



**HAL**  
open science

# Graphène et matériaux 2D : techniques de transfert, fabrication d'hétérostructures et applications

Soukaina Ben Salk

► **To cite this version:**

Soukaina Ben Salk. Graphène et matériaux 2D : techniques de transfert, fabrication d'hétérostructures et applications. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Lille, 2020. Français. NNT : 2020LILUI031 . tel-03621648

**HAL Id: tel-03621648**

**<https://theses.hal.science/tel-03621648v1>**

Submitted on 28 Mar 2022

**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.

N° d'ordre : 109441



**Ecole Doctorale** : Sciences pour l'Ingénieur

Thèse

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

**Spécialité** : ELECTRONIQUE, MICROELECTRONIQUE, NANOELECTRONIQUE  
ET MICRO-ONDE

Par

**BEN SALK Soukaina**

---

**GRAPHENE ET MATERIAUX 2D :  
TECHNIQUES DE TRANSFERT, FABRICATION  
D'HETEROSTRUCTURES ET APPLICATIONS**

---

Soutenance le 25 Juin 2020 devant la commission d'examen

**Membres du jury :**

Mme Annick LOISEAU

Mme Catherine JOURNET GAUTIER

M. Bernard PLAÇAIS

M. David BRUNEL

M. Dominique VIGNAUD

M. Emiliano PALLECCHI

M. Henri HAPPY

Directeur de Recherche (LEM)

Professeur - Université de Lyon

Directeur de Recherche (LPENS)

Maître de Conférences (GEEPS)

Chargé de Recherche CNRS (IEMN)

Maître de Conférences – Université de Lille

Professeur - Université de Lille

Rapporteur

Rapporteur

Président du Jury

Examineur

Examineur

Encadrant de Thèse

Directeur de Thèse

**Thèse préparée au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies  
(IEMN – UMR CNRS 8520), à Villeneuve d'Ascq.**



*REMERCIEMENTS*

# REMERCIEMENTS





## REMERCIEMENTS

*Ce travail n'aurait pas été mené à bien sans le cofinancement de la Région Hauts-de-France au travers de son soutien matériel.*

*Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse, Monsieur H. HAPPY, professeur à l'Université de Lille, de m'avoir choisi sur ce sujet de thèse et pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe CARBON.*

*J'adresse de chaleureux remerciements à mon encadrant, Monsieur E. PALLECCO, maître de conférences à l'Université de Lille, pour sa bonne humeur et pour ses conseils et son écoute qui ont été d'une grande importance pour la bonne réussite de ces travaux.*

*Henri, Emiliano, votre énergie et votre confiance en moi et en la qualité de mon travail ont été des éléments moteurs pour moi surtout à travers les moments difficiles qui ont marqué ma dernière année de thèse et pendant lesquelles vous ne m'avez pas lâché. Henri, j'ai toujours apprécié quand tu me disais « Je te fais confiance ». Emiliano, merci pour le temps que tu as pris pour me remonter le moral et m'encourager à chaque fois. En plus de vos qualités scientifiques et pédagogiques, vous avez su, par vos qualités humaines, m'encourager et me redonner la motivation quand cela était nécessaire ; je vous en remercie énormément ☺.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Madame C. JOURNET GAUMER Professeur à l'Université de Lyon et Madame A. LOISEAU Directrice de Recherche à l'ONERA-LEM qui m'ont fait l'honneur de rapporter et examiner ce travail. Je tiens aussi à remercier Monsieur D. BRUNEL, maître de conférences au GEEPS et Monsieur D. VIGNAUD, Chargé de Recherche au CNRS-LEM pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse. Je remercie également Monsieur B. PLACANS, Directeur de Recherche au LPENS qui m'a fait l'honneur d'être le président de mon jury de thèse. Je remercie tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont accordé ainsi que leurs commentaires et remarques pertinentes.*

*Un grand merci à l'ensemble du personnel de l'LEM, notamment le personnel de la centrale de technologie et l'ensemble de l'équipe de la centrale de caractérisation, sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Une mention toute particulière à D. VIGNAUD pour son expertise dans la croissance et la caractérisation Raman de couches de graphène. C. BOUVAL et J.M. MALLET pour leur temps et leur aide plus que précieuse concernant la réalisation mécanique de dispositifs expérimentaux dans ce travail.*

## REMERCIEMENTS

J'adresse aussi ma plus vive gratitude à tous ceux avec qui j'ai pu collaborer. P. PHAM de l'Université d'Irvine (Californie) pour son expertise dans la croissance CVD de larges monocristaux de graphène. B. PLACANS et son équipe au LPENS (Paris) pour leur expertise dans la fabrication de composants à base d'hétérostructures de matériaux 2D : je tiens à remercier particulièrement D. MELE pour son déplacement à l'IEMN afin de m'initier à la réalisation d'hétérostructures de matériaux 2D.

Un grand merci à mes ami(e)s et à tous les membres de l'équipe CARBON : E. OKADA ; p. R. ISLAM, N. OBEID, G. COCHET, A. ABOND, François (Zou 1p), W. WEI, T. LEVERT, S. MACHDABI, D. FADIL, V. MISHIN, D. ZHOU, R. PANDEY, S. SKRZYPCZAK, E. PICHONAT d'avoir embelli ces années de thèse et d'avoir fait de l'Université un endroit aussi cool que sérieux. Merci pour les bons moments passés ensemble 😊

Ces remerciements ne seraient pas complets si j'omettais de remercier toute personne que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de ces années de thèse. Merci à toutes les personnes qui ont participé à la bonne humeur et aux discussions des pause-café (rarement en lien avec mon sujet de thèse, et c'est ce qui fait son intérêt) : M. SAMOUNI, E. AKIKI, J. HADID, E. LHEURETTE, T. LASRI, A. DUCAMPE, B. ASSANI, G. CARCIA, G. DI GIOIA, Z. BONGRIONA et tous les autres. Merci à toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu l'occasion de partager une activité sportive dans les locaux de l'université et qui ont contribué à ma bonne santé morale : J. C. Maublaine, N. HANOT, Sophie (pour les séances de Taiji) et tous les autres.

Merci à vous « mes chers parents, mes deux sœurs, mon frère et ma nièce Lilya » à qui je dédie mon travail et l'aboutissement de tous mes efforts. Chers parents, frère et sœurs, merci pour votre confiance, votre soutien sans faille et à toute épreuve : merci pour m'avoir soutenu jusqu'au bout surtout pendant les moments difficiles. Merci Lilya pour la joie et la bonne humeur que tu m'as apporté tout au long de ces années.

Ma gratitude et ma reconnaissance vont également à ceux que j'aurai oublié de nommer et qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail

*REMERCIEMENTS*

# **TABLE DES MATIERES**

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : Introduction aux matériaux 2D - Historique et Etat de l'Art.....	5
1 Introduction .....	7
2 Graphène : découverte, description, propriétés et applications.....	7
2.1 Découverte du graphène .....	7
2.2 Structure cristalline du graphène.....	8
2.2.1 Configuration électronique du carbone et hybridation des orbitales.....	8
2.2.2 Structure cristallographique du graphène.....	10
2.3 Structure de bande et propriétés électriques du graphène .....	11
2.4 Autres propriétés du graphène et applications potentielles .....	12
2.4.1 Autres propriétés du graphène.....	12
2.4.2 Applications potentielles .....	12
3 Introduction aux matériaux 2D autres que le graphène.....	13
3.1 Nitrure de bore hexagonal (hBN).....	13
3.2 Autres matériaux 2D .....	14
4 Méthodes de synthèse des matériaux 2D .....	15
4.1 Exfoliation mécanique.....	16
4.2 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur.....	17
4.2.1 Croissance de graphène polycristallin grande surface .....	17
4.2.2 Défauts dans le graphène.....	19
4.2.3 Croissance de monocristaux de graphène de taille millimétrique.....	20
5 Transfert et découplage du graphène et autres matériaux 2D de leur substrat.....	22
5.1 Transfert par voie humide de matériaux synthétisés par méthode CVD.....	22
5.1.1 Transfert du graphène par gravure chimique du métal de croissance .....	24
5.1.2 Transfert par exfoliation électrochimique .....	26
5.2 Transfert à sec de matériaux 2D.....	29
6 Introduction aux hétérostructures de Van der Waals verticales .....	30
7 Techniques de caractérisation .....	31
7.1 Microscopie optique .....	31
7.2 Microscopie électronique à balayage MEB.....	32
7.3 Spectroscopie Raman .....	33
7.4 Caractérisation AFM .....	35
8 Conclusion.....	37

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE II : Croissance - Transfert électrochimique - Caractérisation physique et électrique de monocristaux de graphène .....	39
1 Contexte.....	41
2 Croissance des échantillons CVD utilisés dans ce travail .....	42
2.1 Croissance grande surface : graphène polycristallin .....	42
2.2 Croissance de monocristaux de grande taille .....	43
3 Méthodes de transfert .....	45
3.1 Transfert par gravure chimique du cuivre .....	45
3.2 Transfert par exfoliation électrochimique .....	47
4 Optimisation du transfert par exfoliation électrochimique : du « Bubble-transfer » vers « Bubble-free transfer ».....	50
4.1 Optimisation de la tension appliquée aux bornes des électrodes .....	50
4.2 Optimisation de la concentration de l'électrolyte.....	52
5 Caractérisation et transfert des monocristaux de graphène .....	53
5.1 Caractérisation morphologique et structurale des monocristaux de graphène avant transfert.....	53
5.2 Caractérisation morphologique des monocristaux de graphène sur SiO <sub>2</sub> après transfert.....	55
5.3 Caractérisation physique des monocristaux de graphène avant et après transfert	57
5.3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman.....	57
5.3.2 Profils de contraintes et de dopage.....	58
5.4 Caractérisation électrique des monocristaux de graphène après transfert.....	60
6 Conclusion.....	63
CHAPITRE III : Réalisation d'hétérostructures hBN/Graphène/hBN par transfert sec et leur utilisation pour la fabrication de transistors .....	65
1 Motivation (la nécessité de l'encapsulation).....	67
2 Exfoliation et caractérisation des cristaux 2D.....	68
2.1 Exfoliation du graphène .....	69
2.2 Exfoliation du nitrure de bore hexagonal hBN .....	72
3 Préparation des couches de matériaux à assembler.....	75
3.1 Préparation du graphène et du « Bottom hBN » .....	75
3.2 Préparation de la couche « Top hBN ».....	76
4 Encapsulation du graphène par assemblage des hétérostructures de Van der Waals...	78
5 Mise en place de la plateforme de nano-manipulation « Stamping setup » .....	82

TABLE DES MATIERES

6	Fabrication et caractérisation morphologique et structurale des hétérostructures hBN/Graphène/hBN .....	84
6.1	Caractérisation optique des hétérostructures .....	84
6.2	Caractérisation Raman des hétérostructures.....	85
6.3	Caractérisation AFM des hétérostructures .....	86
7	Fabrication de FET à base de graphène encapsulé.....	88
7.1	Descriptif du masque et géométries utilisées .....	88
7.2	Contacts ohmiques unidimensionnel.....	90
7.3	Résultat préliminaire : fabrication du transistor .....	92
8	Conclusion.....	94
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....	95
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	99
	LISTE DES PUBLICATIONS.....	109
	ANNEXES	111
	RESUME	143

# **INTRODUCTION GENERALE**



Le graphène est un feuillet bi-dimensionnel (2D), composé d'atomes de carbone disposés dans un réseau hexagonal en nid d'abeille. Sa première étude théorique date de 1947 par P. R. Wallace [1]. Ce n'est qu'à partir de 2004 que les chercheurs K. Novoselov et A. Geim et al. [2] ont réussi à isoler expérimentalement un film de graphène à partir d'un cristal de graphite, prouver sa stabilité en conditions ambiantes et mesurer ses caractéristiques exceptionnelles. Cette découverte a permis d'ouvrir la voie vers l'étude de nouveaux matériaux 2D. A l'instar du graphène, beaucoup d'autres matériaux 2D ont été préparés expérimentalement. C'est le cas notamment du nitrure de bore hexagonal ; un matériau à large bande interdite, dont les propriétés structurales sont similaires à celles du graphène.

Il existe plusieurs méthodes pour faire la synthèse des matériaux 2D [3]. Dans le cadre de ce travail de thèse, je m'intéresserai aux techniques d'exfoliation mécanique, et de croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

- (i) L'exfoliation mécanique est la méthode qui a permis d'isoler le graphène, et d'autres matériaux 2D connus sous leur forme massive. Cette approche sera utilisée, pour fabriquer des hétérostructures de matériaux 2D.
- (ii) La croissance sur métaux par CVD est l'une des voies de synthèse les plus répandues. Elle permet d'obtenir des cristaux de matériaux 2D présentant de bonnes propriétés de transport [4]–[9]; ou de grandes surfaces de matériaux polycristallins [10], [11]. Après synthèse du matériau 2D, il est généralement nécessaire de transférer sur un support hôte pour développer des composants et dispositifs. Cette étape de transfert doit être optimisée, pour générer le moins de défauts possible sur le matériau.

Cette thèse a pour objectif de remédier à certains problèmes liés au transfert de matériaux 2D sur des substrats hôtes, et de développer les techniques de fabrication d'hétérostructures de matériaux 2D. Pour cela, le présent manuscrit de thèse est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre fait l'objet d'une étude bibliographique sur les matériaux 2D (plus particulièrement le graphène), leurs méthodes de synthèse, de transfert et d'empilement. L'état de l'art sur les méthodes de transfert de ces matériaux est passé en revue. Enfin, les méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse sont présentées, à savoir : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage MEB, la spectroscopie Raman et la microscopie à force atomique AFM.

Le deuxième chapitre présente les études réalisées dans le cadre d'un programme d'échange entre l'IEMN et l'Université d'Irvine en Californie (Programme PUF-Partner University Funding-portant sur le développement de l'électronique flexible). A partir de monocristaux de graphène synthétisés sur des feuillets de cuivre à l'Université d'Irvine allant jusqu'à quelques millimètres (~5mm), nous avons développé et mis au point au sein du laboratoire un système de transfert fiable du graphène, vers un support hôte. La méthode utilisée est basée sur une technique d'exfoliation électrochimique. Ces monocristaux de graphène sont

caractérisés morphologiquement et structurellement avant et après transfert. La validation de la méthode de transfert est effectuée au travers de la mesure des résistances de contact sur ces cristaux.

Le troisième chapitre est consacré à la fabrication des hétérostructures. L'objectif de ma thèse étant de développer tout le processus d'encapsulation du graphène par du nitrure de bore hexagonal (hétérostructures h-BN/Graphène/h-BN). La première partie de ce chapitre décrit les méthodes d'exfoliation et d'empilement par voie sèche des matériaux 2D utilisés ainsi que le dispositif expérimental entièrement conçu et développé dans le cadre de ma thèse pour aligner et superposer les différentes couches. A l'issue de cette première partie, plusieurs hétérostructures hBN/graphène/hBN ont été fabriquées et caractérisées par les outils présentés dans le chapitre 1. Dans la deuxième partie de ce chapitre, il s'agit de présenter les résultats préliminaires obtenus suite à l'utilisation de ces hétérostructures, pour la fabrication de transistors à effet de champ, à base de graphène (GFET pour Graphene Field Effect Transistor).

*Introduction générale*

# **CHAPITRE I: Introduction aux matériaux 2D - Historique et Etat de l'Art**

## TABLE DES MATIERES – CHAPITRE I

CHAPITRE I	: Introduction aux matériaux 2D - Historique et Etat de l'Art.....	5
1	Introduction .....	7
2	Graphène : découverte, description, propriétés et applications.....	7
2.1	Découverte du graphène .....	7
2.2	Structure cristalline du graphène.....	8
2.2.1	Configuration électronique du carbone et hybridation des orbitales.....	8
2.2.2	Structure cristallographique du graphène.....	10
2.3	Structure de bande et propriétés électriques du graphène .....	11
2.4	Autres propriétés du graphène et applications potentielles .....	12
2.4.1	Autres propriétés du graphène.....	12
2.4.2	Applications potentielles .....	12
3	Introduction aux matériaux 2D autres que le graphène.....	13
3.1	Nitride de bore hexagonal (hBN).....	13
3.2	Autres matériaux 2D .....	14
4	Méthodes de synthèse des matériaux 2D .....	15
4.1	Exfoliation mécanique.....	16
4.2	Croissance par dépôt chimique en phase vapeur.....	17
4.2.1	Croissance de graphène polycristallin grande surface .....	17
4.2.2	Défauts dans le graphène.....	19
4.2.3	Croissance de monocristaux de graphène de taille millimétrique.....	20
5	Transfert et découplage du graphène et autres matériaux 2D de leur substrat.....	22
5.1	Transfert par voie humide de matériaux synthétisés par méthode CVD.....	22
5.1.1	Transfert du graphène par gravure chimique du métal de croissance .....	24
5.1.2	Transfert par exfoliation électrochimique .....	26
5.2	Transfert à sec de matériaux 2D.....	29
6	Introduction aux hétérostructures de Van der Waals verticales .....	30
7	Techniques de caractérisation .....	31
7.1	Microscopie optique .....	31
7.2	Microscopie électronique à balayage MEB.....	32
7.3	Spectroscopie Raman .....	33
7.4	Caractérisation AFM .....	35
8	Conclusion.....	37

## 1 Introduction

Ce chapitre s'intéresse à la présentation des matériaux 2D et leurs hétérostructures ; notamment le graphène et le nitrure de bore hexagonal (hBN) qui font l'objet d'étude expérimentale dans le cadre de cette thèse. L'intérêt vers les matériaux 2D est porté afin d'améliorer les performances des composants et répondre parfaitement aux exigences imposées par la feuille de route de l'industrie des semi-conducteurs ITRS (« International Technology Roadmap for Semiconductor »).

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord donner un aperçu des connaissances sur le graphène, ses propriétés et ses applications. La famille des cristaux 2D autre que le graphène, notamment le hBN, sera introduite ainsi que leurs propriétés de base. Les méthodes de synthèse de ces matériaux 2D et leurs différentes méthodes de transfert seront discutées. Ensuite, les problématiques soulevées par les hétérostructures de type Van der Waals (VdW) construites à base de différents matériaux 2D seront introduites, en particulier les hétérostructures verticales hBN/graphène/hBN. Dans la dernière section, les principes de fonctionnement des méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse seront présentés, à savoir, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage MEB, la spectroscopie Raman et la microscopie à force atomique AFM.

## 2 Graphène : découverte, description, propriétés et applications

### 2.1 Découverte du graphène

Le graphène est une structure hexagonale d'atomes de carbone dans un plan. La notion de graphène multicouche correspondant à un empilement de plusieurs couches de graphène qui sont faiblement liées par des liaisons de type Van der Waals est adoptée dans la littérature jusqu'à un empilement de dix couches. Au-delà de dix couches, on parle plutôt de graphite.

La structure de bandes d'un plan ou feuillet de graphite a été étudiée dès 1947 par Wallace [1]. Du point de vue expérimental, l'isolation d'un plan atomique à partir d'un cristal de graphite a demandé plus d'un demi-siècle. En 1966, la formation de films fins de graphite à la surface des métaux après réaction avec des hydrocarbures avait été observée [12]. D'autre part, en 1975, Van Bommel et al. [13] avaient observé la formation d'une monocouche de graphite à la surface d'un substrat de SiC recuit sous ultraviolet, sans utiliser le terme de graphène. Le premier à donner le nom de graphène au monoplan atomique de carbone fut Boehm en 1986 [14]. A partir des années 90, quelques essais sans succès ont été réalisés pour former quelques plans de graphène [15]. Ce n'est qu'à partir de 2004, que deux équipes ont réussi à synthétiser et caractériser quelques plans de graphène. En effet, en 2004, une équipe de Manchester a réussi à isoler une monocouche de graphène par exfoliation mécanique et démontrer ses propriétés électroniques, notamment sa dispersion linéaire sans gap [2]. Simultanément, une équipe d'Atlanta a synthétisé du graphène à l'aide d'une autre méthode de fabrication, la sublimation du Si dans le SiC [16].

## 2.2 Structure cristalline du graphène

Afin de comprendre la structure atomique du graphène, il est utile de commencer par comprendre les particularités du carbone comme élément élémentaire ainsi que ses allotropes tridimensionnels (3D).

Le carbone est l'élément de base constituant le graphène. Le carbone existe sous plusieurs formes allotropiques comme illustré sur la Figure I-1. Parmi les formes présentes naturellement à l'état solide sur terre sont le diamant (Figure I-1.a) et le graphite (Figure I-1.b) qui consiste à un empilement de feuilles de carbone avec une structure hexagonale.

D'autres formes ont d'abord été synthétisées, tels les fullerènes (dont l'archétype  $C_{60}$  (Figure I-1.c) qui est une molécule sphérique constituée de 20 hexagones et 12 pentagones) et les nanotubes de carbone (Figure I-1.d).

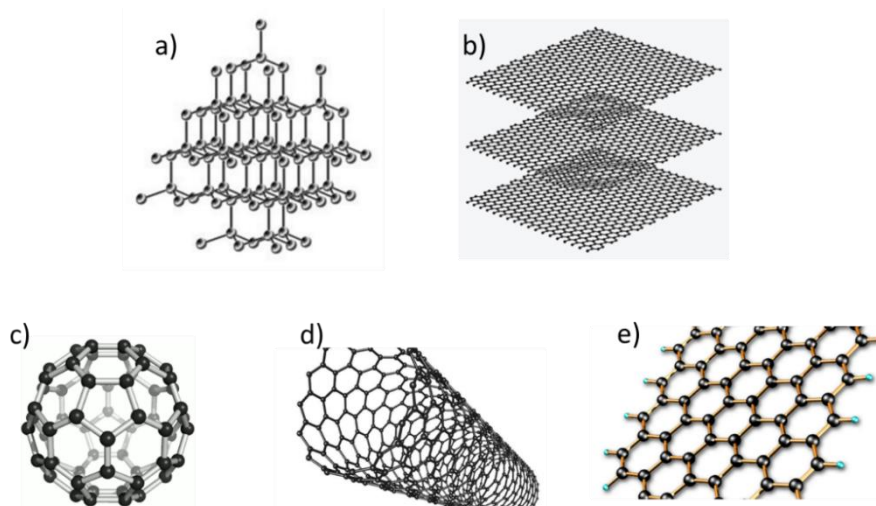


Figure I-1: Différentes formes allotropiques du carbone. a) diamant b) graphite c) Fullerène  $C_{60}$  d) nanotube de carbone e) graphène qui correspond à un seul plan atomique dans le graphite.

### 2.2.1 Configuration électronique du carbone et hybridation des orbitales

L'atome de carbone est constitué de 6 électrons qui orbitent autour du noyau, ils se répartissent suivant des orbitales électroniques. Les 4 électrons se situant sur les orbitales les plus éloignées du noyau sont des « électrons de valence ». Ces derniers interviennent dans la liaison chimique et jouent un rôle primordial dans les propriétés chimiques et électriques du matériau.

La configuration électronique de l'atome de carbone est de la forme  $1s^2 2s^2 2p^2$ , ce qui donne lieu à une orbitale s et trois orbitales p ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) comme illustré sur la Figure I-2. Les orbitales s et p excitées n'étant pas équivalentes en terme d'énergie, elles vont se recombiner pour former de nouvelles orbitales stables dites « hybrides », donnant lieu à une hybridation sp. L'hybridation entre l'orbitale s et deux orbitales ( $p_x$ ,  $p_y$ ) conduit à une structure planaire trigonale où les trois liaisons  $sp^2$  forment des angles de  $120^\circ$  entre elles (Figure I-2). C'est cette hybridation qui donne lieu à la structure en nid d'abeille du graphène.

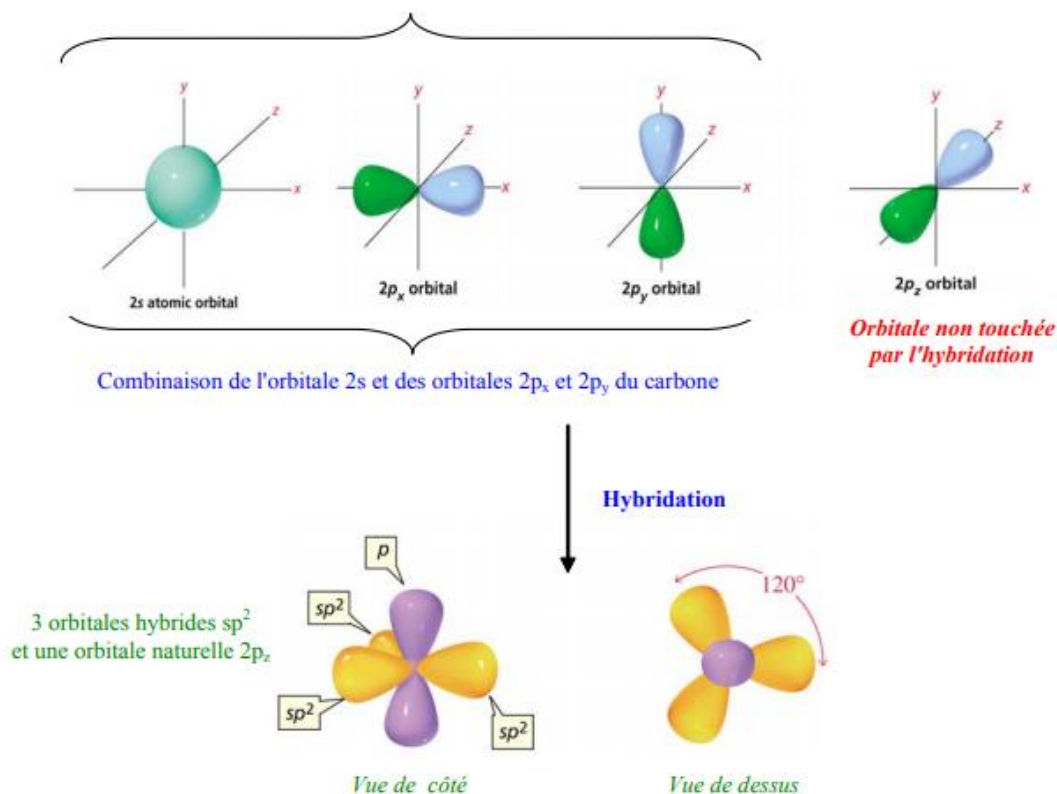


Figure I-2: Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation  $sp^2$ . Les 3 orbitales hybrides  $sp^2$  sont coplanaires et forment entre elles un angle de  $120^\circ$ . L'orbitale  $p_z$  leur est orthogonale. [17]

Deux orbitales hybrides  $sp^2$  de deux atomes se recouvrent co-axialement pour former une liaison covalente  $\sigma$  (Figure I-3). La distance entre deux atomes de carbone voisins est la même partout  $a_{c-c} \approx 1.42\text{\AA}$ . La liaison  $\sigma$  est très énergétique ( $>348\text{ kJ/mol}$ ). Raison pour laquelle il est difficile de la dissocier, ce qui implique que le graphène est chimiquement inerte.

Quant aux orbitales  $p_z$ , perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$ , elles donnent lieu à un recouvrement latéral  $\pi$  (Figure I-3) dont les liaisons sont moins fortes que les liaisons covalents ( $\sim 250\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Chaque électron de  $2p_z$  peut se déplacer sur toute la surface, y formant ainsi un gaz 2D d'électrons qui est à l'origine de l'excellente conduction électrique du graphène. [1]

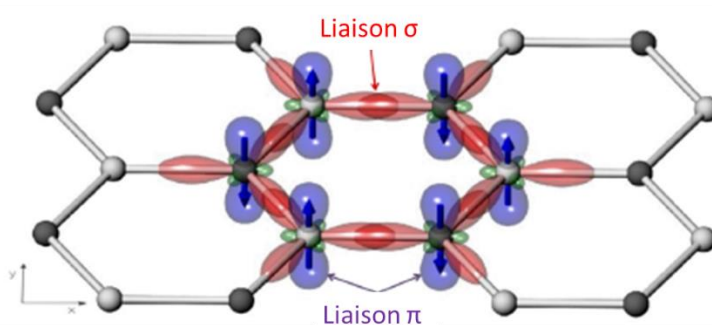


Figure I-3: Diagramme d'orbitale moléculaire d'une liaison  $sp^2$  dans le carbone. Illustration de la liaison  $\sigma$  et du recouvrement latéral  $\pi$ . [18]



## 2.2.2 Structure cristallographique du graphène

Structurellement, le graphène est constitué d'un réseau hexagonal ordonné de carbone. Bien que présentant une certaine symétrie, le réseau résultant n'est pas un réseau de Bravais, mais une superposition de deux sous-réseaux de Bravais triangulaires, formés par des atomes de types A et B, comme indiqué dans la **Figure I-4.a**. Pour chaque sous-réseau, les vecteurs de translation  $a_1$ ,  $a_2$  sont donnés par :

$$a_1 = \left( \frac{3a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \quad , \quad a_2 = \left( \frac{3a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2} \right)$$

Avec : « a » la distance entre deux atomes de carbone voisins tel que  $a = a_{c-c} \approx 1.42 \text{ \AA}$

Les vecteurs qui relient un atome B avec ses trois plus proches voisins (atomes A) sont donnés par :

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad , \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad , \quad \delta_3 = -a(1, 0)$$

Le réseau réciproque est l'espace de vecteurs d'onde  $k$  (**Figure I-4.b**), ses vecteurs de base  $b_1$  et  $b_2$  peuvent être calculés à partir de la relation suivante :

$$b_1 = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \quad , \quad b_2 = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right)$$

Dans le réseau réciproque, la zone de Brillouin (**Figure I-4.b**) est la maille primitive de l'espace des vecteurs d'ondes  $k$  et a la particularité de pouvoir représenter l'ensemble des propriétés du réseau réel [19]. A l'intérieur de cette zone on identifie des points de hautes symétries, aussi appelés les points critiques. Pour le graphène, les points K, K', M et  $\Gamma$  sont particulièrement utiles. Les points K et K' sont d'une grande importance dans la description de la structure de bande du graphène comme décrit dans la partie 2.3.

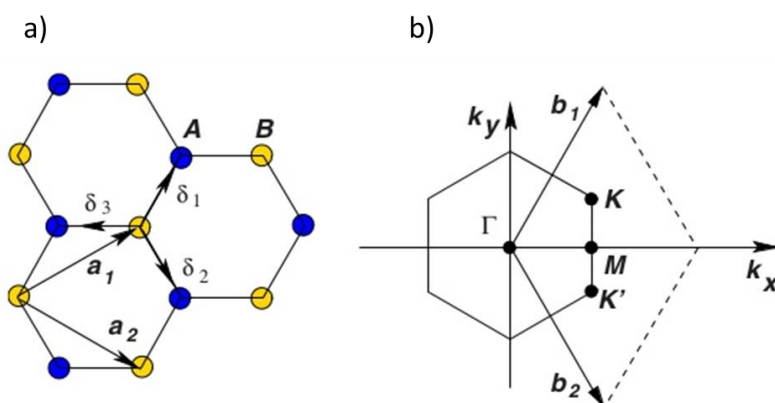


Figure I-4: (a) Réseau direct du graphène, constitué de deux sous-réseaux de Bravais triangulaires inter-pénétrants ( $a_1$  et  $a_2$  sont les vecteurs unitaires du réseau direct et  $\delta_i$ ,  $i=1,2,3$  sont les vecteurs les plus proches voisins); (b) réseau réciproque du graphène, les vecteurs  $b_1$  et  $b_2$  définissent la première zone de Brillouin. [20]

## 2.3 Structure de bande et propriétés électriques du graphène

### ➤ Structure de bande dans le graphène

En 1947, Wallace a étudié la structure de bande de graphène en utilisant une méthode dite « liaison forte (Tight binding approximation) » [1]. La Figure I-5 représente la structure de bande d'un plan de graphène idéal et monocouche. L'allure de la courbe montre que dans le graphène, la bande de valence et la bande de conduction se touchent ponctuellement en six points, aux coins de la première zone de Brillouin, c'est-à-dire aux points K et K' ; ainsi le graphène a une bande interdite qui est nulle [20]. Le graphène peut donc être assimilé à un semi-conducteur sans gap. On parle ainsi du graphène comme un matériau semi-métallique (dans un semi-métal, la bande de valence et la bande de conduction se recouvrent légèrement, et le niveau de Fermi tombe dans cette zone, où la densité d'états électroniques est faible [21]).

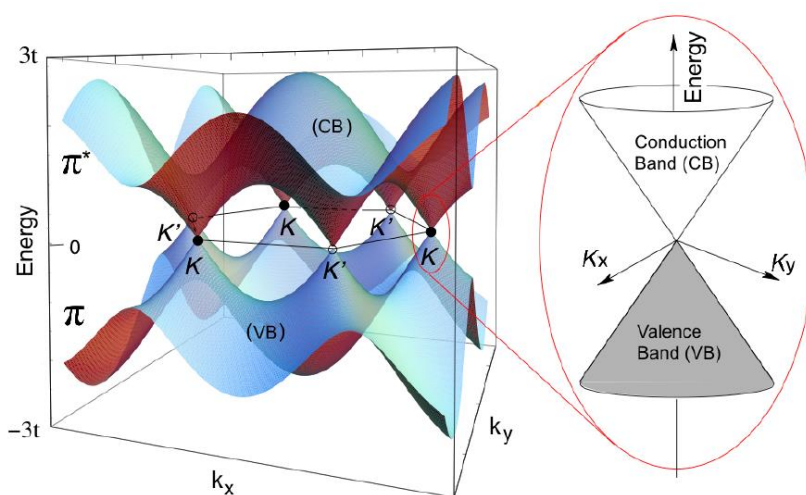


Figure I-5: structure de bandes du graphène: spectre de l'énergie en fonction des vecteurs d'ondes  $k_x$  et  $k_y$  avec un agrandissement au point de Dirac. Les bandes de valence ( $\pi$ ) et de conduction ( $\pi^*$ ) se touchent au niveau de Fermi aux points K et K' [22], [23].

### ➤ Mobilité électronique dans le graphène

La structure électronique particulière du graphène lui confère une très grande mobilité qui peut atteindre  $2\,000\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  [24]. Cependant, cette valeur décroît considérablement à cause de la présence d'un substrat et des impuretés. Expérimentalement, des mobilités entre  $10\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  et  $15\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  sont mesurées sur du graphène reposant sur un substrat  $\text{SiO}_2$  [25], [26]. Des mobilités plus élevées dépassant  $200\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  ont été démontrées en limitant l'interaction du graphène avec son environnement. C'est le cas par exemple du graphène suspendu dans l'air, au-dessus d'une cavité [27]. Ces éléments montrent un grand potentiel pour l'utilisation dans des composants haute fréquences.

## 2.4 Autres propriétés du graphène et applications potentielles

### 2.4.1 Autres propriétés du graphène

Il serait très réducteur de n'aborder que les propriétés électroniques lorsqu'on parle du graphène. Les excellentes propriétés mécaniques, thermiques et optiques du graphène permettent d'envisager son utilisation dans un large champ d'applications.

A épaisseur égale, le graphène est un matériau plus résistant que l'acier et le diamant. Vu son épaisseur monoatomique et les fortes liaisons  $sp^2$ , le graphène possède un module d'Young d'environ 1TPa lui permettant une élongation de 20% sans se rompre [3], [28].

Un autre record du graphène a été publié en 2008 concernant ses propriétés thermiques [29], [30]. Une conductivité thermique d'environ 5000W/(m.K) a été rapportée, ce qui constitue la meilleure conductivité thermique.

Le graphène est quasi-transparent (il absorbe 2.3% par monocouche de la lumière blanche qu'il reçoit. [31]). C'est un film souple, qui peut être utilisé dans de nombreuses applications où la flexibilité est un atout.

### 2.4.2 Applications potentielles

Les propriétés présentées ont une multitude d'applications possibles dans le monde réel.

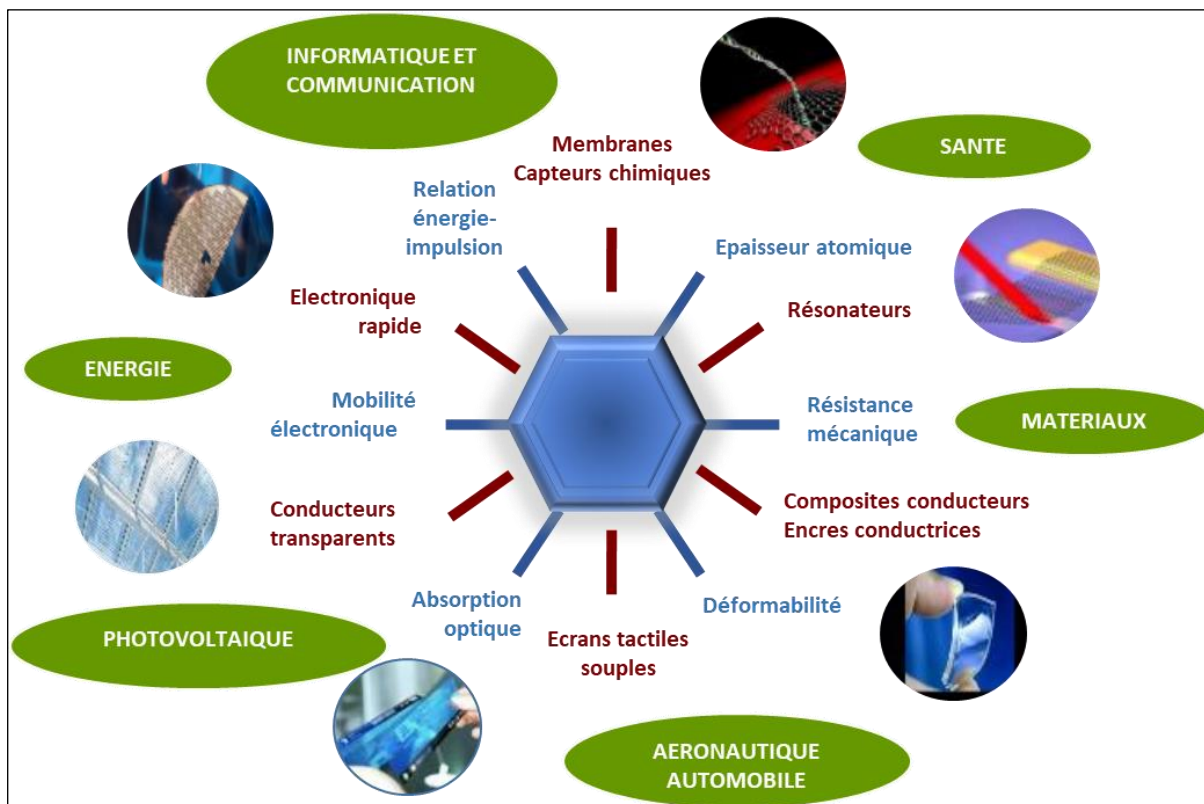


Figure I-6: Aperçu des applications du graphène dans différents secteurs

Par exemple, la flexibilité du graphène permet de fabriquer des écrans flexibles. Les propriétés mécaniques impressionnantes du graphène sont exploitées pour le développement de matériaux composites supportant des contraintes élevées. Ces matériaux peuvent trouver des utilisations dans le domaine du transport (automobile, aérospatiale, ...) entre autres. Le graphène peut également être utilisé dans le domaine des biocapteurs en ouvrant la voie à de nouveaux diagnostics. Une description plus exhaustive des applications du graphène, dans le cadre du « Flagship graphene », est donnée dans la référence [32].

### 3 Introduction aux matériaux 2D autres que le graphène

Depuis que Andre Geim et Konstantin Novoselov ont isolé le graphène 2D du graphite en 2004 [2], les études sur la famille des matériaux 2D ont considérablement augmenté [33]–[35]. De nombreux autres matériaux lamellaires de type VdW présentant des propriétés électroniques différentes ont été explorés : matériaux diélectriques tels que le nitrure de bore hexagonal (hBN), matériaux semi-conducteurs tel que le disulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ), l'un des constituants de la famille des dichalcogénures de métaux de transition (TMDs – Transition Metal Dichalcogenides), ... [36]–[38]. Des efforts sont développés dans les laboratoires pour synthétiser ces matériaux sur de grandes surfaces. [39]

Dans cette partie, nous nous intéresserons d'abord au nitrure de bore, que nous utiliserons par la suite, et décrirons la famille des matériaux dichalcogénures.

#### 3.1 Nitrure de bore hexagonal (hBN)

Le nitrure de bore est un matériau purement synthétique. Sa première synthèse était réalisée en 1842 par Balmain [40]. Le nitrure de bore (BN) est un matériau III-N, qui existe sous la forme de plusieurs polymorphes. Les plus courants sont : le BN hexagonal (hBN), le BN cubique (cBN) et le BN wurtzite (wBN). La description faite ici se limitera au hBN, qui nous intéresse particulièrement grâce à sa nature lamellaire et ses propriétés exceptionnelles.

Le hBN a une structure similaire au graphène, et est constitué de deux atomes différents. La distance entre un atome de bore et un atome de nitrure voisins est de 1.446 Å. Ces deux atomes sont liés par des liaisons de covalence (hybridation  $sp_2$ ). Une maille cristalline sera composée de 3 atomes d'azote et 3 atomes de bore organisés en forme hexagonale.

Les différents plans du hBN interagissent entre eux par des forces de type Van der Waals (Figure I-7), et la distance entre deux plans est d'environ 3.33 Å. [41]

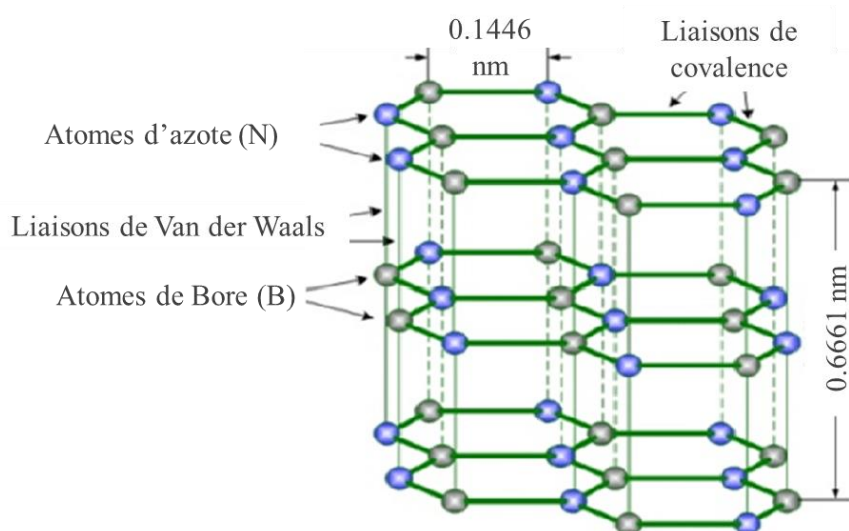


Figure I-7: Représentation schématique de la structure cristalline du Nitrure de Bore hexagonal (hBN). [42]

La présence de deux types d'atomes dans le hBN brise la symétrie des sous-réseaux et crée une bande interdite. Le gap du hBN est de l'ordre  $\sim 6$  eV, et rend ce matériau isolant.

Le hBN s'avère ainsi être un matériau de choix pour l'encapsulation du graphène [43], et il peut être aussi utilisé comme diélectrique de grille dans des transistors à effet de champ [44], [45]. En effet, même si les propriétés diélectriques du hBN (permittivité  $\epsilon \sim 3-4$  et  $V_{\text{Breakdown}} \sim 0.8 \text{ V/nm}$ ) sont similaires à celles du  $\text{SiO}_2$  [46], le hBN présente plusieurs avantages ; plus particulièrement, sa surface est atomiquement lisse et ne présente pas de liaisons pendantes.

La structure cristalline du hBN lui confère une forte conductivité thermique (jusqu'à  $5300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ; ce qui représente l'une des conductivités les plus élevées des diélectriques.

Dans le chapitre 3 de ce travail, des couches de hBN sont utilisées pour encapsuler des monocouches et des bicouches de graphène.

### 3.2 Autres matériaux 2D

Outre le graphène et le hBN, les recherches ont permis de découvrir une grande variété d'autres matériaux 2D. Le Tableau I-1 représente une classification non exhaustive d'une grande variété de matériaux 2D qui ont été découverts à la suite du graphène.

graphene family	graphene	hBN 'white graphene'	BCN	fluorographene	graphene oxide
2D chalcogenides	semiconducting dichalcogenides: MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub>		semiconducting dichalcogenides: MoTe <sub>2</sub> , WTe <sub>2</sub> , ZrS <sub>2</sub> , ZrSe <sub>2</sub> , etc.	metallic dichalcogenides: NbSe <sub>2</sub> , NbS <sub>2</sub> , TaS <sub>2</sub> , TiS <sub>2</sub> , NiSe <sub>2</sub> , etc.	
				layered semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , etc.	
2D oxides	micas, BSCCO	MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>	perovskite-type: LaNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , (Ca,Sr) <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> TiO <sub>10</sub> , etc.		hydroxides: Ni(OH) <sub>2</sub> , Eu(OH) <sub>2</sub> , etc.
	layered Cu oxides	TiO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TaO <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub> , etc.			<b>OTHERS</b>

Tableau I-1: Classification des matériaux 2D. Le bleu représente les monocouches qui ont prouvé leur stabilité dans des conditions ambiantes (température ambiante dans l'air) ; le vert représente celles qui sont probablement stables dans l'air ; le rose celles instables dans l'air mais qui peuvent être stables en atmosphère inerte. En gris, sont indiqués les composés 3D qui ont été exfoliés avec succès jusqu'à l'obtention de monocouches, [39]

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) représentent un groupe intéressant et attrayant. Ils sont sous la forme MX<sub>2</sub>, où M est un métal de transition (généralement W ou Mo) et X un chalcogène (S, Se, Te, etc). Contrairement au graphène et hBN, les TMDs présentent un large panel de propriétés électriques, allant des matériaux métalliques aux isolants en passant par des matériaux semi-conducteurs. La bande interdite de ces matériaux étant modulable en fonction de leur épaisseur « tunable band gap » [47], leur propriétés électriques et optiques peuvent également être ajustées pour des applications spécifiques.

Afin de surmonter les problèmes d'instabilité de certains films minces, plusieurs types de ces matériaux doivent être isolés de l'environnement ambiant. Pour ce faire, des techniques de fabrication qui comprennent la préparation d'échantillons dans un gaz inerte, l'encapsulation avec du hBN ou la préparation et la caractérisation en atmosphère contrôlée sont en cours de développement.

## 4 Méthodes de synthèse des matériaux 2D

La synthèse des matériaux 2D est un défi scientifique qui a poussé les chercheurs à développer plusieurs méthodes. Parmi ces méthodes, il existe des approches CVD (Chemical Vapor Deposition) qui sont adaptées à la synthèse de matériaux de grandes surfaces et des approches d'exfoliation mécanique qui donnent des matériaux de très bonne qualité mais limités en taille.

Dans ce qui suit, seules les deux méthodes utilisées dans le cadre de ce travail seront détaillées, à savoir l'exfoliation mécanique et le dépôt chimique en phase vapeur CVD.



## 4.1 Exfoliation mécanique

Historiquement, l'exfoliation mécanique fut la première méthode qui a permis à A.Geim et C.Novoselov, en 2004, d'obtenir du graphène et de prouver sa stabilité en conditions ambiantes [2]. Le principe de l'exfoliation repose sur le fait que les monocouches de graphène sont faiblement liées les unes aux autres par les forces de Van Der Waals. Un ruban adhésif est utilisé pour faire un clivage micromécanique sur un morceau de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Cette opération de collage-décollage est répétée plusieurs fois avec le scotch sur le bout de graphite arraché, pour permettre d'affiner les couches arrachées jusqu'à une dernière étape de transfert sur un substrat isolant (Figure I-8.a). L'inspection par microscopie optique montre le transfert réussi de quelques couches de graphène sur le substrat SiO<sub>2</sub>/Si (Figure I-8.b).

L'exfoliation mécanique ayant été utilisée comme méthode de synthèse dans le cadre de cette thèse, ses étapes sont détaillées dans le chapitre 3.

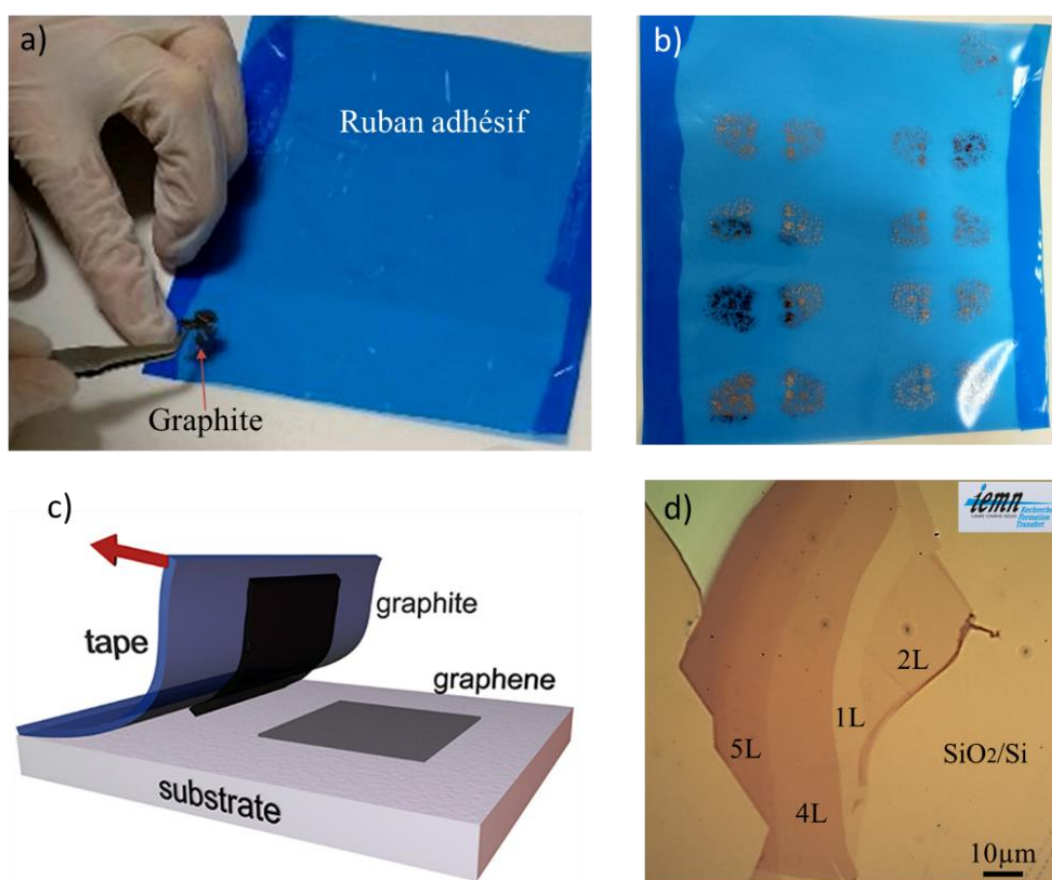


Figure I-8: Illustration de l'exfoliation des matériaux 2D, le cas du graphène est pris comme exemple (a) cristal de graphite mis en contact avec le ruban adhésif (b) l'opération de collage-décollage répétée plusieurs fois permet d'affiner le graphite (c) représentation schématique : Transfert du graphène par exfoliation mécanique en utilisant un ruban adhésif et un cristal de Graphite. (d) Image en microscopie optique de graphène exfolié reporté sur SiO<sub>2</sub>.

Cette méthode de synthèse peu coûteuse est la plus simple puisqu'elle ne requiert pas d'équipements spéciaux. Elle permet d'obtenir des matériaux 2D ayant une très haute qualité cristalline ; l'exfoliation mécanique est jusqu'à présent la technique qui permet de donner les résultats les plus cohérents avec les prédictions théoriques faites pour les matériaux 2D. Cependant, cette technique non industrialisable, est réservée aux chercheurs qui veulent étudier les propriétés des matériaux 2D. En effet, les couches de matériaux obtenues par cette méthode ont une taille maximale d'une centaine de microns et ont des formes irrégulières sans oublier la rareté de ces derniers à la surface du substrat.

A l'instar du graphène, l'exfoliation mécanique a permis d'isoler de nouveaux matériaux 2D auparavant connus sous leur forme 3D comme le hBN et la famille des dichalcogénures. [48], [49]. C'est notamment le cas des matériaux tels que MoS<sub>2</sub> [38], MoSe<sub>2</sub> [50], WS<sub>2</sub> [36], WSe<sub>2</sub> [38] et TaS<sub>2</sub> [51] dont les cristaux naturels sont issus de l'exploitation minière.

## **4.2 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur**

La synthèse de matériaux 2D sur métaux par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est l'une des voies de synthèse les plus répandues. Les raisons en sont diverses et comprennent un coût de fabrication relativement faible, une bonne reproductibilité et le fait que cette technique permet d'avoir des couches de matériaux de grande surface qui sont cruciaux pour la production commerciale à grande échelle.

Dans le chapitre 2 de cette thèse, les matériaux utilisés sont du graphène monocouche grande surface synthétisé par méthode CVD sur cuivre, ainsi que des monocristaux de graphène de taille millimétrique synthétisés sur cuivre. Nous ne nous intéresserons qu'à ces cas dans ce qui suit.

### **4.2.1 Croissance de graphène polycristallin grande surface**

La croissance CVD de graphène peut être faite sur différents métaux, le support métallique servant de substrat est indispensable pour fractionner les molécules d'hydrocarbures. Les études ont montré que la synthèse peut se faire d'une manière contrôlée sur plusieurs métaux (le cobalt Co [52], le ruthénium Ru [53], l'iridium Ir [54], le platine Pt [55]), cependant elle nécessite des surfaces cristallines orientées, dont les surfaces sont limitées. Raison pour laquelle les recherches orientées vers la synthèse grande surface se sont concentrées sur des substrats de Nickel (Ni) [56] et de Cuivre (Cu) [57].

Sur substrat nickel, le contrôle du nombre de couches et de l'uniformité de la croissance est très difficile en raison de la grande solubilité du carbone dans le Ni. La synthèse de grandes surfaces de graphène monocouche nécessite donc un grand contrôle des conditions de refroidissement (Figure I-9).



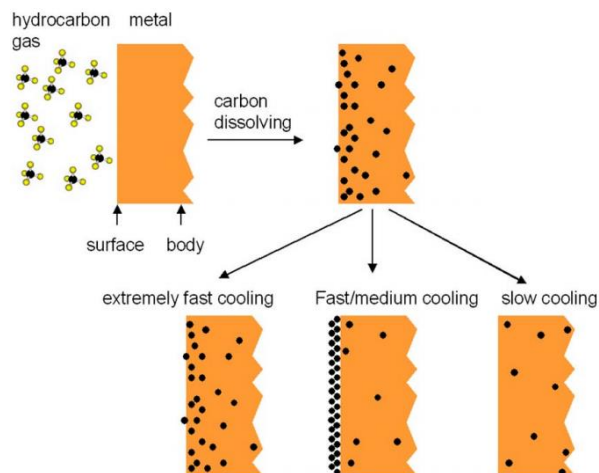


Figure I-9: Illustration de la ségrégation du carbone à la surface du nickel selon différentes conditions de refroidissement [58]

Les substrats de cuivre sont intéressants pour la croissance de monocouches de graphène, dans la mesure où la solubilité du carbone y est négligeable par rapport au cas du nickel, et ce même à des températures de l'ordre de 1000°C. Quand l'hydrocarbure est craqué, les atomes de carbone vont directement s'arranger à la surface sans pénétrer dans le métal (Figure I-10).[10]. Une fois la couche de cuivre saturée en surface, la croissance s'arrête car l'effet catalytique du substrat n'est plus efficace pour fractionner les précurseurs.

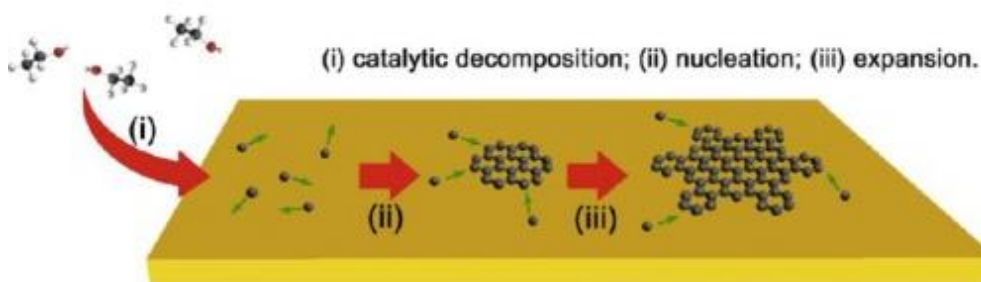


Figure I-10: illustration de la croissance CVD du graphène sur cuivre [59]

Les étapes principales du protocole de croissance du graphène par méthode CVD sont présentées sur la Figure I-11.a. La Figure I-11.b présente les étapes de nucléation et de croissance du graphène sur cuivre. Brièvement, la croissance se fait en quatre étapes :

- Etape 1 : montée en température
- Etape 2 : recuit du cuivre sous atmosphère d'hydrogène afin de réduire l'oxyde de cuivre (Figure I-11.b(i)), ce qui entraîne également l'augmentation de la taille des grains de cuivre.
- Etape 3 : croissance avec injection des précurseurs à température constante. Elle commence par la nucléation uniforme des îlots de graphène (ayant des orientations cristallines différentes) sur la surface de Cu désoxydé comme illustrée dans la Figure I-11.b(ii). Ces îlots augmentent en taille comme indiqué sur la Figure I-11.b(iii) et fusionnent finalement pour former un film de graphène

sur toute la surface. Ce graphène est polycristallin, et présente des défauts de type « joints de grains » à l'intersection des îlots différents.

- Etape 4 : refroidissement à la température ambiante.

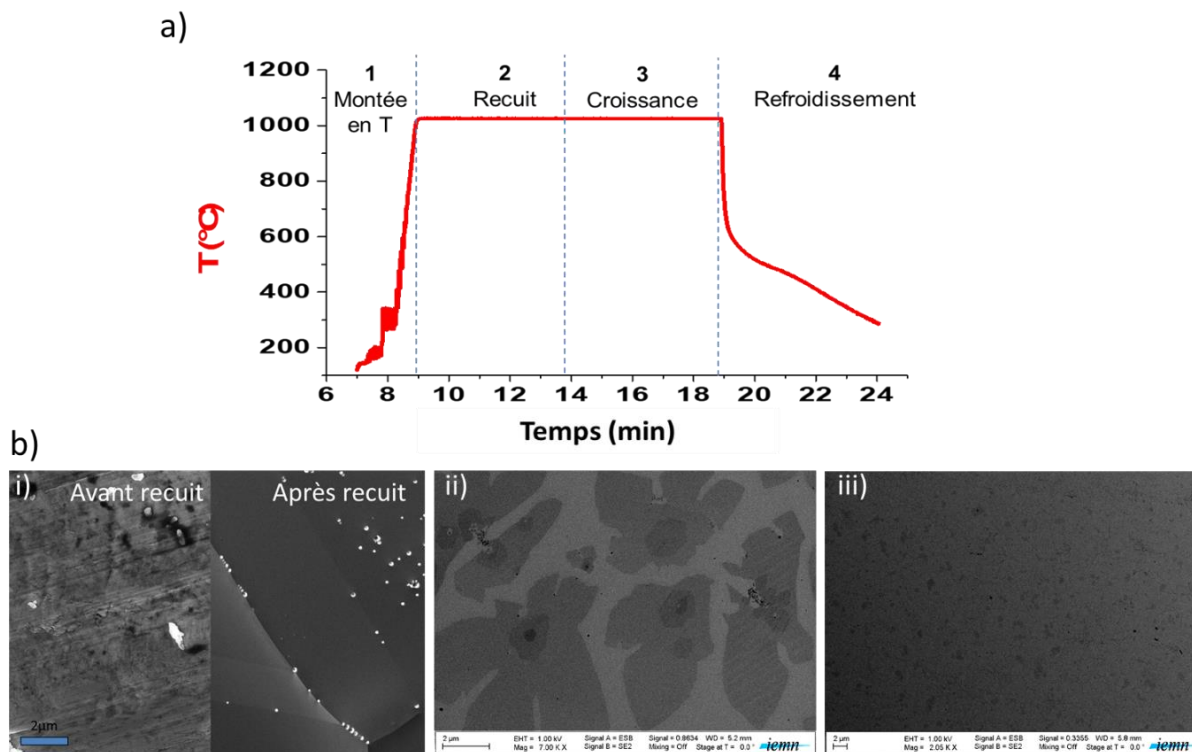


Figure I-11: Croissance CVD du graphène sur cuivre (a) schéma typique du profil de température au cours de la croissance (b) étapes de nucléation et de croissance du graphène sur cuivre (i) feuillet de cuivre avant et après recuit pour réduire l'oxyde natif (ii) nucléation des îlots de graphène (iii) élargissement des cristaux de graphène pour former un film sur toute la surface

#### 4.2.2 Défauts dans le graphène

Le graphène, comme tout matériau, peut présenter des défauts dans sa structure cristalline. Ces défauts sont plus nombreux lorsqu'il est produit synthétiquement. Les principaux défauts présents dans le graphène peuvent être groupés en deux catégories, les défauts ponctuels (point defects) et les défauts linéaires (ou 1D defects).

*Les défauts ponctuels (point defects)* se caractérisent par la présence d'un atome supplémentaire ou le manque d'un atome dans le réseau hexagonal. Les plus courants sont :

- *Lacune simple (simple vacancy)* : un seul atome manque menant à la formation d'un anneau de 9 atomes et un autre de 5 atomes comme illustré sur la Figure I-12.a.
- *Lacunes multiples (multiple vacancies)* : plusieurs atomes voisins sont retirés du réseau et cela se traduit par des trous que le réseau ne peut pas fermer. La double vacance est un cas particulier qui se traduit par des arrangements de cycles de 5 et 7 atomes comme illustré sur la Figure I-12.b.

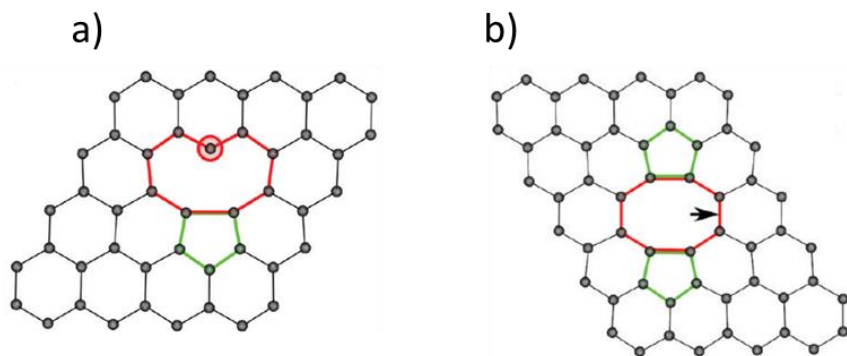


Figure I-12: représentation des défauts ponctuels dans le graphène : (a) single vacancy, (b) double vacancy [60].

**Les défauts linéaires (1D defects)** dans le graphène séparent souvent des domaines d'orientations cristallines différentes. La nucléation simultanée du graphène en différents points conduit généralement à des domaines 2D indépendants, équivalents aux grains dans les cristaux tridimensionnels. Par conséquent, un défaut linéaire apparaît lorsque deux grains de graphène, ayant des orientations différentes coalescent (Figure I-13).

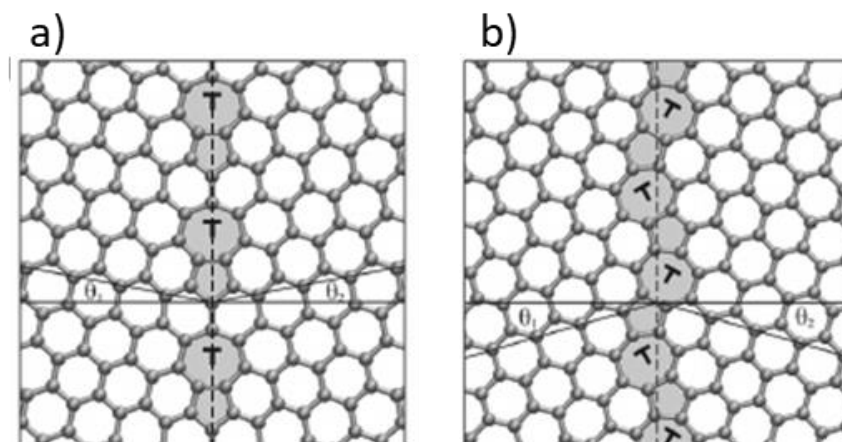


Figure I-13: représentation de défauts linéaires (joints de grains) dans le graphène [61]

#### 4.2.3 Croissance de monocristaux de graphène de taille millimétrique

La présence de joints de grains dans le graphène polycristallin cause la diffusion des porteurs de charges, ce qui conduit à de faibles valeurs de mobilités. Pour remédier à ce problème, plusieurs groupes focalisent leurs recherches sur l'obtention de monocristaux de graphène aussi grands que possible.

La qualité des monocristaux de graphène synthétisés par CVD peut être comparable à celle du graphène exfolié mécaniquement [62].

Des monocristaux de graphène synthétisés avec des tailles proches de 10mm (Figure I-14) ont été obtenus [4].



Figure I-14: Monocristaux de graphène de taille centimétrique synthétisés sur cuivre par méthode CVD. Les monocristaux de graphène ont une couleur beige [4]

Contrairement au graphène polycristallin, la synthèse du graphène monocristallin nécessite des temps de croissance élevés (10h au minimum) [4]–[8] comme illustré sur la Figure I-15 (données entourées par un trait en pointillés). En règle générale, un faible débit de méthane est utilisé sur de longues durées pour assurer une faible nucléation et une croissance lente et homogène. Le temps de croissance peut être réduit en séparant l'étape de nucléation de celle de la croissance. La nucléation est effectuée avec un faible débit de méthane et la croissance rapide avec un débit élevé. Pham et al [9] ont ainsi démontré la croissance de monocristaux de graphène de dimension latérale 5mm en une durée de croissance totale ne dépassant pas 5 h.

Pour améliorer encore les chances d'obtenir des monocristaux, il est important d'utiliser des feuillets de cuivre avec des surfaces ultra-lisses pour réduire encore plus la densité de nucléation.

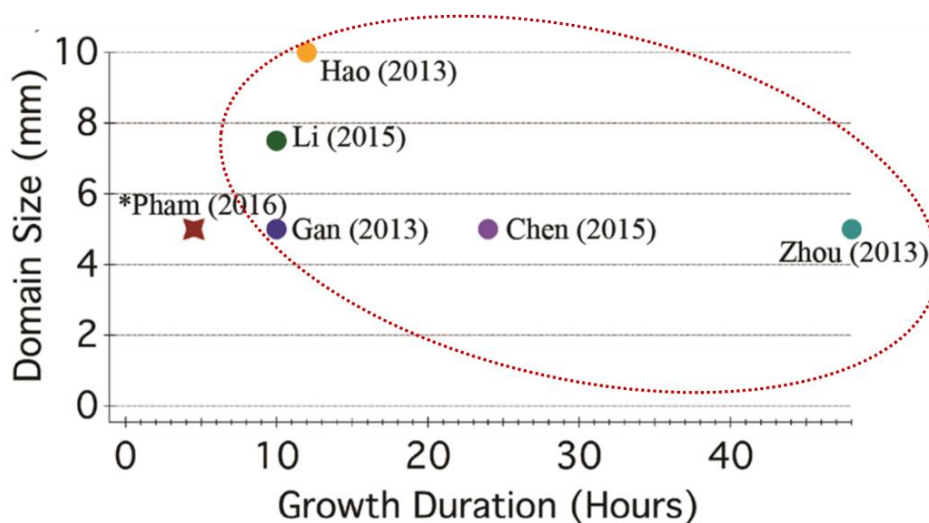


Figure I-15: Comparaison des durées de croissance des monocristaux de graphène sur cuivre [9]

Afin de concevoir des composants pour une intégration à grande échelle (wafer scale), il est possible de synthétiser des réseaux de monocristaux de graphène bien ordonnés (Figure I-16). En effet, Miseikis et al [63] ont rapporté une nouvelle approche qui permet de faire croître des cristaux de graphène de plusieurs centaines de microns uniquement aux emplacements souhaités en utilisant des germes de croissance métalliques. Cette approche a

conduit à la démonstration de grands réseaux de graphène monocristallin avec des mobilités de trous d'environ  $20\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$  et des mobilités d'électrons de  $13\,500\text{ cm}^2/\text{Vs}$  à température ambiante.

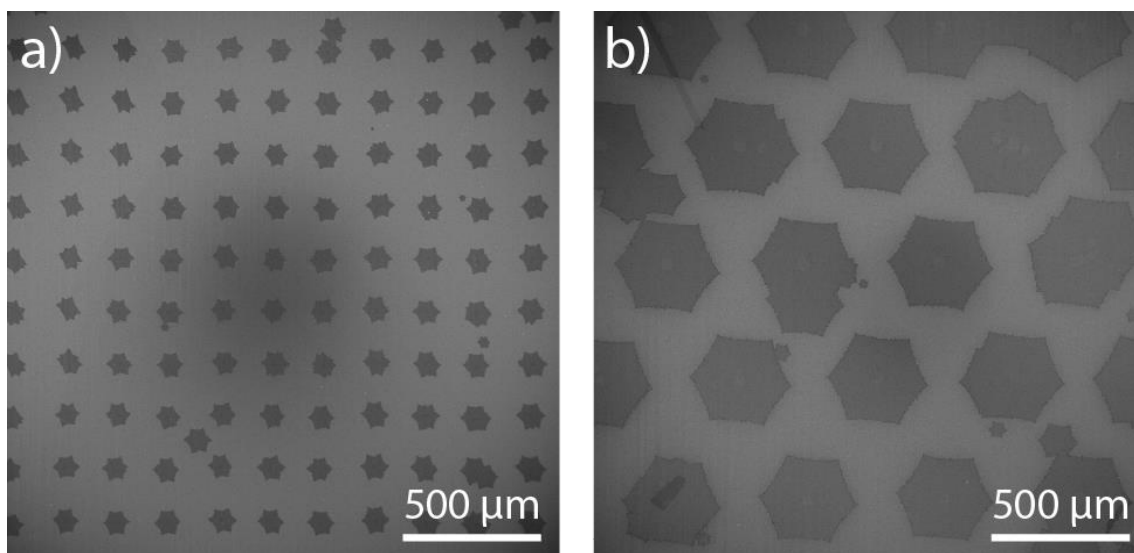


Figure I-16: images MEB d'un réseau de monocristaux de graphène (a) réseau avec une périodicité  $200\mu\text{m}$  et des cristaux de taille  $100\mu\text{m}$  (b) réseau avec une périodicité  $500\mu\text{m}$  et des cristaux de taille  $350\mu\text{m}$  [63]

## 5 Transfert et découplage du graphène et autres matériaux 2D de leur substrat

Le dépôt chimique en phase vapeur sur cuivre et d'autres métaux est largement utilisé pour synthétiser des grandes surfaces de matériaux 2D de haute qualité. Pour des applications en électronique, le film de graphène doit être transféré du substrat métallique de croissance vers un autre substrat adapté aux objectifs fixés.

Ces dernières années, outre les progrès réalisés dans la synthèse de matériaux 2D, des progrès dans les méthodes de transfert ont également été rapportés. Les méthodes de transfert peuvent être classées en deux grandes catégories : « Transfert humide » et « Transfert sec ».

### 5.1 Transfert par voie humide de matériaux synthétisés par méthode CVD

Le procédé général de transfert de matériaux 2D par voie humide breveté (A. Götzhäuser, C.T. Nottbohm, A. Beyer, Method for transferring a nanolayer, European patent 2144711, US patent 8377243 B2 (priority 11. April 2007)) a été introduit à l'origine pour toutes sortes de nano-couches et quelles que soient les méthodes de synthèse, comme illustré sur la Figure I-17. L'épaisseur de la nano-couche peut-être une monocouche, bicouche ou multicouches.

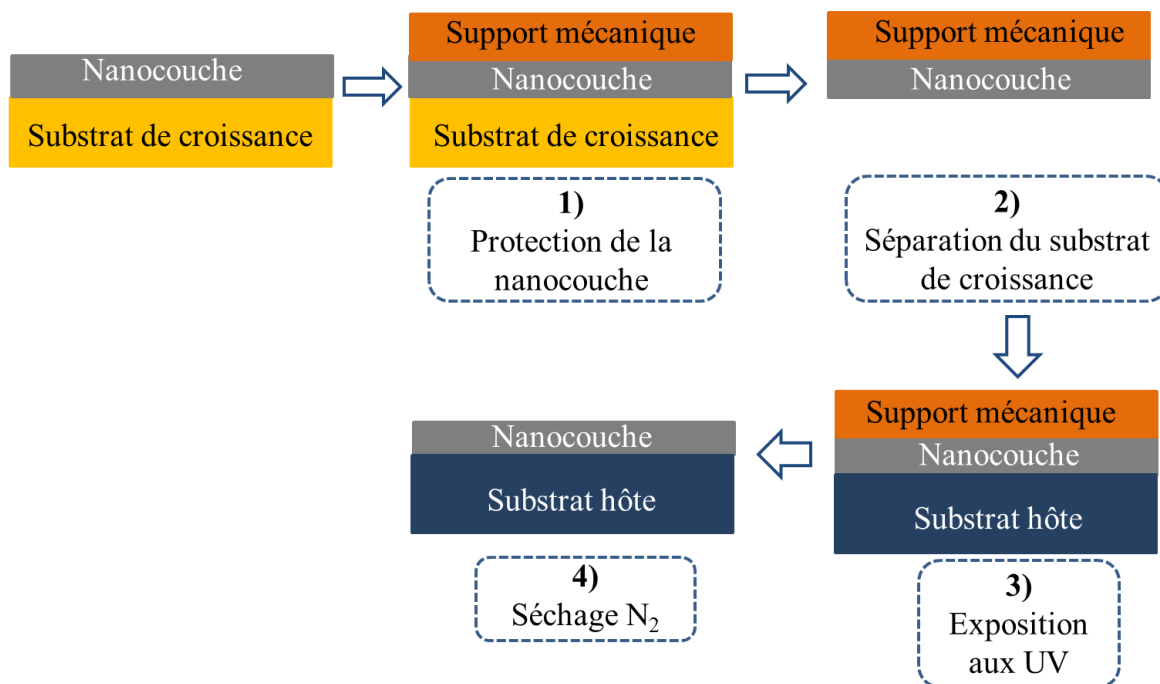


Figure I-17: Schéma simplifié du procédé général de transfert des Nano-couches

Après la synthèse de la Nano-couche sur son substrat de croissance (Au, Cu, Ni, etc), elle est tout d'abord renforcée à l'aide d'un support mécanique afin de faciliter la manipulation de la couche et prévenir sa rupture et son enroulement sur elle-même lors des étapes de transfert. La deuxième étape consiste à séparer la Nano-couche renforcée par le support mécanique du substrat métallique utilisé lors de la croissance ; cette étape se fait soit en **gravant le métal chimiquement** ou bien en le **détachant du substrat par exfoliation électrochimique**. Après séparation, le film ((Support mécanique)/Nano-couche) flotte sur la surface de la solution ; il est visible à l'œil nu car il a une épaisseur de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Ce film est ensuite transféré sur un deuxième substrat (substrat hôte). Enfin, le support mécanique est dissout ou retiré et la Nano-couche reste uniquement sur le substrat cible.

Le support mécanique le plus fréquemment utilisé dans ce cas est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [64]. La popularité du PMMA comme support mécanique est explicable par le fait qu'il peut être appliqué par un simple dépôt par tournette (spin coating) permettant d'obtenir une couche de PMMA d'épaisseur contrôlée, suffisamment résistante mécaniquement tout en demeurant flexible. Le PMMA est aussi insoluble dans l'eau, stable et peut être enlevée par des solvants ou d'autres traitements.

Le Tableau I-2 trace les avancées majeures qui ont été réalisées au niveau des méthodes de transfert en termes de taille du substrat et en termes de rapidité, coût et impact écologique.



Catégorie	Par gravure du substrat de croissance		Sans gravure du substrat de croissance « Exfoliation électrochimique »	
	Avancées majeures dans les méthodes de transfert	Premier transfert par gravure (assisté par polymère)  ~cm <sup>2</sup>	Transfer Roll to Roll "R2R"  (30 pouces)	Transfert « Bubble »
Réf	2008 Reina [64]	2010 Bae [65]	2011 Wang [66]	2015 Cherian [67]

Tableau I-2: Les avancées majeures qui ont été réalisées concernant les méthodes de transfert du graphène par voie humide

Le chapitre 2 s'intéresse entre autres au développement et à l'optimisation du transfert du graphène par méthode d'exfoliation électrochimique.

### 5.1.1 Transfert du graphène par gravure chimique du métal de croissance

La gravure chimique est la technique couramment utilisée pour transférer le graphène. C'est un procédé dans lequel le métal de croissance est dissout par une solution chimique. Suite au premier transfert du graphène CVD par Reina et al en 2008 [64], plusieurs études ont été menées afin d'améliorer les résultats obtenues par cette technique. Le

Tableau I-3 présente un large panel d'approches étudiées dans le cadre du transfert du graphène par gravure du cuivre. Le choix de la technique utilisée sera fortement dépendant de l'application visée.

Méthode	Support mécanique	Substrat hôte	Solution chimique pour graver le cuivre	Surface transférée	impuretés	mobilité	Réf
<i>Assistée par Polymer</i>	PMMA	SiO <sub>2</sub> /Si	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		Moins de résidus de PMMA (utilisation de l'acide acétique pour enlever le PMMA)	~3000	[68]
	PMMA	SiO <sub>2</sub> /Si	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	~cm <sup>2</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Résidus de PMMA</li> <li>• Résidus de la solution de gravure</li> </ul>	4050	[10]
	PMMA	Kapton	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Substrat 2 inch		2500	[69]
<i>Assistée par TRT</i>	TRT (Thermal Release Tape)	PET SiO <sub>2</sub> /Si Verre	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	30 inch (PET) 6x6 cm <sup>2</sup> (SiO <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Résidues de TRT</li> <li>• Résidus de la solution de gravure</li> </ul>	5100 [65]	[65]
							[70]
<i>Assistée par Metal</i>	Au	SiO <sub>2</sub> /Si	(FeCl <sub>3</sub> )	2x2 cm <sup>2</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de contamination due au polymère</li> <li>• Adaptée à différents substrats hôtes</li> </ul>	2500	[71]
	Ti	SiO <sub>2</sub> /Si	FeCl <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O				[72]

Tableau I-3: Comparatif des méthodes de transfert par gravure chimique du cuivre pour des monocouches de graphène polycristallin synthétisé par méthode CVD sur cuivre. Toutes ces méthodes requièrent plusieurs heures (10h au minimum) pour graver le cuivre



Les surfaces initialement transférées (au sein des laboratoires) par cette méthode sont de l'ordre du cm<sup>2</sup>. Afin d'approcher la production CVD du graphène sur le marché industriel, le premier transfert de large surface de graphène (jusqu'à 30 pouces) vers un substrat flexible (PET), a été démontré en 2010 [65] en utilisant le procédé « Roll-to-Roll » par Samsung. La Figure I-18 montre ce processus de transfert au cours duquel une couche TRT (Thermal Release Tape) joue le rôle du PMMA comme support mécanique.

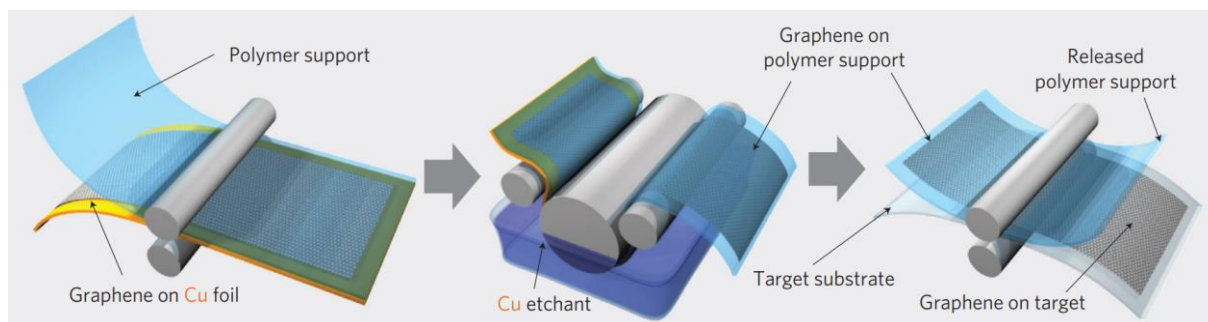


Figure I-18: Illustration du transfert de graphène CVD sur cuivre par gravure chimique selon le procédé « Roll-to-Roll » [65]

Ces méthodes dans lesquelles une solution chimique est utilisée pour dissoudre le métal de croissance, impose un coût élevé lors de la fabrication à grande échelle ; elles requièrent de longues heures pour graver le métal. Les ions libres provenant de la solution de gravure sont également piégés à l'interface graphène/substrat hôte [73], causant la dégradation des propriétés électriques du matériau transféré via le dopage et la diffusion des électrons.

D'autre part, les métaux (Co, Fe, Ru, Ni et Cu) peuvent être gravés facilement par leurs agents de gravure. Cependant, pour les métaux nobles et les substrats inertes chimiquement, tels que Au, Pt et Ir, les méthodes de transfert par gravure ne sont pas applicables, car ces métaux sont soit difficiles à graver complètement, soit leur coût est trop élevé (comme c'est le cas pour l'or). Des méthodes de transfert sans gravure chimique du métal de croissance semblent être un moyen efficace pour transférer les matériaux synthétisés sur ces substrats [74]–[76].

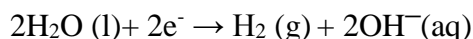
### 5.1.2 Transfert par exfoliation électrochimique

L'exfoliation électrochimique, connu sous le nom de « bubble transfer method », est une technique très rapide et efficace pour séparer le graphène du substrat métallique de croissance [66], [77]. Elle nécessite moins de 30 min pour détacher le graphène du substrat de croissance contrairement à la gravure chimique qui nécessite plusieurs heures.

#### ➤ Principe

Au lieu de faire une attaque chimique pour dissoudre le substrat métallique, l'exfoliation électrochimique est une méthode qui consiste à séparer le film PMMA/Graphène du substrat métallique. Le dispositif expérimental permettant de faire la séparation du graphène du feuillet métallique est une cellule électrolytique dont le principe est représenté sur la Figure I-19. En prenant le cas où le feuillet métallique est le cuivre, un courant continu (CC) est appliqué entre

l'électrode polymère/G/Cu et une autre électrode comme le platine ou le carbone vitreux dans une cellule électrolytique. Les solutions d'électrolyte, dont le rôle est de favoriser la conduction électrique, comprennent les sels de sodium ou de potassium tels que NaOH, NaCl, KOH, KCl, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [66], [67], [74], [77]–[80], etc. Une tension négative est alors appliquée sur la feuille de Cu, ce qui provoque la génération de bulles d'H<sub>2</sub> à l'interface Cu-graphène en raison du procédé de réduction de H<sub>2</sub>O à la cathode :



Les bulles de H<sub>2</sub> aident à séparer le graphène de la surface Cu, d'où la dénomination transfert du graphène en utilisant les bulles « Bubble method ».

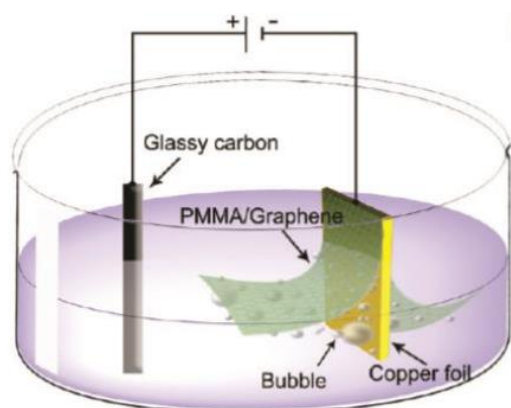


Figure I-19: représentation schématique de la cellule électrolytique utilisée pour faire l'exfoliation électrochimique. Le substrat de croissance étant le cuivre dans ce cas de figure. [66]

Cette technique de transfert est non destructive non seulement pour le graphène [77], mais aussi pour le métal de croissance. A titre indicatif, à partir du même feuillet de cuivre, la croissance et le transfert du graphène peuvent être répétés une centaine de fois. Pour chaque transfert, une épaisseur négligeable (~ 40 nm) est gravée à partir de l'épaisseur totale du cuivre (de l'ordre de 25 µm) [66].

#### ➤ Etat de l'art

En 2011, le premier transfert de graphène par exfoliation électrochimique, sans gravure de métal, a été réalisé en utilisant du graphène synthétisé sur Pt, en l'absence de tout agent de gravure [74]. Le graphène transféré ne présentait pas de résidus métalliques. Par la suite, d'autres études ont démontré que le transfert par exfoliation électrochimique est une méthode peu coûteuse, respectueuse de l'environnement et surtout polyvalente. Différents matériaux synthétisés sur différents types de substrats métalliques ont été transférés, tels que le graphène sur Cu, Ir et Pt [74], [75], [78], WS<sub>2</sub> sur Au [76] et aussi l'hétérostructure hBN/MoS<sub>2</sub> sur Au [81].

Le Tableau I-4 fait un comparatif des méthodes de transfert par exfoliation électrochimique pour différents matériaux 2D synthétisés par méthode CVD et transférés sur substrat SiO<sub>2</sub>/Si en utilisant différentes solutions électrolytiques.

Méthode	matériaux 2D à transférer	Substrat de croissance	Support mécanique	Electrolyte	Paramètres de séparation		Surface transférée	impuretés	Temps de séparation	Réf
					C (mmol/L)	U (V)				
<b>Bubble</b>	Graphène monocristallin	Pt	PMMA	NaOH	1000	-	~500µm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de contamination due au métal.</li> <li>• Contamination due au polymère</li> </ul>	30s	[74]
	Graphène polycristallin	Pt	PMMA	NaOH	1000	-	1×3 cm <sup>2</sup>		30s	[74]
		Cu	PMMA	NaOH	250	-	Max 5cm <sup>2</sup>			[78]
				K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	50	5				[66]
		Ir	PMMA	NaOH	1000	3 à 5				
	WS <sub>2</sub> monocristallin	Au	PMMA	NaOH	1000	-			~mm	30s
	hBN/MoS <sub>2</sub>	Au	PMMA							[81]
<b>Bubble free</b>	Graphène polycristallin	Cu	PMMA	NaCl	500	2.7	~1.5 cm <sup>2</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de contamination due au métal</li> <li>• Contamination due au polymère</li> <li>• Pas de défauts dus aux bulles</li> </ul>	90 ± 39 s	[67]
		Cu	cellulose acétates butyrate « CAB »	KCl	1000		~4 cm <sup>2</sup>			[79]
		Cu	Ethyle cellulose	CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	10			~3 min/mm	[82]
	Graphène Monocristallin	Cu	PMMA	KOH	40	2,7	5 mm			<b>Ben salk</b>
	Graphène Polycristallin	Cu	PMMA	KOH	40	2.7	2 x 2 cm <sup>2</sup>			<b>Ben salk</b>

Tableau I-4: Comparatif des méthodes de transfert par exfoliation électrochimique pour différents matériaux 2D synthétisés par méthode CVD et transférés sur substrat SiO<sub>2</sub>/Si. Le travail réalisé dans cette thèse est situé par rapport à la littérature.

Des études ont été menées afin de diminuer le temps de séparation du graphène du métal, les premières tentatives se sont concentrées sur la favorisation de la génération de bulles d'hydrogène. Par exemple, le temps requis pour séparer le graphène du métal complètement a été réduit de 10 fois avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte de KOH [80]. Cependant, la probabilité d'endommager le graphène augmente avec la génération de bulles. Les craquelures et les plis qui en résultent affectent gravement la résistivité ainsi que la mobilité de la couche de graphène CVD.

Afin de remédier à ce problème, des méthodes de transfert par exfoliation électrochimique sans génération de bulles « Bubble free » ont été développées pour transférer le graphène polycristallin [67], [79], [82]. Contrairement au procédé utilisant des bulles, une tension plus faible est appliquée pour éviter la formation de bulles.

## 5.2 Transfert à sec de matériaux 2D

D'autres méthodes de transfert dites « transfert à sec » ont été développées afin de préserver les excellentes propriétés du matériau 2D en minimisant l'introduction d'impuretés ioniques provenant des solutions chimiques. Ces méthodes sont actuellement réservées aux matériaux ayant une petite taille (une centaine de  $\mu\text{m}$  au maximum). Elles permettent de découpler le matériau du substrat sur lequel il est exfolié (généralement le  $\text{SiO}_2$ ) et de le placer précisément à un endroit prédéterminé.[83], [84]

Récemment, une technique développée par Banszerus et al [85], [86], utilise des fines couches de nitrure de bore hexagonal hBN exfoliées afin de découpler des cristaux de graphène (dont la taille ne dépasse pas  $100\mu\text{m}$ ) de leurs substrats de cuivre sur lequel il est synthétisé par CVD (Figure I-20)

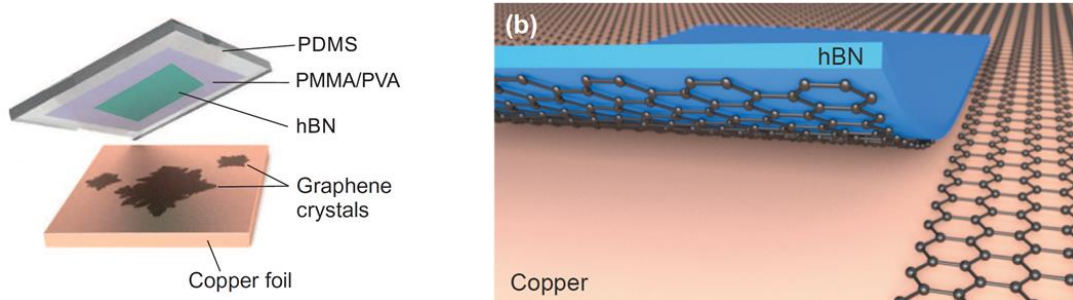


Figure I-20: Représentation schématique du procédé de transfert sec du graphène CVD du Cu vers le hBN [85], [86]

## 6 Introduction aux hétérostructures de Van der Waals verticales

Les hétérostructures de Van der Waals (VdW) sont un nouveau domaine de recherche qui consiste à créer de nouvelles structures en empilant différents cristaux 2D comme illustré sur la Figure I-21. Ces structures sont comme des Lédos artificiels à l'échelle atomique comme décrit par le professeur Geim [39]. Les structures 2D artificielles résultantes ont prouvé plusieurs nouveaux phénomènes physiques en donnant accès à de nouvelles propriétés au-delà des propriétés des matériaux qui les composent [39] [89]. En raison du grand nombre de cristaux 2D disponibles aujourd'hui, de nombreuses hétérostructures 2D fonctionnelles offrent une plate-forme pour de nombreuses applications potentielles [87].

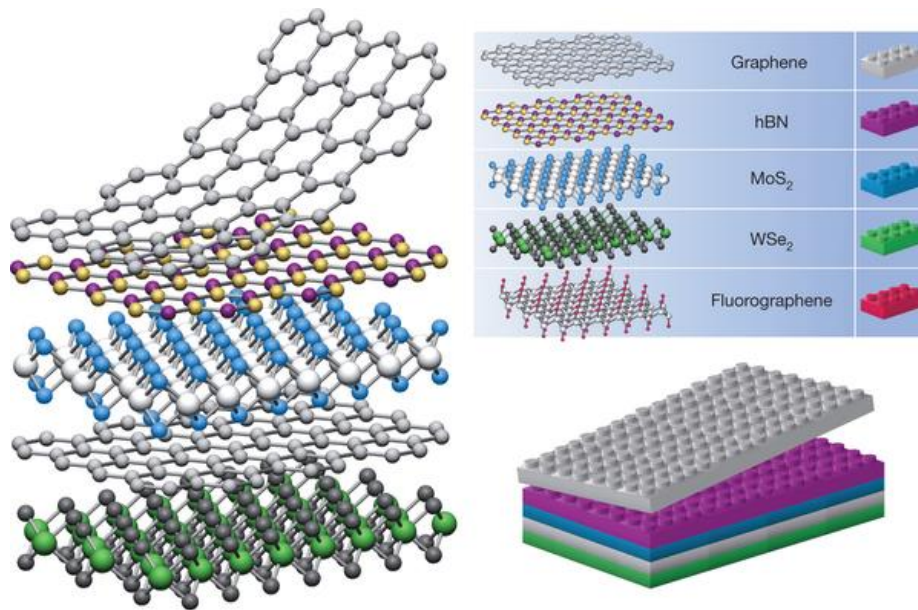


Figure I-21: Hétérostructures de VdW. Si l'on considère les cristaux 2D comme des blocs de Lédos, la réalisation d'une grande variété d'hétérostructures devient possible [39].

Les méthodes de transfert représentent le moyen le plus simple de produire des hétérostructures de VdW verticales où des couches innombrables peuvent être empilées à volonté. En pratique, les techniques de transfert par voie humide et sèche détaillées dans la partie 5 de ce chapitre sont principalement utilisées dans le processus d'empilement des matériaux. Le point clé pour réaliser des hétérostructures VdW est d'empiler les couches avec le minimum de contamination possible. Les méthodes de transfert par voie sèche semblent répondre à ce besoin contrairement aux voies humides qui exposent les matériaux aux impuretés provenant des solutions chimiques. Dans ce travail, des hétérostructures verticales hBN/graphène/hBN sont réalisées par transfert sec de matériaux exfoliés et seront présentées dans le chapitre 3.



## 7 Techniques de caractérisation

Pour les études faites dans ce travail, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour obtenir des informations détaillées sur l'aspect morphologique et structural des matériaux 2D utilisés (graphène et hBN) : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman et la microscopie à force atomique AFM. Les propriétés morphologiques du matériau ont été étudiées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage MEB. La caractérisation Raman a été utilisée pour déterminer la qualité structurale du graphène et du hBN et d'étudier la variation de contraintes et le dopage dans le graphène. La microscopie à force atomique a permis de mesurer l'épaisseur des matériaux exfoliés et de vérifier la qualité de la surface et de l'interface des matériaux assemblés. Les mesures électriques ont été réalisées par des mesures sous pointes. Toutes ces méthodes sont décrites brièvement dans ce qui suit. Les résultats de caractérisation de nos échantillons seront présentés dans le chapitre 2 et le chapitre 3.

### 7.1 Microscopie optique

Afin de faciliter l'observation du film de matériau 2D à l'œil nu ou au microscope optique, un substrat de silicium comportant une couche d'oxyde de silicium à la surface doit être utilisée, car un phénomène d'interférence optique à la surface de la couche de  $\text{SiO}_2$  permet d'augmenter le contraste entre le matériau 2D et le substrat. Et on observe ainsi une variation significative de la couleur du matériau par rapport à celle du substrat. Le cas du graphène et du hBN seront traité dans ce qui suit puisque ce sont les deux matériaux utilisés dans ce travail.

#### ➤ Identification optique du graphène

La Figure I-22.a est une référence pour la recherche de graphène transféré sur substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Elle donne un tracé de couleur pour le contraste optique du graphène en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$ . Blake et al [88] ont trouvé que, pour un contraste maximal 10%, l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  doit être (90nm ou 280nm) à une longueur d'onde de 550nm (qui correspond au maximum de sensibilité de l'œil humain). L'image en microscopie optique sur la Figure I-22.b montre un exemple de couches de graphène avec différentes épaisseurs transférées sur un substrat  $\text{SiO}_2$  ayant une épaisseur approximative 280-300 nm.

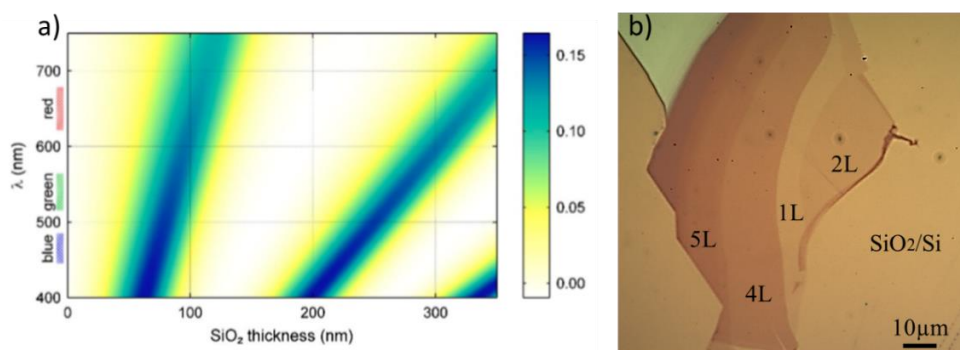


Figure I-22: (a) contraste optique du graphène en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  [88] (b) Image en microscopie optique de graphène exfolié reporté sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (280/300 nm) ayant une épaisseur variant entre 1-5 couches où « L » désigne « Layer = Couche ». Le différent contraste est associé au nombre de couches de graphène. Cette exfoliation est réalisée à l'IEMN.

➤ **Identification optique du hBN**

En utilisant l'épaisseur d'oxyde adaptée, une monocouche de graphène présente un contraste optique allant jusqu'à 10% dans le domaine du visible [88] nous permettant de voir une couche monocouche atomique de graphène à l'œil nu. Cependant, pour le hBN, le meilleur contraste optique qui peut être atteint est de 2,5% par couche en utilisant l'épaisseur optimale de SiO<sub>2</sub> (80 ± 10 nm ou 290 ± 10 nm). Cela rend la recherche de nitrure de bore atomiquement mince plus difficile que pour le graphène. Ce problème ne se pose pas dans notre cas car l'épaisseur des couches de hBN utilisées dans ce travail dépasse 12nm ; elles sont ainsi facilement identifiables en microscopie optique.

La plupart des méthodes optiques ne peuvent pas fournir des données qualitatives, mais elles permettent de faire une caractérisation et identification rapide et non-destructive du matériau à grande échelle. Il s'agit de la première étape dans la caractérisation qui permet de confirmer la présence du matériau et d'évaluer rapidement sa qualité (présence de déchirures, de plis ou d'impuretés (dégradations) au niveau de la couche par exemple).

Cependant, cette technique ne permet pas de déterminer exactement le nombre de couches du matériau ou son épaisseur, sa cristallinité et les micro-défauts. Ce qui nous pousse à utiliser d'autres méthodes tel que : le MEB, le Raman et l'AFM.

## **7.2 Microscopie électronique à balayage MEB**

La microscopie électronique à balayage MEB est une méthode qui permet une imagerie à très haute résolution du matériau. Le schéma sur la Figure I-23 [89] illustre le principe de fonctionnement du MEB qui est basé sur l'interaction électrons-matériau. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.[90] La résolution latérale est proche du diamètre du faisceau d'électrons (quelques nm), ce qui permet un grand grossissement des images collectées. Le MEB est alors un outil important pour la caractérisation morphologique des matériaux qui n'est pas limité par la taille de l'échantillon.

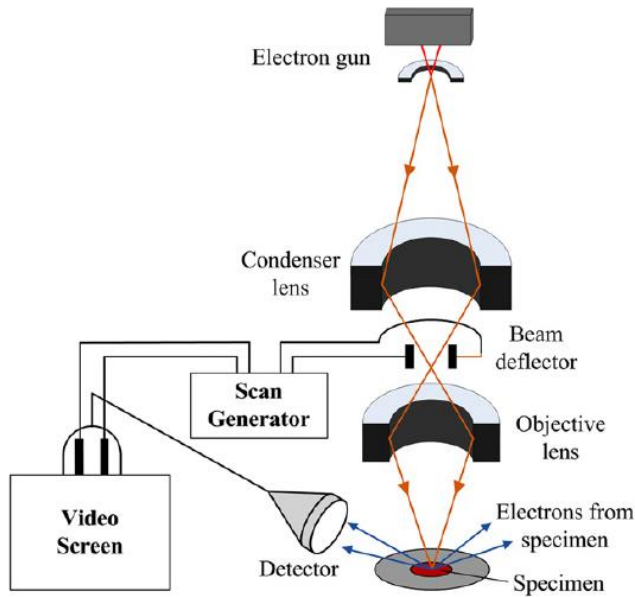


Figure I-23: principe de fonctionnement du MEB [89]

Dans ce manuscrit, le MEB est utilisé pour l'identification du graphène CVD principalement avant transfert, la Figure I-24 montre des images MEB du graphène sur substrat de croissance avant transfert, le grossissement de la zone encadrée en rouge sur la Figure I-24.a montrant deux contrastes dans la couche. Le Raman sera utilisé pour caractériser ces contrastes, le nombre de couches dans le graphène ainsi que la qualité du matériau.

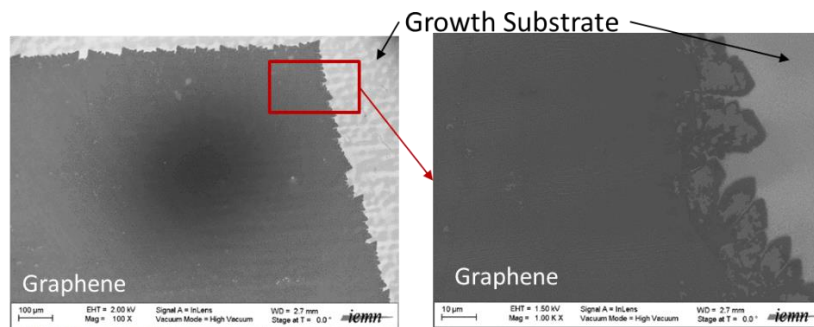


Figure I-24: image MEB du graphène sur substrat de croissance avant transfert. (b) est un grossissement de la zone encadrée en rouge en (a) montrant deux contrastes dans la couche de graphène

### 7.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive et très complète pour la caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe des matériaux. Cette technique a été découverte par Chandrasekhar Raman [91]. Elle se base sur l'interaction entre la diffusion inélastique d'une lumière monochromatique et les vibrations moléculaires dans les couches externes du matériau étudié (c'est-à-dire interaction photon-phonon). La méthode consiste à envoyer un faisceau de lumière monochromatique (généralement un laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ce décalage en fréquence de la lumière (dit effet Raman) permettent de remonter



à certaines propriétés du milieu. La profondeur de pénétration optique étant supérieure à l'épaisseur des matériaux 2D, les vibrations atomiques du substrat sont également présentes dans le spectre.

Le banc de mesure (Figure I-25) utilisé à l'IEMN est le « LabRAM HR Horiba Jobin-Yvon » avec une excitation laser à 473,11 nm, une géométrie confocale et une taille de spot laser inférieure à de 1  $\mu\text{m}$ .

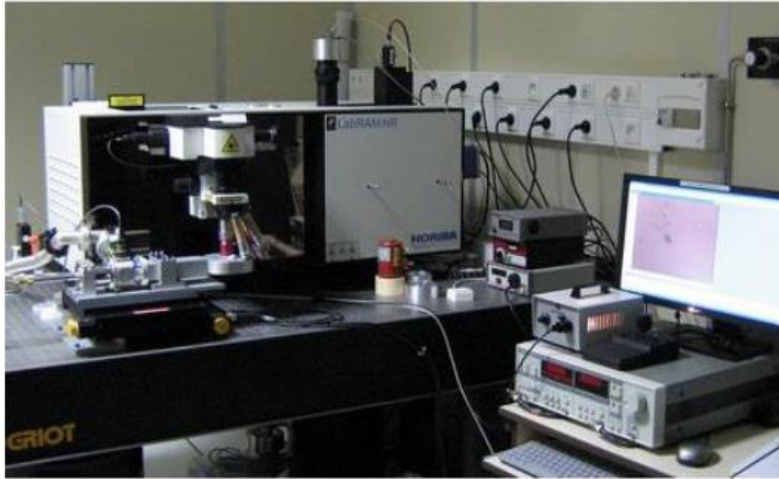


Figure I-25: image du banc de mesure Raman utilisé dans ce travail

Dans le cadre de cette thèse, la spectroscopie Raman permet de nous informer sur la nature du matériau 2D, sa qualité (présence de défauts) ainsi que le nombre de couches (utile dans le cas où le matériau étudié est le graphène), le niveau de dopage et les contraintes dans le matériau.

### ➤ Spectre Raman du graphène

La Figure I-26 représente un spectre Raman du graphène monocouche obtenu avec une longueur d'excitation 473,11nm. On retrouve dans ce spectre les trois bandes caractéristiques du graphène : la bande D, la bande G et la bande 2D. La bande 2D, également appelé D' ou G' qui est situé à environ  $2700\text{ cm}^{-1}$  provient d'un processus de second ordre impliquant deux phonons. L'analyse du signal du pic 2D est très utile pour déterminer la nature monocouche ou multicouche des échantillons. Pour une monocouche de graphène, le pic 2D est symétrique, intense et étroit. Quand le nombre de couches augmente, le pic 2D s'élargit et perd d'intensité. La bande G aux alentours de  $1580\text{ cm}^{-1}$  est la seule bande issue de l'effet Raman au premier ordre, elle représente les vibrations dans le plan des liaisons  $\text{sp}^2$  du graphène. Typiquement, les bandes G et 2D sont la preuve de présence de graphène en surface. Le pic D situé à  $1350\text{ cm}^{-1}$  est associé à la présence de désordre ou de défauts dans l'échantillon. Ainsi un film de graphène de bonne qualité présente des pics G et 2D bien définis et un pic D de faible intensité, voire absent. [92]

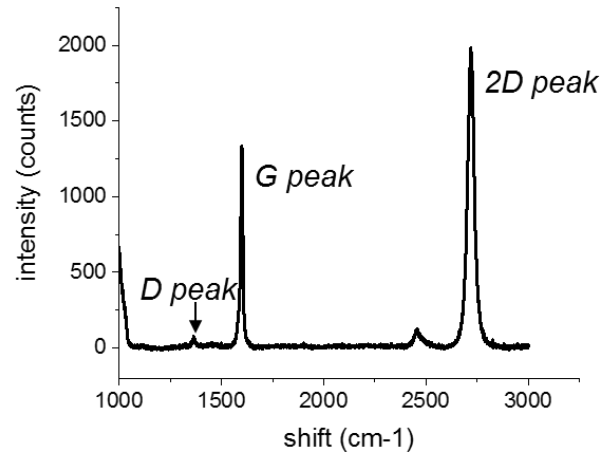


Figure I-26: exemple de spectre Raman du graphène monocouche sur SiO<sub>2</sub> avec présence d'un faible pic D

➤ **Spectre Raman du hBN**

La Figure I-27.a montre les spectres Raman de Nitrure de Bore pour différentes épaisseurs (monocouche, bicouche, tricouche et une couche épaisse) en utilisant un laser vert tel que  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ . Ce spectre présente le pic caractéristique du BN aux alentours de  $1366 \text{ cm}^{-1}$ . Ce pic est due au mode phonon E<sub>2g</sub>, il est analogue au pic G dans le graphène. L'intensité du pic augmente progressivement à mesure que le nombre de couches augmente.

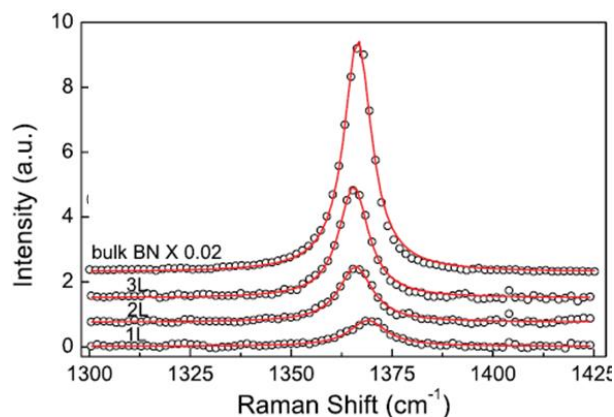


Figure I-27: Spectres Raman de Nitrure de Bore pour différentes épaisseurs [93]

## 7.4 Caractérisation AFM

La Microscopie à Force Atomique AFM en mode « AC aussi appelé Tapping » est l'outil le plus couramment utilisé pour déterminer l'épaisseur des matériaux 2D et de leurs hétérostructures réalisées sur substrat SiO<sub>2</sub>/Si (Figure I-28.a et b). Le nombre de couches correspondant peut-être calculé avec précision, ce qui est une condition essentielle pour l'étude des matériaux 2D. En outre, des informations sur la surface peuvent également être obtenues lors de l'analyse AFM (Figure I-28.c et d).

Cependant, les longues périodes de scan et la limitation de la zone à mesurer à quelques dizaines de micromètres représentent les inconvénients majeurs de l'AFM.

Nous avons utilisé l'AFM en mode « Tapping » pour caractériser la topographie des hétérostructures réalisées. Les mesures ont été effectuées dans des conditions ambiantes.

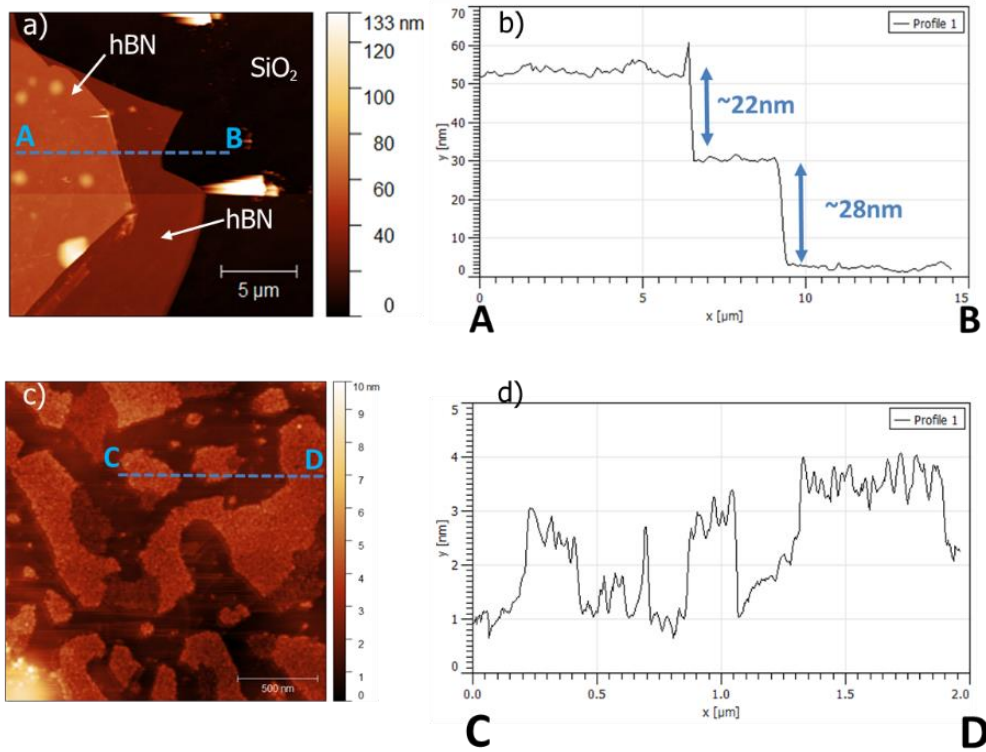


Figure I-28: (a) image AFM au niveau du bord d'une couche de hBN synthétisé par exfoliation mécanique (b) courbe correspondant au profil A-B sur la figure a. Elle montre que la couche du matériau contient deux niveaux d'épaisseur (c) image AFM au niveau de la surface de hBN montrant des impuretés (d) courbe correspondant au profil C-D sur la figure c ; elle montre l'épaisseur des impuretés.

## 8 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de rappeler l'origine des remarquables propriétés du graphène et d'autres matériaux 2D notamment le nitrure de bore hexagonal hBN. Ce premier chapitre a aussi été l'occasion de présenter les deux méthodes de synthèse des matériaux 2D qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse, à savoir l'exfoliation mécanique et le dépôt chimique en phase vapeur CVD. La méthode CVD a permis, en se basant sur plusieurs études, de faire croître des monocristaux de graphène de taille millimétrique (~5 mm) en une durée ne dépassant pas 5h. Ces matériaux ont été utilisés dans le cadre de ce travail de thèse, leur caractérisation physique et électrique sera détaillée dans le chapitre 2. D'autre part, la très bonne qualité des couches obtenues par exfoliation mécanique depuis la découverte du graphène, font des matériaux exfoliés un candidat plus que sérieux pour la fabrication de composants haute fréquences ; raison pour laquelle les échantillons de graphène exfoliés feront l'objet d'une encapsulation par du hBN pour être intégrés dans des transistors hyperfréquences dans le chapitre 3.

Le transfert des matériaux 2D d'un substrat vers un autre est l'un des facteurs qui peuvent augmenter la dégradation de la structure et des propriétés des matériaux 2D et doit être optimisé pour modifier au minimum possible les propriétés de ces matériaux. Un état de l'art des méthodes de transfert des matériaux 2D a été présenté en groupant ces méthodes en deux grandes catégories, méthodes par voie humide et méthodes par voie sèche. Une comparaison entre les différentes méthodes par voie humide a permis de montrer les limites de la méthode de transfert par gravure chimique du métal de croissance, ouvrant la voie à de nouvelles techniques de transfert par exfoliation électrochimique. Cette approche est intéressante dans la mesure où elle est rapide, et que le substrat initial de croissance peut être réutilisé.



**CHAPITRE II : Croissance - Transfert  
électrochimique - Caractérisation physique  
et électrique de monocristaux de graphène**

## TABLE DES MATIERES – CHAPITRE II

CHAPITRE II : Croissance - Transfert électrochimique - Caractérisation physique et électrique de monocristaux de graphène .....	39
1 Contexte .....	41
2 Croissance des échantillons CVD utilisés dans ce travail .....	42
2.1 Croissance grande surface : graphène polycristallin .....	42
2.2 Croissance de monocristaux de grande taille .....	43
3 Méthodes de transfert .....	45
3.1 Transfert par gravure chimique du cuivre .....	45
3.2 Transfert par exfoliation électrochimique .....	47
4 Optimisation du transfert par exfoliation électrochimique : du « Bubble-transfer » vers « Bubble-free transfer » .....	50
4.1 Optimisation de la tension appliquée aux bornes des électrodes .....	50
4.2 Optimisation de la concentration de l'électrolyte .....	52
5 Caractérisation et transfert des monocristaux de graphène .....	53
5.1 Caractérisation morphologique et structurale des monocristaux de graphène avant transfert .....	53
5.2 Caractérisation morphologique des monocristaux de graphène sur SiO <sub>2</sub> après transfert .....	55
5.3 Caractérisation physique des monocristaux de graphène avant et après transfert .....	57
5.3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman .....	57
5.3.2 Profils de contraintes et de dopage .....	58
5.4 Caractérisation électrique des monocristaux de graphène après transfert .....	60
6 Conclusion .....	63

## 1 Contexte

La synthèse de larges monocristaux de graphène a suscité l'intérêt des chercheurs durant les dernières années [9], [74], [94]–[97] comme vu dans le chapitre I. La technique de synthèse la plus courante est le dépôt en phase vapeur (CVD – Chemical Vapor Deposition) qui utilise le cuivre comme substrat métallique pour catalyser la croissance du film de graphène. Après croissance, les monocristaux de graphène ne sont pas visibles à l'œil nu et au microscope optique. Afin de visualiser le graphène et améliorer le contraste visuel, les feuilles de cuivre avec des domaines de graphène sont recuites à l'air (oxydation post-croissance).

Le transfert du graphène vers un substrat hôte après la croissance est essentiel pour la plupart des applications telles que l'électronique, les capteurs, etc. De nombreuses études ont été menées concernant le transfert du graphène vers d'autres substrats comme décrit dans le chapitre 1. Des progrès remarquables ont été accomplis dans le développement des méthodes de transfert sans gravure du métal de croissance, regroupées sous le nom « transfert par exfoliation électrochimique » [66], [74], [75], [78], [80]. Cette méthode de transfert permet non seulement de réduire considérablement la consommation en métaux et la pollution environnementale associée mais également la réutilisation du substrat métallique, ce qui est particulièrement prometteur pour une production à grande échelle et à faible coût.

Les études présentées dans ce chapitre ont été réalisées dans le cadre d'un programme d'échange entre l'IEMN et l'université d'Irvine en Californie (Programme PUF-Partner University Funding-portant sur le développement de l'électronique flexible). Plus précisément, des domaines de graphène isolés allant jusqu'à quelques millimètres ont été synthétisés sur une feuille de Cu à l'université de Irvine. Une partie des échantillons a subi un recuit pour favoriser l'oxydation du cuivre sous le graphène. Pendant ma thèse, j'ai étudié dans un premier temps l'effet du recuit après la croissance sur ces larges monocristaux de graphène. Ensuite, j'ai essayé de les transférer sans succès par gravure chimique du cuivre. Cette méthode de transfert, habituellement utilisée par le groupe CARBON pour transférer le graphène synthétisé à l'IEMN, n'est pas optimisée pour transférer les échantillons synthétisés à Irvine. Raison pour laquelle nous avons décidé de développer et optimiser le transfert par exfoliation électrochimique dont les paramètres clés sont la tension aux bornes des électrodes et la concentration de l'électrolyte. J'ai entièrement développé le système au sein du laboratoire. (Détail en annexe A.1)

Des monocristaux de graphène de taille millimétrique, avec et sans oxydation post-croissance, ont été transférés avec succès sur du dioxyde de silicium en utilisant la technique d'exfoliation électrochimique. La microscopie électronique à balayage MEB et la microscopie optique ont permis d'analyser la morphologie et la qualité du matériau avant et après transfert. La caractérisation Raman a été utilisée pour étudier la variation de contraintes et le dopage dans le graphène pour des échantillons avec et sans recuit post-croissance. La caractérisation des échantillons avec recuit est réalisée seize mois après le recuit post-croissance. Les résultats montrent que l'oxydation post-croissance provoque des contraintes biaxiales en tension et en compression sur toute la surface de la feuille de graphène.



Enfin, j'ai montré que le procédé de transfert par exfoliation électrochimique n'altère pas les propriétés électroniques du graphène. Pour ce faire, j'ai réalisé des composants TLM (Transmission Line Measurement) à base du graphène transféré, en utilisant des contacts Ni/Au (1,5/50 nm). J'ai obtenu une valeur relativement basse ( $\sim 150 \text{ ohm} \cdot \mu\text{m}$ ) qui est attribuée à la bonne qualité du graphène transféré ainsi qu'à l'absence de contamination due au transfert et au procédé de fabrication. Les résultats présentés dans ce travail fournissent une voie vers un transfert de graphène monocristallin de grande surface et de grande qualité, qui pourrait contribuer au développement de dispositifs électroniques à base de graphène.

## 2 Croissance des échantillons CVD utilisés dans ce travail

Les échantillons de graphène qui ont été utilisés pour réaliser nos essais sont synthétisés par CVD sur cuivre. Les différentes couches de graphène ont été synthétisées via deux protocoles de croissance différents : la croissance CVD de graphène polycristallin de grande surface (en collaboration avec le groupe EPIPHY, IEMN) et la croissance de larges monocristaux (UCI).

### 2.1 Croissance grande surface : graphène polycristallin

La croissance du graphène polycristallin est faite à l'IEMN selon le protocole de croissance développé au laboratoire par le groupe EPIPHY (Figure II-1.a). Avant de procéder à la croissance de graphène, les feuilles de cuivre sont chimiquement nettoyées en présence d'ultrasons afin d'avoir une surface propre et éliminer l'oxyde de cuivre. Brièvement, l'échantillon est placé à l'horizontale dans le four de croissance, le système est chauffé jusqu'à une température de  $1060^\circ\text{C}$ . Les échantillons de cuivre sont ensuite recuits à  $1060^\circ\text{C}$  en présence d'hydrogène pendant 5 min afin d'augmenter la taille des grains de cuivre et éliminer les contaminants pouvant avoir résisté au nettoyage chimique [98]. Du méthane est ensuite introduit pour procéder à la croissance de graphène avec un débit 20 sccm pour une durée de 5 min. Enfin on procède à une étape de refroidissement rapide de la chambre en utilisant l'argon et l'hydrogène  $\text{H}_2$ . La Figure II-1.b montre un feuillet de cuivre après croissance du graphène.

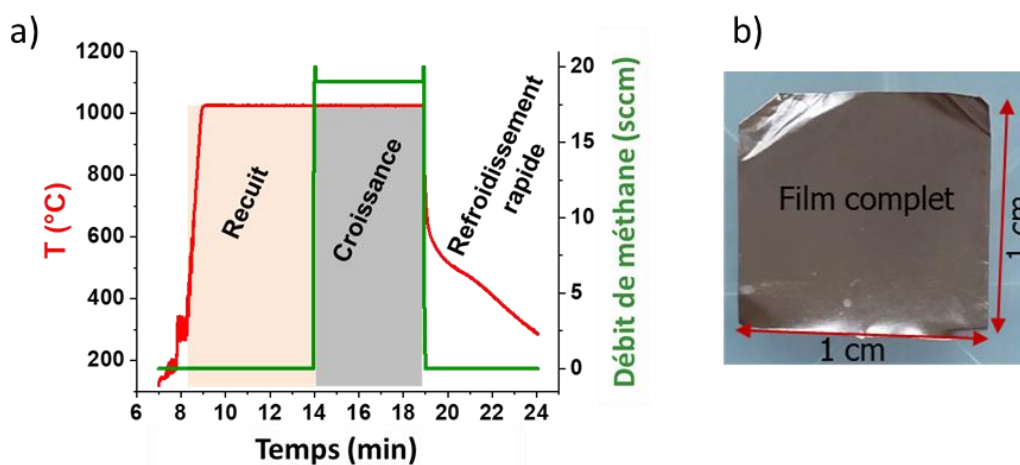


Figure II-1: (a) schéma de la croissance CVD du graphène selon le protocole développé à l'IEMN [11] (b) Graphène polycristallin synthétisé sur feuillet de cuivre.

Les joints de grains dans le graphène polycristallin sont généralement considérés comme des défauts. En effet, à cause de la diffusion des électrons (électron scattering) par les joints de grains, on obtient de faibles valeurs de mobilité. Pour cette raison, les recherches sont focalisées récemment sur la croissance de monocouche de graphène monocristallin de large taille (millimétrique).

## 2.2 Croissance de monocristaux de grande taille

La croissance du graphène monocristallin a été développée par l'UCI [9]. Elle permet de faire croître des monocristaux de graphène de grandes dimensions ~ 5 mm. La réalisation de ces échantillons a été faite dans le cadre de la thèse de Phi PHAM, doctorant à l'Université d'Irvine en Californie.

La synthèse démarre par un polissage électrochimique du cuivre pour améliorer les conditions de surface et ainsi diminuer la densité de nucléation. Contrairement à la synthèse de graphène faite à l'IEMN, la croissance des cristaux est réalisée à l'intérieur de poches de cuivre fermées (Figure II-2.a). En effet, les poches de cuivre permettent de diminuer la diffusivité du carbone et ainsi baisser le taux de nucléation et le taux de croissance à la surface interne de la poche. Ce protocole de croissance est décrit sur la Figure II-2.b. Il consiste en une première phase à faible débit de méthane suivi d'une phase à haut débit de méthane. La première phase vise à obtenir une faible densité de nucléation, tandis que la deuxième phase vise à agrandir la taille des domaines à partir des nucléis. La phase de nucléation est observée lors de l'optimisation du procédé.

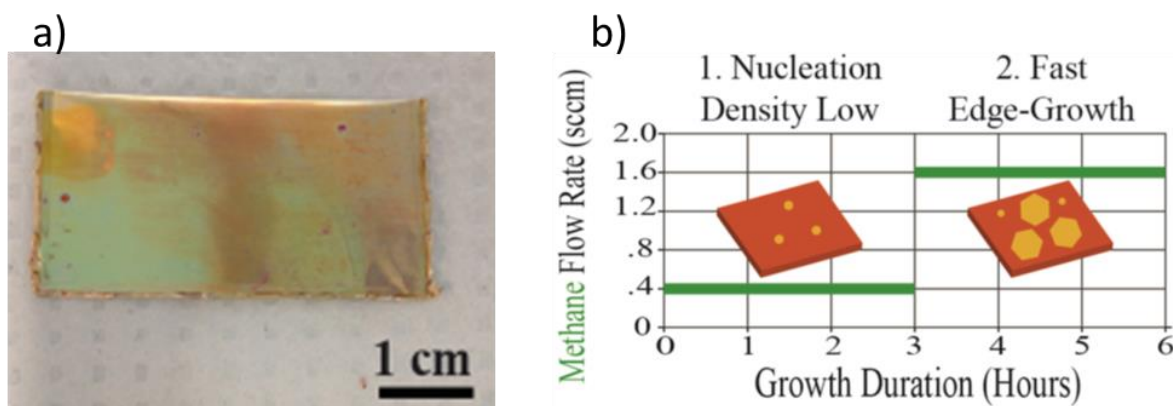


Figure II-2: (a) photo de la feuille de cuivre pliée en deux et les trois autres côtés sont soigneusement sertis pour créer une poche fermée (b) schéma de la croissance en deux étapes du graphène selon le protocole développé à Irvine. [9]

Après la synthèse du graphène détaillée précédemment, les poches de cuivre sont dépliées. Pour améliorer le contraste visuel et localiser les cristaux à l'œil nu (Figure II-3), il est nécessaire de procéder à une oxydation du cuivre. A cet effet, les échantillons monocristallins sont recuits sur une plaque chauffante à 250°C pendant 15 min. Les zones couvertes par le graphène ont une couleur beige, tandis que les autres zones non couvertes par le graphène ont une teinte orange, rouge et verte. La Figure II-3 montre un échantillon ayant subi un recuit après croissance.

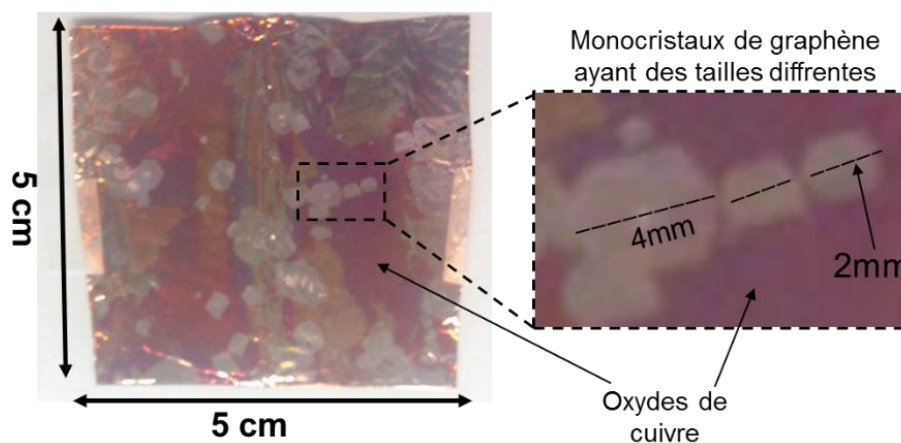


Figure II-3 : Exemple de feuilles de cuivre avec des monocristaux de graphène avec recuit post-croissance

Pour les échantillons n'ayant pas subi de recuit post-croissance, l'exposition à une lumière intense (e.g lumière « Flash » d'un téléphone portable) est nécessaire pour visualiser et identifier les grands cristaux sur substrat de croissance (Figure II-4).

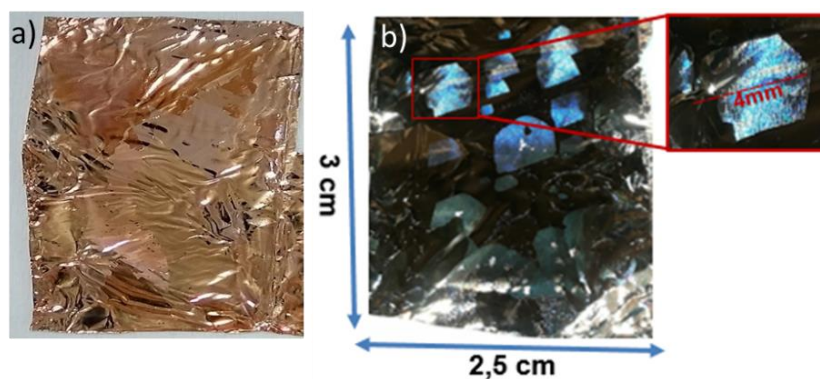


Figure II-4 : Exemple de feuilles de cuivre avec des monocristaux de graphène sans recuit post-croissance (l'utilisation de lumière intense « e.g lumière Flash d'un téléphone portable » est nécessaire pour visualiser le graphène) (a) sans utilisation de lumière intense (b) avec utilisation de lumière intense.

Les échantillons de graphène polycristallin synthétisés à l'IEMN seront utilisés pour optimiser le procédé de transfert par exfoliation électrochimique (voir la section 4). Le graphène monocristallin, quant à lui, sera étudié d'une manière plus approfondie dans la partie 5.

### 3 Méthodes de transfert

Après la croissance, les deux faces du feuillet de cuivre sont recouvertes de graphène. La qualité du graphène sur la face arrière n'est pas contrôlée, on ne s'y intéresse donc pas dans ce travail. Le transfert du matériau présent sur la face avant vers un substrat adapté en fonction de l'application souhaitée est nécessaire. Dans notre cas, le graphène est transféré sur un substrat de silicium SiO<sub>2</sub>/Si. L'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium choisie est de 280 nm. Le silicium est un substrat idéal pour une application en électronique.

Deux techniques de transferts ont été étudiées et comparées :

- Le transfert du graphène par gravure chimique du cuivre.
- Le transfert par exfoliation électrochimique du graphène ; technique que j'ai développée au sein de l'IEMN.

#### 3.1 Transfert par gravure chimique du cuivre

Le transfert par gravure chimique du cuivre, technique mise au point avant mon arrivée en thèse [11], se fait en sept étapes, illustrées sur la Figure II-5 :

- Etape 1 : protection du graphène par une couche de PMMA
- Etape 2 : Gravure par plasma O<sub>2</sub> du graphène sur la face arrière du feuillet de cuivre
- Etape 3 : Gravure du feuillet de cuivre
- Etape 4 : Nettoyage du graphène de la solution de gravure et récupération du film PMMA/graphène sur SiO<sub>2</sub>
- Etape 5 : Exposition de l'échantillon aux rayons UV
- Etape 6 : Dissolution de PMMA
- Etape 7 : Séchage avec flux d'azote

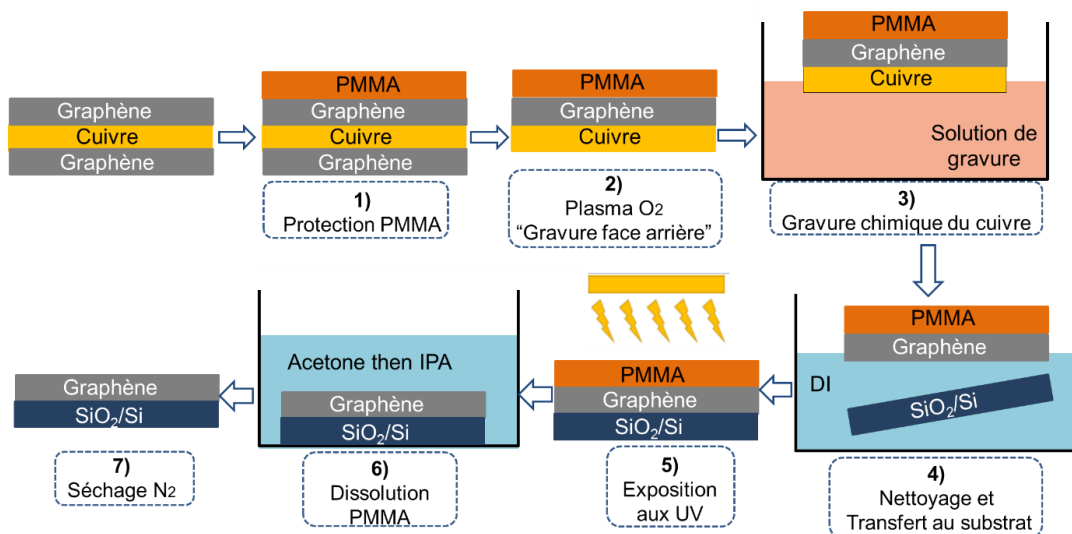


Figure II-5: Schéma de la technique de transfert du graphène par gravure chimique du cuivre

Le graphène synthétisé sur le feuillet de cuivre est tout d'abord couvert de PMMA, suivi d'un recuit à 90°C pendant 30 min avec des étapes de chauffage et de refroidissement très lents. Le chauffage et le refroidissement durent 30 min chacun. En effet, le recuit rapide a tendance à introduire des contraintes dans la couche de PMMA, qui agissent sur le graphène. De surcroît, si on chauffe brutalement, la différence de dilatation thermique entre le cuivre et le graphène engendre des craquelures dans le graphène. Ensuite, le graphène sur la face arrière du feuillet métallique est gravé avec du plasma O<sub>2</sub> [99] pour éviter de retrouver ses traces sur la couche de graphène à transférer. On procède à la gravure du feuillet de cuivre, pendant plusieurs heures, en plaçant l'échantillon sur la surface d'une solution de persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) de concentration ~200 mmol/L. Cette étape peut durer jusqu'à 15h pour un échantillon de taille ~1 cm<sup>2</sup> et d'épaisseur ~0.05 mm. Après gravure du substrat, le film PMMA/Graphène flotte à la surface de la solution ; il est ensuite rincé à la surface d'eau dé-ionisée plusieurs fois pour nettoyer le graphène de la solution de gravure. Après rinçage, le volume d'eau est asséché et le film est récupéré sur le substrat SiO<sub>2</sub>. Afin d'enlever le résidu d'eau et favoriser l'adhésion entre le graphène et le substrat, l'échantillon est recuit à 90°C avec des étapes de chauffage et de refroidissement qui sont lents. Afin d'enlever la PMMA, nous exposons tout d'abord l'échantillon à des rayons UV (deep UV) pour faciliter l'élimination de la résine et ses résidus [100]. L'échantillon est enfin placé dans des bains d'acétone et d'IPA pour dissoudre la PMMA. **Les paramètres de chaque étape sont détaillés en annexe A.3.**

Le transfert par gravure chimique du cuivre est habituellement utilisé par le groupe CARBON pour transférer le graphène polycristallin synthétisé à l'IEMN. La Figure II-6.a, montre une couche de graphène couverte de PMMA qui a été transférée sur SiO<sub>2</sub>. On remarque une bonne homogénéité de la couche ainsi que l'absence de bulles et de craquelures. Après le retrait du PMMA, on observe le graphène transféré avec un microscope optique. La Figure II-6.b au centre et la Figure II-6.c au bord du graphène confirment l'homogénéité de la couche et l'absence de craquelures.

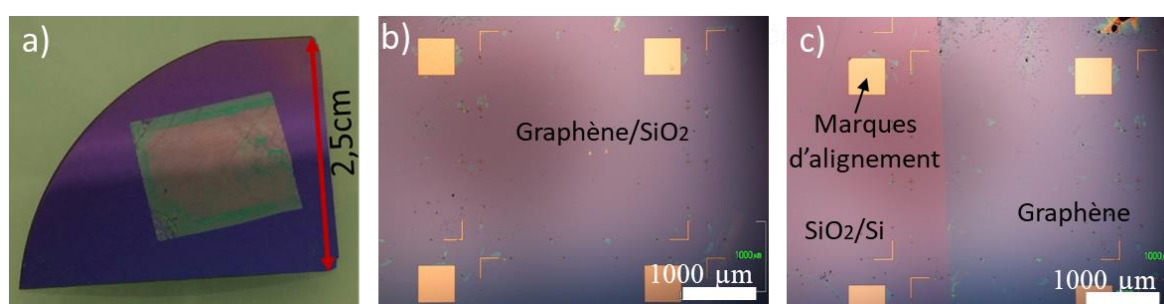


Figure II-6: Graphène polycristallin synthétisé à l'IEMN transféré sur SiO<sub>2</sub> par gravure chimique du cuivre. (a) photo du graphène avec PMMA sur SiO<sub>2</sub> (b et c) images optiques du graphène sur SiO<sub>2</sub> au centre (b) au bord (c)

Nous avons essayé de transférer, à trois reprises, le graphène monocristallin synthétisé à Irvine à l'aide de la même méthode. Cependant, nous avons remarqué que la couche de graphène transférée n'est pas homogène. La Figure II-7.a illustre un transfert typique d'un monocristal de graphène. A grand grossissement, en utilisant un MEB, l'image prise au niveau de la meilleure zone (Figure II-7.b) montre la présence de trous au niveau de toute la surface du



graphène. Ceci est principalement due au fait que les paramètres de transfert ne sont pas optimisés pour cette croissance.

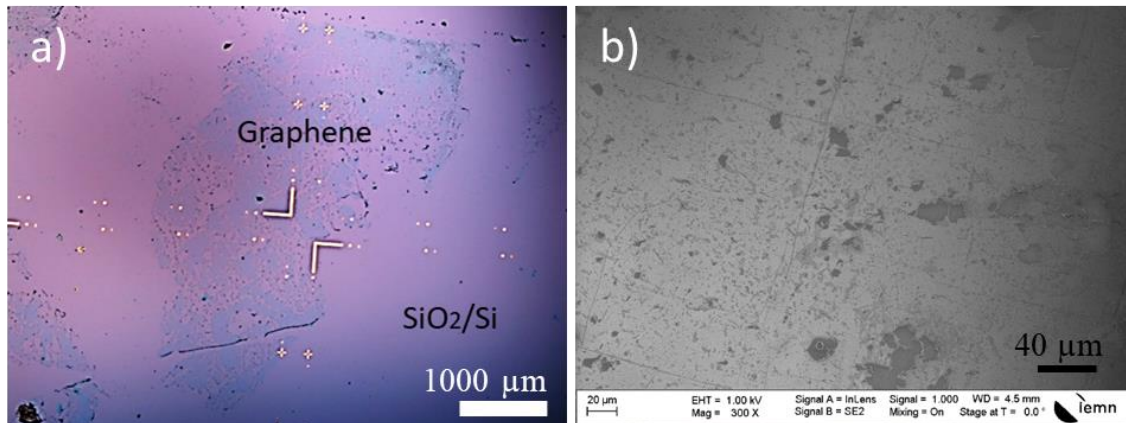


Figure II-7 : Graphène monocristallin synthétisé à Irvine transféré sur SiO<sub>2</sub> par gravure chimique du cuivre. (a) image optique (b) image MEB prise au niveau de la meilleure zone. Le graphène est déchiré partout.

### 3.2 Transfert par exfoliation électrochimique

Dans la suite de ce chapitre, on présente une méthode de transfert par exfoliation électrochimique, rapide et non destructive, pour le transfert de graphène. Cette méthode permet de séparer le graphène du cuivre en quelques minutes. De plus, ne pas graver le métal permet de le réutiliser pour d'autres croissances.

#### ➤ Technique du transfert par exfoliation électrochimique

Comme pour la méthode de transfert par gravure chimique du cuivre, la méthode de transfert par exfoliation électrochimique se compose aussi de sept étapes comme illustré sur la Figure II-8. On commence par protéger le graphène à l'aide d'une couche de PMMA, ensuite on grave le graphène sur la face arrière du cuivre. **La différence majeure réside dans la troisième étape : au lieu de faire une attaque chimique pour dissoudre le cuivre, on procède à une séparation du graphène du cuivre.** Les étapes qui suivent sont les mêmes pour les deux méthodes.

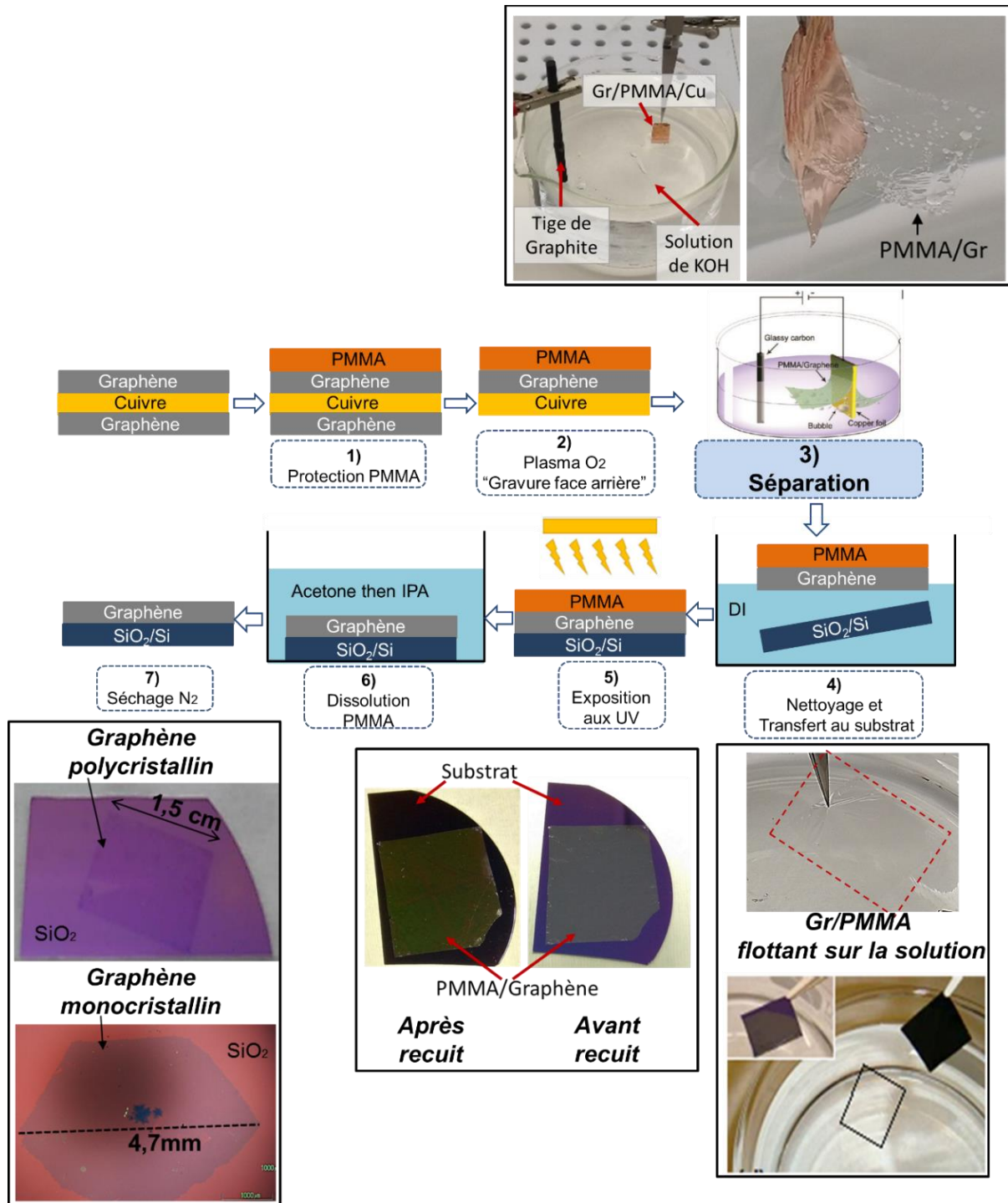


Figure II-8 : Procédure de transfert du graphène sur un substrat hôte en utilisant la méthode d'exfoliation électrochimique

➤ **Dispositif du transfert par exfoliation électrochimique**

Pour ce qui est de l'étape de séparation du graphène du feuillet de cuivre ; lors de ma thèse j'ai conçu, développé et amélioré un banc de transfert pour un usage en salle blanche à l'IEMN (Voir annexe A.1 pour plus de détails sur le développement et les étapes d'amélioration

du système). Le banc est illustré dans la Figure II-9 ; il est composé d'un générateur de courant continu (à droite) et d'une cellule électrolytique (à gauche). Afin de permettre l'immersion progressive de l'échantillon dans la solution au cours de la séparation du graphène du cuivre, nous avons choisi une pince auto serrante (pour fixer efficacement l'échantillon) montée sur un micromanipulateur avec translation suivant l'axe vertical. La distance entre les électrodes est d'environ 7 cm (bêcher de diamètre ~11 cm).

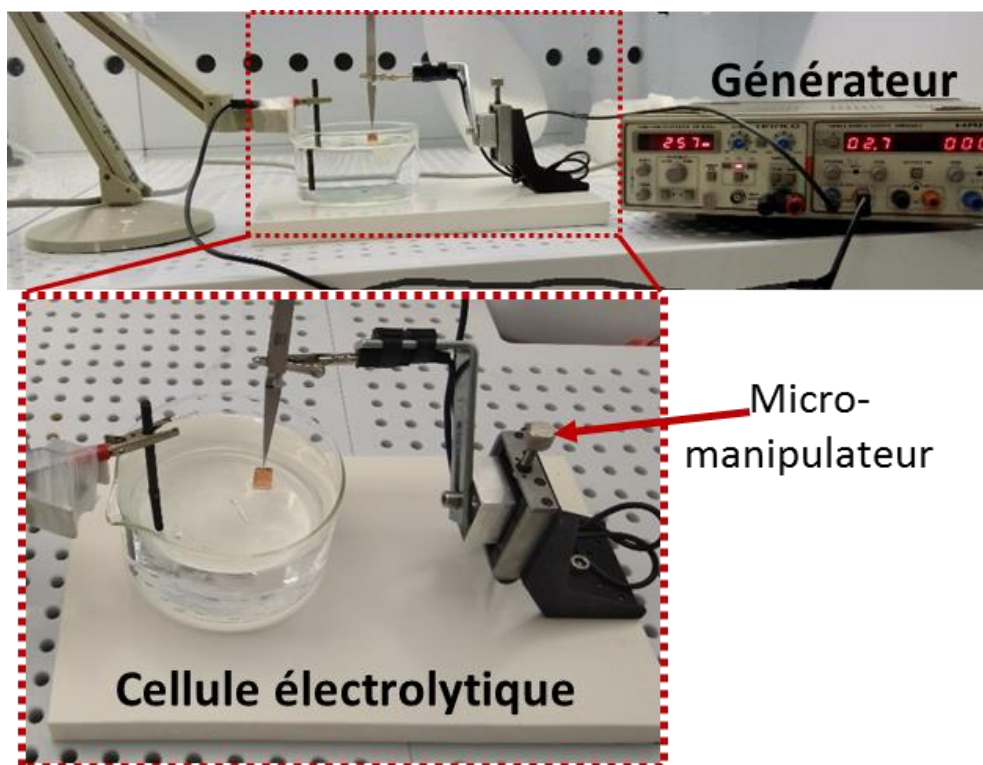
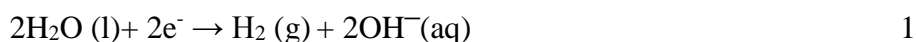


Figure II-9 : dispositif expérimental réalisé au laboratoire permettant le transfert du graphène par exfoliation électrochimique.

Pour séparer le graphène du cuivre selon la méthode d'exfoliation électrochimique, une tension continue est imposée entre la cathode (polymère/Graphène/Cu) et l'anode (électrode de carbone vitreux « Tige de Graphite » dont les caractéristiques sont détaillées en annexe A.2) dans une cellule électrolytique. L'hydroxyde de potassium KOH est utilisé comme solution d'électrolyte : on le prépare en diluant une solution aqueuse de KOH (40%). Une tension est alors appliquée entre les deux électrodes, ce qui provoque la génération de bulles de H<sub>2</sub> à l'interface Cu-graphène en raison du procédé de réduction de H<sub>2</sub>O (électrolyse de l'eau) à la cathode :



L'échantillon à la cathode est immergé lentement dans la solution à l'aide du micromanipulateur. Au cours de l'immersion, l'échantillon fait un angle 45° avec la solution afin de minimiser les contraintes appliquées sur le film lors de la séparation. Les bulles de H<sub>2</sub> aident à séparer le graphène de la surface Cu, d'où la dénomination transfert du graphène en utilisant les bulles « Bubble method ». Cependant, la production non contrôlée de bulles d'hydrogène peut entraîner des dommages mécaniques dans le film de graphène.



## 4 Optimisation du transfert par exfoliation électrochimique : du « Bubble-transfer » vers « Bubble-free transfer »

Les échantillons de graphène polycristallin synthétisés à l'IEMN ont servi pour optimiser le transfert en deux étapes. En effet, ces échantillons sont disponibles en relativement grande quantité car ils sont synthétisés localement et leur temps de croissance est relativement rapide. Au cours de ces essais, nous avons fait varier la tension appliquée aux bornes des électrodes (première optimisation) ainsi que la concentration de l'électrolyte (deuxième optimisation). Une investigation optique a permis d'analyser la morphologie et l'intégrité structurale du matériau pour chaque amélioration.

### 4.1 Optimisation de la tension appliquée aux bornes des électrodes

La formation de bulles d'hydrogène non contrôlée lors de la séparation endommage le film de graphène en générant des défauts dans la couche comme illustré sur la Figure II-10.c. La flèche rouge illustre des craquelures dans le graphène montrant la couleur de l'oxyde de silicium. Le niveau plus foncé de violet correspond à la monocouche de graphène. En effet, après report du film sur SiO<sub>2</sub>, des bulles d'H<sub>2</sub> générées sont piégées entre le film (PMMA/Graphène) et le substrat (Figure II-10.a), induisant des plis et des déchirures (désignées en flèche rouge sur la Figure II-10.b) dans le film après recuit.

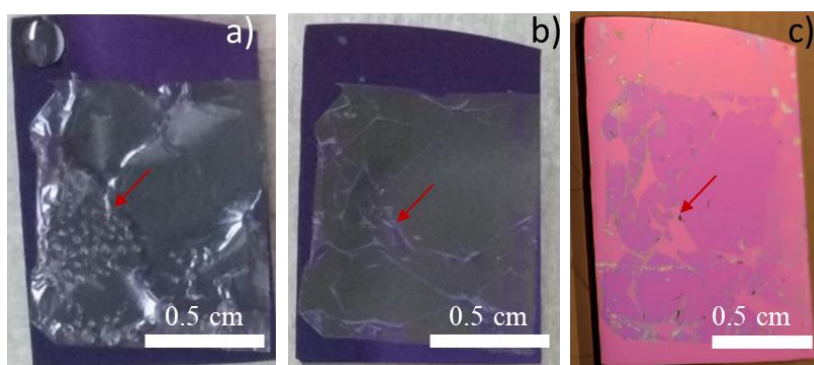


Figure II-10 : exemple d'un transfert réalisé avec une concentration 0.2mol/L et une tension élevée 4V (a) avant recuit (b) après recuit et (c) après retrait de PMMA. La couche est endommagée à cause des bulles désignées en flèche rouge sur la figure a.

En utilisant le graphène polycristallin synthétisé à l'IEMN, on cherche dans un premier temps à trouver la tension optimale permettant de séparer le graphène du cuivre tout en générant le minimum de bulles d'hydrogène.

La première optimisation consiste à déterminer la tension optimale tout en étudiant l'effet de la tension appliquée aux bornes des électrodes sur la qualité du transfert. Pour ce faire, quatre tensions ont été testées, soit (5V, 4V, 3V et 2V) avec une concentration de l'électrolyte fixée à 0.2 mol/L. Tous les autres paramètres et conditions de transfert sont gardés fixes.

A partir de la Figure II-11.a, on peut remarquer que lorsqu'on applique une tension 5V, on observe la formation d'un flux d'H<sub>2</sub> vigoureux qui cause l'enroulement du film

(PMMA/graphène) sur lui-même lors de la séparation. Nous remarquons que lorsque la tension appliquée diminue, le nombre de bulles piégées sous le graphène diminue.

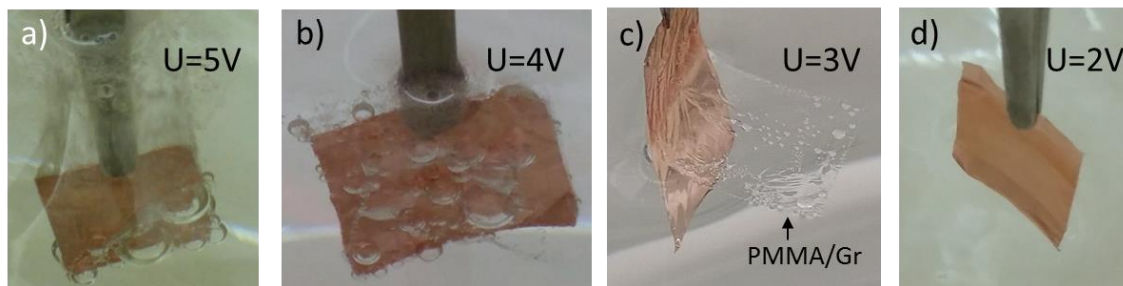


Figure II-11: Effet de la tension sur les bulles de  $H_2$  générées lors du transfert (a) flux vigoureux (b) moins de bulles (c) presque pas de bulles et (d) pas de bulles mais pas de réaction. La taille des échantillons est  $\sim 1cm^2$ .

On observe une séparation avec présence de bulles piégées pour 3V (Figure II-11.c). Il est à préciser que lorsque ces bulles sont piégées sous la couche graphène/PMMA, il est impossible de les enlever. Aucune réaction n'a lieu lorsqu'on applique une tension de 2V (Figure II-11.d). Donc, une deuxième optimisation fine en limitant la plage de tension entre 2V et 3V vise à trouver la tension minimale qui assure la séparation du graphène du cuivre. Cette tension minimale est obtenue en variant la tension entre 2V et 3V jusqu'à ce que le graphène commence à se détacher du cuivre. Nous avons conclu que 2,7V est la tension minimale qui permet de séparer le graphène du cuivre tout en générant le minimum de bulles d'hydrogène. La Figure II-12 montre le film (PMMA/graphène) sur  $SiO_2$  avant et après recuit pour deux valeurs de tension (3V, et 2,7V). Nous remarquons que le film qui a été transféré avec 2,7V (Figure II-12.b avant recuit et Figure II-12.d après recuit) présente le minimum de densité en bulles d'hydrogène piégés et ainsi le minimum de plis et de craquelures.

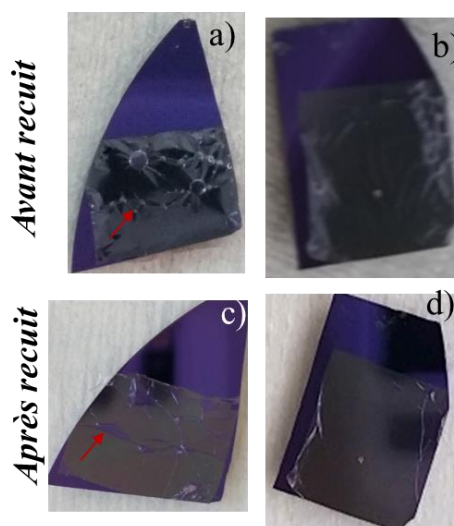


Figure II-12 : Première optimisation en utilisant le graphène synthétisé à l'IEMN pour une concentration 0.2mol/L. film (PMMA/Graphène) de taille  $\sim 1cm^2$  sur  $SiO_2$  avant et après recuit pour des potentiels (a,c) 3V (b,d) 2.7V.

## 4.2 Optimisation de la concentration de l'électrolyte

Un autre paramètre qui peut être optimisé, afin d'éliminer les bulles d'hydrogène piégées sous le graphène, est la concentration de l'électrolyte. Cette optimisation permettra d'obtenir une méthode « Bubble-free ».

Pour une tension optimale constante 2.7V, nous avons varié la concentration de l'électrolyte. Dans un volume de 500 ml d'eau dé-ionisée (DI), la solution mère KOH (40%) a été ajoutée par quantité de 0,5 ml (la concentration de la solution mère est 7140 mmol/L) jusqu'à ce que le graphène commence à se détacher du cuivre. Un optimum de 42 mmol/L (3ml de KOH (40%) dans 500 ml de DI) est alors obtenu pour une tension 2,7V permettant un transfert sans défauts et avec le minimum de contamination. La Figure II-13.a montre le film (PMMA/graphène) flottant à la surface de la solution sans la présence de bulles piégées sous le film. La Figure II-13.d fait référence au même film après report sur SiO<sub>2</sub>. Le film est homogène et ne présente pas de pli ou de déchirure.

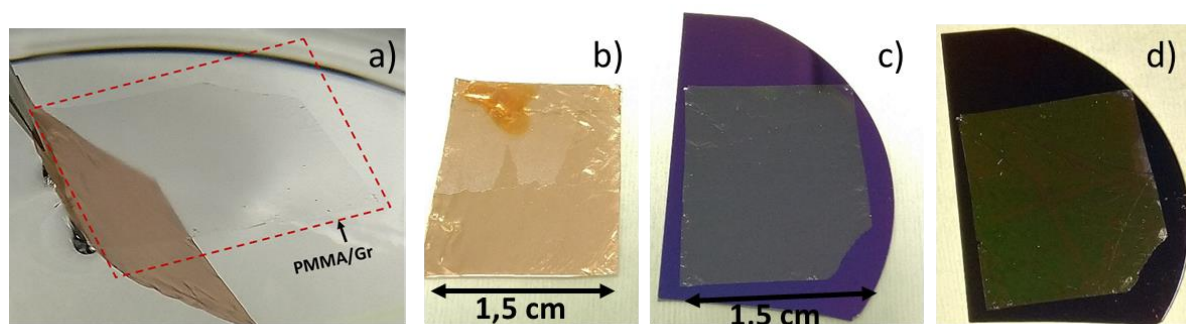


Figure II-13: transfert avec les paramètres optimaux (2,7V, 42 mmol/L) montrant le film PMMA/Graphène (a) au cours de la séparation du cuivre (b) sur cuivre (c) sur SiO<sub>2</sub> avant recuit (d) sur SiO<sub>2</sub> après recuit

Nous venons de voir les deux étapes ayant mené à l'optimisation du procédé de transfert du graphène sur cuivre utilisé dans ce travail. Le meilleur transfert est obtenu pour une méthode « Bubble free » sans bulles piégées sous le film de graphène. En utilisant la méthode d'exfoliation électrochimique, nous avons réussi à transférer le graphène polycristallin. Dans la suite de ce chapitre, nous allons discuter d'une façon plus détaillée, la caractérisation et la qualité de transfert du graphène monocristallin.

## 5 Caractérisation et transfert des monocristaux de graphène

### 5.1 Caractérisation morphologique et structurale des monocristaux de graphène avant transfert

Après la synthèse du graphène monocristallin réalisée à Irvine, nous avons utilisé deux techniques de caractérisation pour étudier le graphène synthétisé avant de procéder au transfert. Nous nous sommes intéressés aux résultats obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) et en spectroscopie Raman qui nous ont fourni des informations sur la structure et l'uniformité des échantillons de graphène. Les résultats présentés dans ce paragraphe sont obtenus suite à la caractérisation d'échantillons de graphène avec recuit post-croissance. La même étude est faite sur les échantillons sans recuit post-croissance dont les résultats sont présentés en annexe A.5

Tout d'abord, la première technique de caractérisation utilisée sur les échantillons suite à la croissance est la microscopie électronique à balayage (MEB). Celle-ci permet en premier lieu d'imager toutes les particularités du graphène, par exemple la forme de la couche synthétisée, les îlots multicouches, les joints de grains et la présence de trous dans la feuille de graphène. On retrouve dans la Figure II-14.a, prise avec un contraste inversé (voir annexe A.4 pour plus de détail), un échantillon de graphène avec recuit post-croissance. La forme hexagonale ainsi que l'absence de joints de grains attestent que le graphène synthétisé est monocristallin. La caractérisation de cet échantillon est réalisée seize mois après le recuit post-croissance. La Figure II-14.c est un grossissement de la zone encadrée en (b), on y observe trois contrastes différents, pointés par des cercles rouge, bleu et noir. Le cercle noir fait référence au substrat.

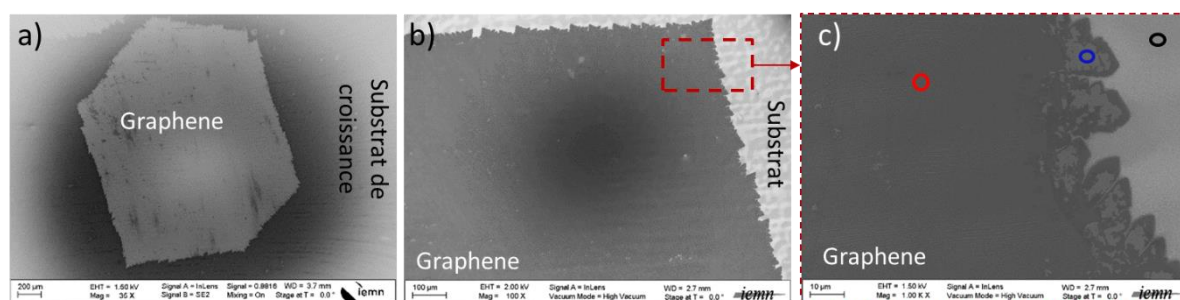


Figure II-14: graphène monocristallin avec recuit post-croissance avant transfert (a) image MEB d'un monocristal hexagonal de taille 2mm (b) image MEB prise au niveau du bord du graphène, (c) est un grossissement de la zone encadrée en rouge dans (b)

Afin de déterminer la source des trois contrastes sur l'image obtenue au MEB, nous avons effectué une caractérisation Raman. La Figure II-15.a est une image MEB au niveau du bord du monocristal de graphène. La Figure II-15.b présente les spectres Raman correspondant aux zones pointées sur l'image MEB de la Figure II-15.a. Les pics de graphène ( $G \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  et  $2D \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) sont présents dans les spectres des zones pointées par des symboles bleu, rouge et vert ; ils sont absents dans le spectre noir qui a été mesuré au niveau du substrat. Le spectre bleu est le spectre typique d'une monocouche de graphène de haute qualité sur cuivre avec  $I_{2D}/I_G > 2$ . Les spectres rouge et vert sont une combinaison du spectre noir et bleu.

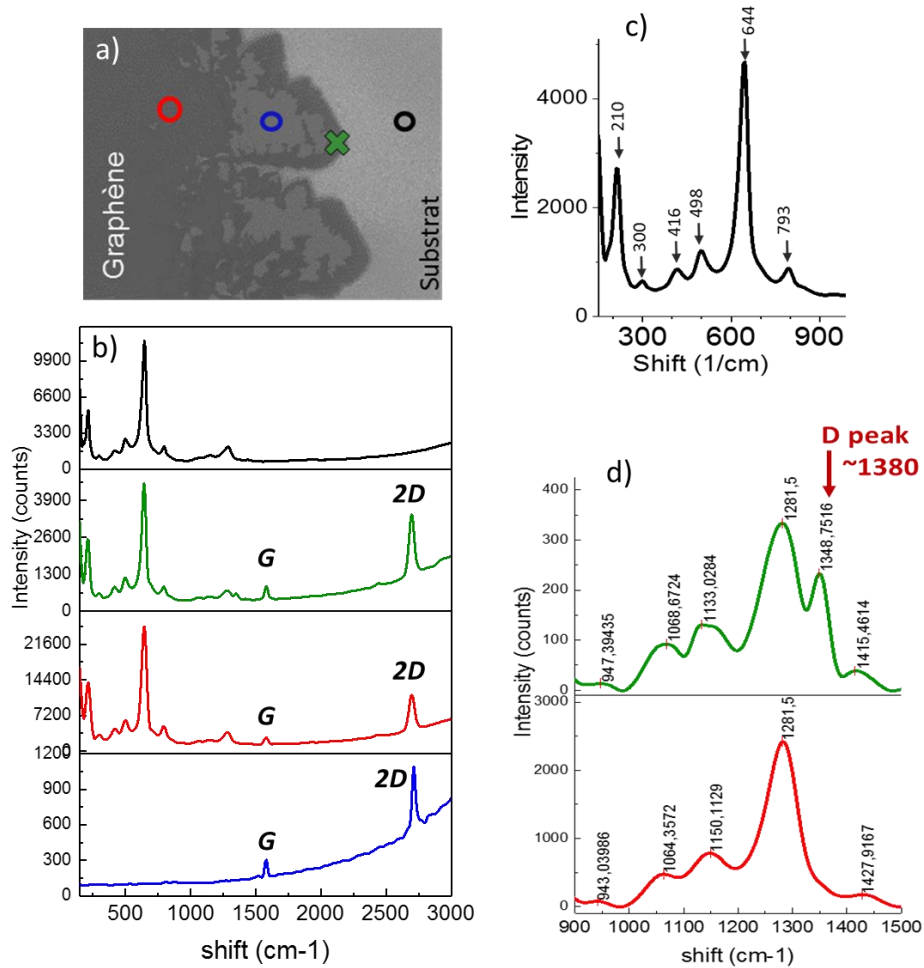


Figure II-15: (a) image MEB au niveau du bord d'un monocristal de graphène (b) spectres Raman correspondants aux zones pointées en a (c) zoom-in entre 0 et 900  $\text{cm}^{-1}$  au niveau du spectre noir de la figure b montrant les pics d'oxyde de cuivre (d) zoom-in entre 900  $\text{cm}^{-1}$  et 1500  $\text{cm}^{-1}$  au niveau des spectres rouges et vert de la figure b

Les spectres rouge, vert et noir contiennent des pics entre 900  $\text{cm}^{-1}$  et 1500  $\text{cm}^{-1}$  comme illustré sur la Figure II-15.d. Aucun de ces pics ne correspond au pic D (pic de défauts). Le pic D est observé sur l'extrême bord du graphène (croix verte sur l'image MEB de la Figure II-15.a) aux alentours de 1349  $\text{cm}^{-1}$ . Tous ces pics sont absents dans la zone bleue. L'absence du pic D loin du bord du graphène ainsi que la présence des pics G et 2D dans les zones pointées par les cercles rouge et bleu avec un rapport d'intensité  $I_{2D}/I_G > 2$  indique que le cristal de graphène est monocouche, homogène et de très haute qualité.

D'après la Figure II-15.c, les pics inférieurs à 900  $\text{cm}^{-1}$  sont tous attribués aux oxydes de cuivre ( $\text{CuO}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ )[101]. Ces pics d'oxyde de cuivre apparaissent dans les spectres rouge et vert sur la Figure II-15.b et sont absents dans la zone bleue. Ces oxydes sont donc à l'origine du contraste observé au niveau de la monocouche de graphène.

Le contraste est observé sur toute la surface couverte par le graphène. La croissance de cet échantillon est faite 16 mois au préalable, cependant l'oxydation sous le graphène n'est toujours pas homogène. Nous observons aussi que l'oxydation ne s'est pas produite sous le bord du graphène. Nous pouvons ainsi considérer que le cristal de graphène repose sur deux substrats différents, le cuivre et l'oxyde de cuivre.



## 5.2 Caractérisation morphologique des monocristaux de graphène sur SiO<sub>2</sub> après transfert

Nous nous intéressons dans cette section aux résultats obtenus suite au transfert du graphène, qui permettent d'évaluer l'impact de la méthode de transfert sur le graphène transféré. La méthode d'exfoliation électrochimique décrite et optimisée précédemment a été utilisée pour transférer les échantillons de graphène monocristallins avec et sans recuit post-croissance. Le substrat de transfert utilisé dans notre cas est l'oxyde de silicium 280 nm sur silicium.

La première caractérisation réalisée suite au transfert du graphène est une observation au microscope optique. La Figure II-16 représente les mêmes monocristaux de graphène avant et après transfert. A partir des images optiques du graphène sur SiO<sub>2</sub> (Figure II-16.b et Figure II-16.d), plusieurs observations permettent d'évaluer la qualité du transfert. Rappelons ici qu'un transfert de haute qualité implique une couche de graphène homogène sans déchirures ni trous, et minimise la quantité de résidus de PMMA à la surface du graphène. Ainsi, on retrouve sur les Figure II-16.c et Figure II-16.d la même forme des monocristaux avant et après transfert (Figure II-16.a et Figure II-16.b) et on peut remarquer que la couche de graphène est hexagonale et uniforme. La Figure II-16.c permet également d'observer que la majorité du domaine est monocouche avec seulement un petit centre de nucléation de couleur plus foncée, constitué de multicouches de graphène. La conservation de la forme hexagonale et l'absence de déchirures et de trous sur les échantillons transférés démontrent que le procédé de transfert conserve la structure du graphène sans l'endommager.

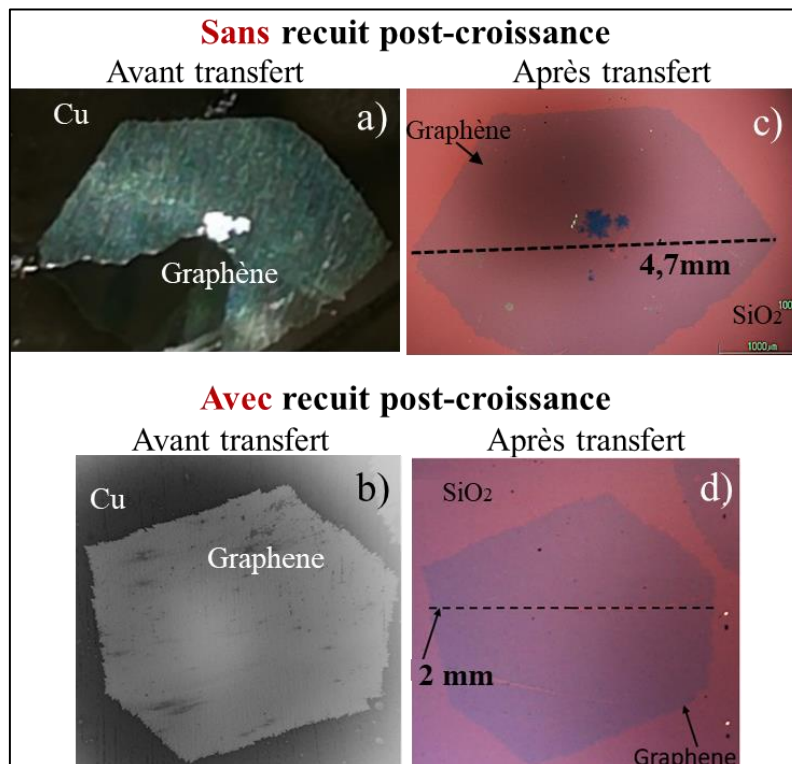


Figure II-16: (a) image optique d'un monocristal de graphène sans recuit avant transfert (b) image MEB d'un monocristal de graphène avec recuit avant transfert (c et d) images optiques des monocristaux transférés sur 280 nm d'oxyde de silicium sur silicium pour les échantillons sans et avec recuit respectivement.

L'observation en microscopie optique permet de faire une caractérisation et identification rapide du graphène à grande échelle. A ce niveau de grossissement, l'image ne permet pas de discerner ce qui se passe au niveau des zones où le cuivre n'a pas été oxydé sous le graphène. Pour ce faire, une caractérisation au MEB permettra une imagerie à très haute résolution du matériau au niveau de ces zones. On retrouve ainsi sur la Figure II-17, des images MEB prises au niveau du bord d'un cristal de graphène avec recuit post-croissance avant et après transfert. En s'intéressant tout d'abord à l'image à plus faible grossissement (Figure II-17.c), on peut remarquer que la surface de graphène est uniforme après transfert. Le contraste en microscopie MEB permet de vérifier que le procédé de transfert n'a pas endommagé la couche de graphène et n'a pas laissé de résidus de PMMA ou de contaminants, ce qui est une preuve de la qualité du transfert. Sur l'image à plus fort grossissement (Figure II-17.b), nous observons l'échelle microscopique, qu'avant transfert, l'oxydation du cuivre sous le graphène n'est pas homogène, les flèches rouges sur la Figure II-17 montrent des zones où le graphène est sur cuivre. L'oxydation non homogène sous le graphène a été discutée dans le paragraphe 5.1. Cependant, la Figure II-17.d montre que le transfert est homogène même si l'oxydation ne l'est pas avant transfert.

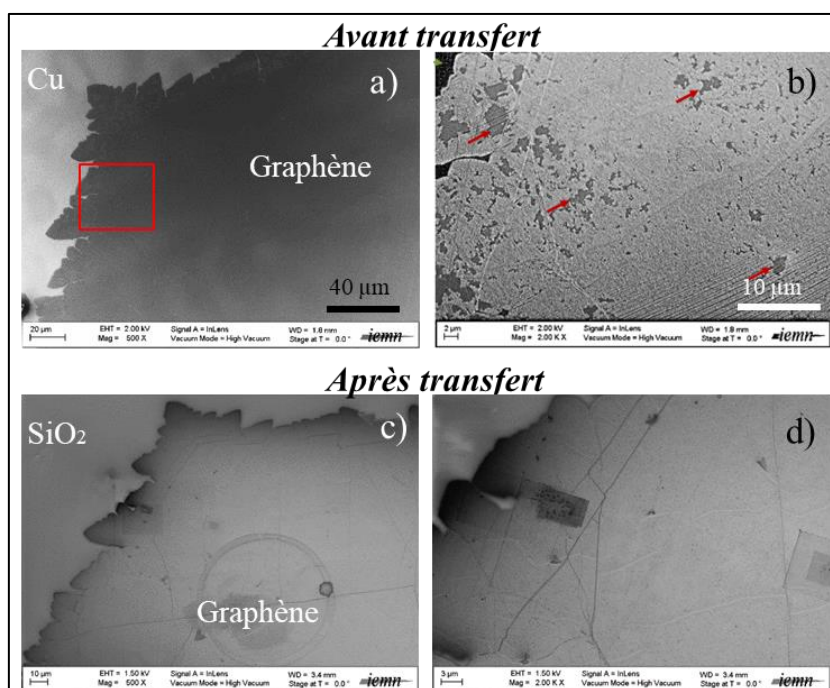


Figure II-17: Images MEB d'un échantillon de graphène avec recuit (a) avant transfert (b) grossissement de la zone encadrée en rouge dans a, l'image est prise avec un contraste inversé ; l'oxydation du cuivre sous le graphène n'est pas homogène, les flèches rouges pointant vers des zones où le graphène est sur cuivre (c et d) après transfert

L'analyse des images en microscopie optique et électronique démontre que le procédé de transfert par exfoliation électrochimique permet d'obtenir une couche homogène de graphène. Nous présenterons dans ce qui suit les résultats obtenus par spectroscopie Raman, qui permettent de quantifier la présence de défauts, le niveau de dopage du graphène suite au transfert ainsi que l'évolution des contraintes dans la couche de graphène.

## 5.3 Caractérisation physique des monocristaux de graphène avant et après transfert

### 5.3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur la qualité du graphène suite au transfert, la caractérisation par spectroscopie Raman a été faite sur différents échantillons de graphène monocristallin transférés sur  $\text{SiO}_2$ , deux échantillons sans recuit post-croissance et deux échantillons avec recuit post-croissance. Le spectre Raman mesuré sur un échantillon ayant subi un recuit est illustré sur la Figure II-18.c. On remarque dans le spectre Raman la présence des deux pics caractéristiques du graphène, soit le pic G à environ  $1580 \text{ cm}^{-1}$  et le pic 2D  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ . L'absence du pic D aux alentours de  $1380 \text{ cm}^{-1}$  (qui représente les défauts au niveau de la couche de graphène) montre que le graphène est de très bonne qualité. Des mesures effectuées à différents endroits attestent l'homogénéité du graphène transféré par exfoliation électrochimique. La valeur moyenne du rapport d'intensités du pic 2D sur le pic G ( $I_{2D}/I_G$ ) est d'environ 3. Ce rapport permet de confirmer que le graphène est monocouche. La largeur à mi-hauteur (FWHM) est de  $\sim 29 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui traduit une bonne qualité du cristal.

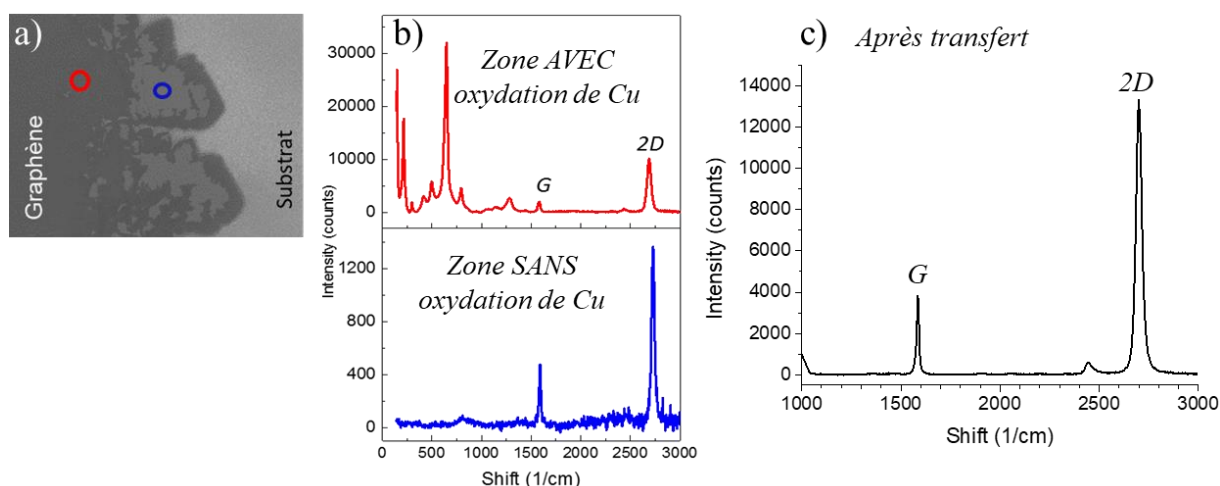


Figure II-18 : (a) image MEB au niveau du bord d'un monocristal de graphène avant transfert. (b) spectres Raman du graphène avant transfert correspondants aux zones pointées en a. Le bleu représente une zone où le graphène est sur cuivre. Le rouge représente une zone où le graphène est sur oxydes de cuivre. Les deux spectres sont obtenus sur le même cristal de graphène (c) spectres Raman du graphène après transfert sur  $\text{SiO}_2$ .

La Figure II-18.b montre des spectres représentatifs du graphène (avant transfert) sur cuivre et du graphène sur oxyde de cuivre après correction de la dérive (soustraction de la ligne de base). Les deux spectres sont obtenus sur le même cristal de graphène ayant subi un recuit post-croissance.

En comparant les spectres Raman du graphène avant et après transfert (Figure II-18), nous avons remarqué que les positions des pics G et 2D diffèrent (Tableau II-1) selon que le graphène repose sur cuivre ou sur oxyde de cuivre. Le déplacement des pics est fortement lié aux contraintes et aux dopages dus au substrat initial [102].



	Avant transfert		Après transfert sur SiO <sub>2</sub> /Si
	Zone sur Cu	Zone sur Oxyde de Cu	
$\nu_G$ (cm <sup>-1</sup> )	1590,5 ± 1	1579,6 ± 3	1594 ± 2
$\nu_{2D}$ (cm <sup>-1</sup> )	2729,5 ± 1	2688,3 ± 3,5	2714 ± 2

Tableau II-1 : comparaison des positions des pics G et 2D du graphène avant et après transfert

### 5.3.2 Profils de contraintes et de dopage

Nous étudions l'influence des contraintes liées aux substrats sur le graphène. Cette étude est basée sur la méthode « Vector Decomposition Method » décrite dans les références [102] et [103]. Nous avons ainsi représenté sur la Figure II-20 la fréquence du pic 2D en fonction de la fréquence du pic G. Les données de référence sont également représentées à savoir :

- La croix verte représente un graphène avec ( $\nu_{G0} = 1583$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{2D0} = 2707$  cm<sup>-1</sup>) en utilisant un laser 473 nm) qui est non dopé et non contraint.
- La ligne bleue (biax strain) représente une prédiction de ( $\nu_G, \nu_{2D}$ ) pour un graphène sous contrainte biaxiale non dopé.
- La ligne orange (p-doped) et la ligne rose (n-doped) représentent une prédiction de ( $\nu_G, \nu_{2D}$ ) pour un graphène non contraint mais dopé p ou n respectivement.
- Les barres noires désignent les valeurs des contraintes biaxiales.
- La ligne verte parallèle à la ligne bleue (biax strain) représente la valeur du dopage p

Avant transfert, l'oxydation du cuivre sous le graphène n'est pas homogène. Nous pouvons ainsi considérer qu'à l'échelle microscopique, le cristal de graphène repose sur deux substrats différents (le cuivre et l'oxyde de cuivre). Afin d'étudier la variation de contraintes et de dopage dans le graphène au niveau de ces deux zones, nous avons réalisé une cartographie Raman sous forme de « Profil » d'une longueur 15 μm au centre de l'échantillon avec un pas de 0.5 μm comme illustré sur la Figure II-19. Le profil Raman couvre une zone où le graphène est sur cuivre et une autre zone où le graphène est sur oxyde de cuivre.

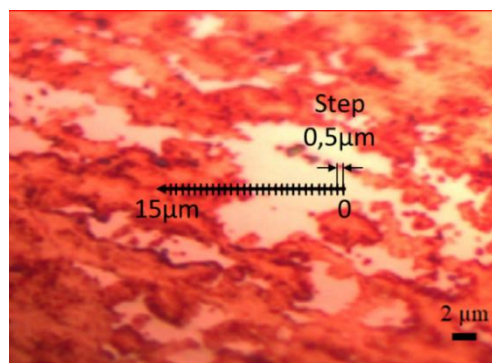


Figure II-19: image optique au niveau d'une zone centrale dans le graphène. La flèche représente le sens du profil Raman d'une longueur 15 μm avec un pas de 0.5 μm

Après transfert (sur SiO<sub>2</sub>/Si), l'étude est faite à échelle macroscopique puisque tous les échantillons transférés représentent le même contraste optique. Pour un échantillon donné, le spectre Raman est mesuré cette fois sur différents endroits de la surface. Ceci est reproduit pour 4 échantillons différents à savoir : deux échantillons ayant subi une oxydation du cuivre par

recuit après croissance du graphène (« with post ox-sample1 » et « with post ox-sample2 ») ; et deux échantillons sans autre forme de traitement de surface (« Pristine-sample1 » et « Pristine-sample2 »). Les données obtenues sont reportées sur la Figure II-20.b.

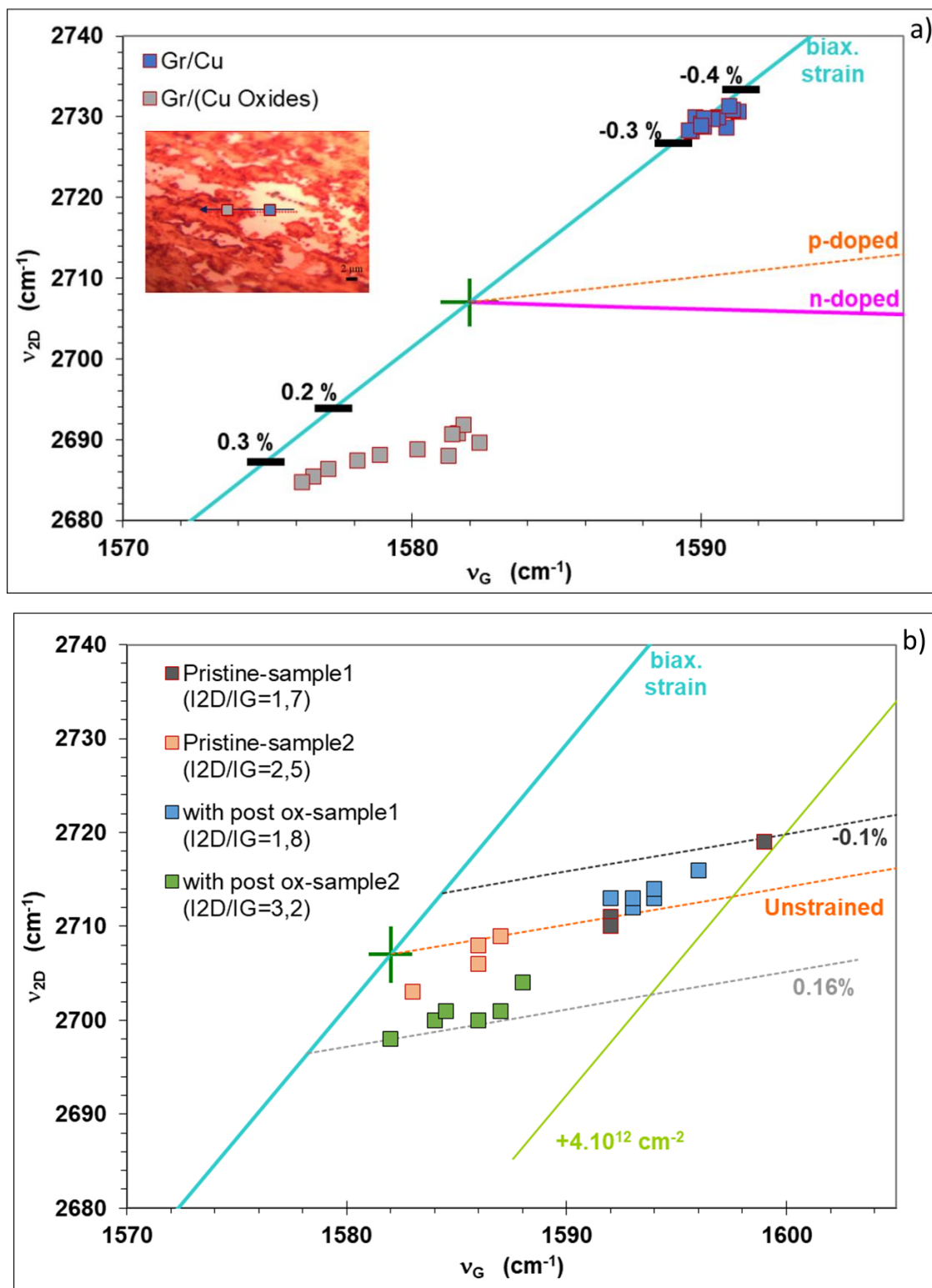


Figure II-20: Corrélation entre la fréquence du pic G et 2D du Raman de graphène ( $\nu_G, \nu_{2D}$ ) pour (a) échantillon avant transfert (b) échantillons après transfert ; les données sont obtenues de spectres Raman de quatre échantillons avec et sans recuit post-croissance.

Nous pouvons conclure qu'avant transfert (Figure II-20.a), le graphène sur cuivre est soumis à une contrainte biaxiale de compression de valeur  $-0.34 \pm 0.03$  % tandis que le graphène sur oxyde de cuivre est soumis à une contrainte biaxiale de tension de valeur  $0.3 \pm 0.1$  %.

Le transfert du graphène sur oxyde de silicium se traduit, selon les résultats obtenus en littérature, par un dopage de type p [104], [105]. Ainsi, d'après la Figure II-20.b montrant les résultats de graphène après transfert sur oxyde de silicium, nous remarquons que les contraintes biaxiales sont relâchées partout, et ce pour tous les échantillons. Les contraintes dans le graphène sont ainsi comprises entre  $-0.1\%$  et  $0.16\%$  pour tous les échantillons transférés dans le cadre de ce travail. Concernant le dopage, on peut conclure que tous les échantillons de graphène sont dopés après transfert. Les données ayant une évolution proche à la ligne orange, nous pouvons conclure que les échantillons ont un dopage ( $0 < p < 4.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ).

Les résultats obtenus sont cohérents avec les données de la littérature [106], qui montrent que les monocouches de graphène présentant un ratio  $1 < I_{2D}/I_G < 2$  ont des dopages élevés.

#### 5.4 Caractérisation électrique des monocristaux de graphène après transfert

Après avoir caractérisé morphologiquement et structurellement nos échantillons de graphène sur cuivre et suite au procédé de transfert par exfoliation électrochimique, nous présentons dans cette section les résultats portant sur l'utilisation de graphène pour des applications électroniques. Ceci inclut la mesure de résistance de contact et de résistivité dans le graphène afin de valider la méthode de transfert ainsi que le procédé de fabrication. Pour ce faire, nous avons utilisé un échantillon de graphène monocristallin ayant subi une oxydation de cuivre par recuit avant transfert.

L'approche TLM (Transmission Line Method) est envisagée pour caractériser la résistance de contact ainsi que la résistivité de la couche de graphène. La description théorique de cette méthode est fournie en annexe A.6. Sur le substrat, nous avons fabriqué plusieurs structures TLM (Figure II-21). Le procédé de fabrication se fait en trois grandes étapes : 1) transfert du graphène, 2) gravure par plasma  $O_2$  pour réaliser les rubans de graphène 3) évaporation du métal suivi d'une étape de lift-off. **L'ensemble de cette recette de fabrication est détaillé en annexe A.7.**

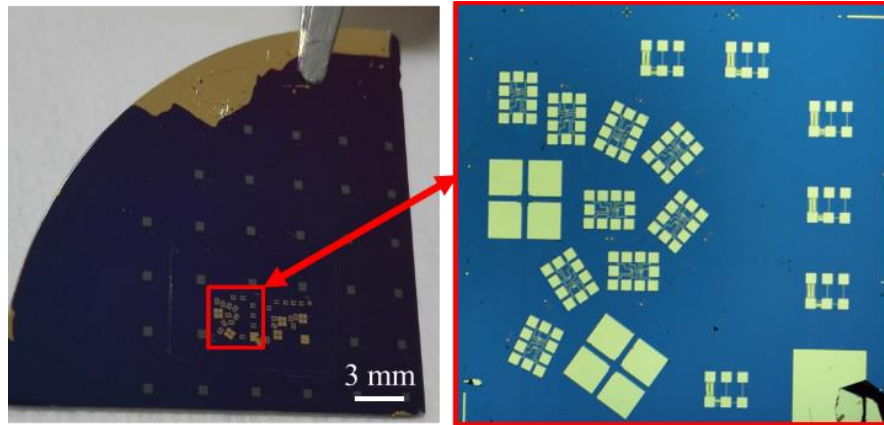


Figure II-21 : Photo de l'échantillon avec graphène monocristallin en fin de procédé. Le graphène monocristallin est localisé sur une petite surface (~16 mm<sup>2</sup>) de notre substrat, nous avons besoin d'adapter le masque pour chaque monocristal transféré.

La Figure II-22.a représente le dispositif réalisé pour mesurer la résistance de contact. Après transfert du graphène sur SiO<sub>2</sub> disposant de marques d'alignements pour se repérer, des rubans de graphène d'une largeur 12 μm ont été réalisés par gravure plasma O<sub>2</sub>. La Figure II-22.b est une image MEB où le ruban de graphène de forme rectangulaire situé sous les contacts métalliques est facilement identifiable. Des trous de 50 nm de diamètre ont été gravés dans le ruban de graphène comme illustré sur le masque (Figure II-22.c). L'objectif de ces trous étant d'améliorer l'adhésion entre le métal et le substrat et d'ajouter la contribution de contact par le bord « edge contact » quand le courant passe des contacts métalliques vers le graphène [107]. Des contacts métalliques Ni/Au (1.5/300 nm) ont été réalisés par évaporation thermique. Nous avons choisi de déposer 1.5 nm de nickel comme couche adhésive avant le dépôt d'or pour deux raisons. Premièrement, le nickel adhère mieux au SiO<sub>2</sub> que l'or pur. Deuxièmement, le nickel et l'or sont compatibles avec les produits chimiques utilisés dans le procédé.

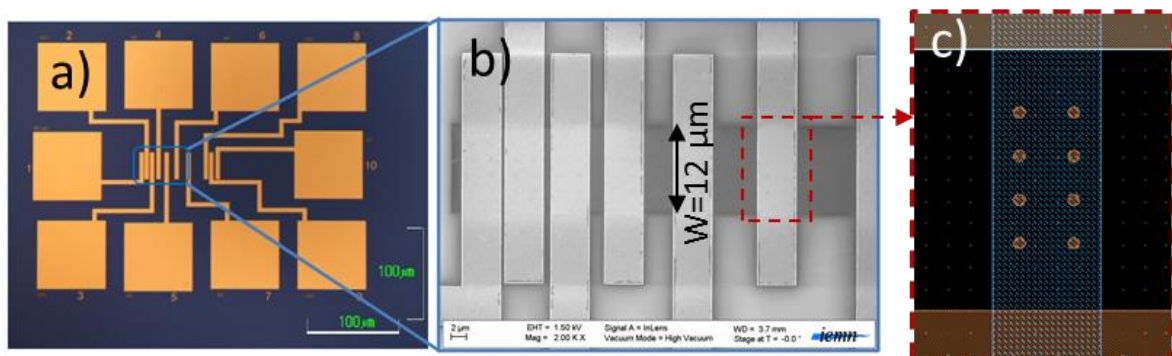


Figure II-22 : (a) image optique d'une structure TLM (b) image MEB montrant un grossissement de la zone encadrée en bleu en a, le ruban de graphène est de 12 μm (c) layout gds de la structure TLM montrant des trous de 50 μm gravés dans le graphène.

La distance entre deux contacts métalliques ( $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5$  et  $d_6$ ) est conçue pour des valeurs (0.5, 1, 2, 4, 6 et 8 μm). Nous précisons en outre que les contacts métalliques déposés sur le graphène (petits contacts) sont conçus pour être séparés des grands contacts sur lesquels les pointes de mesure seront posées (Figure II-22.a). La séparation des petits et des grands

contacts permet au métal d'adhérer fortement au substrat étant donné que les grands contacts sont déposés directement sur SiO<sub>2</sub>. Grâce à cette forte adhésion, aucun mouvement des contacts n'a été observé pendant les mesures sous pointes et les résultats de la mesure se sont révélés stables.

Nous avons tracé les courbes I-V obtenues à partir de deux contacts adjacents avec une distance de séparation différente. Les contacts ohmiques sont vérifiés par le comportement linéaire de la courbe I-V. Les résistances sont ensuite extraites et tracées en fonction de la distance de séparation. La Figure II-23 représente la résistance extraite avec l'erreur correspondante (valeurs moyennes des mesures faites sur six motifs TLM provenant du même transfert) et le meilleur fitting linéaire est choisi. Le fitting linéaire avec une petite valeur d'erreur type « standard value » montrant que les variations de la résistance mesurée sont proportionnelles à la distance de séparation entre les contacts, indique l'homogénéité du ruban de graphène. Selon la description théorique donnée en annexe A.7, les informations telles que  $R_c$  et  $\rho_{sh}$  sont déduites à partir du fit linéaire de la Figure II-23 comme suit «  $2R_c = 25 \Omega$  correspond à intersection avec l'axe vertical (Résistance) » et «  $\rho_{sh} = \text{pente} \times W$  (largeur de la bande de graphène) ». A partir de la Figure II-23, nous avons obtenu une résistance de contact de ( $R_c W = 150 \Omega \cdot \mu\text{m}$ ) et une résistivité surfacique ( $\rho_{sh} = 797 \Omega/\square$ ). La valeur de résistance de contact obtenue dans le cadre de ce travail est intéressante même si elle est plus élevée que la plus petite valeur rapportée en littérature, qui est de  $23 \Omega \cdot \mu\text{m}$  obtenue au point de Dirac avec un contact en Or pur.

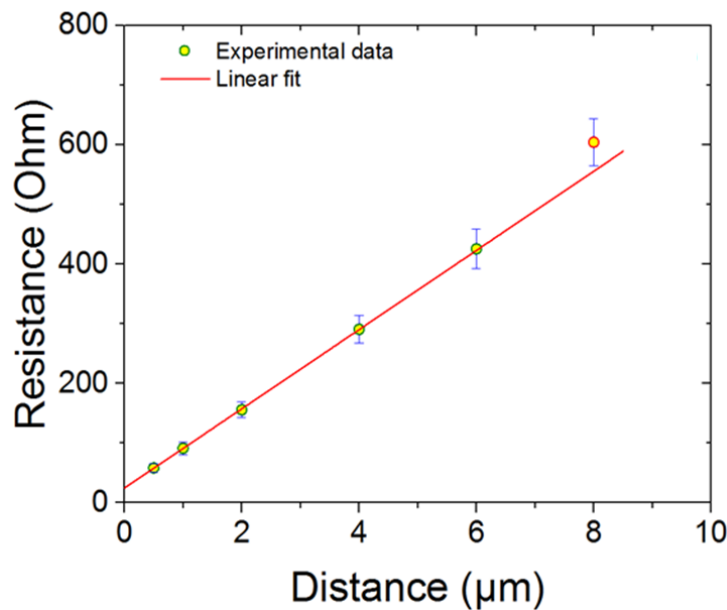


Figure II-23 : interprétation des résultats de TLM pour une largeur de ruban de graphène de  $W=12\mu\text{m}$

## 6 Conclusion

A partir de cristaux de graphène synthétisés sur des feuillets de cuivre à l'université d'Irvine allant jusqu'à quelques millimètres (~5mm), nous avons développé et mis au point au sein du laboratoire un système de transfert fiable du graphène, vers un support hôte. La technique utilisée est initialement connue sous la dénomination « Bubble transfer ». Elle est basée sur une approche d'exfoliation électrochimique exploitant l'effet des bulles générées à l'interface graphène/substrat. L'optimisation des paramètres de cette technique nous a permis d'évoluer vers un transfert sans bulles piégées sous le graphène « Bubble free transfer ».

L'optimisation de cette approche nous a permis de transférer des cristaux de graphène en préservant leur qualité. Ceci a été vérifié par différentes approches comparées de caractérisation avant et après transfert, allant de la microscopie électronique à balayage à la spectroscopie Raman. Cette méthode de transfert est rapide en comparaison à la technique de gravure du substrat cuivre par voie chimique (quelques minutes versus des dizaines d'heures).

Nous avons étudié l'impact de l'oxydation du cuivre sur les monocristaux de graphène à l'échelle microscopique. En effet, l'observation des cristaux montre une oxydation non uniforme du cuivre sous les cristaux de graphène, l'analyse de ces zones a permis de mettre en évidence que :

- Le graphène reposant sur les zones où le cuivre est oxydé présente des contraintes biaxiales en tension.
- Le graphène reposant sur les zones de cuivre non oxydé présente des contraintes biaxiales en compression.

Une fois le graphène transféré sur un support hôte (ici l'oxyde de silicium), ces effets de contrainte s'atténuent. On retrouve un matériau homogène, avec un niveau de dopage dépendant du substrat hôte. Tous les échantillons présentent un dopage ( $0 < p < 4.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) après transfert sur  $\text{SiO}_2$ .

Enfin, le procédé de transfert par exfoliation électrochimique a permis d'obtenir une résistivité surfacique du graphène sur oxyde de silicium ( $\rho_{\text{sh}} = 797 \text{ } \Omega/\text{carrée}$ ). La caractérisation électrique de dispositifs fabriqués sur un cristal de graphène ont également permis d'obtenir une résistance de contact de 150 ohm. $\mu\text{m}$ , en utilisant des contacts Ni/Au (1,5/50nm).



**CHAPITRE III : Réalisation  
d'hétérostructures hBN/Graphène/hBN  
par transfert sec et leur utilisation pour  
la fabrication de transistors**



## TABLE DES MATIERES – CHAPITRE III

CHAPITRE III : Réalisation d'hétérostructures hBN/Graphène/hBN par transfert sec et leur utilisation pour la fabrication de transistors .....	65
1 Motivation (la nécessité de l'encapsulation) .....	67
2 Exfoliation et caractérisation des cristaux 2D .....	68
2.1 Exfoliation du graphène .....	69
2.2 Exfoliation du nitrure de bore hexagonal hBN .....	72
3 Préparation des couches de matériaux à assembler .....	75
3.1 Préparation du graphène et du « Bottom hBN » .....	75
3.2 Préparation de la couche « Top hBN » .....	76
4 Encapsulation du graphène par assemblage des hétérostructures de Van der Waals... 78	
5 Mise en place de la plateforme de nano-manipulation « Stamping setup » .....	82
6 Fabrication et caractérisation morphologique et structurale des hétérostructures hBN/Graphène/hBN .....	84
6.1 Caractérisation optique des hétérostructures .....	84
6.2 Caractérisation Raman des hétérostructures .....	85
6.3 Caractérisation AFM des hétérostructures .....	86
7 Fabrication de FET à base de graphène encapsulé .....	88
7.1 Descriptif du masque et géométries utilisées .....	88
7.2 Contacts ohmiques unidimensionnel .....	90
7.3 Résultat préliminaire : fabrication du transistor .....	92
8 Conclusion .....	94

## 1 Motivation (la nécessité de l'encapsulation)

La mobilité électronique est l'une des propriétés attestant de la qualité électrique du graphène. Elle est limitée par les défauts structuraux et environnants. Sur SiO<sub>2</sub>, la mobilité est approximativement de l'ordre de 10 000 ~ 15 000 cm<sup>2</sup>/(V.s) [25]. En limitant l'interaction du graphène avec son environnement, une mobilité dépassant 200 000 cm<sup>2</sup>/(V.s) à température ambiante a été démontrée en utilisant des monocouches de graphène suspendues, cette mobilité est obtenue pour une densité d'électrons ~2x10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> [27]. Cependant, la couche de graphène en suspension est fragile et entraîne de nombreux défis de fabrication et des problèmes de fiabilité. Une autre approche consiste à utiliser un meilleur substrat, tel que le nitrure de bore hexagonal (hBN) [108]–[110], qui a la même structure atomique que le graphène.

Il a été démontré ces dernières années que l'encapsulation du graphène avec du hBN permet d'améliorer de façon spectaculaire ses propriétés de conduction électrique. L'encapsulation du graphène avec du hBN a permis d'obtenir une mobilité de 180 000 cm<sup>2</sup>/(V.s) à température ambiante, presque similaire au graphène suspendu [27], [111] et d'atteindre une mobilité 1 800 000 cm<sup>2</sup>/(V.s) à température cryogénique 9K [111]. En effet, le hBN est à la fois un substrat idéal pour le graphène et une couche de passivation idéale contre l'environnement. Les couches de hBN empêchent la contamination du graphène qui peut être due aux produits chimiques utilisés dans le procédé de fabrication des dispositifs.

Le Tableau III-1 compare les mobilités de monocouches de graphène synthétisées via différentes méthodes, avec et sans encapsulation.

	Préparation du graphène	Mobilité cm <sup>2</sup> /(V.s)	Densité (/cm <sup>2</sup> )	Température	Réf	Année
Non encapsulé	Exfoliation mécanique	10 000		1.7°K	[112]	2005
	Epitaxie SiC	7500 (Hall)	1,6x10 <sup>12</sup>	Ambiante	[113], [114]	2013
	CVD	10 000		Ambiante	[25]	2014
Encapsulé par du hBN	Exfoliation mécanique	100 000	n>4x10 <sup>12</sup>	Ambiante	[110]	2011
		140 000		Ambiante	[115]	2013
		180 000		Ambiante	[24]	2018
		1 800 000		9K	[24]	2018
	CVD	350 000	6x10 <sup>10</sup>	1,6 K	[85]	2015

Tableau III-1 : Comparaison des mobilités du graphène monocouche avec et sans encapsulation

L'excellente mobilité du graphène en fait un matériau de choix pour les applications radiofréquence (RF). Des transistors à base de graphène (GFET) ont été étudiés par plusieurs groupes depuis la première démonstration par le laboratoire de recherche d'IBM en 2008 [116][117]–[119]. Cependant, malgré les excellentes performances RF obtenues, ces dispositifs ont des mobilités ne dépassant pas  $5\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  à température ambiante. Cette limitation est associée à la dégradation de la mobilité causée par le procédé de dépôt du diélectrique de grille sur le graphène qui introduit des défauts considérables dans le réseau du graphène, [120], [121] sans oublier l'interaction du graphène avec le substrat. L'encapsulation du graphène par le h-BN permet de remédier à ces problèmes en rendant le graphène pratiquement insensible à son environnement [44], [122].

Ce troisième chapitre sera consacré à la description de la fabrication des hétérostructures h-BN/Graphène/h-BN et à leur utilisation dans la fabrication de transistors. Ainsi, dans une première partie je décrirai :

- Les méthodes d'exfoliations mécaniques des couches de graphène et de h-BN adaptées à la taille des cristaux disponibles, et leur caractérisation par spectroscopie Raman et par microscopie AFM
- Les méthodes d'empilement de ces couches par transfert sec pour former des hétérostructures hBN/Gr/hBN
- Le système mis en place pour aligner et superposer les différentes couches, que j'ai développé dans le cadre de cette thèse, sera également décrit, et les hétérostructures obtenues seront présentées et caractérisées.

Dans la deuxième partie, les résultats préliminaires obtenus sur les hétérostructures fabriquées seront présentés. Un premier dispositif complet a été fabriqué. Cependant les caractérisations électriques ont montré la nécessité d'améliorer cette étape technologique.

## 2 Exfoliation et caractérisation des cristaux 2D

L'exfoliation mécanique est une approche de synthèse nécessaire pour l'étude de nouveaux matériaux 2D. Cette orientation est prise dans la mesure où la croissance des matériaux 2D autres que le graphène est toujours un grand défi scientifique. En effet, de nombreuses études s'intéressent à l'obtention des cristaux de haute qualité, de matériaux à larges dimensions latérales et d'épaisseurs contrôlables.

Le principe de l'exfoliation mécanique à l'aide d'un matériau adhésif réside dans la possibilité de séparer les couches d'un cristal volumique lamellaire avec un adhésif, et de les transférer sur le substrat désiré. Historiquement, un simple ruban adhésif (scotch) fut le premier moyen à être utilisé afin d'isoler pour la première fois un matériau 2D (le graphène)[2]. Cependant, le taux de réussite de ce type de transfert (exfoliation mécanique) en utilisant du scotch est faible et l'épaisseur ne peut pas être contrôlée pour les matériaux 2D autre que le graphène, sans oublier l'énorme quantité de résidus laissés par le scotch sur le substrat.

Dans ce travail, des couches de graphène et de hBN sont mécaniquement exfoliées à partir d'échantillons massifs. Les cristaux de hBN ont été obtenus par synthèse à haute pression et haute température selon les travaux de Taniguchi [123]. Quant aux cristaux de graphite, nous les avons commandés auprès de la société « NGS Naturgraphit » [124]. Le type de cristaux de graphite que nous avons choisi pour nos expériences sont nommés « Flaggy Flakes » et sont des cristaux de graphite naturels caractérisés par leur fine épaisseur (~1mm) et leur haute pureté (teneur en carbone 99.9%).

## 2.1 Exfoliation du graphène

L'exfoliation mécanique du graphite peut être faite avec différents types de matériaux adhésifs ; dans ce travail, nous avons exfolié le cristal de graphite (montré sur la Figure III-1.a) en utilisant un ruban adhésif bleu (Ultron Systems company) qui est fréquemment utilisé en environnement salle blanche (SB), car il laisse très peu de résidus sur le substrat comparé au scotch normal. Il existe plusieurs variétés de ruban adhésif bleu, celui que nous avons choisi est caractérisé par une adhésion suffisamment élevée pour adhérer au graphite et suffisamment faible pour une manœuvre facile lors de l'exfoliation. La Figure III-1 illustre les étapes du procédé d'exfoliation d'un Crystal de graphite.

Pour exfolier le graphène, on commence par extraire des plots de graphite du cristal volumique initial en mettant sa surface plusieurs fois en contact avec le scotch SB de façon à former une zone dense (d'environ 2 cm) de cristaux lamellaires (Figure III-1.b et Figure III-1.c). Ces derniers n'étant pas encore suffisamment fins, ils sont ensuite exfoliés en repliant le scotch SB sur lui-même (Figure III-1.d). Cette étape, répétée 5 fois, permet de répartir les cristaux sur le scotch et de les amincir (Figure III-1.e) ; en effet à chaque fois, les flocons sont divisés en couches de plus en plus minces.

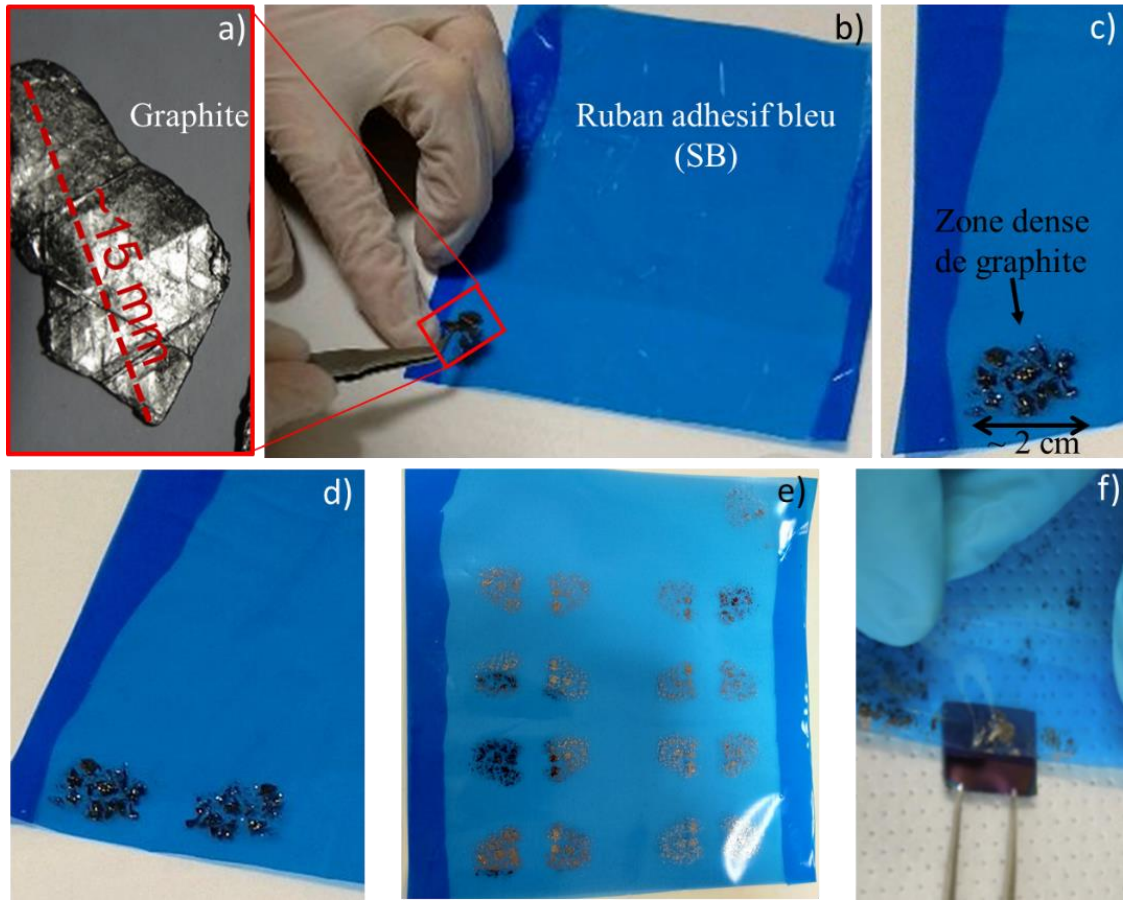


Figure III-1: les étapes du procédé d'exfoliation mécanique des cristaux de graphite en utilisant un ruban adhésif (a) cristal de graphite (b et c) le cristal de graphite est mis en contact plusieurs fois avec le scotch SB de façon à former une zone dense de cristaux lamellaires (d) le scotch (SB) est replié sur lui-même pour dupliquer la zone dense (e) Cette étape, répétée 5 fois, permet de répartir les cristaux sur le scotch (f) le ruban adhésif est mis en contact avec le substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  et retiré doucement pour compléter l'exfoliation.

Une observation à l'œil nu permet de retrouver la zone la plus brillante, qui sera alors utilisée pour le transfert sur substrat silicium. Ce transfert s'effectue en découpant et en collant la zone sélectionnée du ruban sur un substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  préalablement nettoyé au plasma  $\text{O}_2$  à une puissance 100 W pendant 5min. Ce nettoyage permet d'éliminer efficacement les adsorbats ambiants de la surface (Figure III-2.a). En utilisant un coton-tige pour salle blanche, on appuie délicatement pendant 2 minutes afin d'améliorer l'adhésion entre le ruban adhésif et le substrat hôte. L'ensemble est recuit à  $100^\circ\text{C}$  pendant 2 min à l'air ambiant sur une plaque chauffante classique. Cette étape de recuit permet de chasser les molécules de gaz piégées entre le graphite et le substrat à travers les bords (Figure III-2.b et Figure III-2.c) et ainsi maximiser la surface de contact uniforme à l'interface entre le graphite exfolié et le substrat. Une fois que l'échantillon a été refroidi à la température ambiante, le ruban adhésif est retiré doucement comme illustré sur la Figure III-1.e, ce qui complète l'exfoliation.

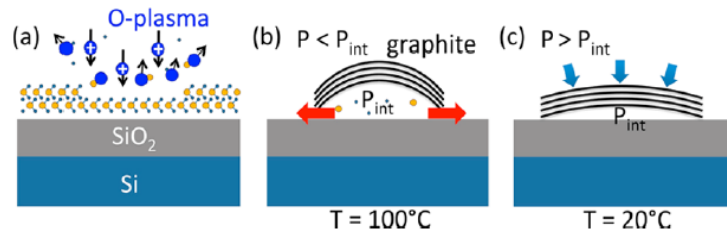


Figure III-2: les étapes clé du procédé d'exfoliation formulé par Yuan pour les matériaux 2D permettant l'obtention d'une surface exceptionnellement large (a) le nettoyage au plasma Oxygène permet d'éliminer efficacement les adsorbats ambiants de la surface du substrat SiO<sub>2</sub>/Si (b) le recuit du substrat en contact avec le graphite sur le ruban adhésif engendre une pression à l'interface (c) le refroidissement à température ambiante entraîne une baisse de la pression à l'interface. La différence de pression qui en résulte entraîne un espacement faible et uniforme entre le graphite et le substrat ce qui améliore l'interaction de van der Waals à l'interface [125]

Après avoir complété l'exfoliation, je scanne l'échantillon sous l'objectif d'un microscope optique. Cette étape d'analyse au microscope est nécessaire mais fastidieuse puisqu'elle nécessite à peu près 3h pour scanner une surface (~1cm<sup>2</sup>) et distinguer ainsi, parmi les dépôts, les quelques zones utiles réparties de manière aléatoire sur le substrat. L'inspection par microscopie optique montre le transfert réussi d'une monocouche de graphène sur le substrat SiO<sub>2</sub>/Si (Figure III-3).

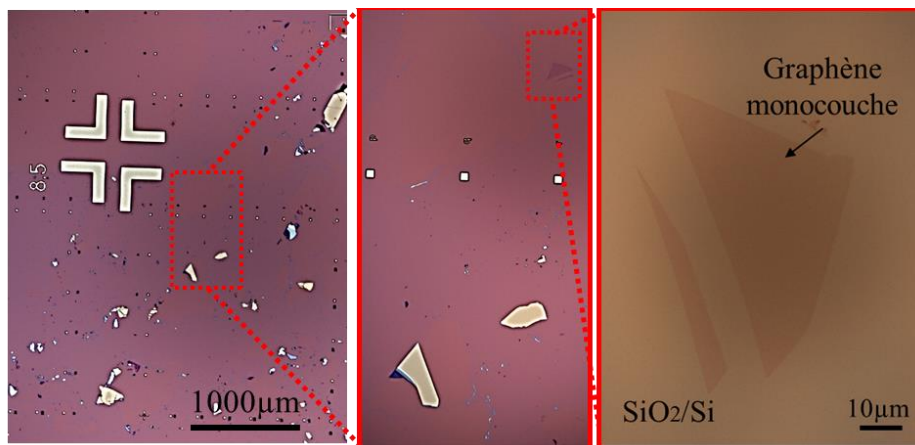


Figure III-3 : image en microscopie optique de graphène exfoliée mécaniquement à la surface d'un substrat SiO<sub>2</sub>/Si puis repéré par des marques d'alignement

La distinction d'une monocouche de graphène d'une bicouche (bilayer) en se basant sur le contraste de couleur est parfois délicate. On utilise ainsi la spectroscopie Raman. En effet, le spectre d'une monocouche diffère de façon claire de celui d'une bicouche comme illustré sur la Figure III-4. Le pic 2D symétrique (monocouche) est transformé en une structure à quatre composantes (bicouche) à cause de l'interaction entre les deux couches de graphène (dédoublage des niveaux électroniques) [126]. La décomposition du pic 2D en quatre composantes est représentée en annexe B.1. La Figure III-4 montre un changement significatif de forme et d'intensité du pic 2D du graphène bicouche par rapport au graphite. Le pic 2D dans le spectre de graphite (bleu) est une structure à deux composantes [126] avec un rapport d'intensités  $I_{2D}/I_G < 2$ .

Le spectre Raman de couleur verte correspond à celui d'une monocouche de graphène avec la présence des deux pics caractéristiques du graphène, soit le pic G  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  et le pic 2D  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ . L'absence du pic D aux alentours de  $1380\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre indique l'absence de défauts de réseau au niveau de la couche de graphène [127]. Le rapport d'intensité du pic 2D sur le pic G ( $I_{2D}/I_G = 2,3 > 2$ ) permet de confirmer que le graphène exfolié est monocouche. La largeur à mi-hauteur (FWHM) extraite est  $\sim 25\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur sera discutée lorsque le graphène sera encapsulé par le BN.

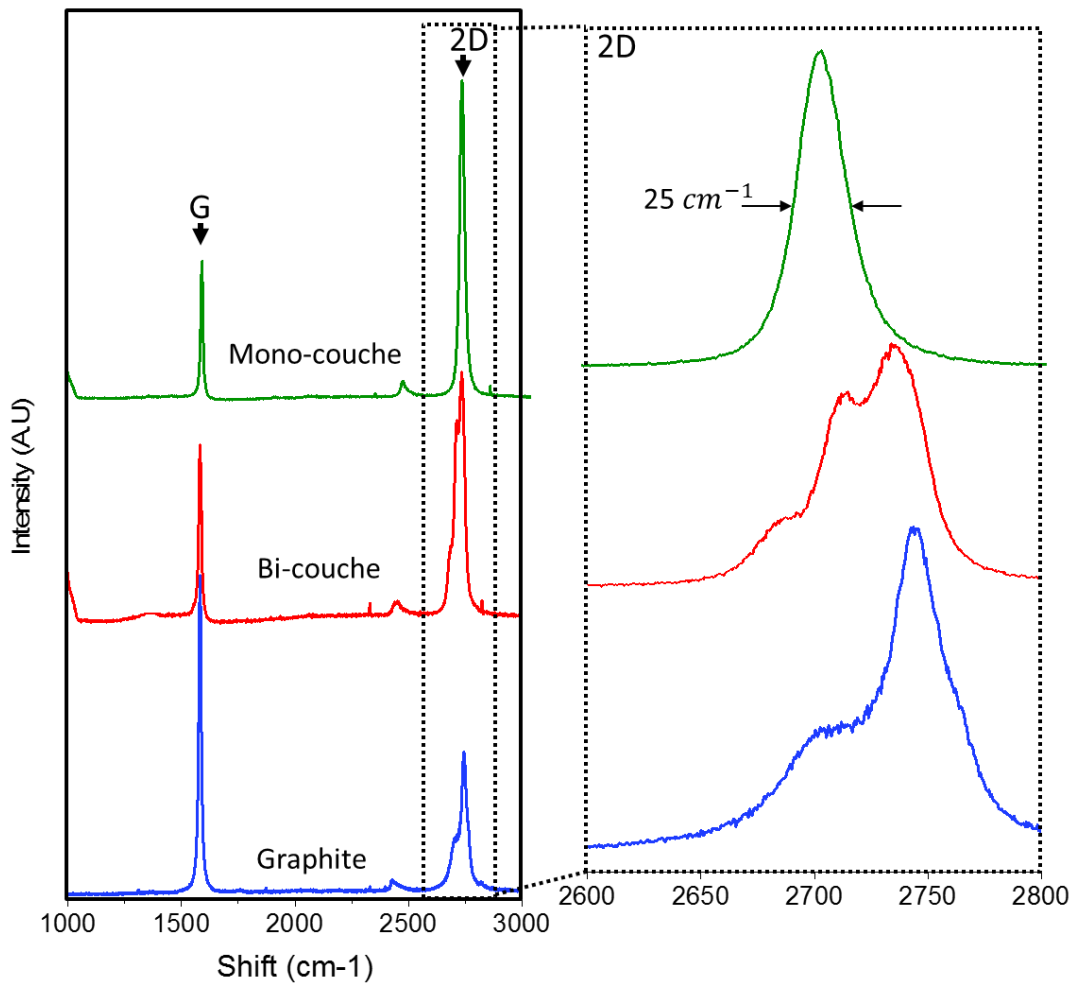


Figure III-4: Spectres Raman du graphène monocouche « monolayer », graphène bicouche « bilayer » et graphite exfoliés sur substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

## 2.2 Exfoliation du nitrure de bore hexagonal hBN

Les cristaux de hBN que nous avons (Groupe de M. Tanigushi) [123] sont de petites tailles (environ 1mm), et ne sont pas manipulables avec la technique du ruban adhésif comme pour le graphène. Dans ce cas, des techniques d'exfoliation à base de PDMS (Polydiméthylsiloxane) sont plus adaptées. Dans ce travail, des cristaux fins de hBN de taille  $\sim 1\text{mm}$  (Figure III-5.a) sont exfoliés en utilisant deux blocs de PDMS (Figure III-5.b) préparés



localement (voir recette en annexe B.2). Ce processus permet d'obtenir des couches de hBN qui sont propres et substantiellement plus larges que celles exfoliés avec du scotch.

### ➤ Préparation du « PDMS Stamp »

Le PDMS avec le hBN exfolié est nommé « PDMS Stamp ». La préparation du « PDMS Stamp » se fait en plaçant le cristal de hBN entre les surfaces planes des deux blocs de PDMS. L'application d'une légère pression manuelle suivie de la séparation des deux blocs permet un premier amincissement du cristal de hBN. On répète l'opération plusieurs fois jusqu'à ce que le hBN soit partout sur la surface du PDMS. La Figure III-5.c montre une image optique du hBN exfolié sur le bloc de PDMS. Le « PDMS Stamp » peut être utilisé plusieurs fois tant qu'on arrive à obtenir du matériau de taille suffisante (dans notre cas, de l'ordre d'une vingtaine de micromètres).

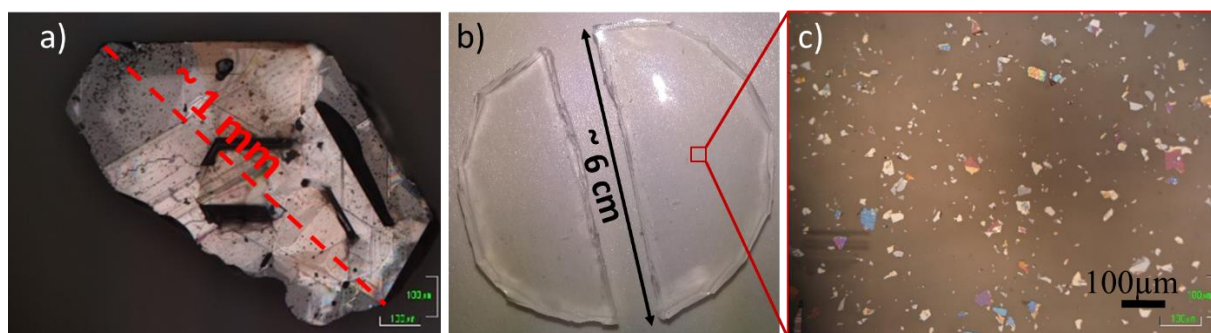


Figure III-5: (a) Image optique d'un cristal de hBN (b) Deux blocs de PDMS servant à l'exfoliation du hBN (c) image optique du PDMS Stamp « hBN exfolié sur PDMS », les paillettes de couleurs différentes sont le hBN.

### ➤ Transfert du hBN vers un substrat souhaité

Afin de compléter l'exfoliation, le hBN doit être transféré du PDMS vers le substrat souhaité. Les Figure III-6.a et Figure III-6.b illustrent la méthode dans le cas d'un substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . On place le substrat contre le « PDMS Stamp » et on applique une force constante. On détache ensuite le substrat du « PDMS Stamp ». Grâce aux forces de Van der Waals, des couches de hBN adhèrent au substrat et sont exfoliés de leur forme plus volumineuse sur le PDMS.



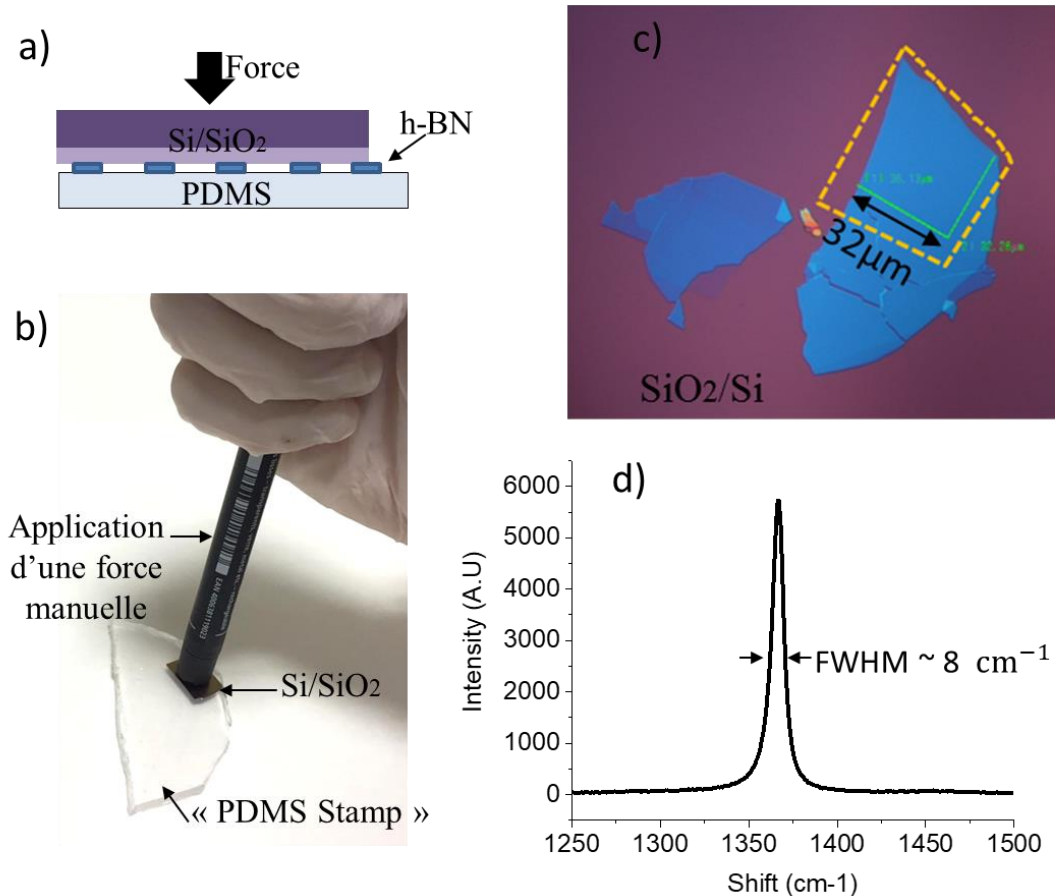


Figure III-6: (a) illustration montrant la méthode de l'exfoliation du hBN sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si (b) réalisation expérimentale de l'étape illustrée en (a). (c) image optique du hBN exfolié sur SiO<sub>2</sub> (e) spectre Raman du hBN exfolié sur SiO<sub>2</sub>.

Comme pour le graphène, l'échantillon doit être scanné sous l'objectif d'un microscope optique afin de distinguer parmi les dépôts les quelques zones utiles réparties de manière aléatoire sur le substrat. Cette remarque est valable pour tout matériau 2D synthétisé par exfoliation.

L'image optique sur la Figure III-6.c montre un exemple d'une couche de hBN exfoliée sur SiO<sub>2</sub>/Si. La zone encadrée par des traits pointillés est homogène (c.-à-d. même épaisseur partout) et ne présentant pas de plis ou de déchirures. La couleur bleue et le niveau de contraste montrent que l'épaisseur de la couche est  $25 \text{ nm} < e < 40 \text{ nm}$  ; la corrélation entre le contraste et l'épaisseur a été validé par mesure AFM.

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur la qualité du hBN que nous avons utilisé pour nos expériences, la caractérisation par spectroscopie Raman a été faite sur une couche de hBN exfoliée sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si. Le spectre Raman caractéristique est illustré sur la Figure III-6.d. On remarque dans le spectre, la présence du pic caractéristique du hBN à environ  $1366 \text{ cm}^{-1}$ . La largeur à mi-hauteur  $\text{FWHM} \sim 8 \text{ cm}^{-1}$  montre que le matériau exfolié est de très bonne qualité [128].

### 3 Préparation des couches de matériaux à assembler

Le graphène monocouche ou bicouche est un film qui se conforme de façon remarquable à la morphologie du substrat sous-jacent. Comme la surface d'un substrat SiO<sub>2</sub> présente des ondulations à l'échelle atomique (Figure III-7.a); le graphène transféré épousera la forme du substrat et aura donc des ondulations similaires à celles de la surface du SiO<sub>2</sub> [129], [130]. Le graphène sur hBN, en revanche, sera moins ondulé, car en particulier le hBN multicouche est atomiquement plat, il ne présente pas d'ondulations comme illustré sur l'image AFM de la Figure III-7.b [108].

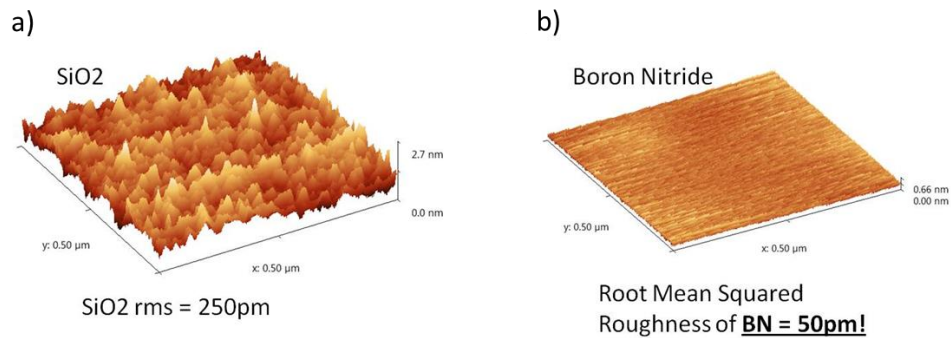


Figure III-7: images AFM montrant la rugosité de la surface du (a) SiO<sub>2</sub> (b) hBN

L'objectif de ce chapitre étant l'encapsulation du graphène avec du hBN; les hétérostructures résultantes serviront de base pour la réalisation de transistors « Top-Gate » pour l'étude des propriétés électroniques. L'encapsulation du graphène nécessite ainsi l'utilisation de deux couches de hBN comme illustré sur la Figure III-8, une première couche utilisée comme un substrat qu'on a nommé « **Bottom-hBN** » et une deuxième couche utilisée comme un diélectrique ultra-mince de grille qu'on a nommé « **Top-hBN** ».

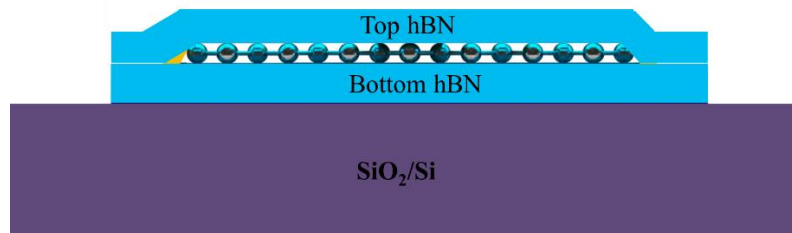


Figure III-8: schéma en coupe transversale de l'hétérostructure à réaliser

#### 3.1 Préparation du graphène et du « Bottom hBN »

Les couches de matériaux (graphène et « Bottom hBN ») sont synthétisées par exfoliation mécanique sur des substrats SiO<sub>2</sub>/Si en utilisant les méthodes détaillées dans la partie 2. Il est à préciser que les substrats disposent de marques d'alignement pour se repérer et leur taille est ~1 cm<sup>2</sup>.

Par contraste optique et par spectroscopie Raman, nous sélectionnons du graphène monocouche ou bicouche et une couche mince de hBN d'une épaisseur (25 nm < e < 40 nm).

Outre l'épaisseur de la couche, le choix des matériaux à combiner (« Bottom hBN » et graphène) se fait en respectant les contraintes imposées en annexe B.4.

### 3.2 Préparation de la couche « Top hBN »

Contrairement à la couche « Bottom hBN », la préparation de la couche « Top hBN » se fait par exfoliation du nitrure de bore sur une couche de PMMA. La Figure III-9.a illustre schématiquement les étapes de l'exfoliation de Top hBN.

La première étape consiste à préparer le substrat (PMMA/PVA/Scotch/Lame de verre). On commence par placer un ruban adhésif transparent (HD CLEAR DUCK) sur une lame de verre (le côté adhésif en contact avec la lame de verre (lame de microscope)). Ensuite, à l'aide d'une pipette, on étale manuellement du PVA (Polyvinyl Alcohol) sur le ruban adhésif collé à la lame de verre (voir annexe B.3 pour la préparation d'une solution de PVA). La solution de PVA avec une concentration 13% est très visqueuse et est ainsi difficile à déposer en utilisant une tournette. Le tout est recuit à 90°C pendant 5 à 10 min pour durcir la couche de PVA. Une couche de PMMA (50K) est ensuite déposée sur le PVA par tournette suivie d'un recuit à 110°C pendant 10 min.

Le bloc (Glass slide/Scotch tape/PVA/PMMA) est mis en contact avec le « PDMS Stamp » (la préparation du « PDMS Stamp » est détaillée dans la partie 2.2). On applique une force manuelle constante. On détache ensuite le bloc du Stamp. Grace aux forces de Van der Waals, des couches de hBN adhèrent au PMMA et sont exfoliées de leur forme plus volumineuse sur le PDMS.

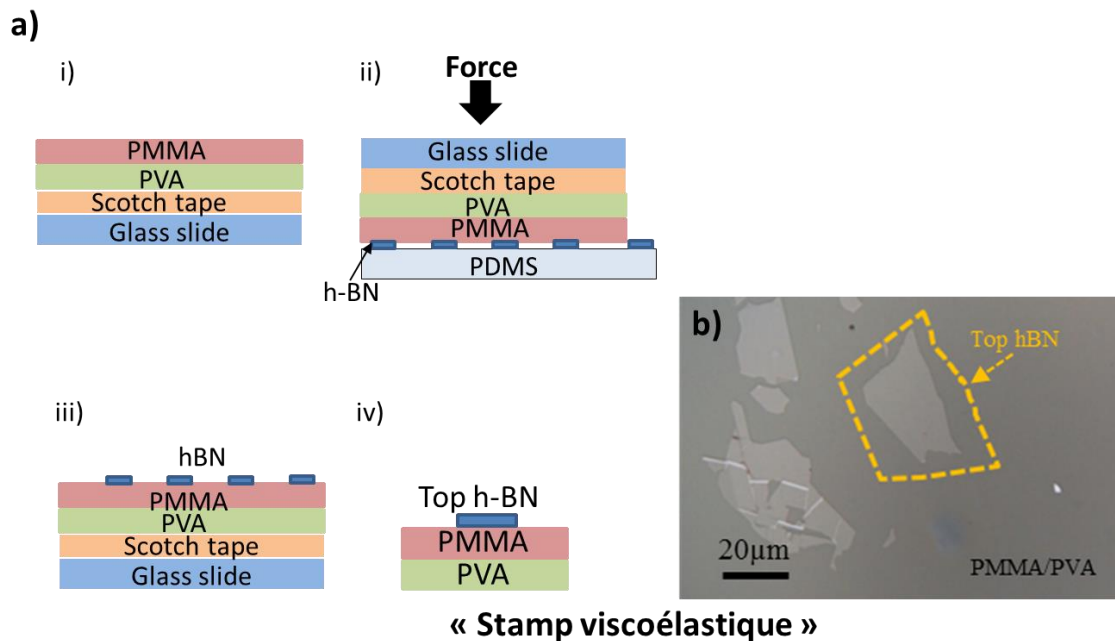


Figure III-9: (a) illustration schématique de l'exfoliation du « Top-hBN » et la préparation du « Stamp viscoélastique » (b) image optique de hBN exfoliée sur PMMA. La couche encadrée par des tirets jaunes peut être utilisée comme « Top hBN »

Au microscope optique, on sélectionne une couche de hBN respectant les contraintes mentionnées en annexe B.4. L'image optique sur la Figure III-9.a montre un exemple d'une couche de hBN pouvant servir de couche supérieure « Top hBN » pour encapsuler le graphène. La couleur grise et le niveau de contraste montrent que l'épaisseur de la couche est  $12 \text{ nm} < e < 22 \text{ nm}$ . La corrélation entre le contraste et l'épaisseur a été validée par mesure AFM après avoir transféré la couche sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

En utilisant une lame tranchante (e.g un scalpel), on découpe une zone (~5mm x 5mm) telle que la couche de hBN choisie comme « Top hBN » soit située au centre de la zone coupée. Le film (PVA/PMMA/hBN) qu'on nommera désormais « Stamp viscoélastique » est facilement détachable du ruban adhésif (scotch). (Figure III-9.a.iv)

Il est à préciser que la nécessité de découper le « Stamp viscoélastique » à l'aide d'une lame tranchante représente l'un des défis de ce procédé. En effet, cette manœuvre risque d'engendrer des plis au niveau de la couche sélectionnée « Top hBN » comme illustré sur la Figure III-10. Selon les travaux de Gammelgaard [131], ces plis peuvent être éliminés par recuit. En effet, pour les couches dont l'épaisseur est  $>20 \text{ nm}$ , un recuit à  $110^\circ\text{C}$  pendant 10 min permet au hBN de se défroisser et se lisser sur la surface molle et souple du PMMA. Cependant, un tel recuit ne convient pas pour les couches plus fines (comme c'est le cas pour notre Top hBN dont l'épaisseur est  $10 < e < 20 \text{ nm}$ ) qui ont tendance à se plier ou s'enrouler à des températures supérieures à  $70^\circ\text{C}$ . Ceci nous contraint à abandonner la couche sélectionnée et chercher une nouvelle couche.

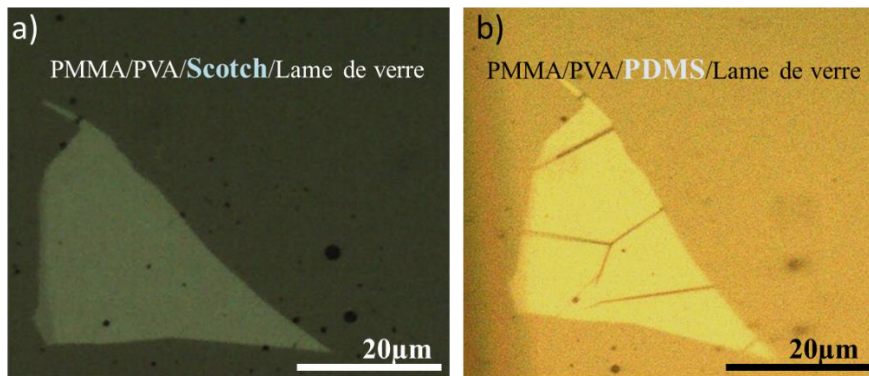


Figure III-10: une couche choisie comme « Top hBN » (a) sur PMMA/PVA/Scotch/Lame de verre (b) après avoir coupé le Stamp viscoélastique supportant cette couche de hBN. La couche présente des plis dus à la manœuvre du stamp viscoélastique.

## 4 Encapsulation du graphène par assemblage des hétérostructures de Van der Waals

Le transfert des matériaux 2D exfoliés précédemment constitue une étape importante pour l'encapsulation du graphène. La fabrication d'une seule hétérostructure nécessite une dizaine de jours de travail en passant par des étapes d'exfoliation, recherche de matériaux à combiner, réalisation de l'hétérostructure et caractérisation finale.

La réalisation de ce type d'échantillons a nécessité le développement d'une plateforme de nano-manipulation dédiée à cet effet qu'on a nommé « Stamping setup » (voir détails dans la partie 5) ainsi que le développement et l'optimisation du procédé de fabrication qui sera traité dans cette partie.

La fabrication d'une hétérostructure commence par la préparation du « Stamp viscoélastique » qui est utilisé pour collecter d'autres matériaux 2D. Le « Stamp viscoélastique » est un film souple de dimensions 5mm x 5mm composé d'une couche de PVA (PolyVinyl Alcohol), une couche de PMMA sur laquelle du hBN est exfolié. La préparation du « Stamp viscoélastique » se fait en suivant la méthode détaillée précédemment dans la partie 3.2.

On prend une nouvelle lame de verre sur laquelle on place un morceau de PDMS de taille ~ 5mm x 5mm x 3mm (la préparation du PDMS se fait en suivant les étapes détaillées en annexe B.2). Le « Stamp viscoélastique » est placé contre le morceau de PDMS (la couche de hBN tournée vers le haut) comme illustré sur la Figure III-11.a et Figure III-11.b. La nouvelle lame peut maintenant être utilisée pour prélever d'autres cristaux. Pour ce faire, la lame de verre est fixée sur le bras de la station de transfert, la couche « Top hBN » orientée vers le bas (Figure III-11.c). Le « Stamp viscoélastique » est ainsi aligné avec le matériau à collecter à l'aide du système de micromanipulateurs permettant un positionnement à l'échelle du micron.

En réglant la température pour chauffer et refroidir le Stamp viscoélastique, les matériaux 2D peuvent être collectés du substrat SiO<sub>2</sub> de manière reproductible. Des températures supérieures à 110°C favorisent l'adhésion VdWs entre le hBN et le graphène tandis que des températures inférieures à 50°C sont suffisantes pour prélever le hBN ou le graphène du substrat SiO<sub>2</sub> sur lequel ils sont exfoliés. Afin d'assurer cette fonction, la plateforme de nanomanipulation est dotée de supports chauffants avec des contrôleurs de température.

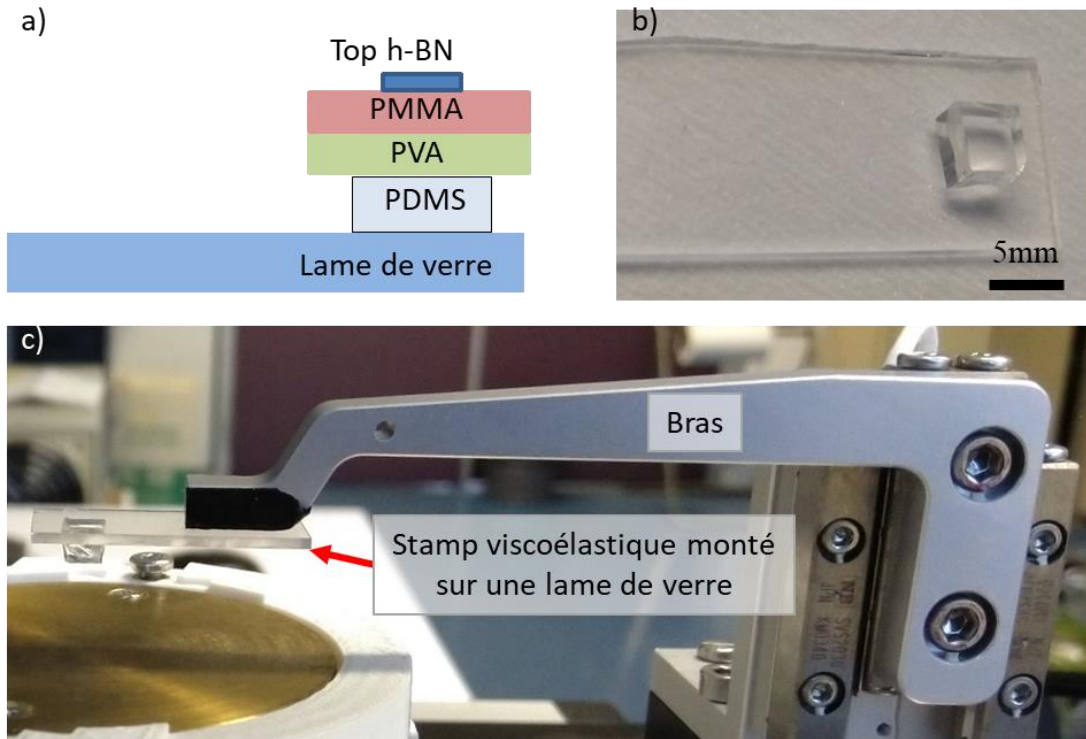


Figure III-11: (a,b) illustration schématique et réalisation expérimentale du Stamp viscoélastique « Top hBN/PMMA/PVA » placé sur un bloc de PDMS monté sur une lame de verre utilisé pour transférer les matériaux 2D. (c) photo montrant la lame de verre montée sur le bras de la station de transfert.

Dans le cadre de cette thèse, l'assemblage des matériaux 2D se fait à atmosphère ambiante. Malgré cela, la technique utilisée permet d'obtenir des hétérostructures avec une interface propre. En effet, la couche « Top hBN » est directement exfoliée sur le film (PVA/PMMA) pour former le « Stamp viscoélastique »; le graphène et Bottom hBN sont collectés en utilisant Top hBN grâce aux forces de Van der Waals. Seule la couche Top hBN sera donc contaminée par du PMMA.

La Figure III-12 illustre schématiquement les étapes du procédé d'encapsulation du graphène entre deux couches de hBN qui a été développé en collaboration avec le LPA (D. Mele et B. Plaçais) et optimisé dans le cadre de ma thèse.



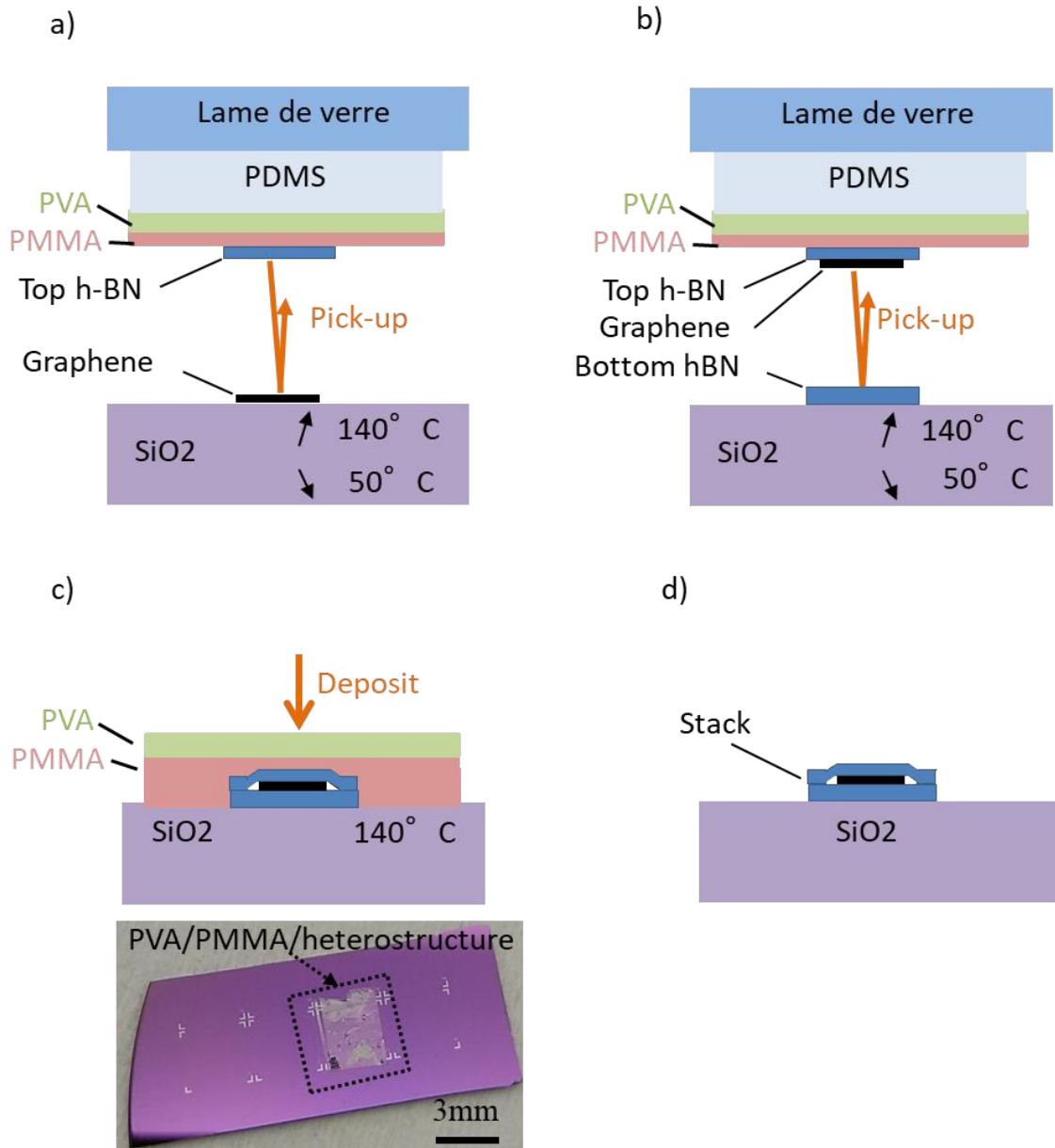


Figure III-12: Illustration schématique des étapes principales du procédé d'encapsulation du graphène. « **Pick-up** est l'action de détacher une couche de matériau du substrat sur lequel il est exfolié » (a) pick-up du graphène (b) pick-up du Bottom-hBN (c) PVA/PMMA/hétérostructure est placée sur substrat propre SiO<sub>2</sub>/Si (schéma et photo) (d) dissolution du PVA et PMMA.

Le substrat SiO<sub>2</sub> sur lequel nous avons préalablement exfolié le graphène est placé sur le support chauffant de la station de transfert. Après avoir aligné la couche « Top hBN » avec le graphène (Figure III-12.a), on met le « Stamp viscoélastique » en contact avec le substrat SiO<sub>2</sub>. On fait monter la température jusqu'à 140°C. Le recuit est maintenu à cette température pendant 5-10 min. L'ensemble est ensuite refroidi ; lorsque la plaque chauffante est à 50°C, on sépare doucement le Stamp viscoélastique du substrat. En soulevant le bras pour séparer le Stamp, le graphène est prélevé « picked-up » de son substrat grâce aux interactions de Van der Waals entre le graphène et le hBN. Ce processus peut être répété pour prélever un autre matériau

préalablement exfolié sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si. Dans notre cas la couche « Bottom hBN » afin d'encapsuler le graphène (Figure III-12.b).

Comme le PDMS n'est que faiblement attaché au PVA, le Stamp viscoélastique peut ainsi être facilement retiré du PDMS. On le place ensuite sur un substrat SiO<sub>2</sub>/Si propre (nettoyage acétone et IPA avec ultrasons) ayant des marques d'alignement comme illustré sur la Figure III-12.c. L'échantillon est ensuite recuit à 140°C sur une plaque chauffante afin de favoriser l'adhésion entre l'hétérostructure et le substrat.

Par la suite, le PVA est dissout dans l'eau DI à une température (90-95°C) dans un bain marie pendant 1h. Enfin, le PMMA est dissout dans un bain d'acétone chauffé entre 30 et 40°C pendant 30 min. Avec cette méthode, nous obtenons une hétérostructure hBN/Graphène/hBN sur SiO<sub>2</sub>/Si (Figure III-12.d).

Concernant l'étape de dissolution de la couche de PVA, l'utilisation d'une température inférieure à 90°C ne permet pas de dissoudre le PVA ; par contre, elle rend le film de PVA élastique, il se détache ainsi du substrat et s'enroule sur lui-même. D'autre part, plusieurs essais ont permis de conclure que 13% est la viscosité à utiliser afin de réussir le transfert de l'hétérostructure vers le substrat hôte. En effet, pour des viscosités de PVA inférieures à 13%, nous avons réussi à collecter les matériaux (graphène et Bottom hBN) sur le « Stamp viscoélastique » ; cependant, après dissolution du PVA, l'hétérostructure n'est pas transférée sur le substrat, elle disparaît. Pour une viscosité 10%, nous avons aussi essayé de déposer deux couches afin d'augmenter l'épaisseur du film, mais le problème reste le même.



## 5 Mise en place de la plateforme de nano-manipulation « Stamping setup »

La réalisation des hétérostructures se fait en transférant les matériaux 2D exfoliés à l'aide de micromanipulateurs sous l'objectif d'un microscope optique qui dispose d'objectifs ayant une large distance de travail (*Figure III-13.a*). Les caractéristiques du microscope optique utilisé dans ce travail sont présentées en annexe B.7.

Après commande et réception du microscope par l'équipe, j'ai réalisé le montage et la mise en place du microscope avec l'aide des membres de l'équipe CARBON. Afin de compléter le dispositif expérimental, j'ai développé une station de transfert (conception et fabrication au laboratoire) en collaboration avec un ingénieur de l'IEMN (Christophe BOYAVAL). La station de transfert illustrée sur la *Figure III-13.b* est dotée de quatre micromanipulateurs (X, Y, Z, R), automatisés et contrôlés par un Joystick, permettant le positionnement des matériaux comme suit :

- Les micromanipulateurs (X, Y) déplacent les supports chauffants (source et cible) pour substrats. Les courses permettent de couvrir deux substrats « 2 pouces »
- Le micromanipulateur R permet la rotation de la cible.
- Le micromanipulateur (z) permet le déplacement vertical du bras avec une course 12mm. Le bras est fixé sur le micromanipulateur à l'aide d'écrous, ce qui nous permet de le démonter.

Afin d'empiler les matériaux, la lame de verre servant de support pour le « Stamp viscoélastique » dont la préparation a été détaillée dans la *Figure III-11* de la partie 4 est fixée sur le bras de la station de transfert à l'aide d'un ruban adhésif double-face, la couche « Top hBN » orientée vers le bas. Le « Stamp viscoélastique » est ainsi aligné avec le matériau à collecter à l'aide du système de micromanipulateurs permettant un positionnement à l'échelle du micron. Finalement, les supports pour substrats « Source et Cible » sont munis d'éléments chauffants avec des contrôleurs de température et leur mouvement est indépendant du mouvement du « Stamp viscoélastique ». Le système est conçu avec deux supports chauffants « Source et Cible » pour être utilisé en atmosphère contrôlée (boîte à gants) ; cependant, pour les expériences que j'ai réalisées, elles ont été faites à conditions ambiantes, raison pour laquelle j'ai utilisé un seul support (Cible) afin de réaliser toute l'hétérostructure.

*Des détails sur la conception du système sont illustrés en images sur l'annexe B.8.*

Le « Stamp viscoélastique » attaché à la lame de verre à l'aide d'un morceau de PDMS est transparent. Notre microscope optique nous permet donc de visualiser le processus à travers le Stamp à l'aide d'une caméra et d'aligner soigneusement les couches.

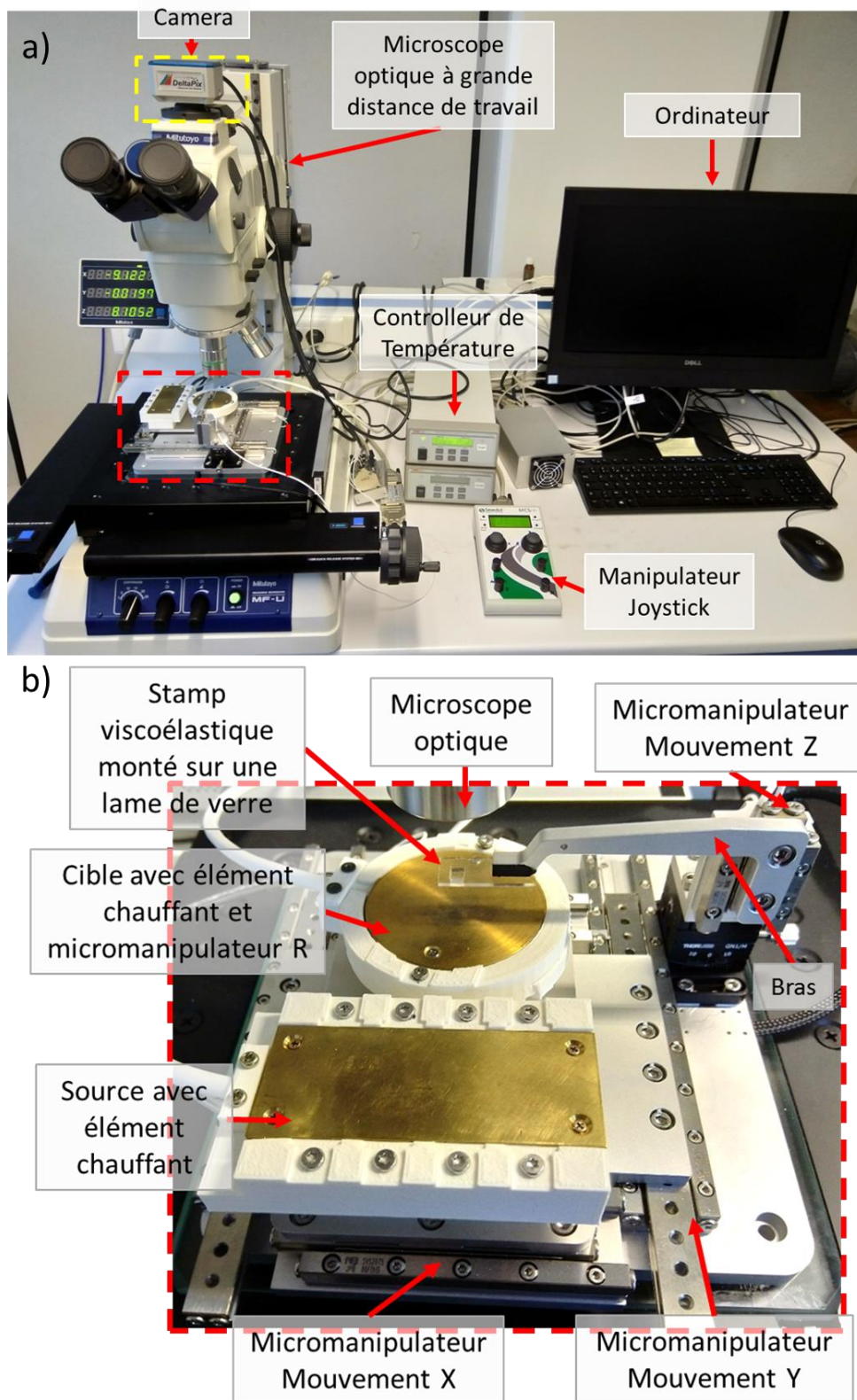


Figure III-13: Plateforme de nano-manipulation « Stamping set-up » réalisée au laboratoire permettant le transfert des matériaux pour la réalisation d'hétérostructures (a) photo de l'ensemble du système (b) agrandissement de la zone encadrée en rouge en (a) montrant la station de transfert conçue et réalisée au laboratoire. Les micromanipulateurs sont automatisés et sont contrôlés par un Joystick

## 6 Fabrication et caractérisation morphologique et structurale des hétérostructures hBN/Graphène/hBN

Nous nous intéressons dans cette section aux résultats obtenus suite à l'assemblage des hétérostructures. Ces résultats permettent d'évaluer la qualité et le nombre de couches du graphène encapsulé, de valider l'épaisseur des couches de hBN utilisées et d'évaluer l'état de la surface et de l'interface de l'hétérostructure.

### 6.1 Caractérisation optique des hétérostructures

La première caractérisation réalisée suite à l'encapsulation du graphène est une observation au microscope optique. La Figure III-14 représente des matériaux 2D avant et après assemblage ; les étapes d'assemblage de ces matériaux sont illustrées schématiquement et optiquement en annexe B.5. Cinq hétérostructures ont été fabriquées avec succès (Voir les images optiques de toutes les hétérostructures réalisées en annexe B.6). Tous les matériaux que nous avons choisis pour la réalisation des hétérostructures respectent les contraintes citées en annexe B.4, à savoir la propreté de la couche, son homogénéité et son éloignement des couches épaisses. Nous remarquons que la taille de l'hétérostructure résultante est finalement limitée par la taille des matériaux exfoliés.

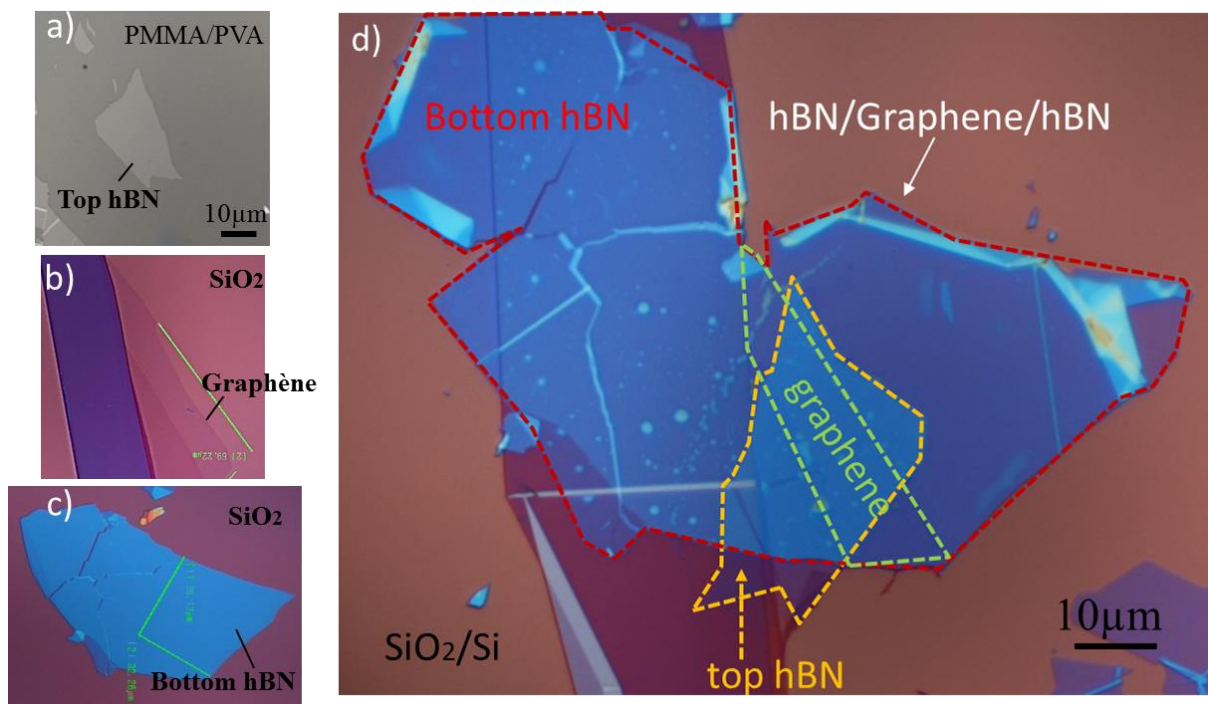


Figure III-14: images optiques montrant les matériaux 2D avant et après assemblage (a) Top hBN exfolié sur PMMA (b) Bottom hBN exfolié sur SiO<sub>2</sub> (c) graphène exfolié sur SiO<sub>2</sub> (d) hétérostructure hBN/graphène/hBN résultante.

## 6.2 Caractérisation Raman des hétérostructures

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur la qualité et le nombre de couches de graphène suite à l'encapsulation, la caractérisation par spectroscopie Raman a été faite sur les cinq échantillons réalisés.

Deux types de spectres Raman ont été obtenus (Figure III-15). On remarque dans les deux spectres Raman la présence de trois pics (le pic « hBN » et les deux pics caractéristiques du graphène « G et 2D »). Le pic caractéristique du hBN à environ  $1366\text{ cm}^{-1}$  a une largeur à mi-hauteur FWHM  $\sim 8\text{ cm}^{-1}$  montrant que la très bonne qualité du hBN est préservée après la fabrication de l'hétérostructure.

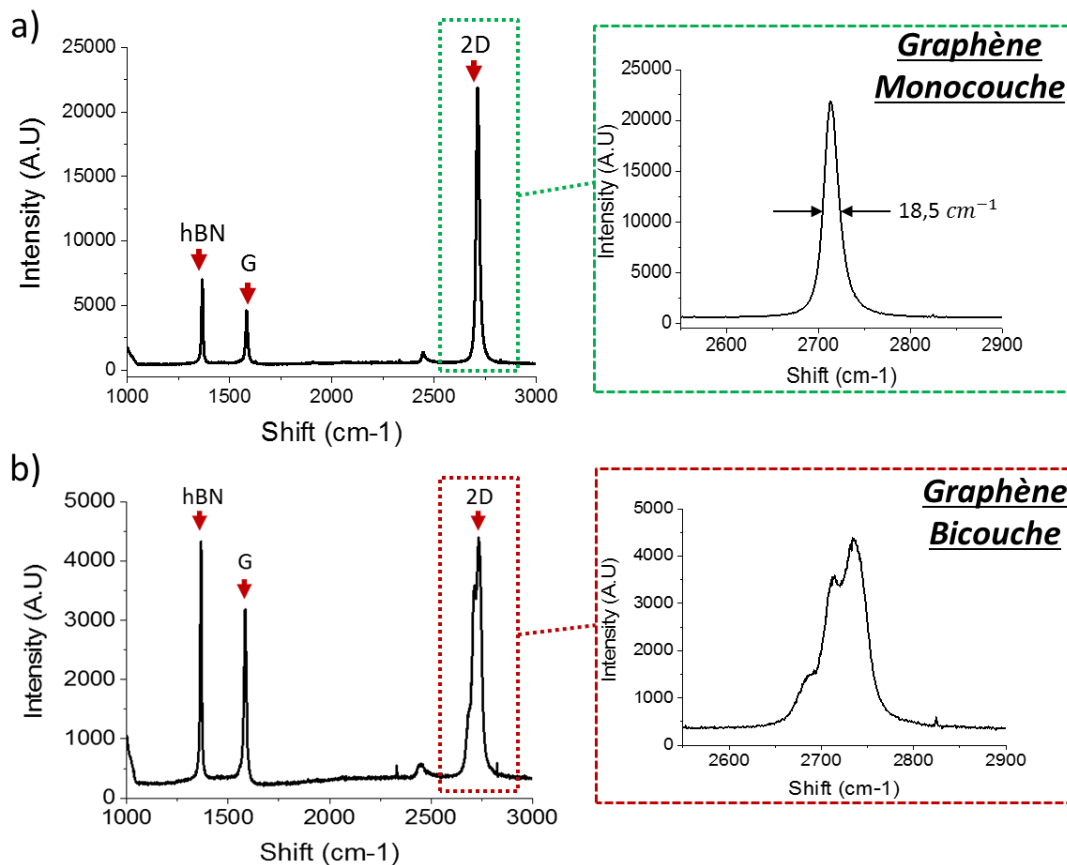


Figure III-15: Spectres Raman mesurés au niveau d'hétérostructures hBN/graphène/hBN (a) pour un échantillon avec du graphène monocouche (b) pour un échantillon avec du graphène bicouche.

Le spectre sur la Figure III-15.a a été mesuré au niveau de trois échantillons. La symétrie du pic 2D et le rapport d'intensités ( $I_{2D}/I_G > 2$ ) permet de confirmer que le graphène encapsulé est monocouche. Le pic 2D présente une petite valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM)  $\sim 18,5\text{ cm}^{-1}$ . Les variations aléatoire des contraintes à l'échelle nanométrique sont la principale source de l'élargissement du pic 2D [132]. La faible valeur du (FWHM) obtenue est une indication directe que la contrainte est uniforme au niveau de la zone scannée par le spot Laser et que l'hétérostructure promet des valeurs de mobilités élevées [133]. Toutes les hétérostructures réalisées montrent une valeur FWHM  $< 20\text{ cm}^{-1}$ , significativement plus petite que les valeurs



obtenues avant encapsulation (c.-à-d. graphène sur SiO<sub>2</sub>). Après encapsulation, le graphène présente un rapport d'intensités ( $I_{2D}/I_G \sim 5,5$ ) comparé à ( $I_{2D}/I_G \sim 2,3$ ) avant encapsulation. L'encapsulation a ainsi permis d'éliminer l'effet du dopage dû au substrat SiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, l'absence du pic D (Défauts dans le graphène) aux alentours de 1380 cm<sup>-1</sup> et la faible valeur du FWHM ( $\sim 18,5$  cm<sup>-1</sup>) indique que le procédé d'encapsulation n'a pas induit de défauts dans la maille cristalline du graphène ; donnant une première preuve de la haute qualité structurale des hétérostructures fabriquées. Des mesures effectuées à différents endroits attestent l'homogénéité de l'hétérostructure réalisée.

Le spectre sur la Figure III-15.b a été mesuré au niveau de deux échantillons. Le pic 2D est une structure à quatre composantes. Le graphène encapsulé est ainsi composé de deux couches (bicouche).

### 6.3 Caractérisation AFM des hétérostructures

Chaque hétérostructure est caractérisée par microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy) afin de vérifier la qualité de la surface et de l'interface de l'hétérostructure et mesurer son épaisseur.

La détermination de l'épaisseur de l'hétérostructure a été faite expérimentalement en caractérisant le bord de l'hétérostructure sur substrat SiO<sub>2</sub>. La Figure III-16.a représente l'image optique d'une hétérostructure. L'image topographique acquise par mesure AFM au bord de l'hétérostructure (correspondant à la zone encadrée en jaune sur la Figure III-16.a) est montrée sur la Figure III-16.b. Le profil d'épaisseur extrait des données AFM est présenté sur la Figure III-16.c. Le profil A-B permet de mesurer l'épaisseur des deux couches de hBN encapsulant le graphène et ainsi obtenir l'épaisseur de l'hétérostructure résultante. L'épaisseur de l'hétérostructure résultante est de 50 nm avec une couche Top hBN d'épaisseur 22 nm (correspondant à 66 monocouches de hBN) et une couche Bottom hBN d'épaisseur 28 nm (correspondant à 84 monocouches de hBN).

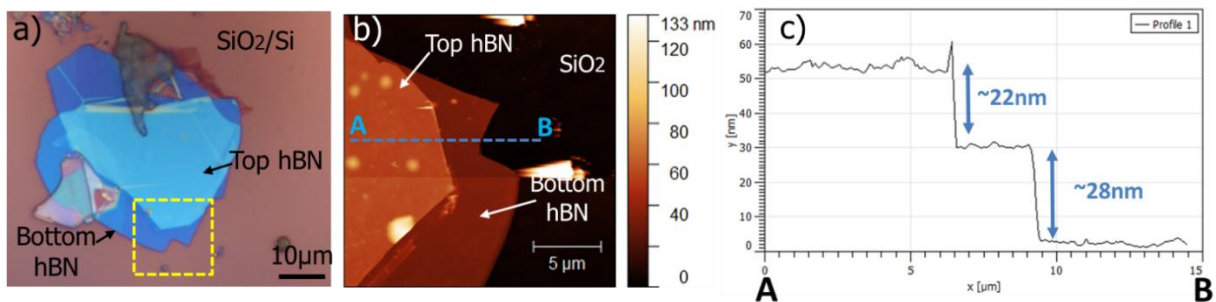


Figure III-16: (a) image optique d'une hétérostructure hBN/Graphène/hBN. Le graphène est complètement encapsulé par le hBN (b) image AFM de la zone encadrée en a (c) courbe correspondant au profil A-B sur la figure b. Elle montre que l'épaisseur de « Top hBN » est 22nm et l'épaisseur de « Bottom hBN » est 28nm.

La caractérisation des hétérostructures par AFM indique la présence de bulles à l'interface hBN/graphène comme illustré sur la Figure III-17.b. La hauteur de ces bulles varie entre 20nm et 50nm et leur largeur ne dépasse pas 2  $\mu$ m comme illustré sur les courbes de la

Figure III-17.c. Nous avons remarqué la présence de ces bulles au niveau de tous les échantillons fabriqués. Des observations similaires ont été faites sur des échantillons fabriqués à partir de graphène exfolié. [85], [133]

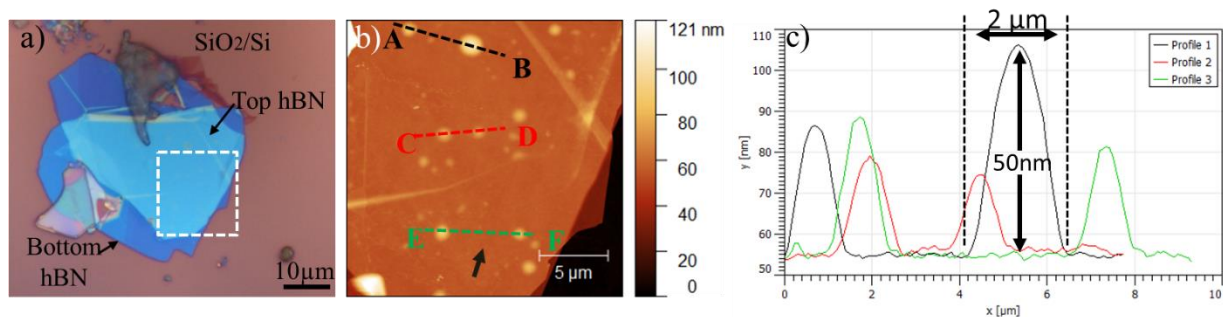


Figure III-17: (a) image optique d'une hétérostructure hBN/Graphène/hBN. Le graphène est complètement encapsulé par le hBN (b) image AFM de la zone encadrée en blanc en a. Quelques bulles sont visibles comme indiqué par la flèche noire (c) courbes montrant la taille de quelques bulles visibles en b. la courbe noire correspond au profil A-B, la courbe rouge au profil C-D, la courbe verte au profil E-F.

## 7 Fabrication de FET à base de graphène encapsulé

Après avoir caractérisé morphologiquement et structurellement nos échantillons de graphène encapsulé, nous présentons dans cette partie du travail l'intégration de ces hétérostructures dans des nano-dispositifs par des techniques de micro/nano-fabrication pour l'étude des propriétés électroniques.

Le dispositif final visé est un FET<sup>1</sup> « Top-Gate ». L'encapsulation du graphène a ainsi nécessité l'utilisation de deux couches de hBN comme illustré précédemment, une première couche utilisée comme un substrat qu'on a nommé « Bottom-hBN » et une deuxième couche utilisée comme un diélectrique de grille qu'on a nommé « Top-hBN ». Le hBN joue à la fois le rôle d'un substrat pour le graphène et d'une couche de passivation idéale contre l'environnement. L'encapsulation permet ainsi de protéger le graphène contre les solvants et les polymères utilisés dans la fabrication ultérieure des composants.

Cette partie de mon travail de thèse s'effectue en collaboration avec Di ZHOU, post-doctorante de l'équipe, qui s'intéresse à l'étude de matériaux 2D encapsulés. Les procédés de fabrication de type « Side contact » sont ainsi développés dans le cadre de son travail.

### 7.1 Descriptif du masque et géométries utilisées

La vue en coupe des FETs hyperfréquences à base de graphène encapsulé présentés dans cette thèse est représentée dans la Figure III-18. Une longueur de canal  $L_{DS} = 600$  nm séparant Drain et Source a été choisie. La distance entre Source (/Drain) et la Grille est de 200 nm. Quant à la longueur de grille  $L_g$  elle est de 200 nm.

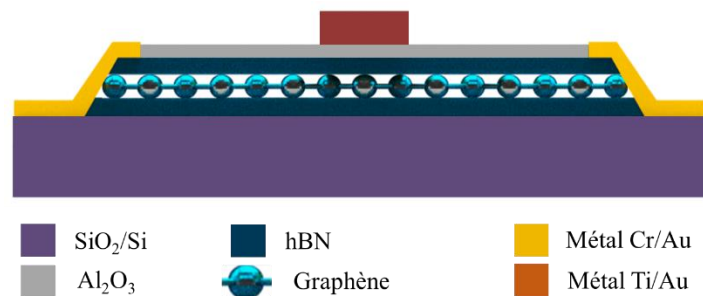


Figure III-18: Vue en coupe au niveau de la zone active du transistor à base de graphène encapsulé.

La structure finale du FET est de type bi-grille « Double-Gate », le masque utilisé est présenté dans la Figure III-19.a. Cette structure a été conçue et optimisée au sein du groupe CARBON selon les travaux de D.MELE [134] et W.WEI [135]. Pour le canal de graphène dont la largeur (largeur de grille)  $W = 13 \mu\text{m}$ , nous avons utilisé une structure en peigne « Comb

<sup>1</sup> FET : Field Effect Transistor

structure » pour améliorer la résistance de contact. Les dimensions de cette structure sont illustrées sur la Figure III-19.b.

Les hétérostructures réalisées ont des formes aléatoires et sont déposées de manière aléatoire sur les substrats SiO<sub>2</sub>. Le masque utilisé doit donc être régulièrement modifié, pour s'adapter à chaque hétérostructure selon la forme de cette dernière et sa position sur le substrat.

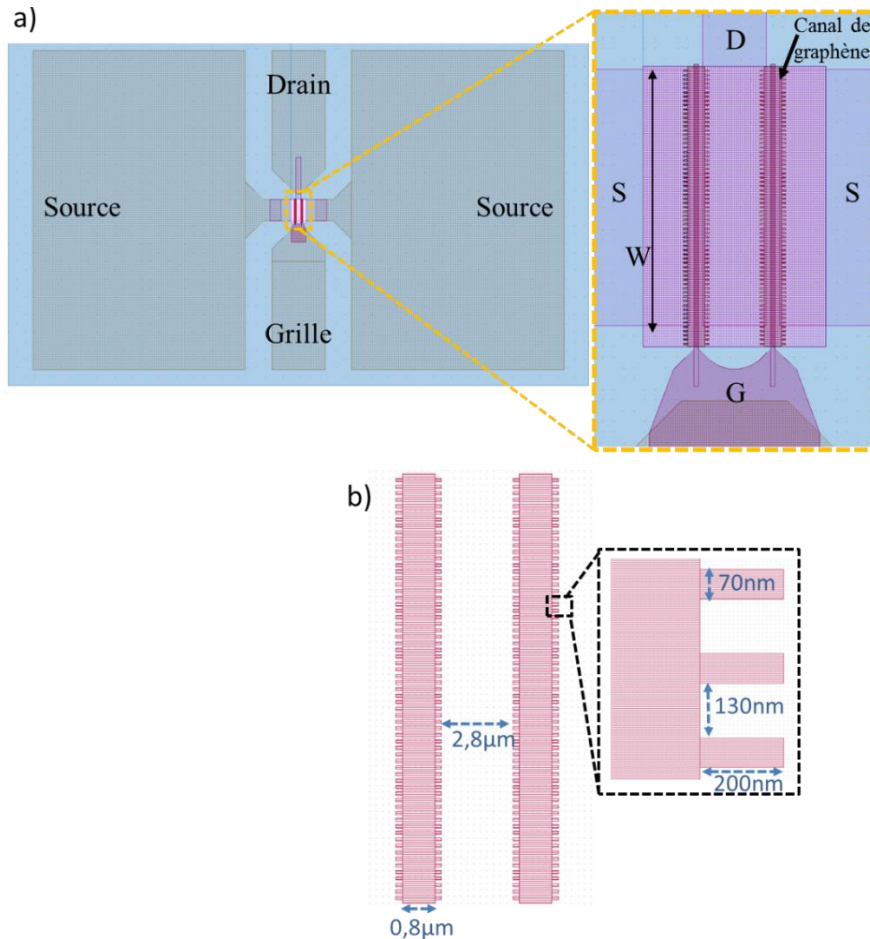


Figure III-19: (a) Masque utilisé pour la réalisation de transistor à base de graphène encapsulé. Dans l'encadré : zoom au niveau de la zone active de graphène (b) géométrie et dimensions du ruban du canal de graphène ayant une structure en peigne « Comb structure » pour la prise des contacts de source et drain.

La fabrication de la structure FET est faite par lithographie électronique (EBL - Electron Beam Lithography). Elle suit une succession de procédés technologiques définie dans une recette (voir annexe B.10). Les grandes étapes en sont :

- Etape 1 : Définition de la zone active de graphène encapsulé par gravure plasma
- Etape 2 : Réalisation de contacts ohmiques unidimensionnels
- Etape 3 : Réalisation de la grille avec dépôt d'oxyde de grille
- Etape 4 : Reprise de contact et réalisation des accès coplanaires

Les procédés technologiques de fabrication des transistors à base de graphène non encapsulés sont maîtrisés au sein du groupe CARBON ([134], [136]–[138]). Ils ont été utilisés directement dans le cadre de cette thèse. Les efforts technologiques se sont portés sur les



nouvelles étapes liées aux structures encapsulées, qui ont nécessité la modification de l'architecture du masque notamment au niveau de la zone active.

Des marques d'alignement denses (Figure III-20) ont été réalisées avant la fabrication de l'hétérostructure afin de permettre le repérage de cette dernière et de procéder à l'alignement de l'échantillon durant les différentes étapes lithographiques. Ces marques sont sous forme de carrés numérotés gravés dans le substrat (de 20  $\mu\text{m}$  de côté et de 2,6  $\mu\text{m}$  de profondeur de gravure). Le procédé technologique est défini dans une recette (voir annexe B.9)

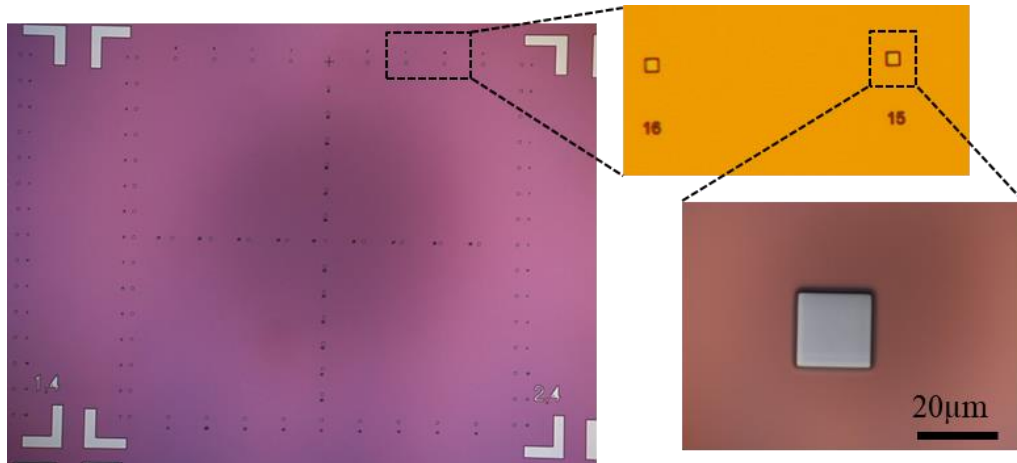


Figure III-20: image optique des marques d'alignement. Des carrés numérotés de 20 $\mu\text{m}$  de côté permettent le repérage de l'hétérostructure.

## 7.2 Contacts ohmiques unidimensionnel

L'étape la plus critique pour la fabrication des composants à base de graphène encapsulé est de contacter le graphène avec le métal. Pour ce faire, il existe différentes architectures. Dans ce travail, nous avons utilisé l'architecture présentée par L.Wang et Al [115] qui consiste à réaliser un contact unidimensionnel 1D (appelé aussi « Edge contact ») visant à connecter électriquement une couche active encapsulée (Figure III-21) tout en diminuant les résistances de contact. Ces contacts unidimensionnels sont réalisés en gravant tout d'abord l'hétérostructure pour former un canal ; la gravure n'est pas verticale mais selon un angle découvrant la couche active sur le bord et créant une interface unidimensionnelle. Une deuxième étape de lithographie est ensuite effectuée pour définir les contacts.

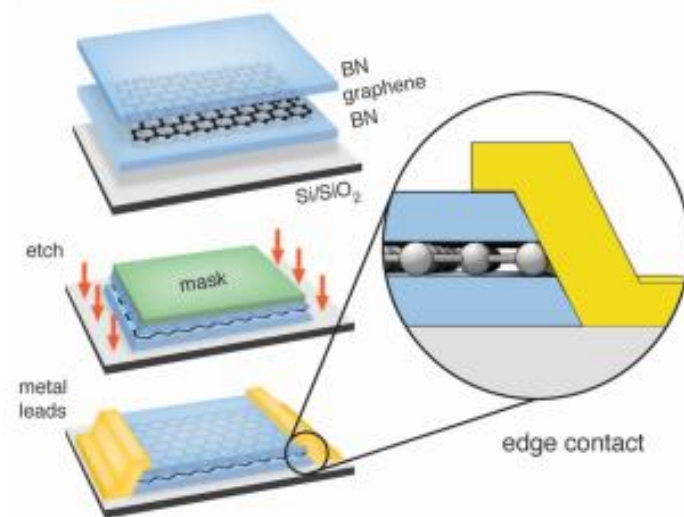


Figure III-21: schéma illustrant la fabrication d'un contact unidimensionnel 1D ou « Edge contact » [115]

Dans le cadre de ce travail, la gravure de l'hétérostructure hBN/graphène/hBN est réalisée par plasma en utilisant un mélange de trifluorométhane  $\text{CHF}_3$  et d'oxygène  $\text{O}_2$  à l'aide d'un masque d'aluminium d'épaisseur 40 nm. Des débits de  $\text{CHF}_3$  (40 sccm) /  $\text{O}_2$  (4 sccm), une pression de 60 mTorr et une puissance de 50W sont utilisés. La gravure est hautement sélective, ce qui est particulièrement important pour la nano-structuration, car les fines couches d'Aluminium nécessaires pour la fabrication de nano-motifs denses, doivent résister à la gravure nécessaire pour transférer le motif défini par lithographie électronique dans l'hétérostructure.

La gravure de l'hétérostructure dépend de son épaisseur qui a été mesurée par microscopie AFM. Après optimisation du temps de gravure en utilisant du hBN exfolié sur  $\text{SiO}_2$  (voir détail en annexe B.11), nous avons obtenu une vitesse de gravure de 24 nm/min.

Des inspections MEB et AFM ont été utilisées pour analyser la gravure de l'hétérostructure. La Figure III-22 est une image MEB montrant une hétérostructure hBN/graphène/hBN, après gravure, avec une structure en peigne « Comb structure ». Nous avons choisi d'utiliser cette structure afin d'améliorer la longueur de contact et réduire la résistance de contact. Les mesures AFM ont permis de vérifier l'épaisseur totale gravée.

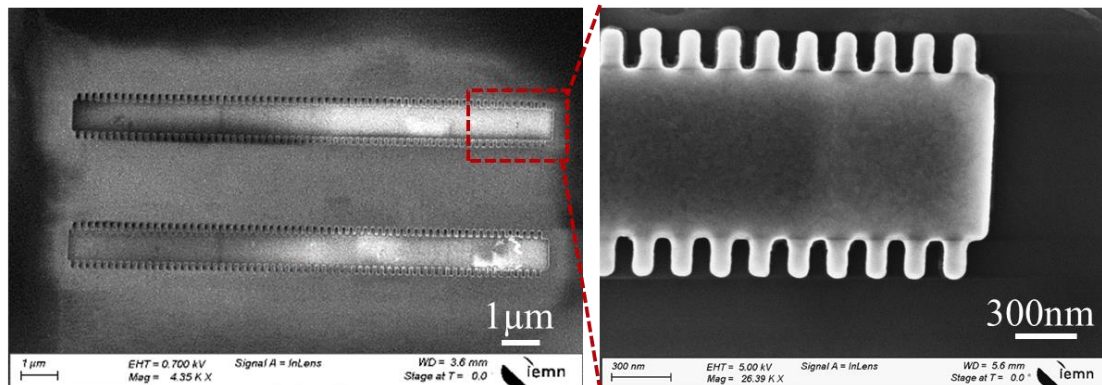


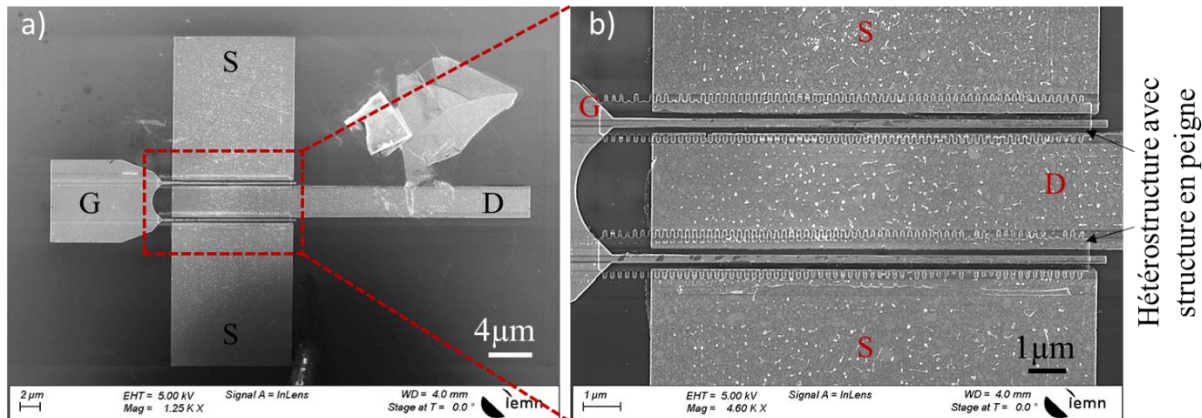
Figure III-22: image MEB du hBN obtenue après gravure avec une structure en peigne « Comb structure »

Suite au transfert des motifs sur l'hétérostructure, les 40nm d'Al sont ensuite éliminés par un bain de KOH (1%). Une deuxième étape de lithographie e-beam est ensuite effectuée pour réaliser des contacts métalliques. Les plots métalliques sont déposés par évaporation sous vide suivant la séquence Cr/Au (5 nm / 80 nm) permettant l'obtention d'une résistance de contact faible par rapport à d'autres métaux (selon les travaux de Wang [115]). L'épaisseur totale des métaux évaporés doit être supérieure à celle de l'hétérostructure d'une valeur  $\sim 30$ nm. Les contacts sont conçus avec un chevauchement sur l'hétérostructure d'une valeur  $\sim 100$ nm.

### 7.3 Résultat préliminaire : fabrication du transistor

Après la réalisation des contacts ohmiques unidimensionnels, les étapes subséquentes du procédé technologique de fabrication du transistor restent les mêmes que pour du graphène non encapsulé. Ces étapes ont été développées au sein du groupe CARBON et décrites dans les thèses de Nan MENG [136] et David MELE [134].

Brièvement, la réalisation du contact de grille est effectuée après passivation des autres bords de l'hétérostructure par dépôt de l'oxyde de grille. L'oxyde de grille permettant d'éviter tout courant de fuite (leakage current) source-grille, a été obtenu par dépôt de 3 fois 2nm d'aluminium suivi d'une oxydation à l'air ambiant pendant 24 heures. Le contact de grille est ensuite déposé par évaporation sous vide moyennant un séquentiel métallique Ti/Au (5nm / 80nm) assurant une bonne adhésion au substrat. La Figure III-23 présente une image MEB du composant après métallisation de la grille et lift-off. Une technologie propre est très importante pour obtenir de bonnes performances en évitant les courts-circuits dans le cas où la distance grille-source est très faible.



La dernière étape de fabrication du transistor est la réalisation des accès coplanaires. Il s'agit de plots métalliques connectés avec le contact d'accès de grille ainsi que les contacts ohmiques. Ces plots permettent la caractérisation sous pointes des composants grâce à leurs larges dimensions ; leur dépôt se fait par évaporation sous vide moyennant un séquentiel métallique Ni/Au (30nm/220nm).

La Figure III-24 représente une vue d'ensemble d'un FET réalisé à base du graphène encapsulé en fin de procédé de fabrication

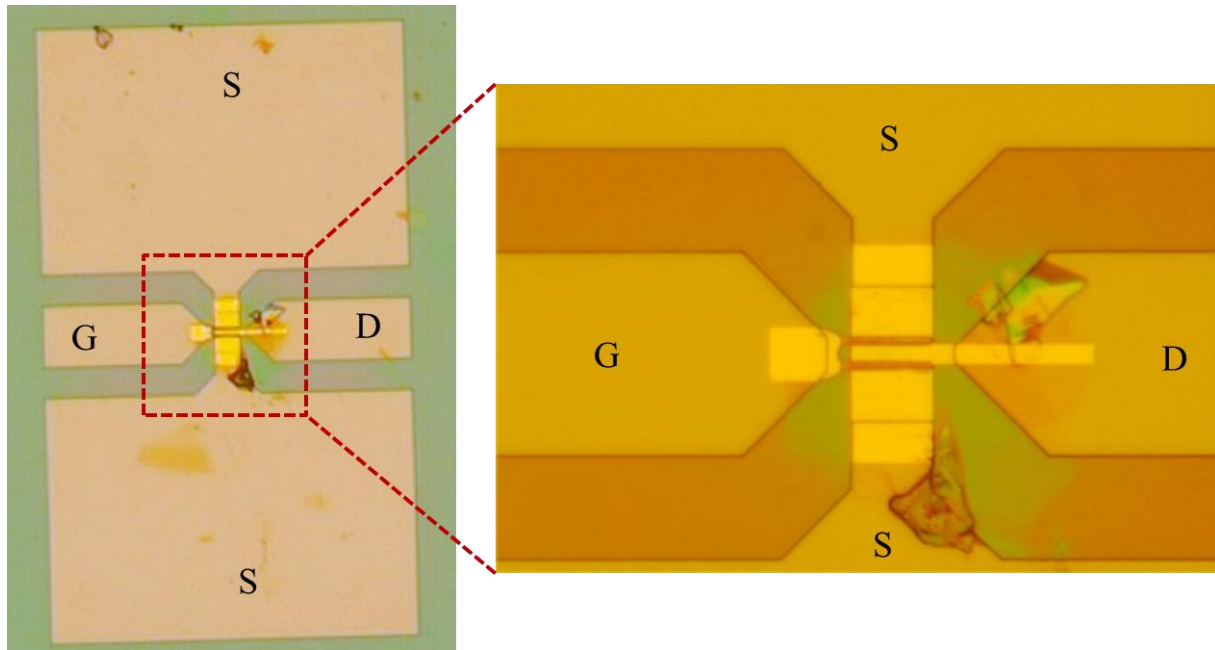


Figure III-24: Vue d'ensemble du FET en fin de procédé de fabrication

La caractérisation électrique de ce premier composant a montré que les valeurs des résistances de contact étaient très élevées (plusieurs  $k\Omega$ ). De ce fait les niveaux de courant mesurés (quelques  $\mu A$ ) étaient faibles. Des efforts sont en cours pour améliorer cet aspect.

## 8 Conclusion

La fabrication d'hétérostructures hBN/Graphène/hBN et leur intégration dans des nano-dispositifs par des techniques de micro/nano-fabrication pour l'étude des propriétés électroniques a fait l'objet de ce chapitre.

La réalisation des hétérostructures a nécessité le développement (de la conception à la réalisation) d'une plateforme de nano-manipulation dédiée à cet effet qu'on a nommé « Stamping setup » ainsi que le développement et l'optimisation d'un procédé d'encapsulation par transfert sec de matériaux 2D. L'approche adoptée dans ce travail a permis d'obtenir des hétérostructures avec une interface propre.

Après avoir développé les procédés d'exfoliation du graphène et du hBN ainsi que le procédé d'encapsulation du graphène par du hBN, nous avons réussi à réaliser cinq échantillons (graphène monocouche et bicouche). La spectroscopie Raman a permis de vérifier la très bonne qualité de tous les échantillons et de montrer que l'encapsulation a permis d'éliminer l'effet du dopage due au substrat SiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, après encapsulation des monocouches de graphène, la largeur à mi-hauteur FWHM du pic 2D a considérablement baissé attestant que l'encapsulation a permis d'atténuer les variations aléatoires de contraintes à l'échelle nanométrique qui sont principalement dues au substrat SiO<sub>2</sub>. La faible valeur de FWHM indique que ces hétérostructures promettent des valeurs de mobilité élevées. L'épaisseur des couches de hBN utilisées et l'évaluation de l'état de surface et de l'interface des hétérostructures ont été validés par mesures AFM.

Des structures FET de type bi-grille « Double-Gate » à base des échantillons de graphène encapsulé ont été réalisés. Le principal défi de fabrication est la réalisation d'un contact unidimensionnel 1D (appelé aussi « Edge contact ») permettant de contacter le graphène encapsulé avec le métal tout en assurant une faible valeur de résistance de contact. Pour ce faire, outre l'optimisation du procédé de fabrication, une structure en peigne « Comb structure » a été adoptée afin d'améliorer la longueur de contact et réduire ainsi la résistance de contact.

# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

Afin de préserver l'intégrité structurale (excellente mobilité) du graphène lors de son intégration dans des dispositifs pour application électronique (RF), deux études ont été menées dans le cadre de cette thèse. La première étude a concerné les monocristaux de graphène de haute qualité synthétisés par méthode CVD sur cuivre, avec pour objectif de remédier à certains problèmes liés à leur transfert sur substrat hôte. La deuxième étude est orientée vers la fabrication d'hétérostructures de matériaux 2D, avec pour objectif l'encapsulation du graphène avec du nitrure de bore hexagonal hBN afin de limiter l'interaction du graphène avec son environnement, tout en améliorant ses propriétés de transport.

Afin de répondre aux objectifs de cette thèse, le présent manuscrit a été scindé en trois grandes parties :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les deux méthodes de synthèse des matériaux 2D qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse, à savoir l'exfoliation mécanique et le dépôt chimique en phase vapeur CVD. Ce chapitre a aussi été l'occasion d'établir un état de l'art en termes de méthodes de transferts des matériaux 2D afin de situer le travail effectué dans le cadre de cette thèse.

Dans le deuxième chapitre du manuscrit, nous avons mis au point au sein du laboratoire un système de transfert par exfoliation électrochimique (type « Bubble-free ») du graphène CVD vers un substrat hôte. Cette méthode est rapide en comparaison à la technique de gravure du cuivre par voie chimique (quelques minutes versus des dizaines d'heures). Ce système a été entièrement conçu, développé et optimisé dans le cadre de mon travail de thèse. L'optimisation de cette approche nous a permis de transférer des cristaux de graphène de taille millimétrique (~5 mm) en préservant leur qualité ; ceci a été confirmé par spectroscopie Raman. La caractérisation morphologique et structurale post-croissance a permis de mettre en évidence que les monocristaux de graphène présentent une variation de contraintes importante à cause de l'oxydation non uniforme du cuivre sous le graphène. Suite au transfert, nous avons remarqué que ces effets de contrainte sont atténués. Finalement, l'obtention d'une résistance de contact de 150 ohm.µm nous a permis de valider que le transfert par exfoliation électrochimique développée ainsi que le procédé de fabrication préserve l'intégrité structurale du graphène.

Le troisième chapitre est dédié à la fabrication d'hétérostructures et leur intégration dans des transistors à effet de champ. Une grande partie du travail s'est focalisée sur le développement de tout le processus d'encapsulation du graphène par du nitrure de bore hexagonal (hétérostructures h-BN/Graphène/h-BN). Ainsi, dans une première partie, nous avons détaillé le procédé de fabrication (de l'exfoliation à l'empilement par voie sèche des matériaux 2D) ainsi que le dispositif expérimental entièrement conçu et développé dans le cadre de ma thèse pour aligner et superposer les différentes couches. Cet équipement a été fabriqué avec le soutien technique de C. Boyaval, assistant ingénieur de la plateforme Centrale de Micro et Nano fabrication. L'approche adoptée dans ce travail a permis de réaliser des hétérostructures (graphène monocouche et bicouche) ayant une interface propre (pas de contamination due au polymère ou solution chimique) et une très bonne qualité. La caractérisation structurale a montré que l'encapsulation a permis d'éliminer l'effet du substrat sur le graphène, à savoir le



dopage et les variations aléatoires de contraintes à l'échelle nanométrique. Le travail initié ici se poursuit dans le cadre du post-doc de Mme Di ZHOU, notamment pas la réalisation de transistors à effet de champ à base de graphène encapsulé. Les premiers essais de prise de contact sur ce type d'hétérostructure n'ont pas été concluants.

Ces travaux ont permis la mise au point d'un procédé d'encapsulation du graphène par du hBN ainsi que la réalisation de la plateforme de nano-manipulation dédiée à cet effet. Cependant, les optimisations et les améliorations suivantes sont à prendre en compte pour le futur :

- Encapsulation sous atmosphère contrôlée. En effet, les hétérostructures ont été fabriquées à conditions ambiantes en vue de développer, optimiser le procédé et étudier sa faisabilité. Après avoir validé le procédé, la station de transfert peut désormais être placée dans une boîte à gants.
- Les hétérostructures formées en empilant des matériaux 2D nécessitent des interfaces propres. Cependant les hétérostructures réalisées présentent parfois par endroits des bulles d'air à l'interface hBN/graphène, ce qui pourra entraîner une baisse des performances des composants. Une optimisation du procédé d'assemblage des matériaux afin d'évacuer les bulles piégés comme cela a été reportés récemment par Purdie et al [111] pourrait améliorer la qualité de l'hétérostructure obtenue et ainsi les performances des composants.
- En ce qui concerne les transistors à base de graphène encapsulé, un premier composant FET complet a été fabriqué. Cependant, la caractérisation électrique a montré que les valeurs des résistances de contact étaient de plusieurs  $k\Omega$ . Ces valeurs très élevées sont probablement dues à une sous-gravure du graphène. Afin d'améliorer cet aspect, une optimisation de l'étape de gravure est nécessaire. Une autre voie à explorer consiste à développer si possible une gravure sélective hBN/Graphène, pour s'orienter vers une architecture de type contact surfacique avec le métal comme illustré sur la figure ci-dessous.

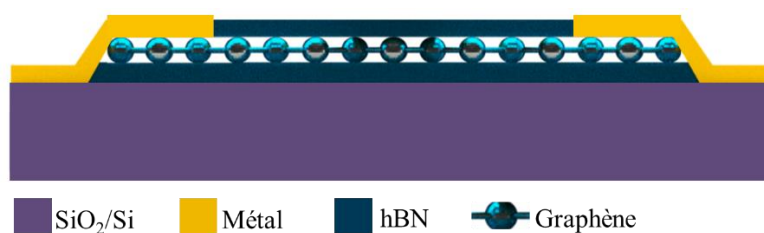


Figure : Illustration de contact surfacique entre le graphène encapsulé par du hBN et le métal

Le développement technologique mis en place dans le cadre de ces travaux de thèse servira de point de départ pour le développement de composants électroniques à base d'hétérostructures de matériaux 2D au sein de l'IEMN. Il s'agira par exemple d'estimer les propriétés de différents types de matériaux 2D (y compris les TMDs) et d'hétérostructures de matériaux 2D avant leur croissance en grande surface, en collaboration avec l'équipe EPIPHY.



*Conclusion générale et perspectives*

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

- [1] P. R. Wallace, « The Band Theory of Graphite », *Physical Review*, vol. 71, n° 9, p. 622-634, mai 1947, doi: 10.1103/PhysRev.71.622.
- [2] K. S. Novoselov, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669, oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [3] K. S. Novoselov, V. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, et K. A. Kim, « A Roadmap for graphene », *Nature*, vol. 490, p. 192-200, oct. 2012, doi: 10.1038/nature11458.
- [4] Y. Hao *et al.*, « The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper », *Science*, vol. 342, n° 6159, p. 720-723, nov. 2013, doi: 10.1126/science.1243879.
- [5] H. Zhou *et al.*, « Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene », *Nature Communications*, vol. 4, n° 1, oct. 2013, doi: 10.1038/ncomms3096.
- [6] J. Li, X.-Y. Wang, X.-R. Liu, Z. Jin, D. Wang, et L.-J. Wan, « Facile growth of centimeter-sized single-crystal graphene on copper foil at atmospheric pressure », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, n° 15, p. 3530-3535, 2015, doi: 10.1039/C5TC00235D.
- [7] L. Gan et Z. Luo, « Turning off Hydrogen To Realize Seeded Growth of Subcentimeter Single-Crystal Graphene Grains on Copper », *ACS Nano*, vol. 7, n° 10, p. 9480-9488, oct. 2013, doi: 10.1021/nn404393b.
- [8] X. Chen *et al.*, « Chemical vapor deposition growth of 5 mm hexagonal single-crystal graphene from ethanol », *Carbon*, vol. 94, p. 810-815, nov. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.07.045.
- [9] P. H. Q. Pham, W. Zhou, N. V. Quach, J. Li, J.-G. Zheng, et P. J. Burke, « Controlling Nucleation Density While Simultaneously Promoting Edge Growth Using Oxygen-Assisted Fast Synthesis of Isolated Large-Domain Graphene », *Chemistry of Materials*, vol. 28, n° 18, p. 6511-6519, sept. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01826.
- [10] X. Li *et al.*, « Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils », *Science*, vol. 324, n° 5932, p. 1312-1314, juin 2009, doi: 10.1126/science.1171245.
- [11] G. Deokar *et al.*, « Towards high quality CVD graphene growth and transfer », *Carbon*, vol. 89, p. 82-92, août 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.03.017.
- [12] A. E. Karu et M. Beer, « Pyrolytic Formation of Highly Crystalline Graphite Films », *Journal of Applied Physics*, vol. 37, n° 5, p. 2179-2181, avr. 1966, doi: 10.1063/1.1708759.
- [13] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, et A. Van Tooren, « LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface », *Surface Science*, vol. 48, n° 2, p. 463-472, mars 1975, doi: 10.1016/0039-6028(75)90419-7.
- [14] H. P. Boehm, R. Setton, et E. Stumpp, « Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, n° 9, p. 1893-1901, janv. 1994, doi: 10.1351/pac199466091893.
- [15] X. Lu, M. Yu, H. Huang, et R. S. Ruoff, *Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. Nanotechnology*. 1999.
- [16] C. Berger *et al.*, « Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 52, p. 19912-19916, déc. 2004, doi: 10.1021/jp040650f.

## Références bibliographiques

- [17] « 11.2. Les familles d'éléments - Z est appelé numéro atomique ou nombre de charge, IL désigne le nombre de protons... » <http://c.21-bal.com/pravo/6268/index.html?page=2> (consulté le avr. 10, 2020).
- [18] J. M. Schneider, « ELECTRONIC PROPERTIES OF GRAPHITE », p. 146.
- [19] H. Mathieu et H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - 6ème édition: Cours et exercices corrigés*. Dunod, 2009.
- [20] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, et A. K. Geim, « The electronic properties of graphene », *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, n° 1, p. 109-162, janv. 2009, doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [21] « Semimétal », *Wikipédia*. avr. 19, 2017, Consulté le: juin 11, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Semim%C3%A9tal&oldid=136594979>.
- [22] M. O. Goerbig, « Electronic Properties of Graphene in a Strong Magnetic Field », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, n° 4, p. 1193-1243, nov. 2011, doi: 10.1103/RevModPhys.83.1193.
- [23] P. E. Allain et J. N. Fuchs, « Klein tunneling in graphene: optics with massless electrons », *The European Physical Journal B*, vol. 83, n° 3, p. 301-317, oct. 2011, doi: 10.1140/epjb/e2011-20351-3.
- [24] E. H. Hwang, S. Adam, et S. D. Sarma, « Carrier transport in 2D graphene layers », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, n° 18, p. 186806, mai 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.186806.
- [25] B. Chen, H. Huang, X. Ma, L. Huang, Z. Zhang, et L.-M. Peng, « How good can CVD-grown monolayer graphene be? », *Nanoscale*, vol. 6, n° 24, p. 15255-15261, nov. 2014, doi: 10.1039/C4NR05664G.
- [26] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, et M. S. Fuhrer, « Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub> », *Nature Nanotechnology*, vol. 3, n° 4, p. 206-209, avr. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.58.
- [27] K. I. Bolotin *et al.*, « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Communications*, vol. 146, n° 9-10, p. 351-355, juin 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [28] C. Lee, X. Wei, J. Kysar, et J. Hone, « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene », *Science (New York, N.Y.)*, vol. 321, p. 385-8, juill. 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [29] S. Ghosh *et al.*, « Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Prospects for Thermal Management Applications in Nanoelectronic Circuits », *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 151911-151911, avr. 2008, doi: 10.1063/1.2907977.
- [30] A. Balandin *et al.*, « Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene », *Nano letters*, vol. 8, p. 902-7, avr. 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [31] R. Raveendran-Nair *et al.*, « Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene », *Science (New York, N.Y.)*, vol. 320, p. 1308, juill. 2008, doi: 10.1126/science.1156965.
- [32] A. C. Ferrari *et al.*, « Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems », *Nanoscale*, vol. 7, n° 11, p. 4598-4810, mars 2015, doi: 10.1039/C4NR01600A.
- [33] K. S. Novoselov *et al.*, « Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene », *Nature*, vol. 438, n° 7065, p. 197-200, nov. 2005.
- [34] K. I. Bolotin, F. Ghahari, M. D. Shulman, H. L. Stormer, et P. Kim, « Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene », *Nature*, vol. 462, n° 7270, p. 196-199, nov. 2009.

## Références bibliographiques

- [35] K. S. Novoselov *et al.*, « Two-dimensional atomic crystals », vol. 102, n° 30, p. 10451-10453, 2005.
- [36] M. C. F. da Costa, H. B. Ribeiro, F. Kessler, E. A. T. de Souza, et G. J. M. Fechine, « Micromechanical exfoliation of two-dimensional materials by a polymeric stamp », *Materials Research Express*, vol. 3, n° 2, p. 025303, févr. 2016, doi: 10.1088/2053-1591/3/2/025303.
- [37] Y. Huang *et al.*, « Tin Disulfide—An Emerging Layered Metal Dichalcogenide Semiconductor: Materials Properties and Device Characteristics », *ACS Nano*, vol. 8, n° 10, p. 10743-10755, oct. 2014, doi: 10.1021/nn504481r.
- [38] H. Li, J. Wu, Z. Yin, et H. Zhang, « Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> Nanosheets », *Accounts of Chemical Research*, vol. 47, n° 4, p. 1067-1075, avr. 2014, doi: 10.1021/ar4002312.
- [39] A. K. Geim et I. V Grigorieva, « Van der Waals heterostructures », *Nature*, vol. 499, n° 7459, p. 419-425, juill. 2013.
- [40] W. H. Balmain, « Bemerkungen über die Bildung von Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und gewissen Metallen », *Journal für Praktische Chemie*, vol. 27, n° 1, p. 422-430, 1842, doi: 10.1002/prac.18420270164.
- [41] J. C. Meyer, A. Chuvilin, G. Algara-Siller, J. Biskupek, et U. Kaiser, « Selective Sputtering and Atomic Resolution Imaging of Atomically Thin Boron Nitride Membranes », *Nano Letters*, vol. 9, n° 7, p. 2683-2689, juill. 2009, doi: 10.1021/nl9011497.
- [42] S. Majety *et al.*, « Semiconducting hexagonal boron nitride for deep ultraviolet photonics », San Francisco, California, USA, janv. 2012, p. 82682R, doi: 10.1117/12.914084.
- [43] A. V. Kretinin *et al.*, « Electronic Properties of Graphene Encapsulated with Different Two-Dimensional Atomic Crystals », *Nano Letters*, vol. 14, n° 6, p. 3270-3276, juin 2014, doi: 10.1021/nl5006542.
- [44] L. Britnell *et al.*, « Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures », *Science*, vol. 335, n° 6071, p. 947-950, févr. 2012, doi: 10.1126/science.1218461.
- [45] M. S. Bresnehan *et al.*, « Integration of Hexagonal Boron Nitride with Quasi-freestanding Epitaxial Graphene: Toward Wafer-Scale, High-Performance Devices », *ACS Nano*, vol. 6, n° 6, p. 5234-5241, juin 2012, doi: 10.1021/nn300996t.
- [46] A. F. Young *et al.*, « Electronic compressibility of layer-polarized bilayer graphene », *Physical Review B*, vol. 85, n° 23, juin 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.235458.
- [47] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, et M. S. Strano, « Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides », *Nature Nanotechnology*, vol. 7, n° 11, p. 699-712, nov. 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.193.
- [48] G. Z. Magda, J. Petó, G. Dobrik, C. Hwang, L. P. Biró, et L. Tapasztó, « Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers », *Scientific Reports*, vol. 5, n° 1, déc. 2015, doi: 10.1038/srep14714.
- [49] L. Ottaviano *et al.*, « Mechanical exfoliation and layer number identification of MoS<sub>2</sub> revisited », *2D Materials*, vol. 4, n° 4, p. 045013, sept. 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa8764.

## Références bibliographiques

- [50] P. Tonndorf *et al.*, « Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> », *Optics Express*, vol. 21, n° 4, p. 4908, févr. 2013, doi: 10.1364/OE.21.004908.
- [51] H. Li *et al.*, « Mechanical Exfoliation and Characterization of Single- and Few-Layer Nanosheets of WSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, and TaSe<sub>2</sub> », *Small*, vol. 9, n° 11, p. 1974-1981, 2013, doi: 10.1002/smll.201202919.
- [52] J. Vaari, J. Lahtinen, et P. Hautojärvi, « The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001) », *Catalysis Letters*, vol. 44, n° 1, p. 43-49, mars 1997, doi: 10.1023/A:1018972924563.
- [53] P. W. Sutter, J.-I. Flege, et E. A. Sutter, « Epitaxial graphene on ruthenium », *Nature Materials*, vol. 7, n° 5, p. 406-411, mai 2008, doi: 10.1038/nmat2166.
- [54] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, et T. Michely, « Structural Coherency of Graphene on Ir(111) », *Nano Letters*, vol. 8, n° 2, p. 565-570, févr. 2008, doi: 10.1021/nl0728874.
- [55] T. Fujita, W. Kobayashi, et C. Oshima, « Novel structures of carbon layers on a Pt(111) surface », *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, n° 2, p. 120-123, févr. 2005, doi: 10.1002/sia.1945.
- [56] Y. Zhang *et al.*, « Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, n° 20, p. 3101-3107, oct. 2010, doi: 10.1021/jz1011466.
- [57] X. Li, W. Cai, L. Colombo, et R. S. Ruoff, « Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling », *Nano Letters*, vol. 9, n° 12, p. 4268-4272, déc. 2009, doi: 10.1021/nl902515k.
- [58] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, et S.-S. Pei, « Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators », *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 11, p. 113103, sept. 2008, doi: 10.1063/1.2982585.
- [59] P. Zhao *et al.*, « Self-Limiting Chemical Vapor Deposition Growth of Monolayer Graphene from Ethanol », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 20, p. 10755-10763, mai 2013, doi: 10.1021/jp400996s.
- [60] F. Banhart, J. Kotakoski, et A. V. Krasheninnikov, « Structural Defects in Graphene », *ACS Nano*, vol. 5, n° 1, p. 26-41, janv. 2011, doi: 10.1021/nn102598m.
- [61] O. V. Yazyev et S. G. Louie, « Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries », *Physical Review B*, vol. 81, n° 19, mai 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.195420.
- [62] N. Petrone *et al.*, « Chemical Vapor Deposition-Derived Graphene with Electrical Performance of Exfoliated Graphene », *Nano Letters*, vol. 12, n° 6, p. 2751-2756, juin 2012, doi: 10.1021/nl204481s.
- [63] V. Miseikis *et al.*, « Deterministic patterned growth of high-mobility large-crystal graphene: a path towards wafer scale integration », *2D Materials*, vol. 4, n° 2, p. 021004, janv. 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa5481.
- [64] A. Reina *et al.*, « Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition Nano Lett », *H B, Bulovic V, Dresselhaus M S and Kong J*, p. 30-35.
- [65] S. Bae *et al.*, « Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes », *Nature Nanotechnology*, vol. 5, n° 8, p. 574-578, août 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.132.

## Références bibliographiques

- [66] Y. Wang *et al.*, « Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst », *ACS Nano*, vol. 5, n° 12, p. 9927-9933, déc. 2011, doi: 10.1021/nn203700w.
- [67] C. T. Cherian, F. Giustiniano, I. Martin-Fernandez, H. Andersen, J. Balakrishnan, et B. Özyilmaz, « 'Bubble-Free' Electrochemical Delamination of CVD Graphene Films », *Small*, vol. 11, n° 2, p. 189-194, janv. 2015, doi: 10.1002/smll.201402024.
- [68] H. Park *et al.*, « Optimized poly(methyl methacrylate)-mediated graphene-transfer process for fabrication of high-quality graphene layer », *Nanotechnology*, vol. 29, n° 41, p. 415303, oct. 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aad4d9.
- [69] W. Wei *et al.*, « Mechanically robust 39 GHz cut-off frequency graphene field effect transistors on flexible substrates », *Nanoscale*, vol. 8, n° 29, p. 14097-14103, 2016, doi: 10.1039/C6NR01521B.
- [70] J. Kang *et al.*, « Efficient Transfer of Large-Area Graphene Films onto Rigid Substrates by Hot Pressing », *ACS Nano*, vol. 6, n° 6, p. 5360-5365, juin 2012, doi: 10.1021/nn301207d.
- [71] M. Jang, T. Q. Trung, J.-H. Jung, B.-Y. Kim, et N.-E. Lee, « Improved performance and stability of field-effect transistors with polymeric residue-free graphene channel transferred by gold layer », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, n° 9, p. 4098, 2014, doi: 10.1039/c3cp53900h.
- [72] A. Matruglio *et al.*, « Contamination-free suspended graphene structures by a Ti-based transfer method », *Carbon*, vol. 103, p. 305-310, juill. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.03.023.
- [73] X. Li *et al.*, « Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes », *Nano Letters*, vol. 9, n° 12, p. 4359-4363, déc. 2009, doi: 10.1021/nl902623y.
- [74] L. Gao *et al.*, « Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum », *Nature Communications*, vol. 3, n° 1, janv. 2012, doi: 10.1038/ncomms1702.
- [75] S. Koh, Y. Saito, H. Kodama, et A. Sawabe, « Epitaxial growth and electrochemical transfer of graphene on Ir(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, n° 2, p. 023105, juill. 2016, doi: 10.1063/1.4958843.
- [76] Y. Gao *et al.*, « Large-area synthesis of high-quality and uniform monolayer WS<sub>2</sub> on reusable Au foils », *Nature Communications*, vol. 6, n° 1, déc. 2015, doi: 10.1038/ncomms9569.
- [77] T. Ciuk *et al.*, « Properties of Chemical Vapor Deposition Graphene Transferred by High-Speed Electrochemical Delamination », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 40, p. 20833-20837, oct. 2013, doi: 10.1021/jp4032139.
- [78] C. J. L. de la Rosa *et al.*, « Frame assisted H<sub>2</sub>O electrolysis induced H<sub>2</sub> bubbling transfer of large area graphene grown by chemical vapor deposition on Cu », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 2, p. 022101, janv. 2013, doi: 10.1063/1.4775583.
- [79] F. Pizzocchero *et al.*, « Non-destructive electrochemical graphene transfer from reusable thin-film catalysts », *Carbon*, vol. 85, p. 397-405, avr. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2014.12.061.
- [80] G. Fisichella, S. Di Franco, F. Roccaforte, S. Ravesi, et F. Giannazzo, « Microscopic mechanisms of graphene electrolytic delamination from metal substrates », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, n° 23, p. 233105, juin 2014, doi: 10.1063/1.4882165.

## Références bibliographiques

- [81] Z. Zhang *et al.*, « Direct Chemical Vapor Deposition Growth and Band-Gap Characterization of MoS<sub>2</sub> / h-BN van der Waals Heterostructures on Au Foils », *ACS Nano*, vol. 11, n° 4, p. 4328-4336, avr. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b01537.
- [82] M. C. Wang, W. P. Moestopo, S. Takekuma, S. F. Barna, R. T. Haasch, et S. Nam, « A sustainable approach to large area transfer of graphene and recycling of the copper substrate », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, n° 43, p. 11226-11232, 2017, doi: 10.1039/C7TC02487H.
- [83] A. Castellanos-Gomez *et al.*, « Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping », *2D Materials*, vol. 1, n° 1, p. 011002, avr. 2014, doi: 10.1088/2053-1583/1/1/011002.
- [84] T. Uwanoo, Y. Hattori, T. Taniguchi, K. Watanabe, et K. Nagashio, « Fully dry PMMA transfer of graphene on h-BN using a heating/cooling system », *2D Materials*, vol. 2, n° 4, p. 041002, nov. 2015, doi: 10.1088/2053-1583/2/4/041002.
- [85] L. Banszerus *et al.*, « Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper », *Science Advances*, vol. 1, n° 6, p. e1500222, juill. 2015, doi: 10.1126/sciadv.1500222.
- [86] L. Banszerus *et al.*, « Ballistic transport exceeding 28  $\mu\text{m}$  in CVD grown graphene », *Nano Lett.*, vol. 16, n° 2, p. 1387-1391, févr. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04840.
- [87] M. Li, C. Chen, Y. Shi, et L. Li, « Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications », *Materials Today*, vol. 19, n° 6, p. 322-335, 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.11.003.
- [88] P. Blake *et al.*, « Making graphene visible », *Applied Physics Letters*, vol. 91, n° 6, p. 063124, août 2007, doi: 10.1063/1.2768624.
- [89] F.-Y. Zhu, Q.-Q. Wang, X.-S. Zhang, W. Hu, X. Zhao, et H.-X. Zhang, « 3D nanostructure reconstruction based on the SEM imaging principle, and applications », *Nanotechnology*, vol. 25, n° 18, p. 185705, mai 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/18/185705.
- [90] « Microscopie électronique à balayage », *Wikipédia*. juill. 02, 2019, Consulté le: août 07, 2019. [En ligne]. Disponible sur: [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Microscopie\\_%C3%A9lectronique\\_%C3%A0\\_balayage&oldid=160597678](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage&oldid=160597678).
- [91] E. Fermi, « Anomalous Groups in the Periodic System of Elements », *Nature*, vol. 121, n° 3048, p. 502-502, mars 1928, doi: 10.1038/121502b0.
- [92] D. Graf *et al.*, « Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene », *Nano Lett.*, vol. 7, n° 2, p. 238-242, févr. 2007, doi: 10.1021/nl061702a.
- [93] R. V. Gorbachev *et al.*, « Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures », *Small*, vol. 7, n° 4, p. 465-468, févr. 2011, doi: 10.1002/sml.201001628.
- [94] Y. Wu *et al.*, « Crystal Structure Evolution of Individual Graphene Islands During CVD Growth on Copper Foil », *Advanced Materials*, vol. 25, n° 46, p. 6744-6751, déc. 2013, doi: 10.1002/adma.201302208.
- [95] S. Chen *et al.*, « Millimeter-Size Single-Crystal Graphene by Suppressing Evaporative Loss of Cu During Low Pressure Chemical Vapor Deposition », *Advanced Materials*, vol. 25, n° 14, p. 2062-2065, avr. 2013, doi: 10.1002/adma.201204000.
- [96] S. Wu *et al.*, « Suitable Surface Oxygen Concentration on Copper Contributes to the Growth of Large Graphene Single Crystals », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, n° 17, p. 4868-4874, sept. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b01688.



## Références bibliographiques

- [97] X. Li *et al.*, « Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 9, p. 2816-2819, mars 2011, doi: 10.1021/ja109793s.
- [98] C. Mattevi, H. Kim, et M. Chhowalla, « A review of chemical vapour deposition of graphene on copper », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 10, p. 3324-3334, 2011, doi: 10.1039/C0JM02126A.
- [99] H. Al-Mumen, F. Rao, W. Li, et L. Dong, « Singular Sheet Etching of Graphene with Oxygen Plasma », *Nano-Micro Letters*, vol. 6, n° 2, mars 2014, doi: 10.5101/nml.v6i2.p116-124.
- [100] A. Suhail, K. Islam, B. Li, D. Jenkins, et G. Pan, « Reduction of polymer residue on wet-transferred CVD graphene surface by deep UV exposure », *Applied Physics Letters*, vol. 110, n° 18, p. 183103, mai 2017, doi: 10.1063/1.4983185.
- [101] S. Karle *et al.*, « Synthesis and evaluation of new copper ketoiminate precursors for a facile and additive-free solution-based approach to nanoscale copper oxide thin films », *Dalton Trans.*, vol. 46, n° 8, p. 2670-2679, févr. 2017, doi: 10.1039/C6DT04399B.
- [102] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, et S. Ryu, « Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene », *Nature Communications*, vol. 3, n° 1, janv. 2012, doi: 10.1038/ncomms2022.
- [103] F. Fromm, P. Wehrfritz, M. Hundhausen, et T. Seyller, « Looking behind the scenes: Raman spectroscopy of top-gated epitaxial graphene through the substrate », *New Journal of Physics*, vol. 15, n° 11, p. 113006, nov. 2013, doi: 10.1088/1367-2630/15/11/113006.
- [104] P. Joshi, H. E. Romero, A. T. Neal, V. K. Toutam, et S. A. Tadigadapa, « Intrinsic doping and gate hysteresis in graphene field effect devices fabricated on SiO<sub>2</sub> substrates », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 22, n° 33, p. 334214, août 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/33/334214.
- [105] A. Pirkle *et al.*, « The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO<sub>2</sub> », *Applied Physics Letters*, vol. 99, n° 12, p. 122108, sept. 2011, doi: 10.1063/1.3643444.
- [106] A. Das *et al.*, « Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor », *Nature Nanotechnology*, vol. 3, n° 4, p. 210-215, avr. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.67.
- [107] V. Passi *et al.*, « Contact resistance Study of “edge-contacted” metal-graphene interfaces », in *2016 46th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, sept. 2016, p. 236-239, doi: 10.1109/ESSDERC.2016.7599629.
- [108] C. R. Dean *et al.*, « Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics », *Nature Nanotechnology*, vol. 5, n° 10, p. 722-726, oct. 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.172.
- [109] J. Xue *et al.*, « STM Spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride », *Nature Mater*, vol. 10, n° 4, p. 282-285, avr. 2011, doi: 10.1038/nmat2968.
- [110] A. S. Mayorov *et al.*, « Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature », *Nano Letters*, vol. 11, n° 6, p. 2396-2399, juin 2011, doi: 10.1021/nl200758b.
- [111] D. G. Purdie, N. M. Pugno, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. C. Ferrari, et A. Lombardo, « Cleaning interfaces in layered materials heterostructures », *Nature Communications*, vol. 9, n° 1, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07558-3.

## Références bibliographiques

- [112] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, et P. Kim, « Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene », *Nature*, vol. 438, n° 7065, p. 201-204, nov. 2005, doi: 10.1038/nature04235.
- [113] E. Velez-Fort *et al.*, « Epitaxial Graphene on 4H-SiC(0001) Grown under Nitrogen Flux: Evidence of Low Nitrogen Doping and High Charge Transfer », *ACS Nano*, vol. 6, n° 12, p. 10893-10900, déc. 2012, doi: 10.1021/nn304315z.
- [114] Z. Guo *et al.*, « Record Maximum Oscillation Frequency in C-Face Epitaxial Graphene Transistors », *Nano Letters*, vol. 13, n° 3, p. 942-947, mars 2013, doi: 10.1021/nl303587r.
- [115] L. Wang *et al.*, « One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material. », *Science*, vol. 342, n° 6158, p. 614-617, 2013, doi: 10.1126/science.1244358.
- [116] Y. Lin, K. A. Jenkins, A. Valdes-garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, et P. Avouris, « Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies », *Nano Letters*, p. 422-426, 2010.
- [117] R. Cheng *et al.*, « High-frequency self-aligned graphene transistors with transferred gate stacks », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 109, n° 29, p. 11588-11592, juill. 2012, doi: 10.1073/pnas.1205696109.
- [118] N. Meng, J. F. Fernandez, D. Vignaud, G. Dambrine, et H. Happy, « Fabrication and Characterization of an Epitaxial Graphene Nanoribbon-Based Field-Effect Transistor », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 58, n° 6, p. 1594-1596, juin 2011, doi: 10.1109/TED.2011.2119486.
- [119] N. Meng, F.-J. Ferrer, D. Vignaud, G. Dambrine, et H. Happy, « 60 GHz current gain cut-off frequency graphene nanoribbon FET », *International Journal of Microwave and Wireless Technologies*, vol. 2, n° 5, p. 441-444, oct. 2010, doi: 10.1017/S175907871000070X.
- [120] X. Wang, S. M. Tabakman, et H. Dai, « Atomic layer deposition of metal oxides on pristine and functionalized graphene », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 26, p. 8152-8153, juill. 2008, doi: 10.1021/ja8023059.
- [121] Z. H. Ni, H. M. Wang, Y. Ma, J. Kasim, Y. H. Wu, et Z. X. Shen, « Tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing », *ACS Nano*, vol. 2, n° 5, p. 1033-1039, mai 2008, doi: 10.1021/nn800031m.
- [122] N. Petrone, T. Chari, I. Meric, L. Wang, K. L. Shepard, et J. Hone, « Flexible Graphene Field-Effect Transistors Encapsulated in Hexagonal Boron Nitride », *ACS Nano*, vol. 9, n° 9, p. 8953-8959, sept. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b02816.
- [123] T. Taniguchi et K. Watanabe, « Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent », *Journal of Crystal Growth*, vol. 303, n° 2, p. 525-529, mai 2007, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.12.061.
- [124] « NGS: NGS - More than 40 years of graphite consulting and sales ». <https://www.graphit.de/> (consulté le nov. 06, 2019).
- [125] Y. Huang *et al.*, « Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials », *ACS Nano*, vol. 9, n° 11, p. 10612-10620, nov. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b04258.
- [126] A. C. Ferrari *et al.*, « Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers », *Physical Review Letters*, vol. 97, n° 18, oct. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [127] A. C. Ferrari et D. M. Basko, « Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene », *Nature Nanotech*, vol. 8, n° 4, p. 235-246, avr. 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.

## Références bibliographiques

- [128] L. Schué, I. Stenger, F. Fossard, A. Loiseau, et J. Barjon, « Characterization methods dedicated to nanometer-thick hBN layers », *2D Materials*, vol. 4, n° 1, p. 015028, nov. 2016, doi: 10.1088/2053-1583/4/1/015028.
- [129] C. H. Lui, L. Liu, K. F. Mak, G. W. Flynn, et T. F. Heinz, « Ultraflat graphene », *Nature*, vol. 462, n° 7271, p. 339-341, nov. 2009, doi: 10.1038/nature08569.
- [130] V. Geringer *et al.*, « Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO<sub>2</sub> », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 7, p. 076102, févr. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.076102.
- [131] L. Gammelgaard, « 2D Material Device Architectures: Process Optimisation and Characterisation », 2016, Consulté le: déc. 18, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://orbit.dtu.dk/en/publications/2d-material-device-architectures-process-optimisation-and-charact>.
- [132] C. Neumann *et al.*, « Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene », *Nature Communications*, vol. 6, n° 1, déc. 2015, doi: 10.1038/ncomms9429.
- [133] N. J. G. Couto *et al.*, « Random Strain Fluctuations as Dominant Disorder Source for High-Quality On-Substrate Graphene Devices », *Physical Review X*, vol. 4, n° 4, oct. 2014, doi: 10.1103/PhysRevX.4.041019.
- [134] D. Mele, « Développement de dispositifs à base de graphène pour des applications hautes fréquences », thesis, Lille 1, 2014.
- [135] W. Wei, « Process technologies for graphene-based high frequency flexible electronics », thesis, Lille 1, 2015.
- [136] N. Meng, « Fabrication et caractérisation de transistors à base de Graphène Nano Ruban en vue d'application haute fréquence », p. 137, 2011.
- [137] D. Mele *et al.*, « Graphene FETs Based on High Resolution Nanoribbons for HF Low Power Applications », *Electronic Materials Letters*, vol. 14, n° 2, p. 133-138, mars 2018, doi: 10.1007/s13391-018-0038-x.
- [138] D. Fadil *et al.*, « 2D-Graphene Epitaxy on SiC for RF Application: Fabrication, Electrical Characterization and Noise Performance », in *2018 IEEE/MTT-S International Microwave Symposium - IMS*, juin 2018, p. 228-231, doi: 10.1109/MWSYM.2018.8439655.

## LISTE DES PUBLICATIONS

### Articles dans une revue internationale avec comité de lecture

A broadband active microwave monolithically integrated circuit balun in graphene technology  
FADIL D., PASSI V., WEI W., **BEN SALK S.**, ZHOU D., STRUPINSKI W., LEMME M.C.,  
ZIMMER T., PALLECCHI E., HAPPY H., FREGONESE S.  
Appl. Sci.-Basel 10, 6 (2020) 2183, 8 pages (available online march 23, 2020)  
*doi: 10.3390/app10062183*

### Communications internationales avec actes

Gigahertz frequency graphene transistor, high yield process and good stability under strain  
WEI W., MHEDHBI S., **BEN SALK S.**, LEVERT T., TXOPERENA O., PALLECCHI E.,  
HAPPY H.

Proceedings of 14th European Microwave Integrated Circuits Conference, EuMIC 2019, Paris,  
France, september 30-october 1, 2019, paper EuMIC12-7, 208-211, ISBN 978-1-7281-0768-4;  
e-ISBN 978-2-87487-056-9

*doi: 10.23919/EuMIC.2019.8909548*

Fatigue test on flexible graphene field effect transistors with bottom gate electrode  
WEI W., FADIL D., MHEDHBI S., **BENSALK S.**, PALLECCHI E., HAPPY H.  
Proceedings of 2018 IEEE MTT-S International Microwave Symposium, IMS 2018,  
Philadelphia, PA, USA, june 10-15, 2018, Session TU4E - Nano-Scale Devices and Antennas,  
paper Tu4E-2, 348-351, ISBN 978-1-5386-5068-4 ; e-ISBN 978-1-5386-5067-7  
*doi:10.1109/MWSYM.2018.8439185*

Projets associés : RENATECH, Flagship GRAPHENE

### Communications nationales avec actes

Croissance et caractérisation de graphène au PLFM

**BEN SALK S.**, PALLECCHI E., HOEL V., HAPPY H.

15èmes Journées Pédagogiques du CNFM, JPCNFM 2018, Saint-Malo, France, 7-9 novembre,  
2018. J3eA 18 (2019) 1003, 6 pages.

*doi: 10.1051/j3ea/20191003*

Initiation aux matériaux 2D: fabrication, caractérisation, manipulation

**BEN SALK S.**, PALLECCHI E., HOEL V., HAPPY H.

Actes du 13ème Colloque Enseignement des Technologies et des Sciences de l'Information et des Systèmes, CETSIS 2018, Fès, Maroc, 29-31 octobre, 2018, 47-50

[https://cetsis2018.sciencesconf.org/conference/cetsis2018/livre\\_des\\_actes.pdf](https://cetsis2018.sciencesconf.org/conference/cetsis2018/livre_des_actes.pdf)

## **Communications sans actes**

Graphene field effect transistors for high frequency applications

PALLECCHI E., HAPPY H., WEI W., DENG M., FREGONESE S., FADIL D., ZHOU D., **BEN SALK S.**, STRUPINSKI W.

IEEE MTT-S International Microwave Workshop Series on Advanced Materials and Processes for RF and THz Applications, IMWS-AMP 2019, Bochum, Germany, July 16-18, 2019, Session WE4.1 - RF nanotechnology: packaging and circuits, paper WE4.1-4

Flexible graphene transistors and integrated circuits

WEI W., **BEN SALK S.**, ZHOU D., TXOPERENA O., PALLECCHI E., HAPPY H.

14th Graphene Week 2019, Helsinki, Finland, September 23-27, 2019, paper TUE 35

Reliable bubbling transfer of CVD isolated large-hexagonal-domain graphene

**BEN SALK S.**, PHAM P.H.Q., LEVERT T., PALLECCHI E., BURKE P.J., HAPPY H.G.

Graphene Week 2018, San Sebastian, Spain, September 10-14, 2018, paper Th-73

# **ANNEXES**

## TABLE DES MATIERES – ANNEXES

A.	ANNEXES - CHAPITRE II .....	113
A.1	Etapas du développement du dispositif expérimental de la méthode de transfert par exfoliation électrochimique .....	113
A.2	Devis : Les tiges de carbone vitreux que j'ai commandé pour réaliser les essais118	
A.3	Transfert du graphène par gravure chimique du cuivre : Etapes et Paramètres .....	119
A.4	Contraste inversé au MEB .....	120
A.5	Caractérisation avant transfert d'échantillons de graphène sans oxydation de cuivre par recuit .....	121
A.6	Procédé technologique pour la réalisation de TLM.....	123
A.7	Calcul de la résistance de contact et de la résistivité surfacique dans le ruban de graphène .....	125
B.	ANNEXES CHAPITRE III.....	127
B.1	Graphène bi-layer exfolié.....	127
B.2	Préparation des blocs de PDMS :.....	128
B.3	Préparation de la solution de Polyvinyl Alcohol PVA 13%: .....	129
B.4	Choix des matériaux à empiler :.....	130
B.5	Illustration schématique et optique du procédé d'encapsulation du graphène : .....	131
B.6	Hétérostructures réalisée dans le cadre de ce travail :.....	132
B.7	Caractéristiques du microscope optique à grande distance de travail133	
B.8	Conception de la station de transfert.....	134
B.9	Procédé technologique pour la réalisation de marques d'alignement gravés .....	137
B.10	Procédé technologique pour la réalisation de FET à base de graphène encapsulé .....	138
B.11	Test de gravure hBN .....	141

## A. ANNEXES - CHAPITRE II

### A.1 Etapes du développement du dispositif expérimental de la méthode de transfert par exfoliation électrochimique

#### 1. Système avant amélioration

Le premier dispositif expérimental que j'ai réalisé afin d'étudier la faisabilité de cette méthode est un dispositif que j'ai conçu en recyclant une boîte en carton. Le système bricolé en utilisant des matériaux bon marché est illustré sur la figure ci-dessous :

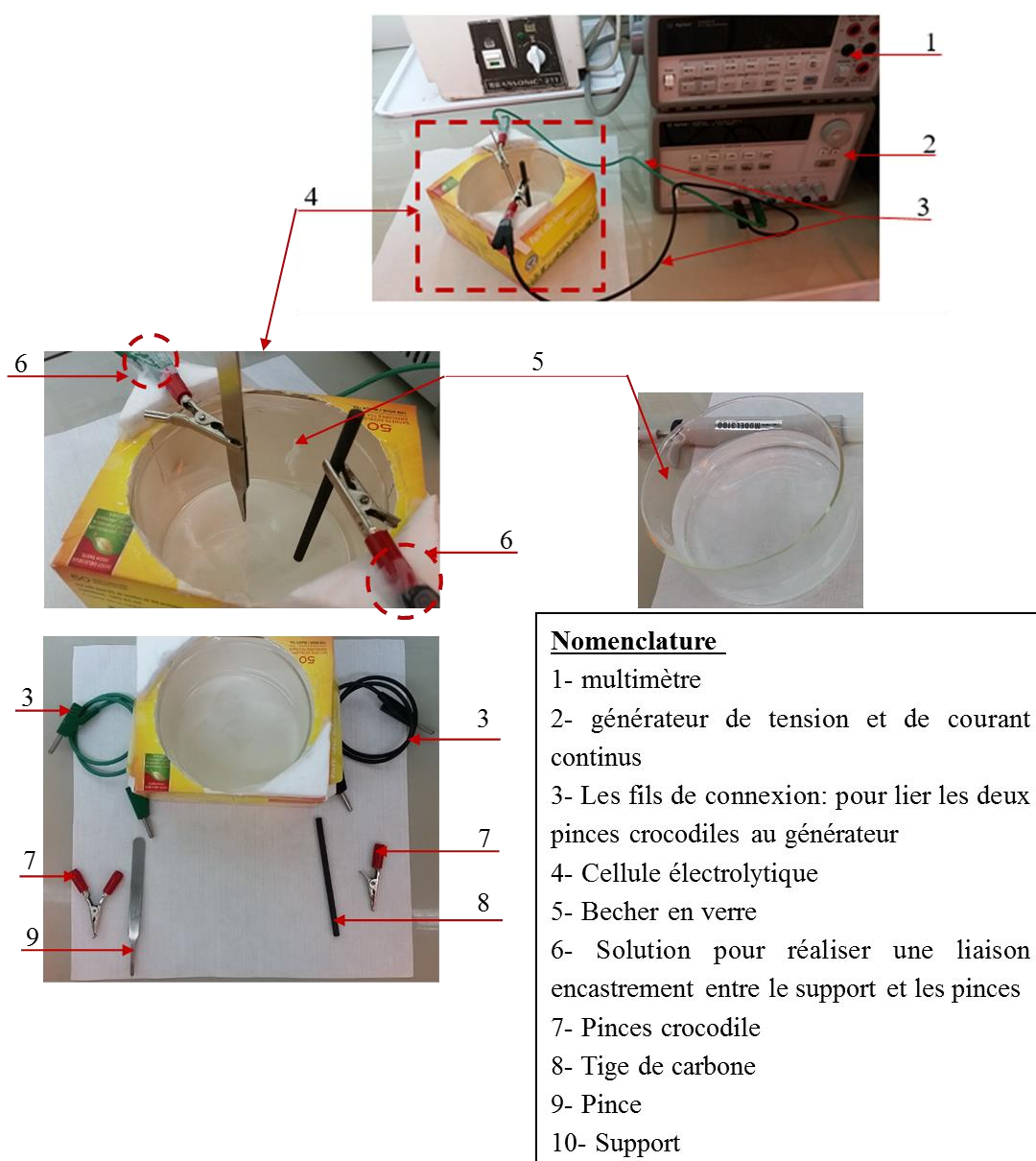


Figure-Annexe 1: photos avec nomenclature de la première solution réalisée « bricolée » pour le dispositif expérimental afin d'étudier la faisabilité de la méthode de transfert par exfoliation électrochimique.



Remarques supplémentaires à propos du dispositif :

- Le bécher doit être assez grand pour laisser assez d'espace entre les deux électrodes et pour que le graphène puisse flotter à la surface de la solution sans coller sur les parois. Dans ce travail, la taille des échantillons transférés ne dépasse pas 2,5cm x 2,5cm, raison pour laquelle j'ai choisi d'utiliser un bécher de diamètre 11cm.
- Le support 10 est une boîte en carton parallélépipédique dont l'objectif est de maintenir les deux pinces crocodiles à l'horizontale. Raison pour laquelle sa hauteur doit être légèrement supérieure à celle du bécher (deux bouts de polystyrène sont collés sur la partie supérieure du support parce que la hauteur de celui-ci n'était pas suffisante).
- Les bouts de polystyrène sont couverts de ruban adhésif pour éviter sa décomposition.
- Les liaisons entre les pinces crocodiles et le polystyrène sont réalisées à l'aide de ruban adhésif.

Cette première version de dispositif était faite dans le but de voir la faisabilité de la méthode d'exfoliation électrochimique « Bubble transfer ». Les essais réalisés ont montré que le graphène était bien transféré vers le substrat.

Cependant, en réalisant les essais expérimentaux, il s'est avéré que le système présente les problèmes suivants :

- Les éléments entrant dans la composition du support (carton) ne sont pas autorisés en salle blanche car ils provoquent une contamination particulière.
- Le support n'est pas stable.
- La pince qui tient l'échantillon est immobile par rapport au support. Or au cours de la séparation, nous avons besoin de faire translater l'échantillon verticalement. Ce mouvement permettra de séparer le graphène graduellement.
- A cause de la forme de la pince utilisée pour tenir l'échantillon lors de la phase de séparation, on risque de faire tomber l'échantillon
- Après l'étape de séparation, afin de procéder au rinçage de l'échantillon, il faut placer le bécher à l'extérieur du support. Ce qui n'est pas facile à faire avec l'ancien dispositif, en effet, la solution risque de se renverser et l'échantillon colle sur les bords.
- Le support n'est pas adapté pour des béchers de différentes tailles.

Raisons pour lesquelles il était primordial de revoir la conception du dispositif pour de meilleures conditions expérimentales.

## 2. Système après première amélioration

Afin de résoudre les problèmes mentionnés précédemment, on avait besoin pour le nouveau système de :

- Support pour le maintien de la tige de carbone (Figure-Annexe 2.a)
- Pince auto serrante ou pince à ressort (Figure-Annexe 2.b) pour fixer efficacement l'échantillon afin d'éviter de faire tomber l'échantillon dans la solution au cours de la séparation
- Système permettant d'assurer la translation verticale de l'échantillon au cours de la séparation (Figure-Annexe 2.c).

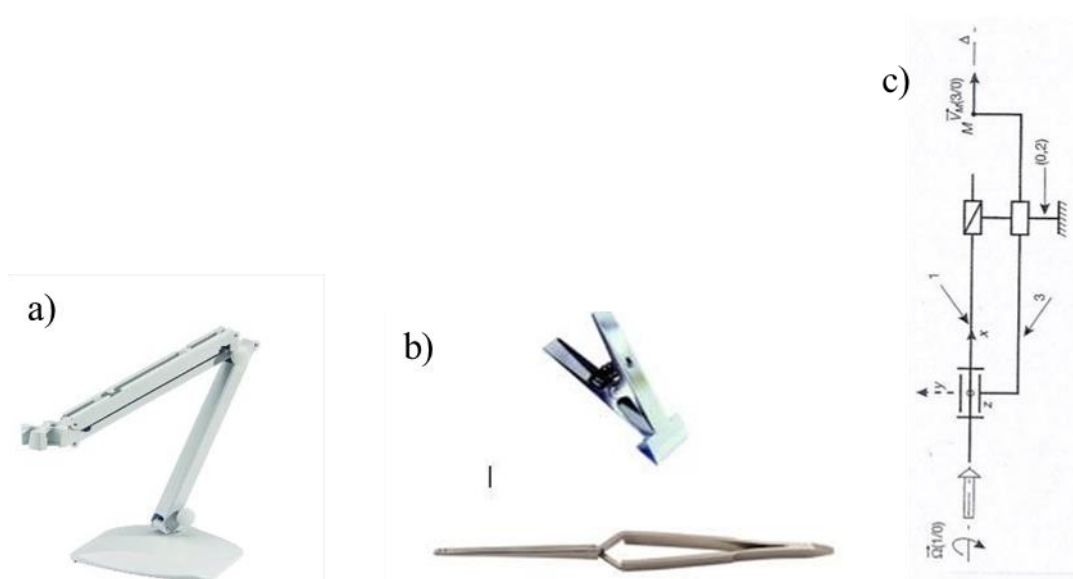


Figure-Annexe 2: matériel nécessaire pour la réalisation du nouveau dispositif (a) Support de chimie (b) pince auto-serrante ou pince à ressort (c) système permettant de transformer un mouvement de rotation en mouvement de translation

En tenant compte des améliorations, la figure ci-contre montre la photo du prototype réalisé.

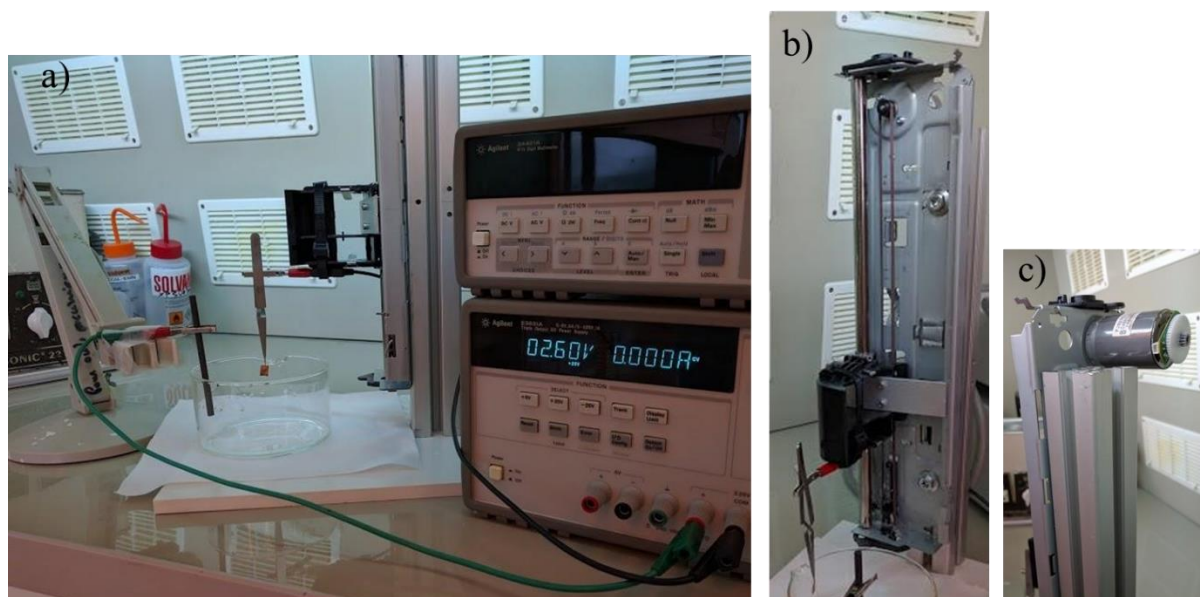


Figure-Annexe 3: Dispositif expérimental après première amélioration. (a) montage complet (b) vue de face montrant le système poulie courroie permettant la montée et la descente de la pince maintenant l'échantillon. (c) moteur permettant la rotation de la poulie

La deuxième version du dispositif (première amélioration) a permis de résoudre plusieurs problèmes, cependant elle présente les inconvénients suivants :

- Le système permettant la montée et la descente de la pince maintenant l'échantillon est un système « poulie-courroie » que j'ai récupéré en démontant une imprimante. Il présente ainsi l'inconvénient d'être très grand de taille et d'occuper beaucoup d'espace pour le stocker.
- D'autre part, à cause de la grande taille du système, il était ainsi impossible de faire l'expérience sans ouverture maximale de l'écran transparent de protection. L'expérience étant réalisée dans une Sorbonne (salle blanche),
- L'échantillon doit faire un angle  $45^\circ$  avec la solution afin de minimiser les contraintes appliquées sur le film lors de la séparation. Ce système ne présente pas de solution permettant l'inclinaison de l'échantillon d'un angle  $45^\circ$ .

### 3. Système après deuxième amélioration : version finale

Afin de résoudre les problèmes mentionnés ci-dessus, il était primordial de revoir la conception du dispositif pour de meilleures conditions expérimentales. Ainsi :

- Afin de diminuer l'encombrement et faciliter la manipulation, j'ai choisi de remplacer le système « poulie-courroie » par un micromanipulateur permettant la translation verticale (Figure-Annexe 4.a)
- J'ai utilisé un bras avec rainure (Figure-Annexe 4.b) permettant d'ajuster la hauteur et d'assurer l'angle d'inclinaison  $45^\circ$ .

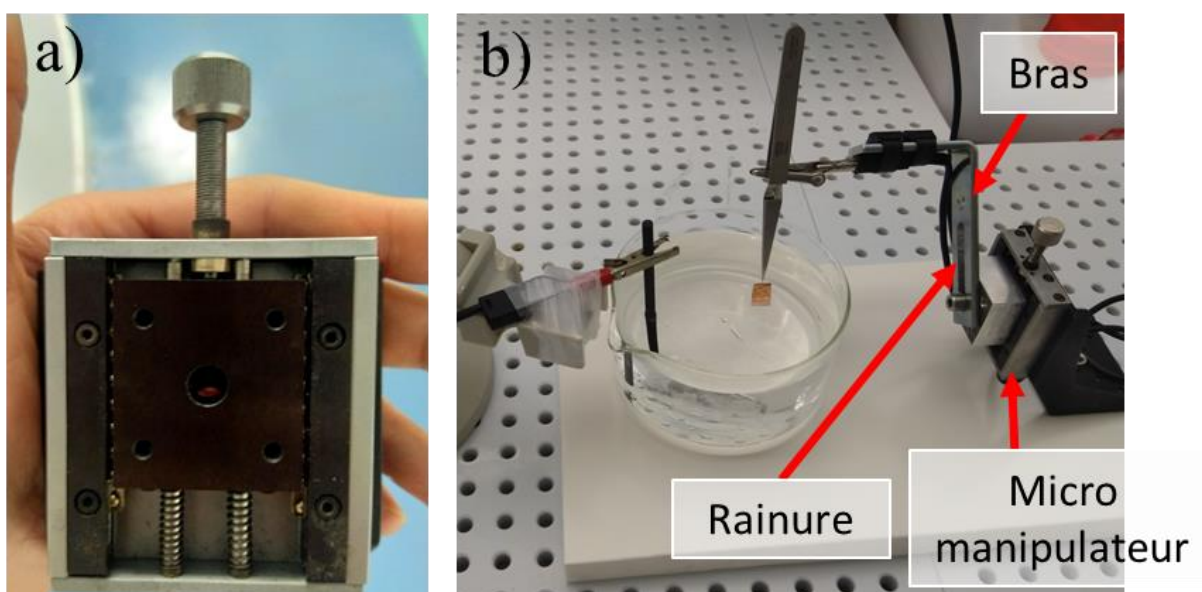


Figure-Annexe 4: (a) micromanipulateur (b) dispositif expérimental « final » après deuxième amélioration

## A.2 Devis : Les tiges de carbone vitreux que j'ai commandé pour réaliser les essais

Le choix des tiges de carbone vitreux s'est principalement basé sur les caractéristiques mises en évidence par le jaune.

1. C 007920 Carbone

Tige Diamètre : 5,0mm

Pureté : 99,997 % Etat : Graphite

Taille des particules : Ultrafine 1-5 microns

Longueur : 100 mm 10 pièces Prix: 392,00 EUR le lot

Tolérances

A moins d'être indiqué ci-dessus, nos tolérances standard sont :

Diamètre: <10mm  $\pm 10\%$

Polymères +20%/-10%

Céramiques +20%/-10%

Longueur: >10mm  $\pm 5\%$

Polymères +20%/-10%

Céramiques +20%/-10%

Longueur: <100mm  $\pm 1\text{mm}$

$\geq 100\text{mm}$  +5% / -1%

Délai d'expédition 3-4 jours

A réception de votre bon de commande.

### A.3 Transfert du graphène par gravure chimique du cuivre : Etapes et Paramètres

Ci-dessous, en détail, les paramètres des différentes étapes du procédé de transfert du graphène par gravure chimique du cuivre :

#### Etape 1 : protection du graphène par une couche de PMMA

- 1) Résinage : PMMA 5% 950K (vitesse 3000 rpm, accélération 1000 rpm/s, 10s).
- 2) Recuit dans un four « Sawatech » en utilisant le programme suivant :
  - ❖ Rampe :  $T_{\text{ambiante}} \rightarrow 90^{\circ}\text{C}$  pendant 30 min
  - ❖ Recuit : à  $90^{\circ}\text{C}$  pendant 30 min
  - ❖ Rampe :  $90^{\circ}\text{C} \rightarrow T_{\text{ambiante}}$  pendant 30 min.

#### Etape 2 : Gravure par plasma $\text{O}_2$ du graphène sur la face arrière du feuillet de cuivre

Gravure Plasma  $\text{O}_2$  : 50 W, 100 mTorr, 25 sccm.

#### Etape 3 : Gravure du feuillet de cuivre

- 1) Nettoyage béciers avec mélange Piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) / (1 : 2).
- 2) Gravure du feuillet de cuivre en utilisant une solution  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  de concentration  $\sim 200$  mol/L (une nuit).

#### Etape 4 : Nettoyage du graphène de la solution de gravure et récupération du film PMMA/graphène sur $\text{SiO}_2$

- 1) Rinçages successifs PMMA/graphène :  $\sim 10$  fois en utilisant à chaque fois un volume de 500 ml d'eau désionisée DI, pour un échantillon de taille  $\sim 1$  cm<sup>2</sup>.
- 2) Transfert du film PMMA/graphène sur le substrat.
- 3) Recuit dans un four « Sawatech » en utilisant le programme suivant :
  - ❖ Rampe :  $T_{\text{ambiante}} \rightarrow 90^{\circ}\text{C}$  pendant 30mn
  - ❖ Recuit : à  $90^{\circ}\text{C}$  pendant 30mn
  - ❖ Rampe :  $90^{\circ}\text{C} \rightarrow T_{\text{ambiante}}$  pendant 30mn.

#### Etape 5 : Exposition de l'échantillon aux rayons UV

Deep UV (Wavelength 220 nm) pendant 30 min à 500W.

#### Etape 6 : Dissolution de PMMA

- 1) Deux bains d'acétone en remuant légèrement suivis d'un bain d'acétone au bain marie (30mn à  $30\text{-}35^{\circ}\text{C}$ ).
- 2) Bain d'IPA

#### Etape 7 : Séchage avec flux d'azote $\text{N}_2$

Sécher délicatement

#### A.4 Contraste inversé au MEB

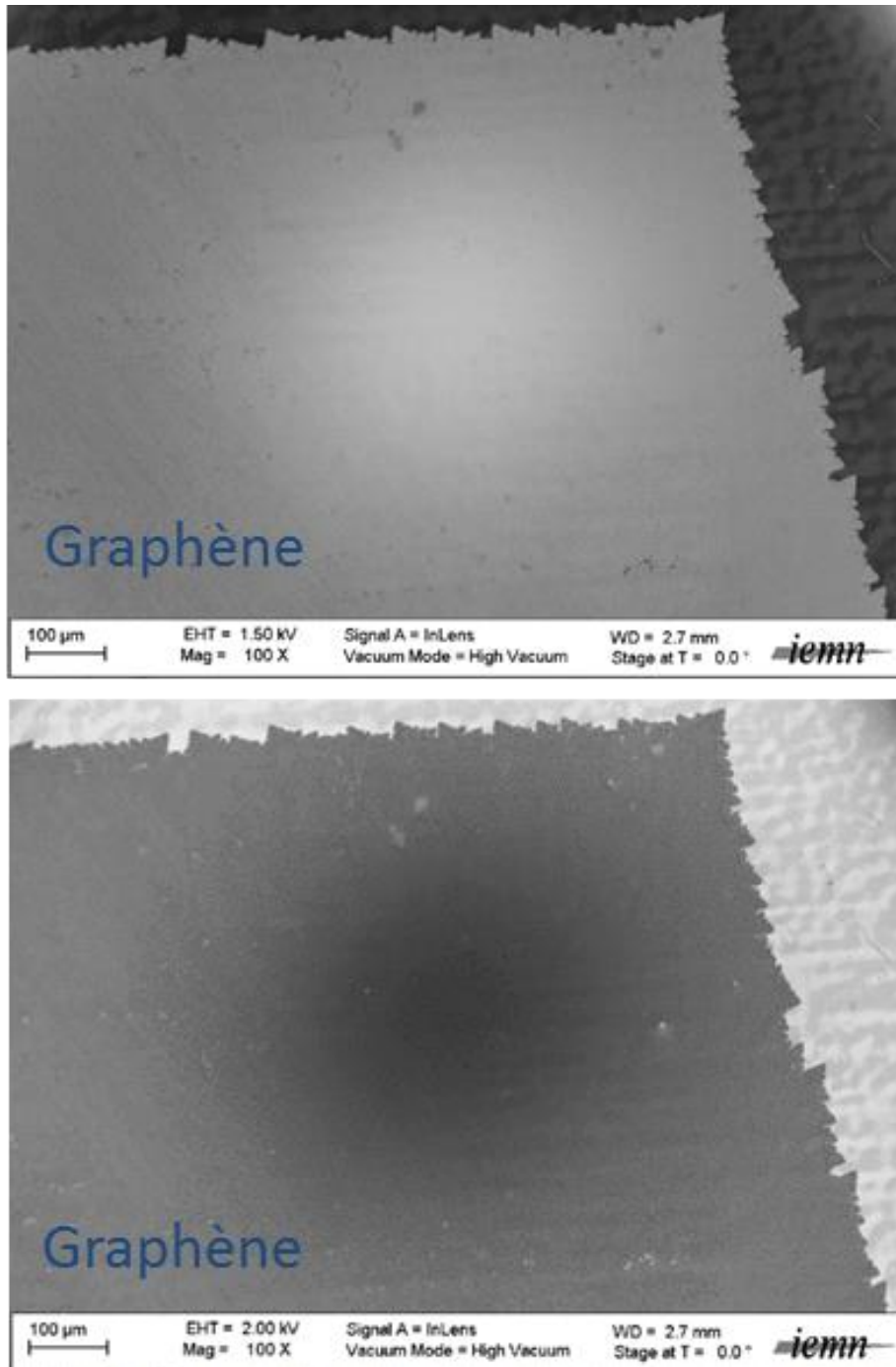


Figure-Annexe 5: image MEB de la même zone de graphène sur cuivre avec contraste inversé

## A.5 Caractérisation avant transfert d'échantillons de graphène sans oxydation de cuivre par recuit

Des échantillons de graphène sur substrat de croissance (sans oxydation de cuivre par recuit post-croissance) ont également été analysés par microscopie optique, MEB et spectroscopie Raman afin d'étudier leur morphologie.

L'image optique de la Figure-Annexe 6.a est un monocristal de graphène de forme hexagonale. La Figure-Annexe 6.b montre que la croissance du graphène est homogène. La Figure-Annexe 6.c est un grossissement de la zone encadrée en (b), on y observe trois contrastes différents, pointés par des cercles rouge, bleu et noir. Le cercle noir fait référence au substrat. Par analogie avec l'analyse faite pour les échantillons avec oxydation du cuivre par recuit post-croissance (voir Chapitre II paragraphe 5), le cercle bleu pointe sur du graphène sur cuivre tandis que le rouge pointe sur du graphène sur oxyde de cuivre. Le contraste est observé sur toute la surface couverte par le graphène. La caractérisation morphologique de cet échantillon est réalisée quelques jours après l'ouverture de la poche de cuivre. Une oxydation naturelle localisée a ainsi eu lieu sur toute la surface couverte par le cristal de graphène.

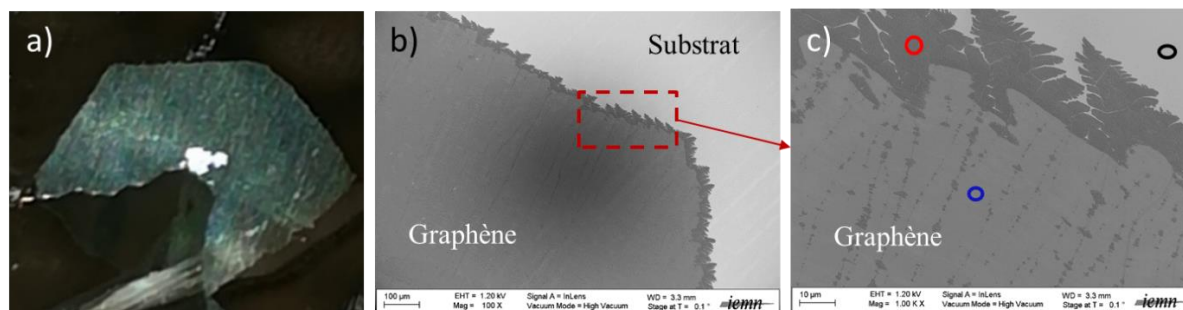


Figure-Annexe 6: Graphène monocristallin sans recuit post-croissance (a) image optique d'un monocristal hexagonal prise avec un smartphone, permettant de voir le graphène en utilisant la luminosité du flash (b) image MEB prise au niveau du bord du graphène, (c) est un grossissement de la zone encadrée en rouge dans (b)

La Figure-Annexe 7.a est une image optique proche du bord du monocristal de graphène. La Figure-Annexe 7.b présente les spectres Raman correspondants aux zones verte, rouge, orange et bleue pointées sur l'image optique. Les pics de graphène ( $G \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  et  $2D \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) sont présents dans tous les spectres. Les spectres de la zone orange et de la zone rouge sont les spectres typiques d'une monocouche de graphène sur oxydes de cuivre (le spectre vert est associé au bord du graphène) avec un rapport d'intensité  $I_{2D}/I_G \sim 3$ . Le spectre bleu est le spectre typique d'une monocouche de graphène de haute qualité sur cuivre sans présence de



pic D et avec  $I_{2D}/I_G \sim 1$ . Le pic 2D étant symétrique, une valeur de  $I_{2D}/I_G \sim 1$  indique que le graphène sur cuivre est fortement dopé. La Figure-Annexe 7.c représente un zoom des spectres entre  $1000 \text{ cm}^{-1}$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Le pic D  $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$  est observé dans les zones oxydées (spectres vert, orange et rouge). Le pic D est peut-être dû aux défauts intrinsèques dans le cristal de graphène ou aux défauts créés lors de l'ouverture de la poche du cuivre.

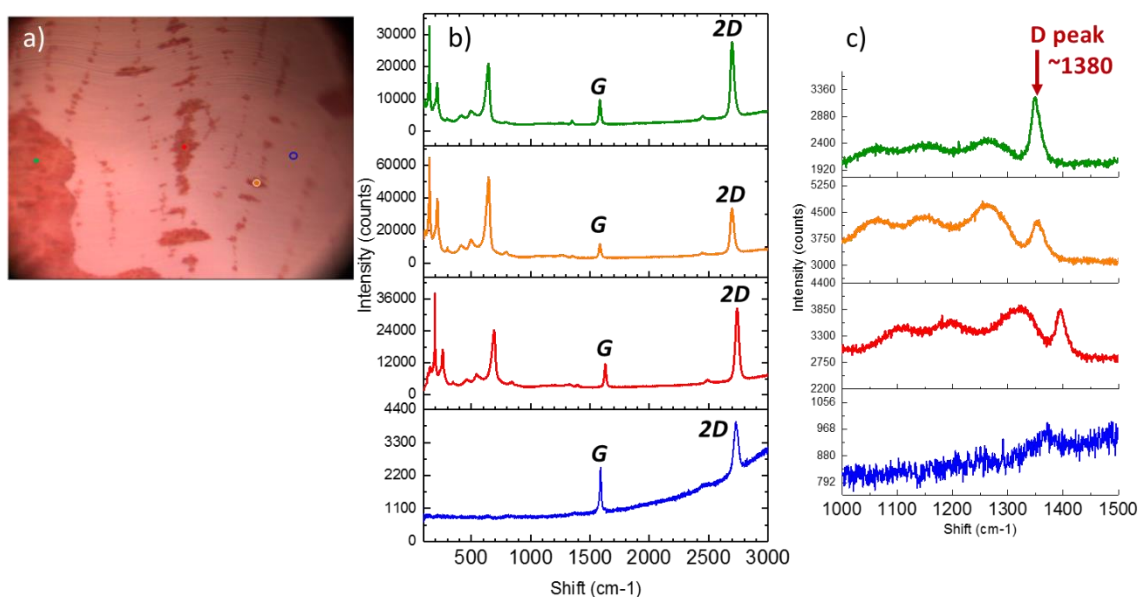


Figure-Annexe 7: (a) image optique proche du bord d'un monocristal de graphène (b) Spectres Raman correspondants aux zones pointées (c) Zoom entre  $1000 \text{ cm}^{-1}$  et  $1500 \text{ cm}^{-1}$  au niveau de la figure b.

## A.6 Procédé technologique pour la réalisation de TLM

Le tableau ci-dessous reprend l'ensemble des étapes technologiques de réalisation des composants TLM permettant d'étudier le transport électronique dans le graphène :

N°	Étapes	Procédé
1	Gravure du graphène	<p>Nettoyage de l'échantillon: Acetone (2min) + IPA (2min)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Recuit 180°C - 10min - Plaque chauffante</li> <li>3) Dépôt HMDS : Capot fermé, 2000rpm, 1000rpm/s, 20s.</li> <li>4) Dépôt Copo 13% EL 8.5 <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Capot fermé, 4000rpm, 1000rpm/s, 12s.</li> <li>➤ Capot ouvert, 800rpm, 1000 rpm/s, 8s.</li> <li>➤ Recuit 115°C - 10min - Plaque chauffante</li> </ul> </li> <li>5) Dépôt PMMA 3% 495K <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Capot fermé, 3000rpm, 1000rpm/s, 10s.</li> <li>➤ Capot ouvert, 500rpm, 1000 rpm/s, 6s.</li> <li>➤ Recuit 115°C - 10min - Plaque chauffante</li> </ul> </li> <li>6) Ecriture au masqueur: 350<math>\mu</math>C/cm<sup>2</sup> - Courant : 20000 pA – Résolution 25nm</li> <li>7) Développement <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ MIBK/IPA (1:2) mélanger et agiter 140 tr/min pendant 2min.</li> <li>➤ Agiter avec l'échantillon 110tr/min pendant 1min,</li> <li>➤ Rinçage IPA pissette puis béccher 2min + séchage N<sub>2</sub></li> </ul> </li> <li>8) Gravure RIE du graphène : O<sub>2</sub> / 25 sccm / 100mTorr / 50W pendant 2min</li> <li>9) Lift-off: bain Acétone à 35°C pendant (2h -&gt; 3h) + nettoyage Acétone/IPA.</li> </ol>

2	Contacts métalliques	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Nettoyage de l'échantillon : Acetone (2min) + IPA (2min)</li> <li>2) Recuit 180° - 10min - Plaque chauffante</li> <li>3) Dépôt HMDS : Capot fermé, 2000rpm, 1000rpm/s, 20s.</li> <li>4) Dépôt Copo 13% EL 8.5 <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Capot fermé, 3000rpm, 1000rpm/s, 12s.</li> <li>➤ Capot ouvert, 800rpm, 1000 rpm/s, 8s.</li> <li>➤ Recuit 115° - 10min - Plaque chauffante</li> </ul> </li> <li>5) Dépôt PMMA 3% 495K <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Capot fermé, 3000rpm, 1000rpm/s, 10s.</li> <li>➤ Capot ouvert, 500rpm, 1000 rpm/s, 6s.</li> <li>➤ Recuit 115° - 10min - Plaque chauffante</li> </ul> </li> <li>6) Ecriture au masqueur: 350<math>\mu</math>C/cm<sup>2</sup> - Courant : 20000 pA – Résolution 25nm</li> <li>7) Développement <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ MIBK/IPA (1:2) mélanger et agiter 140 tr/min pendant 2min.</li> <li>➤ Agiter avec l'échantillon 110tr/min pendant 1min,</li> <li>➤ Rinçage IPA pissette puis béccher 2min + séchage N<sub>2</sub></li> </ul> </li> <li>8) Métallisation sans gravure : Ni/Au (1.5/300 nm)</li> <li>9) Lift-off: bain Acétone à 35°C pendant (2h -&gt; 3h) + nettoyage Acétone/IPA.</li> </ol>
---	----------------------	--

Tableau Annexe- 1 : Recette reprenant l'ensemble des étapes technologiques de réalisation de TLM à base de graphène.

## A.7 Calcul de la résistance de contact et de la résistivité surfacique dans le ruban de graphène

Comme montré sur la figure, la résistance totale ( $R_t$ ) mesurée entre deux contacts métalliques peut-être exprimée comme suit :

$$R_t = 2R_c + R_{ch} + 2R_m$$

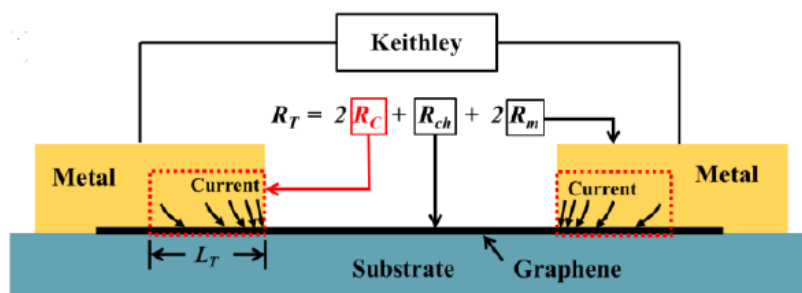


Figure-Annexe 8: schéma d'une structure TLM

Où  $R_c$  est la résistance de contact métal/graphène,  $R_{ch}$  est la résistance dans le ruban de graphène tel que  $R_{ch} = \frac{\rho_s}{W} d$  ( $\rho_s$ : résistivité surfacique dans le ruban de graphène ;  $W$  est la largeur du ruban de graphène et  $d$  est la distance entre deux contacts) et  $R_m$  est la résistance due aux contacts épais et à la plateforme de mesure (les pointes).

Après avoir effectué les mesures, d'une part, on soustrait les résistances des pointes du banc de mesure ainsi que les résistances d'accès. En effet, dans la structure TLM, les grands et les petits contacts sur le graphène sont reliés par des bandes métalliques. Selon les grands contacts, les bandes ont des longueurs différentes. Par conséquent, pour une mesure TLM plus précise, une structure pour mesurer les résistances d'accès a été conçue et fabriquée avec les structures TLM sur le même substrat, comme illustré sur la Figure-Annexe 9. Le même procédé de fabrication permet d'obtenir la même géométrie (épaisseur et largeur) de ces bandes que celles des structures TLM. Les résistances présentées pour les structures TLM sont les valeurs après soustraction des résistances d'accès et celles dues à la plateforme de mesure (les pointes du banc de mesure).

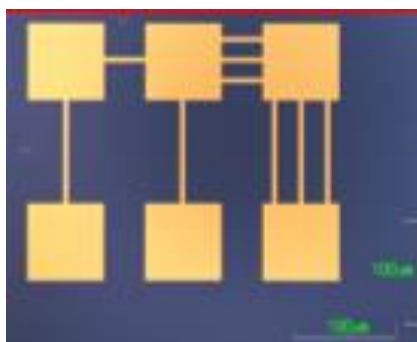


Figure-Annexe 9: image optique de la structure utilisée pour mesurer les résistances d'accès



## B. ANNEXES CHAPITRE III

### B.1 Graphène bi-layer exfolié

Le graphène bicouche (bilayer) est caractérisé par un pic 2D (courbe noire) qui peut être décomposé en quatre composantes comme illustré sur la Figure-Annexe 10. Le décalage relatif entre les pics des quatre composantes (courbes jaune, verte, rouge et bleue), leurs intensités relatives et leur étroite largeur attestent que le graphène est bicouche.

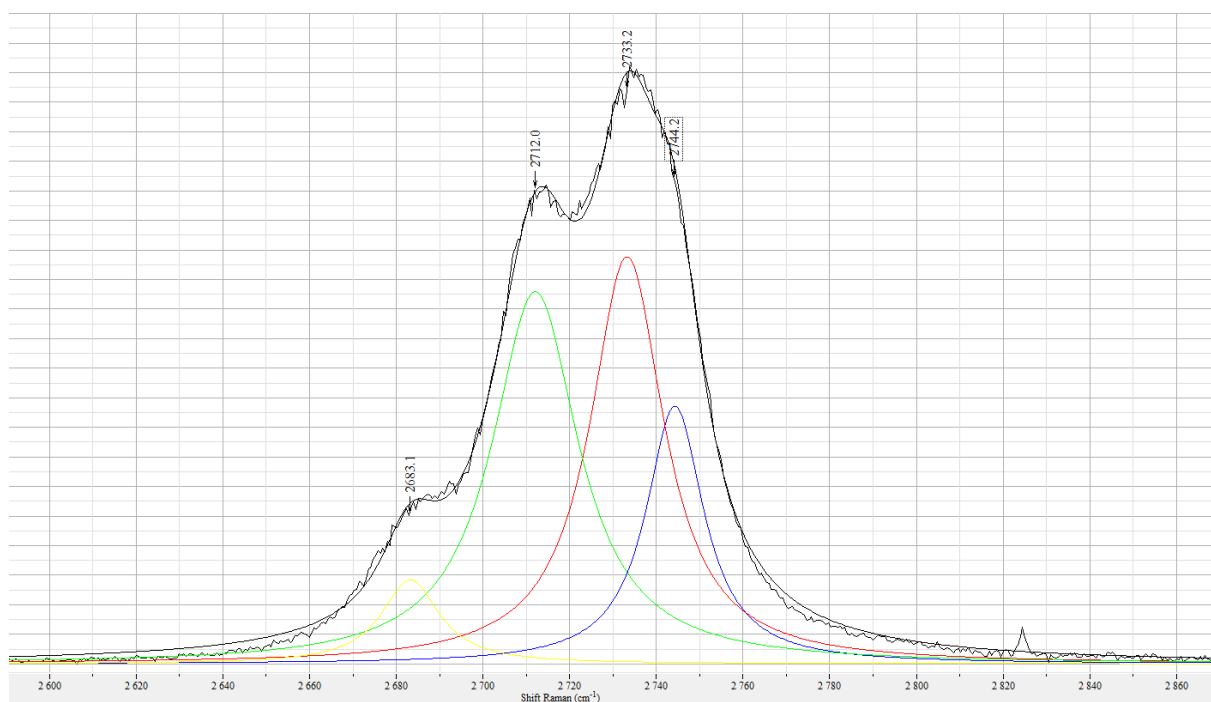


Figure-Annexe 10: Décomposition du pic 2D (courbe noire) de graphène bicouche en quatre composantes. Les composantes sont représentées en couleurs (jaune, verte, rouge et bleue).

## B.2 Préparation des blocs de PDMS :

Le PDMS utilisé dans cette étude est un kit commercial « Sylgard 184 » qui se compose d'un pré-polymère et d'un agent réticulant. Le rapport de masses de ces deux parties affecte les propriétés mécaniques du PDMS. Ici un rapport (pré-polymère / agent réticulant = 10 / 1) a été choisi afin d'obtenir un film de PDMS déformable. Les deux parties sont mélangées manuellement dans un moule en verre circulaire (Figure-Annexe 11.a). Un dégazage sous vide est ensuite effectué pour éliminer les bulles créées lors du mélange. Le mélange est laissé à température ambiante pendant une nuit jusqu'à son durcissement.

Le film est ensuite démoulé et coupé en deux par une lame comme présenté dans la Figure-Annexe 11.b.

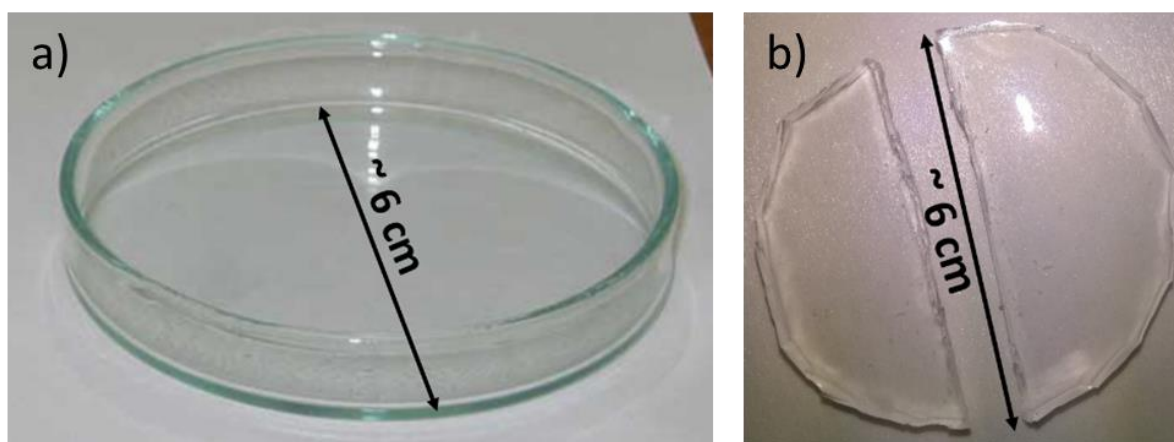


Figure-Annexe 11: préparation des blocs de PDMS par mélange pré-polymère/réticulant (a) le moule en verre utilisé (b) film de PDMS découpé en deux blocs.

Afin de préparer les morceaux de PDMS de taille (~ 5mm x 5mm x 3mm) qu'on place sur une lame de verre afin de transférer les matériaux en vue de réaliser les hétérostructures, on suit les mêmes étapes décrites ci-dessus. Après le démoulage, on découpe des petits morceaux au lieu de couper le film de PDMS en deux.

### **B.3 Préparation de la solution de Polyvinyl Alcohol PVA 13%:**

Le PVA (Polyvinyl Alcohol ou Alcool Polyvinylique) est une résine blanche ou légèrement jaunâtre, insoluble dans les solvants organiques et soluble dans l'eau, surtout à chaud. Le polymère est normalement commercialisé sous forme de poudre blanche ivoire. Il existe plusieurs qualités avec différentes caractéristiques de viscosité et de solubilité. Le PVA utilisé dans cette étude est caractérisée par «  $M_w$  89,000-98,000, 99+% hydrolyzed » et commercialisé par la firme MERCK.

Pour nos expériences, nous avons eu besoin de préparer une solution de PVA 13%. La préparation de cette solution a été faite avec l'aide d'un ingénieur chimiste à l'IEMN (M. David GUERIN). On commence tout d'abord par dissoudre en incluant petit à petit 13g de poudre de PVA dans 100g d'eau désionisée (DI water). Le mélange est ensuite chauffé à 90°C dans un bain-marie en mélangeant sans arrêt à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'éviter la formation de grumeaux. Cette opération se poursuit à cette température jusqu'à ce que la poudre de PVA soit complètement solubilisé (pendant ~ une nuit). La solution préparée peut être conservée plusieurs mois et utilisée plusieurs fois.



## B.4 Choix des matériaux à empiler :

Les images optiques sur la Figure-Annexe 12 montrent des exemples de couches de hBN ne pouvant pas servir de couche supérieure « Top hBN » pour encapsuler le graphène. Le choix des couches de matériaux (graphène ou hBN) à empiler doit se faire en respectant les contraintes suivantes :

- Propreté : pas d'impuretés (contre-exemple sur la figure a) ni de cassures ou de plis (contre-exemple sur la figure b)
- Homogénéité : le même nombre de couches au niveau de la zone utile. Toutes les couches représentées sur les images de la Figure-Annexe 12 sont homogènes.
- En prenant en considération la taille du transistor à fabriquer et son architecture, une zone d'un rayon minimal de  $\sim 90\mu\text{m}$ , autour du matériau sélectionné pour fabriquer l'hétérostructure, ne doit pas contenir de couches épaisses de matériau exfolié (voir un mauvais exemple à éviter sur la Figure-Annexe 12.c). En effet, cette mesure est prise afin d'éviter de poser les lignes coplanaires (principalement Drain et Grille) sur les couches épaisses ; ceci éviterait d'avoir des problèmes d'adhésion avec le substrat. Outre cela, le caractère conducteur du matériau 2D exfolié (couche de graphène par exemple) pourrait présenter un problème de court-circuit si les contacts métalliques épais sont déposés sur la même couche.

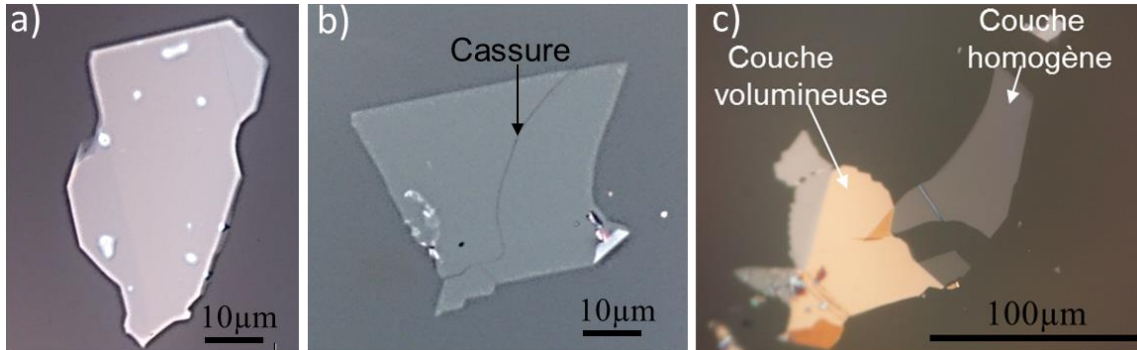
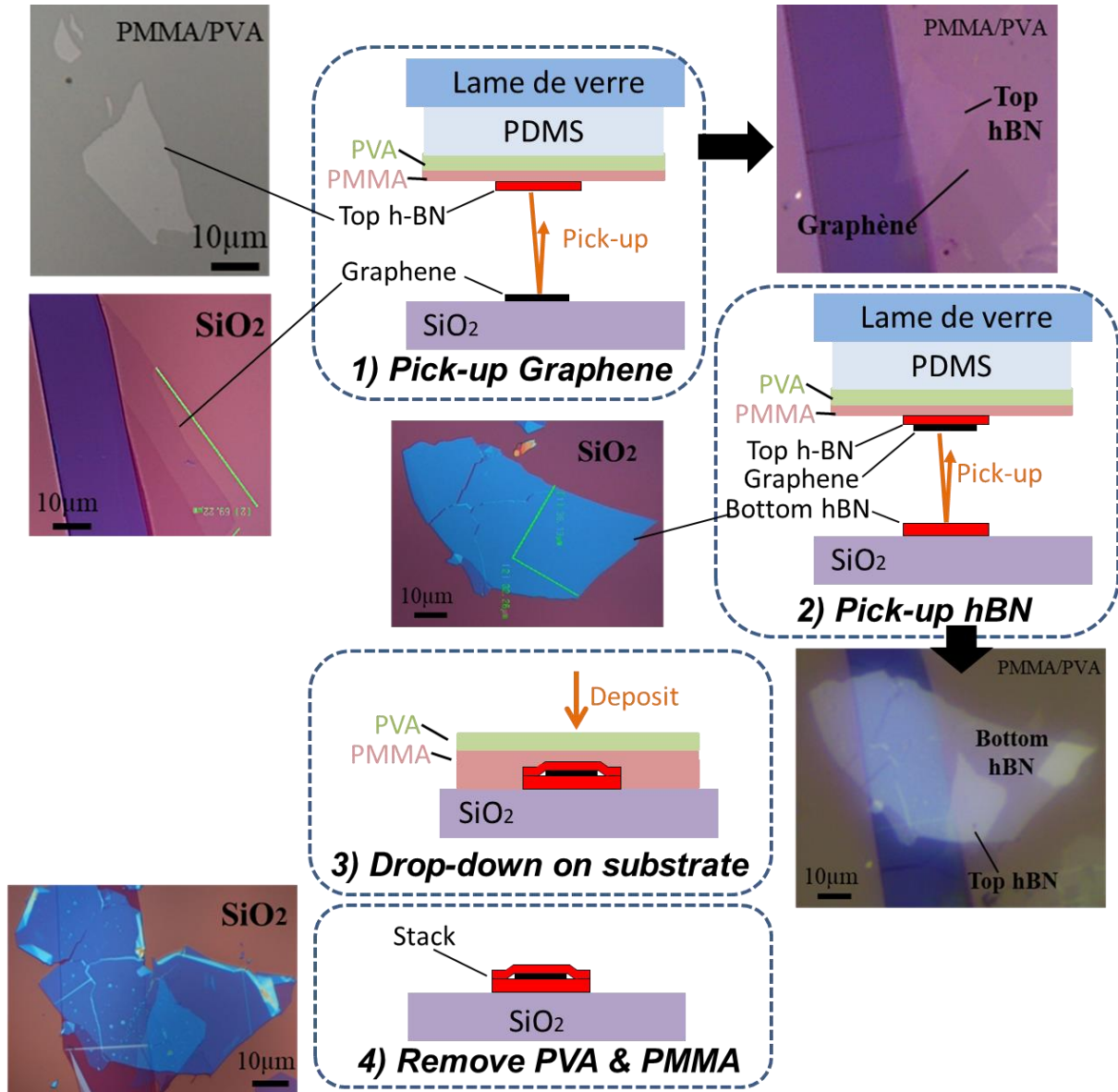


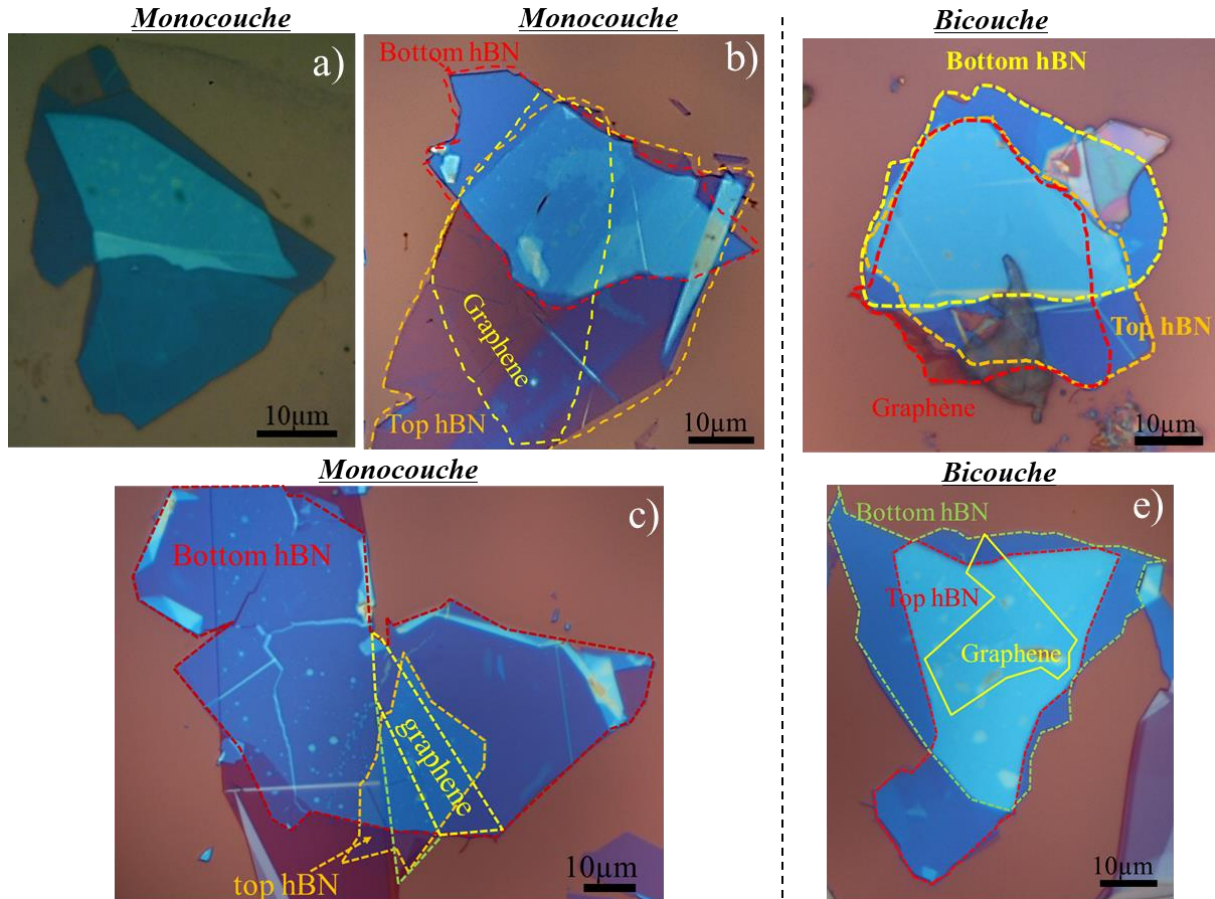
Figure-Annexe 12: exemples de mauvaises couches qui ne peuvent pas être utilisées comme top-hBN (a) couche représentant une cassure (b) couche non homogène représentant des impuretés (c) couche très proche d'une couche épaisse.

**B.5 Illustration schématique et optique du procédé d'encapsulation du graphène :**



## B.6 Hétérostructures réalisées dans le cadre de ce travail :

La figure ci-dessous montre les images optiques de toutes les hétérostructures qui ont été réalisées dans le cadre de cette thèse. La distinction entre graphène monocouche et bicouche est faite par spectroscopie Raman.



## B.7 Caractéristiques du microscope optique à grande distance de travail

MICROSCOPE DE MESURE TYPE  
MF-UA1010D Réf.176-871-10

MF-UA1010D Capacités de mesure : X=100 mm, Y=100 mm

### Généralités :

- Système de mesure **2 axes** : Axes X et Y
- Course de la table XY : 100 x 100 mm
- Résolution des axes : 0,0001 mm soit 0.1µm
- Précisions de mesure :  $U1(x,y)=(2.2+0.02)\mu\text{m}$
- Bâti de type col de cygne monobloc en fonte d'aluminium.
- Table à mouvements croisés XY de 100x100mm, à déplacement manuels.
- Déplacement débrayable des axes X, Y de la table pratique et ingénieux. Une seule main de l'utilisateur suffit à déplacer l'axe X ou Y du mode rapide au fin.
- Axe Z réglable via 2 doubles molettes (main gauche & main droite) gérant vitesse rapide & fine
- Afficheur numérique haute visibilité 2 axes (x,y) des déplacements de la table
- Tube binoculaire inclinable et oculaires 10x ref.378-866 (p.22/E14003).



Photos non contractuelles

### Caractéristiques

Modèle 1010D

Course de la Table XY : 100 x 100 mm

Course de l'axe Z : 150 mm

Dimension de la table : 280 x 280 mm

Surface utile de la vitre : 180 x 180 mm

Poids max. de la pièce : 10 kg

Hauteur max de la pièce : 150 mm

Poids : 65,5 kg

## B.8 Conception de la station de transfert

Après avoir défini le cahier des charges, des détails sur la conception et la réalisation de la station de transfert sont illustrés sur la Figure-Annexe 14.

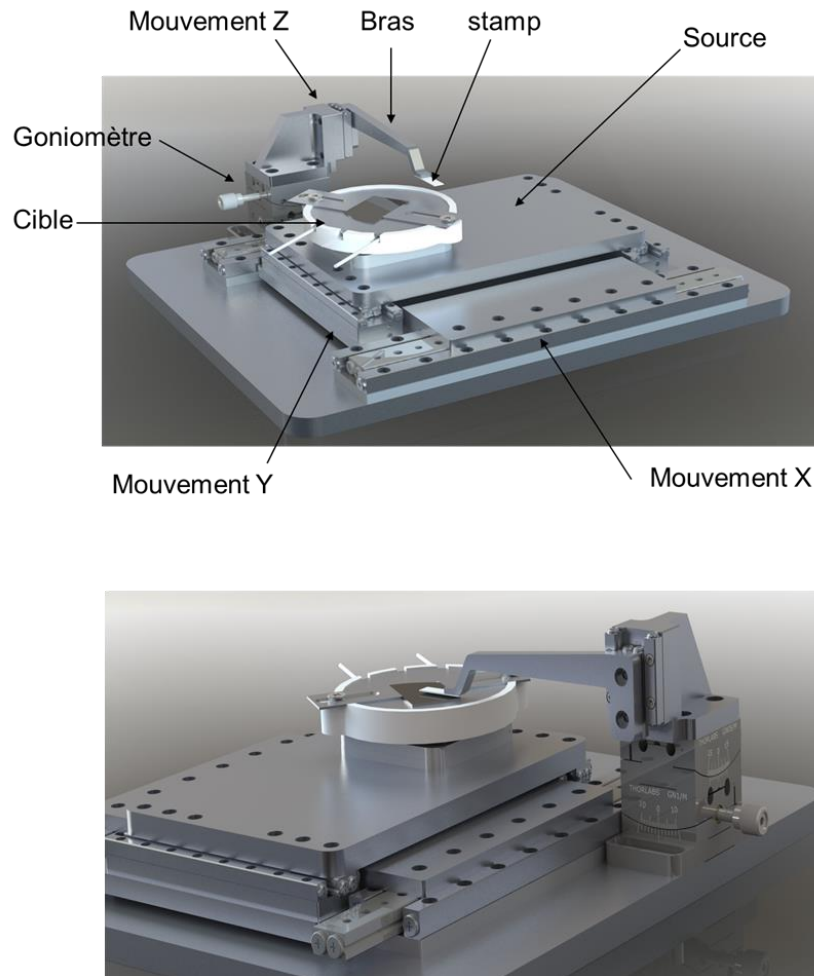


Figure-Annexe 14: Vue 3D de la conception de la station de transfert sous deux différents angles

La station de transfert est composée de :

- Une platine (mouvement X et mouvement Y) permettant de couvrir deux substrats (2 pouces). Le choix a été porté sur une platine Smaract de 100 mm / 48 mm.
- Un bras permettant de prélever et déposer les matériaux 2D tel que :
  - Le bras est fixé sur un micromanipulateur (Z) de course 12mm.
  - Un goniomètre (Theta / phi) permettant deux rotation du bras. Le goniomètre est manuel, il permet de reprendre les jeux de la platine et permet le déplacement vertical du matériau 2D en restant sous l'optique du microscope optique.



- La cible et à la source sont doté d'éléments chauffants en céramique « Thorlabs - HT24S2 » pouvant monter jusqu'à 150 °C. Le contrôle de température se fait avec deux contrôleurs TC200 (un pour la cible et un pour la source).

- La cible est dotée d'une rotation comme illustré sur la Figure-Annexe 15.

Les micromanipulateurs « Smaract » utilisés sont incompatibles avec les éléments chauffants puisqu'ils sont conçus pour être utilisés à des températures inférieures à 50°C. Raison pour laquelle nous avons utilisé un support en PEEK (Polyetheretherketone) afin d'isoler la cible et la source comme illustré sur la Figure-Annexe 15. Le PEEK peut résister à une température de travail constante de 250°C.

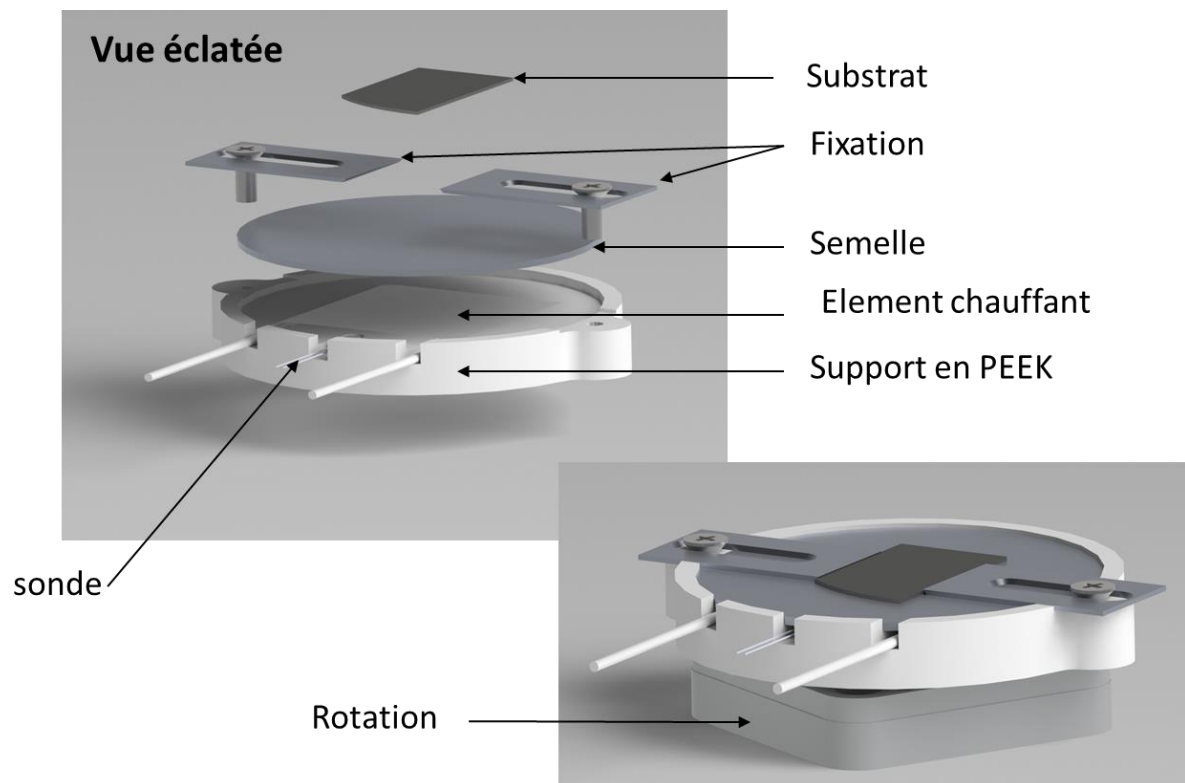


Figure-Annexe 15: Conception du support « Cible » de la station de transfert où PEEK est le Polyether ether Ketone

Le dessin technique sur la Figure-Annexe 16 présente les dimensions de la station de transfert.

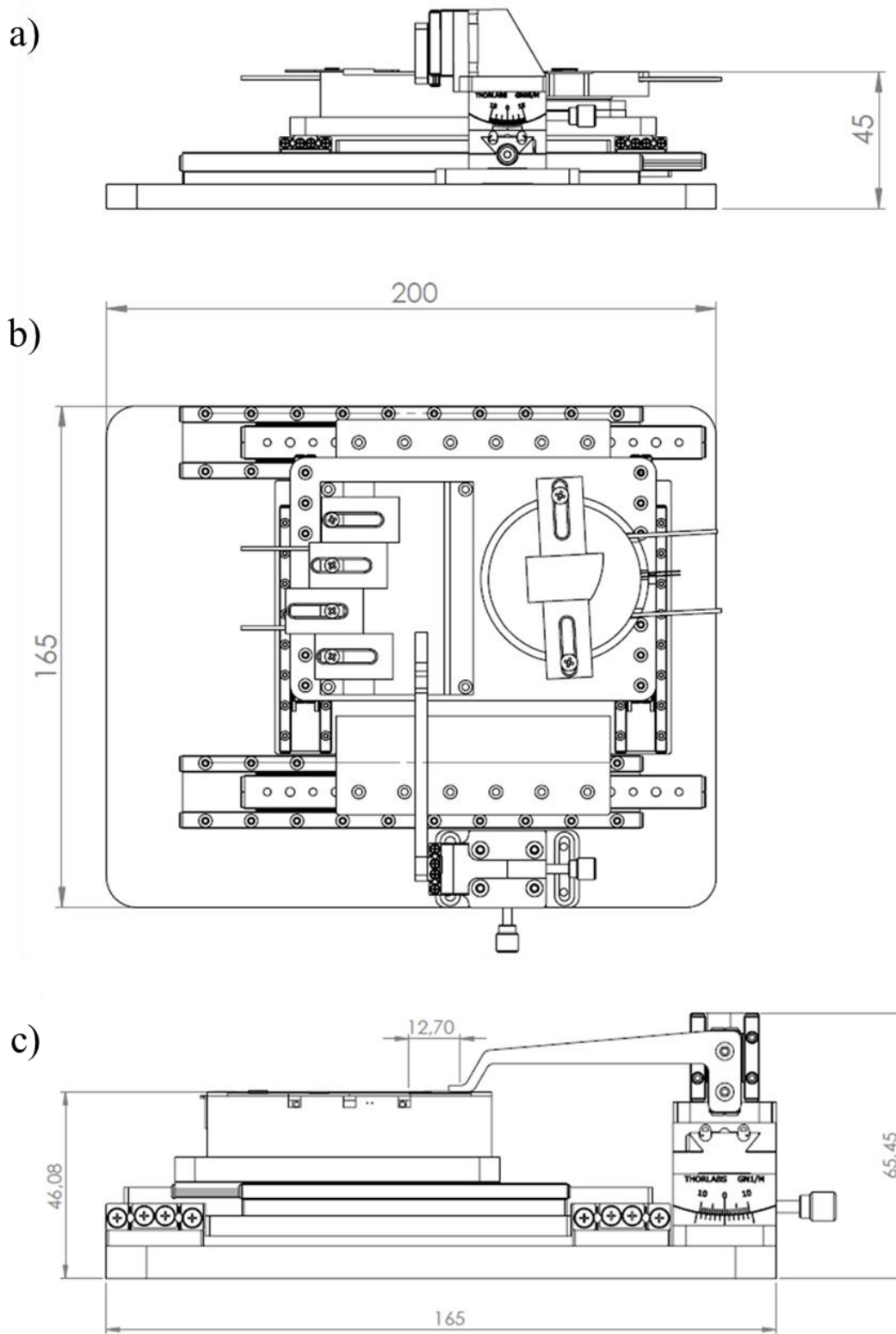


Figure-Annexe 16: Dessin technique réalisé par Christophe Boyaval (a) vue de derrière (b) vue de dessus (c) vue de droite

## B.9 Procédé technologique pour la réalisation de marques d'alignement gravés

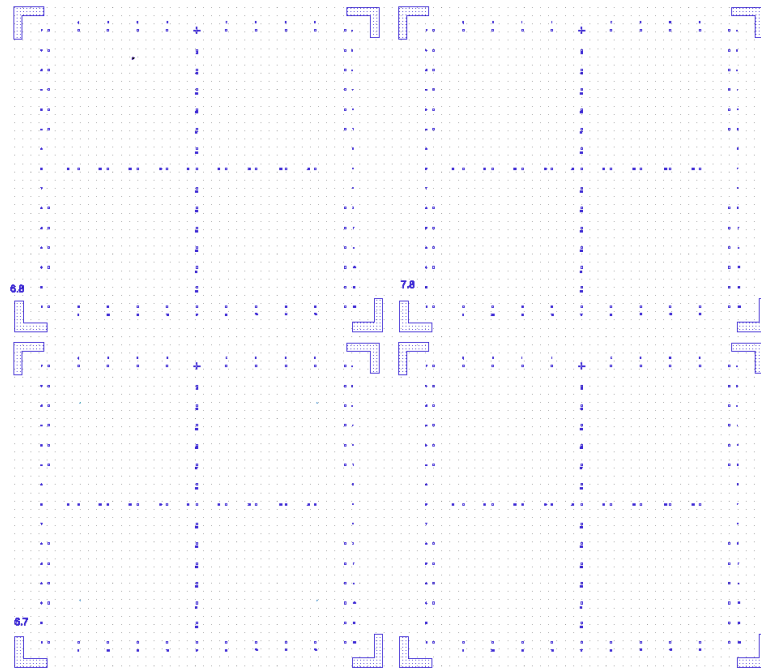


Figure-Annexe 17: Structure des marques d'alignements à graver dans le substrat

La recette utilisée pour la réalisation de marques d'alignements gravées dans un substrat SiO<sub>2</sub>/Si (avec l'épaisseur du SiO<sub>2</sub> de 300nm) :

- 1) Nettoyage du substrat: Acetone + IPA
- 2) Recuit 180° - 10min - Plaque chauffante
- 3) Dépôt UV210-40.14
  - Capot ouvert, 2500rpm, 1000 rpm/s, 15s.
  - Recuit 140° - 1min30s - Plaque chauffante
- 4) Ecriture au masqueur: 35μC/cm<sup>2</sup>, 40nA, 50nm
- 5) Recuit 140° - 90s - Plaque chauffante
- 6) Développement
  - Développer dans AZ326 MIF pendant 32s en agitant manuellement
  - Rinçage dans l'eau DI pendant 1min + Séchage N<sub>2</sub>)
- 7) Gravure RIE de SiO<sub>2</sub>/Si :
  - Gravure du SiO<sub>2</sub> (300nm): CF<sub>4</sub>(40sccm)/CHF<sub>3</sub>(40sccm) à 180W, 50mTorr (21nm/min), 13min
  - Gravure du Si (1μm): SF<sub>6</sub> , 10sccm, 75W, 20mTorr (21nm/min), 4min
- 8) Profilomètre : la profondeur de gravure doit être ~4.6μm
- 9) Élimination de la résine:
  - Bain d'acetone pendant 10min
  - Bain d'IPA pendant 10min
  - Bain d'eau DI pendant 10min
- 10) Profilomètre: la profondeur de gravure doit être ~2.6μm



### B.10 Procédé technologique pour la réalisation de FET à base de graphène encapsulé

La Figure-Annexe 18 rappelle la structure du GFET considéré

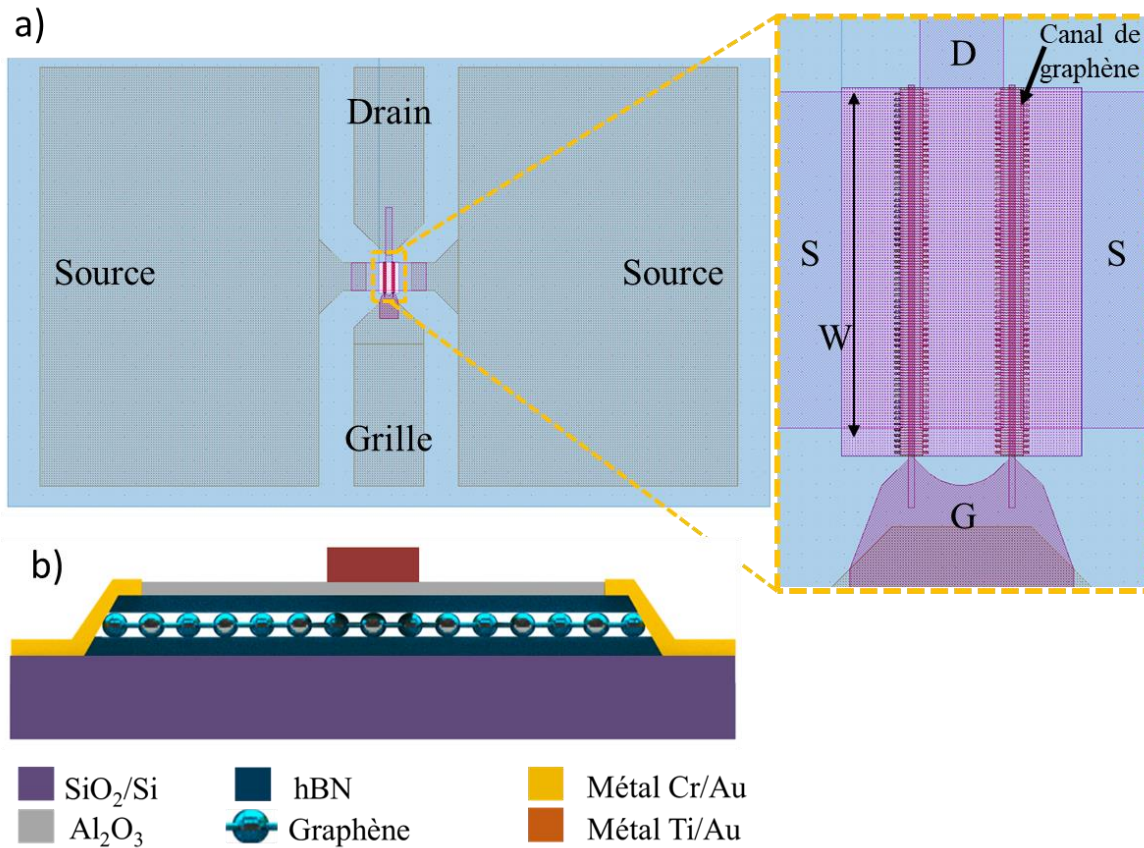
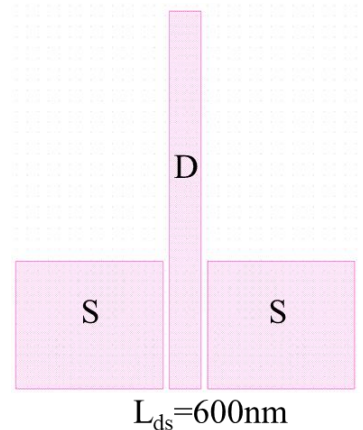
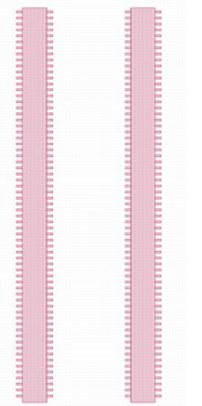


Figure-Annexe 18: Structure FET à base de graphène encapsulé (a) Masque (b) Vue en coupe au niveau de la zone active.

Le tableau ci-dessous reprend l'ensemble des étapes technologiques de réalisation de FET à base de graphène encapsulé.

N°	Etapas	Procédé
1	Dépôt du masque d'aluminium et gravure de la zone active de l'hétérostructure pour définir le canal	<p>1) Nettoyage de l'échantillon: Acetone+IPA</p> <p>2) Recuit 180° - 10min - Plaque chauffante</p> <p>3) Dépôt PMMA 5% 950k</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Capot fermé, 4000rpm, 1000rpm/s, 10s.</li> <li>➤ Capot ouvert, 500rpm, 500 rpm/s, 8s.</li> <li>➤ Recuit 80° - 1min - Plaque chauffante</li> <li>➤ Recuit 180° - 10min - Plaque chauffante</li> </ul> <p>4) Ecriture au masqueur: 600<math>\mu</math>C/cm<sup>2</sup></p> <p>5) Développement</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ MIBK/IPA (1/2) mélanger et agiter pendant 1min.</li> <li>➤ Développer pendant 1min30s sans agitation.</li> <li>➤ Rinçage IPA pendant 30s + Séchage N<sub>2</sub>)</li> </ul> <p>6) Métallization Al (40nm) sans gravure.</p> <p>7) Lift-off: bain SVC14 à 70°C pendant 5h.</p> <p>8) Gravure RIE de l'hétérostructure (BN-Graphene-BN):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ CHF<sub>3</sub>(40sccm)/O<sub>2</sub>(4sccm) à 50W/60mTorr ➔ vitesse de gravure 24nm/min.</li> </ul> <p>9) Dissolution du masque d'Al en utilisant KOH (1%) pendant 1min30s)</p>
2	Contacts ohmiques unidimensionnels (Drain et Source)	<p>1) Nettoyage échantillon: Acetone+IPA</p> <p>2) Recuit 180° - 10min – Plaque chauffante</p> <p>3) Dépôt PMMA 5% 950k</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Fermé, 2500rpm, 1000rpm/s, 10s.</li> <li>➤ Ouvert, 500rpm, 500rpm/s, 8s.</li> <li>➤ Recuit 80° - 1min - Plaque chauffante</li> <li>➤ Recuit 180° - 10min - Plaque chauffante</li> </ul> <p>4) Ecriture au masqueur: 550<math>\mu</math>C/cm<sup>2</sup></p> <p>5) Développement</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ MIBK/IPA (1/2) mélanger et agiter pendant 1min.</li> <li>➤ Développer pendant 1min sans agitation.</li> <li>➤ Rinçage IPA pendant 30s + Séchage N<sub>2</sub>)</li> </ul> <p>6) Métallization</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Cr/Au (5nm/80nm) sans gravure</li> <li>➤ Vitesse: (0,2nm/s / 1 nm/s)</li> <li>➤ Tilt: 0°C (2008 MEB 550S)</li> </ul> <p>7) Lift-off: bain SVC14 à 70°C pendant 5h.</p>



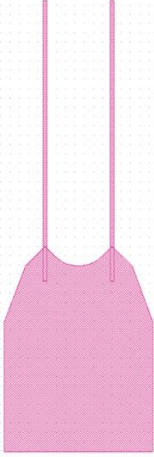
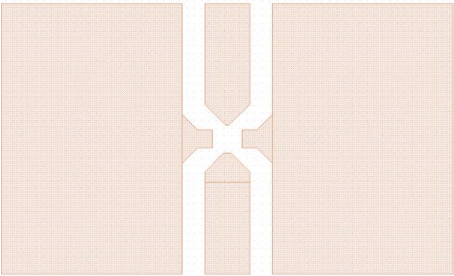
3	Grille + oxyde de grille	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Nettoyage échantillon: Acetone+IPA</li> <li>2) Recuit 180° - 10min – Plaque chauffante</li> <li>3) Dépôt PMMA 5% 950k <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Fermé, 2500rpm, 1000rpm/s, 10s.</li> <li>➤ Ouvert, 500rpm, 500rpm/s, 8s.</li> <li>➤ Recuit 80° - 1min - Plaque chauffante</li> <li>➤ Recuit 180° - 10min - Plaque chauffante</li> </ul> </li> <li>4) Ecriture au masqueur: 600<math>\mu</math>C/cm<sup>2</sup></li> <li>5) Développement <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ MIBK/IPA (1/2) mélanger et agiter pendant 1min.</li> <li>➤ Développer pendant 1min sans agitation.</li> <li>➤ Rinçage IPA pendant 30s + Séchage N<sub>2</sub>)</li> </ul> </li> <li>6) Métallization sans gravure <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Al (2nm) + oxidation à l'air pendant 1 jour</li> <li>➤ Al (2nm) + oxidation à l'air pendant 1 jour</li> <li>➤ Al (2nm) + oxidation à l'air pendant 1 jour</li> <li>➤ Ti/Au (5nm/80nm)</li> </ul> </li> <li>7) Lift-off: bain SVC14 à 70°C pendant 5h.</li> </ol>	 <p style="text-align: center;">L<sub>g</sub>=200nm</p>
4	Accès coplanaires	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Nettoyage échantillon: Acetone+IPA</li> <li>2) Recuit 180° - 10min – Plaque chauffante</li> <li>3) Dépôt PMMA 5% 950k <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Fermé, 1800rpm, 1000rpm/s, 8s.</li> <li>➤ Recuit 80° - 1min - Plaque chauffante</li> <li>➤ Recuit 180° - 10min - Plaque chauffante</li> </ul> </li> <li>4) Ecriture au masqueur: 600<math>\mu</math>C/cm<sup>2</sup></li> <li>5) Développement <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ MIBK/IPA (1/2) mélanger et agiter pendant 1min.</li> <li>➤ Développer pendant 3min sans agitation.</li> <li>➤ Rinçage IPA pendant 30s + Séchage N<sub>2</sub>)</li> </ul> </li> <li>6) Métallization sans gravure <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Ni/Au (30nm/220nm)</li> </ul> </li> <li>7) Lift-off: bain SVC14 à 70°C pendant 6h.</li> </ol>	

Tableau Annexe- 2 : Recette reprenant l'ensemble des étapes technologiques de réalisation de FET à base de graphène encapsulé.

## B.11 Test de gravure hBN

La détermination de la vitesse de gravure a été effectuée en variant le temps de gravure du hBN exfolié sur  $\text{SiO}_2$  comme illustré sur la Figure-Annexe 19. La vitesse de gravure obtenue est ainsi de 24 nm/min.

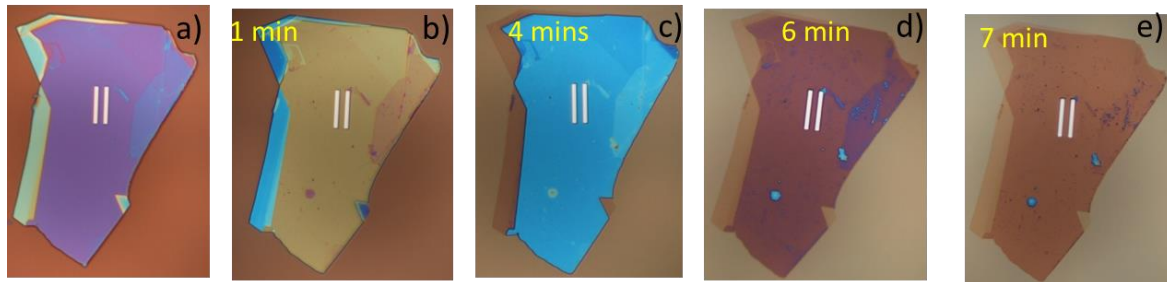


Figure-Annexe 19: Images optiques de hBN exfolié sur  $\text{SiO}_2$  montrant l'évolution de la couleur du hBN après un temps de gravure (a) 0 min (b) 1 min (c) 4 min (d) 6 min (e) 7 min. les deux barres sur les images font référence aux zones où le hBN est protégé par un masque d'Al.

Afin de vérifier que le hBN est gravé partout sauf au niveau des zones protégées par le masque d'Al, nous avons effectué des mesures Raman comme illustré sur la Figure-Annexe 20.

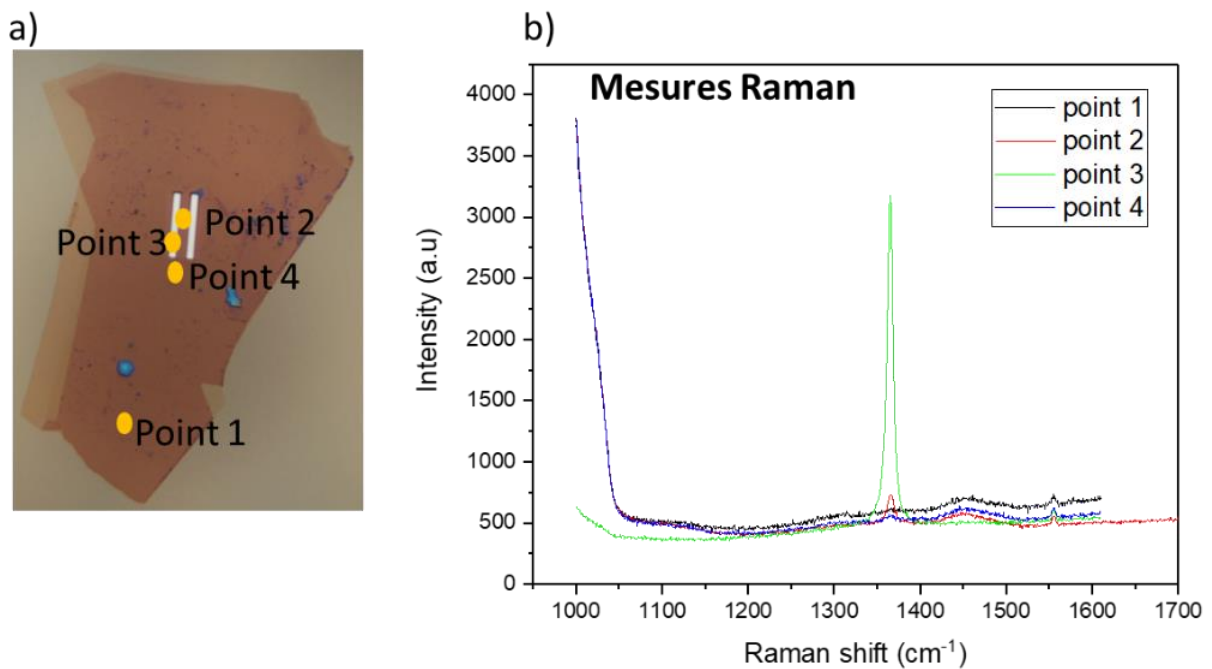


Figure-Annexe 20: (a) image optique de hBN exfolié sur  $\text{SiO}_2$  après 7min de gravure (b) spectres Raman au niveau des zones pointées sur l'image optique.

La description des zones pointées sur la Figure-Annexe 20.a est donnée dans le tableau ci-dessous :

zone	spectre
Point 1	absence du pic de hBN
Point 2 (entre les deux barres d'Al protégeant le hBN)	présence d'un petit pic de hBN
Point 3 (sur le métal protégeant le hBN)	présence d'un grand pic de hBN
Point 4	absence du pic de hBN

Des caractérisations AFM (Figure-Annexe 21) ont permis de vérifier le profil de gravure et l'épaisseur gravée du matériau.

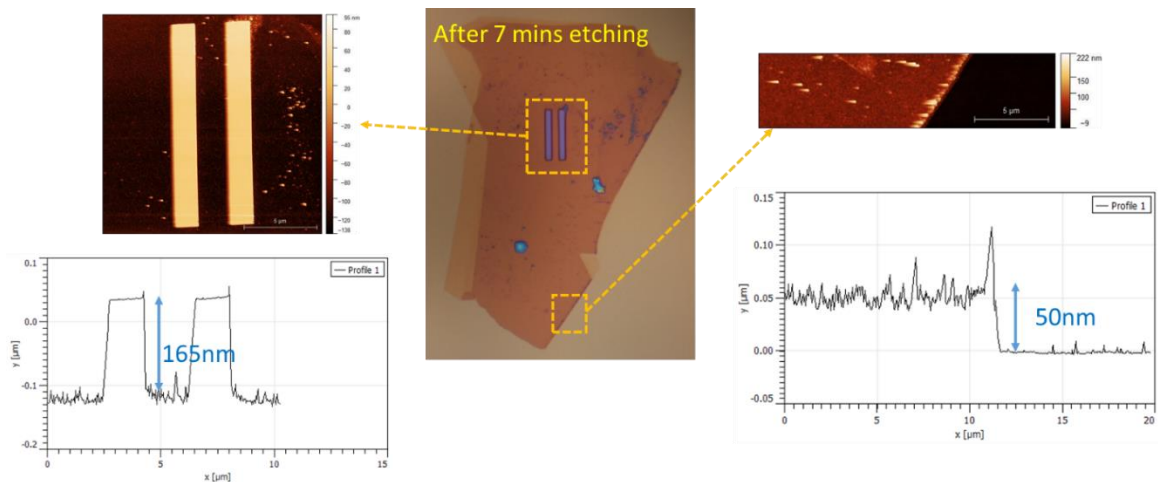


Figure-Annexe 21: caractérisation AFM d'un cristal de h-BN déposé par exfoliation mécanique à la surface d'un substrat SiO<sub>2</sub> après gravure plasma.

*RESUME*

# **RESUME**



---

## **Graphène et matériaux 2D :**

### **Techniques de transfert, fabrication d'hétérostructures et applications**

---

#### **Résumé**

L'excellente mobilité du graphène en fait un matériau de choix pour les applications radiofréquence. Cependant, cette mobilité est limitée expérimentalement par les défauts structuraux et environnants introduits par la croissance du matériau sur substrat métallique, la méthode de transfert sur un support hôte, l'interaction du graphène avec le substrat hôte sur lequel il est transféré et par les procédés de fabrication des composants. Cette thèse, cofinancée par la Région Hauts-de-France, a pour objectif de remédier à ces problèmes afin de rendre le graphène pratiquement insensible à son environnement. Elle est constituée de deux grandes parties : **(i)** Le transfert par exfoliation électrochimique (transfert humide) des monocristaux de graphène millimétriques (~5mm) synthétisés par CVD ainsi que leur caractérisation physique et électrique ; cette étude est réalisée dans le cadre d'un programme d'échange entre l'IEMN et l'Université d'Irvine en Californie (Programme PUF-Partner University Funding-portant sur le développement de l'électronique flexible). **(ii)** La fabrication et la caractérisation d'hétérostructures hBN/Graphène/hBN par transfert sec de matériaux exfoliés.

Bien que la méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) ait permis récemment l'obtention de larges monocristaux de graphène ayant une très haute qualité sur cuivre ; le transfert vers un substrat SiO<sub>2</sub> introduit généralement des défauts et des contaminations dans le graphène résultant en des dispositifs de basses performances. Une première partie du travail mené dans cette thèse a permis de développer et mettre au point au sein du laboratoire un système de transfert fiable du graphène CVD. La méthode utilisée est basée sur une approche d'exfoliation électrochimique exploitant l'effet des bulles générées à l'interface graphène/Cu. L'optimisation de cette approche nous a permis de transférer des cristaux de graphène en préservant leur qualité. Enfin, la caractérisation électrique de dispositifs fabriqués sur des cristaux de graphène a permis d'obtenir une résistance de contact relativement basse attestant de la bonne qualité du graphène transféré.

Afin de limiter l'interaction du graphène avec son environnement et ainsi préserver sa haute mobilité, l'encapsulation par du nitrure de bore hexagonale hBN permet de satisfaire ce besoin. La croissance de grandes surfaces du hBN étant toujours un grand défi scientifique, l'exfoliation mécanique est une approche de synthèse nécessaire pour la réalisation de ces hétérostructures de type Van der Waals. La seconde partie du travail mené dans cette thèse a permis de développer (de la conception à la réalisation) et de mettre en place au sein du laboratoire une plateforme de nano manipulation « Stamping Set-up » dédiée à l'empilement des matériaux 2D ainsi que le développement d'un procédé d'encapsulation du graphène par transfert sec. Différents échantillons ont été fabriqués avec succès en utilisant du graphène monocouche et bicouche. Les caractérisations morphologiques et structurales ont permis de montrer que le graphène après encapsulation présente de très faibles valeurs de dopage et de variations de contraintes à l'échelle nanométrique. Ce qui promet des valeurs de mobilité élevées.

## *RESUME*

Ces travaux fournissent une voie vers l'obtention de graphène de grande qualité qui constitue une brique essentielle pour le développement de dispositifs électroniques à base d'hétérostructures de matériaux 2D.

*Mots clefs : graphène, nitrure de bore hexagonal hBN, transfert, hétérostructures, transport électronique*



---

## **Graphene and 2D materials: Transfer techniques, heterostructures fabrication and applications**

---

### **Abstract**

The high theoretical mobility of graphene makes it an excellent material for radio frequency applications. However, this mobility is limited by structural defects introduced by material growth techniques, the transfer method from metallic substrates to hosting semiconductor substrates, the fabrication processes of devices as well as the interaction of graphene with hosting substrate. This thesis aims to address these issues in order to make graphene practically insensitive to its environment. There are mainly two parts involved in this work: (i) Transfer by electrochemical exfoliation (wet transfer) of millimetre size single domains of graphene (~ 5mm) synthesized by CVD as well as their physical and electrical characterization; this study is part of an exchange program between the IEMN and the University of Irvine-California (PUF-Partner University Funding Program-on the development of flexible electronics). (ii) Fabrication and characterization of hBN/Graphene/hBN heterostructures by dry transfer of exfoliated materials.

Although the CVD (Chemical Vapor Deposition) method made it possible to obtain large single crystals of graphene on copper; the mandatory transfer to SiO<sub>2</sub> substrate generally introduces defects and contaminations in graphene resulting in low performance devices. A reliable transfer system for CVD graphene is developed and optimized for cleanroom use. The method used is based on an electrochemical exfoliation approach known as Bubble transfer. By optimizing this approach, we were able to transfer graphene single domains without structural defects. Finally, the electrical characterization of devices based on the transferred graphene crystal made it possible to obtain a relatively low contact resistance owing to the good quality of the transferred graphene.

In order to limit the interaction of graphene with its environment and thus preserve its high mobility, encapsulation with hexagonal boron nitride hBN makes it possible to satisfy this need. The fabrication of these Van der Waals heterostructures is performed using mechanically exfoliated materials because the growth of large areas hBN is still considered a great scientific challenge. An experimental nano-manipulation platform “Stamping set-up” dedicated to the stacking of 2D materials is developed (from design to realization) as well as a process for graphene encapsulation by dry transfer. Different samples have been successfully fabricated using monolayer and bilayer graphene. Morphological and structural characterizations have shown that graphene after encapsulation shows very low doping values and uniform strain at the nanometre scale; which promises high mobility values.

This work paves the way towards obtaining high quality graphene which is an important part for the development of electronic devices based on heterostructures of 2D materials.

*Key words: graphene, hexagonal boron nitride, transfer, heterostructures, electronic transport*