin, appliquer une contrainte uniaxiale au graphène permet également d'ouvrir une bande interdite, dont l'énergie dépend du niveau de contrainte [39]. Les solutions proposées par ces trois approches sont complexes à mettre en œuvre, surtout lorsqu'on envisage une énergie de bande interdite supérieure à 350 meV. De plus, la réalisation de composant électronique utilisant du graphène nécessite un graphène homogène et de très bonne qualité structurale ce qui n'est pas atteint, à l'heure actuelle, dans l'optique d'une production de masse.

Electrodes transparentes

Dans un futur plus proche, le graphène pourrait concurrencer l'ITO (oxyde d'indium étain) dans l'élaboration d'électrodes transparentes que l'on retrouve dans la conception d'écrans ou encore de cellules photovoltaïques. En effet, l'ITO, standard actuel, est un matériau onéreux et relativement fragile. Concernant la performance des électrodes transparentes, la valeur minimale de transmittance souhaitée est fixée à 90 % ce qui correspond à environ quatre feuillets de graphène, chaque feuillet absorbant 2,3 % de la lumière [40]. De plus, la résistance de feuille diminuant avec le nombre de couches de graphène, l'utilisation de graphène de deux à quatre couches est tout à fait satisfaisante. La réalisation d'électrodes ne nécessitant pas de graphène strictement monocouche et d'une qualité structurale parfaite, cette application est l'une des plus envisageables dans un futur proche. Enfin, la souplesse du graphène permet de concevoir des électrodes transparentes flexibles [41], [42].

1.2 Croissance de graphène par CVD sur substrat métallique

Il existe de nombreuses méthodes pour obtenir du graphène, chacune ayant ses particularités. Après une brève introduction sur ces différentes méthodes, cette partie est consacrée à une technique de synthèse spécifique : la croissance de graphène par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour l'anglais *Chemical Vapour Deposition*) sur substrat métallique.

1.2.1 Introduction sur les différentes techniques d'obtention du graphène

Exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique consiste à séparer mécaniquement un feuillet de graphène à partir de graphite pyrolytique massif hautement orienté. L'interaction faible de type Van der Waals entre les feuillets de graphène permet d'isoler une monocouche de graphène par une méthode simple utilisant un ruban adhésif. Popularisée par Novoselov et Geim [11], cette méthode consiste à coller puis décoller un ruban adhésif sur du graphite pour arracher quelques couches de graphène. En répétant l'opération plusieurs fois, on obtient du graphène monocouche. Le graphène obtenu par cette méthode est d'excellente qualité, cependant le manque de reproductibilité du procédé et la faible taille des échantillons de graphène, de l'ordre de la centaine de micromètres, rendent impossible la production à une échelle industrielle. L'exfoliation mécanique est très utilisée dans les laboratoires pour étudier les propriétés fondamentales du graphène ou réaliser des dispositifs optiques et électroniques nécessitant du graphène de qualité. Enfin, on peut noter que cette méthode est également utilisée pour produire d'autres cristaux en deux dimensions tels que le nitrure de bore (BN) ou le sulfure de molybdène (MoS_2) [16].

Exfoliation chimique

A la manière de l'exfoliation mécanique, il s'agit là aussi de séparer les feuillets de graphène d'un graphite massif mais par voie chimique [43]. La première étape est l'oxydation du graphite par un traitement acide. L'oxyde de graphite étant fortement hydrophile, il est alors possible de disperser les feuillets de graphène dans un solvant aqueux à l'aide d'ultrasons. Enfin, une étape de réduction permet d'obtenir des feuillets de graphène en solution, généralement un mélange de monocouche et de multicouches. Le graphène obtenu n'est pas totalement réduit et présente de nombreux défauts de structure, notamment des liaisons sp^3 , qui rendent le matériau moins performant. Toutefois, ce procédé reproductible et bon marché est tout à fait adapté à une production à grande échelle. Cela en fait une méthode de choix en vue d'applications ne nécessitant pas de graphène monocouche et de grande qualité telles que les électrodes souples et transparentes, ou les matériaux composites.

Synthèse épitaxiée sur SiC

Ce procédé de croissance de graphène consiste à chauffer à haute température sous vide [44], [45] ou sous pression atmosphérique d'argon [46] un substrat de carbure de silicium (SiC) jusqu'à la sublimation des atomes de Si en surface. Les atomes de C restant se réorganisent sous forme de structure graphitique. Le graphène formé est majoritairement multicouches mais il est possible d'obtenir localement du graphène monocouche. C'est un procédé très intéressant car le graphène obtenu est de bonne qualité structurale et la taille de l'échantillon de graphène est seulement limitée par la taille du substrat de SiC. De plus, le graphène est formé directement sur un matériau isolant, l'ensemble graphène/SiC pouvant être utilisé pour la fabrication de systèmes en microélectronique tels que des transistors [33]. Cependant, le coût élevé du SiC et les températures de synthèse supérieures à 1000 °C du procédé limitent l'intérêt de la croissance sur SiC pour une production à grande échelle.

1.2.2 Mise en œuvre de la croissance par CVD sur substrat métallique

a) Présentation et principe de la méthode CVD

Le principe de la croissance de graphène par CVD sur substrat métallique est relativement simple. Un précurseur carboné, un hydrocarbure tel que le méthane par exemple, est amené à la surface d'un substrat métallique porté à une température élevée (400 °C à 1100 °C). La molécule d'hydrocarbure est adsorbée puis dissociée à la surface du métal qui joue le rôle du catalyseur. Les atomes de carbone issus de la décomposition catalytique et thermique du précurseur carboné sont mobiles et peuvent former du graphène suivant deux processus possibles, qui se distinguent par le niveau de solubilité du carbone dans le métal. Ces deux processus existants sont mis en évidence par les travaux de Li *et al.*, [47] qui rapportent l'étude de la synthèse par CVD sur cuivre et sur nickel à l'aide de méthane $^{12}\text{CH}_4$ et de méthane marqué $^{13}\text{CH}_4$.

Processus surfacique : métaux pour lesquels la solubilité du carbone est faible

Dans le cas des métaux pour lesquels la solubilité du carbone est faible, tel que le cuivre (0,01 % at. à 1000°C), les atomes de carbone adsorbés à la surface après la décomposition du méthane se réorganisent en graphène selon un processus surfacique. En effet, lors de la synthèse sur Cu [47], l'injection de $^{13}\text{CH}_4$ puis de $^{12}\text{CH}_4$ entraîne la formation de graphène ^{13}C entouré de graphène ^{12}C identifiés par spectroscopie Raman (Figure 4). Cela signifie qu'il s'agit d'un mécanisme surfacique, les atomes de carbone ne diffusant pas, ou très peu, dans le volume du Cu à cause de la trop faible solubilité. Ce processus surfacique favorise la croissance de graphène monocouche car une fois recouvert de la première couche de graphène, la surface perd de son pouvoir catalytique et limite la vitesse de formation des couches supérieures. Le film de graphène obtenu par Li *et al.* [47] présente moins de 5 % de graphène multicouches.

1.2 Croissance de graphène par CVD sur substrat métallique

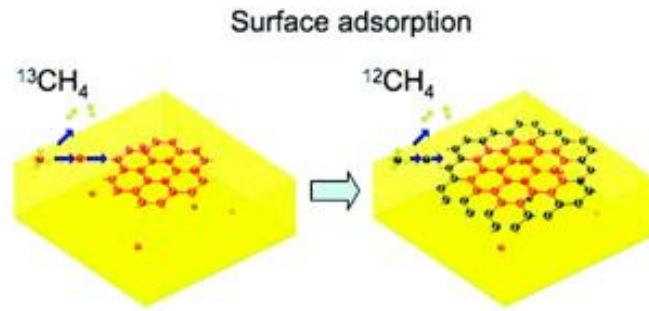


Figure 4 : Représentation schématique de la distribution des atomes de carbone ^{13}C et ^{12}C lors d'une synthèse par CVD sur substrat de cuivre. Le méthane $^{13}\text{CH}_4$ est injecté en premier (atomes de carbone rouges) suivi du méthane $^{12}\text{CH}_4$ (atomes de carbone noirs). La croissance du graphène ^{12}C autour du graphène ^{13}C , respectant l'ordre d'injection indique un mécanisme surfacique. D'après Li et al.[47]

Processus de ségrégation/précipitation : métaux pour lesquels la solubilité du carbone est élevée

Dans le cas des métaux pour lesquels la solubilité du carbone est élevée, tel que le nickel (1,2 % at. à 1000°C), le mécanisme de formation est différent. Lors de la synthèse sur Ni [47], l'injection de $^{13}\text{CH}_4$ puis de $^{12}\text{CH}_4$ entraîne la formation d'un graphène dont les atomes ^{13}C et ^{12}C sont répartis aléatoirement (Figure 5). Les atomes de carbone adsorbés à la surface après la décomposition du méthane diffusent dans le volume du Ni car, à cette température, la solubilité de C est suffisamment élevée. Lorsqu'ils sont dissous dans le métal, les atomes ^{13}C et ^{12}C se mélangent. Lors du refroidissement du substrat de Ni, la solubilité de C diminue entraînant un phénomène de ségrégation/précipitation des atomes de C à la surface puis la nucléation de graphène. La croissance de couches de graphène supplémentaires est contrôlée par ce phénomène de ségrégation/précipitation et le substrat métallique devient un réservoir d'atomes de C alimentant la croissance. C'est pourquoi le graphène formé par CVD sur un métal pour lequel la solubilité de C est importante est principalement multicouches.

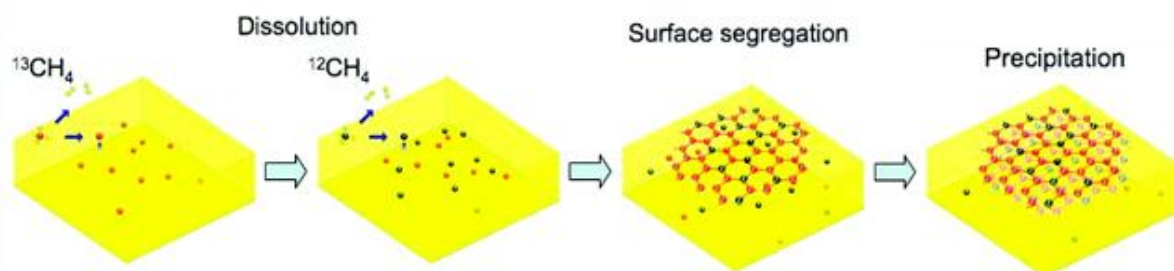


Figure 5 : Représentation schématique de la distribution des atomes de carbone ^{13}C et ^{12}C lors d'une synthèse par CVD sur substrat de nickel. Le méthane $^{13}\text{CH}_4$ est injecté en premier (atomes de carbone rouges) suivi du méthane $^{12}\text{CH}_4$ (atomes de carbone noirs). La croissance du graphène mélangeant les atomes ^{12}C et ^{13}C indique une diffusion des atomes de carbone dans le substrat suivit d'un mécanisme de ségrégation/précipitation. D'après Li et al.[47]

Les travaux de Weatherup *et al.* [48], [49] ont apporté des informations supplémentaires à la proposition de mécanisme ci-dessus. Tout d'abord, l'étude *in-situ* par diffraction des rayons X et spectroscopie de photoélectrons X de la croissance de graphène

sur substrat de nickel montre que la formation de graphène à la surface du métal peut commencer dès la phase d'injection, avant la phase de refroidissement. En effet, le phénomène de ségrégation des atomes de carbone peut être entraîné si le métal est saturé en carbone dans une épaisseur proche de la surface graphène/métal [48]. De plus, le rôle clé du réservoir d'atomes de carbone sur la croissance de graphène est discuté [49]. Une croissance optimisée, uniforme et ayant un faible nombre de couches, est réalisée lorsque le substrat de métal est saturé en carbone localement, près de la surface. Cette étude s'appuie sur le calcul de profils de diffusion du carbone dans le métal. Un profil de concentration abrupt correspond à la formation de graphène monocouche. Toutefois, la quantité de carbone et le profil de concentration en carbone dans le substrat ne sont pas quantifiés expérimentalement.

Dans les métaux pour lesquels la solubilité du carbone est élevée, le phénomène de ségrégation/précipitation lors du refroidissement, lorsque la solubilité en C diminue, est responsable de la formation de graphène multicouche. C'est pourquoi la vitesse de refroidissement est l'un des paramètres de synthèse les plus importants. Les travaux de Yu *et al.* [50] rapportent la croissance de graphène par CVD sur un substrat de nickel selon des vitesses de refroidissement lente (0,1 °C/s), rapide (10 °C/s) et très rapide (20 °C/s). Dans les trois cas, le résultat est différent (Figure 6). Lorsque le refroidissement est lent, il n'y a pas de formation de graphène car les atomes de carbone ont eu le temps de diffuser dans le volume du nickel et il n'y a plus d'effet de saturation en carbone dans l'épaisseur proche de la surface du métal. Lorsque le refroidissement est rapide, la formation d'un film de graphène de moins de quatre couches et peu défectueux est observée. Enfin, lorsque la vitesse de refroidissement est très élevée, il y a également croissance de graphène mais celui-ci est défectueux, les atomes de carbones n'ayant pas eu le temps de s'organiser avec un taux de cristallinité suffisant. D'autres travaux sur Rh [51], Ni [52] ou Pt [53] rapportent l'effet de la vitesse de refroidissement sur le nombre de couches de graphène.

1.2 Croissance de graphène par CVD sur substrat métallique

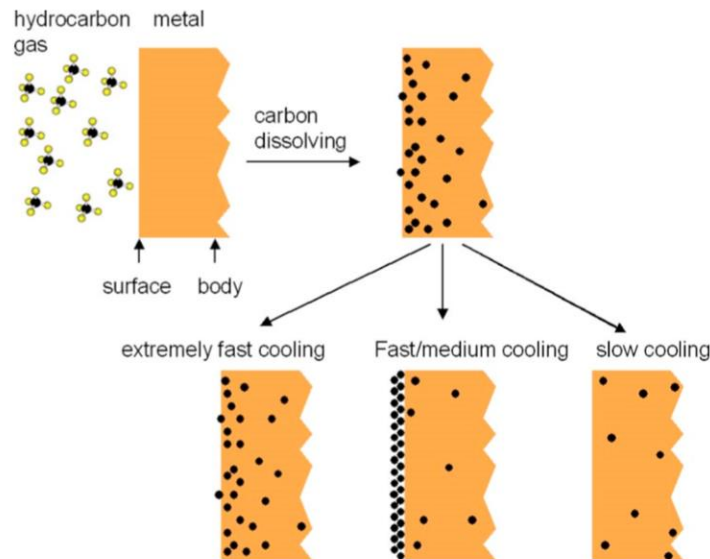


Figure 6 : Représentation schématique de la ségrégation/précipitation des atomes de carbone selon la vitesse de refroidissement. Du graphène multicouche et défectueux est obtenu pour le refroidissement extrêmement rapide (20 °C/s), du graphène avec peu de couches et peu défectueux est obtenu pour le refroidissement rapide (10 °C/s) et il n'y a pas de croissance de graphène pour le refroidissement lent (0.1 °C/min). D'après Yu et al. [Yu2008]

b) Transfert

Une des caractéristiques importantes de l'utilisation d'un procédé de CVD sur substrat métallique est la nécessité de transférer le graphène vers un autre substrat (diélectrique, transparent,...) pour de nombreuses applications. Le transfert du graphène est une étape délicate pendant laquelle il faut limiter l'endommagement du film de graphène et sa contamination. Deux méthodes sont principalement utilisées pour transférer du graphène formé par CVD.

La première consiste à déposer une fine épaisseur de PMMA sur le graphène pour le protéger puis à dissoudre le métal sur lequel il repose. Plusieurs solutions sont utilisées pour dissoudre le substrat métallique, on peut citer par exemple le chlorure de fer FeCl_3 (Co [54], Ni [23]), HCl (Ni [22]) ou $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Cu [21]). Après dissolution du métal, le graphène recouvert de PMMA est en contact avec la solution et est sujet à de la contamination. Après rinçage et transfert sur un autre substrat, le PMMA est enlevé avec un de l'acétone suivi éventuellement d'un recuit sous hydrogène. Toutefois, il reste toujours des résidus de PMMA à la surface du graphène [55].

La seconde méthode permet de détacher le graphène de son substrat métallique sans dissoudre ce dernier. Le graphène est également recouvert de PMMA puis le système PMMA/graphène/métal est utilisé comme cathode dans un dispositif électrochimique. L'application d'une tension, l'électrolyte étant une solution aqueuse, entraîne la réduction de H_2O à l'interface graphène/métal produisant des bulles d'hydrogène qui détachent le graphène du métal. Cette méthode est utilisée pour des substrats de cuivre [56], de platine [57] et de nickel [49]. Elle permet de conserver le substrat métallique ayant servi à la synthèse

car celui-ci n'est pas dissout. Celui-ci peut alors être réutilisé pour les synthèses suivantes, ce qui est un avantage économique important au vu du coût des substrats métalliques. Les problèmes liés à la contamination restent présents car le graphène est en contact avec l'électrolyte et il est également recouvert de PMMA qu'il faut retirer après le transfert.

c) Les différents substrats métalliques utilisés

La croissance de graphène par CVD a été réalisée pour un grand nombre de métaux dans des conditions expérimentales très variées. Si l'utilisation de Cu et Ni est très largement prédominante, on recense la croissance de graphène sur du Co [54], [58]–[60], Fe [61], [62], Ir [63], [64], [65], Rh [66], Pt [57], [67]–[69], Au [70]. Pour chacun de ces métaux, selon la valeur de la solubilité de C, la croissance suit le modèle du processus d'adsorption surfacique (type Cu) qui permet d'obtenir du graphène plutôt monocouche ou le processus de ségrégation/précipitation (type Ni) qui entraîne la formation de graphène plutôt multicouches.

La nature du substrat n'influence pas seulement le type de mécanisme de croissance mais également l'interaction métal-graphène qui modifie sensiblement la structure électronique du graphène. Dans le cas des métaux à forte interaction métal-graphène, tels que Ni, Ru ou Co, il y a une interaction de type chimisorption. La distance métal-graphène est faible, de l'ordre de 2,1 Å [71] et la structure électronique du graphène est fortement modifiée [72]. La structure du graphène est fortement liée à celle du substrat lors de la croissance. Dans le cas des métaux à faible interaction métal-graphène, tels que Cu ou Ir, il y a une interaction de type physisorption avec une distance métal-graphène de l'ordre de 3,3 Å [71], [73]. Dans ce cas, la structure du graphène formé est moins dépendante de celle du substrat, cela se traduit par une bonne homogénéité du graphène sur toute la surface. De plus, la séparation mécanique du graphène de son substrat, par la méthode électrochimique, est facilitée.

d) Synthèse de graphène par CVD sur substrat de cobalt

En comparaison avec le nombre de travaux portant sur le cuivre ou le nickel, il existe relativement peu d'études de croissance de graphène par CVD sur substrat de cobalt. Ces études utilisent des procédés divers et leurs résultats permettent de souligner quelques points intéressants sur la synthèse de graphène sur cobalt.

La plupart de ces études utilisent des films minces de cobalt dont l'épaisseur varie de 100 nm à 500 nm. Le travail de Ramon *et al.* [59] étudie par ailleurs l'influence de l'épaisseur du film de cobalt sur le taux de recouvrement de graphène monocouche. Le procédé de CVD est à basse pression ($1,5 \cdot 10^{-8}$ Torr), à 800 °C et utilise de l'acétylène C_2H_2 comme précurseur carboné lors de l'injection suivi par un refroidissement rapide (la vitesse n'est pas précisée). Des films minces de cobalt de 100, 200 et 300 nm d'épaisseur sont déposés sur des substrats de SiO_2/Si . Les résultats montrent que tous les films de graphène recouvrent entièrement le

cobalt, par contre ils ne sont pas uniformes. Plus l'épaisseur du film est mince, plus le pourcentage de la surface recouverte de graphène monocouche est importante (80 % pour 100 nm, 17 % pour 200 nm et proche de 0 % pour 300 nm). L'épaisseur du film de graphène est contrôlée par l'épaisseur du substrat de cobalt car celle-ci détermine la quantité maximale d'atomes de carbone pouvant diffuser dans le substrat. Plus le film de cobalt est mince, moins le réservoir d'atomes de carbone est important. Ainsi, lors de la phase de ségrégation/précipitation pendant le refroidissement, la croissance de graphène multicouche est limitée.

Agir sur l'épaisseur du film mince n'est pas le seul moyen de réduire le nombre de couches du film de graphène et d'améliorer son uniformité. Ago *et al.* [54] ont travaillé sur l'influence de la qualité structurale du film mince de cobalt sur le film de graphène en comparant deux synthèses de graphène réalisées sur films minces de cobalt de 200 nm d'épaisseur déposés sur SiO₂/Si et sur monocristal de saphir. Les synthèses sont faites selon un procédé de CVD à pression atmosphérique à 900 °C et 1000 °C et refroidit rapidement (la vitesse n'est pas précisée). Le film mince de cobalt déposé sur SiO₂/Si est rugueux et polycristallin et le graphène formé sur ce substrat reflète la qualité structurale du film de cobalt. Le film de graphène est composé de nombreux petits domaines ayant des nombres de couches différents, le nombre important de joints de grain rendant la phase de précipitation du graphène incontrôlable. Le film mince de cobalt déposé sur le monocristal de saphir est quant à lui un film épitaxié de bonne qualité structurale et peu rugueux. A la température de synthèse de 1000 °C, un film de graphène monocouche uniforme est obtenu. A la température de synthèse de 900 °C, le film de graphène est majoritairement monocouche mais présente des zones multicouches. Il faut noter que, en comparaison avec la synthèse réalisée à 1000 °C, cette synthèse a nécessité un apport plus important en méthane et présente une bande D plus intense.

Deux autres études de croissance de graphène sur film mince de cobalt sont rapportées dans la littérature mais le procédé utilisé n'est pas un procédé de CVD à activation exclusivement thermique. Wang *et al.* [Wang2010] rapporte la croissance de graphène en utilisant un procédé de CVD assistée plasma sur un film mince de cobalt polycristallin de 450 nm déposé sur un substrat de Si. La température de synthèse est de 800 °C, la pression est de 220 Pa et un mélange de méthane et d'hydrogène est utilisé. Le film de graphène formé est très hétérogène en épaisseur. Des zones monocouches et bicouches sont observées ainsi que des zones ayant plus de couches. La transmittance d'environ 75 % suggère un nombre moyen d'environ 10 couches. Zhan *et al.*[74], rapporte la croissance de graphène sur cobalt par un procédé d'épitaxie à jet moléculaire (GSMBE). Dans ce cas, le mécanisme de croissance n'est pas un mécanisme de ségrégation/précipitation mais de croissance épitaxiale directe. La croissance est réalisée sur des films de cobalt de 500 nm d'épaisseur déposé sur SiO₂/Si à 3.10⁻³ Torr pour des températures de synthèse de 800 °C à 1000 °C et une vitesse de refroidissement de 10 °C/min. Les résultats montrent des films de graphène hétérogènes en particulier lorsque la température de synthèse est faible. A 950 °C, 93 % de la surface du cobalt est recouverte de graphène mono- et bicouche, le reste étant du graphène multicouche.

Enfin, une étude rapporte la synthèse de graphène par CVD à pression atmosphérique sur feuille de cobalt commerciale de 100 μm d'épaisseur. Le précurseur carboné utilisé est de l'éthylène C_2H_4 qui possède une température de décomposition plus faible que celle du méthane. La température de synthèse est de 975 $^\circ\text{C}$ et la vitesse de refroidissement de 60 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Le résultat montre un film de graphène multicouche, dont l'épaisseur n'a pas été déterminée.

1.3 Mesure et contrôle des caractéristiques du graphène

Lorsqu'on parle de graphène, il faut toujours le définir par ses caractéristiques tant il existe de « types » de graphène différents selon le procédé de croissance utilisé. Or, que ce soit à propos du nombre de couches, du niveau de dopage et de contrainte ou de sa structure, ces caractéristiques ont une forte influence sur les propriétés du graphène et, par extension, sur la performance des dispositifs utilisant du graphène. Le contrôle des caractéristiques du graphène formé est donc un enjeu majeur des travaux menés sur la croissance de graphène par CVD. Pour améliorer la maîtrise de la synthèse et ainsi pouvoir concevoir des films de graphène ayant les caractéristiques souhaitées, il est nécessaire de savoir mesurer correctement les caractéristiques du graphène.

Cette partie commence par une description de la signature Raman du graphène. Cette introduction est nécessaire car, de l'analyse d'un spectre Raman de graphène, on obtient de nombreuses informations qui sont utilisées dans les paragraphes suivant cette partie. Nous y abordons les méthodes de caractérisation de différentes propriétés d'un film graphène : le nombre de couches, le recouvrement, la taille des domaines, le taux de contrainte et le niveau de dopage.

1.3.1 Signature Raman du graphène

Le graphène a une signature Raman tout à fait particulière, son spectre présentant trois bandes principales G, D et 2D, liées aux vibrations dans le plan. La Figure 8 montre un spectre classique de graphène monocouche.

Située à environ 1580 cm^{-1} , la bande G du graphène est caractéristique des liaisons C-C sp^2 et correspond à un mode de vibration E_{2g} . C'est un mode doublement dégénéré associé aux phonons optiques TO (tangentielle optique) et LO (longitudinale optique). La Figure 7 représente de façon schématique les déplacements liés au mode G. Le processus Raman à l'origine de la bande G est simplement résonnant et du premier ordre (un seul phonon est impliqué).

La bande D, située vers 1350 cm^{-1} , correspond à processus Raman doublement résonnant [75]. Il implique un phonon TO et nécessite la présence de défauts (structuraux, de charges,...) pour être initié.

La bande 2D, située vers 2700 cm^{-1} , est une harmonique de la bande D. Le processus Raman, doublement résonnant, implique deux phonons TO de vecteurs d'ondes opposés permettant de satisfaire la règle de sélection en Raman. En conséquence, contrairement à la bande D, le mode 2D du graphène n'a pas besoin de la présence de défauts pour être activé.

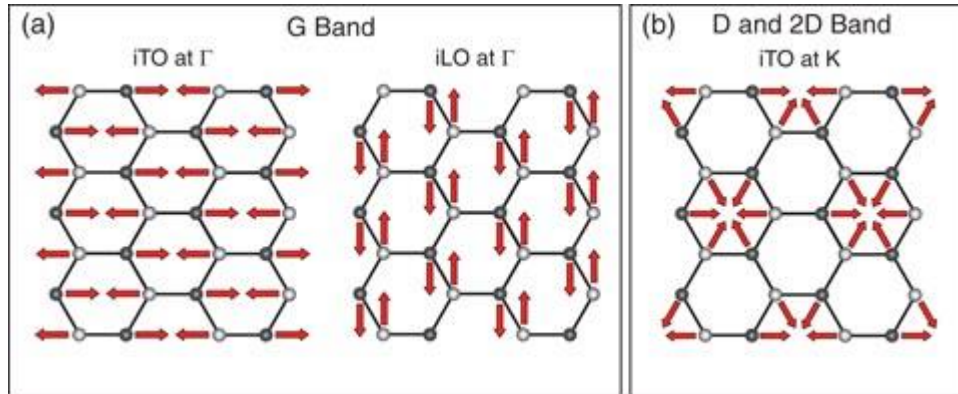


Figure 7 : Représentation schématique des modes de vibration dans le graphène associés aux modes G (a) et D (b). D'après Ferralis et al. [76]

1.3.2 Mesure et contrôle du nombre de couches

La détermination précise du nombre de couches d'un échantillon de graphène est essentielle tant les propriétés du graphène dépendent de celui-ci. Il existe de nombreuses méthodes permettant de mesurer le nombre de couches d'un film de graphène. Chacune ayant ses particularités, elles sont souvent complémentaires.

Contraste optique en réflexion

Un phénomène a eu un impact majeur sur les travaux menés par Novoslov et Geim en 2004 : il est possible de détecter du graphène et de différencier le nombre de couches lorsqu'il repose sur un substrat de Si/SiO₂ avec une certaine épaisseur de silice. Ce résultat étonnant permet d'évaluer rapidement le nombre de couches de graphène à l'aide d'un microscope optique. Il est ensuite établi qu'il y a un phénomène d'interférences optiques en réflexion, le système graphène/SiO₂/Si formant une cavité de type Fabry-Pérot [15], [16], [77]. L'épaisseur de silice et la longueur d'onde de la lumière incidente doivent être soigneusement choisies pour identifier le graphène et avoir un bon contraste entre les différentes épaisseurs [15]. Simple et permettant de caractériser rapidement une surface relativement grande de graphène, cette méthode nécessite évidemment de transférer le graphène sur un substrat de silice. Cette méthode est beaucoup utilisée afin de quantifier le recouvrement du substrat par le graphène en fonction du nombre de couches [59], [78]. Notons toutefois que, même dans

des conditions optimales, il est difficile de différencier le nombre de couches de graphène lorsque celui-ci est supérieur à cinq.

Mesure de la transmittance

Les électrons π pour un feuillet de graphène absorbent $\pi\alpha = 2,3 \%$ de la lumière, α étant la constante de structure fine. Il a été montré expérimentalement que la transmittance du graphène varie linéairement en fonction du nombre de couches, jusqu'à la limite de cinq couches [40], pour une longueur d'onde comprise entre 400 et 750 nm. En mesurant la transmittance de graphène suspendu ou reposant sur un substrat transparent, il est possible de déterminer le nombre de couches. Cette méthode est surtout utilisée pour mesurer la transmittance moyenne d'un film de graphène.

Evolution de la signature Raman du graphène en fonction du nombre de couche

Il y a une évolution marquée du spectre Raman du graphène lorsque le nombre de couches augmente (Figure 8.b). Tout d'abord, il y a un changement significatif de l'allure de la bande 2D. L'évolution de la structure électronique avec le nombre de couches explique les changements de la bande 2D [79]. Pour un graphène monocouche, la bande 2D est fine avec un profil lorentzien tandis que la bande 2D d'un graphène bicouche est élargie et peut être ajustée avec quatre courbes lorentziennes. A partir de cinq couches, l'allure de la bande 2D s'apparente beaucoup à celle du graphite avec le même profil à deux composantes lorentziennes 2D1 et 2D2. Il est alors difficile de conclure sur un nombre précis de couches de graphène. Enfin, s'agissant de l'évolution de la bande 2D avec le nombre de couches, il faut ajouter que l'allure de la bande 2D est également sensible au type d'empilement (Bernal ou turbostratique) et à l'orientation de couches de graphène. On peut par exemple citer le cas du graphène bicouche tourné (*twisted bilayer*) pour lequel la forme, la position, la largeur à mi-hauteur et l'aire des bandes varient en fonction de l'angle de rotation entre les deux couches [80], [81]. Il est alors possible qu'un graphène multicouches présente un pic 2D assimilable à celui d'un graphène monocouche [82]. Il est alors important de croiser les différentes informations obtenues : largeur, position et intensité des pics.

Comme autre évolution, on observe également que l'intensité de la bande G est sensible au nombre de couches de graphène. En effet, l'intensité de la bande G est proportionnelle au nombre de liaisons C-C sp^2 [83]. Ainsi, lorsque le nombre de couches augmente, l'intensité de la bande G augmente également.

La spectroscopie Raman est l'une des méthodes les plus utilisées pour caractériser l'épaisseur d'un échantillon de graphène. Toutefois, il y a un inconvénient majeur lorsqu'il s'agit uniquement de déterminer un nombre de couches : le spectre Raman évolue également avec beaucoup d'autres paramètres. On peut citer l'empilement et l'orientation des couches, ou encore le taux de contrainte et le niveau de dopage (voir section 1.3.4 et 1.3.5).

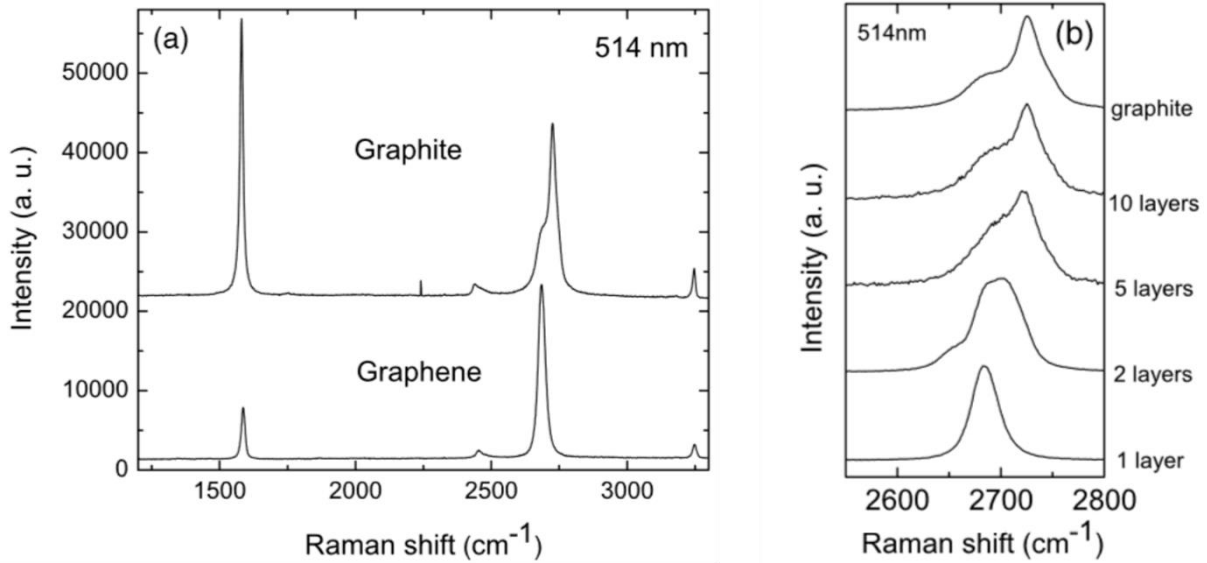


Figure 8 : a) Spectres Raman typiques de graphite (haut) et de graphène monocouche (bas). b) Evolution de l'allure de la bande 2D en fonction du nombre de couches. La longueur d'onde du laser est de 514 nm, d'après Ferrari et al. [79]

1.3.3 Défauts dans le graphène : taille des cristallites et densité de défauts

L'étude et la quantification des défauts dans le graphène sont essentielles pour évaluer et améliorer les performances du graphène synthétisé. Certaines applications, notamment en micro-électronique, nécessitent en effet une très bonne qualité structurale.

Dès 1970, F. Tuinstra et J.L. Koenig [84] montrent expérimentalement que, pour un monocristal de graphite, le rapport des aires des bandes D et G A_D/A_G est inversement proportionnel à la taille des cristallites L_a , mesurée par diffraction des rayons X. En effet, une bande D apparaît près d'un défaut ou d'un bord du graphène et l'intensité de la bande D dépend de la densité de défauts. En considérant le cas d'un nano-cristallite de graphène ou de graphite, l'intensité intégrée de la bande D est proportionnelle à la longueur des bords de la cristallite de graphène, soit $A_D \propto L_a$. L'intensité de la bande G dépend du nombre de liaisons C-C sp^2 , elle donc proportionnelle à la surface de la cristallite de graphène soit $A_G \propto L_a^2$. On retrouve donc $A_D/A_G \propto 1/L_a$. Le coefficient de proportionnalité est quant à lui dépendant de la longueur d'onde du laser [85], [86], soit $A_D/A_G = C_1(\lambda)/L_a$. Selon les travaux de Cançado *et al.* [86], la taille des cristallites L_a est donnée par l'équation (1.1) suivante :

$$[86] \quad L_a (nm) = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{A_D}{A_G} \right)^{-1} \quad (1.1)$$

Dans le cas d'une faible quantité de défauts, on introduit aussi la notion de distance entre les défauts L_d qui peut être directement liée à la densité de défaut $\sigma_d = 1/L_d^2$ [87], [88]. L'intensité de la bande D est proportionnelle à la quantité de défauts sondée par la surface du

faisceau laser. Pour une largeur de tache laser de L_L , il y a en moyenne $(L_L/L_d)^2$ défauts dans l'aire de la tache laser [83], soit $I_D \propto (L_L/L_d)^2$. L'intensité de la bande G est proportionnelle au nombre de liaisons C-C sp² sondé par le laser, on a $I_G \propto L_L^2$. D'où $I_D/I_G \propto 1/L_d^2$, pouvant s'écrire $I_D/I_G = C_2(\lambda)/L_d^2$. Selon l'article de Cançado *et al.* [88], la distance entre les défauts L_d est donnée par l'équation (1.2) suivante :

$$[88] \quad L_d^2 (nm^2) = (1,8 \times 10^{-9}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1.2)$$

Le processus Raman associé à la bande D dépend à la fois des défauts liés aux bords des cristallites de graphène et des défauts ponctuels. Les équations permettant de déterminer L_a (1.1) et L_d (1.2) ont donc été obtenues dans des conditions expérimentales particulières. Dans le cas de la mesure de la taille des cristallites L_a , des nanostructures de graphite pyrolytique hautement orienté ont été utilisées présentant très peu de défauts ponctuels et des tailles de domaines relativement faibles, comprises entre 20 et 550 nm. Les défauts liés aux domaines de graphène sont alors prépondérants. Dans le cas de la mesure de la distance entre les défauts L_d , le graphène étudié est obtenu par exfoliation mécanique. La taille des cristallites ($\sim 10 \mu m$) est très importante par rapport à la taille du faisceau laser ($\sim 1 \mu m$) permettant de s'affranchir des défauts liés aux bords des domaines et de ne mesurer que les défauts ponctuels, créer par un bombardement ionique.

Les grandeurs L_a et L_d sont donc associées à deux domaines différents pour lesquels soit ces sont les défauts liés aux domaines qui sont prépondérants soit ce sont les défauts ponctuels. Dans le cas du graphène synthétisé et étudié dans ces travaux, la taille des cristallites de graphène obtenus est assez faible et le graphène présente également des défauts ponctuels. Cela est dû au procédé de synthèse par CVD à pression atmosphérique. Il est alors difficile de déterminer dans quel domaine nous nous situons et donc quelle grandeur, entre L_a et L_d , est la plus adaptée pour décrire le graphène.

1.3.4 Mesure du niveau de dopage

Le graphène est un matériau particulièrement sensible à son environnement et notamment aux transferts de charges électroniques qui affectent sa structure électronique. Le dopage du graphène peut être dû au substrat sur lequel il repose, ou encore à des molécules déposées sur sa surface. La variation de la densité de charges électriques dans le graphène affectant fortement certains modes de phonons en raison du fort couplage électron-phonon, la spectroscopie Raman est une technique de choix pour mesurer un niveau de dopage. La mesure est non destructive, rapide et peut être localisée.

Pour étudier l'effet du dopage sur le spectre Raman du graphène, plusieurs travaux ont été réalisés en réalisant un transistor au graphène permettant de moduler le niveau de Fermi du graphène tout en effectuant des mesures en spectroscopie Raman [89]–[91]. Les études montrent que le dopage « trou » et le dopage « électron » entraînent un décalage de

la position de la bande G vers les plus hautes fréquences ainsi qu'une diminution de sa largeur à mi-hauteur (Figure 9). L'effet sur la bande 2D est moins marqué et semble plus controversé. Alors que Stampfer *et al.* [90] montrent que la position de la bande 2D évolue vers les plus hautes fréquences quel que soit le type de dopage (les variations de position sont très faibles, de l'ordre de 2 cm^{-1}), Das *et al.* [89] mesurent une augmentation de la fréquence pour un dopage « trou » et une diminution de la fréquence pour un dopage « électron ».

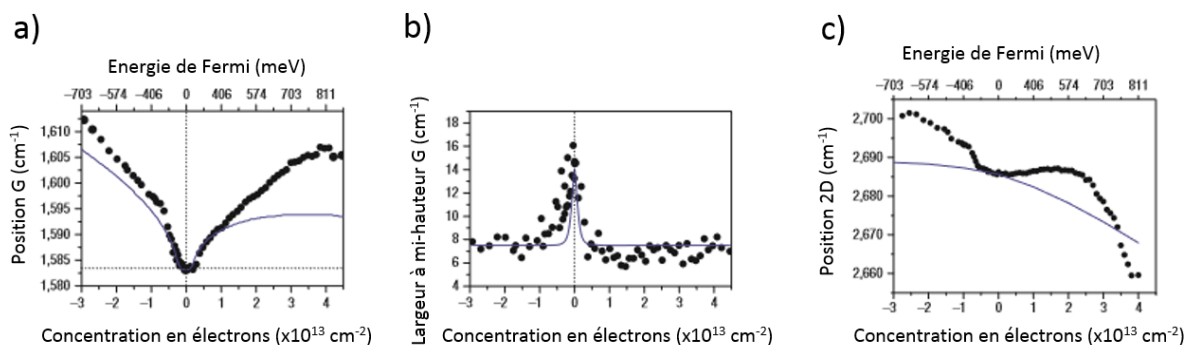


Figure 9 : Variation de a) la position de la bande G, b) la largeur à mi-hauteur de la bande G, c) la position de la bande 2D en fonction du niveau de dopage d'après Das et al. [Das2008].

1.3.5 Elongation du graphène et réponse Raman

La réponse Raman du graphène est sensible aux elongations dues à des contraintes mécaniques en traction ou en compression. Dans le cas de contrainte uniaxiale, l'évolution de la signature Raman en fonction de l'élongation est étudiée en couplant des mesures en spectroscopie Raman à un dispositif permettant d'appliquer une contrainte à un substrat flexible (PET, PDMS ou PMMA) sur lequel est déposé du graphène. L'application d'une contrainte uniaxiale sur le graphène brise la symétrie et lève la dégénérescence du mode E_{2g} ce qui entraîne un dédoublement de la bande G en deux composantes G^- et G^+ [92], [93]. Le comportement n'est pas symétrique s'il s'agit d'une déformation en compression ou en traction. En compression, les fréquences des bandes G^- et G^+ sont décalées vers les hautes fréquences tandis qu'en traction, elles sont décalées vers les basses fréquences [94]. Dans les deux cas, plus la déformation est importante, plus l'écart entre G^- et G^+ est important. Concernant la bande 2D, il s'avère qu'une contrainte uniaxiale déforme la zone de Brillouin et change la position des cônes de Dirac [83]. Ce changement de la structure électronique du graphène entraîne un élargissement de la bande 2D [92] ou un dédoublement de la bande 2D en $2D^-$ et $2D^+$ [95]–[98].

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

L'objectif de ce chapitre est de décrire l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour réaliser le travail présenté dans ce manuscrit. Ces techniques expérimentales ont été choisies pour répondre à deux demandes. La première est de mettre en place un procédé permettant de synthétiser du graphène par CVD sur substrat de cobalt à pression atmosphérique. L'optimisation du procédé et l'étude du mécanisme de synthèse s'appuient sur la caractérisation des films de graphène formés. La seconde est la mise en place d'une méthodologie de caractérisation localisée et multi-techniques innovante.

La première partie traite de la réalisation des échantillons, de la synthèse du graphène et des films minces de cobalt puis des techniques de transfert et de localisation nécessaires à une caractérisation poussée de l'échantillon. La seconde partie est dédiée aux techniques de caractérisation complémentaires.

2.1 Elaboration des échantillons

2.1.1 Synthèse de graphène sur cobalt par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

a) Principe

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*) permet de former un matériau solide sur un substrat choisi. Ce procédé consiste à exposer une surface à recouvrir à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse de façon à provoquer une réaction chimique. L'énergie d'activation nécessaire pour entraîner la réaction chimique est apportée par un chauffage à température élevée, généralement comprise entre 600°C et 1100°C. De nombreuses variantes ont été développées, dont la CVD à pression atmosphérique ou à basse et très basse pression ou encore des procédés à plus basses températures utilisant des sources d'énergie additionnelles telles que les plasmas ou les lasers. Cette souplesse du procédé de CVD permet l'élaboration de nombreuses variétés de revêtements ou de couches minces, qu'ils soient métalliques ou conducteurs, organiques ou inorganiques, cristallins ou vitreux. Le procédé de CVD est largement utilisé dans l'industrie pour réaliser des revêtements protecteurs contre l'usure mécanique ou la corrosion ainsi que pour obtenir des couches minces utilisées dans la réalisation de composants pour l'optique ou la microélectronique. Le procédé de CVD est notamment largement utilisé pour produire toutes sortes de matériaux carbonés tels que des couches de pyrocarbone ou de DLC (*Diamond Like Carbon*) ou encore des nanotubes de carbone, matériau prometteur dont la technologie est plus mature que celle du graphène. Dans le contexte spécifique du graphène, la synthèse par un procédé de CVD est actuellement la plus adaptée en vue d'une production à plus grande échelle car elle est reproductible et autorise la formation de couches de haute qualité cristalline.

b) Dispositifs expérimentaux

Deux dispositifs de CVD ont été utilisés dans ce travail. Le premier fonctionne à pression réduite tandis que le deuxième est à pression atmosphérique.

Le dispositif de CVD élaboré à l'Institut Néel par l'équipe « Systèmes Hybrides de Basse Dimensionnalité » a été spécialement conçu pour la synthèse de graphène sur substrats métalliques. Principalement utilisé pour la synthèse de graphène sur feuille de cuivre [21], il a permis les premières études et les premiers protocoles de synthèse de graphène sur cobalt rapportées dans ce travail. Le substrat métallique est inséré dans un réacteur en quartz de 8 cm de diamètre et de 1 m de long. Le four dont il est équipé possède trois zones de chauffage et peut atteindre des températures allant jusqu'à 1050°C et homogènes sur 30 cm. L'apport du mélange de gaz, composé de méthane, d'hydrogène et d'argon, est assuré par quatre

débitmètres massiques. La pression dans le réacteur est ajustée indépendamment du flux de gaz par une pompe. Enfin, l'ensemble des paramètres importants du procédé (température, débits des gaz et pression) est contrôlé en temps réel par un automate. Les synthèses de graphène sur feuille de cobalt par CVD à pression réduite ont été réalisées avec l'aide d'Amina Kimouche (Institut Néel, Grenoble) et encadrées par Johann Coraux (Institut Néel, Grenoble).

Dans le cas du dispositif de synthèse conçu au laboratoire Francis Perrin pour cette thèse, il a été choisi de développer un procédé de CVD à pression atmosphérique, mieux adapté aux besoins d'une production à grande échelle. Ce dispositif, présenté Figure 10, est simple, mais permet de contrôler de nombreux paramètres qui influent sur le résultat de la croissance de graphène sur cobalt. Dans ce manuscrit, les trois paramètres suivant ont été particulièrement étudiés :

- la composition du mélange de gaz
- la température de synthèse
- la vitesse de refroidissement

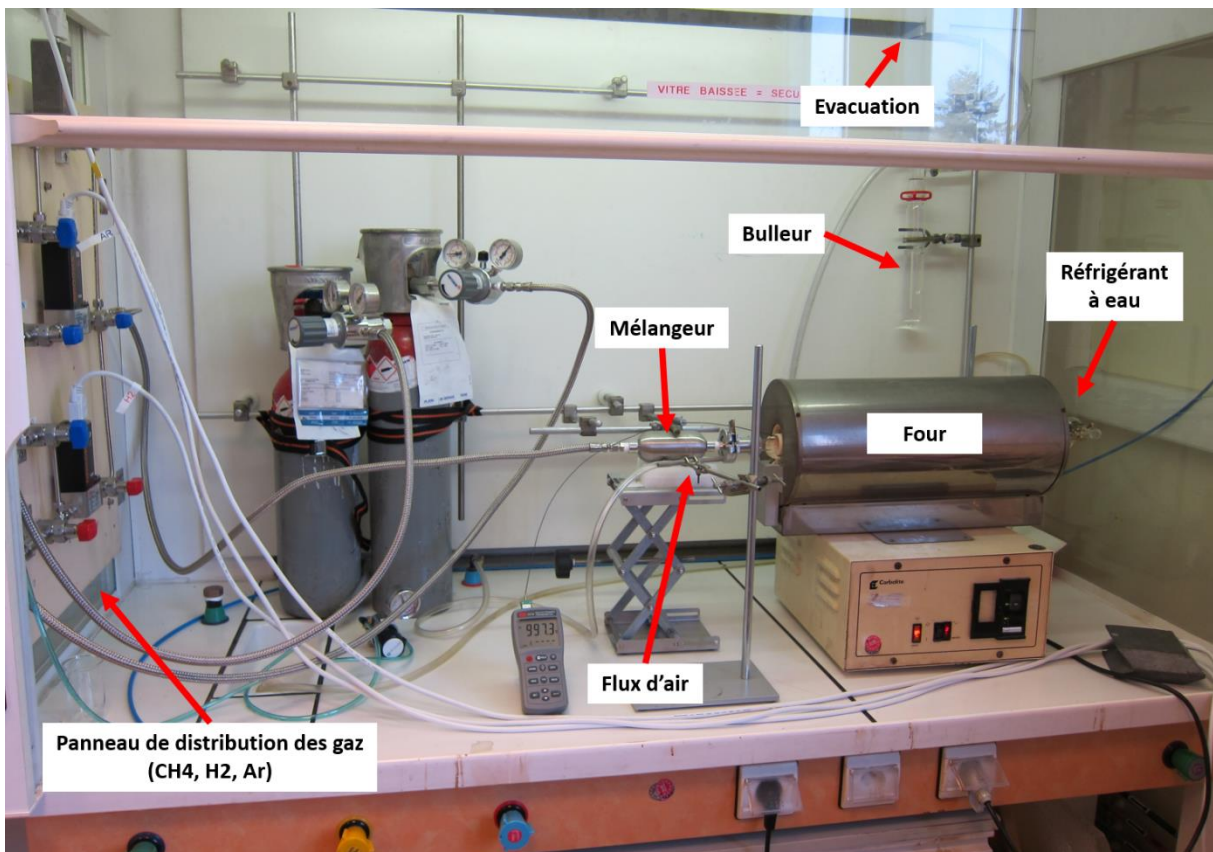


Figure 10 : Photo du dispositif de synthèse de graphène par CVD à pression atmosphérique

Un mélange de gaz composé de méthane (N 5.5), d'hydrogène (N 5.0) et d'argon (N 4.5) est injecté par trois régulateurs de débit massique permettant de régler et de mesurer avec précision et en temps réel le débit de chaque gaz. Un tube en quartz de 1,9 cm de

diamètre et de 70 cm de long sert de réacteur de croissance et est placé dans un four tubulaire possédant une zone isotherme de 5 cm et pouvant atteindre des températures jusqu'à 1100°C. Le substrat de cobalt, d'une taille maximale de 4 cm x 1,6 cm, est placé au centre du four sur un support en quartz. La face de l'échantillon posée sur le quartz est systématiquement repérée. A la sortie du réacteur, le gaz traverse un réfrigérant à eau puis un bulleur d'huile minérale afin de visualiser le flux de gaz et d'isoler le système de l'atmosphère.

Le contrôle de la température pendant la synthèse est assuré par un thermocouple 'externe' placé entre la paroi interne du four et la paroi externe du réacteur en quartz. Une étude du profil thermique du four a été réalisée au préalable dans des conditions similaires à celles d'une synthèse classique en remplaçant le substrat par un thermocouple et le mélange de gaz par un flux d'argon pur. Ainsi, la différence de température entre le thermocouple 'externe' et la position de l'échantillon a été mesurée et est prise en compte lors des synthèses.

Le refroidissement est assuré en coupant la chauffe du four et en insufflant un flux d'air entre la paroi interne du four et la paroi externe du réacteur en quartz. La variation du débit du flux d'air associée au contrôle en continu de la température pendant la phase de refroidissement permet de faire varier la vitesse de refroidissement de 10 °C/min à 100 °C/min.

2.1.2 Elaboration de films minces de cobalt par pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une méthode d'élaboration de couche mince permettant le dépôt de nombreux types de matériaux, qu'ils soient simples ou composés, réfractaires ou non, alliés ou non, conducteurs ou diélectriques. Le substrat sur lequel on souhaite former le film mince est placé dans un réacteur contenant le matériau à déposer, soit une cible de cobalt dans notre cas. L'enceinte est mise sous vide puis une faible pression de gaz plasmagène (argon) est injectée. L'application d'une différence de potentiel entraîne la création d'un plasma entre les parois du réacteur (anode) et la cible (cathode). Les ions positifs Ar^+ du plasma sont attirés par la cible et leur impact à la surface de la cible entraîne l'éjection d'atomes de la cible par transfert de quantité de mouvement. Les atomes de la cible vont ensuite se condenser sur le substrat et former le film mince.

Dans notre travail, des films minces de cobalt d'environ 200 nm d'épaisseur, de bonne qualité structurale, peu rugueux et ayant une orientation cristalline préférentielle sont nécessaires pour permettre l'étude du graphène par diffraction des rayons X en incidence rasante. Ces films de cobalt ont été déposés sur des substrats de saphir (0001) monocristallins mesurant 6 x 6 x 10 mm³. Les dépôts sont réalisés en collaboration avec Philippe David (Institut Néel, Grenoble) sur un appareil de pulvérisation cathodique radiofréquence. Après une phase de décapage de la cible de cobalt sous l'action du plasma d'argon, le dépôt est réalisé pendant

2500 s à une puissance de 40 W. Situé à 100 mm de la cible, le porte-substrat est porté à la température de 500°C afin d'améliorer la qualité structurale du film comme le préconise le travail de Ago *et al.*[54].

2.1.3 Transfert du graphène sur cobalt vers un autre substrat

Le graphène obtenu après le procédé de CVD repose sur un substrat de cobalt. Or de nombreuses applications requièrent de transférer le graphène sur d'autres types de substrats. Par exemple, on peut citer la réalisation de dispositifs électroniques qui nécessitent du graphène sur un substrat isolant ou encore la fabrication d'électrodes flexibles transparentes qui implique de transférer le graphène sur des films polymères. Dans notre cas, la caractérisation des échantillons de graphène réalisés a nécessité le transfert du graphène sur deux types de substrats différents. Soit le graphène est transféré sur un *wafer* de SiO₂(285 nm)/Si afin de pouvoir comparer les signatures Raman avec celles de la littérature, le *wafer* de SiO₂(285 nm)/Si étant un substrat de référence. Il permet également de caractériser le graphène en réflexion. Soit il est transféré sur un substrat transparent de saphir afin de réaliser des mesures de transmittance.

Pour ce travail, deux méthodes de transfert du graphène sur cobalt vers un autre substrat ont été utilisées selon le type de substrat ayant servi pour la croissance. Une méthode basée sur la dissolution du cobalt a été utilisée pour les échantillons de graphène synthétisés sur un film mince de cobalt, tandis qu'une méthode électrochimique a été utilisée dans le cas d'échantillons de graphène synthétisés sur feuilles de cobalt commerciales. Toutes les opérations ont été réalisées en salle blanche.

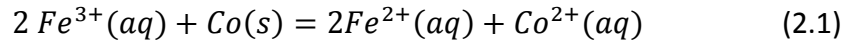
a) *Méthode de transfert par dissolution du cobalt*

Le transfert des échantillons de graphène synthétisés sur films minces de cobalt déposés sur saphir est effectué selon une méthode bien décrite dans la littérature [99] reposant sur la dissolution du substrat métallique.

Le protocole ci-dessous (Figure 11) s'appuie à la fois sur les travaux de Li ainsi que sur le savoir-faire de l'Institut Néel. Voici les principales étapes du transfert :

- ✓ **Etape 1** : un film de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est déposé par enduction centrifuge (*spin coating*) afin de protéger le graphène et de faciliter le transfert. Pour cela, une goutte de PMMA (4%) est déposée sur l'échantillon et le dépôt est réalisé à 4000 tr/min pendant 60 s.

- ✓ Etape 2 : dissolution du film de cobalt dans une solution de chlorure ferrique (FeCl_3) de concentration 1 mol/L pendant environ deux heures. Le film de Co est lentement dissout selon la réaction suivante :



Après la dissolution complète du film de cobalt, le graphène recouvert de PMMA flotte à la surface de la solution.

- ✓ Etape 3 : le film de graphène recouvert de PMMA est rincé dans cinq bains successifs d'eau distillée, puis il est « pêché » en utilisant le nouveau substrat. La surface du substrat a été préalablement nettoyée dans un bain d'acétone placé dans un bac à ultrasons puis en appliquant un plasma d'oxygène.
- ✓ Etape 4 : après séchage, le PMMA est enlevé par dissolution dans un bain d'acétone suivi d'un rinçage à l'isopropanol.

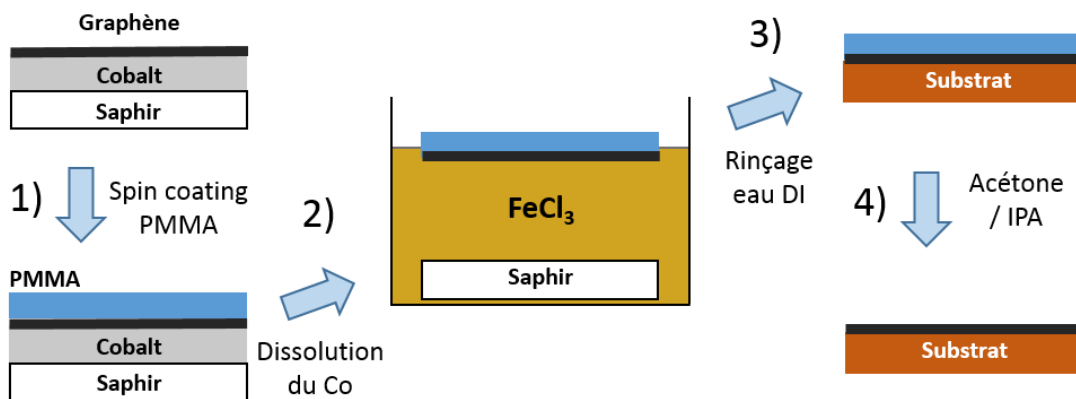
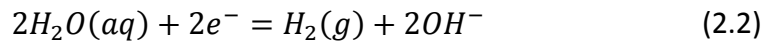


Figure 11 : Représentation schématique des étapes de transfert par dissolution du substrat de cobalt

b) Méthode électrochimique

La méthode de transfert électrochimique utilisée dans ce manuscrit est adaptée des techniques publiées dans le travail de Wang *et al.*, et Gao *et al.* [56], [57] développées respectivement à partir de graphène synthétisé sur des substrats de cuivre et de platine. Cette méthode permet la séparation du graphène sans détruire le substrat métallique. La face supérieure de l'échantillon de graphène sur feuille de cobalt –celle qui ne repose pas sur le porte-substrat lors de la synthèse– est tout d'abord recouverte d'un film de PMMA,

conformément à l'étape 1 décrite dans le procédé de transfert par dissolution du cobalt. La face inférieure est ensuite exposée à un plasma d'oxygène afin d'y supprimer le graphène (seul le graphène sur la face supérieure est transféré). L'échantillon PMMA/graphène/cobalt est utilisé comme cathode dans un montage d'électrochimie constitué d'une anode de cobalt et d'une solution aqueuse de NaOH à 1 mol/L comme électrolyte. L'application d'une tension de 3 V aux bornes des électrodes entraîne la réduction de H₂O à la cathode selon la formule suivante :



La formation de bulles d'hydrogène à l'interface graphène/cobalt résultant de la réduction de H₂O, suffit à détacher le film de graphène de son substrat de cobalt (Figure 12). La séparation complète d'un film d'environ 1 cm² dure 90 s à 120 s. En comparaison, la séparation d'un film de graphène sur feuille de cuivre dure environ 15 s dans les mêmes conditions. La suite du transfert est identique aux étapes 3 et 4 de rinçage, pêche, séchage et retrait du PMMA décrites dans le procédé de transfert par dissolution du cobalt.

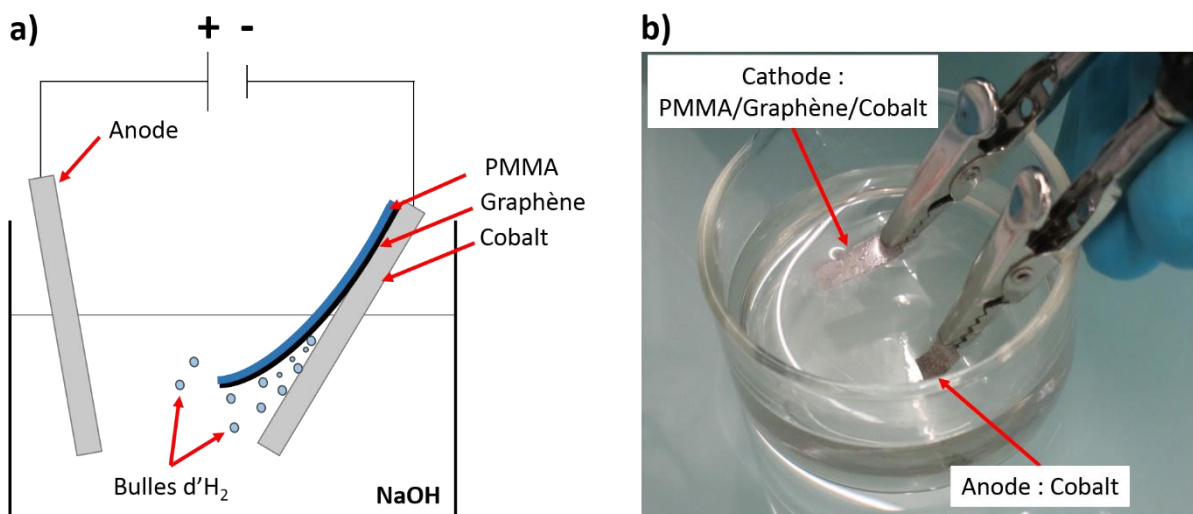


Figure 12 : Représentation schématique (a) et photographie (b) du dispositif de transfert électrochimique

2.1.4 Marquage par lithographie électronique

La lithographie électronique est une technique très utilisée en microélectronique et nano-fabrication pour réaliser des structures dans des matériaux avec une résolution d'environ 10 à 20 nm. Le principe de la lithographie électronique consiste à réaliser une empreinte du motif souhaité dans un matériau photosensible grâce à l'exposition de la surface

à un faisceau d'électrons. L'analogie avec un microscope électronique à balayage (MEB) est importante, car il s'agit de produire un faisceau d'électrons et de le guider à la surface de l'échantillon. C'est pourquoi, de nombreux dispositifs de lithographie électronique, dont celui utilisé ici, sont des MEB adaptés de façon à pouvoir contrôler le déplacement du faisceau d'électrons pour suivre le motif voulu. Après l'exposition au faisceau d'électrons, plusieurs étapes peuvent être nécessaires jusqu'à l'obtention de la structure souhaitée, parmi lesquelles des étapes de développement de la résine photosensible, d'évaporation de métal ou de gravure.

Dans ce travail, la lithographie électronique a été utilisée pour réaliser un marquage dans le graphène pour repérer des zones bien précises de l'échantillon. Ce marquage doit être fait lorsque le graphène est sur le substrat de cobalt afin de réaliser une première série de caractérisations puis il doit être visible après transfert afin de caractériser une seconde fois la même zone sur le nouveau substrat. La Figure 13 décrit le procédé de marquage des échantillons par lithographie électronique. Les différentes étapes sont les suivantes :

- (1) Dépôt de PolyMéthacrylate de Méthyle (PMMA), matériau photosensible, par enduction centrifuge (vitesse de 4000 tr/min pendant 60 s)
- (2) Dessin du motif souhaité et exposition partielle de l'échantillon au faisceau d'électrons (dose de $230 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, tension d'accélération de 20 kV et temps d'exposition de 20 s) réalisé avec un MEB Léo 1530 (FESEM) piloté par un système RAITH Elphy Plus
- (3) Développement dans une solution de méthylisobutylcétone (MIBK) et d'isopropanol (IPA) avec un ratio volumique de 1/3 pendant 35 s puis rinçage dans l'IPA
- (4) Gravure du graphène non protégé par le PMMA par plasma d'oxygène (puissance de 100 W, temps d'exposition de 10 s)
- (5) Retrait du PMMA en plongeant l'échantillon dans un bain d'acétone

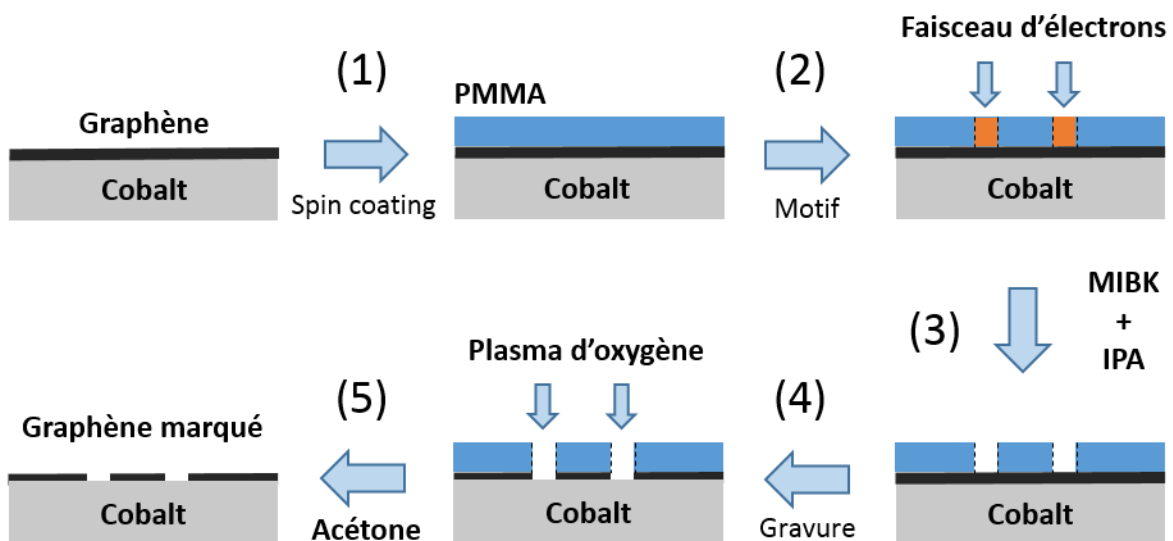


Figure 13 : Schéma des étapes du procédé de marquage des échantillons par lithographie électronique.

La Figure 14 montre un échantillon de graphène sur film mince de cobalt de 200 nm d'épaisseur marqué par lithographie. Sur cette photo prise au microscope optique, le PMMA n'a pas été retiré afin de bien visualiser le motif créé. L'ensemble de ces étapes ont été réalisées en salle blanche, à la plateforme Nanofab de l'Institut Néel, avec l'aide de Zheng (Vitto) Han (Institut Néel, Grenoble).

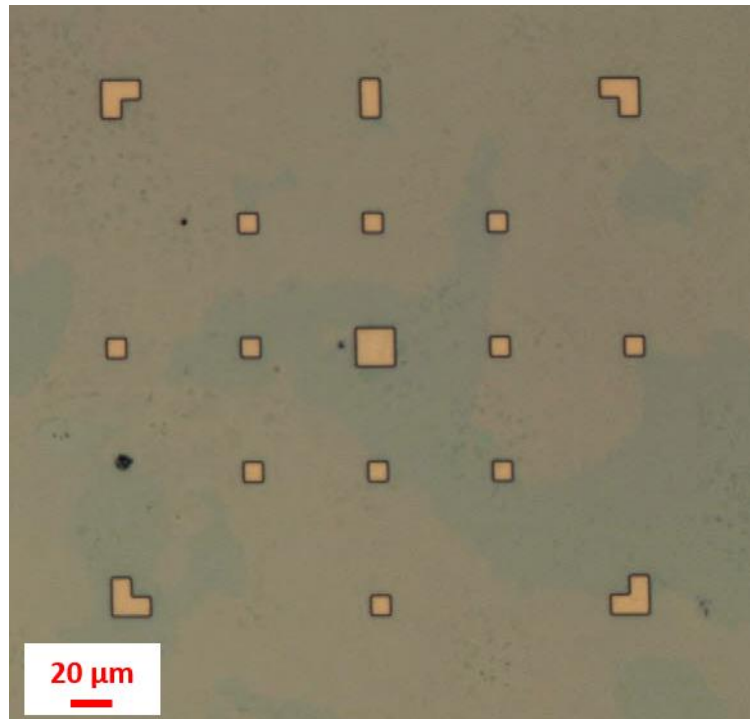


Figure 14 : Exemple de lithographie électronique sur un échantillon de graphène formé sur film mince de cobalt (200 nm).
Photo prise au microscope optique

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est un puissant outil de caractérisation des matériaux permettant d'imager à haute résolution la surface d'un échantillon. Le principe de cette technique repose sur la détection de rayonnements émis d'une zone proche de la surface de l'échantillon lors du balayage de cette surface par un faisceau d'électrons. Parmi ces rayonnements dus à l'interaction électrons-matière, on distingue :

- l'émission d'électrons secondaires de faible énergie (< 50 eV)
- les électrons rétrodiffusés

- l'émission d'électrons Auger
- l'émission de photons : UV, visible, IR
- l'émission de rayons X

Si l'on dispose du détecteur correspondant à un type d'émission, celui-ci produit un signal électrique proportionnel à l'intensité de l'effet détecté. Le signal électrique sert à moduler le faisceau d'un tube image, dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau primaire, pour former une image sur un écran. Il y a donc une correspondance spatiale entre un point de l'échantillon et un point de l'image et l'intensité du pixel de l'image est proportionnelle à l'intensité du phénomène détecté à ce point de l'échantillon.

L'utilisation d'un faisceau d'électrons, dont la longueur d'onde associée est de l'ordre de 0,01 nm pour un potentiel d'accélération de 20 kV, permet d'obtenir des images avec une très bonne résolution, de l'ordre du nanomètre pour une tension de 15 kV. Le MEB ne permet pas seulement d'observer la surface d'un échantillon. Avec les modules nécessaires, il est par exemple possible d'analyser la composition chimique par analyse des photons X générés en fonction de leur énergie (EDS pour *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) ou l'orientation cristallographique des grains par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD pour *Electron BackScatter Diffraction*).

Concernant le travail présenté dans ce manuscrit, un MEB Zeiss Ultra 55, installé au laboratoire Francis Perrin et équipé d'un détecteur *In Lens*, a été utilisé pour obtenir des images en topographie de graphène sur substrat de cobalt ou de graphène après transfert sur wafer de silicium (SiO₂ (285 nm)/Si). L'utilisation d'un détecteur d'électrons secondaires dans la colonne (*In Lens*) et d'un faible potentiel d'accélération (3 kV) afin d'optimiser l'apport d'électrons secondaires du graphène par rapport à ceux du substrat permettent de visualiser le graphène avec un contraste maximum. Ces images apportent plusieurs informations importantes sur la croissance du graphène : la confirmation de la présence de graphène, le taux de recouvrement du substrat de cobalt par le graphène et un contraste lié au nombre de couches. Tout d'abord, il est possible d'affirmer qu'il y a eu croissance de graphène lorsqu'on distingue les ridules que forme le graphène lors du refroidissement [100], [101] et qui apparaissent sur les images sous forme de lignes blanches (Figure 15.a). De plus, l'intensité des électrons secondaires détectés décroît lorsque le substrat est recouvert de graphène. Les zones sans ridule, donc sans graphène, sont plus claires, il est alors possible de déterminer l'aire totale qu'elles occupent. Les opérations sur les images MEB sont réalisées avec le logiciel Matlab en utilisant les fonctions *imread*, *im2bw* et *bwarea*. A partir d'une image MEB, en choisissant le bon seuil d'intensité, on peut obtenir une image binaire de l'image MEB pour laquelle les zones sans graphène sont blanches (pixels < seuil) et les zones recouvertes sont noires (Figure 15.c). Le taux de recouvrement est alors défini par la formule suivante :

$$\tau = \frac{\text{nombre pixels noirs}}{\text{nombre total de pixels}} \quad (2.3)$$

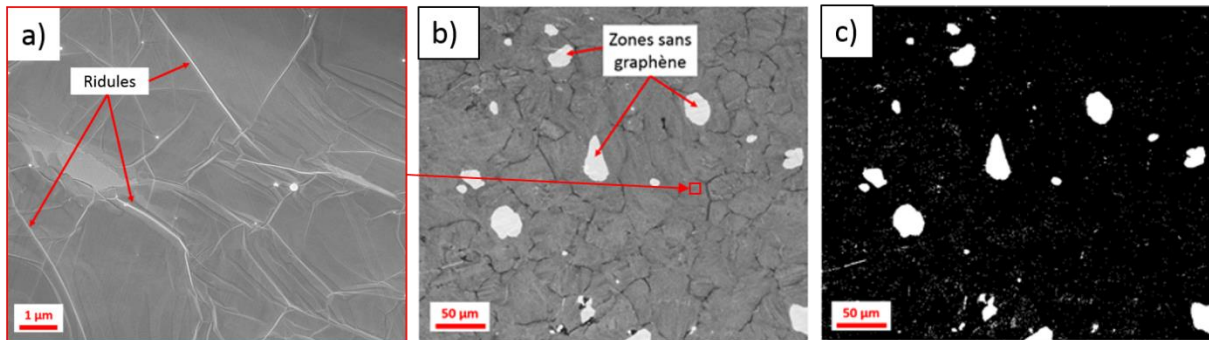


Figure 15 : a) et b) Images MEB de graphène sur feuille de cobalt à différents grossissements. Les différences de contraste entre les zones avec et sans graphène sont visibles sur l'image (b). L'image (a) montre la présence de ridules sur les zones foncées de (b) et donc la croissance de graphène. L'image c) résulte de la transformation de l'image b) en image binaire pour laquelle les zones sans graphène sont blanches et celles recouvertes de graphène sont noires.

2.2.2 Mesure optique de la transmittance du graphène

Des mesures de transmittance ont été réalisées afin de connaître le nombre moyen de couches de graphène après leur transfert sur un substrat transparent de saphir. Ces mesures sont réalisées en utilisant un montage expérimental spécialement développé au laboratoire Francis Perrin au cours de ma thèse avec l'aide d'Olivier Sublemontier (CEA-IRAMIS, Saclay). Ce montage comporte un laser ayant une longueur d'onde de 650 nm, une largeur de faisceau de 3 mm et une puissance de 10 mW. Le dispositif comprend également un ensemble optique composé de miroirs, d'un réducteur de faisceau constitué d'une lentille convergente et d'une lentille divergente permettant de réduire le diamètre du faisceau à 1 mm, d'un filtre pour diminuer l'intensité du faisceau, d'un porte-échantillon permettant le déplacement précis de l'échantillon et enfin d'une photodiode pour mesurer la puissance transmise. La puissance nominale mesurée sans échantillon est d'environ 1 mW.

L'échantillon de graphène sur substrat de saphir est placé sur le porte-échantillon afin de mesurer la puissance du faisceau transmis. Plusieurs mesures sont réalisées sur toute la surface de l'échantillon. La transmittance $\tau(\lambda, G)$ est définie par la formule suivante :

$$\tau(\lambda, G) = \frac{P(\lambda, G)}{P(\lambda, S)} \quad (2.4)$$

où $P(\lambda, G)$ est la puissance transmise par l'échantillon de graphène sur le substrat de saphir et $P(\lambda, S)$ est la puissance transmise par le substrat de saphir nu. Le nombre de couches de

graphène est évalué en considérant l'extinction théorique d'une couche de graphène déposée sur un substrat de saphir. Lorsqu'il est suspendu, chaque couche de graphène absorbe $\eta = 2,3$ % de la lumière incidente [40]. Lorsqu'il est déposé sur un substrat transparent, il faut prendre en compte les phénomènes de réflexion/réfraction. Dans ce cas, l'extinction d'un feuillet de graphène est déduite de l'équation suivante :

$$[82] \quad \eta = 1 - \frac{T}{T_0} \quad (2.5)$$

où T_0 est la transmittance du substrat de saphir nu et T la transmittance modifiée d'un feuillet de graphène reposant sur le substrat de saphir.

D'après les travaux de Stauber *et al.*[102], T peut être exprimé selon :

$$[102] \quad T = \frac{4n}{\left|1 + n + \frac{N\sigma}{\varepsilon_0 c}\right|^2} \quad (2.6)$$

avec $\sigma = \frac{\pi e^2}{2h}$; n étant l'indice de réfraction du substrat, N le nombre de couches de graphène et σ la conductivité optique d'un feuillet de graphène isolé [40].

Soit $x = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 c}$, on a alors $T = \frac{4n}{|1+n+Nx|^2}$

L'équation (2.5) devient alors :

$$\eta = 1 - \frac{\frac{4n}{|1+n+Nx|^2}}{\frac{4n}{(1+n)^2}}$$

$$\eta = 1 - \frac{(1+n)^2}{(1+n+Nx)^2} \quad (2.7)$$

Le développement limité au premier ordre de l'équation (2.7) en x , avec $\frac{Nx}{1+n} \ll 1$ donne :

$$\eta = \frac{2Nx}{1+n} \quad (2.8)$$

Dans le cas d'un feuillet de graphène suspendu : $\eta = 2,3$ %, $N = 1$ et $n = 1$
soit $\eta = x = 2,3$ %.

Dans le cas de graphène déposé sur un substrat de saphir ($n = 1,77$), on obtient $\eta = N*1,66$ %.

Chaque feuillet de graphène déposé sur un substrat de saphir absorbe 1,66 % de la lumière incidente. Avec cette valeur, la mesure de la transmittance du système graphène/saphir permet de déterminer le nombre de couches du film de graphène.

2.2.3 Contraste optique en réflexion

Après transfert sur un wafer de silicium ayant une épaisseur bien précise de silice (285 nm dans notre cas), il est possible de déterminer le nombre de couches de graphène grâce aux différences de contraste optique en réflexion [103]. Dans notre travail, la méthodologie adoptée est celle publiée par Wang *et al.* [104]. Une image en microscopie optique du film de graphène exfolié sur SiO₂(285 nm)/Si est réalisée (Figure 16.a). Cette image est traitée avec la fonction *Imread* du logiciel Matlab qui permet de lire une image. Il en résulte trois matrices contenant chacune la valeur de l'intensité du pixel de l'image originale pour les couleurs rouge, vert et bleu. Les images b, c et d (Figure 16) sont issues de ces trois matrices. On remarque que le contraste dû à la différence d'épaisseur de graphène est maximum dans le cas de la Figure 16.c, correspondant à la couleur verte, c'est donc cette image/matrice qui est utilisée par la suite.

Le contraste est défini selon la formule suivante :

$$C = \frac{I_{Sub} - I_G}{I_{Sub}} \quad (2.5)$$

où I_{Sub} est l'intensité réfléchie par le substrat nu (valeur d'un pixel d'une zone sans graphène) et I_G l'intensité réfléchie par le graphène sur le substrat (valeur d'un pixel d'une zone avec graphène). Wang *et al.* [104] établit une relation linéaire entre le contraste C et le nombre de couches de graphène, compris entre 1 et 4. Cette relation est confirmée expérimentalement (Figure 16.e) et s'écrit de la manière suivante :

$$C = 0,0778x + 0,005 \quad (2.6)$$

où C est le contraste et x le nombre de couches.

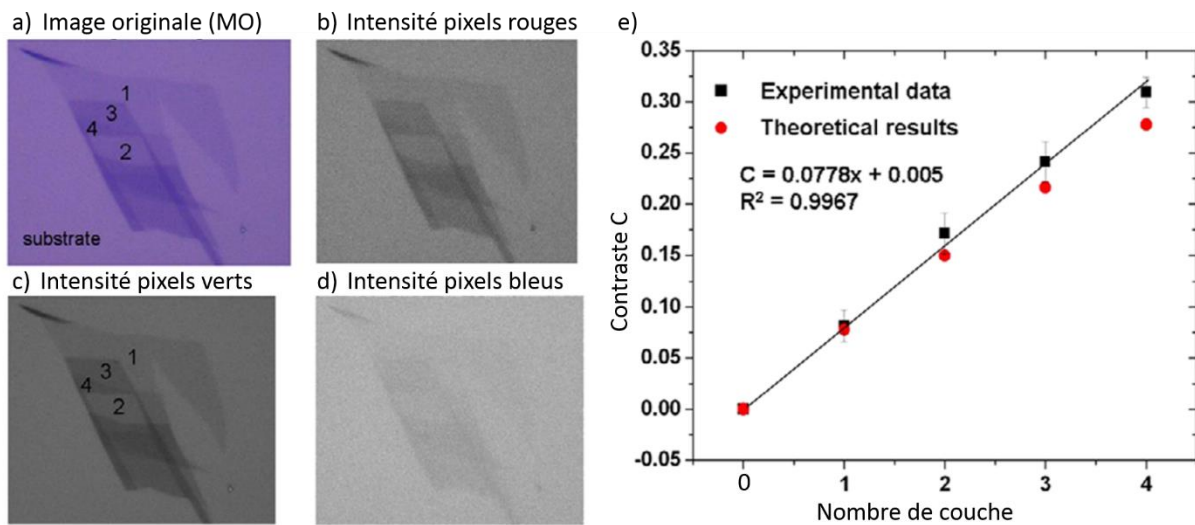


Figure 16 : (a) Image en microscopie optique de graphène exfolié sur substrat $\text{SiO}_2(285 \text{ nm})/\text{Si}$. (b) à (d) représentation de l'image originale (a) en sélectionnant seulement les pixels rouges (b), verts (c) et bleus (d). Ces nouvelles images sont représentées avec 256 niveaux de gris et obtenues en utilisant la fonction `Imread` du logiciel Matlab. (e) Relation entre le contraste C et le nombre de couches de graphène, obtenue à partir de l'image (c)

Pour notre étude, nous avons transféré du graphène synthétisé par CVD puis repéré par lithographie sur un wafer de silicium ayant une épaisseur de 285 nm de silice. L'image de microscopie optique est traitée avec le logiciel Matlab selon la méthode décrite précédemment. L'intensité du substrat nu I_{sub} est obtenue en calculant la moyenne de l'intensité des pixels contenus dans les marqueurs, qui sont des zones sans graphène. Le logiciel Matlab permet ensuite de reconstruire l'image en contraste optique à partir de l'équation (2.6).

2.2.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil de choix pour l'étude du graphène car elle fournit de nombreuses informations structurales telles que le nombre de couches, la densité et nature des défauts, l'orientation des couches ainsi que des informations électroniques comme le dopage électronique (voir chapitre 1). De plus, c'est une technique non destructive, localisée et qui permet de réaliser des cartographies avec une bonne résolution spatiale.

L'appareil utilisé pour ce travail est un WITec Alpha 500, installé à l'Institut Néel, disposant de deux lignes laser de longueurs d'onde de 532 nm et 633 nm et équipé d'un microscope confocal. Un polariseur permet de fixer la polarisation du faisceau incident. Les spectres présentés dans ce travail sont toujours réalisés avec une polarisation circulaire. Le faisceau laser est ensuite focalisé sur la surface de l'échantillon par un objectif optique

(grandissements disponibles : x10, x50 ou x100). La lumière collectée dans l'objectif du microscope est filtrée par un système de filtres coupe-bande (Notch) ou passe-haut (Edge) de façon à supprimer la réflexion du laser sur l'échantillon et la diffusion élastique (Rayleigh). Le signal est ensuite dispersé par un réseau 600 ou 1800 traits/mm vers un détecteur CCD (*Charge Coupled Device*) refroidi par effet Peltier. Avant chaque mesure, la puissance du laser est réglée à 1 mW avec une photodiode. La résolution latérale est définie par le critère de Rayleigh selon la formule suivante :

$$\gamma = \frac{0,61\lambda}{ON} \quad (2.7)$$

où λ est la longueur d'onde du laser et ON l'ouverture numérique de l'objectif. Pour $\lambda = 532$ nm et $ON = 0,9$, la résolution latérale est de 360 nm.

L'échantillon à analyser est posé sur une platine motorisée combinée à une platine piézoélectrique permettant un déplacement de $\Delta X = 100 \mu\text{m}$ et $\Delta Y = 100 \mu\text{m}$ avec un pas de 10 nm dans le plan de l'échantillon (XY). Grâce à cette platine piézoélectrique, il est possible de réaliser des cartographies très précises d'une zone de l'échantillon. La cartographie Raman est très utile pour étudier les différentes zones d'un échantillon de graphène inhomogène en termes de structure, de nombre de couches, de contraintes mécaniques ou de dopage électronique. De plus, elle permet de localiser l'étude et de suivre spatialement l'évolution du système, par exemple après le transfert du graphène vers un autre substrat. Enfin, il est possible de coupler les informations obtenues par spectroscopie Raman à celles obtenues par d'autres techniques en comparant par exemple une cartographie Raman à des images de contraste optique ou de contraste MEB de la même zone de l'échantillon.

L'analyse des cartographies obtenues par spectroscopie nécessite le traitement d'une quantité importante de données acquises. Un spectre est réalisé pour chaque pixel de la cartographie, ce qui peut représenter plusieurs milliers de spectres pour une image correspondant à une zone analysée. Or, chacun de ces spectres doit être ajusté afin d'extraire les informations sur la position, l'intensité, l'aire et la largeur des bandes D, G et 2D. De plus, pour un échantillon inhomogène ayant des zones avec des propriétés différentes, les allures des spectres peuvent varier nécessitant un ajustement adapté à chaque zone. Afin de représenter ces données, une procédure de type *script* a été créée sur le logiciel Matlab. Elle fonctionne de la manière suivante :

- 1) Lecture des données brutes et reconstitution de chaque spectre de la cartographie
- 2) Définition des zones et choix des paramètres d'ajustement

- 3) Ajustement des spectres grâce au *script Peakfit*, développé par M. Tom O'Haver², (Université du Maryland, Etats-Unis). Ce script permet de soustraire la ligne de base d'un spectre, d'identifier les pics et de les ajuster selon de nombreux paramètres disponibles (type de fonctions, nombre de composantes, itérations, etc.).
- 4) Reconstitution des cartographies en position, intensité, aire et largeur des bandes D, G et 2D ou de ratios de ces valeurs

Les analyses en spectroscopie Raman ont été réalisées en collaboration avec Nedjma Bendiab (Institut Néel, Grenoble).

2.2.5 Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est une méthode physique d'analyse chimique de la surface des matériaux exploitant l'effet photoélectrique. Lorsque le niveau X des atomes de la surface d'un matériau est excité par des photons ayant une énergie $E_0 = h\nu_0$ supérieure à l'énergie de liaison E_{LX} de ce niveau, des photoélectrons de ce niveau sont éjectés à une énergie cinétique $E_{CX} = E_0 - E_{LX}$. La mesure de l'énergie cinétique E_{CX} permet alors de connaître l'énergie de liaison E_{LX} qui donne des informations sur la nature de l'atome ainsi que sur leur environnement. La valeur maximum de l'énergie cinétique mesurée correspond aux photoélectrons provenant d'une couche superficielle dont l'épaisseur l est inférieure à leur libre parcours moyen. Le spectre en énergie cinétique $I=f(E_C)$ représente l'ensemble des niveaux électroniques des atomes sondés se trouvant dans la couche de matériau d'épaisseur l , l étant de l'ordre de quelques dizaines d'angströms.

Les analyses ont été réalisées en collaboration avec Jocelyne Leroy (CEA-IRAMIS, Saclay) avec un appareil Kratos Analytical Axis Ultra DLD. La source de rayons X est une anticathode d'aluminium émettant une raie $K\alpha$ monochromatique à 1486,6 eV. L'étalonnage est effectué à partir d'une référence d'or sur le niveau 4f.

Des échantillons de graphène et des couches minces carbonées provenant de l'intérieur du substrat de cobalt après synthèse du graphène ont été analysés en XPS. L'analyse du niveau 1s du carbone par XPS permet de différencier les liaisons carbone-carbone sp^2 (C=C) du graphène des liaisons sp^3 (C-C) que l'on retrouve dans les structures de carbone désorganisés. Après déconvolution du spectre C1s, la composante possédant une énergie de

² Le fichier est disponible à l'adresse suivante : <http://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/TOC.html>

liaison de 284.5 eV est attribuée à une hybridation sp^2 et celle à 285.3 eV à une hybridation sp^3 (Jackson

1995; Bourgoïn, Turgeon, and Ross 1999; Siokou et al. 2011; Kaciulis 2012).

2.2.6 Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL)

La Spectroscopie de Décharge Luminescente (SDL) à détection optique (GDOES pour *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) est une technique d'analyse permettant d'obtenir des profils en profondeur de la concentration élémentaire dans des solides. C'est une technique rapide, quantitative et destructive car l'échantillon est érodé petit à petit lors de la mesure et la matière arrachée est analysée.

Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Michel Tabarant (CEA/DEN/DPC) sur un appareil Horiba Jobin Yvon GD Profiler 2. Les feuilles de cobalt de 125 μm d'épaisseur recouvertes ou non de graphène sont trop flexibles et ont dû être collées sur une platine d'acier rigide afin d'éviter leur déformation lors de la mise sous vide. Les cratères d'érosion mesurent 4 mm de diamètre. La résolution en profondeur est d'environ 2 nm et la limite de détection du carbone est estimée à 10 ppm (massique).

Le dispositif de SDL peut être divisé en deux parties : la cellule de décharge et le spectromètre. La cellule de décharge est composée d'une anode et de l'échantillon qui joue le rôle de cathode. Un vide primaire d'environ 10^{-10} mbar est réalisé dans la cellule puis un gaz plasmagène tel que l'argon est injecté. On applique alors une différence de potentiel (1000 V) entre l'anode et la cathode qui sont distantes d'environ 200 μm . Sous l'effet de la différence de potentiel, un plasma d'argon est créé et les ions argon, attirés vers la cathode, c'est-à-dire l'échantillon, entrent en collision avec celle-ci provoquant la pulvérisation de ses atomes. Les atomes de l'échantillon sont projetés dans le plasma où ils sont excités. Lors de leur désexcitation, ils émettent un photon dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément d'origine. Le rayonnement total résultant de la désexcitation des atomes arrachés à une profondeur donnée est focalisé vers un polychromateur qui sépare les composantes de différentes longueurs d'onde vers des photomultiplicateurs. A chaque longueur d'onde correspond un photomultiplicateur qui traduit l'intensité en tension. Ainsi, après étalonnage des éléments étudiés, on obtient une mesure quantitative de la concentration des éléments en fonction de la profondeur d'érosion.

Le mécanisme de croissance du graphène par CVD sur cobalt repose sur la diffusion des atomes de carbone à l'intérieur du substrat à température élevée suivie du phénomène de ségrégation/précipitation lorsqu'il y a saturation ou lors du refroidissement. Cependant, la majeure partie du carbone dissout dans le substrat ne participe pas à la formation du film de graphène. La connaissance de la distribution du carbone dans le substrat nous apporte des informations importantes sur la formation du graphène. Alors qu'une étude se rapporte au

calcul de diffusion du carbone dans le substrat [49], la SDL nous permet d'obtenir des profils expérimentaux quantitatifs de concentration du carbone dans la profondeur du substrat métallique.

2.2.7 Diffraction des rayons X

a) Dispositif expérimental de diffraction des rayons X en laboratoire

Les expériences de diffraction et de réflectivité des rayons X ont été réalisées en collaboration avec Eric Mossang (Institut Néel, Grenoble) sur un appareil Bruker D8 Discover installé à l'institut Néel de Grenoble. Le diffractomètre utilisé est équipé d'une source à anticathode de cuivre, permettant d'obtenir un rayonnement quasi mono-chromatique de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha(Cu)} = 1,5412 \text{ \AA}$. Il faut cependant signaler que le rayonnement de la source est composé des deux raies $K\alpha$ du cuivre, $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, qui possèdent respectivement des longueurs d'onde de $1,5406 \text{ \AA}$ et $1,5418 \text{ \AA}$.

Il s'agit d'un montage de diffraction de Bragg conventionnelle symétrique (Figure 17). Dans la géométrie utilisée, l'échantillon est fixe. Le dispositif permet la rotation de l'angle ω de la source de rayons X, de l'angle 2θ du détecteur et de l'angle φ qui permet la rotation de l'échantillon autour de la normale à sa surface. Lors d'un balayage en $\omega/2\theta$, le signal détecté provient de l'ensemble des plans cristallins (hkl) parallèles à la surface diffractant lorsque la loi de Bragg est satisfaite. Le balayage en ω (appelé *rocking curve*) est effectué à partir d'une position $\omega/2\theta$ pour laquelle des cristallites (hkl) diffractent. L'angle 2θ est alors fixe tandis que l'angle ω varie sur une certaine plage angulaire ce qui entraîne la diffraction d'autres cristallites (hkl) légèrement désorientés par rapport à ceux en position de Bragg. La désorientation relative des cristallites est évaluée par la largeur à mi-hauteur de la raie obtenue lors du balayage en ω .

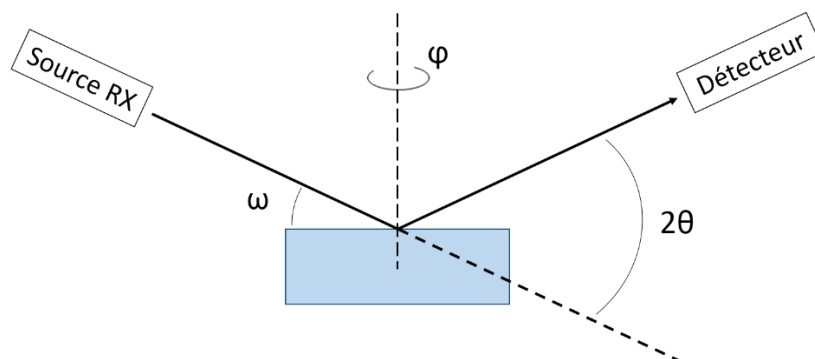


Figure 17 : Illustration schématique de la géométrie de diffraction des rayons X conventionnelle

b) Analyse de texture cristallographique : mesure de figure de pôles par diffraction

Les propriétés physiques d'un matériau cristallin, qu'elles soient électriques, magnétiques ou mécaniques, sont souvent anisotropes et dépendent fortement de sa microstructure, et en particulier de sa texture, soit l'orientation cristallographique préférentielle des cristallites qui le compose. La caractérisation de la texture consiste à définir statistiquement les orientations de chaque cristallite par rapport à un référentiel lié à l'échantillon. La méthode expérimentale choisie pour cette étude est la mesure de figure de pôles qui a l'avantage de donner une description globale de la texture à l'inverse de méthodes basées sur l'imagerie telle que la microscopie à balayage couplée à la diffraction des électrons rétrodiffusés (MEB EBSD).

Une figure de pôles est la projection stéréographique sur le plan de l'échantillon de la distribution de la densité de pôles d'une famille de plans (hkl) dans toutes les directions de l'échantillon (Figure 18.a). La mesure consiste à mesurer l'intensité diffractée par une famille de plans (hkl) donnée en fonction de l'orientation de l'échantillon. En pratique, on fixe l'angle de Bragg θ_{hkl} entre le faisceau incident et l'échantillon et on fixe la position du détecteur à $2\theta_{hkl}$, puis, on amène en condition de diffraction les plans (hkl) de toutes les cristallites par des rotations d'axes φ (rotation azimutale) et χ (rotation polaire). Parmi les différents types de texture cristallographique, on peut distinguer le cas d'un film épitaxié pour lequel on obtient des pics fins (Figure 18.b), celui d'une texture de fibre avec la présence d'anneaux d'intensité uniforme (Figure 18.c) ou le cas d'un matériau atexturé, c'est-à-dire sans orientation préférentielle des cristallites pour lequel la figure de pôles est uniforme.

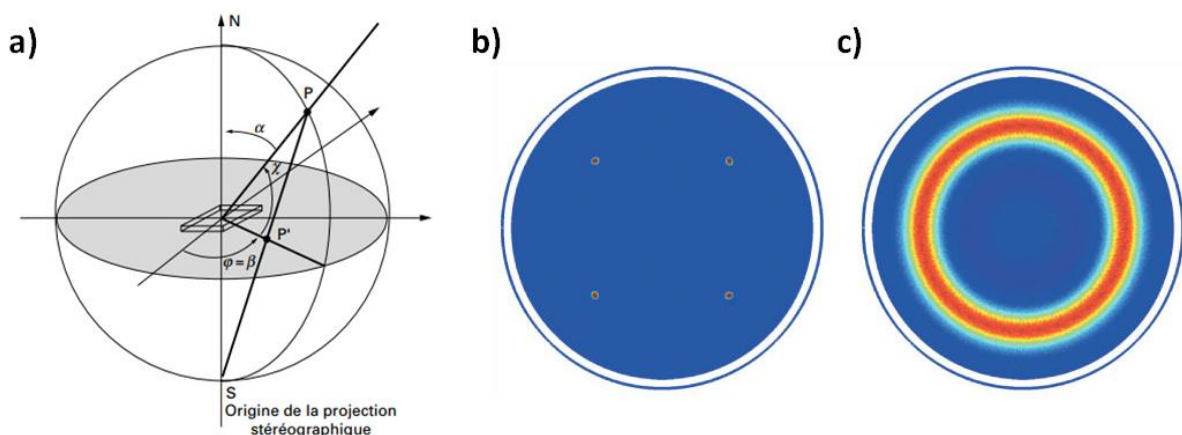


Figure 18 : a) Projection stéréographique d'un point P sur le plan de l'échantillon (adaptée de Broll et al. [109]). b) exemple de figure de pôles d'un film épitaxié, ici Cu(111) (adaptée de Detavernier et al.[110]). c) exemple de figure de pôles d'une texture de fibre, ici Cu(200) (adaptée de Detavernier et al.[110])

Dans notre travail, l'analyse de texture est utilisée pour étudier les films minces de cobalt déposés sur des substrats de saphir monocristallins. Il s'agit d'une part de confirmer la

qualité structurale des films puis de déterminer les conditions d'épitaxie entre le substrat de saphir et le film formé. Les analyses ont été réalisées en collaboration avec Eric Mossang (Institut Néel, Grenoble) sur un diffractomètre de texture de marque Seifert. La source de rayons X est une anticathode de cuivre quasi-monochromatique de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha(Cu)} = 1,5418 \text{ \AA}$. L'alignement de l'échantillon est réalisé par diffraction X en réglant finement la position des deux berceaux du goniomètre.

c) Dispositif expérimental de diffraction des rayons X avec source synchrotron

Les expériences de diffraction des rayons X utilisant une source synchrotron sont réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs en collaboration avec Cristian Mocuta (synchrotron Soleil, DiffAbs), Stéphan Rouzière (Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502), Pascale Launois (Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502) et Antoine Barbier (CEA-SPEC). L'analyse des données a été effectuée avec l'encadrement de Stéphan Rouzière et Pascale Launois (LPS, Orsay)

L'énergie du faisceau de rayons X est de 7,6 keV et sa taille est de $380 \mu\text{m} \times 290 \mu\text{m}$. Le flux est d'environ 10^{12} photons/s. L'échantillon est positionné sur un porte-substrat, à l'air libre. Un détecteur ponctuel est utilisé.

Géométrie $\omega/2\theta$

La géométrie est identique à celle décrite par le paragraphe sur le dispositif expérimental de diffraction des rayons X en laboratoire et par la Figure 17.

Diffraction des rayons X en incidence rasante

Lorsque l'angle d'incidence du faisceau est très faible, proche de la valeur de l'angle critique, l'onde transmise est évanescente et se propage à la surface, permettant d'étudier les plans de diffraction perpendiculaires à la surface. La profondeur de pénétration étant très faible, cette technique permet l'étude structurale des couches très superficielles, voire de monocouches à la surface du film.

La Figure 19 décrit la géométrie de l'expérience. La valeur de l'angle d'incidence α_i est de $0,25^\circ$. Les angles φ et δ sont assimilés respectivement aux angles ω et 2θ dans la géométrie de diffraction conventionnelle.

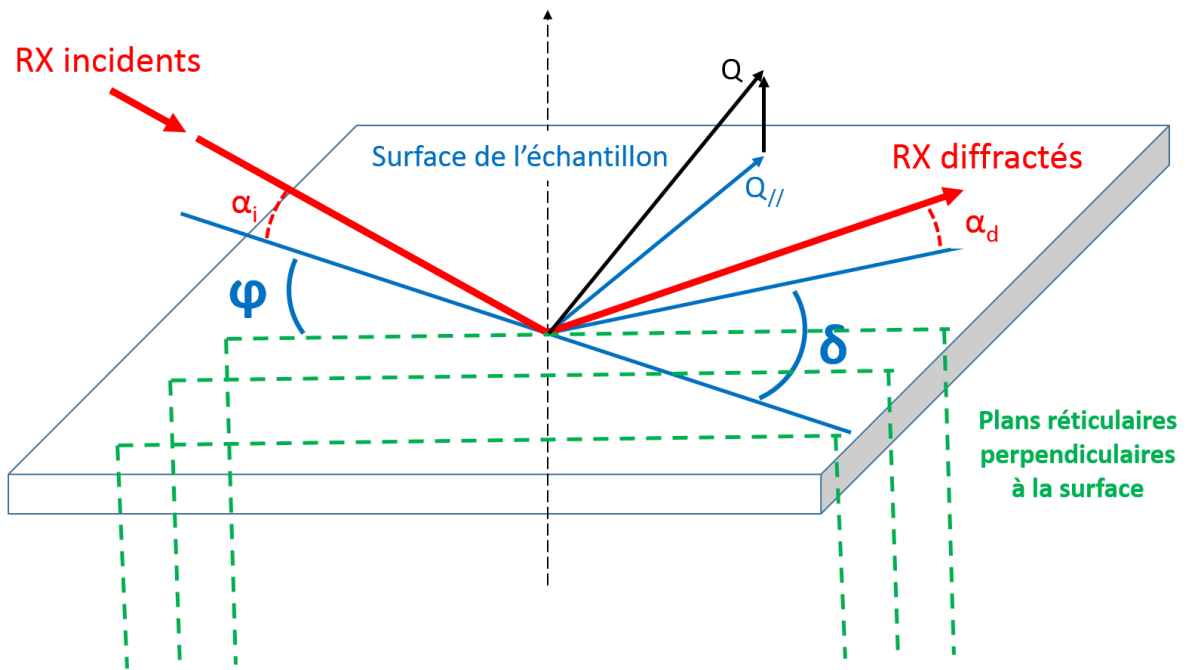


Figure 19 : Illustration schématique de la géométrie de diffraction des rayons X dans le plan en incidence rasante

Chapitre 3 : Développement de la synthèse de graphène par CVD à pression atmosphérique sur feuille de cobalt et caractérisation physico-chimiques

L'objectif de ce chapitre est le développement de la synthèse de graphène par CVD sur feuilles de cobalt commerciales polycristallines. L'approche expérimentale concernant la réalisation de film de graphène repose tout d'abord sur la mise en œuvre d'un protocole de synthèse proche de ce que l'on trouve dans la littérature, c'est-à-dire à basse pression et à haute température. A partir de ces premières synthèses, un dispositif et un protocole de synthèse fonctionnant à pression atmosphérique et à des températures plus basses ont été mis en place. L'avantage étant que les conditions de synthèse sont alors plus intéressantes en vue d'un transfert du procédé à plus grande échelle. L'utilisation de substrat de cobalt se prête bien à cette étude car son pouvoir catalytique pour la dissociation du méthane et la forte solubilité du carbone dans le cobalt en font un bon candidat pour la synthèse à de plus basses températures. Le développement de la synthèse s'appuie à la fois sur une étude paramétrique et sur la caractérisation des films de graphène (taux de recouvrement, nombre de couches et défauts structuraux) et des substrats de cobalt après la synthèse afin d'étudier le carbone ayant diffusé dans le cobalt.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la croissance de graphène par CVD sur feuilles de cobalt. Une étude paramétrique rapportant le rôle de la vitesse de refroidissement, de la température de synthèse et du rapport volumique CH_4/H_2 du mélange de gaz lors de l'injection est réalisée. L'effet de ces paramètres sur le taux de recouvrement, le nombre de couches et la structure du graphène est mis en évidence et discuté.

Dans la seconde partie, nous nous intéressons à l'étude du carbone diffusé à l'intérieur du substrat de cobalt à l'issue de la synthèse de graphène. Des profils expérimentaux de concentration en carbone sont réalisés et leur allure en fonction de la vitesse de refroidissement, de la température de synthèse et de l'apport en carbone est déterminée et discutée.

3.1 Croissance de graphène par CVD sur feuilles de cobalt commerciales

3.1.1 Mise en œuvre du procédé de synthèse

a) Synthèses à basse pression et à haute température

Les premières synthèses de graphène sur feuilles de cobalt commerciales polycristallines ont été réalisées dans un dispositif de CVD fonctionnant à basse pression développé à l'Institut Néel de Grenoble (voir chapitre 2, section 2.1.1). L'établissement d'un protocole de synthèse (Figure 20.a) s'est fait au regard de la littérature existante sur cobalt [58] et s'est appuyé sur les travaux déjà réalisés à l'Institut Néel sur ce dispositif, principalement sur cuivre [21]. La synthèse est faite à 1000 °C en utilisant un mélange de méthane comme précurseur carboné et d'hydrogène comme gaz réducteur et réagissant avec les atomes de carbone à la surface du métal. La phase d'injection du mélange méthane/hydrogène est précédée d'un recuit sous hydrogène à 1000 °C afin de nettoyer la surface du substrat de cobalt. Durant l'injection, la pression est de l'ordre de 300 mbar puis redescend à une valeur inférieure à 1 mbar pendant le refroidissement. Ce dernier est réalisé sous hydrogène, simplement en coupant le four, la vitesse de refroidissement étant lente.

La Figure 20.b montre une photographie d'un échantillon obtenu en suivant le protocole décrit par la Figure 20.a. On remarque tout d'abord que le substrat de cobalt a changé d'aspect, une partie de la surface présentant des taches de couleur sombre. L'observation en MEB (Figure 20.c) montre des différences de contraste marquée à la surface de l'échantillon. Certaines zones, très claires (non montrées sur la Figure 20.c), correspondent au cobalt non recouvert de graphène tandis que l'on peut observer des ridules sur les zones plus foncées indiquant la formation de graphène (Figure 20.c). Sur les zones où l'on trouve des ridules, donc recouverte de graphène, les différences de contraste indiquent une hétérogénéité en nombre de couches de graphène de l'échantillon. Ces différences de contraste sont particulièrement remarquables aux joints de grain du cobalt. La Figure 20.c montre en effet que les zones les plus sombres, donc là où le graphène est le plus épais [111], sont autour des joints de grain. La présence de graphène est confirmée par spectroscopie Raman. La Figure 20.d montre deux spectres Raman, réalisés directement après la synthèse sur le substrat de cobalt, caractéristiques de spectres de graphène. Il est difficile d'interpréter ces spectres faits sur substrat de cobalt à cause de l'influence du substrat de cobalt (effets d'écrantage, de dopage et de contrainte) alors que les spectres présentés dans la littérature sont majoritairement sur un substrat de référence de SiO₂/Si. Cependant, le spectre bleu est typique de graphène multicouche avec une bande 2D à deux composantes et une bande G très intense par rapport à la bande 2D. Le spectre rouge peut être celui de graphène monocouche avec une bande 2D symétrique et plus intense que la bande G. Il est compliqué

d'attribuer un nombre de couches à ces deux spectres, mais la diversité des spectres Raman obtenus sur l'échantillon montre l'hétérogénéité du graphène.

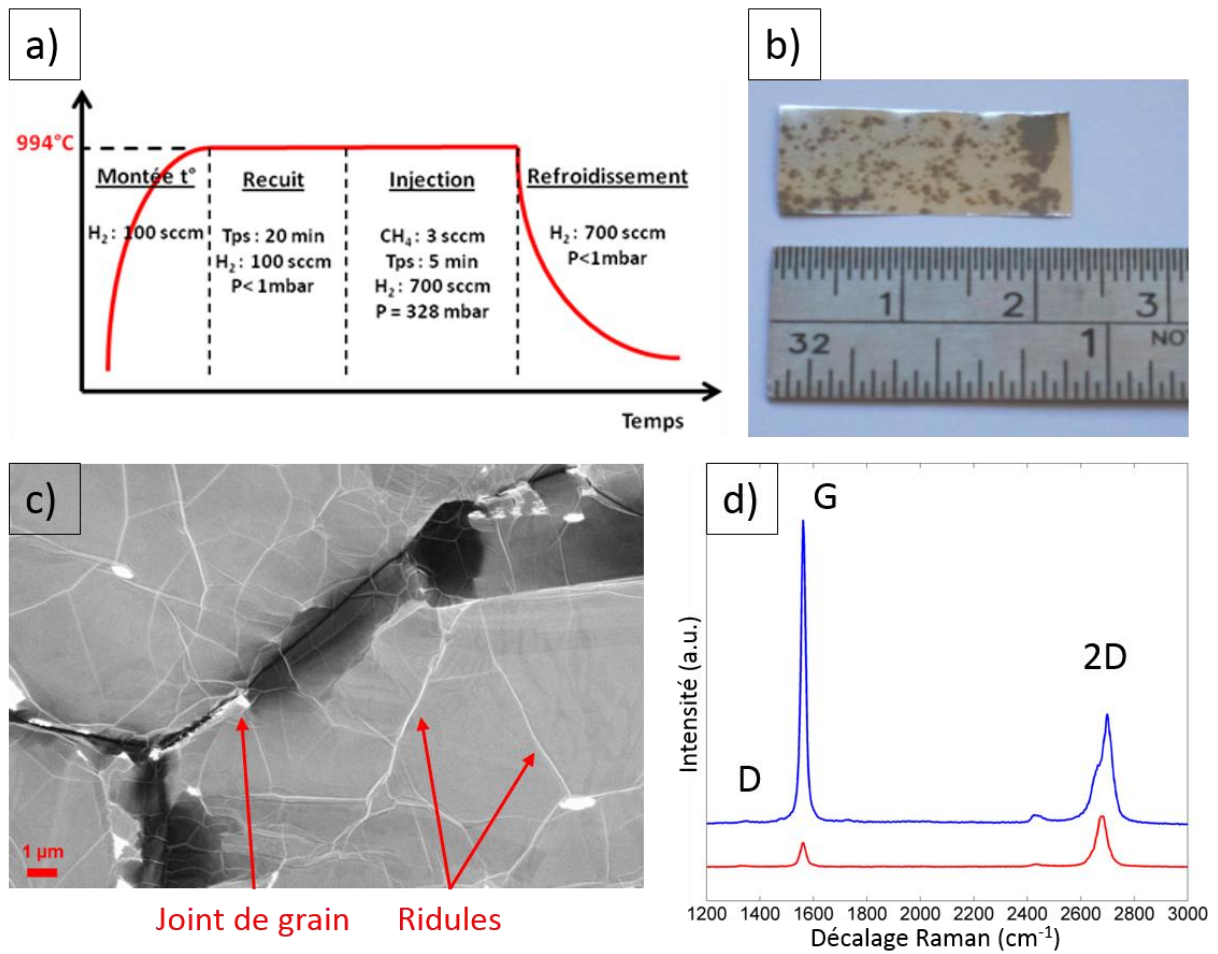


Figure 20 : a) Exemple de protocole de synthèse utilisé lors de la synthèse de graphène sur feuille de cobalt à pression réduite et à haute température. b) Photographie de la feuille de cobalt après synthèse selon le protocole a). c) Image en MEB de la surface de l'échantillon présenté en b). d) Deux spectres Raman obtenus après analyse de l'échantillon b) sur cobalt. Le spectre bleu a un profil de graphène multicouche tandis que le spectre rouge a plutôt un profil de graphène monocouche.

Ce protocole de synthèse a été le point de départ de la synthèse de graphène sur feuille de cobalt commerciale. Cependant, il n'est pas possible de contrôler la vitesse de refroidissement sur ce dispositif, paramètre important pour la synthèse utilisant un substrat dont la solubilité du carbone est importante [50]. De plus, il a été choisi de développer un dispositif de CVD à pression atmosphérique, condition plus favorable à une production de graphène à plus grande échelle.

b) Evolution vers un procédé à pression atmosphérique et à température modérée

Le dispositif de CVD à pression atmosphérique développé au CEA de Saclay est décrit au chapitre 2, section 2.1.1. Le passage d'un procédé de CVD à pression réduite et à 1000 °C vers un procédé à pression atmosphérique et à une température plus modérée de 850 °C a nécessité de nombreux ajustements du protocole expérimental. Le plus notable concerne l'étape d'injection du précurseur carboné pendant laquelle il a fallu augmenter fortement l'apport en carbone afin d'obtenir du graphène. Cette augmentation s'effectue en augmentant le temps d'injection de 5 min à 60 min pour la CVD à pression atmosphérique et en augmentant le rapport volumique CH_4/H_2 passant de 3/700 sccm à 46,5/6,5 sccm à pression atmosphérique. Ces variations des paramètres de synthèse sont cohérentes avec les études de Bhaviripudi *et al.* [112] et Wheatherup *et al.* [48] qui indiquent que, dans le cas d'un procédé de synthèse de graphène à pression atmosphérique, le régime limitant est celui du transport de masse impliquant la diffusion des molécules de précurseur carboné vers le substrat à travers la couche limite de gaz. A l'inverse, dans le cas d'une CVD à pression réduite, le régime limitant est celui des réactions de surface, notamment de la déshydrogénation des molécules de précurseur carboné. Une autre étape clé largement modifiée lors du changement de procédé est la phase de refroidissement. Tandis qu'elle était réalisée sous un flux d'hydrogène pur dans le cas du procédé à pression réduite, la synthèse de graphène à pression atmosphérique a nécessité la dilution du flux d'hydrogène avec de l'argon avec un rapport volumique Ar/H_2 de 5/1 et la réduction de l'apport d'hydrogène en diminuant le débit total du mélange argon-hydrogène de 300 sccm à 60 sccm tout en gardant le même rapport de 5/1 (Figure 21). Ceci a pour objectif d'éviter la destruction du carbone formé en surface par l'hydrogène qui entraîne la formation d'espèces de type C_xH_y [113]. L'effet de la réduction du débit total d' Ar/H_2 pendant le refroidissement est illustré par la Figure 21 ci-dessous. Pour les deux échantillons présentés, les conditions de synthèse sont identiques hormis le débit total du mélange Ar/H_2 lors du refroidissement. Dans le cas du débit de 300 sccm, on n'observe que très peu de graphène, seulement quelques îlots visibles au MEB à un grossissement relativement important, tandis que l'utilisation d'un débit de 60 sccm augmente fortement le recouvrement du cobalt par le graphène. Cela est visible à l'œil nu (Figure 21.d), les zones sombres étant les endroits du substrat de cobalt recouverts de graphène. A fort grossissement, on observe des ridules sur les zones sombres (Figure 21.f), indiquant la présence de graphène tandis qu'elles sont absentes sur les zones claires. Là encore, la diminution du débit total du mélange de gaz permet de limiter l'apport en hydrogène qui détruit le carbone à la surface en formant des espèces C_xH_y [113].

3.1 Croissance de graphène par CVD sur feuilles de cobalt commerciales

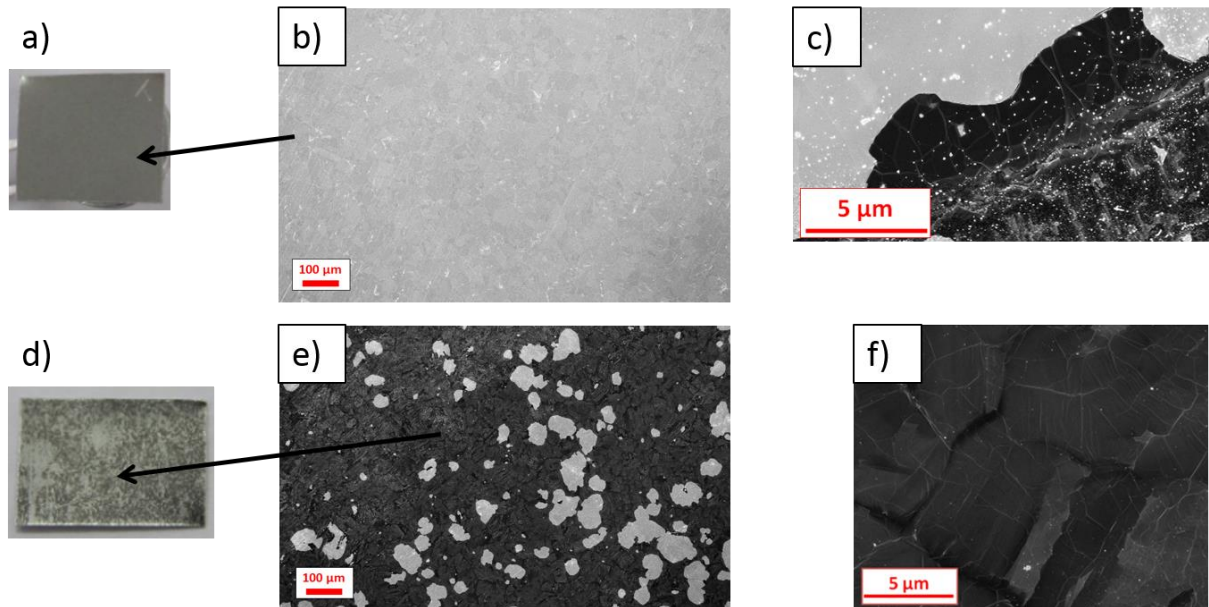


Figure 21 : a) Photographie d'un échantillon de cobalt après synthèse de graphène à pression atmosphérique, et dont le débit total d'argon/hydrogène pendant le refroidissement est de 300 sccm. b) et c) Images en MEB de la surface de l'échantillon a). Très peu de graphène est visible à la surface du cobalt. d) Photographie d'un échantillon de cobalt après synthèse de graphène à pression atmosphérique, et dont le débit total d'argon/hydrogène pendant le refroidissement est de 60 sccm. e) et f) Images en MEB de la surface de l'échantillon d). Le graphène recouvre presque entièrement la surface du cobalt

Résultant des adaptations nécessaires à un procédé à pression atmosphérique et température plus faible, le protocole expérimental de référence est décrit par la Figure 22. Il sert de protocole de base pour l'étude et l'optimisation de la synthèse de graphène à pression atmosphérique sur substrat de cobalt présentée dans la suite de ce travail où nous ferons varier trois paramètres expérimentaux :

- la vitesse de refroidissement : de 10 °C/min à 100 °C/min
- la température d'exposition, c'est-à-dire la température imposée lors de la phase d'injection du mélange du précurseur carboné et de l'hydrogène (appelée température de synthèse dans la suite du manuscrit) : 850 °C ou 600 °C
- le rapport volumique CH₄/H₂ pour contrôler le nombre de couches, sachant que lorsque l'on diminue le débit de CH₄, on augmente celui de H₂ car on conserve le débit total constant

Chapitre 3 : Développement de la synthèse de graphène par CVD à pression atmosphérique sur feuille de cobalt et caractérisation physico-chimiques

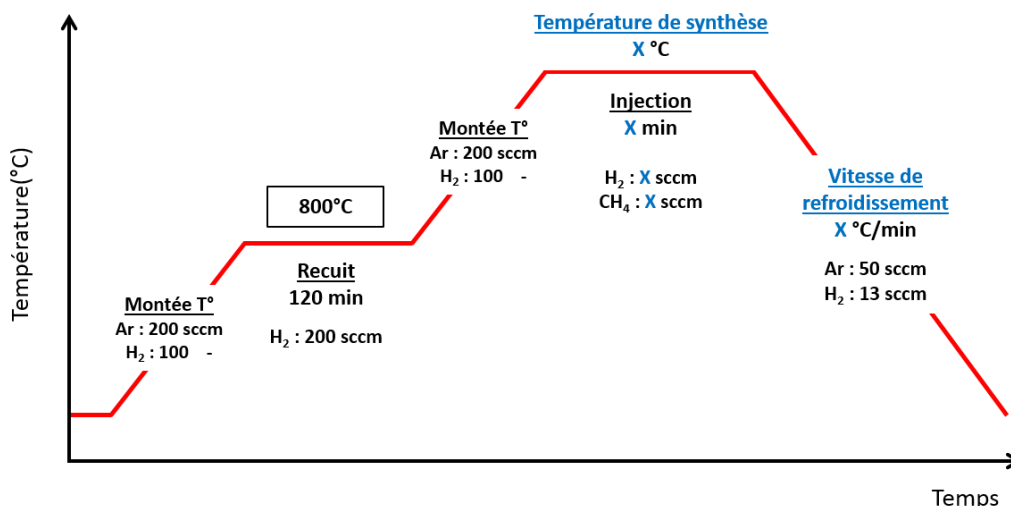


Figure 22 : Protocole expérimental de référence pour la synthèse de graphène par CVD à pression atmosphérique sur feuille de cobalt. Les symboles X indiquent les paramètres qui varient lors des différentes synthèses (voir Tableau 1).

Les échantillons réalisés pour cette étude sont présentés dans le tableau suivant :

Echantillon	Température de synthèse	Composition gaz (CH ₄ :H ₂) Temps d'injection	Vitesse de refroidissement
A1	850 °C	46,5:6,5 – 60 min	10 °C/min
A2	850 °C	46,5:6,5 – 60 min	25 °C/min
A3	850 °C	46,5:6,5 – 60 min	50 °C/min
A4	850 °C	46,5:6,5 – 60 min	100 °C/min
B	600 °C	46,5:6,5 – 60 min	100 °C/min
C1	850 °C	13:40 – 2,5 min	100 °C/min
C2	850 °C	6,5:46,5 – 2,5 min	100 °C/min
C3	850 °C	2,7:50,3 – 2,5 min	100 °C/min

Tableau 1 : Paramètres expérimentaux des croissances de graphène par CVD à pression atmosphérique sur feuille de cobalt

3.1.2 Etude paramétrique de la croissance de graphène

a) Définition des caractéristiques du graphène choisies pour cette étude

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'influence de trois paramètres de synthèse importants pour la croissance de graphène à pression atmosphérique sur substrat de cobalt. Dans chaque cas, le film de graphène formé est décrit par le taux de recouvrement du cobalt

par le graphène, la structure, le nombre de couches moyen et la taille moyenne des cristallites de graphène. Le taux de recouvrement est évalué après analyse d'images MEB du graphène sur cobalt. Pour chaque échantillon, l'ensemble des clichés représente environ 0,7 cm². Les spectres Raman, pour connaître la structure du graphène et la taille des domaines cristallins, ainsi que les mesures de transmittance optique à $\lambda = 632$ nm, pour déterminer le nombre de couches moyen, sont réalisés après transfert du graphène sur un substrat de saphir par la méthode électrochimique (voir chapitre 2, section 2.1.3).

b) Rôle de la vitesse de refroidissement

Les quatre échantillons de la série A, synthétisés à 850 °C, ne diffèrent que par leur vitesse de refroidissement allant de 10 °C/min à 100 °C/min (voir Tableau 1) et sont utilisés pour étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur la synthèse de graphène sur cobalt. La Figure 23 présente les photographies des quatre échantillons après la synthèse de graphène sur lesquelles on remarque de grandes différences en les observant à l'œil nu. L'échantillon A1, refroidi à 10 °C/min, présente des taches noires sur la surface métallique du cobalt laissant penser qu'il présente un nombre important de feuillets de graphène.

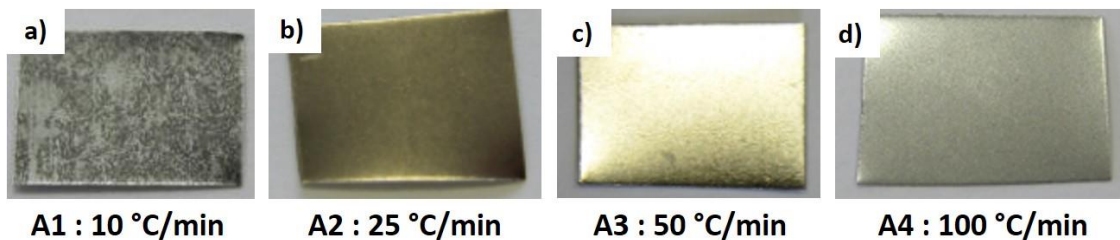


Figure 23 : Photographie des substrat de cobalt après synthèse de graphène pour les échantillons A1 (a), A2 (b), A3 (c) et A4 (d) qui diffèrent par leurs vitesses de refroidissement respectivement de 10, 25, 50 et 100 °C/min

Les images en microscopie optique et la spectroscopie Raman de l'échantillon A1 montrent que les zones sombres correspondent à du graphène épais, s'apparentant à du graphite, alors que les zones claires correspondent au substrat de cobalt non recouvert (Figure 24). Les trois autres échantillons présentent un aspect brillant et métallique laissant supposer la présence de graphène de plus faible épaisseur et plus homogène (Figure 23). Les échantillons A2 et A3, refroidis à 25 °C/min et 50 °C/min, possèdent une couleur légèrement plus jaune que le substrat de cobalt brut tandis que l'échantillon A4 refroidi à 10 °C/min est très ressemblant à un substrat de cobalt nu (Figure 24). Les images MEB de la Figure 25 (a, b, c) montrent, grâce aux ridules, la présence de graphène sur ces échantillons avec un recouvrement variable. On observe des trous dans le film de graphène de l'échantillon A2 alors que le recouvrement est total pour A4.

La présence de graphène est également confirmée par la spectroscopie Raman après transfert sur substrat de saphir et permet de différencier deux structures de graphène pour les différents échantillons (Figure 26). Le spectre correspondant à l'échantillon A2, refroidi à 25 °C/min, possède une bande 2D asymétrique typique de graphite (le nombre de couches est supérieur à 10), avec une position de 2710 cm^{-1} , donc décalée vers les plus hautes fréquences par rapport à la position de la bande 2D d'un graphène monocouche [79] et une largeur à mi-hauteur importante de 97 cm^{-1} . Son pic G à 1584 cm^{-1} est environ trois fois plus intense que la bande 2D. L'intensité très faible de la bande D ainsi que le rapport d'intensité I_D/I_G de 0,03 suggère une très faible densité de défaut. Les spectres des échantillons A3 et A4, refroidis plus rapidement, ont également une bande 2D très large et asymétrique (91 cm^{-1} pour A4) mais celle-ci est positionnée à 2690 cm^{-1} ce qui suggère plutôt une structure de type graphène multicouches, avec un nombre de couches compris entre 4 et 10 couches [79]. Le pic G est situé à 1583 cm^{-1} et est environ une fois et demi plus intense que la bande 2D. L'intensité de la bande D plus forte que pour A2 et le ratio I_D/I_G de 0,15 suggèrent une densité de défauts plus élevée lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

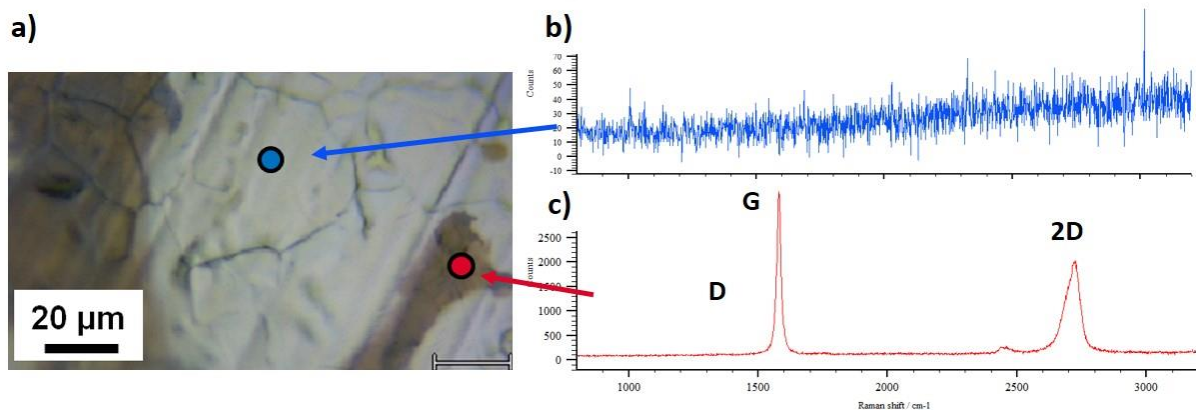


Figure 24 : (a) Microscopie optique et spectres Raman d'une zone 'claire' (b) et 'sombre' (c) de l'échantillon A1

3.1 Croissance de graphène par CVD sur feuilles de cobalt commerciales

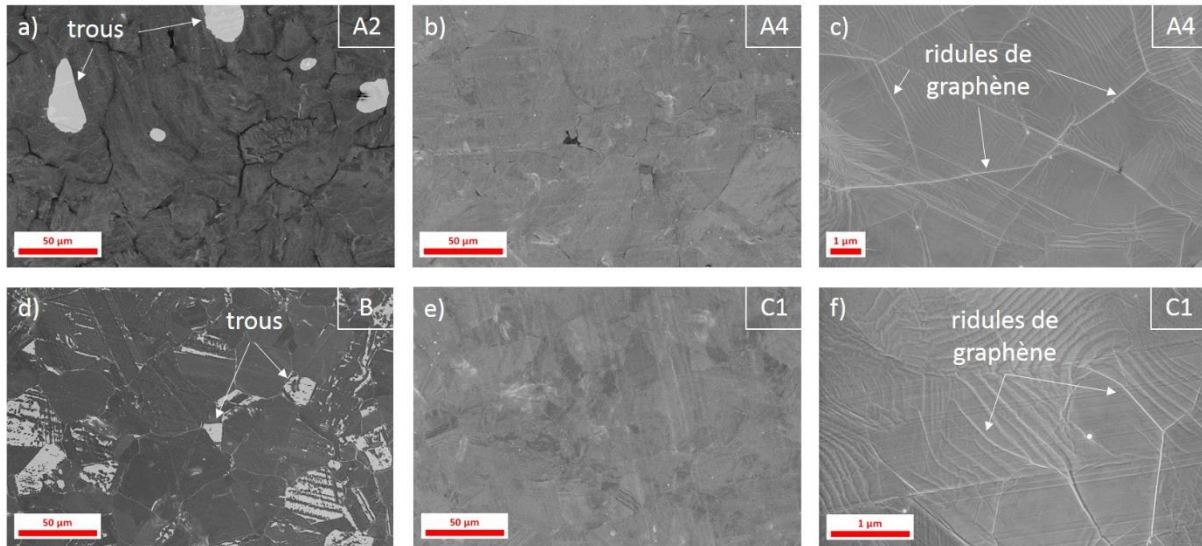


Figure 25 : Images MEB des substrats de cobalt après synthèse de graphène selon différentes conditions expérimentales. (a) échantillon A2 réalisé à 850 °C, fort apport en carbone et refroidi à 25 °C/min, (b et c) échantillon A4 réalisé à 850 °C, fort apport en carbone et refroidi à 100 °C/min observé à deux grandsissements différents, (d) échantillon B réalisé à 600 °C, fort apport en carbone et refroidi à 100 °C/min, (e et f) échantillon C1 réalisé à 850 °C, faible apport en carbone et refroidi à 100 °C/min.

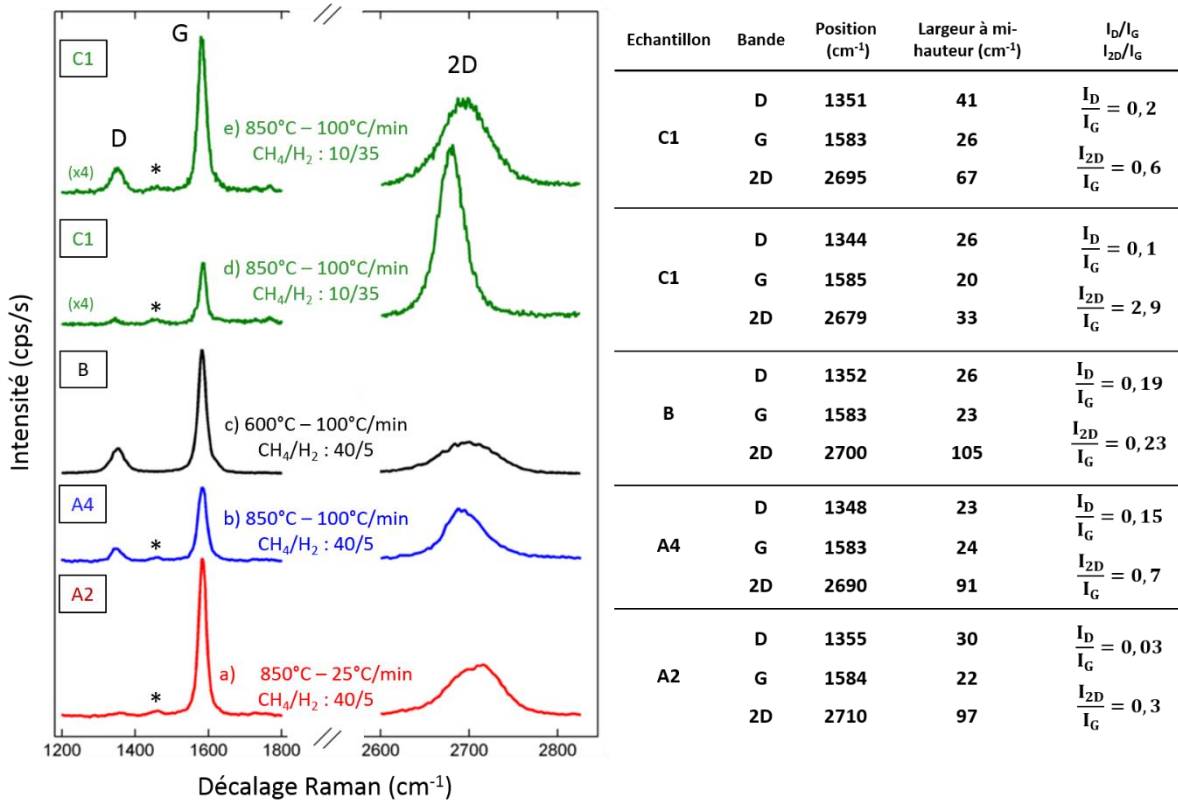


Figure 26 : Spectres Raman représentatifs de graphène transféré sur substrat de saphir après croissance par CVD sur feuille de cobalt. De bas en haut : échantillon A2 réalisé à 850 °C, fort apport en carbone et refroidi à 25 °C/min, échantillon A4 réalisé à 850 °C, fort apport en carbone et refroidi à 100 °C/min, échantillon B réalisé à 600 °C, fort apport en carbone et refroidi à 100 °C/min, échantillon C1 réalisé à 850 °C, faible apport en carbone et refroidi à 100 °C/min – les spectres ont été réalisés dans deux zones différentes. Le symbole * indique une bande liée à un résidu de PMMA après le transfert.

Le taux de recouvrement pour chaque échantillon est rapporté en fonction de la vitesse de refroidissement sur le graphique Figure 27.a. La Figure 27.b rapporte l'évolution du nombre de couches moyen mesuré par transmission (voir chapitre 2, section 2.2.2) en fonction de la vitesse de refroidissement. La valeur du nombre de couches n'est pas indiquée pour l'échantillon A1 car le faible recouvrement associé à la largeur du faisceau du laser de 3 mm de diamètre ne permet pas d'effectuer des mesures exploitables de la transmittance. Pour les autres échantillons, on observe une augmentation du taux de recouvrement lorsque la vitesse de refroidissement augmente. D'un recouvrement de 73 % pour 10 °C/min, il n'y a plus que quelques trous représentant 2 % de la surface du substrat lorsque l'on refroidit à 25 °C/min, et le recouvrement atteint 100 % lorsque la vitesse de refroidissement est supérieure ou égale à 50 °C/min. De plus, l'augmentation de la vitesse de refroidissement entraîne une diminution du nombre de couches de graphène avec environ 32 couches pour un refroidissement à 25 °C/min, 14 couches à 50 °C/min et 9 couches à 100 °C/min. Il n'y a pas de mesure pour l'échantillon A1 refroidi à 10 °C/min, mais le fait de pouvoir discerner à l'œil nu des taches noires lorsqu'il y a du graphène laisse présager un nombre de couches très supérieur aux 32 couches de l'échantillon A2. L'effet de la vitesse de refroidissement sur le graphène synthétisé sur des métaux pour lesquels la solubilité en carbone est grande, comme dans le cas du cobalt utilisé dans la présente étude, a été étudié sur feuilles de nickel [50] pour des vitesses de refroidissement de 6, 600 et 1200 °C/min. Les résultats présentés dans cette étude s'expliquent par le fait que l'augmentation de la vitesse de refroidissement permet de limiter le phénomène de ségrégation/précipitation à la surface du métal réduisant ainsi le nombre de couches, comme explicité dans les travaux de Yu *et al.* [50] et de Reina *et al.* [22].

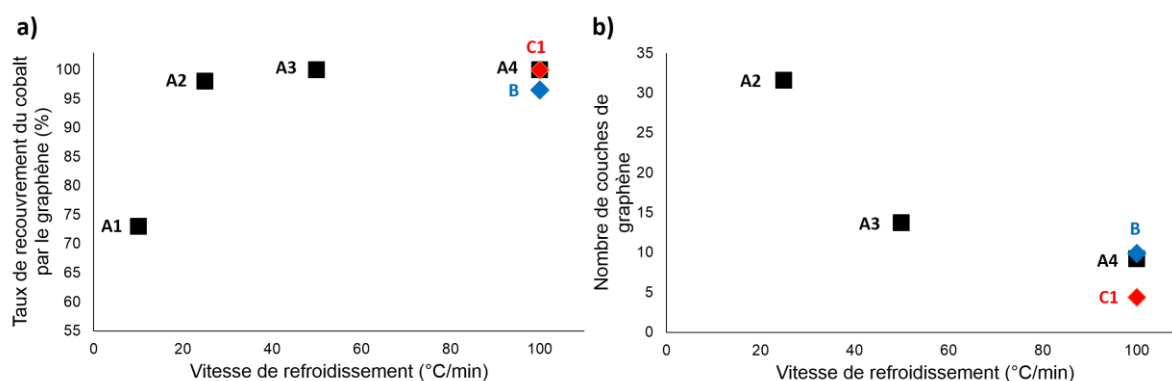


Figure 27 : (a) Taux de recouvrement du cobalt par le graphène en fonction de la vitesse de refroidissement pour les échantillons A1 (73 %), A2 (98 %), A3 (100 %), A4 (100 %), B (96,5 %) et C1 (100 %), (b) Nombre de couches de graphène en fonction de la vitesse de refroidissement pour les échantillons A2 (31,6 couches), A3 (13,7 couches), A4 (9,2 couches), B (9,9 couches) et C1 (4,4 couches)

c) Rôle de la température de synthèse

Dans le but de réduire la température de synthèse, des essais de croissances de graphène ont été réalisées à 600 °C sur feuille de cobalt et à pression atmosphérique (synthèse B, Tableau 1). Hormis la température lors de l'injection du précurseur carboné, les conditions de synthèse sont identiques à celles utilisées lors de la synthèse A4 (Tableau 1). La comparaison des deux échantillons permet ainsi d'étudier l'effet de la température de synthèse sur le graphène formé. L'observation des clichés MEB du graphène réalisé à 600 °C montre que le recouvrement du substrat de cobalt n'est pas total, car des trous occupent environ 3,5 % de la surface totale. Cependant, contrairement aux trous remarquables dans les échantillons A1 et A2 synthétisés à 850 °C et refroidis lentement, les trous observés sur cette synthèse B à 600 °C et refroidie rapidement semblent reliés à des grains de cobalt spécifiques. En comparant les images Figure 25.a et Figure 25.d des échantillons A2 et B, on remarque que les trous dans l'échantillon A2 englobent plusieurs grains tandis que les trous observés pour l'échantillon B sont délimités par les joints de grains. Il semble donc que les trous dans les films de graphène aient des origines différentes. Ceux des échantillons A1 et A2 sont dus à la faible vitesse de refroidissement alors que les trous observés sur l'échantillon B semblent être dus à l'influence de l'orientation des grains de cobalt sur la croissance du graphène. Cette hypothèse est formulée au regard des études menées sur des substrats de cuivre polycristallins montrant que certaines orientations cristallographiques favorisent la croissance de graphène [114], [115].

L'épaisseur moyenne du film de graphène B, réalisé à 600 °C, déterminée par transmittance est de 9,9 couches avec un écart type de 1,9 à comparer avec les 9,2 couches de l'échantillon A4, réalisé à 850 °C. Les spectres Raman de l'échantillon B sont en accord avec les mesures de transmittance car on obtient un spectre typique de graphène dont le nombre de couches est compris entre 4 et 10 couches. On observe ainsi sur la Figure 26 une bande 2D asymétrique ayant une largeur à mi-hauteur de 105 cm^{-1} située à 2700 cm^{-1} . La bande G située à 1583 cm^{-1} possède une largeur à mi-hauteur de $22,9 \text{ cm}^{-1}$ et est environ trois fois plus intense que la bande 2D. Sur ce spectre, la bande D est très nette et le rapport I_D/I_G est de 0,19 contre 0,15 à 850 °C. De plus, on remarque la présence plus marquée d'une bande D' à 1620 cm^{-1} qui indique que le graphène réalisé à 600 °C est plus défectueux qu'à 850 °C. A plus basse température, les processus diffusionnels sont limités ce qui ne permet pas aux atomes de carbone de s'arranger parfaitement en graphène.

d) Rôle du rapport volumique des gaz CH_4 et H_2 lors de l'injection

Comme il a été décrit dans le paragraphe 3.1.2.2, un film continu de graphène de 9,2 couches est obtenu à 850 °C pour une vitesse de refroidissement de 100 °C/min et une injection d'un mélange CH_4/H_2 de 46,5/6,5 sccm pendant 60 minutes. Afin d'optimiser l'apport en précurseur carboné, c'est-à-dire de réduire le plus possible l'apport en carbone tout en conservant un recouvrement total du substrat par le graphène, nous avons modifié la durée d'injection et le rapport CH_4/H_2 . Les trois échantillons C1, C2 et C3, présentés dans le Tableau 1, ont été réalisés avec une température de synthèse de 850 °C, une vitesse de refroidissement

de 100 °C/min et une durée d'injection du précurseur carboné réduite à 2,5 minutes. Ils varient par leur rapport CH₄/H₂ de 13/40 sccm pour C1, 6,5/46,5 sccm pour C2 et 2,7/50,3 sccm pour C3. L'étude des images MEB montre un recouvrement complet pour C1, un recouvrement estimé à 92,8 % pour C2 et pas de croissance de graphène pour C3. La synthèse C1 représente donc un optimum pour la synthèse de graphène à 850 °C à pression atmosphérique en termes d'équilibre entre un recouvrement total et une faible quantité de carbone injectée. Cet échantillon optimal a été caractérisé par mesure de la transmittance et par spectroscopie Raman. Les mesures de transmittance donnent un nombre de 4,4 couches (Figure 27.b) pour le film de graphène C1. Cependant, cela représente un nombre moyen de couches et les études en spectroscopie Raman révèlent plusieurs types de spectres différents (Figure 26) indiquant une inhomogénéité du nombre de couches pour cet échantillon. On trouve en effet, en étudiant l'échantillon C1, des spectres typiques de graphène multicouches avec une bande 2D asymétrique positionnée à 2595 cm⁻¹, ayant une largeur à mi-hauteur de 66 cm⁻¹ et dont l'intensité est inférieure à celle de la bande G avec un ratio I_{2D}/I_G d'environ 0,6. On trouve également, contrairement aux échantillons présentés précédemment, des spectres de graphène monocouche tel que le deuxième spectre présenté pour l'échantillon C1 à la Figure 26 qui possède une bande 2D symétrique et fine ajustable avec une seule courbe lorentzienne. Sa largeur à mi-hauteur est de 33 cm⁻¹ et sa position de 2679 cm⁻¹. De plus, la bande 2D est plus intense que la bande G avec un ratio I_{2D}/I_G ~ 3 ce qui est une valeur compatible avec du graphène monocouche, même si ces mesures sont réalisées sur un substrat de saphir. Pour les deux spectres Raman de l'échantillon C1 présentés à la Figure 26, une bande D est présente, comme pour tous les échantillons refroidis rapidement. Les rapports I_D/I_G sont de 0,10 pour le spectre caractéristique d'une monocouche et de 0,16 pour le spectre caractéristique d'une multicouche.

L'optimisation de l'étape d'injection de façon à réduire la quantité de carbone injectée permet donc de réduire le nombre de couches du film de graphène formé. Pour une durée d'injection de 2,5 minutes et une température d'exposition de 850 °C, le rapport volumique des gaz CH₄ et H₂ optimal CH₄/H₂ est de 13/40 sccm. En diminuant ce rapport, il semble qu'il n'y ait plus assez de carbone pour former un film recouvrant parfaitement le substrat de cobalt (cas de C2) voire qu'il n'y ait pas du tout de croissance de graphène (cas de C3).

e) Rôle des paramètres de synthèse sur la densité de défauts du graphène et la taille des cristallites

Afin d'étudier de manière plus précise et plus statistique la bande D et le ratio I_D/I_G, des cartographies Raman à grande échelle (500 x 500 μm² avec un pas de 2 μm) sont réalisées sur les échantillons A2, A3 et A4 transférés sur substrat de saphir. La bande D du graphène est activée en présence de défauts structuraux qui peuvent être liés aux bords du graphène ou à des défauts ponctuels. Comme l'ont montré les travaux de Cançado *et al.* [86][88], il est

3.1 Croissance de graphène par CVD sur feuilles de cobalt commerciales

possible d'évaluer la taille des cristallites de graphène L_a et la distance entre les défauts L_d , traduisant la densité de défaut, à partir des formules suivantes (voir également le chapitre 1, section 1.3) :

$$L_a(\text{nm}) = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{A_D}{A_G} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

$$L_d^2(\text{nm}^2) = (1,8 \times 10^{-9}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (3.2)$$

avec λ_{laser} la longueur d'onde du laser en nm.

La Figure 28 rapporte les tailles des cristallites pour les vitesses de refroidissement de 25 °C/min (A2), 50 °C/min (A3) et 100 °C/min (A4). A une vitesse de refroidissement de 25 °C/min, la taille des cristallites L_a est de 183 ± 86 nm. Lorsque la vitesse augmente à 50 °C/min, la taille moyenne L_a est de 190 ± 168 nm. Tandis que le maximum de la courbe de distribution en taille est décalé vers les plus petites tailles par rapport à l'échantillon refroidi à 25 °C/min, la taille moyenne élevée est due à une faible proportion mais non négligeable de cristallites de grande taille (> 400 nm). Statistiquement, cela se traduit par un grand écart-type. Lorsque la vitesse de refroidissement atteint 100 °C/min, la taille moyenne $L_a = 87 \pm 55$ nm est plus faible. En ce qui concerne la distance entre les défauts, qui traduit une densité de défauts ponctuels, L_d est affectée par la valeur de la vitesse de refroidissement. Lorsque la vitesse est faible (25 °C/min), L_d est de 62 ± 17 nm tandis que lorsque la vitesse de refroidissement est plus importante (≥ 50 °C/min), la valeur de L_d diminue et se stabilise à environ 32 nm (31 ± 11 nm pour 50 °C/min et 34 ± 11 nm pour 100 °C/min). Ainsi, lorsque la vitesse de refroidissement augmente, on observe une augmentation des défauts structuraux dans le graphène qui se traduit par une diminution de la taille des cristallites L_a et de la distance entre les défauts L_d (soit une augmentation de la densité de défauts ponctuels). En effet, plus la vitesse de refroidissement augmente, plus la phase de ségrégation/précipitation est courte. Les atomes de carbone ont alors moins de temps pour s'organiser en graphène de bonne qualité structurale.

Une comparaison de la taille de cristallites et de la distance entre les défauts a également été réalisée entre les échantillons A4 (Figure 28.e et f) et B (Figure 28.g et h) pour connaître l'influence de la température de synthèse. L'échantillon A4, réalisé à 850 °C et cité dans le paragraphe précédent, a une taille de cristallite $L_a = 87 \pm 55$ nm et une distance entre défaut $L_d = 34 \pm 11$ nm. L'échantillon B, réalisé dans les mêmes conditions expérimentales hormis la température de synthèse de 600 °C, présente une taille de cristallite $L_a = 63 \pm 31$ nm et une distance entre les défauts $L_d = 26 \pm 6$ nm plus faibles. La diminution de la température de synthèse de 850 °C à 600 °C entraîne donc une augmentation des défauts structuraux dans le graphène formé. Ces résultats suggèrent qu'à une plus faible température, les processus

diffusionnels sont limités, réduisant la mobilité des atomes de carbone et donc la possibilité de s'arranger en graphène de bonne qualité structurale.

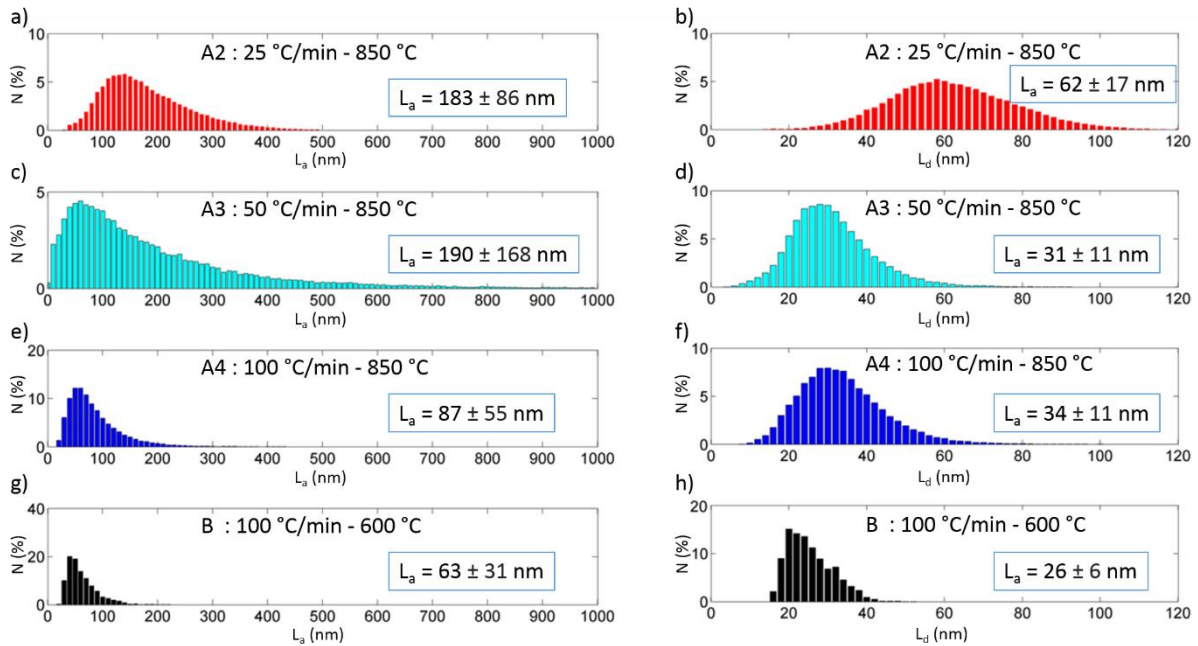


Figure 28 : Distribution de la taille des cristallites de graphène L_a pour les échantillons A2 (a), A3 (c), A4 (e) et B (g) ; Distribution de la distance entre les défauts L_d pour les échantillons A2 (b), A3 (d), A4 (f) et B (h). Dans chaque cas, la valeur moyenne et l'écart-type sont indiqués. Les données pour A2, A3 et A4 contiennent plus de 40 000 spectres tandis qu'il y a plus de 3000 spectres pour B.

3.1.3 Bilan/conclusion

L'ensemble de cette étude paramétrique pour laquelle la vitesse de refroidissement, la température de synthèse et le rapport volumique CH_4/H_2 ont variés met trois points en évidence :

- 1- Le taux de recouvrement du cobalt par le graphène est nettement influencé par la vitesse de refroidissement. Une vitesse de refroidissement élevée (≥ 50 °C/min) associée à un rapport volumique CH_4/H_2 de 46,5/6,5 sccm conduit à un recouvrement total. De plus, pour une vitesse de refroidissement élevée, le taux de recouvrement est très peu affecté par la diminution de l'apport en carbone.
- 2- Le nombre de couches est d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est élevée et que l'apport en carbone est faible (en moyenne 4,4 couches obtenues pour une vitesse de refroidissement de 100 °C/min et un apport en CH_4/H_2 de 13/40 sccm pendant 2,5 min). Par contre, lorsque la température de synthèse est abaissée, pour un rapport volumique CH_4/H_2 et une vitesse de refroidissement identiques, le nombre de couches est comparable à celui obtenu dans les mêmes conditions à plus haute température

3.2 Etude de la distribution spatiale du carbone diffusé dans le cobalt à l'issue de la synthèse du graphène

- 3- L'augmentation de la vitesse de refroidissement et la diminution de la température de synthèse contribuent à une diminution de la taille des cristallites et à une augmentation de la densité des défauts ponctuels dans le plan.

3.2 Etude de la distribution spatiale du carbone diffusé dans le cobalt à l'issue de la synthèse du graphène

L'étude paramétrique présentée ci-dessus se concentre sur la caractérisation du film de graphène après synthèse. Or, comme nous l'avons vu au chapitre 1, section 1.2.2, sur les métaux pour lesquels la solubilité du carbone est importante, tel que le cobalt, le mécanisme de formation du graphène par CVD repose sur la diffusion des atomes de carbone à l'intérieur du substrat et sur la précipitation en surface d'une partie de ces derniers pour former le graphène. La mesure de carbone stockée dans le substrat métallique reste à vérifier expérimentalement dans le cas du cobalt à la fois du point de vue de sa structure et de sa quantité.

3.2.1 Identification et analyse d'un film carboné présent dans le cobalt après synthèse de graphène

Après la synthèse du graphène puis son transfert par la méthode électrochimique, le substrat ayant servi à la croissance est récupéré puis dissout dans une solution de chlorure de fer FeCl_3 à 1 mol/L. La Figure 29.a et b montre la présence d'un film sombre résultant de la dissolution complète de la feuille de cobalt utilisée pour une synthèse de type C1. Ce film sombre est récupéré sur un wafer de silicium Si/SiO_2 (285 nm) puis caractérisé par MEB, XPS et spectroscopie Raman. L'image MEB (Figure 30.a et b) révèle une morphologie totalement différente des films de graphène observés précédemment, le film apparaît froissé et ne présente pas de ridule. L'analyse du spectre XPS du niveau de cœur C 1s (Figure 30.c) montre deux composantes principales à 285,0 eV, l'une liée à la présence de liaisons C-H et l'autre à 285,3 eV liée à des liaisons C-C sp^3 . Les composantes mineures à des énergies de liaison plus fortes sont dues à des liaisons entre atomes de carbone et atomes d'oxygène qui résultent probablement de l'oxydation du carbone en milieu aqueux et en présence de FeCl_3 . Ce film sombre est donc un film de carbone désorganisé et hydrogéné. Cette conclusion est confortée par l'analyse en spectroscopie Raman (Figure 30.d) qui révèle une large bande G ainsi qu'une large et intense bande D avec un rapport d'intensité intégrée $I_D/I_G = 1,06$, typique de carbone désorganisé et une bande large à environ 3000 cm^{-1} liée aux liaisons C-H. Le fond large et

Chapitre 3 : Développement de la synthèse de graphène par CVD à pression atmosphérique sur feuille de cobalt et caractérisation physico-chimiques

intense du spectre semble être un effet de fluorescence, probablement dû à des résidus de Fe lors de la dissolution du film de cobalt.

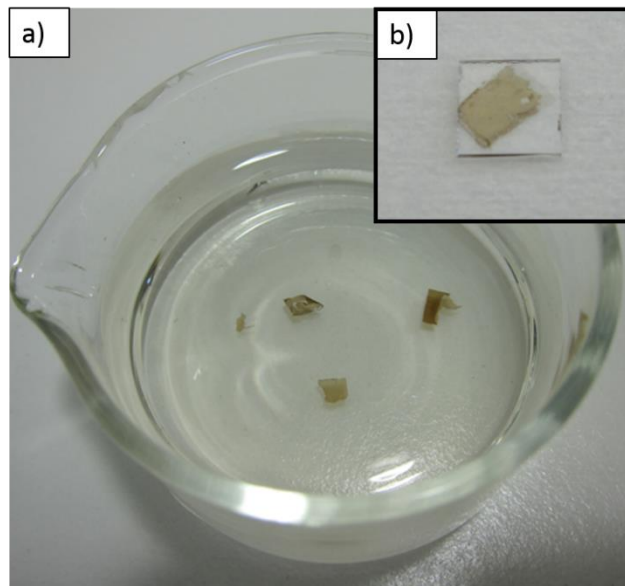


Figure 29 : a) Film carboné obtenu après la dissolution du substrat de cobalt utilisé lors de la réalisation de l'échantillon C1 ;
b) film carboné déposé sur un substrat de saphir

3.2 Etude de la distribution spatiale du carbone diffusé dans le cobalt à l'issue de la synthèse du graphène

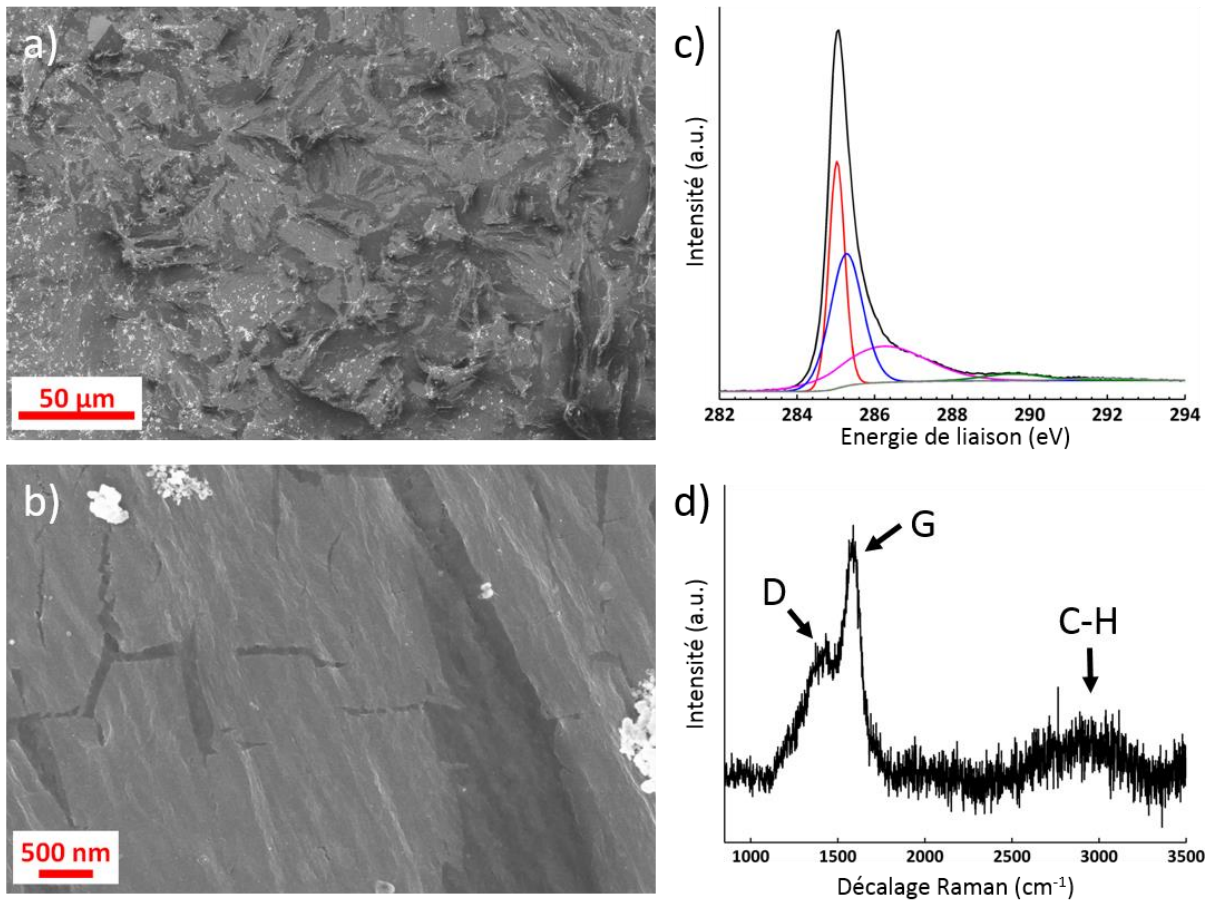


Figure 30 : (a et b) Images MEB du film de carbone obtenu après dissolution du substrat de cobalt ayant servi à la croissance de l'échantillon A4 puis transfert sur un substrat de Si/SiO₂, (c) spectre XPS du niveau de cœur C 1s du film de carbone avec mise en évidence des différentes contributions (rouge : liaison C-H à 285,0 eV ; bleu : liaison C-C sp³ à 285,3 eV ; violet et vert : composants mineurs liés à des liaisons carbone/oxygène), (d) spectre Raman représentatif du film de carbone

Par conséquent, la présence de ce film oblige à transférer le graphène par la méthode électrochimique. En effet, en utilisant la méthode plus classique de dissolution du substrat pour obtenir le film de graphène flottant à la surface, le film de carbone désorganisé reste accroché partiellement au graphène et il est alors difficile de les séparer.

De plus, la présence de ce film soulève la question de la quantité de carbone résiduelle présente dans le cobalt. Il est donc important de connaître la quantité de carbone stockée dans le substrat de cobalt après la croissance du graphène. En effet, la présence de cette couche de carbone désorganisée dans le substrat de cobalt interroge sur son rôle lors de la croissance et sur son influence sur le graphène obtenu.

3.2.2 Mesure du profil de concentration du carbone dans le cobalt après synthèse de graphène

Les échantillons étudiés sont les mêmes que ceux présentés et caractérisés au début de ce chapitre (Tableau 1). Pour chaque synthèse, l'échantillon de graphène sur cobalt est coupé en deux, une moitié a servi à la caractérisation du film de graphène tandis que l'autre moitié est utilisée pour les mesures destructives par SDL des profils de concentration de carbone dans la profondeur du substrat de cobalt.

a) Description des profils de concentration en carbone dans le substrat

Les profils expérimentaux de concentration de carbone dans le cobalt ont été réalisés par spectroscopie de décharge lumineuse après la synthèse de graphène sur les échantillons A1, A2, A3, A4, B et C1 présentés précédemment dans la partie 3.1.2. Ces échantillons diffèrent par leur vitesse de refroidissement, par leur température d'exposition ou leur apport en carbone (voir Tableau 1). Dans une première partie, nous décrivons un profil de concentration – celui correspondant à l'échantillon A4 – afin de mettre en avant les caractéristiques communes de ces différents profils. La comparaison et l'analyse des différents profils sont effectuées dans les parties suivantes.

Le profil de concentration de carbone dans l'épaisseur du cobalt de l'échantillon A4 est visible dans la Figure 31, avec également un profil de référence d'une feuille de cobalt recuite, réalisée dans les mêmes conditions que l'échantillon A4 excepté pour la phase d'injection du précurseur carboné, le méthane ayant été remplacé par de l'argon. Tous les spectres de SDL commencent à partir de 2 nm de profondeur ce qui correspond au temps nécessaire afin que le plasma se stabilise et que la vitesse d'érosion soit uniforme. La référence de cobalt recuit permet d'évaluer la pollution superficielle en carbone qui correspond à une concentration de carbone de 7 % at. à 2 nm de profondeur alors que la concentration de carbone n'est plus que de 0,7 % at. à 40 nm et de 0,35 % at. à 100 nm de profondeur. A 3,3 μm de profondeur, qui correspond à l'arrêt de la mesure, la teneur en carbone est très faible (0,02 % at.).

3.2 Etude de la distribution spatiale du carbone diffusé dans le cobalt à l'issue de la synthèse du graphène

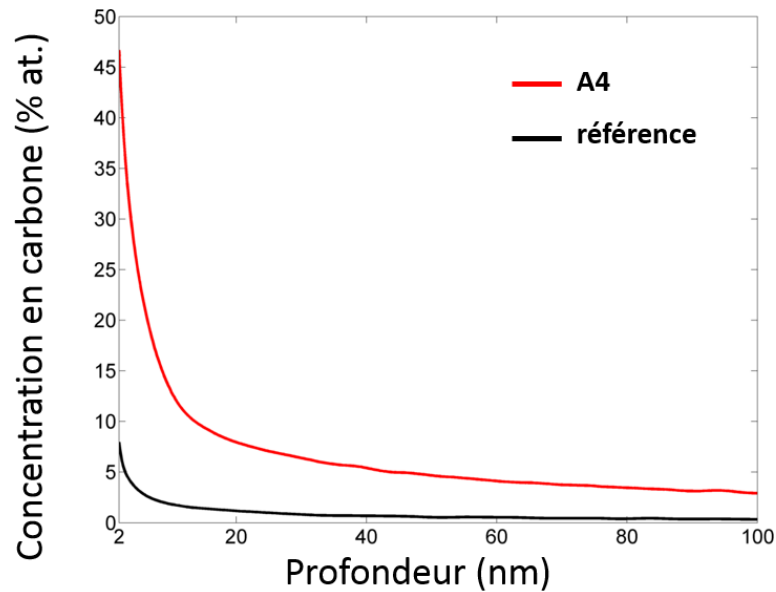


Figure 31 : Profil de concentration en carbone dans le substrat de cobalt pour l'échantillon A4 et un substrat de cobalt recuit de référence

Grâce à la comparaison avec le profil de référence, on peut déterminer la teneur en carbone associée à l'injection du méthane/hydrogène et à la synthèse de graphène. La première information donnée par ce profil de concentration est qu'il présente une concentration atomique en carbone très importante de 45 % at. à 2 nm, soit une valeur presque 100 fois supérieure à la solubilité du carbone dans le cobalt à 850 °C qui est d'environ 0,5 % at. La concentration en carbone est de 5,4 % at. à 40 nm de profondeur puis de 2,9 % at. à 100 nm et de 0,15 % at. à 3,3 μm de profondeur. On retrouve cette forte concentration en carbone par rapport à la limite de solubilité pour tous les autres échantillons (Figure 32). La deuxième observation porte sur la forme de la courbe qui présente deux domaines (Figure 31). Le premier domaine concerne la partie de la courbe la plus proche de la surface et est définie par une très forte concentration en carbone qui diminue rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface du cobalt. Dans le second domaine, la concentration en carbone est plus modérée et diminue progressivement jusqu'à atteindre le niveau de l'échantillon de cobalt recuit de référence.

Par la suite, nous appelons 'épaisseur limite' la distance à laquelle s'opère le changement de domaine. Pour chaque profil de concentration, l'aire sous la courbe entre 2 nm et 200 nm est calculée. Elle représente la quantité de carbone restante dans le substrat entre 2 nm et 200 nm de profondeur après la formation du graphène (Figure 33.b).

b) Profils de concentration en carbone dans le substrat en fonction de la vitesse de refroidissement

La Figure 32.a regroupe les profils de concentration du carbone correspondant aux échantillons A1, A2, A3 et A4 (Tableau 1) réalisés à 850°C, avec le même fort apport en carbone lors de l'injection et des vitesses de refroidissement variées, respectivement de 10, 25, 50 et 100 °C/min.

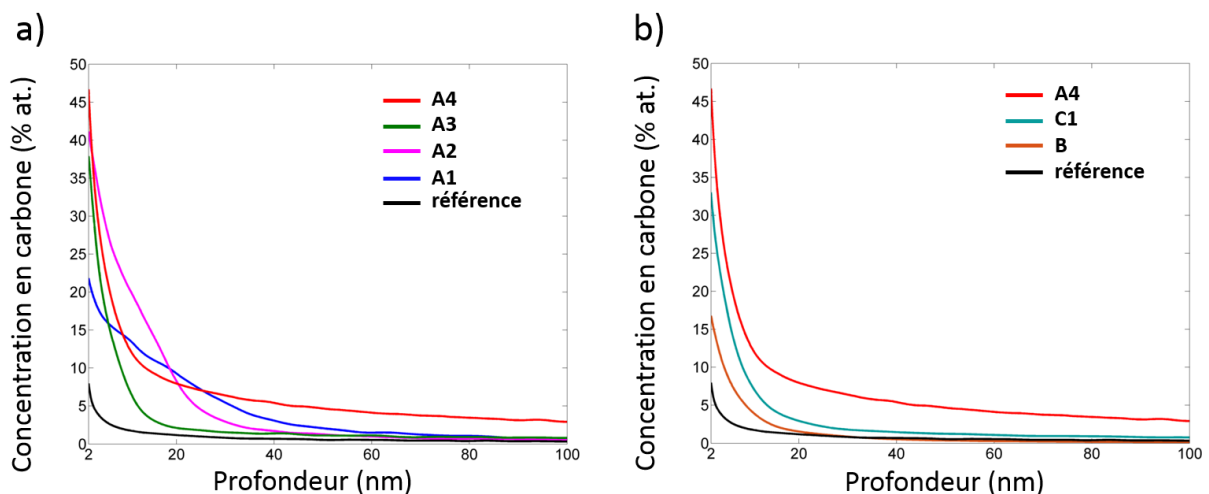


Figure 32 : (a) Profils de concentration en carbone dans le substrat de cobalt pour les échantillons A1, A2, A3 et A4 qui diffèrent par leur vitesse de refroidissement de, respectivement, 10, 25, 50 et 100 °C/min, (b) Profils de concentration en carbone dans le substrat de cobalt pour les échantillons A4, B et C1. A4 et B diffèrent par leur température d'exposition, respectivement de 850 °C et 600 °C ; A4 et C1 diffèrent par leur apport en carbone pendant la phase d'injection : apport fort pour A4 et faible pour C1.

On remarque que l'allure des quatre profils est différente et peut être rangée dans deux catégories selon leur vitesse de refroidissement. Lorsque la vitesse de refroidissement est rapide, c'est-à-dire pour les échantillons A3 et A4, la courbe de concentration en carbone a un profil abrupte avec une faible épaisseur limite de 12,5 nm pour A3 et 11 nm pour A4 (Figure 33.a). Il y a donc une grande concentration en carbone sur une faible distance proche de la surface du cobalt. Lorsque la vitesse de refroidissement est plus lente, pour les échantillons A1 et A2, les profils de concentration sont plus étalés. Cela se traduit par des épaisseurs limites plus grandes de 36 nm pour A1 et 24 nm pour A2. Hormis la forme des profils et les épaisseurs limites, la vitesse de refroidissement modifie également la valeur de l'aire sous le profil entre 2 nm et 200 nm, après la synthèse. En effet, si la quantité de carbone injectée puis diffusée dans le substrat de cobalt est identique pour les quatre échantillons de la série A, la Figure 33.b montre que plus la vitesse de refroidissement est lente, plus la quantité de carbone restante entre 2 nm et 200 nm est faible.

3.2 Etude de la distribution spatiale du carbone diffusé dans le cobalt à l'issue de la synthèse du graphène

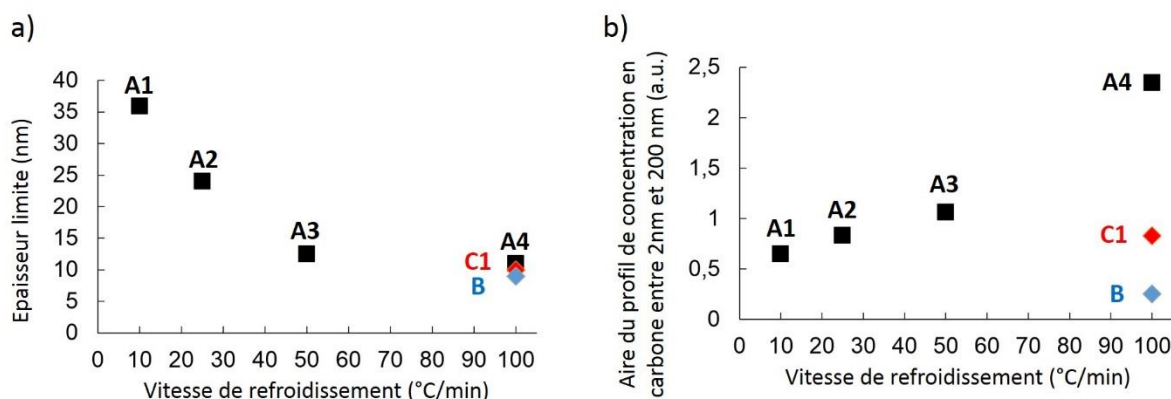


Figure 33 : (a) Epaisseur limite en fonction de la vitesse de refroidissement pour les échantillons A1, A2, A3, A4, B et C1, (b) aire sous la courbe du profil de concentration en carbone entre 2 nm et 200 nm en fonction de la vitesse de refroidissement pour les échantillons A1, A2, A3, A4, B et C1.

c) Profils de concentration en carbone dans le substrat en fonction de la température de synthèse

La Figure 32.b montre les profils de concentration en carbone des échantillons A4 et B, réalisés dans les mêmes conditions expérimentales hormis pour les températures d'exposition lors de l'injection du précurseur carboné qui sont respectivement de 850 °C et 600 °C. Ce qui est frappant lorsqu'on analyse les deux profils, c'est la teneur en carbone dans le substrat beaucoup plus faible lorsque la température est abaissée à 600 °C. En effet, si les deux profils ont une allure comparable, avec notamment une faible épaisseur limite dans les deux cas (Figure 33.a), la quantité de carbone restante est bien plus faible pour l'échantillon B, réalisé à 600 °C, que pour A4, réalisé à 850 °C (Figure 33.b).

d) Profils de concentration en carbone dans le substrat en fonction de l'apport en carbone lors de l'injection

L'échantillon A4 a servi de point de départ pour réaliser un échantillon ayant un nombre de couches inférieur tout en étant entièrement recouvert de graphène. Pour ce faire, l'apport en carbone lors de la phase d'injection du méthane a été réduit en diminuant le rapport volumique CH_4/H_2 et en réduisant la durée d'injection pour donner l'échantillon C1 (voir Tableau 1) qui a une épaisseur moyenne d'environ trois couches contre environ sept couches pour A4. La Figure 33.a et b montre une plus faible teneur en carbone pour C1 par rapport à A4 qui est en partie due à la moindre quantité de carbone apportée lors de la phase d'injection. Hormis cette plus faible teneur en carbone, l'allure des deux profils est très semblable avec deux épaisseurs limites comparables de 10 nm pour C1 et 11 nm pour A4.

3.2.3 Discussion générale

L'analyse structurale et quantitative du carbone stocké dans le cobalt fait ressortir plusieurs informations :

- 1 Tout d'abord, un film de carbone amorphe hydrogéné présent dans le substrat métallique de cobalt a été mis en évidence. De façon comparable, un film de carbone amorphe a été trouvé dans des feuilles de nickel par Weatherup *et al.* [49] et caractérisé par spectroscopie Raman. Toutefois, le caractère hydrogéné n'a pas été mis en évidence. La quantité importante de carbone présent dans le métal peut être hydrogénée par la présence d'hydrogène dans la phase gazeuse qui diffuse au sein du métal.
- 2 Une quantité extrêmement élevée de carbone est stockée dans le cobalt (de 15 à 45 % at. en surface). Cette quantité est incompatible avec la solubilité du carbone dans le cobalt (0,5 % at. à 850 °C et 0,1 % at. à 600 °C). Il est important de noter qu'une telle évaluation quantitative n'a jamais été reportée dans la littérature. En effet, même si l'équipe de Hoffmann [49] s'intéresse à cette problématique, leur raisonnement n'est basé que sur une approche théorique. Il est intéressant de noter qu'une étude concernant un alliage Ni-Mo rapporte une analyse quantitative de C. Il reporte une concentration en C de 30% à 15 nm de profondeur dont 20 % doit être sous forme Mo₂C suggérant que les 10 % restants sont associés à la diffusion du carbone dans le Ni [116]. Les valeurs mesurées à ces profondeurs dans le cobalt sont du même ordre de grandeur que celle mesurée dans cet article.
Pour d'aussi importantes concentrations, on peut avancer plusieurs hypothèses. La première est que le carbone est stocké dans le substrat de cobalt sous forme de carbure de cobalt Co₂C ou Co₃C. Toutefois, les différentes caractérisations, en XPS ou DRX, réalisées sur les échantillons de graphène sur cobalt n'ont pas permis de repérer la présence de carbure. D'autres études réalisées sur cobalt [117] ou nickel [117], [118] ne détectent pas non plus la présence de carbure. De plus, les domaines de stabilité des deux carbures de cobalt sont d'environ 400 °C à 470 °C pour Co₂C et 450 °C à 500 °C pour Co₃C [119], ce qui rend peu probable l'hypothèse du stockage de carbone sous forme de carbure. La seconde hypothèse pour expliquer la très forte teneur en carbone dans le substrat est celle d'un stockage aux joints de grain du cobalt. On observe ce phénomène dans le cas du système carbone/fer α [120], où il est constaté expérimentalement que la solubilité du carbone est plus importante lorsque les grains sont plus fins, c'est-à-dire lorsqu'il y a plus de joints de grain, et que les atomes de carbone ségrégent puis sont piégés aux joints de grain.
- 3 Le profil de concentration de carbone dans le cobalt varie en fonction de la vitesse de refroidissement. Deux phénomènes expliquent cette variation, mais leurs effets sont difficilement différenciables. Tout d'abord, cela met en avant le phénomène de ségrégation/précipitation des atomes de carbone pour former du graphène. Un

3.2 Etude de la distribution spatiale du carbone diffusé dans le cobalt à l'issue de la synthèse du graphène

refroidissement lent favorise une plus grande ségrégation/précipitation du carbone à la surface du cobalt qui entraîne la formation d'un film de graphène plus épais, comme on peut le voir sur la Figure 27.a, et une diminution de la teneur en carbone dans le volume du cobalt. Il faut également prendre en compte un autre phénomène, celui de la réaction des atomes d'hydrogène avec les atomes de carbone, qui se trouvent soit à la surface soit dans le volume du cobalt, pour former des espèces volatiles C-H_x. Le refroidissement s'effectuant dans une atmosphère d'argon/hydrogène (5/1), plus le refroidissement est lent, plus le carbone de l'échantillon est exposé à l'hydrogène et donc susceptible d'être 'consommé'. On remarque également que lorsque la vitesse de refroidissement est la même, l'allure du profil de concentration est similaire. L'allure du profil de concentration est essentiellement influencée par la valeur de vitesse de refroidissement.

- 4 La concentration en carbone stockée dans le cobalt est beaucoup plus faible lorsque l'on abaisse la température de synthèse. La vitesse de refroidissement étant de 100 °C/min dans les deux cas, le phénomène de ségrégation/précipitation et celui de la réaction des atomes de carbone en espèces C-H_x due à l'atmosphère argon/hydrogène n'expliquent pas les différences de teneurs en carbone entre les deux échantillons. Toutefois, à la différence de la série d'échantillons A1 à A4, même si la quantité de carbone injectée est la même, celle qui a diffusé dans le substrat est plus faible car d'une part, l'activité catalytique du substrat de cobalt pour la dissociation du méthane est diminuée lorsque la température est plus faible, d'autre part, la solubilité du carbone dans le cobalt est diminuée de ~0,5 % at. à 850 °C à ~0,1 % at. à 600 °C [121].
- 5 La concentration de carbone dans le cobalt est modifiée par l'apport en carbone lié au rapport volumique CH₄/H₂ et au temps d'injection. Lorsque le rapport volumique CH₄/H₂ diminue, c'est-à-dire, lorsque le débit de CH₄ diminue et que le débit de H₂ augmente puisque l'on travaille à débit total constant, la concentration en carbone stockée dans le métal diminue. Ceci est à la fois associé à un apport plus faible en carbone et à une consommation plus importante du C par l'hydrogène [113].

La mesure des profils de concentration du carbone dans le cobalt, conjointement avec la mesure du nombre moyen de couches nous permet de discuter le rôle du carbone stocké dans le cobalt sur la formation du graphène. En effet, au regard des travaux de Weatherup *et al.*, ce carbone peut être considéré comme un réservoir pour la formation du graphène [49]. Ainsi, pour un nombre de couches relativement faible (≤ 10) obtenu à forte vitesse de refroidissement, l'allure des profils est comparable avec une chute abrupte de la concentration en carbone sur une épaisseur faible de cobalt puis une diminution progressivement plus lente. L'épaisseur limite correspondant au changement de régime est comparable pour les trois échantillons A4, B et C1 dont le nombre de couches est faible (≤ 10). L'allure de ces profils est proche de ceux présentés pour du graphène monocouche sur nickel

dans l'étude de Wheatherup *et al.* [49] et obtenu par calcul même si cette évaluation sous-entend que la concentration maximale atteinte ne peut pas être supérieure à la solubilité du carbone dans le nickel, ce qui est contraire à nos mesures.

Si l'on compare les concentrations de carbone correspondant aux échantillons présentant un nombre de couches très voisins (A4 et B ; Figure 32.b), elles s'avèrent très différentes (facteur 3). Par conséquent, il semble que dans les conditions de synthèse étudiées et notamment en refroidissant rapidement, le niveau de concentration de carbone dans le cobalt ne soit pas le paramètre prépondérant pour le contrôle du nombre de couches formées.

Dans le cas de l'échantillon C1 présentant un nombre de couches plus faible (3 couches), la concentration en carbone est intermédiaire entre celles des deux autres échantillons (B et A4). Ceci conforte le fait que la concentration en carbone n'est pas le critère prépondérant pour le contrôle du nombre de couches. Toutefois, cette concentration en carbone intermédiaire peut provenir à la fois d'un plus faible apport en carbone et d'un plus fort apport en H₂ comparativement à l'apport en carbone. Cet apport en hydrogène important peut jouer un rôle sur le nombre de couches formées en consommant le graphène au cours de sa formation, ce qui expliquerait un nombre de couches plus faible.

Par conséquent, la forte concentration de carbone dans le cobalt ne pouvant s'expliquer seulement par la dissolution du carbone dans le cobalt et le fait que la concentration en carbone ne soit pas le paramètre prépondérant pour le contrôle du nombre de couches soulève la question des critères contrôlant en premier lieu le nombre de couches de graphène. En particulier la forte concentration en carbone s'expliquant par la diffusion du carbone aux joints de grain, il semble donc que la proportion de joints de grains dans le métal joue un rôle important. De plus, la proportion d'hydrogène qui consomme le carbone semble également être un élément clé dans le contrôle du nombre de couches.

3.3 Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons travaillé sur le développement de la synthèse de graphène par CVD sur des feuilles de cobalt polycristallines à la fois à pression réduite et à haute température (1000 °C) ainsi qu'à pression atmosphérique et à des températures plus basses (850 °C et 600 °C). Le développement de la synthèse à pression atmosphérique et à température modérée s'appuie sur une étude paramétrique couplée à la caractérisation physico-chimique des films de graphène. Ainsi, la vitesse de refroidissement influe beaucoup sur les caractéristiques du graphène formé. Nous avons montré qu'en augmentant la vitesse de refroidissement nous pouvons obtenir des films de graphène recouvrant totalement la surface du substrat de cobalt et ayant un nombre de couches limité. Toutefois, l'augmentation de la vitesse de refroidissement entraîne également un plus grand nombre de défauts dans le graphène. Enfin, le nombre de couches de graphène peut également être contrôlé par le rapport volumique CH₄/H₂ lors de l'injection. Il est possible de diminuer l'épaisseur du film de graphène en diminuant ce rapport, c'est-à-dire en diminuant l'apport en carbone tout en

augmentant la proportion d'hydrogène. Un rapport optimum existe afin d'avoir l'épaisseur la plus faible possible tout en conservant un recouvrement total.

Outre le film de graphène formé, nous avons également étudié le carbone restant dans le substrat de cobalt après la synthèse. Nous avons notamment mis en évidence une quantité importante de carbone dans le substrat, qui se présente sous forme de film de carbone désorganisé et hydrogéné, film que l'on peut extraire grâce à la dissolution totale du substrat de cobalt.

La quantité de carbone est mesurée en fonction de la profondeur du substrat. Ainsi, pour la première fois, nous mettons en évidence une proportion de carbone extrêmement élevée dans le substrat, soit environ 100 fois plus que la solubilité du carbone dans le cobalt. Ceci suggère fortement une diffusion de carbone par un mécanisme différent de celui correspondant à l'insertion du carbone dans le cobalt et nous évoquons en ce sens le rôle important des joints de grains. De plus, le profil en concentration en carbone dans l'épaisseur du cobalt est différent selon la vitesse de refroidissement. Pour les faibles vitesses, la quantité de carbone diminue plus lentement dans le cobalt que pour les fortes vitesses de refroidissement. En comparant les échantillons comportant un nombre de couches comparable, la différence de concentration en carbone dans le cobalt semble indiquer que celle-ci n'est pas le seul critère contrôlant le nombre de couches de graphène. La présence des joints de grain de cobalt ainsi que l'apport en hydrogène nous paraissent deux critères à contrôler pour maîtriser le nombre de couches et la structure du graphène formé sur cobalt.

Chapitre 4 : Croissance de graphène sur films minces de cobalt et analyse structurale

Parmi les différents substrats métalliques envisageables pour la croissance de graphène par CVD, le cobalt, sous la forme $\text{Co}_{\text{fcc}}(111)$ ou $\text{Co}_h(0002)$, est celui ayant la différence de réseau avec le graphène la plus faible ($\sim 1,7\%$). Cela fait du cobalt un substrat très intéressant pour une croissance épitaxiale de graphène de haute qualité cristalline. C'est pourquoi pour ce chapitre, nous nous intéressons à la croissance de graphène sur du cobalt orienté. La caractérisation fine de la structure du graphène est de première importance pour l'étude de ce système graphène/cobalt. Pour cela, nous réalisons une caractérisation par diffraction des rayons X en incidence rasante nécessitant un substrat de cobalt de bonne qualité structurale.

La première partie de ce chapitre aborde la réalisation de films minces de cobalt d'environ 200 nm d'épaisseur qui serviront de substrats pour la croissance de graphène. Plusieurs procédés sont étudiés et les films sont caractérisés afin d'évaluer leur qualité et de sélectionner le procédé le plus adapté à la réalisation de tels substrats pour des études en diffraction des rayons X en incidence rasante.

Une fois le substrat de cobalt obtenu, la deuxième partie aborde la synthèse de graphène par CVD à pression atmosphérique sur le substrat sélectionné. Deux procédés sont utilisés et les films de graphène formés sont caractérisés par différentes techniques permettant de déterminer la morphologie du film de graphène, le nombre de couches et la taille des domaines cristallins.

Enfin, dans la troisième partie, l'analyse structurale du graphène sur film mince de cobalt est réalisée par diffraction des rayons X sur une source synchrotron. Dans un premier temps, nous étudions l'empilement des feuillets de graphène puis nous déterminons le paramètre de maille, l'orientation par rapport au cobalt et la taille des domaines de graphène dans le plan.

4.1 Elaboration et caractérisation des films minces de cobalt

4.1.1 Elaboration des films minces de cobalt

L'analyse de graphène par diffraction des rayons X en incidence rasante sur une source synchrotron nécessite un substrat de cobalt possédant certaines caractéristiques, telles qu'une faible rugosité de surface, une bonne cristallinité et une épaisseur contrôlée. Pour cela, des films minces de cobalt ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats de saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ monocristallins selon un procédé s'inspirant des travaux d'Ago *et al.*[54] (voir chapitre 2, section 2.1.2).

Trois types de films ont été réalisés en faisant varier deux paramètres expérimentaux : le temps de recuit du substrat de saphir avant dépôt et de décapage de la cible de cobalt ainsi que le débit d'argon injecté durant le dépôt (cela correspond à une variation de la pression partielle d'argon). Les valeurs de ces paramètres sont rapportées dans le Tableau 2 tandis que les autres paramètres de synthèses (puissance, durée du dépôt, distance cible-substrat et température du porte-substrat) sont communs aux trois types de films et sont indiqués dans le chapitre 2. Par la suite, les trois types de films minces de cobalt sont caractérisés par réflectivité et diffraction des rayons X en laboratoire et sur synchrotron (Soleil, ligne DIFFABS) et par MEB afin de comparer leurs caractéristiques et de sélectionner le type de film le plus performant pour la synthèse puis l'analyse du graphène par diffraction des rayons X en incidence rasante.

Paramètres expérimentaux	Film type A	Film type B	Film type C
Temps de recuit & de décapage de la cible de Co	10 min	40 min	40 min
Débit Argon	20 sccm	20 sccm	45 sccm

Tableau 2 : Conditions expérimentales lors de l'élaboration des films minces de cobalt de type A, B et C

4.1.2 Caractérisation des films minces de cobalt

a) Mesure de l'épaisseur, de la rugosité et de la densité, et analyse morphologique

Mesure de l'épaisseur, rugosité et densité par DRX en incidence rasante

L'épaisseur et la porosité des couches ainsi que la rugosité des interfaces de chaque type de film mince de cobalt élaboré sont mesurées par réflectivité spéculaire des rayons X.

Ces mesures ont été réalisées sur une source de rayons X de laboratoire (voir chapitre 2, section 2.2.7) sur l'ensemble des différents types de films minces. La Figure 34.a est un exemple de signal de réflectivité obtenu en laboratoire pour le film de cobalt de type B. On peut y remarquer l'angle critique au-delà duquel la réflectivité décroît abruptement ainsi que les oscillations de l'intensité réfléchie, appelées franges de Kiessig, dues aux interférences entre les ondes X réfléchies par les interfaces successives du film. La périodicité de ces franges est liée à l'épaisseur de la couche : plus celle-ci est épaisse, plus la période est faible. On distingue sur la Figure 34.a une oscillation ayant une grande période attribuée, comme il sera montré plus tard dans cette étude, à une fine couche passive d'oxyde de cobalt. En raison d'une résolution trop faible sur l'équipement de laboratoire, il est par contre difficile de distinguer les franges dont la période est plus resserrée et qui correspondent à des couches plus épaisses dont potentiellement la couche mince de cobalt elle-même. En revanche, la Figure 34.b présente une partie d'un signal de réflectivité d'un film de type B après recuit réalisée sur la ligne DIFFABS du synchrotron Soleil qui met en évidence la présence de franges de faible périodicité reliées au film mince de cobalt.

Pour simuler le signal expérimental de réflectivité spéculaire, l'échantillon comprenant trois couches – le saphir, le cobalt et l'oxyde de cobalt- est modélisé, chaque couche étant caractérisée par son indice de réfraction, son épaisseur, sa densité et sa rugosité. Les résultats de ces calculs pour chaque type de film sont regroupés dans le Tableau 3. En plus des films de type A, B et C, une étude d'un film de type A après un recuit sous hydrogène à 800 °C pendant deux heures est également réalisé afin d'observer l'influence du recuit (subi par l'échantillon avant synthèse de graphène) sur l'évolution des caractéristiques du film de cobalt. Ce recuit est présent dans le procédé de synthèse de graphène et a pour but principal de nettoyer et réduire la surface du cobalt avant l'injection du précurseur carboné.

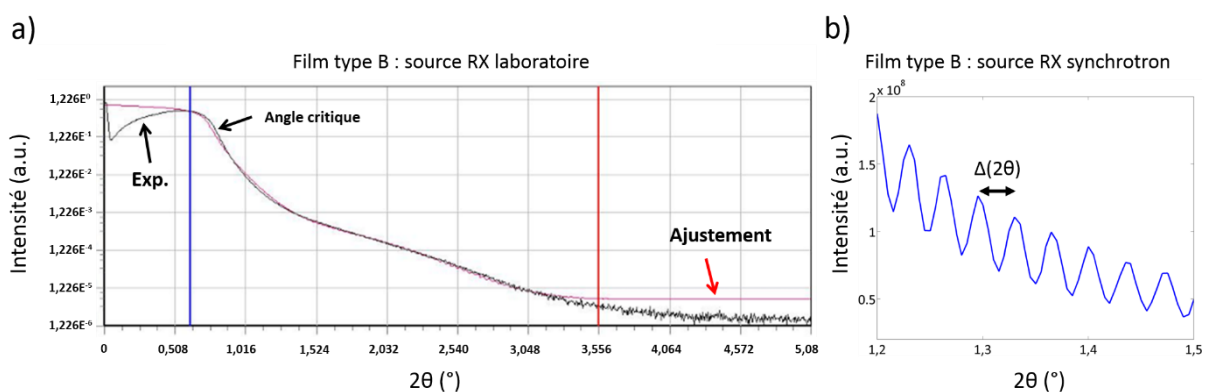


Figure 34 : a) Courbe de réflectivité spéculaire d'un film de cobalt de type B réalisée sur une source de rayons X de laboratoire à anticathode de cuivre ; b) Agrandissement d'une courbe de réflectivité spéculaire d'un film de cobalt de type B réalisée sur une source de rayons X synchrotron montrant les franges de Kiessig liées à l'épaisseur du film de cobalt.

Quels que soient les types de films minces de cobalt, les résultats du tableau 2 montrent tout d'abord que la couche d'oxyde de cobalt natif présente sur les quatre échantillons possède une épaisseur comprise entre 2 et 5 nm environ. L'oxyde de cobalt

résulte de la passivation à l'air ambiant du film mince de cobalt, et non du procédé d'élaboration, et l'épaisseur de cette couche varie dans une gamme de valeurs très resserrées. De plus, tous les films de cobalt ont une densité comprise entre $7,4 \text{ g.cm}^{-3}$ et $7,9 \text{ g.cm}^{-3}$, une valeur inférieure à la valeur théorique du cobalt massif qui est de $8,6 \text{ g.cm}^{-3}$. Les films minces formés ont donc une certaine porosité.

Comparaison entre film de type A et B : rôle de la durée de recuit du saphir et de décapage de la cible

D'après le Tableau 3 a) et b), le film de cobalt de type A ayant bénéficié d'une durée de recuit du saphir et de décapage de la cible de dix minutes est moins épais, moins rugueux et légèrement plus dense que le film de type B dont la durée de recuit du saphir et de décapage de la cible est multiplié par quatre. Le paramètre important ici est la durée de décapage de la cible de cobalt qui modifie son état de surface en éliminant une couche d'oxyde natif ou de molécules ou atomes adsorbés à la surface, tels que des hydrocarbures provenant d'une pollution environnementale. Une durée de décapage plus longue contribue à augmenter le taux de pulvérisation, soit le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident, et conduit donc à une vitesse de dépôt plus importante et de fait une épaisseur plus élevée.

Comparaison entre film de type B et C : rôle de la pression partielle d'argon

D'après le Tableau 3.b et c, l'augmentation de la pression partielle d'argon contribue à une augmentation de l'épaisseur du film. Ainsi, l'épaisseur du film de type C est de 334 nm contre 281 nm pour le type B. Il y a donc une augmentation de la vitesse de dépôt car le temps de dépôt est identique dans les deux cas. C'est un résultat attendu car le nombre plus important d'atomes d'argon conduit à une augmentation du taux de pulvérisation. On observe également une variation de la rugosité et de la densité des films lorsque la pression partielle en argon augmente. Le film de type C a une rugosité de 1,6 nm et une densité de $7,4 \text{ g.cm}^{-3}$ contre une rugosité de 1,30 nm et une densité de $7,8 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le film de type B. Le film de type B est donc moins poreux que celui de type C. Cette augmentation de la porosité s'explique par la diminution du libre parcours moyen des particules pulvérisées qui est dû à l'augmentation du nombre de collisions lorsque la pression d'argon est plus importante. Ce phénomène entraîne une perte d'énergie des espèces incidentes qui est responsable d'une baisse de la mobilité des adatoms et de la température du film en croissance. Le film ainsi formé présente une porosité plus élevée. La rugosité de surface étant liée à la porosité, le film de type B est également moins rugueux.

Influence du recuit sur un film de type A

La comparaison entre deux films de type A, l'un étant analysé directement après la synthèse du film (Tableau 3.a), l'autre après avoir subi un recuit de deux heures sous hydrogène

à 800°C (Tableau 3.d) montre qu'après le recuit, la rugosité du film de cobalt est augmentée, passant de 0,9 nm à 1,1 nm et la densité est diminuée, passant de 7,9 g.cm⁻³ à 7,4 g.cm⁻³. Cette évolution suggère une augmentation de la porosité lorsque le film est recuit.

a) Film de type A			
Couche	Epaisseur (nm)	Rugosité (nm)	Densité (g.cm ⁻³)
Oxyde Co	4	0,9	6,2
Co	200	0,9	7,9
Al ₂ O ₃	-	1,0	4,0

b) Film de type B			
Couche	Epaisseur (nm)	Rugosité (nm)	Densité (g.cm ⁻³)
Oxyde Co	5	1,0	6,4
Co	281	1,3	7,8
Al ₂ O ₃	-	0,9	4,0

c) Film de type C			
Couche	Epaisseur (nm)	Rugosité (nm)	Densité (g.cm ⁻³)
Oxyde Co	3	1,2	5,8
Co	334	1,6	7,4
Al ₂ O ₃	-	0,9	4,0

d) Film de type A recuit			
Couche	Epaisseur (nm)	Rugosité (nm)	Densité (g.cm ⁻³)
Oxyde Co	3	0,8	6,0
Co	239	1,1	7,4
Al ₂ O ₃	-	0,9	4,0

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des résultats de la réflectivité des rayons X pour les films minces de cobalt de type A (a), B (b), C (c) et A après recuit sous H₂ pendant deux heures à 800°C (d)

Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage

Les échantillons de type A, B, C et A recuit sont également analysés en surface par MEB afin d'étudier leur morphologie.

Comparaison de films de types A, B et C

Les images a, b et c de la Figure 35 sont des clichés MEB de la surface des films de cobalt de type A, B et C qui mettent en évidence une porosité pour chacun des films analysés. La surface de l'échantillon A semble assez homogène lorsqu'elle est observée à un grandissement moyennement élevé mais à plus fort grandissement (encart Figure 35.a), on

remarque sur la surface une multitude de pores d'environ 10 nm et qui sont parfois connectés entre eux. La morphologie du film de type B (Figure 35.b) est similaire, très poreuse, mais les pores sont moins nombreux et plus grands, leur diamètre moyen étant estimé à 20 nm. La surface du film de type C est différente, avec des pores encore plus grands dont la distribution en taille et en morphologie est inhomogène.

Comparaison A et A recuit

Des clichés MEB ont également été réalisés sur un film de type A après recuit sous hydrogène (Figure 35.d). Après le recuit, on observe tout d'abord que le film n'est pas dégradé par le recuit, en particulier il n'y a pas de phénomène de démouillage. C'est un comportement attendu pour des films de 200 à 250 nm d'épaisseur car à 800°C, le phénomène d'agrégation du film de cobalt en goutte se produit pour des films de 60 nm d'épaisseur [59]. De plus, on remarque une réorganisation de la porosité du film. Les pores sont plus larges en moyenne, leur distribution en taille variant d'environ 10 nm à 40 nm. Ceci est le résultat d'une coalescence de la porosité liée au recuit. De plus, ces pores sont très nombreux et en comparant les images de la Figure 35.a et Figure 35.d, il ressort que la surface occupée par les pores sur l'échantillon recuit est plus élevée que celle relative à l'échantillon brut ce qui est en accord avec l'abaissement de densité mesuré par réflectivité des rayons X (Tableau 3).

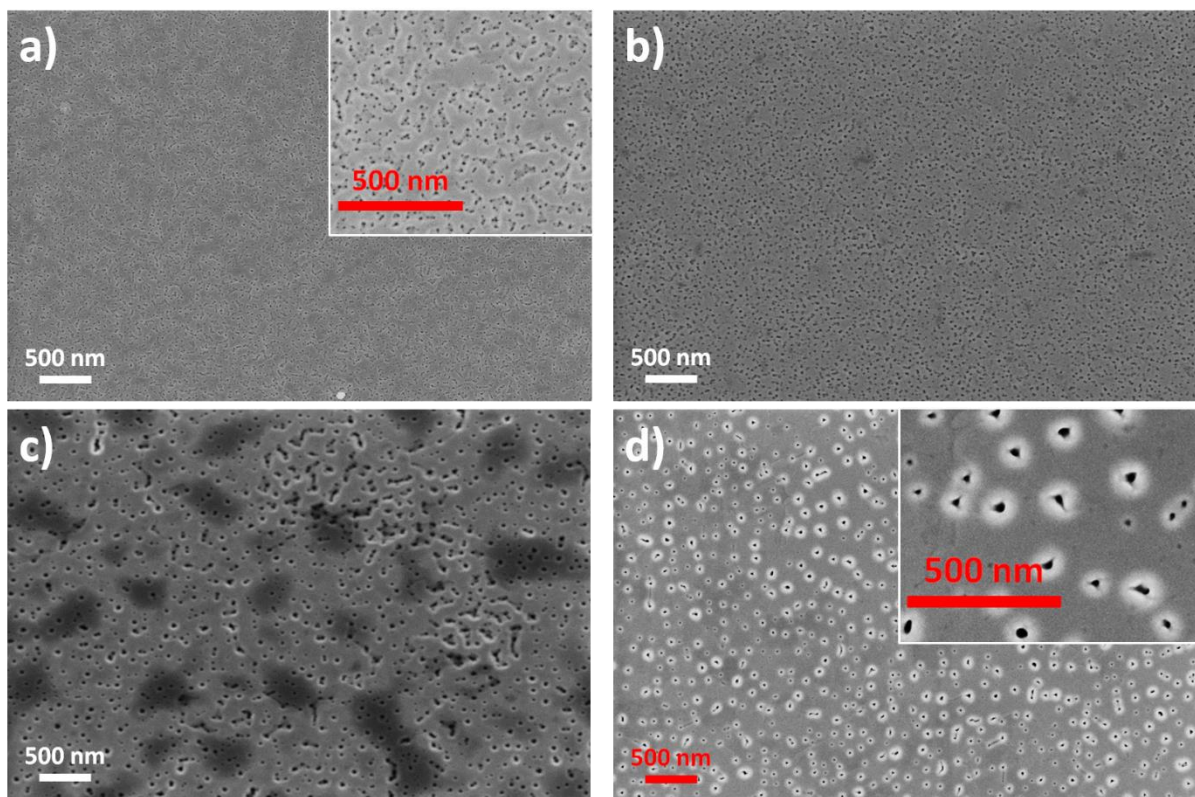


Figure 35 : Images MEB des films minces de cobalt a) de type A, b) de type B, c) de type C et d) de type A après recuit sous H_2 pendant deux heures à 800°C

b) Analyse structurale

La structure cristalline d'un film de type A est analysée par diffraction des rayons X sur un équipement de laboratoire (voir chapitre 2) afin d'identifier les phases cristallines présentes et de déterminer si le film de cobalt est texturé. La Figure 36.a présente le diffractogramme réalisé dans la géométrie $\omega/2\theta$ avec une source à anticathode de cuivre (voir chapitre 2, section 2.2.7). On retrouve quatre pics très intenses qui correspondent d'une part au substrat de saphir avec les plans $\text{Al}_2\text{O}_3(0006)$ et $\text{Al}_2\text{O}_3(0012)$ situés respectivement à $2\theta \approx 41,7^\circ$ et $2\theta \approx 90,9^\circ$ et d'autre part au film de cobalt avec les plans $\text{Co}_{\text{cfc}}(111)$ – ou $\text{Co}_h(0002)$ – et $\text{Co}_{\text{cfc}}(222)$ – ou $\text{Co}_h(0004)$ – situés respectivement à $2\theta \approx 44,6^\circ$ et $2\theta \approx 98,8^\circ$. Notons que dans cette configuration d'analyse il n'est pas possible de dissocier la phase cubique (empilement de type ABC) de la phase hexagonale (empilement de type ABAB). Lorsque l'on regarde de plus près ces pics, on remarque qu'ils sont dédoublés. Cela est dû au rayonnement de la source composé des deux raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre. La valeur de l'angle 2θ donnée précédemment correspond à la position du centre d'un double pic.

La Figure 36.b résulte d'un balayage en ω du pic $\text{Co}_{\text{cfc}}(111)$ du film de type A. Dans cette configuration, la largeur à mi-hauteur de la raie observée rend compte de la désorientation des cristallites par rapport à l'axe de croissance soit la direction $[111]$ du saphir. Les estimations de la désorientation des cristallites pour les différents types de films sont données par le Tableau 4. Parmi les différents types de films, la désorientation est la plus importante pour le type A même si les valeurs, de $0,31^\circ$ pour le type A à $0,27^\circ$ pour les types B et C, sont proches et faibles. On remarque également une nette amélioration de la désorientation qui passe de $0,31^\circ$ à $0,16^\circ$ après le recuit du film. Enfin, pour référence, la largeur à mi-hauteur du balayage en ω du substrat de saphir est de $0,02^\circ$.

Cette analyse en diffraction des rayons X permet de conclure à une croissance préférentielle suivant l'axe $[111]$ du film de cobalt sur saphir. En effet, dans la configuration $\omega/2\theta$, seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent. Or, seuls les familles des plans $\text{Co}_{\text{cfc}}(111)$ et $\text{Co}_{\text{cfc}}(222)$ apparaissent sur le diffractogramme (Figure 36.a). Aucune intensité n'est diffractée pour les autres raies comprises jusque $2\theta = 100^\circ$ de la phase de cobalt cubique à faces centrées étudiée, à savoir $\text{Co}_{\text{cfc}}(200)$ à $2\theta \approx 51,5^\circ$, $\text{Co}_{\text{cfc}}(220)$ à $2\theta \approx 75,9^\circ$ et $\text{Co}_{\text{cfc}}(311)$ à $2\theta \approx 92,3^\circ$. La même conclusion est trouvée si l'on considère le cobalt dans sa phase hexagonale. Cela signifie que les plans $\text{Co}_{\text{cfc}}(111)$ (ou $\text{Co}_h(0001)$) et $\text{Al}_2\text{O}_3(0006)$ sont parallèles ou que les directions $\text{Co}_{\text{cfc}}[111]$ ($\text{Co}_h[001]$) et $\text{Al}_2\text{O}_3[0006]$ sont colinéaires. La réalisation d'un balayage en φ pour les pics $\text{Co}(111)$ et $\text{Al}_2\text{O}_3(0006)$ permet d'estimer la désorientation des deux plans l'un par rapport à l'autre (Figure 36.c). Les positions des raies du balayage en φ pour $\text{Co}(111)$ et $\text{Al}_2\text{O}_3(0006)$ sont, respectivement, de $95,1^\circ$ et de $95,0^\circ$, ce qui met en évidence une forte relation entre la direction $\text{Al}_2\text{O}_3[0006]$ du substrat monocristallin de saphir et la directions $\text{Co}_{\text{cfc}}[111]$ de croissance du film de cobalt.

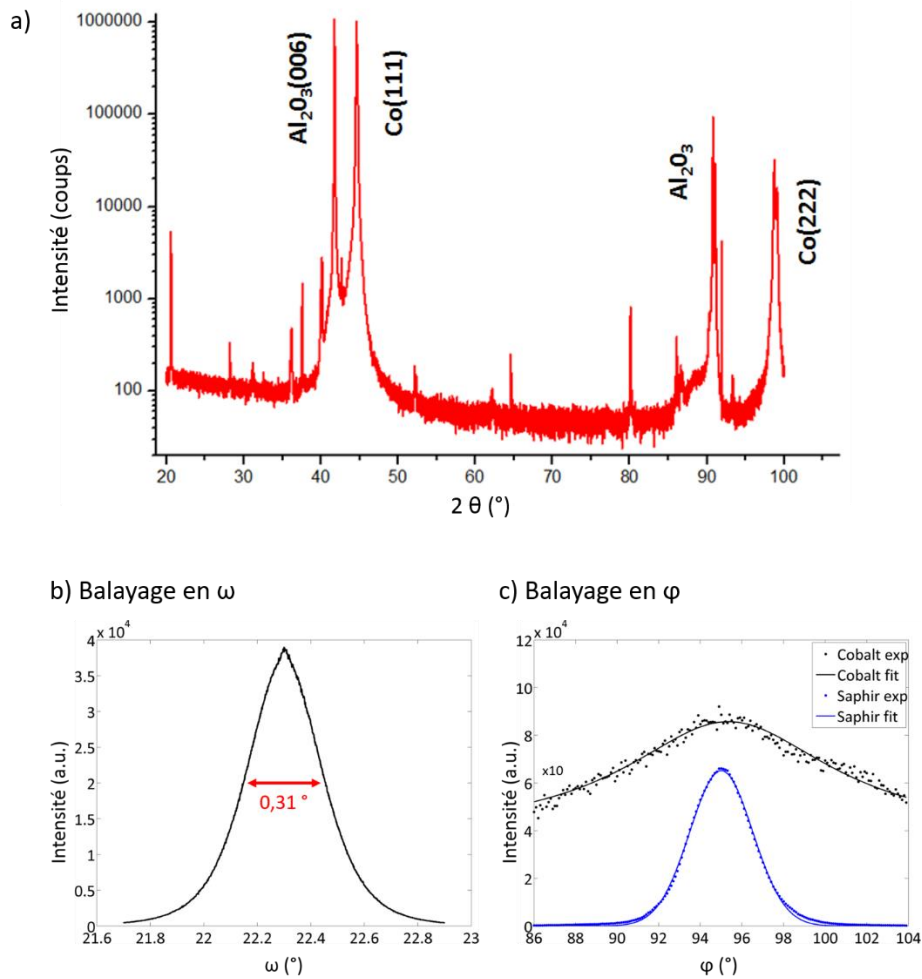


Figure 36 : a) Diffractogramme $\omega/2\theta$ d'un film mince de cobalt de type A, réalisé avec une source à anticathode de cuivre, b) balayage en ω correspondant au pic Co(111), c) balayage en φ correspondant aux pics $Co_{cfc}(111)$ (ou $Co_n(001)$) et $Al_2O_3(006)$

Film de cobalt	Largeur à mi-hauteur du balayage en ω de la raie Co(111)
Type A	0,31 °
Type B	0,27 °
Type C	0,27 °
Type A recuit	0,16 °

Tableau 4 : Largeur à mi-hauteur du balayage en ω (« rocking curve ») de la raie Co(111) pour les différents types de films mince de cobalt

La Figure 37 présente la figure de pôle {111} d'un film de cobalt de type A. Celle-ci est caractéristique d'un film épitaxié avec six tâches ponctuelles situées à l'angle $\chi = 70^\circ$ et tous les 60° en angle φ . Cependant, l'axe [111] est un axe de symétrie d'ordre trois dans un réseau

cubique ou on observe six taches espacées de 60° en angle φ au lieu de trois tâches espacées de 120° en angle φ . Les travaux d'Ohtake *et al.* [122] rapportent deux variants dans les couches $\text{Co}(111)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ à 180° l'une de l'autre, c'est-à-dire deux relations d'épitaxie possibles orientées à 180° l'une de l'autre. Les deux orientations possibles du $\text{Co}_{\text{fcc}}(111)$ par rapport au substrat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ expliquent la présence de six taches sur la figure de pôles.

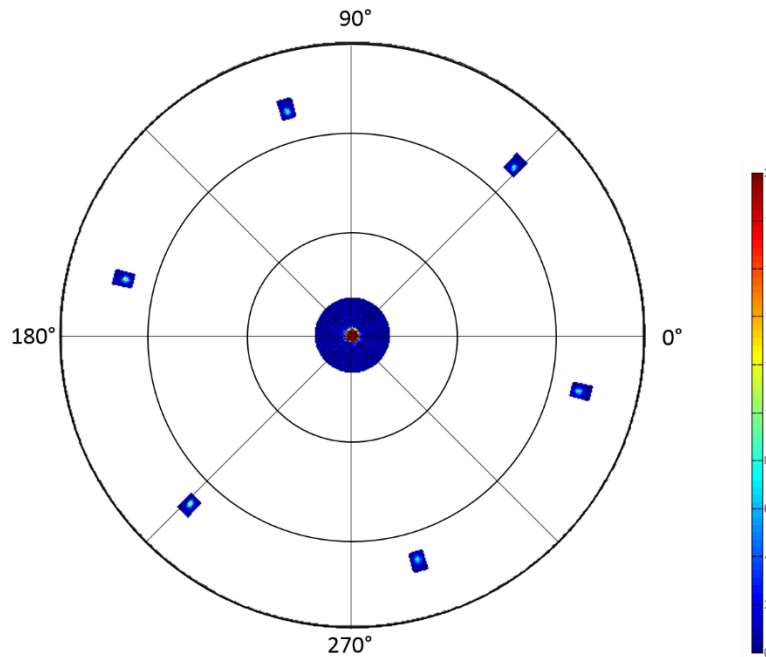


Figure 37 : Figure de pôle $\text{Co}(111)$

c) Choix du type de film mince de cobalt

Les caractérisations des différents types de films minces de cobalt déposés par pulvérisation cathodique magnétron montrent des films épitaxiés d'une bonne qualité structurale au regard des diffractogrammes en $\omega/2\theta$ et des balayages en ω et en φ . Toutefois, la porosité inhomogène en terme de taille et de morphologie des pores ainsi qu'une rugosité plus élevée rendent moins intéressant le film de type C par rapport aux films de type A et B. Ces deux derniers films ont des caractéristiques très proches mais la qualité structurale légèrement supérieure du film de type B (cf Tableau 4) nous font préférer ce type de film. Ainsi, pendant toute la suite de notre étude, les synthèses de graphène sont uniquement réalisées sur des films minces de cobalt de type B.

4.2 Synthèse et caractérisation du graphène

4.2.1 Synthèse de graphène par APCVD sur film mince de cobalt

La synthèse de graphène sur film mince de cobalt est réalisée avec le même dispositif de CVD à pression atmosphérique que celui utilisé pour la synthèse sur feuilles de cobalt commerciales (voir chapitre 2, section 2.1.1 et chapitre 3). Le procédé de synthèse sur film mince, présenté sur la Figure 38 est par ailleurs largement inspiré du travail réalisé lors du chapitre précédent. En effet, le premier échantillon, nommé SG63, est réalisé selon les mêmes conditions de synthèse que l'échantillon C1, qui correspond à la synthèse optimisée de graphène sur feuilles de cobalt commerciales (voir chapitre 3). L'observation en MEB de l'échantillon SG63 montre un recouvrement total du substrat par le graphène, dont la caractérisation est détaillée dans les paragraphes suivants. Du fait de ce recouvrement complet, un second échantillon, nommé SG64 est réalisé avec l'objectif de réduire l'apport en carbone dans le film de cobalt afin de réduire le nombre de couches. Pour cela, le rapport CH_4/H_2 lors de l'injection est diminué : de 13/40 sccm pour SG63, il est fixé à 6,5/46,5 sccm pour SG64, ce qui correspond aux conditions de synthèse de l'échantillon C2 sur feuilles de cobalt commerciales (voir chapitre 3). Les autres paramètres expérimentaux sont inchangés (Figure 38). Le recouvrement par le graphène est également total sur l'échantillon SG64, dont la caractérisation est présentée dans les paragraphes suivants.

A ce stade, on peut néanmoins observer que l'échantillon C2, contrairement à SG64, ne présente qu'un recouvrement partiel. Bien qu'il n'y ait pas eu de mesure du profil de diffusion du carbone dans les films de cobalt après synthèse, on peut supposer que la concentration en carbone, notamment à une distance proche de la surface, est plus importante dans le cas du film mince par rapport à la feuille de cobalt. En effet, le film mince de cobalt possède moins de joints de grains et donc la diffusion du carbone dans le volume de ce dernier devrait être moins importante, contribuant à une accumulation du carbone en sub-surface, ce qui est propice à un meilleur recouvrement du substrat de cobalt.

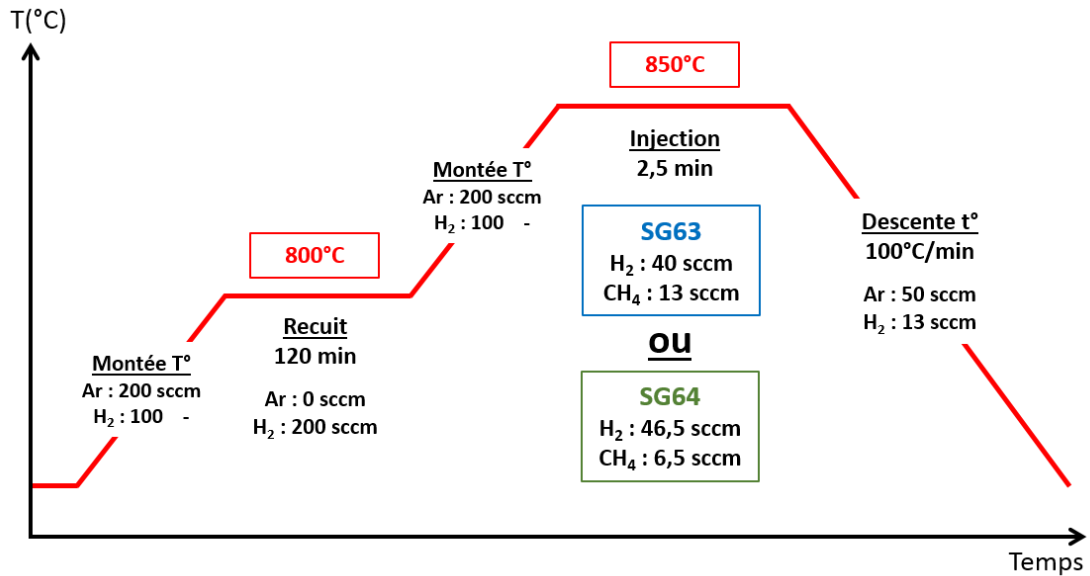


Figure 38 : Schéma du procédé de synthèse de graphène par APCVD sur film mince de Co. Deux conditions d'injection différentes ont été utilisées pour les échantillons SG63 et SG64.

4.2.2 Analyse morphologique

Une observation en microscopie électronique à balayage des échantillons est faite après les synthèses SG63 et SG64 afin de mettre en évidence la formation de graphène et d'étudier sa morphologie (Figure 39). Les images réalisées à faible grandissement (Figure 39a et c) sont contrastées et montrent des zones avec des niveaux d'intensité différents. A plus fort grandissement (Figure 39b et d), la présence de ridules, observables sous la forme de fins traits blancs, permet de conclure à la présence de graphène. Ces ridules sont observables sur toute la surface des échantillons SG63 et SG64, même sur les zones les plus claires. L'intensité d'une zone est liée au nombre de couches de graphène : plus la zone est sombre, plus le nombre de couches est élevé [111], [123]. Sur les images de la Figure 39, on distingue environ quatre niveaux de gris correspondant à des zones de graphène d'au moins une couche jusqu'à des zones ayant au moins quatre couches. De plus, il semble que chaque zone sombre est entourée par une zone plus claire. Cela correspond à une croissance du graphène « en pyramide inversée », c'est-à-dire que lorsque la nucléation du graphène débute, une première couche de graphène se forme et commence à s'étendre tandis que l'apport continu en atomes de carbone provenant du substrat métallique entraîne la formation d'une seconde couche qui s'étend également et ainsi de suite. Ainsi, dans le cas des métaux pour lesquels la solubilité de C est grande, on suppose une croissance par le bas à cause de l'apport continu en atomes de C provenant du substrat lors du refroidissement. Dans le cas du cuivre pour lequel la solubilité de C est faible, les travaux de Li *et al.* [99] proposent une croissance pyramidale pour les zones multicouches. Lors de l'apport en précurseur carboné, la première couche de graphène commence à se former selon un mécanisme surfacique. Aux sites de nucléation, des couches

supérieures peuvent se former mais à des vitesses de croissance plus faibles que la couche inférieure. Lorsque la couche inférieure recouvre entièrement le substrat de cuivre, la croissance des couches supérieures s'arrête car le précurseur carboné ne peut plus être décomposé faute de surface catalytique disponible.

Enfin, on remarque que les clichés des synthèses SG63 et SG64 sont très peu différents (Figure 39a et c). Dans les deux cas, on observe une distribution et une morphologie similaires des zones de différents contrastes. En particulier, les zones les plus sombres ont une taille comprise entre 2 et 5 μm .

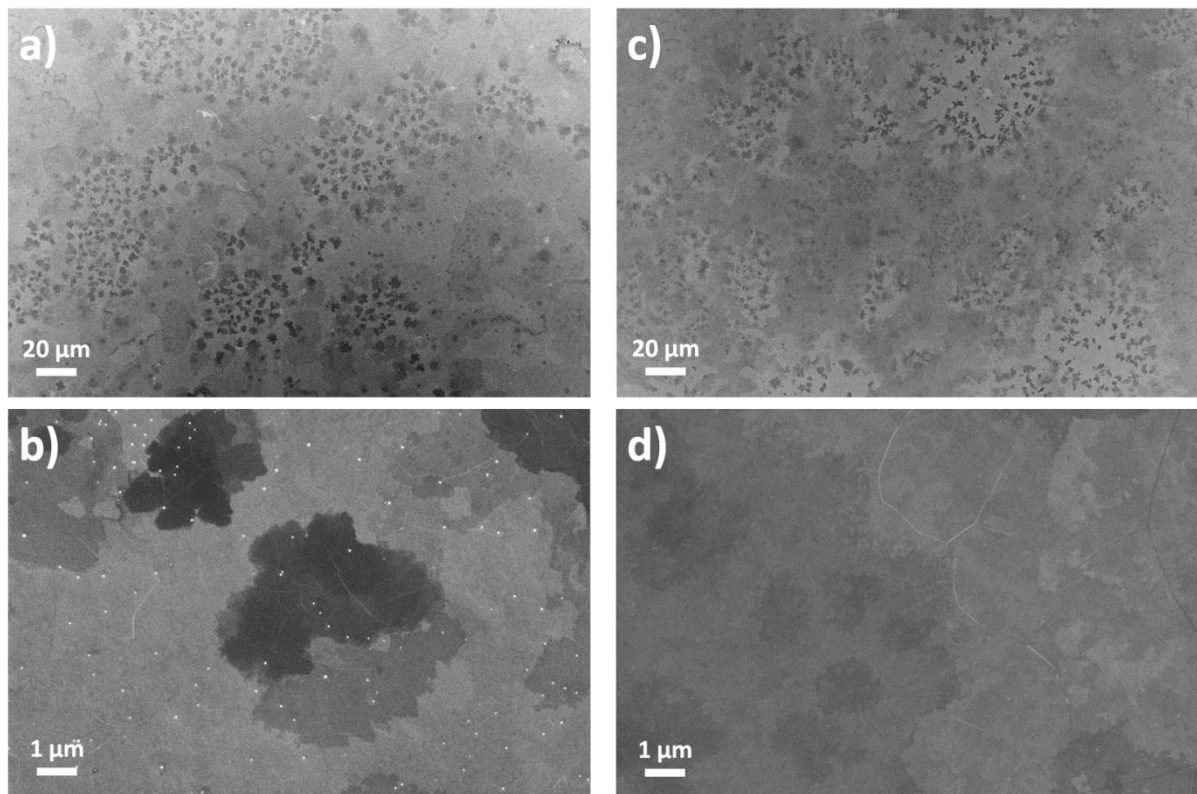


Figure 39 : Images MEB de graphène sur film mince de cobalt à différents grossissements a) et b) échantillon SG63, c) et d) échantillon SG64

4.2.3 Evaluation du nombre de couches et de la taille des cristallites

Afin de compléter la caractérisation de ces échantillons, les feuillets de graphène des synthèses SG63 et SG64 ont été transférés sur un substrat de silicium Si/SiO₂(285 nm) (voir chapitre 2, section 2.1.3) puis étudiés en microscopie optique et en spectroscopie Raman.

Une fois transférés sur un substrat de silicium, il est possible de connaître précisément le nombre de couches de graphène dans les échantillons grâce aux différences de contraste observées par microscopie optique. La méthode utilisée ci-dessous, décrite par Wang *et al.*

[60], consiste à établir une cartographie en contraste à partir d'une image de microscopie optique (voir chapitre 2, section 2.2.3). La valeur du contraste C permet d'établir le nombre de couche de graphène x selon la formule suivante :

$$C = 0,0778x + 0,005 \quad (4.1)$$

avec

$$C = \frac{I_{Sub} - I_G}{I_{Sub}} \quad (4.2)$$

Cette formule s'applique pour un nombre de couches allant de un à quatre, au-delà, on ne peut différencier le nombre de couches.

Les images en microscopie optique et les cartographies en contraste associées (Figure 40 a, b pour SG63 et c, d pour SG64) permettent de compléter les interprétations des images MEB sur le substrat de cobalt (Figure 39). Tout d'abord, grâce aux cartographies en contraste, on peut visualiser la distribution des zones de différentes épaisseurs et déterminer le pourcentage de la surface recouverte par chaque épaisseur (Tableau 5). Entre les deux échantillons, la proportion de chaque épaisseur de graphène est quasiment identique. L'échantillon SG63 (SG64) est recouvert à 53 % (52 %) de graphène monocouche, à 26 % (30 %) de graphène bicouche, à 11 % (10 %) de graphène tricouche, à 5 % (4 %) de graphène quadri-couche, et enfin 5 % (4 %) de graphène d'au moins 5 couches.

Cela confirme et précise les observations faites en MEB car on retrouve bien sur la Figure 40 les motifs vus sur la Figure 39. Il est maintenant possible d'attribuer un nombre de couches de graphène allant de un à quatre et plus aux images de la Figure 39. De plus, si les clichés en MEB (Figure 39) permettent de mieux visualiser les zones de quatre couches ou plus, la microscopie optique (Figure 40) révèle une autre particularité : les zones de graphène de quatre couches ou plus semblent regroupées sous forme de « bouquets ». Ceci pourrait indiquer la formation de sites de germination préférentiels du graphène initiant la formation du graphène dès le début et contribuant ensuite au cours de la croissance à l'accumulation du nombre de couches.

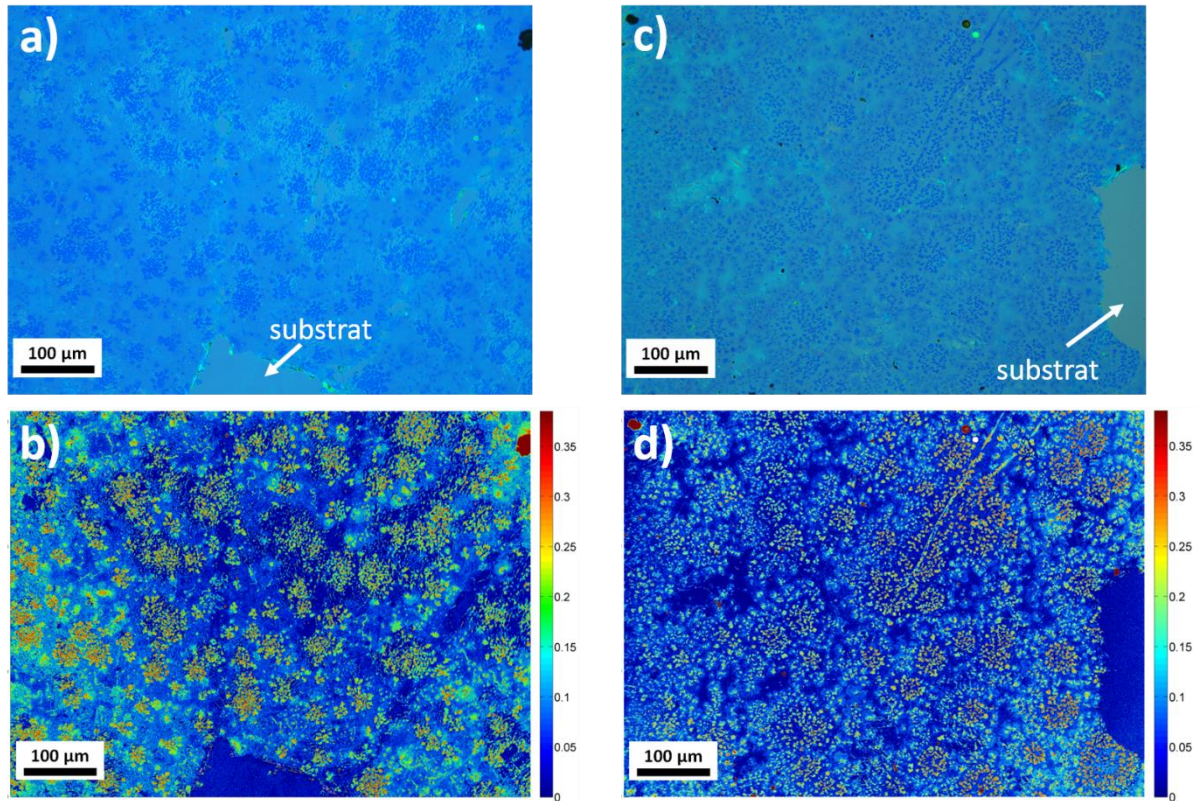


Figure 40 : a) Image en microscopie optique de l'échantillon de graphène SG63 après transfert sur substrat $\text{SiO}_2(285 \text{ nm})/\text{Si}$, b) cartographie de contraste correspondant à l'image a), c) Image en microscopie optique de l'échantillon de graphène SG64 après transfert sur substrat $\text{SiO}_2(285 \text{ nm})/\text{Si}$, d) cartographie de contraste correspondant à l'image c).

Echantillon	SG63	SG64
Nombre de couches	Pourcentage de la surface occupée	
1	53 %	52 %
2	26 %	30 %
3	11 %	10 %
4	5 %	4 %
5 et plus	5 %	4 %

Tableau 5 : Distribution, pour les échantillons SG63 et SG64, en pourcentage, de la surface occupée par le graphène et selon le nombre de couche de celui-ci

En complément de l'étude en microscopie optique après transfert sur wafer de silicium, une étude en spectroscopie Raman a également été réalisée sur l'échantillon SG64, très similaire à l'échantillon SG63 mais possédant un nombre de couche moyen plus faible. Une cartographie de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$ comportant 7820 spectres a été réalisée sur l'ensemble de la surface de l'échantillon afin d'obtenir une statistique importante pour déterminer la taille des cristallites.

Tout d'abord, la Figure 41 présente des exemples de quelques types de spectres obtenus lors de l'analyse de l'échantillon SG64 et dont les allures sont caractéristiques de graphène possédant une, deux ou au moins trois couches [83], tel que cela a été estimé par

contraste optique. Toutefois, notons que parmi tous les spectres mesurés, certains ont une allure qui est difficilement attribuable à un nombre de couches donné. Ce dernier aspect sera discuté dans le chapitre 5. Les différentes allures de l'ensemble des spectres mesurés reflètent l'hétérogénéité du nombre de couches de graphène de l'échantillon mise en évidence précédemment par la microscopie électronique et optique. Ainsi, le spectre de la Figure 41.a. est caractéristique de graphène monocouche [83]. On observe en effet une bande 2D, positionnée à 2693 cm^{-1} et d'une largeur à mi-hauteur de 31 cm^{-1} , qui est fine et peut être ajustée avec une seule courbe lorentzienne. De plus, la bande G située à 1585 cm^{-1} et d'une largeur à mi-hauteur de 19 cm^{-1} est environ deux fois moins intense. On note aussi la présence de la bande D à 1352 cm^{-1} et de faible intensité. On trouve également des spectres tels que celui présenté à la Figure 41.b. et qui sont attribués à des zones recouvertes de graphène bicouche [83]. Sur ce spectre, la position de la bande 2D est de 2697 cm^{-1} , soit un décalage vers le bleu de 4 cm^{-1} par rapport au graphène monocouche. De plus, il y a un élargissement important de la bande 2D (largeur à mi-hauteur de 60 cm^{-1}) et une baisse du rapport d'intensité I_{2D}/I_G qui se rapproche de 1. Enfin, une partie de l'échantillon est constitué de graphène d'au moins trois couches [83] et dont les spectres Raman sont similaires à celui de la Figure 41.c. Il est assez difficile de déterminer le nombre exact de feuillets de graphène à partir d'un spectre Raman lorsque celui-ci est supérieur à deux. Ce type de spectre est caractérisé par une bande 2D asymétrique et très large, qui dans le cas de la Figure 41.c. a été ajustée avec deux courbes lorentziennes positionnées à 2693 cm^{-1} et 2735 cm^{-1} dont les largeurs à mi-hauteur sont, respectivement, de 49 cm^{-1} et 45 cm^{-1} . Autre point spécifique au graphène multicouche, l'intensité de la bande G est supérieure à celle de la bande 2D. Dans notre cas, le rapport d'intensité I_{2D}/I_G est de 0,6 ce qui est compatible avec du graphène multicouche.

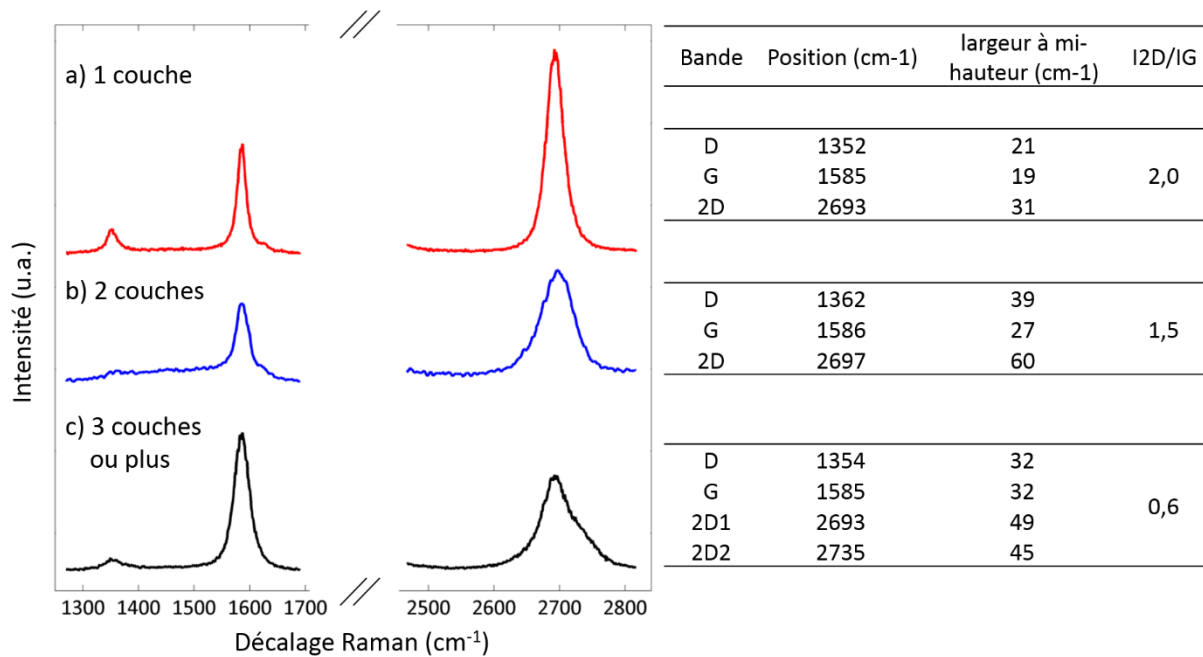


Figure 41 : Spectres provenant de la cartographie Raman et représentatifs de graphène a) monocouche, b) bicouche et c) d'au moins trois couches. Le tableau contient la position et la largeur à mi-hauteur de chaque bande ainsi que le rapport d'intensité I2D/IG.

La réalisation d'une cartographie Raman de l'échantillon SG64 comportant un grand nombre de spectres permet de quantifier la quantité de défauts et d'en déduire la taille des cristallites de graphène (L_a) et la distance entre les défauts ponctuels dans le réseau de carbone sp^2 (L_d) (voir chapitre 1). A partir de la valeur du rapport d'intensité I_D/I_G de chaque spectre, la taille des cristallites L_a est calculée grâce à l'équation (4.3) publiée dans les travaux de Cançado *et al.*, [124] et la distance entre les défauts L_d est calculée grâce à l'équation (4.4) publiée dans les travaux de Cançado *et al.*, [88] (voir chapitre 1). Les équations (4.3) et (4.4) sont présentées ci-dessous :

$$L_a(nm) = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{A_D}{A_G} \right)^{-1} \quad (4.3)$$

$$L_d^2(nm^2) = (1,8 \times 10^{-9}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (4.4)$$

Le rapport I_D/I_G moyen mesuré à partir de l'ensemble des spectres est de $0,2 \pm 0,23$, ce qui est faible. La taille moyenne des cristallites de l'échantillon SG64 est d'environ 148 nm, avec un écart-type de 137 nm (Figure 42.a). Cette taille de cristallite peut être comparée à celle de 87 nm de l'échantillon C1 (voir chapitre 3), réalisé sur feuille de cobalt commerciale dans les mêmes conditions expérimentales hormis un ratio CH_4/H_2 de 13/40 sccm au lieu de

6,5/46,5 sccm. L'utilisation d'un film mince de cobalt entraîne une augmentation de la taille moyenne des cristallites de graphène. Ceci peut s'expliquer par la qualité des films minces de cobalt qui sont moins rugueux et qui contribue à une densité de sites de germination plus importante et une taille de cristallites plus élevée. De plus, dans le cobalt commercial un réservoir de carbone est constitué (voir chapitre 3), notamment par diffusion aux joints de grains, ce qui pourrait limiter l'extension des domaines de graphène par germination multiple aux joints de grains limitant ainsi la taille des domaines.

La distance entre les défauts L_D de l'échantillon SG64 est d'environ 33 nm, avec un écart-type de 16 nm (Figure 42.b). Cette valeur est élevée comparativement aux travaux de Conçado *et al.* [88] qui reportent des valeurs jusqu'à 24 nm. Ceci reflète une densité de défauts très faible que nous avons estimée à $\sigma_D = 3,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ selon l'équation (3) [88] :

$$\sigma_D = \frac{1}{\pi L_D^2} \quad (4.5)$$

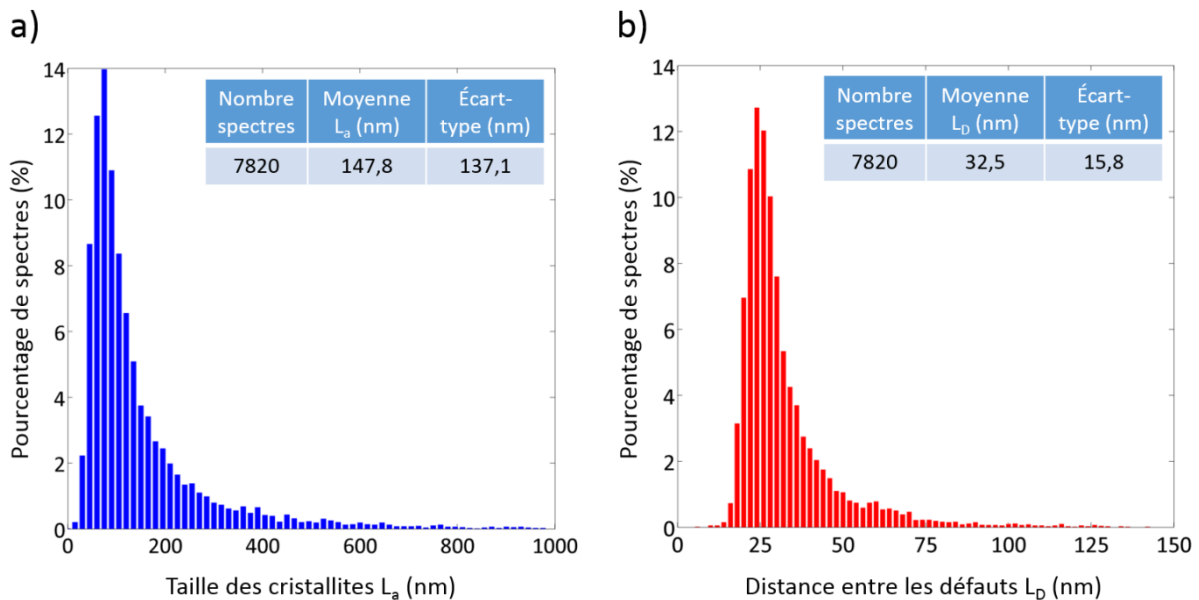


Figure 42 : Echantillon SG64 après transfert sur $\text{SiO}_2(285 \text{ nm})/\text{Si}$ a) taille des cristallites L_a , b) distance entre les défauts L_D

4.2.5 Conclusion et choix de l'échantillon pour l'étude structurale

Du graphène a été obtenu par CVD à pression atmosphérique sur substrat de cobalt selon des conditions de synthèse différentes (SG63 et SG64), qui diffèrent par leur rapport méthane/hydrogène. Les deux films de graphène sont relativement semblables car tous les deux recouvrent entièrement le substrat et ont une morphologie similaire. Toutefois, la distribution du nombre de couches (Tableau 5) indique une proportion de zones dont le nombre de couches est inférieur ou égal à 2 qui est légèrement plus faible pour l'échantillon

SG64. C'est pourquoi il est préféré à SG63 pour les analyses structurales réalisées dans la partie suivante.

4.3 Analyse structurale du graphène par diffraction des rayons X

Dans cette partie, une analyse complète par diffraction des rayons X de la structure du graphène synthétisé par CVD sur film mince de cobalt est réalisée sur un échantillon synthétisé dans les mêmes conditions que SG64.

4.3.1 Influence de la synthèse de graphène sur le film mince de cobalt et étude de l'empilement des feuillets de graphène

Etude structurale du film de cobalt brut, recuit et après la synthèse de graphène

La première étape de cette analyse de la structure du graphène consiste à étudier la diffraction des rayons X hors du plan de graphène sur film mince de cobalt. Nous cherchons ici à mettre en évidence la présence de la raie (002) liée à l'empilement de feuillets de graphène mais également à étudier l'influence de la synthèse du graphène sur le substrat de cobalt. Pour mener à bien cette étude, trois échantillons correspondant à l'évolution du substrat de cobalt au cours de la synthèse sont comparés :

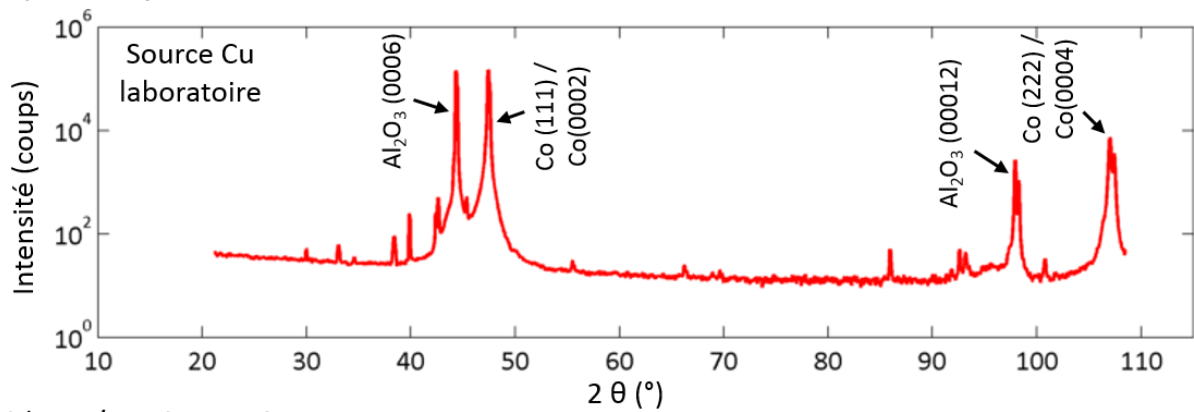
- un film mince de cobalt de type B sur substrat de saphir
- un film mince de cobalt de type B sur substrat de saphir après recuit à 800°C sous hydrogène pendant deux heures
- un film mince de cobalt de type B sur substrat de saphir après la synthèse de graphène par le même procédé que celui de l'échantillon SG64

Le diffractogramme du film de cobalt sur saphir, présenté sur la Figure 43.a, est celui d'un film mince de cobalt de type B réalisé directement après l'élaboration du film. Il a été obtenu avec une source de rayon X de laboratoire à l'Institut Néel (voir chapitre 2). Les pics à 44,3° et 97,9° correspondent au substrat de saphir et ceux à 47,4° et 107,0° aux pics du cobalt $\text{Co}_{\text{cfc}}(111)$ -ou $\text{Co}_h(0002)$ - et $\text{Co}_{\text{cfc}}(222)$ -ou $\text{Co}_h(0004)$. Le film mince de cobalt déposé sur saphir est ensuite recuit sous hydrogène à 800°C pendant deux heures. Dans les faits, il a subi un procédé similaire à celui de la synthèse de graphène SG64 présenté par la Figure 38 avec remplacement du méthane par de l'argon lors de la phase d'injection. Le diffractogramme de cet échantillon, réalisé avec une source de rayons X synchrotron, est présenté à la Figure 43.b. On y retrouve les pics bien définis et très intenses du substrat de saphir à $2\theta = 44,30^\circ$ et $2\theta =$

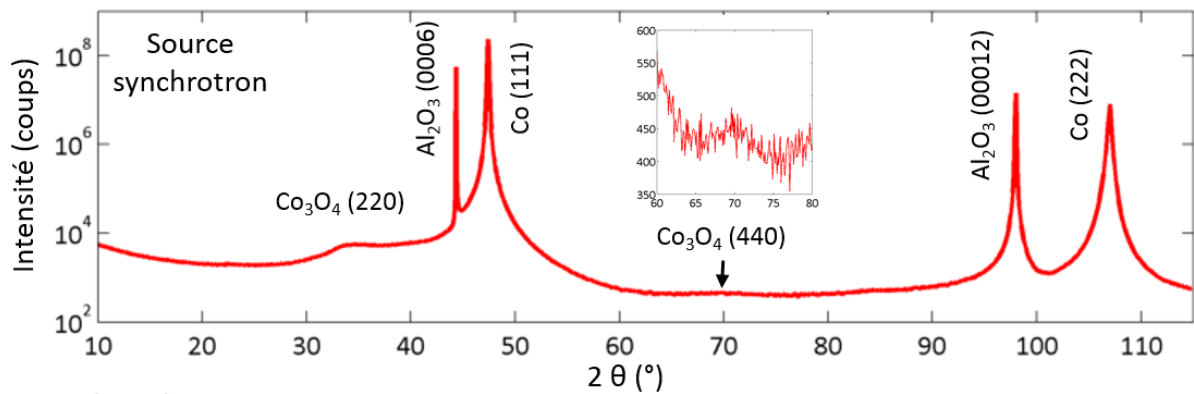
97,97° et du film de cobalt avec le pic $\text{Co}_{\text{cfc}}(111)$ à $2\theta = 47,4^\circ$ et $\text{Co}_{\text{cfc}}(222)$ à $2\theta = 107,0^\circ$. Il y a également la présence de deux pics situés à $2\theta = 34,2^\circ$ et $69,6^\circ$ qui sont attribués, respectivement, à de l'oxyde de cobalt $\text{Co}_3\text{O}_4(220)$ et $\text{Co}_3\text{O}_4(440)$ avec un paramètre de maille calculé à partir de la position des pics de 7,82 Å et 8,08 Å. L'oxyde de cobalt Co_3O_4 , appartenant au groupe spinelle, a un paramètre de maille de 8,08 Å [125]. La différence avec la valeur de 7,82 Å obtenue pour le pic $\text{Co}_3\text{O}_4(220)$ s'explique par l'imprécision sur la position du pic due à la difficulté pour ajuster la courbe à cause de la tige du cobalt. Après recuit puis stockage du film de cobalt à l'air, un film passif d'oxyde de cobalt recouvre la surface du cobalt. L'application de la formule de Scherrer permet d'évaluer l'épaisseur de ce film à environ 4 nm. Ces résultats identifiant l'oxyde de cobalt et mesurant son épaisseur sont en accord avec les mesures et observations faites précédemment en réflectivité des rayons X.

Le diffractogramme suivant, présenté sur la Figure 43.c, est celui réalisé après la synthèse de graphène par CVD sur le film de cobalt avec une source synchrotron (Soleil, ligne DIFFABS). Tout d'abord, on note que l'on retrouve bien les pics situés à $44,3^\circ$ et $97,9^\circ$ du substrat de saphir sur lequel le film de cobalt a été déposé et évidemment les pics du cobalt $\text{Co}_{\text{cfc}}(111)$ et $\text{Co}_{\text{cfc}}(222)$ vers $2\theta = 47,4^\circ$ et $2\theta = 107,0^\circ$. Cependant, on remarque sur la Figure 43.c que les pics du cobalt possèdent deux composantes contrairement au cas de la Figure 43.b. Il faut noter que les pics du cobalt de la Figure 43.a possèdent également deux composantes mais le diffractogramme a été réalisé avec une source de rayons X à anode en cuivre. Le dédoublement des pics est dû aux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Les diffractogrammes du film de cobalt recuit (Figure 43.b) et du film après la synthèse de graphène (Figure 43.c) sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. La différence entre les pics du cobalt de ces deux échantillons remarquée sur la Figure 43.b et la Figure 43.c est mise en évidence par la Figure 44. Dans le cas du film de cobalt recuit, les pics $\text{Co}_{\text{cfc}}(111)$ et $\text{Co}_{\text{cfc}}(222)$ sont uniques, bien définis et situés, respectivement, à $2\theta = 47,4^\circ$ et $106,9^\circ$, ce qui correspond à un paramètre de maille du cobalt d'environ 3,51 nm (Figure 44.c). Ce paramètre de maille est plus faible que le paramètre de maille théorique du cobalt (3,54 nm) et pourrait s'expliquer par la croissance épitaxiée du cobalt sur le saphir qui contribue à contraindre légèrement le réseau de cobalt. Après la synthèse de graphène, les pics du cobalt sont dédoublés. Le pic $\text{Co}_{\text{cfc}}(111)$ (Figure 44.a) présente un épaulement et est ajusté avec deux composantes à $2\theta = 47,1^\circ$ et $47,4^\circ$. Le dédoublement du pic $\text{Co}_{\text{cfc}}(222)$ (Figure 44.b) est plus marqué et ses deux composantes sont situées à $2\theta = 106,1^\circ$ et $106,9^\circ$. Le dédoublement des pics du cobalt est probablement le fait de la présence de macles de cobalt désalignées. Les paramètres de maille associés à ces pics, en prenant la position moyenne lorsqu'il y a dédoublement de pics sont de 3,525 nm pour $\text{Co}_{\text{cfc}}(111)$ et $\text{Co}_{\text{cfc}}(222)$ (Figure 44.c). La croissance de graphène par CVD entraîne une faible expansion du réseau cristallin du cobalt comparativement au réseau initial qui pourrait être associée à l'insertion du carbone dans le cobalt et/ou à la formation d'une couche de carbone désorganisée au sein du cobalt comme dans le cas du cobalt commercial.

a) Co / saphir



b) Co / saphir après recuit



c) Gr / Co / saphir

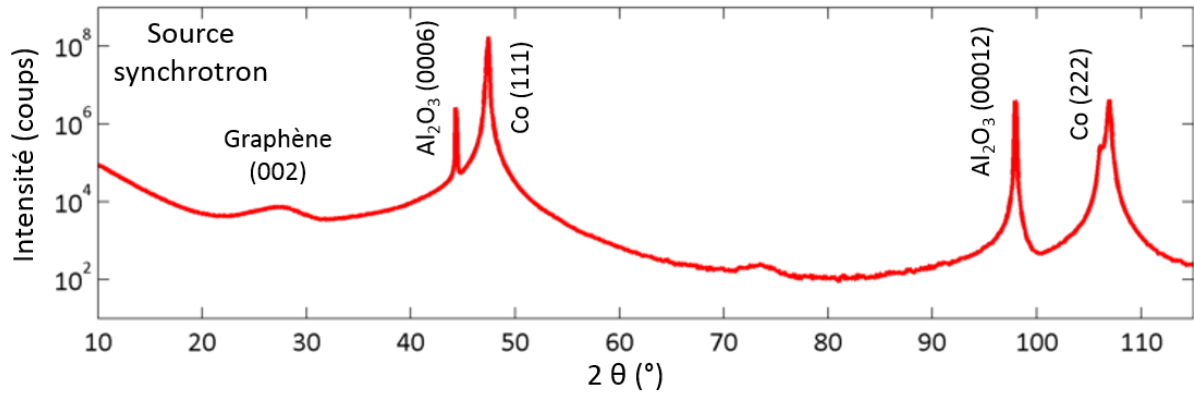


Figure 43 : a) Diffractogramme $\omega/2\theta$ d'un film mince de cobalt de type B, réalisé avec une source à anticathode de cuivre, représenté pour $E = 7,6$ keV ; b) Diffractogramme $\omega/2\theta$ d'un film mince de cobalt de type B recuit sous H_2 pendant 2 heures à 800 °C, réalisé avec une source synchrotron à $E = 7,6$ keV, c) Diffractogramme $\omega/2\theta$ d'un film mince de cobalt de type B après synthèse de graphène, réalisé avec une source synchrotron à $E = 7,6$ keV

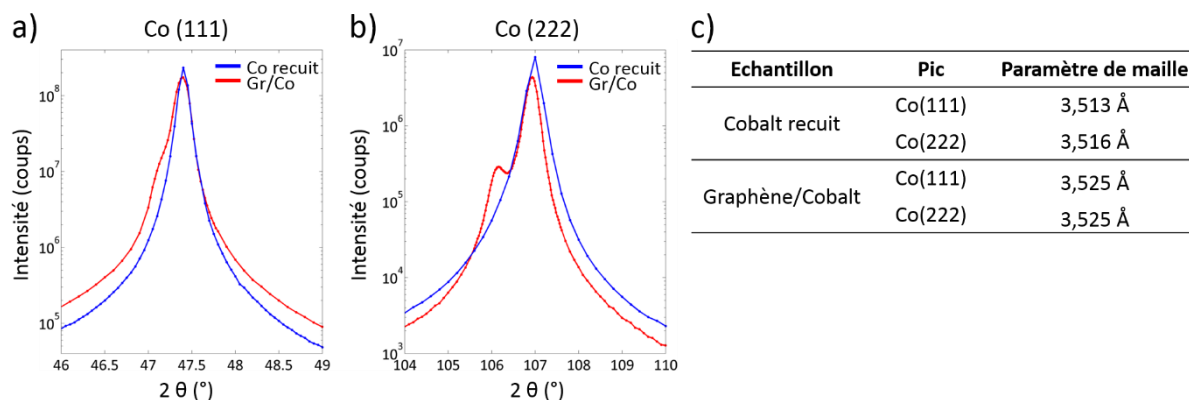


Figure 44 : Diffractogramme $\omega/2\theta$ d'un film mince de cobalt de type B recuit (bleu) ou après synthèse de graphène (rouge) centré sur la raie a) Co(111) et b) Co(222) ; c) tableau récapitulatif des valeurs du paramètre de maille

Etude de l'empilement des feuillets de graphène : raie (002)

Un pic situé à $2\theta = 27,4^\circ$, peu intense, comparé aux pics du cobalt, apparaît sur le diffractogramme de l'échantillon de graphène sur cobalt (Figure 43.c et Figure 45.a). Ce pic correspond à la raie (002) et donc à l'empilement des plans de graphène. Sa présence confirme la formation de graphène multicouche. L'analyse du nombre de couches réalisée précédemment sur ce même échantillon par MEB (Figure 39) et par contraste optique (Figure 40 et Tableau 5) montre en effet une hétérogénéité quant au nombre de feuillets de graphène. La largeur du pic relatif à la raie (002) est d'autant plus importante que le nombre de couches est faible. Dans ce travail, nous n'analysons pas chaque composante individuellement mais nous étudions ce pic de manière globale. Sa position permet de calculer la distance interréticulaire moyenne d_{002} de 3,44 Å et l'application de la formule de Scherrer donne une épaisseur de feuillets de graphène d'environ 1,94 nm, ce qui correspond à un empilement d'environ six couches de graphène. Le graphène formé possède en moyenne six couches. Cette valeur est sensiblement supérieure à celle estimée par contraste optique. En effet la valeur moyenne estimée par contraste optique, en ne tenant pas compte de la proportion de monocouche pour être en cohérence avec la diffraction des rayons X hors du plan qui ne sonde pas les monocouches au travers de la raie (002), est d'environ trois couches. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'il ne s'agit pas des deux mêmes échantillons analysés par diffraction des rayons X et par microscopie optique même si ces deux échantillons ont été synthétisés dans les mêmes conditions. Pour le vérifier, il faudrait transférer l'échantillon de graphène sur cobalt qui a servi aux mesures de diffraction vers un wafer de silicium et comparer.

La réalisation d'un balayage en ω , présenté sur la Figure 45.b permet d'obtenir une information sur la mosaïcité de l'empilement du graphène. La courbe est ajustée avec deux contributions car on observe un pic très fin, d'une largeur à mi-hauteur de $0,1^\circ$ et centré sur $2\theta/2 = 13,75^\circ$, qui est dû à la tige de troncature du cobalt. La largeur à mi-hauteur de la contribution liée au graphène est de $0,4^\circ$ et nous indique la désorientation moyenne des couches de graphène par rapport au substrat.

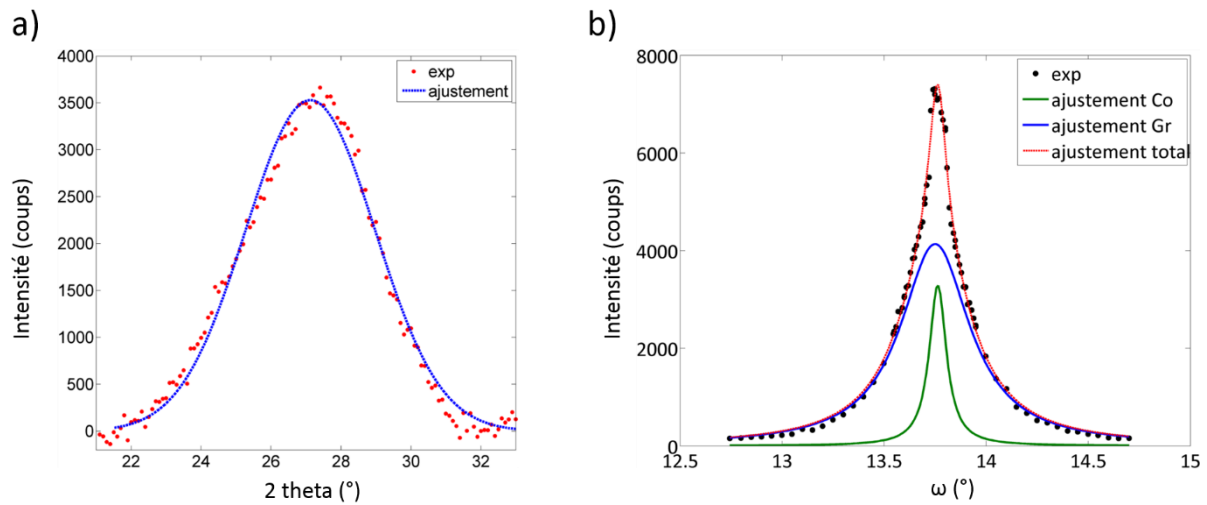


Figure 45 : a) Diffractogramme de la raie (002) du graphène, b) balayage en ω de la raie (002) du graphène

Graphène et couche d'oxyde de cobalt

Enfin, la comparaison entre les diffractogrammes du film de cobalt recuit (Figure 43.b) et après synthèse de graphène (Figure 43.c) apporte une autre information : les pics situés à $2\theta = 34,2^\circ$ et $69,6^\circ$ attribués au $\text{Co}_3\text{O}_4(220)$ et au $\text{Co}_3\text{O}_4(440)$ présents sur la Figure 43.b n'apparaissent plus après qu'il y ait eu croissance de graphène (Figure 43.c). En effet, le recuit pré-croissance sous hydrogène à 800°C et/ou la croissance de graphène utilisant le mélange CH_4/H_2 (Figure 38) et/ou la croissance de graphène permettent de supprimer la couche passive d'oxyde de cobalt. Après croissance, le film est stocké à l'air, mais la présence d'un film de graphène, imperméable [126], recouvrant entièrement la surface du film de cobalt empêche la formation de la couche passive d'oxyde de cobalt.

4.3.2 Orientation, mosaïcité et taille des domaines de graphène dans le plan

L'étude par la diffraction des rayons X en incidence rasante apporte des informations complémentaires sur l'échantillon de graphène obtenu par CVD sur un film mince de cobalt telles que le paramètre de maille du graphène, l'orientation, la mosaïcité et la taille des cristallites de graphène dans le plan. La géométrie du dispositif expérimental est présentée au chapitre 2.

Graphène (110)

Une cartographie en angle φ (angle) et delta (angle 2θ) est réalisée afin de visualiser les pics de Bragg (110) du cobalt et (110) du graphène. La cartographie est présentée sur la Figure 46.a accompagnée de sa visualisation dans l'espace réciproque (Figure 46.b). Sur cette

cartographie, on observe le pic de Bragg (110) du cobalt situé à $\varphi = 23,5^\circ$ et $\delta = 81,1^\circ$. Ce pic est très intense et possède une symétrie de rotation d'ordre 6.

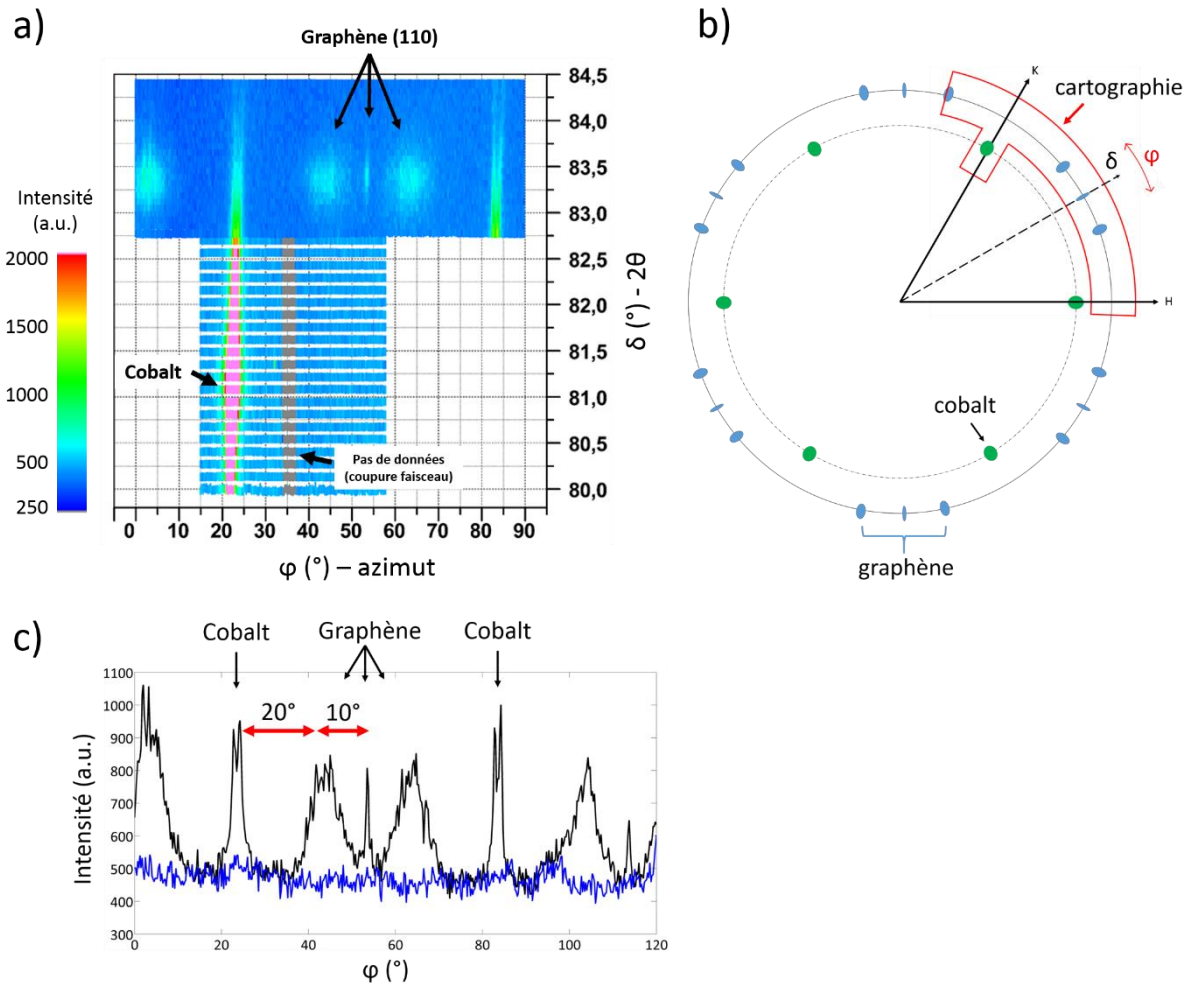


Figure 46 : a) Cartographie en angle φ (angle azimutal) et δ (angle 2θ) des pics de Bragg Co(110) et graphène(110), b) Représentation schématique de la cartographie (a) dans l'espace réciproque, c) Balayage en φ pour $\delta = 83,4^\circ$ soit le pic de Bragg du graphène (110). La ligne de base est obtenue pour $\delta = 85,4^\circ$

Il y a également deux autres types de taches (figure 13 a), large ou fine en φ , qui apparaissent à différentes valeurs de φ et pour une même valeur de δ (Figure 46.a). Afin d'identifier la nature des phases analysées représentées par ces taches, des balayages en δ ont été réalisés à des angles φ fixes. Pour la tache fine, il s'agit d'un balayage en δ à $\varphi = 53,5^\circ$ et pour la tache large, d'un balayage en δ à $\varphi = 43,9^\circ$. Les deux balayages donnent une même position en $\delta = 83,4^\circ$ (Figure 47), ce qui correspond bien au pic de Bragg du graphène (110) associé à un paramètre de maille de 2,45 Å. Ceci est en bon accord avec le paramètre de maille du réseau hexagonal du graphène de 2,456 Å obtenu par calcul dans la littérature [13].

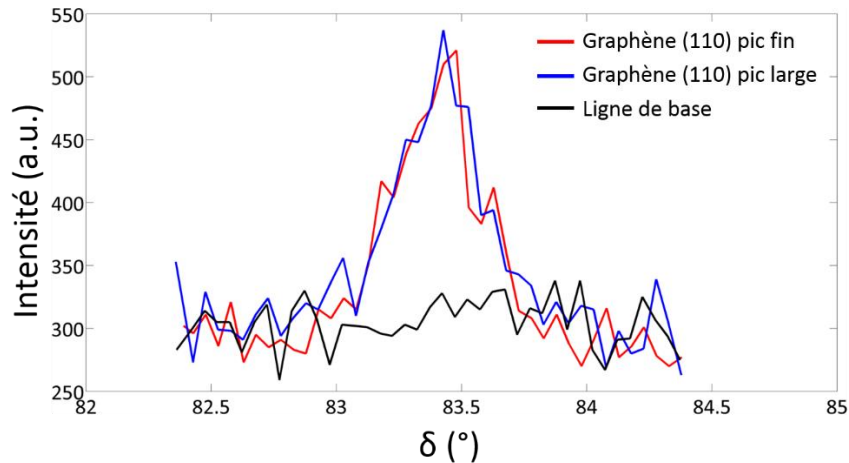


Figure 47 : Balayage en géométrie ϕ/δ (équivalent à $\omega/2\vartheta$ en non-rasant) des pics de graphène (110) fin ($\phi = 53,5^\circ$) et large ($\phi = 43,75^\circ$). La ligne de base est obtenue pour $\phi = 15^\circ$

En support de cette cartographie, on réalise un balayage azimutal pour un angle φ compris entre 0° et 120° (Figure 46.c) à $\delta = 83,4^\circ$ pour le graphène (110). Le balayage montre que le graphène a une symétrie rotationnelle d'ordre 6 et qu'il y a deux domaines cristallins du graphène avec orientations respectives par rapport à la direction $\langle 110 \rangle$ du cobalt. Les pics larges, dont la largeur à mi-hauteur du balayage en φ est d'environ $7,6^\circ$, sont positionnés à $\pm 20^\circ$ en φ par rapport au cobalt. Les pics fins, dont la largeur à mi-hauteur du balayage en φ est d'environ $0,7^\circ$, sont positionnés à $+30^\circ$ en φ par rapport au cobalt. La proportion de graphène orienté à $+30^\circ$ par rapport au cobalt est évaluée à environ 5% en s'appuyant sur les ratios des aires des pics du graphène (110).

Graphène (100)

Un balayage azimutal a également été réalisé pour le graphène (100) en se positionnant à $\delta = 45,2^\circ$ pour une valeur de φ comprise entre 0° et 120° (Figure 48). Cette mesure a été réalisée afin de confirmer l'orientation du graphène par rapport au cobalt et de mesurer le mosaïcité et la taille des cristallites. On retrouve les mêmes observations que pour le graphène (110), à savoir une symétrie de rotation de 60° , et deux orientations pour le graphène à $\pm 20^\circ$ (pics larges) en φ par rapport au cobalt et à $+30^\circ$ (pics fins).

4.3 Analyse structurale du graphène par diffraction des rayons X

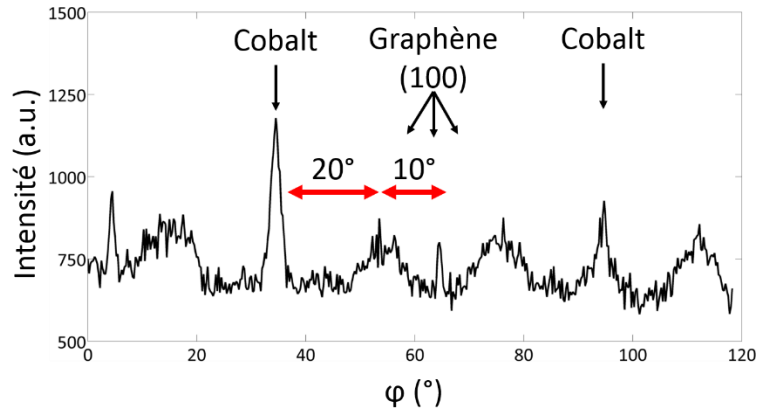


Figure 48 : Balayage en ϕ pour $\delta=47,16^\circ$ soit le pic de Bragg du graphène (100)

Mosaïcité et taille des domaines cohérents du graphène dans le plan

La valeur de la largeur à mi-hauteur d'une raie du graphène lors d'un balayage en ϕ rend compte de la désorientation des domaines dans le plan, c'est-à-dire de la mosaïcité. Cependant, le profil de la raie traduit aussi la taille des domaines parallèlement à la surface. En effectuant des balayages en ϕ pour des raies d'indices hkl différents, il est possible de séparer les deux effets. En faisant l'hypothèse que l'élargissement des pics de diffraction dépend seulement de la mosaïcité et de la taille des domaines et que le transfert de moment $q=q_{//}$ car l'angle d'incidence est très faible (voir chapitre 2, section 2.2.7), la largeur d'un balayage en ϕ $\Delta w(h,k,0)$ s'exprime alors [127] :

$$\Delta w(h, k, 0)^2 = \Delta w_{mos}^2 + \Delta w_{taille}^2$$

$$\text{avec : } \Delta w_{taille} = \frac{\Delta q}{q_{//}(h,k,0)}$$

La mosaïcité est Δw_{mos} et la taille des domaines $D = \frac{2\pi}{\Delta q}$.

$$\text{soit : } \Delta w(h, k, 0)^2 = \Delta w_{mos}^2 + \frac{1}{D^2} \cdot \frac{4\pi^2}{q_{//}^2(h,k,0)}$$

Grâce à la mesure de $\Delta w(h, k, 0)$ et $q_{//}(h, k, 0)$ pour les plans de diffraction (110) et (100), on obtient un système de deux équations à deux inconnues. L'application aux raies du graphène fines et orientées à 30° par rapport au cobalt donne une mosaïcité de $0,6^\circ$ dans le plan du graphène et une taille moyenne des domaines de 18,9 nm. L'application aux raies larges orientées à environ $\pm 20^\circ$ par rapport au cobalt est peu pertinente car la largeur à mi-hauteur du balayage en ϕ est trop importante pour pouvoir estimer une valeur fiable de la

taille des domaines. La désorientation des domaines est alors estimée à $7,6^\circ$, soit la largeur à mi-hauteur du balayage en φ .

4.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de réaliser une caractérisation fine de la structure du graphène réalisé par CVD à 850°C sur un substrat de cobalt. Pour cela, des substrats de cobalt de grande qualité structurale et peu rugueux ont été nécessaires. Des films minces de cobalt ont été déposés sur des monocristaux de saphir selon plusieurs procédés puis caractérisés afin d'évaluer leur épaisseur, leur cristallinité, leur rugosité et leur porosité. On obtient des films minces de cobalt épitaxiés d'environ 200 à 250 nm d'épaisseur, peu rugueux mais relativement poreux. Sous l'effet d'un recuit sous hydrogène, la porosité évolue vers la création de pores plus grands tandis que la cristallinité du film est améliorée.

Le meilleur substrat de cobalt est ensuite utilisé comme substrat pour la croissance de graphène par CVD à pression atmosphérique. Deux protocoles de synthèse qui diffèrent par leur rapport méthane/hydrogène sont étudiés. Tous deux conduisent à du graphène recouvrant l'ensemble du substrat de cobalt et hétérogène en nombre de couches. Après l'évaluation de la proportion surfacique en nombre de couches pour chaque échantillon, le film de graphène ayant la plus faible épaisseur moyenne est sélectionné pour l'étude structurale par diffraction des rayons X. Une étude en spectroscopie Raman sur un grand nombre de spectres permet de mesurer une taille moyenne de domaine de graphène d'environ 148 nm.

L'étude structurale du système graphène/cobalt a permis d'obtenir de nombreuses informations sur le graphène formé par CVD à pression atmosphérique sur un film mince de cobalt. Tout d'abord, l'analyse de la raie (002) en diffraction des rayons X hors du plan permet de mesurer une distance inter-plan moyenne d_{002} de 3,44 Å. Cela correspond à du graphène turbostratique tel que l'on peut obtenir par la méthode de sublimation sur SiC [128]. Comparée à la distance inter-plan du graphite $d_{002\text{-graphite}} = 3,35 \text{ \AA}$, cette valeur élevée de d_{002} (3,44 Å) indique une faible interaction entre les feuillets de graphène.

Le paramètre de maille du graphène formé a été mesuré à 2,45 Å soit une valeur très proche de la valeur théorique de 2,456 Å. Les études de diffraction en incidence rasante ont révélées deux orientations du graphène par rapport au substrat de cobalt. La première, orientée à $20^\circ \pm 7^\circ$, est majoritaire (~95 % du graphène) tandis que la seconde est orientée à 30° par rapport au cobalt avec une très faible mosaïcité mesurée à $0,6^\circ$. Les travaux d'Ago *et al.* [54] reportent également l'orientation de graphène fait par CVD à pression atmosphérique sur un film mince de cobalt. Par analyse en LEED (*Low Energy Electrons Diffraction*), ils ne mesurent pas de désorientation du graphène par rapport au cobalt lorsque la température de croissance est de 1000°C tandis qu'une désorientation de $22^\circ \pm 8^\circ$ est observée lorsque la température de croissance est de 900°C . Il semble donc que l'orientation du graphène par

rapport au cobalt puisse être modifiée selon le procédé de synthèse et en particulier la température. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer ce phénomène. La première est la différence de coefficients d'expansion thermique entre le cobalt et le graphène qui pourrait expliquer le changement d'orientation du graphène par rapport au cobalt lorsque la croissance se fait à 1000 °C, 900 °C ou 850 °C dans notre cas. La deuxième hypothèse est que les atomes de carbone adsorbés à la surface du cobalt ont plus ou moins d'énergie thermique ou cinétique selon la température de croissance. Une plus haute énergie des atomes de carbone à 1000 °C pourrait expliquer l'orientation plus stable du graphène par rapport au cobalt Co(111). La troisième possibilité avancée est que le degré d'oxydation du film de cobalt est plus élevé à 850 °C qu'à 1000 °C. La conséquence étant que plus d'atomes d'oxygène et moins d'atomes de cobalt sont présents à la surface du film lors de la croissance à 900 °C en comparaison avec une croissance à 1000 °C et que cela peut être à l'origine de la désorientation du graphène par rapport au cobalt. Dans notre cas, à 850 °C, l'orientation du graphène par rapport au cobalt est majoritairement de $20^\circ \pm 7^\circ$. Ce résultat s'approche de celui obtenu par Ago *et al.* [54] pour une croissance à 900 °C. Toutefois, une minorité (5 %) du graphène que l'on obtient est très bien orientée par rapport au cobalt à $30^\circ \pm 0,6^\circ$.

La compréhension des mécanismes de croissance conduisant aux caractéristiques structurales mesurées nécessite des études *in-situ* de croissance de graphène sur cobalt dans les conditions expérimentales exposées dans ce chapitre. Dans cette optique, la méthode de caractérisation du graphène par diffraction des rayons X en incidence rasante est bien adaptée car elle permet de travailler à pression atmosphérique. La réalisation d'une telle étude nécessite la conception d'un dispositif de synthèse de CVD de graphène mobile et spécifiquement dédié à ces études avec en particulier des fenêtres pour laisser passer les rayons X et capable d'être installé sur une ligne synchrotron.

Chapitre 5 : Analyse multi-techniques et localisée du graphène

Dans le chapitre 4, nous avons analysé par des techniques d'analyse à l'échelle globale les caractéristiques morphologiques et structurales d'un film de graphène synthétisé par CVD à pression atmosphérique sur un film mince de cobalt. Nous avons notamment déterminé le paramètre de maille du graphène et l'orientation des feuillets sur le cobalt. Lors d'une croissance épitaxiale, on suppose que le substrat a une grande influence sur la croissance du matériau épitaxié. Notre système se distingue en particulier par une interaction forte entre le graphène et le cobalt et le graphène est un matériau sensible aux effets de contraintes ou de transfert de charges. Plusieurs études ont montré qu'il est possible, sous certaines conditions, d'évaluer le taux de contrainte et de dopage du graphène par spectroscopie Raman (voir Chapitre 1). Cependant, cette étude pose plusieurs problèmes car il s'agit en premier lieu de caractériser le graphène directement sur le substrat de cobalt. Or, la signature Raman du graphène sur un *wafer* de SiO₂/Si est très bien référencée mais ce n'est pas le cas de la signature Raman sur cobalt. Par conséquent, la comparaison directe des spectres Raman sur cobalt avec les nombreuses études de la littérature afin de déterminer les caractéristiques du graphène n'est pas possible. La solution à ce problème est d'analyser le graphène sur cobalt en spectroscopie Raman, puis de le transférer sur un substrat de SiO₂/Si de référence afin de comparer avec la littérature et de déterminer par la suite les effets de contrainte mécanique et de dopage sur la signature Raman. Or, le chapitre 4 nous apprend également que le graphène synthétisé est hétérogène, en particulier en terme de nombre de couche. Par conséquent, afin de pouvoir comparer la signature Raman du graphène sur cobalt à celle du graphène sur SiO₂/Si, il est nécessaire de réaliser les caractérisations exactement au même endroit sur le graphène, qu'il soit sur cobalt ou sur silicium.

Dans ce contexte, ce chapitre est dédié au développement d'une méthodologie afin de réaliser une étude du graphène sur cobalt. Cette méthodologie repose sur la localisation précise de l'endroit où est caractérisé le graphène lorsqu'il est sur son substrat de cobalt puis une fois transféré sur un substrat de référence. En plus de la spectroscopie Raman, nous ajoutons d'autres techniques de caractérisation complémentaires. En effet, comme la mesure du contraste optique, la signature Raman apporte beaucoup d'informations, elle varie en fonction de nombreuses caractéristiques du graphène et le recoupement des informations obtenues par les différentes techniques d'analyse est essentiel.

5.1 Description et mise en œuvre de l'analyse multi-techniques localisée

5.1.1 Techniques de localisation et méthodologie de caractérisation

Cette étude localisée et multi-techniques est réalisée sur un échantillon de graphène similaire à l'échantillon SG64 étudié dans le chapitre précédent. Il s'agit donc d'un échantillon de graphène réalisé par le procédé de CVD à pression atmosphérique sur un film mince de cobalt déposé sur saphir, comme décrit précédemment (voir chapitre 4, section 4.2). La Figure 38 du chapitre 4 reporte les conditions de la synthèse. Les différentes étapes consistant à localiser une zone de l'échantillon puis à l'analyser sont reportées sur le schéma de la Figure 49. Après la synthèse du graphène sur un film mince de Co, une zone de l'échantillon est repérée par un marquage par lithographie électronique (voir description de la technique au chapitre 2.1.4). Sur cette zone, une première série de caractérisations est réalisée. Ensuite, l'échantillon est transféré vers un substrat de SiO₂(285nm)/Si qui est utilisé comme substrat de référence dans de nombreux travaux, à la fois pour la spectroscopie Raman [79], [99] et pour l'étude du contraste optique en réflexion [15], [60]. Grâce au marquage, il est alors possible d'effectuer, sur ce substrat de référence, une seconde série de caractérisations exactement au même endroit que lorsque le graphène était sur le film de Co. Pour la caractérisation de l'échantillon, trois techniques ont été retenues :

- 1) le contraste optique en réflexion afin de déterminer le nombre de couches de graphène [15], [60], [104], [129]
- 2) l'imagerie par microscopie électronique à balayage qui renseigne également sur le nombre de couches du graphène [111], [123] et qui propose une meilleure résolution que la microscopie optique [28]
- 3) la spectroscopie Raman afin d'obtenir à la fois des informations structurales telles que le nombre de couches [83] ou des informations sur l'état du graphène en terme de contraintes mécaniques et de dopage électronique [92], [130], [131]

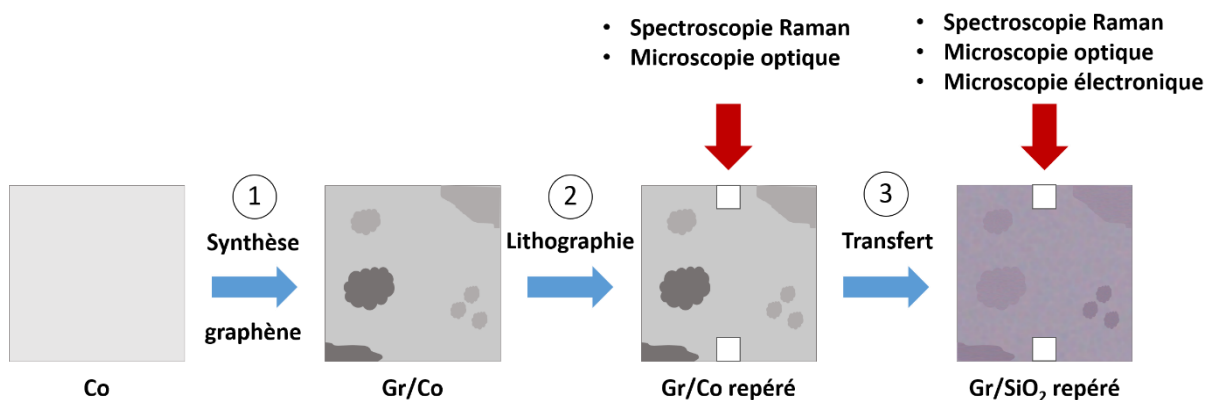


Figure 49 : Représentation schématique de la méthodologie utilisée pour l'analyse localisée et multi-techniques regroupant les étapes de la réalisation de l'échantillon et les techniques de caractérisation à chaque étape.

Concernant la méthodologie utilisée pour l'analyse des résultats, les données issues des différentes techniques ont été représentées sous la forme de cartographies sur la zone ou une partie de la zone localisée afin de pouvoir aisément se repérer spatialement et corrélérer les informations obtenues pour les différentes techniques, mais aussi sur les deux types de substrat (cobalt et silice). Les zones de graphène localisées et analysées étant hétérogènes, notamment en termes de nombre de couches, les analyses comparatives et statistiques d'un substrat à l'autre ont été réalisées sur de plus petites zones qui se sont révélées homogènes au vu des cartographies issues de la microscopie optique et de la microscopie électronique à balayage (voir résultats ci-dessous).

5.1.2 Cartographies de contraste d'imagerie et d'intensité Raman

Détermination du nombre de couches par contraste en imagerie

Les observations en MEB effectuées sur des zones de grande taille de l'échantillon de graphène sur son substrat de cobalt mettent en évidence un taux de couverture de 100% par le graphène et une hétérogénéité de contraste (voir chapitre 4, paragraphe 4.2.2). Compte tenu de ce résultat, nous avons donc cherché dans un premier temps à réaliser cette analyse MEB sur la zone repérée de l'échantillon après l'avoir transféré sur SiO₂ (285 nm)/Si. Ainsi la Figure 50.a représente cette zone dans laquelle il est possible de visualiser les repères de forme carrée obtenus par lithographie. Des zones présentant des contrastes différents ainsi que des ridules présentant un faible contraste sont également observables. Plus rarement, des imperfections ressemblant à des rayures ou de forme ronde et présentant un faible contraste peuvent être visualisées.

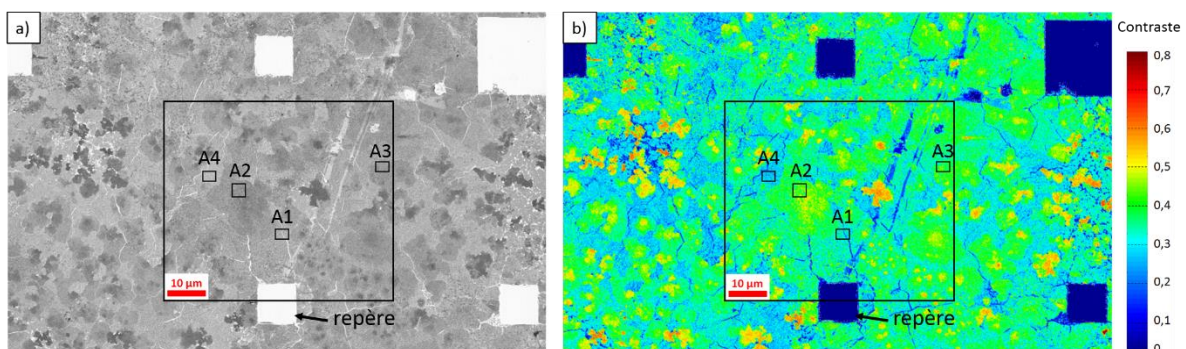


Figure 50 : a) Micrographie obtenue par observation en MEB du graphène transféré sur SiO₂ (285 nm)/Si, b) image en contraste). Le grand cadre représente la zone analysée en spectroscopie Raman et les petits cadres les zones étudiées plus en détail.

Sur cette zone repérée, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement la partie encadrée qui se trouve au centre. A partir de la micrographie en imagerie électronique (Figure 50.a), une cartographie en contraste a été obtenue en utilisant la formule suivante :

$$C = \frac{I_{\text{substrat}} - I_{\text{graphène}}}{I_{\text{substrat}}} \quad (5.1)$$

avec C : contraste en imagerie électronique, I_{substrat} : intensité mesurée sur le film mince de $\text{SiO}_2(285 \text{ nm})/\text{Si}$ et $I_{\text{graphène}}$: intensité mesurée sur le graphène transféré sur $\text{SiO}_2(285 \text{ nm})/\text{Si}$ (Figure 50.a).

Cette cartographie (Figure 50.b) permet de mettre d'avantage en évidence les différentes zones, allant de quelques microns à la dizaine de microns, plus ou moins contrastées. Notons qu'à partir de cette image en contraste, nous ne déduisons pas un nombre de couches de graphène avec précision. En effet, le contraste électronique du graphène varie en fonction du nombre de couches mais peut aussi être modifié par des effets d'orientation de couches [111].

Parallèlement aux observations par MEB, des observations de l'échantillon de graphène par microscopie optique ont été réalisées à la fois sur substrat de cobalt et sur substrat SiO_2/Si (Figure 51.a et b). Alors que la cartographie en contraste optique sur le film de cobalt n'indique qu'assez peu d'information à cause d'un faible niveau de contraste (Figure 51.a), on remarque, à partir de la cartographie sur $\text{SiO}_2(285 \text{ nm})/\text{Si}$ (Figure 51.b) que l'échantillon présente des zones beaucoup plus contrastées et dont le niveau de contraste correspond à des épaisseurs de graphène différentes et donc à un nombre de couches variable [104]. Notons que les morphologies délimitées par des niveaux de contraste différents sont comparables entre substrat de Co et substrat de SiO_2 . De plus, elles sont comparables à celles délimitées précédemment dans le cas de l'imagerie en contraste électronique (figure 2b)). Ainsi quatre zones ont été définies selon leur niveau de contraste optique, sachant que le contraste varie linéairement en fonction du nombre de couches [104] (voir chapitre 2.2.3) (voir tableau 1) :

- la zone A1 qui possède un contraste moyen de $8,65 \pm 2,73 \%$ correspondant à une zone de graphène mono-couche,
- la zone A2 qui possède un contraste moyen de $14,3 \pm 2,88 \%$ correspondant à une zone bi-couche,
- la zone A3 qui possède un contraste moyen de $18,8 \pm 2,72 \%$ soit plus élevé que celui de la zone A2 mais plus faible que la valeur de $23,8 \%$ prédite par Wang *et al.* [104], pour une épaisseur de graphène de trois couches. Au stade de la mesure de contraste optique, on peut estimer que cette zone est composée d'un mélange de graphène bi et tri-couches,
- enfin la zone A4, qui possède un contraste moyen de $7,85 \pm 2,79 \%$, comparable à celui de la zone A1, et correspondant à une zone de graphène mono-couche [104].

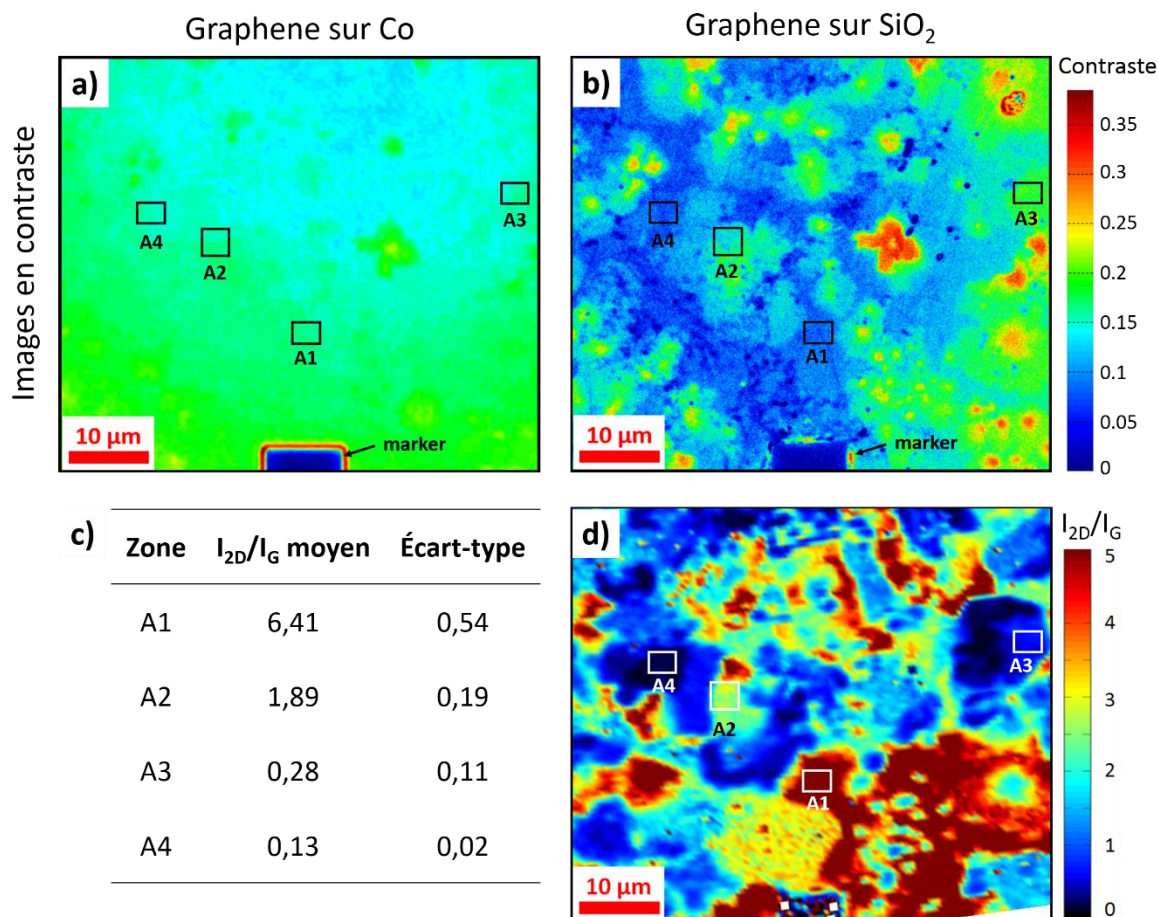


Figure 51 : Cartographies de contraste optique en réflexion de a) graphène synthétisé sur film mince de cobalt et b) du même graphène après transfert sur un substrat de SiO₂(285 nm)/Si. Sur le substrat de SiO₂(285 nm)/Si, la valeur du contraste calculée est liée au nombre de couches de graphène [Wang2012] (voir chapitre 2, section 2.2.3). c) Valeurs du rapport I_{2D}/I_G pour les différentes zones d) Cartographies du rapport des intensités intégrées du mode 2D sur le mode G.

Zone	Contraste moyen	Écart-type	Nombre de couches
A1	0,0865	0,0273	1
A2	0,143	0,0288	2
A3	0,188	0,0272	2 à 3
A4	0,0785	0,0279	1

Tableau 6 : valeurs de contraste optique pour chaque zone sélectionnée et estimation du nombre de couches moyen pour chacune des zones [Wang2012]

Comparaison des intensités des bandes Raman sur Co et SiO₂ : cartographies en intensité des bandes Raman

Afin de confirmer le nombre de couches établi par mesure de contraste optique au sein de chaque zone, une étude en spectroscopie Raman a été effectuée sur ces mêmes zones, avec en première approche la réalisation de cartographies en intensité des bandes

caractéristiques du graphène, à savoir la bande 2D et la bande G (voir Figure 53 reportant les spectres Raman de chaque zone), et plus particulièrement leur rapport d'intensité intégrée dans la zone analysée et par conséquent dans chacune des zones A1 à A4 délimitées précédemment par microscopie optique. En effet, le rapport I_{2D}/I_G est communément utilisé dans la littérature comme un critère pour évaluer le nombre de couches du graphène transféré sur substrat de SiO_2 [79], [83].

Ainsi la cartographie de la Figure 51.d réalisée sur graphène transféré sur SiO_2 met en évidence des rapports I_{2D}/I_G variant de 0 à 6,5 délimitant des zones dont la morphologie est sensiblement différente de celle des zones délimitées selon la cartographie en contraste électronique (Figure 50.b) et en contraste optique (Figure 51.b). De plus, pour chacune des zones A1 à A4 le rapport I_{2D}/I_G présente des valeurs différentes. Encore plus notable, pour les zones A1 et A4 qui, selon les mesures de contraste optique, correspondent à des zones de graphène monocouche, la valeur du rapport I_{2D}/I_G est très différente puisque respectivement de 6,41 et 0,13. La valeur de rapport I_{2D}/I_G est donc insuffisante pour pouvoir déterminer si un graphène est monocouche ou non. Les travaux de Tiberj *et al.* [82] montrent, en couplant de la spectroscopie Raman à des mesures de transmission, que du graphène multicouche peut présenter des spectres Raman similaires à ceux de monocouche (avec un rapport $I_{2D}/I_G > 1$) selon l'orientation des couches.

Pour comprendre ces différences et identifier leurs origines, les cartographies des intensités Raman de la bande 2D du graphène sur cobalt et du graphène sur SiO_2 ont été représentées pour la zone analysée englobant les zones A1 à A4. Sur la Figure 52, sont représentées les cartographies de contraste optique et de l'intensité intégrée de la bande 2D en spectroscopie Raman de la même zone de graphène lorsqu'elle est sur le substrat de cobalt puis après son transfert sur $\text{SiO}_2(285 \text{ nm})/\text{Si}$. La présence du marqueur fait par lithographie, situé en bas à droite des images a), b) et d), permet de s'assurer que l'on étudie bien la même zone. Dans le cas de l'image c), le marqueur a été utilisé pour se repérer même s'il n'apparaît pas sur la cartographie Raman sur cobalt car celle-ci n'est pas complète, notamment dans la partie basse de l'image. En effet, le temps d'acquisition d'un spectre Raman de graphène sur Co est, dans notre cas, environ 85 fois supérieur à celui du même graphène transféré sur SiO_2 . Ces conditions ont été choisies afin d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant. L'effet d'écrantage du champ électrique (laser) par le cobalt peut affecter fortement l'intensité de la réponse Raman du graphène expliquant ainsi le faible signal Raman issu du graphène sur cobalt. De plus, dans le cas du substrat de SiO_2 de 285 nm d'épaisseur, on est en présence d'une cavité Fabry Perrot où les interférences sont constructives pour le signal Raman du graphène. C'est pourquoi, afin d'obtenir un temps de mesure raisonnable, la cartographie sur cobalt est de plus petite taille et elle est donc légèrement coupée. De plus, la résolution de la cartographie sur Co est de seulement un spectre par micron tandis qu'elle est de trois spectres par micron dans le cas du SiO_2 . Ainsi, la cartographie sur Co est moins nette, avec des zones qui peuvent paraître déformées. Toutefois la comparaison entre la cartographie de contraste optique sur SiO_2 (Figure 52.b) et la cartographie Raman sur SiO_2 (Figure 52.d) permet de

reconnaître des zones dont les niveaux d'intensité délimitent des morphologies identiques sur les deux cartographies montrant ainsi que les positions sont exactes et témoignant du fait que le graphène a été correctement transféré du substrat de cobalt au substrat de SiO_2 . Par contre, en comparant les cartographies Raman sur les deux substrats (Figure 52.c et d), on remarque que les valeurs d'intensité de la bande 2D sont très différentes sur cobalt et sur SiO_2 . Cela est dû à l'effet d'écrantage du Co et aux différences entre les constantes diélectriques des deux systèmes graphène/Co et graphène/ SiO_2 . Le graphène étant le même dans les deux systèmes, la différence d'intensité ne provient donc que de la nature du substrat comme explicité ci-dessus.

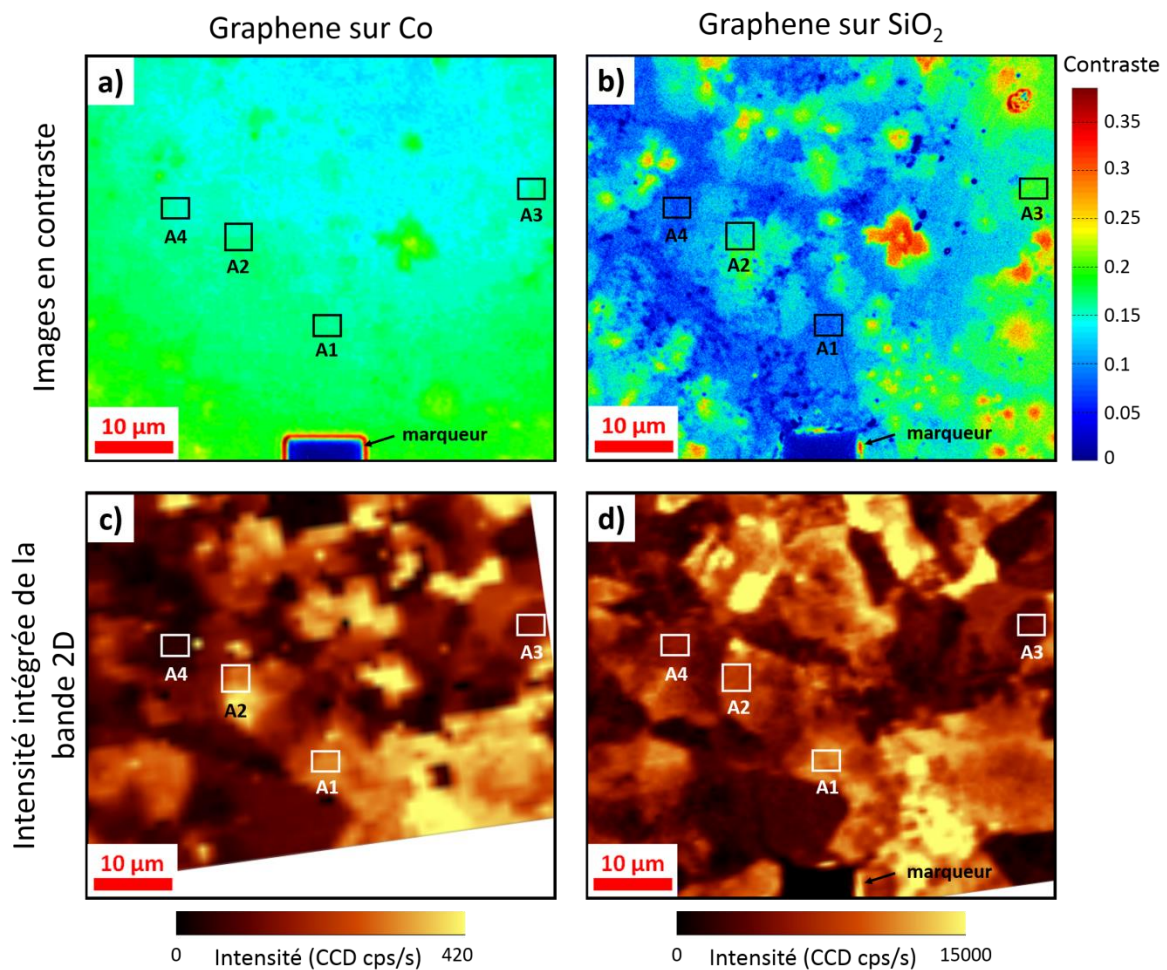


Figure 52 : Cartographies de contraste optique en réflexion de a) graphène synthétisé sur film mince de cobalt et b) du même graphène après transfert sur un substrat de $\text{SiO}_2(285 \text{ nm})/\text{Si}$. Sur le substrat de $\text{SiO}_2(285 \text{ nm})/\text{Si}$, la valeur du contraste calculée est liée au nombre de couches de graphène [Wang2012] (cf chap2). Cartographies de l'intensité intégrée du mode 2D c) du graphène synthétisé sur film mince de cobalt et d) du même graphène après transfert sur un substrat de $\text{SiO}_2(285 \text{ nm})/\text{Si}$. Les zones blanches correspondent à des zones en dehors de la cartographie.

De plus, l'observation de la cartographie d'intensité de la bande 2D sur SiO_2 (Figure 52.d) montre que la zone étudiée est très hétérogène. Cette hétérogénéité n'est pas seulement la conséquence d'un nombre de couches variable car en comparant la cartographie de contraste optique à celle d'intensité de la bande 2D sur SiO_2 (Figure 52.b et d), on remarque

que des zones ayant le même nombre de couches (A1 et A4 en particulier) peuvent présenter des niveaux d'intensité de la bande 2D différents.

5.1.3 Conclusion

Les analyses en contraste d'imagerie par rapport au substrat de référence (soit Co, soit SiO₂) confirment qu'il est important de procéder à un transfert du graphène pour pouvoir déterminer précisément le nombre de couches compte tenu du faible contraste obtenu sur le substrat métallique de cobalt. La méthodologie de repérage sur l'échantillon de graphène permet de s'assurer que l'ensemble des analyses est effectué sur la même zone. Ceci permet de mettre en évidence une bonne concordance entre les cartographies en contraste d'imagerie électronique et celles en contraste d'imagerie optique dans la mesure où elles font ressortir un ensemble de petites zones de quelques microns à la dizaines de microns pour lesquelles le nombre de couches a pu être déterminé. Quatre zones différentes ont alors été sélectionnées.

La cartographie du rapport I_{2D}/I_G dans la zone analysée est très différente des cartographies de contraste. De plus, pour des zones présentant le même nombre de couches, le rapport I_{2D}/I_G est différent, ce qui soulève la question de la détermination du nombre de couches par ce paramètre. En ce qui concerne les cartographies en intensité de la bande 2D sur cobalt et sur SiO₂, une bonne concordance est obtenue sur la totalité de la zone analysée. Cependant, dans les zones A, et en particulier pour des zones présentant le même nombre de couches (A1 et A4), l'intensité de la bandes 2D est différente selon la zone A1 ou A4 analysée. Ceci est en bon accord avec les différences de rapport I_{2D}/I_G obtenues dans ces mêmes zones.

Afin d'étudier plus précisément l'effet du transfert vers un autre substrat, et d'établir des corrélations entre les signatures Raman et les caractéristiques du graphène dans des zones où le nombre de couches est différent ou identique, il est nécessaire de procéder à une analyse plus détaillée concernant les positions et les largeurs à mi-hauteur des modes G et 2D sur cobalt et silice. Ainsi, l'approche que nous avons retenue consiste à mener cette analyse des modes G et 2D du graphène sur les zones repérées à la fois sur cobalt et sur SiO₂.

5.2 Analyse des modes Raman 2D et G dans les différentes zones identifiées

La méthodologie mise en œuvre consiste tout d'abord à réaliser un spectre complet pour chacune des zones. La Figure 53 présente les spectres Raman dans le domaine 1300 à

2800 cm^{-1} des quatre zones (A1 à A4) analysées sur les deux types de substrat. Chacun des spectres correspond à un spectre représentatif dans chacune des zones analysées sur cobalt et sur SiO_2 . Ces spectres mettent en évidence la présence des deux modes, G et 2D, caractéristiques du graphène [79] quelle que soit la zone analysée et le type de substrat. De plus la bande D située généralement autour de 1350 cm^{-1} dans les systèmes carbonés est très peu intense voire quasi inexistante sur l'ensemble des spectres mesurés et quel que soit le substrat, ce qui témoigne d'un graphène comportant très peu de défauts. Concernant les bandes G et 2D, il est important de noter que leur forme et leur position varient en fonction de la zone analysée et du type de substrat. En effet, un élargissement des bandes, voire jusqu'à un dédoublement, peut être observé notamment sur substrat de cobalt.

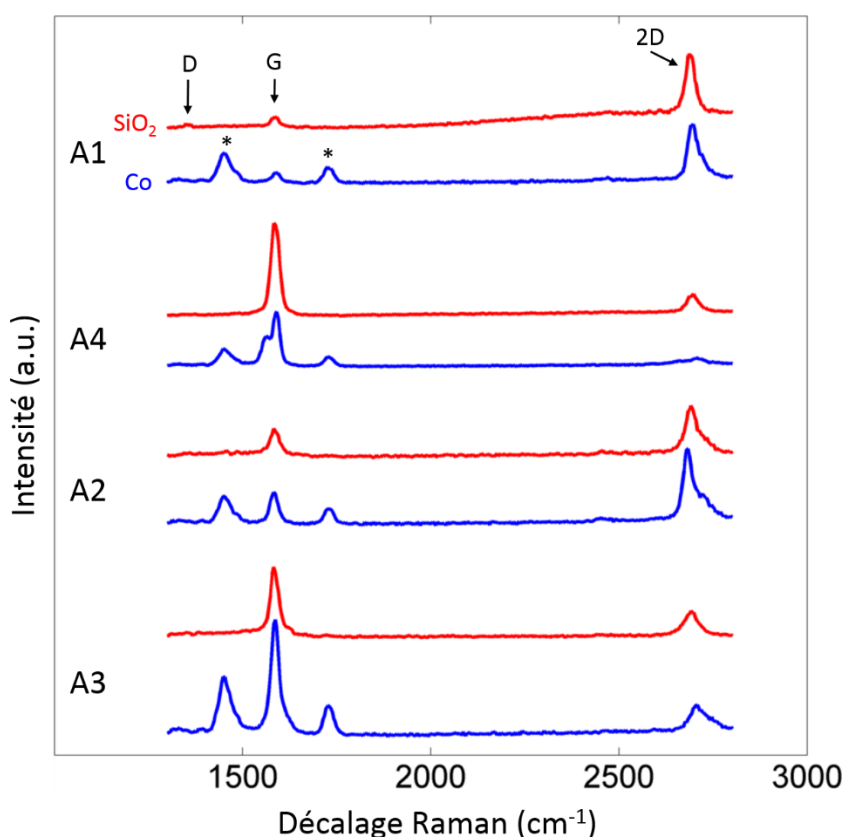


Figure 53 : Spectres Raman représentatifs des différentes zones analysées sur les deux types de substrat (Co et SiO_2). Le symbole * indique la signature Raman de traces de pollution à l'acétone et l'isopropanol, tous deux utilisés lors de la réalisation des marqueurs.

Une analyse plus détaillée des bandes 2D et G a ensuite été réalisée, dans un premier temps, sur les zones monocouche à savoir A1 et A4. Concernant la zone A1, la Figure 54.a et b montre les bandes G et 2D d'un spectre Raman représentatif de cette zone sur substrat de Co et après transfert sur SiO_2 . L'allure du spectre sur SiO_2 est typique du graphène monocouche [79], [83], [132], [133], confirmant le résultat obtenu par contraste optique. On observe en effet une bande 2D fine et symétrique, ajustée avec une courbe lorentzienne, dont la largeur

à mi-hauteur est de $28,5 \pm 1,0 \text{ cm}^{-1}$ et la position de $2689,9 \pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$ (voir Tableau 7). Ces valeurs sont en bon accord avec celles évoquées dans la littérature pour du graphène monocouche sur SiO_2 [79], [132], [134]. La bande G est située à $1585,2 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$ avec une largeur à mi-hauteur de $24,7 \pm 2,0 \text{ cm}^{-1}$. Cet élargissement et ce décalage en fréquence suggèrent un très faible dopage d'un graphène légèrement défectueux [135]. Une autre possibilité, plus probable en raison du caractère mono-composante de la bande 2D associée à ce mode G ci-dessus, suggère un graphène très légèrement contraint selon un mode de compression biaxial comme en témoignent les travaux de O. Frank *et al.* [134]. En effet dans le cas d'une compression uniaxiale la bande 2D se dédouble dès 0.5% de déformation. De plus, la bande G est beaucoup moins intense que la bande 2D, avec un rapport des intensités d'environ 6,4. La position de la bande G supérieure de 5 cm^{-1} et la largeur à mi-hauteur supérieure de $10,7 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à du graphène suspendu conjointement à une bande 2D mono-composante suggèrent un graphène très légèrement contraint selon un mode de compression biaxial comme en témoignent les travaux de O. Frank *et al.* [134].

Le spectre de la même zone A1 sur Co est très différent de celui sur SiO_2 . Tout d'abord, intéressons-nous à la bande G sur le substrat de cobalt. On remarque grâce au spectre de la figure 6.a qu'il n'y a pas de changement d'allure de la bande G lié au changement de substrat. Cependant, dans le cas du graphène sur Co, la bande G est décalée vers les plus hautes fréquences à $1588,7 \pm 3,2 \text{ cm}^{-1}$, soit un décalage de $3,5 \text{ cm}^{-1}$ par rapport au substrat de SiO_2 . Ce décalage vers les hautes fréquences suggère un dopage plus marqué sur Co que sur SiO_2 . Notons également que la dispersion en position de cette bande est plus importante que celle de cette même bande mesurée sur substrat de SiO_2 . De plus la largeur à mi-hauteur est de $27,5 \pm 4,9 \text{ cm}^{-1}$ soit plus élevée que dans le cas du substrat de SiO_2 . Le décalage en position de la bande G ainsi que l'élargissement de cette bande sur Co peuvent être dus à un effet de contrainte mécanique, comme montré dans plusieurs études [39], [92], [93], [95], [98], et/ou à un effet de dopage électronique du graphène par le substrat de Co [89], [130]. Lorsque l'on étudie à présent la bande 2D sur substrat de Co, sur la Figure 54.b, on observe une division de la bande 2D qui, contrairement au spectre sur SiO_2 , est asymétrique et ajustée avec deux composantes $2D^-$ et $2D^+$ (voir chapitre 1) situées, respectivement, à $2692,3 \pm 5,3 \text{ cm}^{-1}$ et $2722,1 \pm 17,7 \text{ cm}^{-1}$ et ayant des largeurs à mi-hauteur de $27,1 \pm 6,8 \text{ cm}^{-1}$ et $59,3 \pm 32,0 \text{ cm}^{-1}$. Ce phénomène de division de la bande 2D indique que le graphène est soumis à une contrainte uniaxiale [134] dont l'origine pourrait provenir de sa croissance sur le substrat de cobalt [96], [97]. Toutefois, le niveau de contrainte en mode uniaxial reste faible, compris entre 0,2 et 0,5 %, puisque la bande G reste mono-composante. Le dédoublement de la bande 2D disparaît lors du transfert sur SiO_2 . La forme symétrique de la bande 2D unique observée sur SiO_2 témoigne d'une relaxation d'une grande partie de ces contraintes grâce au transfert sur le nouveau substrat.

5.2 Analyse des modes Raman 2D et G dans les différentes zones identifiées

	Substrat	A1		A4	
Position de la bande G (cm ⁻¹)	SiO ₂	1585,2 ± 0,6		1585,7 ± 0,4	
	Co	1588,7 ± 3,2		G ⁻	1561,5 ± 2,2
				G ⁺	1588,6 ± 1,3
Largeur à mi-hauteur de la bande G (cm ⁻¹)	SiO ₂	24,7 ± 2,1		24,7 ± 0,6	
	Co	27,5 ± 4,9		G ⁻	27,7 ± 3,7
				G ⁺	20,6 ± 1,2
Position de la bande 2D (cm ⁻¹)	SiO ₂	2689,9 ± 0,7		2697,3 ± 1,3	
	Co	2D ⁻	2692,3 ± 5,3	2D ⁻	2666,6 ± 7,1
		2D ⁺	2722,1 ± 17,8	2D ⁺	2706,3 ± 5,1
Largeur à mi-hauteur de la bande 2D (cm ⁻¹)	SiO ₂	28,5 ± 1,1		36,8 ± 3,5	
	Co	2D ⁻	27,1 ± 6,8	2D ⁻	33,6 ± 13,8
		2D ⁺	59,3 ± 32	2D ⁺	35,0 ± 8,2

Tableau 7 : Positions et largeur à mi-hauteur des bandes G et 2D du graphène en zones A1 et A4. Les mesures sont réalisées sur un ensemble de spectres Raman appartenant aux zones A1 et A4. Une valeur indiquée de ce tableau correspond à la moyenne sur l'ensemble des spectres et à l'écart-type par rapport à la moyenne.

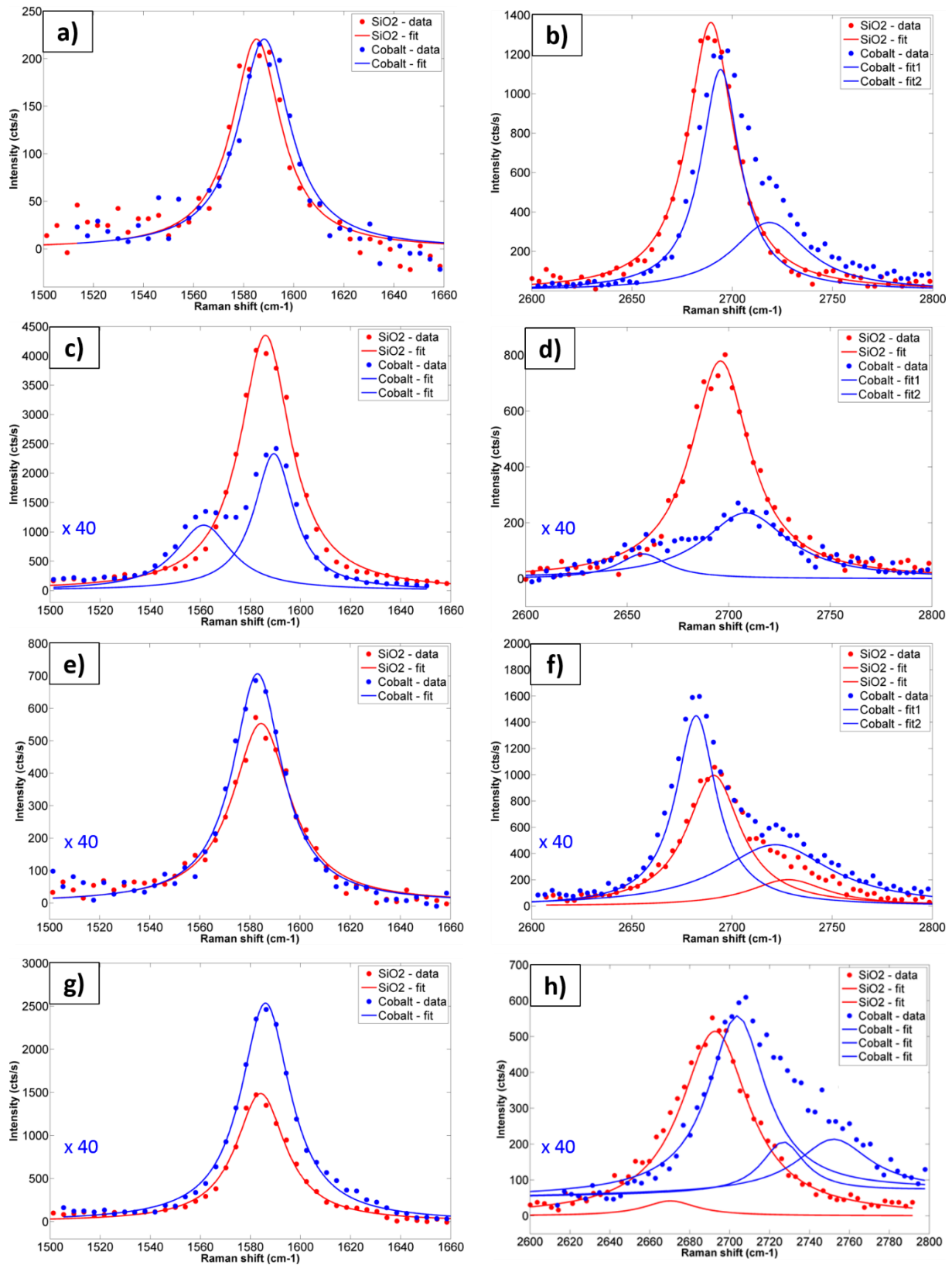


Figure 54 : Spectres Raman des modes G et 2D représentatifs des différentes zones sur film mince de Co et SiO₂(285 nm)/Si, avec a) et b) : zone A1, c) et d) : zone A4, e) et f) : zone A2, g) et h) zone A3. $\lambda = 533$ nm.

Concernant la zone A4, la Figure 54.c et d présente les spectres Raman représentatifs ainsi que les positions des bandes G et 2D de la zone A4 dans le cas du graphène après croissance sur

cobalt et après transfert sur SiO₂. Ainsi, sur cobalt, on observe une division de la bande G en plus de celle observée pour la bande 2D. Cette division se manifestant sur les deux bandes témoigne d'un graphène contraint selon un mode uniaxial, selon plusieurs travaux [92], [98], [134], [136]. Notons que la bande G relative à la zone A1 sur cobalt est mono-composante comme explicité précédemment. Les bandes G et 2D relatives à la zone A4 sur cobalt sont ajustées avec deux courbes lorentziennes dont les positions sont de $1561,5 \pm 2,2 \text{ cm}^{-1}$ et $1588,6 \pm 1,3 \text{ cm}^{-1}$ pour G⁻ et G⁺ (voir chapitre 1), et de $2666,6 \pm 7,1 \text{ cm}^{-1}$ et $2706,3 \pm 5,1 \text{ cm}^{-1}$ pour 2D⁻ et 2D⁺ (voir Tableau 7). L'écart en position entre les composantes G⁻ et G⁺ est donc d'environ $27,6 \text{ cm}^{-1}$ et celui entre les composantes 2D⁻ et 2D⁺ d'environ $39,7 \text{ cm}^{-1}$. La division de la bande G sur la zone A4 et non sur la zone A1 met en évidence un niveau de contrainte uniaxial du graphène sur cobalt plus élevé pour la zone A4 que pour la zone A1 [92], [98], [134]. De plus, le décalage en position entre les composantes 2D⁻ et 2D⁺ est d'environ $39,7 \text{ cm}^{-1}$ pour la zone A4 contre seulement $29,8 \text{ cm}^{-1}$ en moyenne pour la zone A1 comme montré sur la Figure 55.a (valeurs dans le Tableau 7). Ce décalage plus important indique également un niveau de contrainte supérieur sur la zone A4 sur cobalt comparativement à la zone A1 sur cobalt [137]. La différence d'écart en position entre les composantes 2D⁻ et 2D⁺ n'est pas le seul trait qui distingue la bande 2D de la zone A4 avec celle de la zone A1, moins contrainte. Sur la Figure 55.a), on observe aussi un décalage marqué vers les plus basses fréquences des composantes 2D⁻ et 2D⁺ sur A4 par rapport à A1, ce qui suggère un niveau de dopage plus important pour la zone A4 en particulier en terme de dopage électronique comme discuté dans les travaux de O. Frank et al. [83], [134]. De plus, on remarque une inversion de la composante dominante, c'est-à-dire celle dont l'intensité intégrée est la plus grande, lorsque l'on compare les zones A4 et A1 (Figure 54.b et d). Ceci pourrait s'expliquer par une orientation des couches différentes dans la zone A4 et A1 [138], [139]. En effet, nous avons mis en évidence par diffraction des rayons X deux orientations différentes par rapport au substrat de Co (20 ° et 30 °) (voir chapitre 4, section 4.3.2). Toutefois, il est difficile de statuer car les mesures en diffraction des rayons X ont été réalisées à une échelle moins locale et il n'est pas possible d'identifier l'orientation de chacune des zones analysées dans ce chapitre.

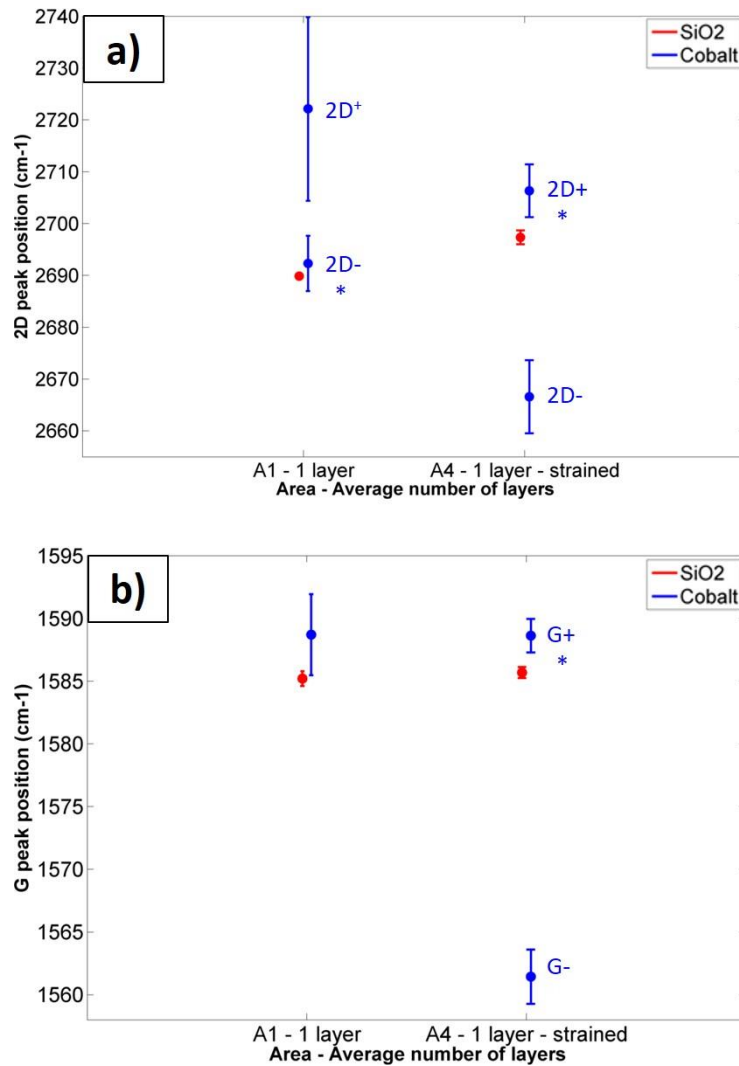


Figure 55 : a) Position de la bande 2D et b) position de la bande G sur Co et après transfert sur SiO₂ pour les zones A1 (monocouche) et A4 (monocouche contrainte). Le symbole * indique la composante majoritaire lorsqu'il y a un dédoublement des bandes

Concernant ce même échantillon A4 sur substrat de SiO₂, il est important de noter que les formes des bandes sont significativement différentes comparativement aux bandes mesurées sur cobalt. En effet, après transfert sur substrat de SiO₂, les bandes G et 2D (Figure 54.c et d) deviennent mono-composante ce qui suggère une relaxation des contraintes et un mode de contrainte qui n'est plus uniaxial. Notons que la distribution en position des bandes G et 2D sur SiO₂ est plus large pour l'échantillon A4 comparativement à l'échantillon A1. Toutefois, la position de la bande G sur SiO₂ est très comparable pour les deux échantillons A1 et A4 contrairement à la position de la bande 2D qui est différente (voir Tableau 7 et Figure 55.b). De plus, la largeur de la bande 2D de l'échantillon A4 sur SiO₂ de $36,8 \pm 3,5 \text{ cm}^{-1}$ (voir Tableau 7) est assez élevée avec un élargissement de $8,3 \text{ cm}^{-1}$ comparativement à la zone A1. Ce résultat conjointement au rapport I_{2D}/I_G qui est nettement plus faible pour la zone A4, témoigne d'un niveau de dopage plus important pour la zone A4 [134]. L'ensemble de ces tendances sur substrat de SiO₂ met en évidence un graphène monocouche pour les zones A1

et A4, mais avec un niveau de contrainte [82], [86] et de dopage résiduels qui semblent plus élevés dans la zone A4 même après transfert.

Concernant les zones A2 et A3, c'est-à-dire celles pour lesquelles un nombre de couches respectif de 2 ou de 2 à 3 couches a été estimé par contraste optique, la bande G est mono-composante quel que soit le substrat sur lequel repose le graphène (Figure 54.e et g). Sa position varie très peu en fonction de la nature du substrat et sa largeur à mi-hauteur également (voir Tableau 8). Cette quasi constance en position de la bande G couplée au fait qu'elle est mono-composante suggère que ces zones graphéniques ne sont que peu affectées par des effets de contrainte ou de dopage. Concernant la bande 2D, quel que soit l'échantillon et le substrat, elle est globalement beaucoup plus large que celles correspondant aux zones A1 et A4, et elle est toujours multi-composantes (Figure 54.f et h). En effet, pour la zone A2, la bande 2D sur SiO₂ et sur cobalt peut être déconvoluée selon 2 composantes, alors que, pour la zone A3, elle est déconvoluée selon 3 composantes. Comme dans les 2 cas, les caractéristiques de la bande G sont quasi constantes, l'élargissement de la bande 2D pourrait alors traduire un nombre de couches plus élevé. Ainsi la déconvolution des bandes 2D sur les zones A2 et A3 met en évidence un graphène multi-couches avec en particulier en zone A2 un graphène bicouches. En effet, la bande 2D comporte deux composantes distinctes 2D₁ et 2D₂, chacune de ces composantes étant constituée des contributions 2D⁻ et 2D⁺. Pour la zone A3, il s'agit d'un graphène tricouches, la bande 2D issue de l'analyse sur Co comportant 3 composantes distinctes 2D₁, 2D₂ et 2D₃.

	substrat	A2	A3
Position de la bande G (cm ⁻¹)	SiO ₂	1584,4 ± 0,6	1585,0 ± 1,27
	Co	1585,7 ± 1,7	1586,0 ± 0,63
Largeur à mi-hauteur de la bande G (cm ⁻¹)	SiO ₂	28,0 ± 1,4	27,7 ± 3,5
	Co	27,0 ± 2,6	24,6 ± 1,8

Tableau 8 : Positions et largeur à mi-hauteur des bandes G et 2D du graphène en zones A2 et A3. Les mesures sont réalisées sur un ensemble de spectres Raman appartenant aux zones A1 et A4. Une valeur indiquée de ce tableau correspond à la moyenne sur l'ensemble des spectres et à l'écart-type par rapport à la moyenne.

Si l'on compare les zones comportant un nombre de couches différent, à savoir les zones A1, A2 et A3, au niveau de la bande G dont la position ne varie pas en fonction du nombre de couches mais uniquement en fonction des niveaux de contrainte et de dopage électronique, il est important de noter que la position de la bande G sur cobalt est légèrement décalée vers les hautes fréquences lorsque le nombre de couches diminue notamment lorsqu'on atteint la monocouche (Figure 56). En revanche, sur SiO₂, la position de la bande G reste quasi constante et située autour de 1585 cm⁻¹. De plus l'écart en position de la bande G entre substrat de cobalt et SiO₂ est d'autant plus marqué que le nombre de couches est faible. Ainsi, il est de 3,5 cm⁻¹ pour A1, de 1,4 cm⁻¹ pour A2 et 1 cm⁻¹ pour A3. Cela semble indiquer

que plus il y a de couches et moins le film de graphène est sensible aux effets de contrainte et de dopage du cobalt. Ceci suggère que les couches supérieures sont moins affectées par les effets mécaniques et électroniques engendrés par le substrat que la première couche en contact direct avec le substrat. Une des hypothèses qui pourrait expliquer ce phénomène est que la première couche reposant sur le substrat écrante les effets de ce dernier vis-à-vis des couches supérieures [39].

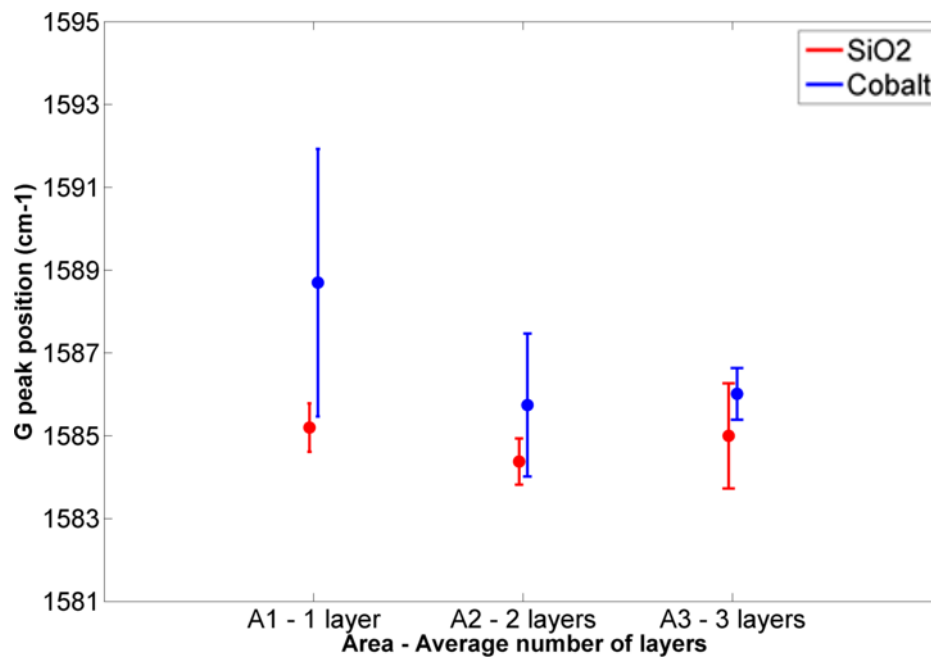


Figure 56 : Position de la bande G sur Co et après transfert sur SiO₂ pour les zones A1 (monocouche), A2 (bicouches) et A3 (tricouches).

5.3 Estimation du taux de déformation et du niveau de dopage dans les zones monocouches

L'évaluation du taux de déformation et du niveau de dopage électronique est possible par spectroscopie Raman, notamment en étudiant la fréquence des modes G et 2D. Ainsi, plusieurs travaux sont focalisés sur l'évolution des positions des bandes G et 2D en fonction soit du niveau de dopage [89], [130], [91], [93], [131] soit de l'élongation d'un feuillet de graphène [92]–[94], [96], [97] (voir chapitre 1). Cependant, lorsqu'il s'agit d'évaluer le niveau de dopage et d'élongation d'un feuillet de graphène, la tâche est complexe car il faut corrélérer les variations de fréquence liées à l'effet du dopage à celles liées à l'élongation. En 2012, une méthode permettant de quantifier séparément le niveau de dopage et d'élongation a été proposée par Lee *et al.* [140]. Sur un diagramme représentant la fréquence du mode 2D en fonction de la fréquence du mode G, on trace la droite correspondant à un effet strictement

dû à l'élongation et celle correspondant à un effet strictement dû au dopage. Les coefficients directeurs de ces droites sont obtenus à partir des travaux de Yoon *et al.* [97] pour l'élongation et de Das *et al.* [89], [130] pour le dopage. Ces deux droites se coupent en un point correspondant à du graphène non dopé et non contraint. Les fréquences des modes G et 2D de ce point sont mesurées en utilisant un échantillon de référence de graphène suspendu obtenu à partir de graphite HOPG exfolié. Pour déterminer la valeur de l'élongation et le niveau de dopage d'un échantillon de graphène sur un substrat donné, on mesure les fréquences des modes G et 2D et on place le point sur le diagramme. La position de ce point par rapport au graphène non contraint et non dopé peut être donnée grâce à une combinaison linéaire d'un vecteur situé sur la droite correspondant aux élongations et d'un vecteur situé sur la droite correspondant au dopage. Ce modèle permettant de tracer un diagramme de droites a été utilisé, depuis sa publication en 2012, dans plusieurs travaux [134], [141] concernant du graphène monocouche. Ainsi, sur du graphène monocouche, il est possible de séparer et de quantifier les effets de contrainte mécanique et de dopage.

En s'appuyant sur le modèle de Lee *et al.* [140] et sur les travaux qui en découlent [130], [137], nous avons tracé les droites correspondant aux différents niveaux de déformation et de dopage et nous avons reporté sur ce diagramme nos points expérimentaux obtenus pour la zone A1, c'est-à-dire la zone comportant une couche non contrainte (Figure 57). Deux nuages de points correspondant respectivement aux points de mesure réalisés sur graphène reposant sur le film de cobalt et aux points de mesure réalisés sur graphène sur SiO₂ figurent sur ce diagramme. Dans le cas du graphène sur Co, le nuage de points est très étalé reflétant une dispersion des valeurs de la déformation, s'étalant de -0,2 % à -0,5 %. La valeur négative de la déformation signifie qu'il s'agit d'une déformation en compression [140]. Après transfert sur SiO₂, le nuage de points est bien plus resserré ce qui reflète un niveau de déformation, de l'ordre de -0,3 %, bien plus homogène sur substrat de SiO₂ comparativement au substrat de cobalt. Il y a donc eu un effet de relaxation de la contrainte qui peut être lié à la fois au nouveau substrat et à la méthode de transfert par voie humide (voir chapitre 2, section 2.1.3). En ce qui concerne le dopage, les points expérimentaux se situent en dehors des domaines établis par Lee *et al.* [140] ce qui ne permet pas de définir des niveaux de dopage sur les différents substrats.

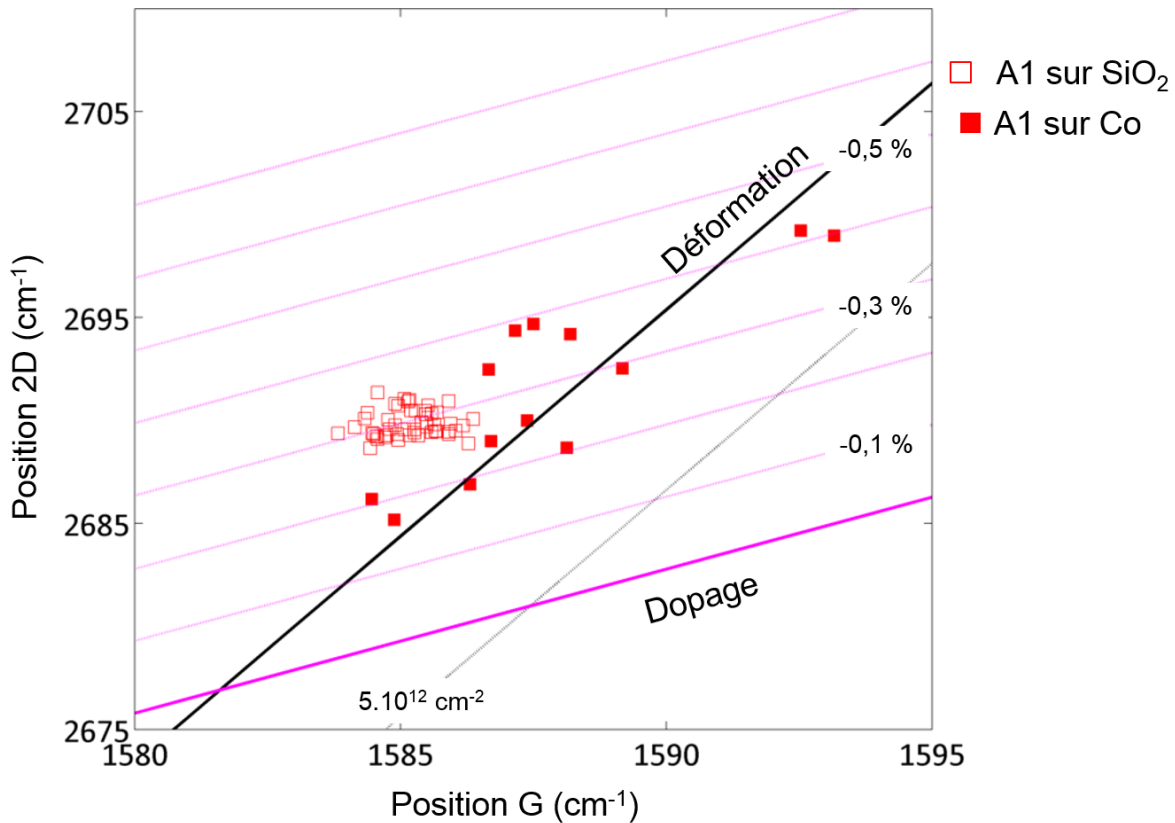


Figure 57 : Effet de la contrainte et du dopage sur le graphène après synthèse sur film mince de Co puis après son transfert sur SiO₂(285 nm)/Si.

Par conséquent, l'utilisation du diagramme établi par Lee *et al.* [140] et validé dans les travaux de Metten *et al.* [141] et de Frank *et al.* [134] pour estimer les niveaux de déformation et de dopage sur les couches de graphène que nous avons synthétisées ne paraît pas complètement adapté. Plusieurs hypothèses peuvent être évoquées. Premièrement, le graphène utilisé dans les travaux de Lee *et al.* [140] pour établir les droites du diagramme est un graphène monocouche de très bonne qualité car obtenu à partir de graphite HOPG exfolié, il ne présente apparemment pas de bande D. Ensuite, les travaux de Lee *et al.* [140] ne considèrent pas le dédoublement des bandes G et 2D lorsque le graphène est soumis à une elongation car il est estimé que la contrainte appliquée n'est pas assez élevée, ce qui rend difficile son utilisation dans le cas de nos résultats sur la zone A4 pour laquelle il y a un dédoublement des bandes G et 2D. L'utilisation de ce modèle n'est pas adapté pour les zones A3 et A4 qui correspondent à du graphène multicouche. Enfin, les variations des fréquences des modes G et 2D varient en fonction de l'orientation de la contrainte appliquée par rapport à l'orientation du graphène [97]. Cet effet est moyenné pour établir ce diagramme afin de l'utiliser dans toutes les conditions d'orientation possibles. Dans notre cas, la zone A1 analysée présente une bande D située vers 1350 cm⁻¹ sur les spectres Raman après transfert sur SiO₂, même si l'intensité de cette bande est très faible. Cette bande peut refléter des défauts à la fois dus à la croissance par CVD et au transfert par voie liquide. Or, la présence de défauts dans le graphène peut induire des variations en fréquence des modes G [142], [143], qui ne

sont pas prises en compte dans le diagramme établi par Lee *et al.* [140] puisque ce dernier utilise du graphène HOPG exempt de bande D.

Par conséquent, pour aller plus loin dans l'estimation des niveaux de contrainte et de dopage, il serait nécessaire d'établir le diagramme dans les conditions mises en œuvre pour nos analyses, c'est-à-dire en considérant la qualité du graphène monocouche utilisé ainsi que la nature du substrat. Une première approximation de calcul serait d'utiliser les résultats théoriques des travaux de Popov et Lambin [138], [139], mais en reprenant le calcul en considérant notre configuration d'analyse.

5.4 Discussion et conclusion générale

Les synthèses de graphène sur films minces de cobalt en mettant en œuvre une vitesse de refroidissement importante permettent d'obtenir des échantillons comportant des domaines de graphène dont le nombre de couches varie. Afin de déterminer à la fois le nombre de couches et la structure du graphène dans ces domaines, il s'est avéré important de procéder à un repérage sur l'échantillon de façon à pouvoir réaliser une caractérisation des zones repérées à la fois par microscopie électronique et optique pour qualifier la morphologie et mesurer le nombre de couches et par spectroscopie Raman pour étudier la structure et la corroborer avec le nombre de couches et les effets de contraintes mécanique et de dopage électronique. Une telle démarche n'a, à ce jour, pas encore été entreprise dans les études répertoriées dans la littérature, notamment pour des échantillons de graphène présentant une mosaïcité en termes de nombre de couches pour lesquelles la difficulté est d'identifier et savoir sur quelle zone les analyses sont réalisées. Notons, tout de même, que quelques études mettent en œuvre l'association de la microscopie optique et de la spectroscopie Raman pour étudier le nombre de couches et les effets de contraintes et dopage, en particulier dans le cas de graphène déposé sur cuivre monocristallin ((100), (110) et (111)) et homogène en termes de nombre de couches [134]. Ainsi les analyses par microscopie et par Raman ne sont pas forcément réalisées sur les mêmes zones, mais ceci reste acceptable lorsqu'il s'agit de graphène homogène en termes de nombres de couches, ce qui n'est pas le cas sur les métaux de transition tels que nickel et cobalt en particulier.

La méthode de repérage sur l'échantillon de graphène que nous avons développée présente des potentialités avérées en terme de caractérisations mises en œuvre au travers de techniques d'analyse complémentaires. Cette méthode de localisation permet d'attribuer plus précisément les effets de contrainte et de dopage sur la signature Raman en menant les analyses sur substrat de cobalt et de SiO₂ et sur des zones identiques, qui de fait présente un nombre de couche constant évalué par contraste d'imagerie optique. Ainsi, même si la plupart des études estiment qu'un transfert sur SiO₂ permet de s'affranchir au mieux des effets de contrainte et de dopage, nous montrons que ces effets subsistent encore après transfert et entraînent une modification de la signature Raman. Notamment sur cobalt, il existe des zones

monocouches qui sont mécaniquement plus contraintes que d'autres. La contrainte dans le graphène après croissance CVD sur métal est essentiellement due à des différences entre les coefficients d'expansion thermique du graphène et du cobalt. Ainsi pendant le refroidissement, il est communément admis que le réseau du métal se resserre plus fortement que celui du graphène [134], [144]. Ainsi, si l'adhésion du graphène sur métal est importante alors le graphène, pendant le refroidissement, se retrouve contraint selon un mode de compression dans le plan. En particulier, il est également mentionné dans les études que le mode de contrainte est un mode biaxial.

Dans notre cas, nous avons analysé deux zones monocouche (A1 et A4) dont l'effet des contraintes sur cobalt est plus ou moins marqué sur les spectres Raman. En effet, la zone A1 est une zone moins contrainte que la zone A4 même si toutes deux présentent le même nombre de couches. Ceci se manifeste notamment par la visualisation en MEB d'une ridule sur la zone A1 qui permet la relaxation des contraintes (Figure 58).

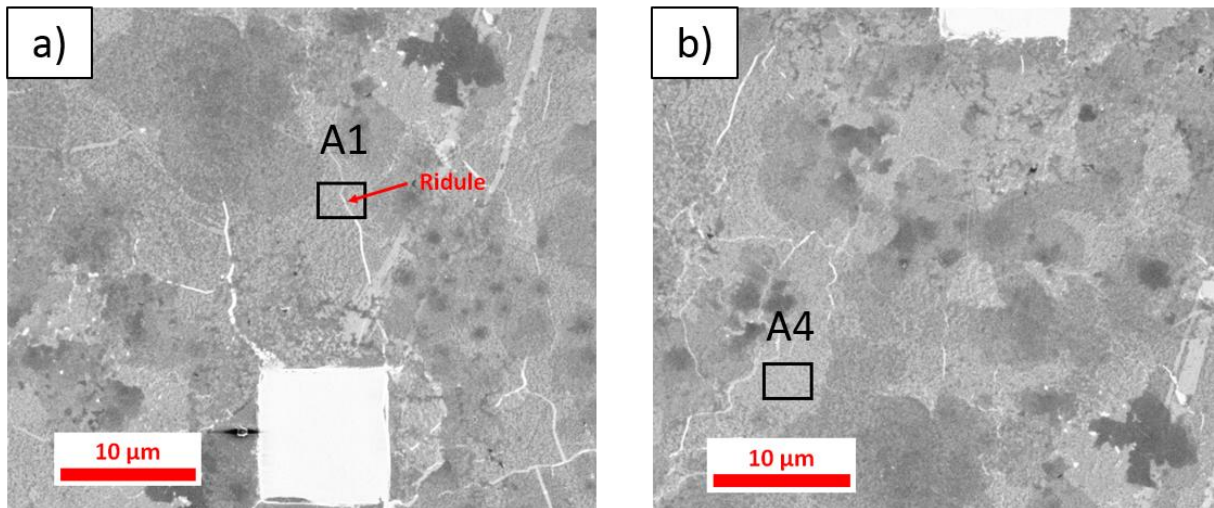


Figure 58 : Micrographie obtenue par observation en MEB du graphène transféré sur SiO_2 (285 nm)/Si. a) une ridule traversant la zone A1 est nettement visible, b) la zone A4 ne contient pas de ridule

Ainsi, sur cobalt, la zone A4 est beaucoup plus contrainte que la zone A1, ce qui se manifeste notamment par un dédoublement de la bande G et un élargissement de la bande 2D qui témoigne d'un mode de sollicitation uniaxiale. De plus, les caractéristiques des bandes 2D et G sur la zone A1 sont en faveur aussi d'un mode de sollicitation uniaxiale, ce qui traduit dans les deux cas une contrainte dans le plan de graphène qui est plus élevée selon une direction. Ce résultat est nouveau par rapport à ce qui est fréquemment reporté dans la littérature [134], à savoir un mode de sollicitation biaxiale, mais ceci n'a été que très peu étudié sur les métaux de transition tels que nickel et cobalt. Ce mode de sollicitation uniaxial sur substrat de cobalt pourrait être dû à des effets associés ou non de l'orientation cristalline des plans de cobalt et de défauts notamment aux interfaces entre les différentes zones de graphène. En effet, l'orientation cristalline préférentielle (111) des plans de cobalt peut induire un niveau de contrainte dans le plan du graphène plus important selon une direction. De plus, à cela peuvent venir s'ajouter des effets de contraintes dans le plan induites par les zones de graphène environnantes.

Sur cobalt, nous mettons également en évidence un niveau de dopage électronique plus important que sur silice. Comme dans le cas des contraintes et en particulier pour les zones monocouches ce niveau de dopage peut être différent selon la zone monocouche analysée : c'est le cas de la zone A4 dont le niveau de dopage est plus élevé que celui de la zone A1.

Lors du transfert sur SiO₂, les contraintes mécaniques sont relaxées et le niveau de dopage est sensiblement diminué. En particulier la signature Raman des zones monocouches sur SiO₂ témoigne d'un faible niveau de contrainte dans un mode biaxial. Ce changement de mode peut s'expliquer par le fait que le transfert désolidarise le graphène de son substrat et retire l'effet mémoire du substrat en terme de contrainte. Toutefois, il est important de noter qu'après transfert, des contraintes et un dopage résiduel persistent, et induisent une modification en intensité et fréquence des bandes Raman. Ainsi, nous mettons en évidence que pour deux zones différentes présentant le même nombre de couches (monocouche), l'intensité du mode 2D est très différente ainsi que le rapport I_{2D}/I_G . Aussi, nous concluons qu'il est difficile d'estimer simplement le nombre de couches au regard du rapport I_{2D}/I_G même sur substrat de SiO₂ [82].

Concernant les zones qui présentent un nombre de couches au-delà de un, la comparaison des bandes Raman sur substrat de Co et sur substrat de SiO₂ met en évidence des effets de contraintes et de dopage moins prononcés que sur les zones monocouches. En effet, dans le cas de zones multicouches, les variations mesurées suggèrent que seule la monocouche est affectée par un effet de contrainte : les zones multicouches ne présentent pas d'effets de contrainte marquée car la première couche de graphène associée au substrat de Co est essentiellement affectée par les effets de contrainte liés au cobalt. Ceci suggère que les couches supérieures sont moins affectées par les effets mécaniques et électroniques engendrés par le substrat comparativement à la première couche en contact direct avec le substrat, suggérant ainsi que la couche reposant sur le substrat écrante les effets de ce dernier vis-à-vis des couches supérieures [39].

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, nous avons étudié la croissance de graphène par CVD sur substrat de cobalt. Cette étude repose à la fois sur le développement de la synthèse à pression atmosphérique et à une température de synthèse modérée de 850 °C sur feuilles de cobalt commerciales et films minces de cobalt et sur l'étude du système graphène/cobalt, en particulier l'influence que peut avoir le cobalt sur la formation du graphène.

Le développement de la synthèse de graphène par CVD à pression atmosphérique sur feuilles de cobalt a permis d'obtenir, sur des substrats de cobalt commerciaux, des films de graphène aux caractéristiques différentes (nombre de couches, taux de recouvrement, défauts et taille des domaines cristallins). L'influence de la vitesse de refroidissement a été mise en évidence en étudiant des films de graphène réalisés à 850 °C et ayant reçu un fort apport en carbone. Plus la vitesse de refroidissement est élevée, plus le nombre de couches est faible et le taux de recouvrement est important. Par contre, la taille des domaines cristallins est diminuée. Ainsi, pour une vitesse de refroidissement de 100 °C/min, un film de graphène recouvrant toute la surface du cobalt, ayant une épaisseur moyenne de 9 couches et une taille moyenne de domaines de 87 nm a été obtenu sur des feuilles de cobalt commerciales. Il a également été montré que l'on peut obtenir un film de graphène pour une faible température de synthèse de 600 °C. Refroidi à 100 °C/min et ayant reçu un fort apport en carbone, le film de graphène synthétisé à 600 °C possède en moyenne 10 couches et une taille moyenne de domaines de 63 nm. En faisant varier l'apport en carbone et notamment le rapport méthane/hydrogène, nous avons montré qu'il est possible de réduire le nombre de couches à environ 4 couches tout en conservant un recouvrement total. Nous avons également mis en évidence et quantifié la quantité de carbone restant dans le cobalt après la synthèse de graphène. S'il est attendu qu'il y ait du carbone dans le cobalt, dû à un mécanisme de ségrégation/précipitation, nous mettons en évidence une concentration de carbone extrêmement élevée, environ 100 fois supérieure à la solubilité du carbone dans le substrat. L'étude de profils de concentration dans la profondeur du cobalt selon différents paramètres de synthèse nous montre que la quantité de carbone n'explique pas à elle seule le nombre de couche du film de graphène formé. La présence de joints de grain et de l'apport en hydrogène semblent être deux paramètres importants à prendre en compte.

L'influence du cobalt sur la croissance du graphène, et en particulier la structure du graphène formé, a été étudiée par diffraction des rayons X sur source synchrotron. Dans ce but, des films minces de cobalt déposés sur monocristal de saphir ont été préparés et caractérisés afin d'obtenir des substrats peu rugueux et de bonne qualité structurale. Ces substrats ont ensuite été utilisés pour faire croître un film de graphène, dont le nombre de couches et la quantité de défauts ont été évalués. L'étude structurale de ce système graphène/cobalt a révélé un empilement des feuillettes de graphène de type graphite turbostratique. De plus, il a été montré que la majorité des domaines cristallins du graphène

Conclusion générale

sont orientés à $20^\circ \pm 7^\circ$ par rapport au cobalt tandis qu'une faible proportion des domaines est très bien orientée à $30^\circ \pm 0,6^\circ$. Une meilleure compréhension de ce mécanisme de croissance nécessiterait la réalisation d'analyses *in-situ* suivant la technique de caractérisation de diffraction des rayons X utilisée.

L'étude du système graphène/cobalt est complétée par une analyse multi-techniques et localisée du graphène. La méthodologie mise en place permet, grâce à un repérage d'une zone à analyser avant et après le transfert, d'étudier exactement le même endroit du film de graphène lorsqu'il est sur cobalt puis après transfert sur silicium, qui sert de substrat de référence. Il a été montré, par spectroscopie Raman, que certaines zones du film de graphène sont fortement contraintes de façon uniaxiale. Ce mode de contrainte peut être relié à l'orientation préférentielle des domaines de cobalt et aux défauts liés aux interfaces du graphène. L'effet du substrat de croissance sur le graphène n'est pas seulement mécanique, un niveau de dopage plus élevé sur cobalt que sur silice est mis en évidence. Le transfert du graphène du cobalt vers un wafer de silicium permet de relaxer une partie des contraintes et une diminution du niveau de dopage. Toutefois, un taux de contrainte et de dopage résiduel existe, montrant ainsi l'effet du substrat de croissance sur le graphène formé.

Les perspectives de ce travail s'orientent selon deux axes d'études :

- Améliorer l'uniformisation du graphène pour ce qui est du nombre de couche en diminuant la quantité de carbone intégrée au cobalt et le nombre de sites de germination. Une des voies possibles pour parvenir à cela serait de travailler sur une meilleure maîtrise de la quantité de carbone stockée dans le cobalt en contrôlant la qualité des substrats utilisés et la proportion d'hydrogène injectée. Pour cela des études mettant en œuvre des substrats de cobalt commerciaux présentant un état de surface le plus propre possible et des films minces de cobalt ayant un taux de porosité maîtrisé sont envisageables. De plus, l'utilisation d'alliages, en ajoutant un élément métallique, tel que le molybdène, afin de capter l'excès de carbone et ainsi favoriser la croissance de graphène monocouche pourrait permettre un meilleur contrôle du graphène formé.
- Comprendre des mécanismes de croissance de graphène sur cobalt lors de la synthèse par CVD. La réalisation de cet objectif passe par une étude *in-situ* et résolue en temps de la croissance du graphène. Les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail de thèse (diffraction des rayons X et spectroscopie Raman) ont en partie été choisies car elles sont compatibles avec la réalisation d'analyses *in-situ* de croissance par CVD à pression atmosphérique. Le projet INSIGRAPH soutenu par le labex NanoSaclay et rassemblant le CEA-NIMBE-LEDNA, le LPS, le synchrotron soleil et le CEA-SPEC a permis la réalisation d'un dispositif de synthèse spécifiquement dédié aux études *in-situ* (annexe, Figure 59). Le substrat métallique est placé sur un porte-substrat chauffant. L'ensemble est fixe et c'est le dispositif entier, de taille compacte, qui sera placé sur le diffractomètre 6 cercles de la ligne DiffAbs au synchro soleil. Le dôme de béryllium qui fait office de fenêtre pour le passage des rayons X peut également être remplacé par

une fenêtre de quartz afin de réaliser des analyses en spectroscopie Raman *in-situ* en collaboration avec l'Institut Néel de Grenoble.

Références

- [1] A. Lavoisier, “Premier mémoire sur la destruction du diamant par le feu,” *Mémoires l’Académie des Sci.*, no. 1, 1772.
- [2] C. W. K. Scheele, “Versuche mit Wasserbley; Molybdaena,” *Sven. vetensk. Acad. Handl.*, vol. 40, p. 238, 1779.
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C₆₀: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, Nov. 1985.
- [4] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [5] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, Jun. 1993.
- [6] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, May 1947.
- [7] J. W. McClure, “Diamagnetism of Graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 104, no. 3, pp. 666–671, Nov. 1956.
- [8] G. W. Semenoff, “Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, no. 26, pp. 2449–2452, Dec. 1984.
- [9] J. C. Shelton, H. R. Patil, and J. M. Blakely, “Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition,” *Surf. Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 493–520, Jun. 1974.
- [10] M. Eizenberg and J. M. Blakely, “Carbon monolayer phase condensation on Ni(111),” *Surf. Sci.*, vol. 82, no. 1, pp. 228–236, Mar. 1979.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [12] K. S. Novoselov, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, vol. 102, pp. 10451–10453, 2005.
- [13] A. H. C. Neto, “The electronic properties of graphene,” vol. 81, no. March, 2009.
- [14] J. Hass, W. A. De Heer, and E. H. Conrad, “The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene,” vol. 323202.
- [15] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, “Making graphene visible,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 6, pp. 10–13, 2007.

- [16] K. S. Novoselov, a K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V Grigorieva, S. V Dubonos, and a a Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [17] a K. Geim, "Graphene: status and prospects.," *Science*, vol. 324, no. 5934, pp. 1530–4, Jun. 2009.
- [18] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, 2008.
- [19] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B. D. Belle, F. Schedin, M. I. Katsnelson, L. Eaves, S. V. Morozov, A. S. Mayorov, N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, J. Leist, A. K. Geim, L. a. Ponomarenko, and K. S. Novoselov, "Electron tunneling through ultrathin boron nitride crystalline barriers," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 1707–1710, 2012.
- [20] X. Li, "Large-Area Synthesis of High-Quality," vol. 1312, 2009.
- [21] Z. Han, A. Kimouche, D. Kalita, A. Allain, H. Arjmandi-Tash, A. Reserbat-Plantey, L. Marty, S. Pairis, V. Reita, N. Bendiab, J. Coraux, and V. Bouchiat, "Homogeneous optical and electronic properties of graphene due to the suppression of multilayer patches during CVD on copper foils," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 7, pp. 964–970, 2014.
- [22] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition.," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 30–5, Jan. 2009.
- [23] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes.," *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 706–10, Feb. 2009.
- [24] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene.," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 201–204, 2005.
- [25] A. F. Young and P. Kim, "Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions," *Nat. Phys.*, vol. 5, no. 3, pp. 222–226, 2009.
- [26] a K. Geim, "Graphene: status and prospects.," *Science*, vol. 324, no. 5934, pp. 1530–1534, 2009.
- [27] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Sci.*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, Jul. 2008.
- [28] A. a Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene 2008," *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 902–907, 2008.
- [29] W. Cai, A. L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, and R. S. Ruoff, "Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 1645–1651, 2010.

- [30] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, "Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 96–100, Jan. 2006.
- [31] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 21, p. 215502, Oct. 2001.
- [32] Y.-M. Lin, K. a Jenkins, A. Valdes-Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, and P. Avouris, "Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies.," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 422–426, 2009.
- [33] Y. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, "100-GHz Transistors from wafer-scale epitaxial graphene," p. 100.
- [34] L. Liao, J. Bai, R. Cheng, Y. Lin, S. Jiang, Y. Huang, and X. Duan, "Top-gated Graphene Nanoribbon Transistors with Ultrathin High- k Dielectrics," pp. 2–6.
- [35] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, "Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons.," *Nature*, vol. 466, no. 7305, pp. 470–473, 2010.
- [36] L. M. Malard, J. Nilsson, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, A. H. C. Neto, and M. A. Pimenta, "Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering," pp. 1–4, 2007.
- [37] P. Gava, M. Lazzeri, a. M. Saitta, and F. Mauri, "Ab initio study of gap opening and screening effects in gated bilayer graphene," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 16, pp. 1–13, 2009.
- [38] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang, "Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene.," *Nature*, vol. 459, no. 7248, pp. 820–823, 2009.
- [39] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, "Uniaxial Strain on Graphene : Raman," vol. 2, no. 11, pp. 2301–2305, 2008.
- [40] R. R. Nair, P. Blake, a N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and a K. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene.," *Science*, vol. 320, no. 5881, p. 1308, 2008.
- [41] W. Cai, Y. Zhu, X. Li, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, "Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 12, p. 123115, 2009.
- [42] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. Il Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, 2010.
- [43] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials," vol. 442, no. July, 2006.

- [44] I. Forbeaux, J. Themlin, and J. Debever, "Heteroepitaxial graphite on 6 H -SiC ,, 0001 ... : Interface formation through conduction-band electronic structure," vol. 58, no. 24, pp. 396–406, 1998.
- [45] G. Nane, C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. De Heer, "Ultrathin Epitaxial Graphite : 2D Electron Gas Properties and a Route toward," pp. 19912–19916, 2004.
- [46] K. V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide," *Nat Mater*, vol. 8, no. 3, pp. 203–207, Mar. 2009.
- [47] X. Li, W. Cai, L. Colombo, and R. S. Ruoff, "Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling.," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4268–72, Dec. 2009.
- [48] R. S. Weatherup, B. C. Bayer, R. Blume, C. Baehtz, and P. R. Kidambi, "On the Mechanisms of Ni-Catalysed Graphene Chemical Vapour Deposition," pp. 2544–2549, 2012.
- [49] H. G. Low, R. S. Weatherup, B. Dlubak, and S. Hofmann, "Kinetic Control of Catalytic CVD for Temperatures," no. 11, pp. 9996–10003, 2012.
- [50] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S.-S. Pei, "Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 11, p. 113103, 2008.
- [51] M. Liu, Y. Zhang, Y. Chen, Y. Gao, T. Gao, D. Ma, and Q. Ji, "Thinning Segregated Graphene Layers on High Carbon Solubility Substrates of Rhodium Foils by Tuning the Quenching Process," no. 12, pp. 10581–10589, 2012.
- [52] B. L. G. Jeong, "Comparative study on graphene growth mechanism using Ni films , Ni / Mo sheets , and Pt substrates," pp. 15–24, 2014.
- [53] K. Xiao, H. Wu, H. Lv, X. Wu, and H. Qian, "The study of the effects of cooling conditions on high quality graphene growth by the APCVD method," pp. 5524–5529, 2013.
- [54] H. Ago, Y. Ito, N. Mizuta, K. Yoshida, B. Hu, C. M. Orofeo, M. Tsuji, K. Ikeda, and S. Mizuno, "Epitaxial chemical vapor deposition growth of single-layer graphene over cobalt film crystallized on sapphire.," *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7407–14, Dec. 2010.
- [55] P. Chiu, "Graphene Annealing : How Clean Can It Be ?," 2012.
- [56] Y. Wang, Y. Zheng, X. Xu, E. Dubuisson, Q. Bao, J. Lu, and K. P. Loh, "Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: toward the recyclable use of copper catalyst.," *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9927–33, Dec. 2011.
- [57] L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L. Ma, Z. Zhang, Q. Fu, L. Peng, X. Bao, and H. Cheng, "using platinum," *Nat. Commun.*, vol. 3, pp. 697–699, 2012.
- [58] Y. Yao, Z. Li, Z. Lin, K.-S. Moon, J. Agar, and C. Wong, "Controlled Growth of Multilayer, Few-Layer, and Single-Layer Graphene on Metal Substrates," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 13, pp. 5232–5238, Apr. 2011.

- [59] M. E. Ramon, A. Gupta, C. Corbet, D. A. Ferrer, H. C. P. Movva, M. E. Ram, G. Carpenter, L. Colombo, G. Bourianoff, M. Doczy, D. Akinwande, E. Tutuc, and S. K. Banerjee, "CMOS-Compatible Synthesis of by Chemical Vapor Deposition of Acetylene on Cobalt Thin Films," pp. 7198–7204, 2011.
- [60] Y. F. Chen, D. Liu, Z. G. Wang, P. J. Li, X. Hao, K. Cheng, Y. Fu, L. X. Huang, X. Z. Liu, W. L. Zhang, and Y. R. Li, "Rapid determination of the thickness of graphene using the ratio of color difference," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 14, pp. 6690–6693, 2011.
- [61] H. An, W. Lee, and J. Jung, "Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 4, pp. S81–S85, 2011.
- [62] Y. Xue, B. Wu, Y. Guo, L. Huang, L. Jiang, J. Chen, D. Geng, and Y. Liu, "Synthesis of Large-Area , Few-Layer Graphene on Iron Foil by Chemical Vapor Deposition," vol. 4, no. 12, pp. 1208–1214, 2011.
- [63] J. Coraux, A. T. N. Diaye, C. Busse, T. Michely, I. I. P. Institut, and V. Uni, "Structural Coherency of Graphene on Ir (111)," no. 111, 2008.
- [64] C. Vo-van, A. Kimouche, A. Reserbat-plantey, O. Fruchart, P. Bayle-guillemaud, N. Bendiab, and J. Coraux, "Epitaxial graphene prepared by chemical vapor deposition on single crystal thin iridium films on sapphire," vol. c, pp. 1–3, 2011.
- [65] M. Frank, S. Grandthyll, C. Zeitz, K. Jacobs, H. Stefan, S. Gsell, and M. Schreck, "Epitaxial growth of graphene on Ir (111) by liquid precursor deposition," vol. 075472, pp. 19–26, 2011.
- [66] E. V Rut, A. V Kuz, and N. R. Gall, "Carbon Interaction with Rhodium Surface : Adsorption , Dissolution , Segregation , Growth of Graphene Layers," vol. 53, no. 5, pp. 1092–1098, 2011.
- [67] P. Sutter, J. T. Sadowski, and E. Sutter, "Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 24, pp. 1–10, Dec. 2009.
- [68] M. Gao, Y. Pan, L. Huang, H. Hu, L. Z. Zhang, H. M. Guo, S. X. Du, and H. Gao, "Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt „ 111 ...," no. January, pp. 2010–2012, 2011.
- [69] B. J. Kang, J. H. Mun, C. Y. Hwang, B. J. Cho, B. J. Kang, J. H. Mun, C. Y. Hwang, and B. J. Cho, "Monolayer graphene growth on sputtered thin film platinum Monolayer graphene growth on sputtered thin film platinum," vol. 104309, no. 2009, 2012.
- [70] T. Oznuluer, E. Pince, E. O. Polat, O. Balci, and O. Salihoglu, "Synthesis of graphene on gold," no. May, pp. 16–18, 2011.
- [71] D. Eom, D. Prezzi, K. T. Rim, H. Zhou, M. Lefenfeld, S. Xiao, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, T. F. Heinz, and G. W. Flynn, "Structure and Electronic Properties of Graphene Nanoislands on Co (0001)," no. 0001, 2009.
- [72] J. Wintterlin and M. Bocquet, "Surface Science Graphene on metal surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 603, no. 10–12, pp. 1841–1852, 2009.
- [73] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. Van Den Brink, and P. J. Kelly, "Doping Graphene with Metal Contacts," vol. 026803, no. July, pp. 4–7, 2008.

- [74] N. Zhan, G. Wang, and J. Liu, "Cobalt-assisted large-area epitaxial graphene growth in thermal cracker enhanced gas source molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. A*, vol. 105, no. 2, pp. 341–345, Sep. 2011.
- [75] C. Thomsen and S. Reich, "Double Resonant Raman Scattering in Graphite," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 24, pp. 5214–5217, 2000.
- [76] N. Ferralis, "Probing Mechanical Properties of Graphene with Raman Spectroscopy," vol. 94720, pp. 1–16, 2010.
- [77] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene.," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 201–4, Nov. 2005.
- [78] A. Reina, S. Thiele, X. Jia, S. Bhaviripudi, M. S. Dresselhaus, J. a. Schaefer, and J. Kong, "Growth of large-area single- and Bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces," *Nano Res.*, vol. 2, no. 6, pp. 509–516, Mar. 2010.
- [79] a. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and a. K. Geim, "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, pp. 1–4, Oct. 2006.
- [80] K. Kim, S. Coh, L. Z. Tan, W. Regan, J. M. Yuk, E. Chatterjee, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, "Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene: Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 24, p. 246103, 2012.
- [81] A. Jorio and L. G. Cançado, "Raman spectroscopy of twisted bilayer graphene," *Solid State Commun.*, vol. 175–176, pp. 3–12, 2013.
- [82] A. Tiberj, N. Camara, P. Godignon, and J. Camassel, "Micro-Raman and micro-transmission imaging of epitaxial graphene grown on the Si and C faces of 6H-SiC," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 478, 2011.
- [83] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," pp. 1–26, 2013.
- [84] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite Raman Spectrum of Graphite Layers in Indian Coal Raman Spectrum of Graphite," vol. 1126, pp. 10–15, 1970.
- [85] P. Mernagh, R. P. Cooney, and R. A. Johnson, "RAMAN SPECTRA OF GRAPHON CARBON BLACK," vol. 22, no. 1, pp. 2–5, 1984.
- [86] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, M. A. Pimenta, L. G. Cançado, K. Takai, and T. Enoki, "General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, pp. 10–13, 2006.
- [87] A. Jorio, M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. M. Ferreira, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, and C. A. Achete, "Raman study of ion-induced defects in N-layer graphene," vol. 334204.

- [88] L. G. . Cançado, A. Jorio, E. H. . Ferreira; Martins, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, A. C. Moutinho, M V O; Lombardo, A; Kulmala, T.S., Ferrari, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari, “Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies,” *Nano Lett.*, pp. 3190–3196, 2011.
- [89] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, “Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor,” vol. 3, no. April, pp. 1–6, 2008.
- [90] C. Stampfer, F. Molitor, D. Graf, and K. Ensslin, “Raman imaging of doping domains in graphene on SiO₂,” pp. 25–27, 2007.
- [91] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and F. Mauri, “Breakdown of the adiabatic Born – Oppenheimer approximation in graphene,” vol. 6, no. March, pp. 3–6, 2007.
- [92] T. Mohiuddin, a. Lombardo, R. Nair, a. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. Novoselov, a. Geim, and a. Ferrari, “Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 20, pp. 1–8, May 2009.
- [93] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, and J. Hone, “Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy.,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 106, no. 18, pp. 7304–8, May 2009.
- [94] O. Frank, G. Tsoukleri, I. Riaz, K. Papagelis, J. Parthenios, A. C. Ferrari, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and C. Galiotis, “for graphene and carbon fibres,” *Nat. Commun.*, vol. 2, pp. 255–257, 2011.
- [95] M. Mohr, J. Maultzsch, and C. Thomsen, “Splitting of the Raman 2 D band of graphene subjected to strain,” pp. 1–4, 2010.
- [96] M. Huang, H. Yan, T. F. Heinz, and J. Hone, “Probing Strain-Induced Electronic Structure Change in Graphene by Raman Spectroscopy,” pp. 4074–4079, 2010.
- [97] D. Yoon, Y.-W. Son, and H. Cheong, “Strain-Dependent Splitting of the Double-Resonance Raman Scattering Band in Graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 15, pp. 1–4, Apr. 2011.
- [98] O. Frank, M. Mohr, J. Maultzsch, C. Thomsen, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, L. Kavan, and C. Galiotis, “Raman 2D-band splitting in graphene: theory and experiment.,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 3, pp. 2231–9, Mar. 2011.
- [99] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes.,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4359–63, Dec. 2009.
- [100] B. Seung, J. Chae, F. Gu, K. K. Kim, E. S. Kim, H. Han, S. M. Kim, H. Shin, S. Yoon, J. Choi, M. H. Park, C. W. Yang, D. Pribat, and Y. H. Lee, “Synthesis of Large-Area Graphene Layers on Poly-Nickel Substrate by Chemical Vapor Deposition : Wrinkle Formation,” pp. 2328–2333, 2009.

- [101] W. Zhu, T. Low, V. Perebeinos, A. A. Bol, Y. Zhu, H. Yan, and J. Terso, "Structure and Electronic Transport in Graphene Wrinkles," 2012.
- [102] T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, "Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 8, p. 85432, 2008.
- [103] P. Blake, E. W. Hill, a. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and a. K. Geim, "Making graphene visible," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 6, p. 063124, 2007.
- [104] Y. Y. Wang, R. X. Gao, Z. H. Ni, H. He, S. P. Guo, H. P. Yang, C. X. Cong, and T. Yu, "Thickness identification of two-dimensional materials by optical imaging.," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 49, p. 495713, 2012.
- [105] S. Jackson, "Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 90, no. 2, pp. 195–203, 1995.
- [106] D. Bourgoin, S. Turgeon, and G. G. Ross, "Characterization of hydrogenated amorphous carbon films produced by plasma-enhanced chemical vapour deposition with various chemical hybridizations," *Thin Solid Films*, vol. 357, no. 2, pp. 246–253, Dec. 1999.
- [107] a. Siokou, F. Ravani, S. Karakalos, O. Frank, M. Kalbac, and C. Galiotis, "Surface refinement and electronic properties of graphene layers grown on copper substrate: An XPS, UPS and EELS study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 23, pp. 9785–9790, 2011.
- [108] S. Kaciulis, "Spectroscopy of carbon: from diamond to nitride films," *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, no. 8, pp. 1155–1161, 2012.
- [109] N. Broll, "Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X," *Tech. l'ingénieur*, 1996.
- [110] C. Detavernier, "An off-normal fibre-like texture in thin films on single-crystal substrates," vol. 426, no. December, pp. 641–645, 2003.
- [111] V. Kochat, A. Nath Pal, E. S. Sneha, A. Sampathkumar, A. Gairola, S. a. Shivashankar, S. Raghavan, and A. Ghosh, "High contrast imaging and thickness determination of graphene with in-column secondary electron microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 1, pp. 1–5, 2011.
- [112] S. Bhaviripudi, X. Jia, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, "Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst.," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 4128–33, Oct. 2010.
- [113] I. Vlassioux, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, and S. Smirnov, "Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene," *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 6069–6076, Jul. 2011.
- [114] M. Ishihara, Y. Koga, J. Kim, K. Tsugawa, and M. Hasegawa, "Direct evidence of advantage of Cu(111) for graphene synthesis by using Raman mapping and electron backscatter diffraction," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 19–20, pp. 2864–2867, Oct. 2011.
- [115] J. D. Wood, S. W. Schmucker, A. S. Lyons, E. Pop, and J. W. Lyding, "Effects of polycrystalline Cu substate on graphene growth by chemical vapor deposition," *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 4547–4554, 2011.

- [116] K. A. I. Yan, L. E. I. Fu, H. Peng, and Z. Liu, "Designed CVD Growth of Graphene via Process Engineering," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 2263–2274, 2013.
- [117] F. J. Derbyshire, A. E. B. Presland, and D. L. Trimm, "Graphite formation by the dissolution—precipitation of carbon in cobalt, nickel and iron," *Carbon N. Y.*, vol. 13, no. 2, pp. 111–113, 1975.
- [118] R. S. Weatherup, B. C. Bayer, R. Blume, C. Ducati, C. Baehtz, R. Schlögl, and S. Hofmann, "In situ characterization of alloy catalysts for low-temperature graphene growth.," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 4154–60, Oct. 2011.
- [119] S. Nagakura, "Study of Metallic Carbides by Electron Diffraction Part IV. Cobalt Carbides," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 16, no. 6, pp. 1213–1219, Jun. 1961.
- [120] G. Lagerberg and Å. Josefsson, "Influence of grain boundaries on the behaviour of carbon and nitrogen in α -iron," *Acta Metall.*, vol. 3, no. 3, pp. 236–244, May 1955.
- [121] K. Ishida and T. Nishizawa, "The C-Co(Carbon-Cobalt) system," *J. Phase Equilibria*, vol. 12, no. 4, pp. 417–424, 1991.
- [122] M. Ohtake, O. Yabuhara, Y. Nukaga, and M. Futamoto, "Preparation of Co (0001) hcp and (111) fcc Films on Single-Crystal Oxide Substrates," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 012016, 2011.
- [123] S. Gupta, E. Heintzman, and J. Jasinski, "Secondary Electron Intensity Contrast Imaging and Friction Properties of Micromechanically Cleaved Graphene Layers on Insulating Substrates," *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 9, pp. 3458–3469, 2014.
- [124] L. G. Cançado, A. Jorio, and M. A. Pimenta, "Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size," pp. 1–7, 2007.
- [125] J. P. Picard, G. Baud, J. P. Besse, and R. Chevalier, "Croissance cristalline et étude structurale de Co₃O₄," *J. Less Common Met.*, vol. 75, no. 1, pp. 99–104, Nov. 1980.
- [126] S. Hu, F. C. Wang, A. Mishchenko, F. Schedin, R. R. Nair, E. W. Hill, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, R. A. W. Dryfe, I. V Grigorieva, H. A. Wu, and A. K. Geim, "Proton transport through one-atom-thick crystals," *Nature*, 2014.
- [127] C. MOCUTA, "Croissance, structure et magnetisme de films metalliques supportes par des oxydes polaires," 2000.
- [128] J. Hass, W. A. De Heer, and E. H. Conrad, "The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, 2008.
- [129] Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, "Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 9, pp. 2758–2763, 2007.
- [130] A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A. K. Sood, and A. C. Ferrari, "Phonon renormalization in doped bilayer graphene," pp. 1–7, 2009.

- [131] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, and A. Pinczuk, "Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 166802, no. APRIL, pp. 1–4, 2007.
- [132] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy in graphene," *Phys. Rep.*, vol. 473, no. 5–6, pp. 51–87, 2009.
- [133] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy.," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 751–8, Mar. 2010.
- [134] O. Frank, J. Vejpravova, V. Holy, L. Kavan, and M. Kalbac, "Interaction between graphene and copper substrate : The role of lattice orientation," *Carbon N. Y.*, vol. 68, pp. 440–451, 2014.
- [135] M. Bruna, A. K. Ott, M. Ija, D. Yoon, U. Sassi, and A. C. Ferrari, "Doping Dependence of the Raman Spectrum of Defected Graphene," no. 7, pp. 7432–7441, 2014.
- [136] J. Zabel, R. R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. K. Geim, K. S. Novoselov, and C. Casiraghi, "Raman Spectroscopy of Graphene and Bilayer under Biaxial Strain: Bubbles and Balloons," pp. 10–14, 2012.
- [137] D. Yoon, Y. Son, and H. Cheong, "Origins of Strain-dependent Splitting of Double Resonance Raman Scattering Band in Graphene," pp. 1–16.
- [138] V. N. Popov and P. Lambin, "Theoretical 2 D Raman band of strained graphene," vol. 155425, pp. 1–7, 2013.
- [139] V. N. Popov and P. Lambin, "Theoretical Raman intensity of the G and 2D bands of strained graphene," *Carbon N. Y.*, vol. 54, pp. 86–93, 2012.
- [140] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, and S. Ryu, "Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene," *Nat. Commun.*, vol. 3, no. May, pp. 1024–1028, 2012.
- [141] D. Metten and M. Romeo, "Probing built-in strain in freestanding graphene monolayers by Raman spectroscopy'," *Phys. status solidi b*, vol. 2686, no. 12, pp. 2681–2686, 2013.
- [142] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," vol. 61, no. 20, pp. 95–107, 2000.
- [143] C. Casiraghi, a. Hartschuh, H. Qian, S. Pliscanec, C. Georgia, a. Fasoli, K. S. Novoselov, D. M. Basko, and a. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene edges," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1433–1441, 2009.
- [144] H. Hattab, A. T. N. Diaye, D. Wall, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. Van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F. M. Heringdorf, and M. H. Hoegen, "Growth temperature dependent graphene alignment on Ir „ 111 ...," pp. 1–3, 2011.

Annexe

Dispositif de synthèse conçu pour des études *in-situ*

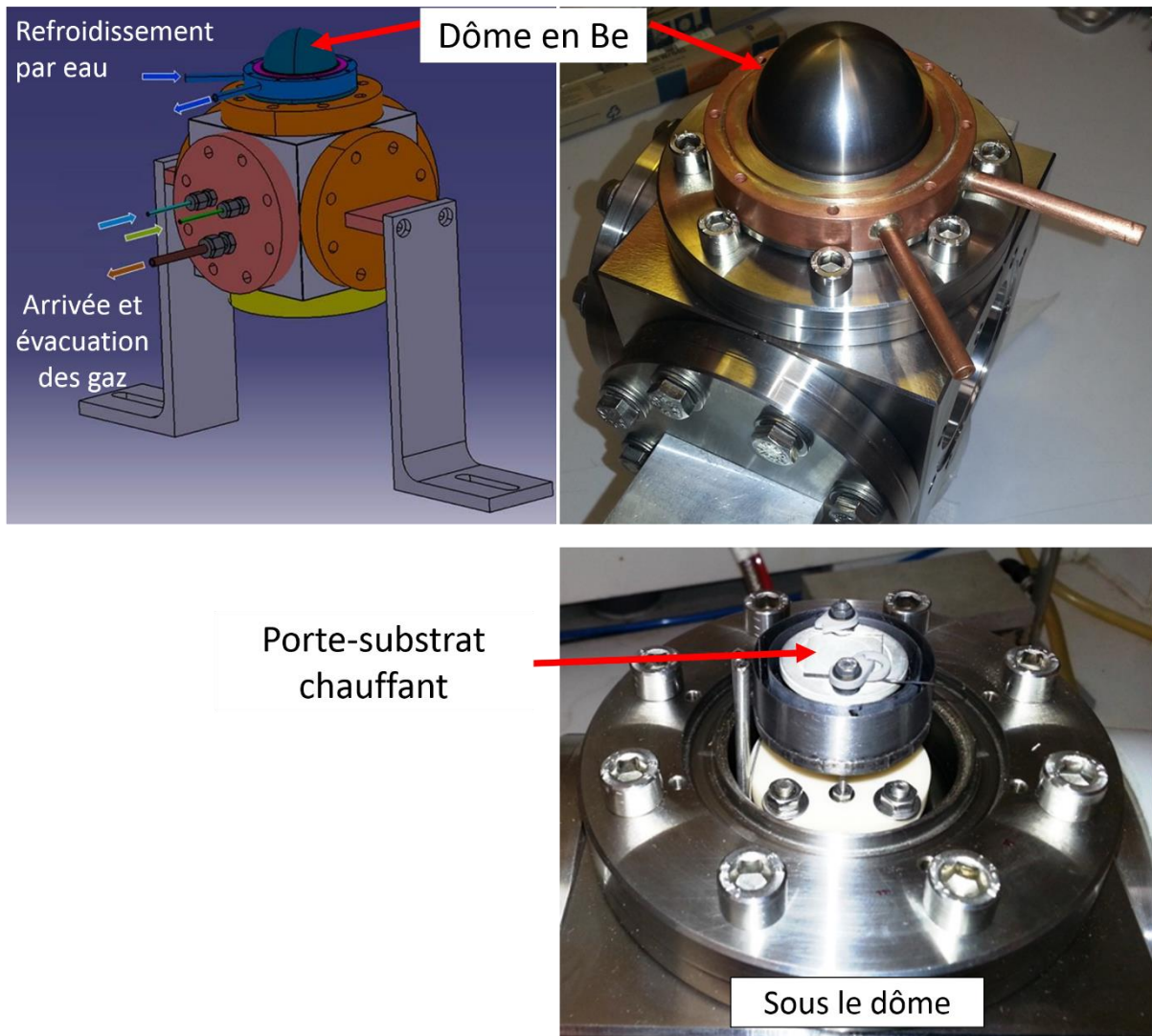


Figure 59 : Plan et photographie du dispositif de synthèse *in-situ*. Le côté du cube mesure environ 15 cm. Images de D. Porterat. Projet INSIGRAPH soutenu par le labex NanoSaclay et rassemblant le CEA-NIMBE-LEDNA, le LPS, le synchrotron soleil et le CEA-SPEC

Titre : Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyses morphologique et structurale

Mots clés : Graphène, Carbone, CVD (*Chemical Vapor Deposition*), Croissance, Diffraction des rayons X, Spectroscopie Raman

Résumé : Le graphène, plan d'atomes de carbone agencés en nid d'abeille, possède des propriétés physico-chimiques remarquables, en particulier une excellente mobilité électronique, qui en font un matériau d'avenir pour de nombreuses applications. Si la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode prometteuse en vue d'une production de graphène de qualité à grande échelle, il reste difficile de contrôler les caractéristiques du graphène formé. L'objectif de ce travail expérimental est à la fois de développer la croissance de graphène par CVD à pression atmosphérique et température modérée (600°C à 900°C) sur un substrat de cobalt et d'analyser le graphène formé par des techniques d'analyse complémentaires afin de déterminer ses caractéristiques physico-chimiques et structurales.

Une étude de l'influence de plusieurs paramètres de synthèse sur les caractéristiques du graphène formé (nombre de couches, taux de recouvrement, défauts et taille des domaines cristallins) a été réalisée. En utilisant des feuilles de cobalt commerciales et en travaillant à 850°C avec une forte vitesse de refroidissement et un apport faible en carbone, un film continu de graphène de trois couches a

été obtenu. De plus, en étudiant la distribution des atomes de carbone dans le cobalt après synthèse, nous avons mis en évidence une concentration de carbone extrêmement élevée, environ 100 fois supérieure à la solubilité du carbone dans le cobalt à 850°C. L'influence du cobalt sur les caractéristiques structurales a été étudiée par diffraction des rayons X sur source synchrotron. Pour cela, du graphène a été synthétisé par CVD à pression atmosphérique sur des films minces de cobalt. L'étude structurale de ce système a révélé un empilement des feuillets de graphène de type graphite turbostratique et des domaines cristallins présentant deux orientations différentes par rapport au cobalt.

L'étude du système graphène/cobalt est complétée par une analyse multi-techniques et localisée du graphène permettant d'analyser la même zone de graphène lorsqu'elle est sur cobalt puis sur SiO₂, après transfert. La caractérisation est réalisée par microscopie et par spectroscopie Raman. L'influence du substrat de cobalt sur le graphène formé, notamment des contraintes mécaniques et du dopage électronique, est mise en évidence.

Title : Development of graphene growth by CVD on cobalt, morphological and structural analyses

Keywords : Graphene, Carbon, CVD (*Chemical Vapor Deposition*), Growth, X ray Diffraction, Raman Spectroscopy

Abstract : Graphene, a two-dimensional material composed of carbon atoms arranged in hexagonal lattice, has outstanding physical and chemical properties, i.e. its exceptional electronic mobility. This material is thus promising for many applications in the future. However, if chemical vapour deposition (CVD) is a very promising method for large-scale graphene growth, it is still very challenging to control graphene characteristics. The objective of this experimental work is both to develop graphene growth by CVD at atmospheric pressure and moderate temperature (600°C / 850°C) on cobalt and to analyse grown graphene with complementary techniques to determine its physical, chemical and structural characteristics.

A study of the influence of different synthesis parameters on graphene characteristics (number of layer, coverage, defect and crystallite size) has been achieved. By combining the use of commercial cobalt foils with growth temperature of 850°C, a high cooling rate (100°C/min) and a low carbon supply, a continuous graphene film of three

layers has been synthesized. Moreover, by measuring carbon distribution in the cobalt substrate after graphene growth, we have highlighted a carbon concentration about 100 times higher than carbon solubility in cobalt at 850 °C. The influence of cobalt on graphene structure was studied by X-ray diffraction using a synchrotron beamline. Prior to experiments, graphene was grown by CVD at atmospheric pressure on cobalt thin film. The structural study of this system has revealed a turbostratic stacking of graphene and two different orientations for graphene domains with respect to cobalt.

The study of the graphene/cobalt system is completed by a multi-technique and localised characterisation of graphene which enables to analyse a same area of graphene when it is on cobalt and then after transfer on SiO₂ substrate. Sample characterisation is based on microscopy and Raman spectroscopy. The influence of cobalt substrate on grown graphene, especially on mechanical strain and electronic doping, is highlighted.

