

UNIVERSITÉ DE QUÉBEC À MONTRÉAL

L'EFFET DE LA POLYCRISTALLINITÉ DU CUIVRE SUR LA
CROISSANCE DU GRAPHÈNE EN PRÉSENCE DES MOLÉCULES
AZOTÉES ET FABRICATION DES TRANSISTORS À BASE DE
GRAPHÈNE N-DOPÉ

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

ONS HMAM

Juin 2017

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.10-2015). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

J'adresse tout d'abord mes remerciements les plus sincères à mon directeur de recherche Pr. Mohamed Siaj de m'avoir accueillie dans son équipe et d'avoir accepté de diriger ce travail. Sa rigueur scientifique, sa disponibilité et ses qualités humaines m'ont profondément touché.

Je tiens à remercier mes deux examinateurs Pr. Sun Shuhui de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) et Pr. Byers Joshua de l'Université de Québec À Montréal (UQAM) d'avoir accepté de lire et corriger mon travail.

Mes remerciements s'adressent à mes chers collègues du laboratoire avec qui j'ai partagé de très beaux moments, particulièrement, à Jeanne, Mohamed, Siham, Shaima, Ahmad et Somia. De plus, un grand merci à Dr. Sujitra Poorahong et Farzaneh Mahvash pour leur excellent support qui m'a beaucoup aidé à avancer dans ce projet.

Je remercie toute ma famille, ma mère adorable, mon cher père, ma sœur et mes deux frères pour leur support moral. Ainsi que mon mari et mon petit prince mon fils Adam qui émerveillent ma vie.

Enfin, je tiens à remercier toute l'équipe du département de chimie et biochimie de l'UQAM ; Mr. Gwenaël Chamoulaud, les personnels de l'administration, NanoQAM et Cofamic.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----|
| REMERCIEMENTS | I |
| TABLE DES MATIÈRES | II |
| LISTE DES FIGURES..... | V |
| LISTE DES TABLEAUX..... | XI |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS, SYMBOLES ET ACRONYMES | XII |
| RÉSUMÉ | XV |
| CHAPITRE I..... | 1 |
| GRAPHÈNE : SYNTHÈSE, DOPAGE ET APPLICATIONS | 1 |
| 1.1 Graphène : Définition et synthèse..... | 1 |
| 1.1.1 Définition..... | 1 |
| 1.1.2 Historique et propriétés | 2 |
| 1.1.3 Synthèse de Graphène..... | 2 |
| 1.1.2 Transfert du graphène..... | 7 |
| 1.2 Dopage du graphène | 9 |
| 1.2.1 Théorie des bandes | 9 |
| 1.2.2 Structure et propriétés électriques du graphène | 10 |
| 1.2.3 Définition du dopage | 12 |
| 1.2.4 Dopage du graphène..... | 13 |
| 1.3 Fabrication des transistors à effet de champs à base de graphène | 18 |
| 1.3.1 FET : Définition et fonctionnement..... | 18 |
| 1.3.2 Importance des FET..... | 20 |
| 1.3.2 FET à base de graphène..... | 20 |
| CHAPITRE II | 26 |
| MÉTHODES DE CARACTÉRISATION | 26 |
| 2.1 Introduction..... | 26 |
| 2.2 Spectroscopie Raman..... | 26 |
| 2.2.1 Principe | 26 |

| | |
|--|----|
| 2.2.2 Instrumentation | 27 |
| 2.2.3 Spectres Raman des films du graphène et du graphène N-dopé..... | 29 |
| 2.3 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)..... | 31 |
| 2.3.1 Principe | 31 |
| 2.3.2 Instrumentation | 32 |
| 2.3.3 Spectres XPS du graphène et du graphène N-dopé | 33 |
| 2.4. Diffraction aux rayons X..... | 34 |
| 2.5. Microscopie optique..... | 35 |
| 2.6. Microscopie électronique à balayage | 37 |
| 2.6.1 Principe | 37 |
| 2.6.2 Instrumentation | 38 |
| 2.7 La Probe Station | 40 |
| CHAPITRE III | 43 |
| COMPRÉHENSION DU COMPORTEMENT DU CUIVRE ET DU NICKEL COMME CATALYSEURS DURANT LA CROISSANCE DU GRAPHÈNE À PARTIR DU NITROMÉTHANE | 43 |
| Introduction | 43 |
| 3.1. Synthèse du graphène par Déposition Chimique en Phase Vapeur (CVD) | 46 |
| 3.1.1. Installation CVD | 46 |
| 3.1.2. Procédure de croissance CVD | 47 |
| 3.2. Caractérisations | 48 |
| 3.2.1. Caractérisation par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et spectroscopie Raman..... | 51 |
| 3.2.2. Analyse Dispersive en Énergie (EDS)..... | 55 |
| 3.2.3. Caractérisation par Diffractométrie de rayon X (DRX) | 63 |
| 3.2.4. Caractérisation par Spectrométrie des photoélectrons X (XPS)..... | 66 |
| 3.3. Changement du catalyseur: Le nickel | 73 |
| 3.3.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) | 75 |
| 3.3.2. Analyse Dispersive en Énergie (EDS)..... | 76 |
| 3.3.3. Analyse par diffraction par rayon X (DRX) | 81 |
| 3.3.4. Caractérisation par Spectrométrie des photo-électrons X (XPS) | 82 |

| | |
|---|-----|
| 3.4. Conclusion | 85 |
| CHAPITRE IV | 86 |
| FABRICATION DES TRANSISTORS (FET) À BASE DE GRAPHÈNE ET CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES | 86 |
| Introduction | 86 |
| 4.1 Synthèse et caractérisation de graphène et graphène N-dopé | 87 |
| 4.1.1 Synthèse par CVD | 87 |
| 4.1.2 Caractérisations..... | 88 |
| 4.2. Fabrication des transistors FET à base du graphène et du N-graphène | 93 |
| 4.2.1. Processus du transfert | 93 |
| 4.2.2. Fabrication des électrodes..... | 97 |
| 4.3. Mesures Électriques | 101 |
| 4.3.1. Caractéristiques de sortie (Output : I_d-V_d)..... | 103 |
| 4.3.2. Caractéristiques de Transfert : (I_d-V_g) | 104 |
| 4.4. Conclusion | 107 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE..... | 108 |
| APPENDIS A..... | 111 |
| BIBLIOGRAPHIE | 119 |

LISTE DES FIGURES

| Figure | Page |
|---|------|
| Figure 1. 1 : Représentation des formes allotropiques du carbone sp^2 (Kuc, 2015)..... | 1 |
| Figure 1. 2 : Principe du système CVD (Ajay et Chee Huei, 2013) | 5 |
| Figure 1. 3 : Processus du transfert d'un film de graphène du cuivre vers un substrat (SiO_2/Si)..... | 8 |
| Figure 1. 4 : Théorie de bandes d'énergie entre un métal, un semi-conducteur et un isolant..... | 9 |
| Figure 1. 5 : Le réseau hexagonal du graphène. Les couleurs rouge et verte indiquent les deux sous-réseaux triangulaires, étiquetées A et B. La zone grise sous-tendue par les vecteurs de traduction primitifs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 , marque la cellule de l'unité primitive et le vecteur marqué $\boldsymbol{\tau}$ relie deux atomes A et B adjacents (Eva <i>et al.</i> , 2012)..... | 10 |
| Figure 1. 6 : La zone de Brillouin montrant le réseau réciproque de vecteurs \mathbf{G}_1 et \mathbf{G}_2 (Eva <i>et al.</i> , 2012)..... | 11 |
| Figure 1. 7 : Bandes d'énergie (Cônes de Dirac) du graphène (Eva <i>et al.</i> , 2012) | 11 |
| Figure 1. 8 : Dopage du silicium (à gauche) de type-n par le phosphore et (à droite) de type-p par le bore | 13 |
| Figure 1. 9 : Dopage du graphène. La position du point de Dirac et le niveau de Fermi du graphène en fonction du dopage. Le panneau gauche et droit visualise le dopage de type-n et de type-p, respectivement, tandis que le panneau central présente une couche de graphène pur. (Eva <i>et al.</i> , 2012)..... | 15 |
| Figure 1. 10 : Méthodes de synthèses du graphène dopé et ses applications (Zhang, W. et al., 2015)..... | 15 |
| Figure 1. 11 : Représentation schématique du graphène N-dopé (Wei <i>et al.</i> , 2009) .. | 17 |
| Figure 1. 12 : Principe d'un FET à jonction à canal N | 19 |

| | |
|---|----|
| Figure 1. 13 : Symboles électriques des FETs à canal N et P | 19 |
| Figure 1. 14 : Exemple des différentes étapes suivies pour la fabrication des micropiliers par la photolithographie (Athanasios et al., 2013)..... | 22 |
| Figure 1. 15 : Exemple d'un masque (<i>Shadow Mask</i>) | 24 |
| Figure 1. 16 : Principe d'un évaporateur sous vide..... | 25 |
| | |
| Figure 2. 1 : Principe de la diffusion Raman et Rayleigh (Wartewig, 2005)..... | 27 |
| Figure 2. 2 : Représentation schématique d'un spectromètre Raman (Sur, 2010)..... | 28 |
| Figure 2. 3 : Les spectres Raman de N = 1–4 couches des films de graphène et du graphite (Cooper <i>et al.</i> , 2012) | 30 |
| Figure 2. 4 : Spectres Raman du graphène et du graphène dopé par l'azote (Lv et al., 2012) | 31 |
| Figure 2. 5 : Diagramme énergétique de la photoémission..... | 32 |
| Figure 2. 6 : Schéma explicatif d'un intrsument XPS (Martnez <i>et al.</i> , 2012)..... | 33 |
| Figure 2. 7 : Spectres XPS survol du graphène et du graphène N-dopé (Wei et al., 2009) | 34 |
| Figure 2. 8 : Schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage (Reed, 2005) | 39 |
| Figure 2. 9 : Probe Station TTPX | 42 |
| Figure 2. 10 : L'analyseur des mesures de modèle Keysight B1500A | 42 |
| | |
| Figure 3. 1 : (A) Spectres Raman d'un film de graphène fait par CVD en utilisant le méthanol, l'éthanol et le propanol comme précurseur. (B) Images MEB de graphène sur des feuilles de cuivre (25 μm), après croissance CVD par (a) méthanol (b) éthanol (c) 1-propanol et (d) la source de gaz méthane. (C) Graphène, de taille 3×3 cm ² , cultivé par CVD en utilisant du méthanol et transféré sur un substrat SiO ₂ / Si. (Guermoune et al., 2011) | 44 |
| Figure 3. 2 : Système CVD | 46 |

| | |
|--|----|
| Figure 3. 3 : Échantillons de cuivres avant et après réaction CVD en utilisant le nitrométhane..... | 49 |
| Figure 3. 4 : Images par microscopie optique des échantillons de cuivre après la réaction CVD : a) le méthane (pour comparaison) et le nitrométhane, b) 10, c) 20, d) 45 et f) 90 minutes..... | 50 |
| Figure 3. 5 : Image MEB d'un échantillon de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 10 minutes..... | 51 |
| Figure 3. 6 : Spectres Raman, sans ligne de base, d'un échantillon de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 10 minutes prises dans deux différents endroits : à l'intérieur d'un trou (croix et courbe rouges) et à l'extérieur (surface lisse : croix et courbe bleues)..... | 53 |
| Figure 3. 7 : Images MEB des échantillons de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 20 minutes (a), 45 minutes (b) et 90 minutes (c)..... | 54 |
| Figure 3. 8 : a) Image MEB. B) Cartographie EDS d'un échantillon de cuivre avant la réaction CVD | 57 |
| Figure 3. 9 : a) Image MEB. b) Cartographie EDS d'un échantillon de graphène sur cuivre..... | 58 |
| Figure 3. 10 : a) Image MEB. b) Cartographie EDS d'un échantillon de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 10 minutes | 59 |
| Figure 3. 11 : a) Image MEB. b) Cartographie EDS d'un échantillon de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 20 minutes | 60 |
| Figure 3. 12 : a) Image MEB. b) Cartographie EDS d'un échantillon de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 45 minutes | 61 |
| Figure 3. 13 : a) Image MEB. b) Cartographie EDS d'un échantillon de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes | 62 |
| Figure 3. 14 : Spectres DRX des différents films de cuivre : (a) film de cuivre et du graphène sur le cuivre, (b) cuivre recuit et cuivres après réactions CVD avec le nitrométhane pour 10 et 90 minutes (c) pic Cu (111) du spectre b agrandi et (d) pic Cu (220) du spectre b agrandi | 64 |

| | |
|---|----|
| Figure 3. 15 : Spectre XPS de la bande Cu 2p du cuivre nu, avec graphène et en contact avec le nitrométhane..... | 66 |
| Figure 3. 16 : Spectre XPS de la bande 1s de l'oxygène du cuivre nu, avec graphène et en contact avec le nitrométhane | 67 |
| Figure 3. 17 : Spectre XPS de la bande 1s du carbone du cuivre nu, avec graphène et en contact avec le nitrométhane | 68 |
| Figure 3. 18 : Spectre XPS de la bande 1s de l'azote du cuivre nu, avec graphène et en contact avec le nitrométhane | 68 |
| Figure 3. 19 : Spectre XPS de la bande Cu 2p du cuivre nu et du quartz après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes..... | 69 |
| Figure 3. 20 : Spectre XPS de la bande 1s de l'oxygène du cuivre nu et du quartz après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes..... | 70 |
| Figure 3. 21 : Spectre XPS de la bande 1s du carbone du cuivre nu et du quartz après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes | 70 |
| Figure 3. 22 : Spectre XPS de la bande 1s de l'azote du cuivre nu et du quartz après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes | 71 |
| Figure 3. 23 : Courbe d'évolution du pourcentage de l'azote sur le film de cuivre en fonction du temps de la réaction CVD avec le nitrométhane..... | 72 |
| Figure 3. 24 : Échantillons de nickel avant et après réaction CVD en utilisant le nitrométhane..... | 74 |
| Figure 3. 25 : Images MEB des échantillons de nickel après réaction CVD avec le nitrométhane pour 15 minutes (a), 45 minutes (b) et 90 minutes (c)..... | 75 |
| Figure 3. 26 : a) Image MEB. b) Cartographie EDS d'un échantillon de nickel sans réaction CVD | 77 |
| Figure 3. 27 : Cartographie EDS d'un échantillon de nickel après réaction CVD avec le nitrométhane pour 15 minutes..... | 78 |

| | |
|---|----|
| Figure 3. 28 : Cartographie EDS d'un échantillon de nickel après réaction CVD avec le nitrométhane pour 45 minutes..... | 79 |
| Figure 3. 29 : Cartographie EDS d'un échantillon de nickel après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes..... | 80 |
| Figure 3. 30 : Spectres DRX des différents films de nickel..... | 81 |
| Figure 3. 31 : Spectre XPS de la bande Ni 2p du nickel en contact avec le nitrométhane pour 15 et 90 minutes..... | 83 |
| Figure 3. 32 : Spectre XPS de la bande 1s de l'oxygène du nickel nu et en contact avec le nitrométhane pour 15 et 90 minutes..... | 83 |
| Figure 3. 33 : Spectre XPS de la bande 1s du carbone du nickel nu et en contact avec le nitrométhane pour 15 et 90 minutes..... | 84 |
| Figure 3. 34 : Spectre XPS de la bande 1s de l'azote du nickel nu et en contact avec le nitrométhane pour 15 et 90 minutes..... | 84 |
| | |
| Figure 4. 1 : Imagerie MEB de la surface du catalyseur après la réaction avec le méthane | 88 |
| Figure 4. 2 : Imagerie MEB de la surface du catalyseur après la réaction avec l'EDA | 89 |
| Figure 4. 3 : Spectres Raman des échantillons de cuivre après réaction CVD avec le méthane et l'EDA..... | 90 |
| Figure 4. 4 : Spectres survol XPS du graphène obtenu à partir de méthane (PG) et de l'EDA (NG)..... | 91 |
| Figure 4. 5 : Spectre XPS de la bande 1s du carbone du PG et du NG..... | 92 |
| Figure 4. 6 : Spectre XPS de la bande 1s de l'azote du NG..... | 93 |
| Figure 4. 7 : Spin-coater..... | 94 |
| Figure 4. 8 : Échantillon de cuivre après la CVD (a) et déposition du PMMA (b) | 94 |
| Figure 4. 9 : Dissolution du cuivre dans la solution acide | 95 |
| Figure 4. 10 : Plaquette de SiO ₂ /Si avant découpage | 96 |
| Figure 4. 11 : Films de graphène PG (à gauche) et NG (à droite) sur SiO ₂ /Si | 97 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4. 12 : Masques (Shadow masks) utilisés (de type super grids)..... | 98 |
| Figure 4. 13 : Masques déposés sur la surface du graphène-SiO ₂ /Si | 98 |
| Figure 4. 14 : Évaporateur sous vide à effet de Joule | 99 |
| Figure 4. 15 : Échantillons de graphène sur des plaques de SiO ₂ /Si avant et après déposition du chrome et de l'or..... | 100 |
| Figure 4. 16 : Image MO d'un échantillon de graphène sur SiO ₂ /Si après dépôt du Cr et Au..... | 101 |
| Figure 4. 17 : Probe Station utilisée..... | 102 |
| Figure 4. 18 : Courbes I_d - V_d du PG avec différentes valeurs de la tension de la grille V_g | 103 |
| Figure 4. 19 : Courbes I_d - V_d du graphène N-dopé avec différentes valeurs de la tension de la grille | 104 |
| Figure 4. 20 : Courbes I_s - V_g des graphènes pristine à $V_d=0V$ | 105 |
| Figure 4. 21 : Courbes I_s - V_g des graphènes pristine et N-dopé à $V_d = 0V$ | 106 |

LISTE DES TABLEAUX

| Tableau | Page |
|--|------|
| Tableau 1.1 : Méthodes de synthèses du graphène dopé et ses différentes applications | 16 |
| Tableau 3. 1 : Compositions des éléments (Cu, C, O et N en (%)) sur les films de cuivre faits par cartographie EDS | 56 |
| Tableau 3. 2 : Évolution du pourcentage de l'azote sur le film de cuivre en fonction du temps de la réaction CVD avec le nitrométhane..... | 72 |
| Tableau 3. 3 : Comparaison de la résistance entre le cuivre et le nickel..... | 74 |
| Tableau 3. 4 : Composition des éléments (Ni, C, O et N en (%)) sur le film de nickel faite par cartographie EDS | 76 |
| Tableau 4. 1 : Paramètres de déposition des métaux sur le graphène en utilisant l'évaporateur sous vide à effet de Joule | 100 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SYMBOLES ET ACRONYMES

2D : Bidimensionnel

0D : Non-dimensionnel

1D : Unidimensionnel

3D : Tridimensionnel

CVD : Chemical vapor deposition

Rh : Rhodium

Ni : Nickel

Au : Or

Pd : Palladium

Ir : Iridium

Cu : Cuivre

C : Carbone

O : Oxygène

N : Azote

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

PDMS : Polydiméthylsiloxane

NH₃ : Ammoniac

CH₄ : Méthane

GO : Graphene oxide

FET : Field effect transistor

JFET: FET à jonction

IGFET : FET à grille isolée

MOSFET : FET de métal-oxyde-semiconducteur

V : Tension (unité : volt (V))

I : Courant (unité : Ampère (A))

Si : Silice

SiO₂ : Dioxyde de silicium

UV : Ultra-violet

NIR : Proche infra-rouge

XPS : Spectroscopie photoélectronique X

DRX : Diffraction des rayons X

MO : Microscopie optique

MEB : Microscopie électronique à balayage

IPA : Isopropanol

DMF : diméthylformamide

EDA : Éthylèndiamine

PG : Graphène vierge (Pristin Graphene)

NG : Graphène N-dopé

π : Nombre pi (3,14159265)

RÉSUMÉ

Le bon choix d'un catalyseur pour la croissance, par CVD à basse pression, du graphène de haute qualité est l'un des plus importantes étapes. En effet, la cristallinité du catalyseur utilisé pour la croissance CVD a un effet important sur le comportement de la solubilité des atomes du précurseur de carbone, et vice versa. Par exemple, le cuivre est le candidat idéal pour l'obtention d'une monocouche de graphène vis-à-vis le Nickel qui est utilisé pour la synthèse de graphène multicouche. En effet, le cuivre, à une solubilité massique en carbone inférieure à celle du nickel ce qui permet ce genre de croissance.

Dans ce mémoire, l'étude de la cristallinité du cuivre durant la croissance du graphène à partir des molécules azotées a été réalisée. En premier lieu, en utilisant le nitrométhane (CH_3NO_2) comme précurseur contenant des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote nous avons constaté qu'il a un effet direct sur la morphologie du cuivre et sur la nature du graphène obtenu. En effet, la présence simultanée de l'oxygène et de l'azote induit une érosion du catalyseur. Les surfaces du cuivre obtenu après croissances affichent une perte de masse accompagnée de la formation des trous. En utilisant différentes techniques d'analyse incluant la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie optique, la diffraction aux rayons X (DRX), la spectroscopie aux photoélectrons X (XPS) et la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), nous avons conclu que la chimisorption du nitrométhane sur la surface du cuivre induit une évaporation des entités cuivre-fraction molécules azotées. D'après les résultats de la DRX, nous avons remarqué une légère augmentation du pic Cu (111) caractéristique de la croissance du graphène accompagnée d'une diminution du pic Cu (220). Devant ce changement de

crystallinité et l'évaporation des films de cuivre, nous avons tiré une première conclusion que la réaction du nitrométhane avec le cuivre est sélective. Dans ce sens, pour ouvrir une discussion sur la nature de la cristallinité des catalyseurs utilisés pour la croissance du graphène à partir des molécules azotées comme le nitrométhane une étude comparative a été menée aussi sur la surface du nickel. À l'opposé du cuivre comme catalyseur de croissance en contact avec le nitrométhane, le nickel a montré une résistance à l'érosion.

En second lieu, en utilisant un précurseur qui contient du carbone, de l'azote et qui ne contient aucun atome d'oxygène, la synthèse du graphène par CVD a été réussie. Ce précurseur qui est l'éthylènediamine (EDA) a permis la croissance à la surface du cuivre, du graphène monocouche de bonne qualité et avec un bon dopage de l'ordre de 3,7%. Par la suite, des transistors à effet de champ à base du graphène à partir du méthane et du graphène N-dopé ont été réalisés. Les mesures de différentes courbes électriques pour la mobilité des porteurs de charges (Caractéristiques de sorties (I_d-V_d) et de transfert (I_d-V_g)) ont affirmé le dopage du graphène. En effet, les transistors réalisés du graphène N-dopé présentent un changement de comportement de type-p (graphène) vers un comportement de type-n (graphène N-dopé) et le déplacement du point Dirac vers la gauche. Ainsi, les bonnes stabilités et sensibilités électriques des films de graphènes obtenus confirment que les transistors fabriqués peuvent être utilisés en tant que capteur de gaz (ammoniac) dans un futur travail.

CHAPITRE I

GRAPHÈNE : SYNTHÈSE, DOPAGE ET APPLICATIONS

1.1 Graphène : Définition et synthèse

1.1.1 Définition

Le graphène est un cristal bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone, en hybridations sp^2 , disposés en réseau d'un nid d'abeille. C'est une couche d'épaisseur atomique qui représente l'unité de base du graphite. Il peut être enveloppé pour former des fullerènes (0D), roulé pour former des nanotubes (1D) ou empilé en graphite (3D).

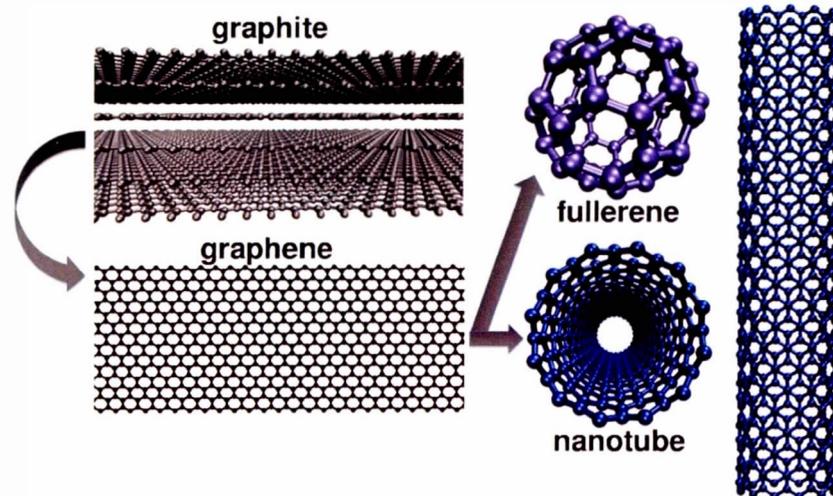


Figure 1. 1 : Représentation des formes allotropiques du carbone sp^2 (Kuc, 2015)

1.1.2 Historique et propriétés

Le graphène a été isolé expérimentalement pour la première fois, en 2004, à partir du graphite et sa découverte a déclenché un énorme intérêt de la recherche scientifique sur le plan fondamental et appliqué. Il a attiré l'intérêt en raison de ses propriétés physiques exceptionnelles et fascinantes, dont on cite ; l'effet Hall quantique à température ambiante (Novoselov *et al.*, 2007), une très grande mobilité de charges ($2 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{Vs}$, comparant au silicium : $1400 \text{cm}^2/\text{Vs}$), (Avouris, 2010; Bolotin *et al.*, 2008; Novoselov *et al.*, 2004) haute conductivité électrique ($10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), (Li, X. *et al.*, 2009) une excellente résistance mécanique (modulus de Young $> 1 \text{TPa}$), (Lee *et al.*, 2008) une bande interdite modifiable et une bonne aptitude au pliage. (Gee *et al.*, 2013)

Ces propriétés promettent des applications dans le futur électronique, telles que les transistors, les électrodes transparentes (pour des applications dans les écrans tactiles) et les électrodes de hautes capacités dans les batteries en Li (Wei *et al.*, 2009; Zhang, Y. *et al.*, 2013). Le graphène a montré aussi des applications prometteuses en tant que dispositif de production et stockage d'énergie et en tant que biocapteur et capteur de gaz ultra-sensible. En effet, dans une étude récente, la détection de l'adsorption d'une molécule de gaz unique a été réalisée en utilisant un capteur de graphène, puisque le graphène est très sensible à toute variation de la résistance électrique attribuée aux variations locales de concentration de porteurs. (Ajay et Chee Huei, 2013)

1.1.3 Synthèse de Graphène

Le graphène peut être fabriqué en utilisant différentes techniques de synthèse, dont plusieurs ressemblent aux méthodes utilisées pour la synthèse des fullerènes et des

nanotubes de carbone. La majorité des techniques sont dites physiques, puisqu'elles impliquent le traitement de sources de carbone à des hautes températures.

1.1.3.1 Graphène mécaniquement exfolié

Les premiers feuillets de graphène ont été obtenus, en 2004, par Andre Geim et Konstantin Novoselov, à l'université de Manchester, qui ont reçu le prix Nobel, en 2010, pour cette découverte. Ces derniers ont réussi à extraire une monocouche de graphène à partir d'un cristal de graphite, par clivage micromécanique, à l'aide d'un ruban adhésif. Cette méthode est connue sous le nom d'exfoliation mécanique (Scotch Tape).

Le graphène exfolié mécaniquement présente une haute qualité avec un faible coût de production. (Tian *et al.*, 2014; Wei *et al.*, 2009) Mais, il est limité dans les uniformités de la taille, de la structure, et de l'épaisseur du film et présente des faibles propriétés électriques. Ceci entrave la production et les applications à grande échelle. (Li, Y. *et al.*, 2013)

1.1.3.2 Graphène épitaxié

Il a été ensuite épitaxié, en 2004, à partir du carbure de silicium (SiC) par chauffage sous vide à haute température ($>1100^{\circ}\text{C}$). Comme le Si s'évapore plus vite, on obtient une couche de carbone (graphène) restant sur un substrat de SiC.

Cette méthode permet une production de graphène de haute qualité et à large échelle. Pourtant, elle est coûteuse et le transfert du graphène obtenu vers un autre substrat est difficile. (Li, Y. *et al.*, 2013; Tian *et al.*, 2014; Wei *et al.*, 2009)

1.1.3.3 Graphène chimiquement exfolié : Méthode de Hummers'

C'est une méthode basée sur celle de Hummers'. Elle consiste, en première étape ; à oxyder le graphite, en milieu acide (par exemple acide sulfurique et permanganate de potassium), puis en deuxième étape ; utiliser de l'hydrazine comme solvant réducteur pour obtenir le graphène en tant que graphène oxydé réduit ou le réduire thermiquement. En particulier pour les applications à grande échelle, tels que les super-condensateurs, les matériaux composites, les capteurs de gaz et de matériaux électroniques flexibles, la méthode basée sur cette solution devient très prometteuse. (Gao *et al.*, 2012; Gee *et al.*, 2013)

C'est une fabrication en grande masse et à faible coût. Le procédé de synthèse peut être facilement mis à grande échelle pour produire des quantités en grammes ou disperser l'oxyde de graphène réduit en solution. Cependant, les matériaux de graphite subissent des altérations des propriétés chimiques et physiques au cours du processus d'oxydation et de réduction. Il a été reconnu que la production à base de solution de graphène contribue à la formation des défauts structuraux importants. En plus, le processus de réduction peut être inachevé, laissant des groupes fonctionnels d'oxygène sur les flocons de graphène. Néanmoins, l'oxyde de graphène réduit peut être encore utile pour diverses applications telles que mentionnées ci-dessus. (Ajay et Chee Huei, 2013)

1.1.3.4 Graphène fabriqué par CVD

Récemment, en 2010, le graphène a été fabriqué par CVD (Chemical Vapor Deposition ; figure 1.2). C'est la décomposition catalytique à haute température d'un gaz carboné (méthane, éthylène, etc.) sur un substrat métal.

Cette méthode est la plus utilisée et permet une production à grande échelle du graphène de haute qualité avec une large granulométrie et facilement transférable vers un autre substrat. Cependant, les films de graphène obtenus peuvent être discontinus et présentent des régions bicouches chevauchées, ce qui peut altérer les propriétés mécaniques et électriques. (Li, Y. *et al.*, 2013; Wei *et al.*, 2009)

Le schéma suivant présente le système de la CVD qui se divise en trois compartiments : compartiment des gaz et du précurseur, la chambre (four) et le système de pompage.

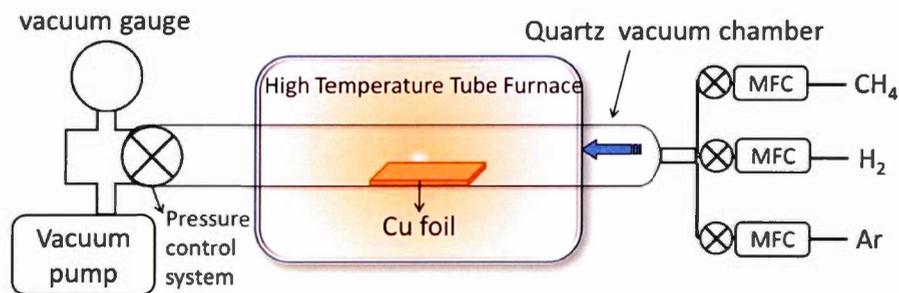


Figure 1. 2 : Principe du système CVD (Ajay et Chee Huei, 2013)

En effet, le substrat est introduit au centre d'un tube en quartz, qui est placé dans une fournaise, et soumis à un flux d'hydrogène, sous une certaine pression, pour éliminer toute trace d'impureté ou d'oxyde de cuivre. Ensuite, la température de la fournaise est augmentée jusqu'à 950°C - 1000°C et la vapeur de l'hydrocarbure (qui est la source du carbone) est acheminée vers le centre du tube avec un certain débit afin d'interagir avec le cuivre et amorcer la croissance du graphène.

➤ **Substrat :**

Au cours des années passées, le graphène a été cultivé, en utilisant la CVD, sur plusieurs substrats métalliques : Ruthénium (Ru), rhodium (Rh), nickel (Ni), or (Au), palladium (Pd), iridium (Ir) et cuivre (Cu). Parmi ces derniers, les catalyseurs les plus utilisés et qui dominent le terrain sont le nickel et le cuivre, puisqu'ils permettent la production du graphène à large échelle et qui peut être transféré efficacement vers un autre substrat : (Eva *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2014)

➤ Nickel : La synthèse du graphène sur un film de nickel est le résultat d'une ségrégation de carbone et un processus de précipitation. Ce type de substrat donne, en général, une mixture de mono et bicouches de graphène avec un pourcentage de 87%.

➤ Cuivre : C'est un catalyseur spécifique en raison de sa faible solubilité de carbone et le régime de l'auto-limitation superficielle lorsqu'il est utilisé pour la synthèse de graphène. (López et Mittemeijer, 2004; Tsen *et al.*, 2013) C'est pour cela, le cuivre est utilisé largement est considéré comme le meilleur substrat avec un faible coût. De plus, il permet un bon contrôle du nombre de couches de graphène et donne jusqu'à 95% des surfaces couvertes avec des monocouches de graphène. (Tian *et al.*, 2014; Zhang, Y. *et al.*, 2013)

➤ **Source de carbone** : Les réactions CVD typiques pour la croissance du graphène utilisent des hydrocarbures gazeux, à des températures élevées, comme le méthane, l'éthylène et l'acétylène. Il a été démontré que la synthèse peut être aussi faite en utilisant des précurseurs liquides, notamment, les alcools (méthanol, éthanol et propanol). (Guermoune *et al.*, 2011; Tian *et al.*, 2014)

1.1.2 Transfert du graphène

Une fois le film de graphène est cultivé sur un catalyseur (cuivre), il va falloir le caractériser ou l'utiliser pour la fabrication des dispositifs électriques. Ainsi, il faut le transférer vers un autre substrat isolant (verre, PET, ou SiO₂/Si) en utilisant un processus de transfert qui se fait en plusieurs étapes (figure 1.3). En effet, il existe plusieurs méthodes de transfert dont on cite la plus facile à utiliser. C'est une méthode qui consiste à dissoudre chimiquement le cuivre au-dessous du graphène et qui se fait en plusieurs étapes qui sont les suivants :

1- Une couche mince d'un polymère, qui est généralement le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est déposée par tournette (*spin coating*) sur le film de graphène-cuivre. Ce polymère joue le rôle d'un support mécanique protecteur du graphène contre sa rupture lors du transfert. (Liang *et al.*, 2011)

L'utilisation de ces polymères est populaire pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ce polymère peut être appliqué par un simple dépôt par tournette (*spin coating*) à une vitesse de rotation variant entre 1000 et 4000 rotations par minute (rpm). L'épaisseur de la couche de PMMA peut également être ajustée en utilisant du PMMA de masse moléculaire et de vitesse de rotation variées. (Suk *et al.*, 2011)

2- L'ensemble (PMMA-graphène-cuivre) est mis à la surface d'une solution de gravure (*Etching solution*), afin de graver et dissoudre tout le film de cuivre. La solution utilisée est généralement une solution acide, comme le persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈, HCl, HNO₃.

3- Tout le cuivre est dissout après une certaine durée, et le film PMMA-graphène est placé dans une solution d'eau pour enlever toute trace d'acide. Il peut être placé, par la suite, sur le substrat.

4- Après séchage, la couche du polymère peut être dissoute à l'aide de l'acétone ou du chloroforme.

A la fin du processus du transfert, le graphène placé sur le substrat est y bien adhérent et peut être caractérisé par spectroscopie ou microscopie et utilisé pour certaines applications.

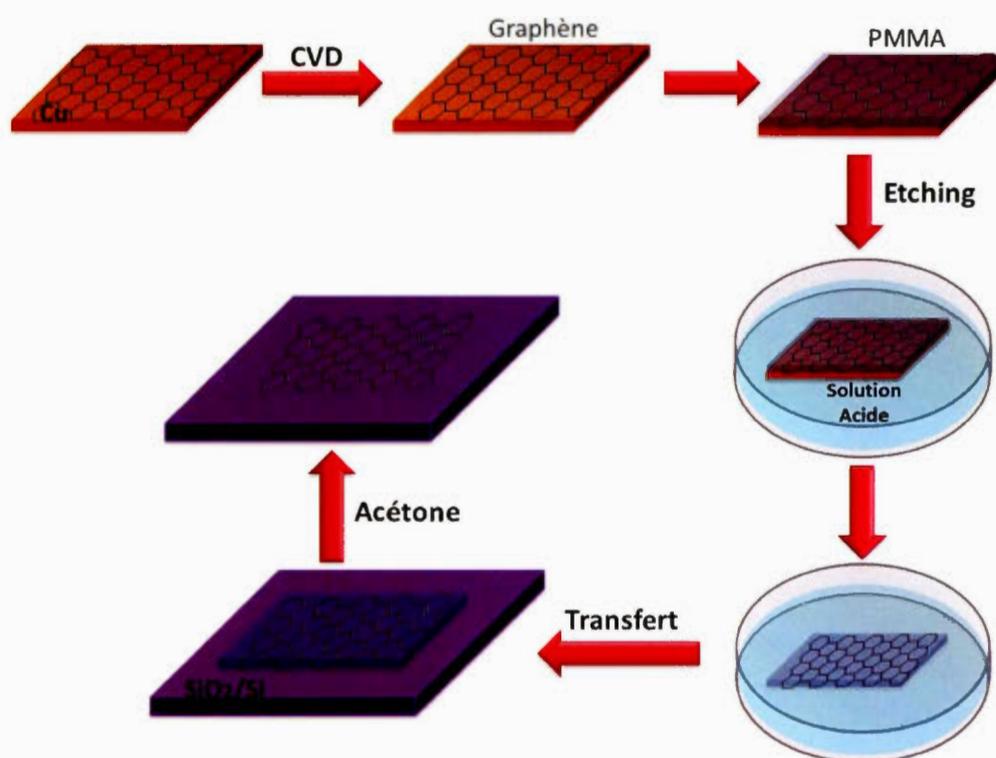


Figure 1. 3 : Processus du transfert d'un film de graphène du cuivre vers un substrat (SiO₂/Si)

1.2 Dopage du graphène

1.2.1 Théorie des bandes

La différence entre un métal, un semi-conducteur et un isolant se comprend à travers les bandes d'énergie des électrons (figure 1.4). Lorsque la température tend vers 0K, trois cas différents se distinguent :

1- La bande de valence est totalement remplie, celle de conduction est totalement vide et il existe un espace interdit ; appelé bande interdite ou bande gap qui est de l'ordre de 5eV et plus et qui sépare les deux bandes. Aucun électron ne peut passer, ainsi, de la bande de valence vers celle de conduction et même si on augmente la température ou on applique un champ électrique. C'est le cas d'un isolant.

2- La bande de conduction est vide et il existe un écart (gap) entre les deux bandes, mais ce dernier est faible (de l'ordre 2eV). Dans ce cas, le matériau est isolant à 0K, mais, en augmentant la température, les électrons peuvent passer vers la bande de conduction. C'est le cas d'un semi-conducteur.

3- Le gap est nul et les bandes de valence et de conduction sont partiellement remplies ou vides. Il existe, alors, un partage d'électrons. C'est le cas d'un métal ou conducteur.

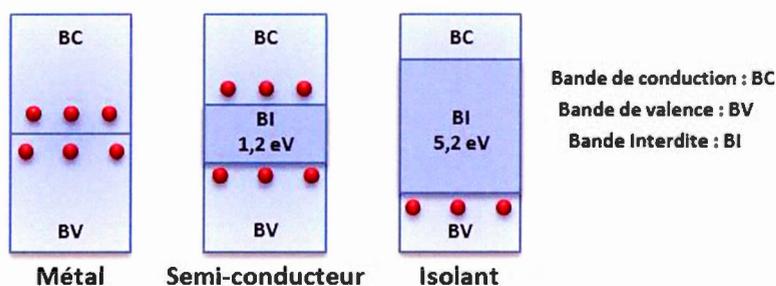


Figure 1. 4 : Théorie de bandes d'énergie entre un métal, un semi-conducteur et un isolant

1.2.2 Structure et propriétés électriques du graphène

1.2.2.1. Structure électronique du graphène

Structurellement, chaque atome de carbone dans le graphène est lié à ses trois voisins les plus proches, avec un angle de 120° , par des liens σ planes solides, qui impliquent trois de ses électrons de valence occupant les orbitales hybrides sp^2 . Ces liaisons carbone-carbone σ (0,142 nm de long) sont responsables de la structure hexagonale et plane du graphène et de ses propriétés mécaniques et thermiques. Le quatrième électron de valence qui reste dans l'orbitale $2p_z$ moitié remplie, orthogonale sur le plan du graphène, forme une liaison π faible par recouvrement avec d'autres orbitales $2p_z$. Ces électrons π délocalisés déterminent les propriétés de transport du graphène.

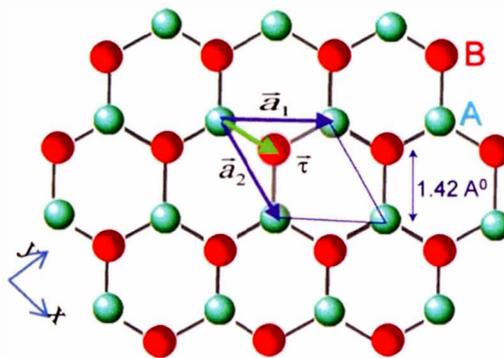


Figure 1. 5 : Le réseau hexagonal du graphène. Les couleurs rouge et verte indiquent les deux sous-réseaux triangulaires, étiquetées A et B. La zone grise sous-tendue par les vecteurs de traduction primitifs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , marque la cellule de l'unité primitive et le vecteur marqué $\vec{\tau}$ relie deux atomes A et B adjacents (Eva *et al.*, 2012)

1.2.2.2 Propriétés électroniques du graphène

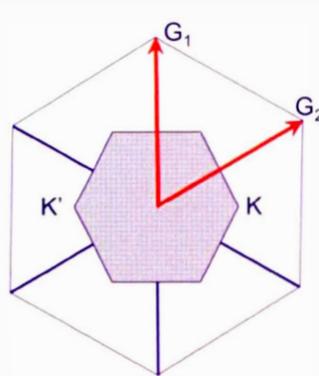


Figure 1. 6 : La zone de Brillouin montrant le réseau réciproque de vecteurs \vec{G}_1 et \vec{G}_2 (Eva *et al.*, 2012)

Chaque coin de la zone coïncide avec un point trouvé au sommet du spectre d'excitation du cône de Dirac qui résulte des bandes liantes π et anti-liantes π^* . Seulement deux de ces points sont inéquivalents (qui ne sont pas reliés par un vecteur du réseau réciproque) et sont généralement nommés Points de Dirac : K et K' (figures 1.6 et 1.7).

En comparant le graphène aux différents matériaux, il a été constaté qu'il présente une situation particulière. En effet, contrairement aux autres matériaux dont les bandes d'énergie forment deux paraboles, ses bandes forment deux cônes inversés se touchant en leurs extrémités. (Eva *et al.*, 2012)

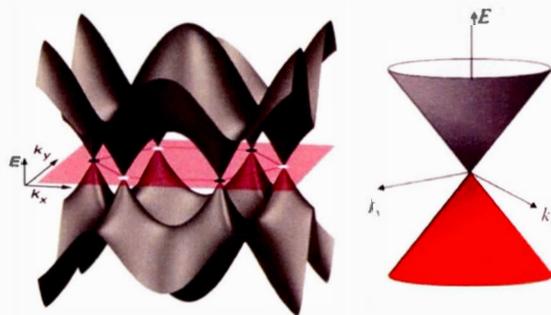


Figure 1. 7 : Bandes d'énergie (Cônes de Dirac) du graphène (Eva *et al.*, 2012)

Ainsi, il n'y a plus de bande interdite (écart) comme dans le cas des isolants et plus de bandes partiellement remplies comme dans le cas des métaux. Du fait de cette propriété unique, les électrons ont un comportement original et leur conduction est très haute. Mais, elle ne peut pas être complètement contrôlée comme dans le cas des semi-conducteurs classiques.

1.2.3 Définition du dopage

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage des électrons ou des trous. Leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial.

➤ **Dopage de type-n :**

Le dopage de type-n permet d'avoir un matériau chargé négativement en produisant un excès d'électrons. Par exemple : l'introduction d'un atome de phosphore (P) dans la maille de silicium y provoque un électron de plus (figure 1.8.a).

➤ **Dopage de type-p :**

Le dopage de type-p permet d'avoir un matériau chargé positivement en produisant un déficit en électrons, donc, un excès de trous. Par exemple : l'introduction d'un atome de bore (B) dans la maille de silicium y provoque le manque d'un électron donc l'apparition d'un trou d'électron (figure 1.8.b).

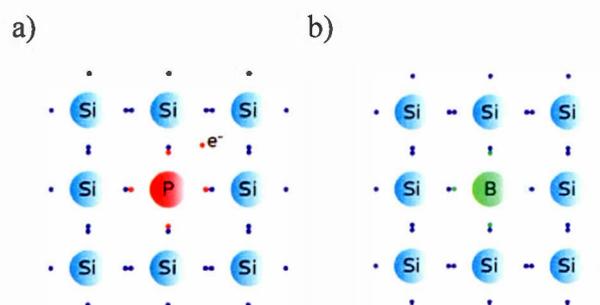


Figure 1. 8 : Dopage du silicium (à gauche) de type-n par le phosphore et (à droite) de type-p par le bore

1.2.4 Dopage du graphène

1.2.4.1 Utilité du dopage du graphène

Dans le cas du graphène, le dopage est le fait d'insérer des hétéroatomes dans son réseau et de briser sa symétrie.

Comme les propriétés électriques des films de graphène sont très sensibles à toute perturbation locale telle que les charges de surface et les molécules de gaz adsorbées, il est nécessaire d'adapter ces structures électroniques, par conséquent, la performance du graphène en contrôlant la densité des porteurs de charge par des moyens externes (porte : gate) et internes (dopage). Dans ce contexte, plusieurs approches ont été proposées et le dopage avec des hétéroatomes est considéré comme une approche commune et prometteuse qui permet d'ouvrir la bande interdite et de fournir des voies pour des processus de transfert de charges efficaces, transformant le graphène en un semi-conducteur de type n ou p ; un matériau prometteur dans les dispositifs électroniques, les biocapteurs électrochimiques, les transistors à effet de champs, les supercondensateurs et les piles à combustible. Le dopage peut également être utilisé pour modifier son activité chimique locale pour une autre fonctionnalisation chimique ou d'autres applications. (Gao *et al.*, 2012; Prathish *et al.*, 2013; Wei *et al.*, 2009)

1.2.4.2 Dopage de type-n et de type-p du graphène

Parmi tous les hétéroatomes disponibles pour le dopage, l'azote (N) et le bore (B) sont considérés comme des candidats prometteurs en raison de leur taille atomique similaire à celle du carbone et de leurs caractères accepteurs de trous et donneurs d'électrons pour un B-dopage et N-dopage de substitution, respectivement. (Wei *et al.*, 2009)

- **Type-n** : L'azote (N), qui est plus riche en électrons que le carbone, a cinq électrons de valence qui occupent les orbitales atomiques 2s et 2p et qui sont disponibles pour former des liens solides avec les atomes de carbone. Ainsi, il amène un électron de valence supplémentaire à la maille. Cet électron est peu lié au noyau et peut passer aisément dans la bande de conduction et le niveau de Fermi se déplace au-dessus du point de Dirac.

- **Type-p** : Le bore (B), qui est moins riche en électrons que le carbone, a trois électrons de valence qui occupent les orbitales atomiques 2s et 2p, en laissant une case vacante. Il y a formation d'un trou peu lié et donc mobile. Ceci provoque un excès de trous dans le réseau du graphène et un manque d'électrons dans la bande de conduction et le niveau de Fermi se déplace au-dessous du point de Dirac.

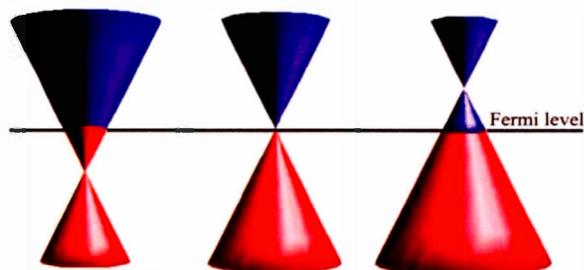


Figure 1. 9 : Dopage du graphène. La position du point de Dirac et le niveau de Fermi du graphène en fonction du dopage. Le panneau gauche et droit visualise le dopage de type-n et de type-p, respectivement, tandis que le panneau central présente une couche de graphène pur. (Eva *et al.*, 2012)

1.2.4.3 Méthodes du dopage général du graphène et applications

Selon le procédé de synthèse, le dopage des films de graphène peut être préparé par deux méthodes différentes : la synthèse directe ou le post-traitement (figure 1.10). La synthèse directe telle que la CVD, la solvataion thermique et la décharge d'arc sont soupçonnés de produire des effets de dopage homogènes. Alors que les post-traitements comme le recuit thermique ou le traitement de plasma peuvent, seulement, entraîner du dopage de la surface. Les méthodes développées récemment pour la fabrication de graphène dopé sont résumées dans le tableau suivant (tableau 1.1). (Gao *et al.*, 2012; Zhang, W. *et al.*, 2015)

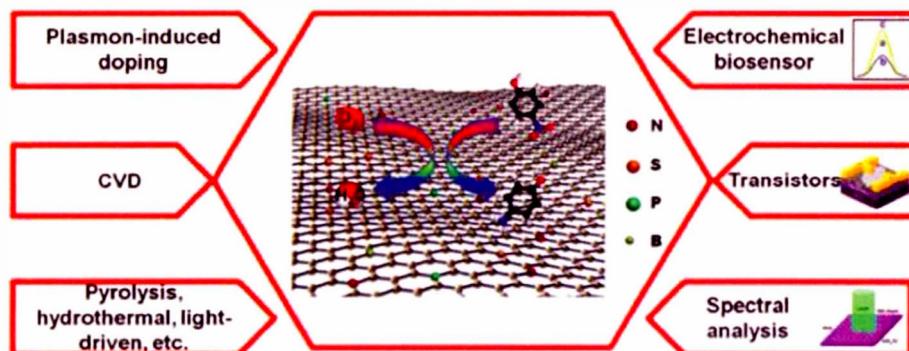


Figure 1. 10 : Méthodes de synthèses du graphène dopé et ses applications (Zhang, W. *et al.*, 2015)

Tableau 1.1 : Méthodes de synthèses du graphène dopé et ses différentes applications

| Méthodes de synthèse | Précurseurs et substrats | Éléments dopants | Propriétés | Applications |
|----------------------------------|---|---|---|-------------------|
| CVD | CH ₄ /NH ₃ , Film Cu sur Si | N (1,2-8,9%) | Semiconducteurs n-type ; plus faible conductivité | FET |
| | CH ₄ /NH ₃ /H ₂ /Ar, Film Ni sur SiO ₂ /Si | N (4%) | Activités électrocatalytiques | ORR |
| | Poudre de Bore, Film Cu | B (0,5%) | Semiconducteurs p-type ; Transmittance visible (95,7%) | Cellules solaires |
| | Déborate de mélamine ; Mousse de Ni | N (4,5%) B (3%) | Semiconducteurs n-type ; Activités électrocatalytiques | ORR |
| Recuit thermique | GO, Acide borique, NH ₃ | N, B | Activités électrocatalytiques | ORR |
| | Thermally exfoliated GO, (NH ₄) ₃ PO ₄ | N (2,9%) P (4,3%) | Taux de rétention de capacité élevée > 80% | Ultra-capaciteurs |
| | GO, Benzyle disulfure | S (1,3-1,53%) | Activités électrocatalytiques | ORR |
| | GO, 1-methyl-3-(3-trimethoxysilyl)-propylimidazole chloride | N (1,97-2,4%) Si (7,6-5,42%) | Semiconducteurs p-type ; Faible énergie d'adsorption | Capteur de gaz |
| Solvation thermique | Li ₃ N/CCl ₄ (NG ₁) ou N ₃ C ₃ Cl ₃ /Li ₃ N/CCl ₄ (NG ₂) | N (4,5% (NG ₁) ou 16,4% (NG ₂)) | Semiconducteurs n-type (NG ₁) ; Semiconducteurs p-type (NG ₂) ; Activités électrocatalytiques | ORR |
| Méthode de décharge d'arc | Graphite/H ₂ /He/pyridine (NG ₁) ou graphite/H ₂ /He/NH ₃ (NG ₂) | N ((0,6% (NG ₁), (1% (NG ₂)) | | |
| Traitement de plasma | Graphène (synthétisé chimiquement), N ₂ , Plasma | N (0,11-1,35%) | Activités électrocatalytiques | Biocapteurs |
| | Graphène nanoribbons (GNR), plasma NH ₃ | N | Semiconducteurs p-type | FET |

1.2.4.4 Méthodes du dopage du graphène avec l'azote

L'azote est parmi les hétéroatomes les plus utilisés dans le dopage du graphène et surtout dans la fabrication des transistors à effet de champ (Field Effect Transistor : FET).

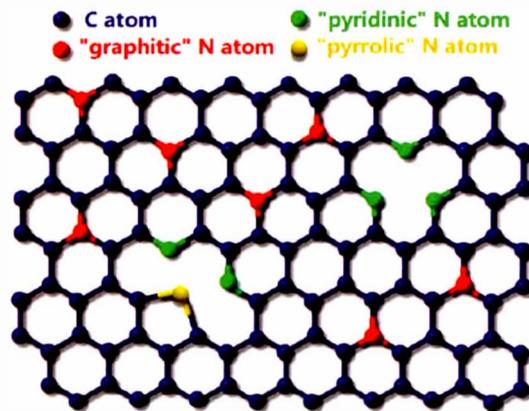


Figure 1. 11 : Représentation schématique du graphène N-dopé (Wei *et al.*, 2009)

Il existe quatre méthodes pour la croissance du graphène dopé avec l'azote : (Gao *et al.*, 2012; Zhang, W. *et al.*, 2015)

- 1- La première consiste à introduire un mélange de NH_3 et CH_4 dans un système de CVD pour la croissance des couches dopées.
- 2- La deuxième est le post-traitement du graphène exfolié ou d'oxyde de graphène (GO) par recuit à haute puissance électrique dans NH_3 , le plasma de NH_3 ou NH_3 recuit après irradiation d'ions. Cette méthode a besoin de très haute énergie et donne des films limités par leurs petites tailles (généralement <1000 nm), ce qui rend la technique non évolutive.
- 3- La troisième est la décharge d'arc entre les électrodes de carbone, en présence des composés contenant de l'azote tel que la pyridine.

- 4- Et le dernier est la croissance du graphène N-dopé à partir des polymères et de la mélamine.

1.3 Fabrication des transistors à effet de champs à base de graphène

1.3.1 FET : Définition et fonctionnement

Les transistors à effet de champ (En anglais : Field Effect Transistor : FET) sont un dispositif semi-conducteur de la famille des transistors unipolaires. Contrairement aux transistors bipolaires dont le fonctionnement repose sur deux types de porteurs : les trous et les électrons, les transistors unipolaires fonctionnent avec un seul type de charges, les trous ou les électrons. Les FET sont de deux sortes ; le FET de jonction (JFET ou JUGFET) et le FET à grille isolée (IGFET, appelé aussi MOSFET, c'est-à-dire FET de métal-oxyde-semiconducteur) et qui sont également fabriqués avec des canaux de type p et de type n (le canal N et le canal P). (Daintith, 2009; *Designing with field-effect transistors*)

- Dans le **JFET**, le canal est constitué d'un matériau semi-conducteur de conductivité relativement faible pris en sandwich entre deux régions de conductivité élevée de polarité opposée. Ainsi, la tension appliquée aux deux portes commande l'épaisseur du canal et donc sa conductivité. (Klaauk, 2010)

Le FET à jonction canal N est constitué d'une mince plaquette de silicium (N) qui va former le canal conducteur principal. Cette plaquette est recouverte partiellement d'une couche de silicium (P) de manière à former une jonction PN latérale par rapport au canal.

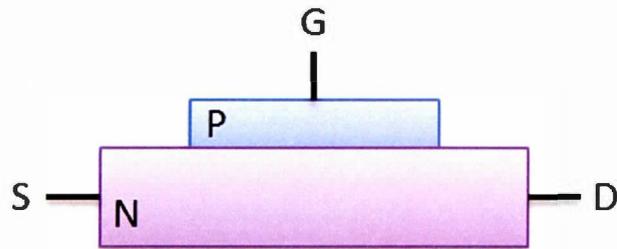


Figure 1. 12 : Principe d'un FET à jonction à canal N

Le courant circule dans un canal étroit sur un matériau semi-conducteur (N), rentrant par une première électrode qui est le drain (D) et sortant par une deuxième qui est la source (S). L'électrode connectée à la couche de silicium (P) sert à commander la conduction du courant dans le canal ; on l'appelle la grille (gate).

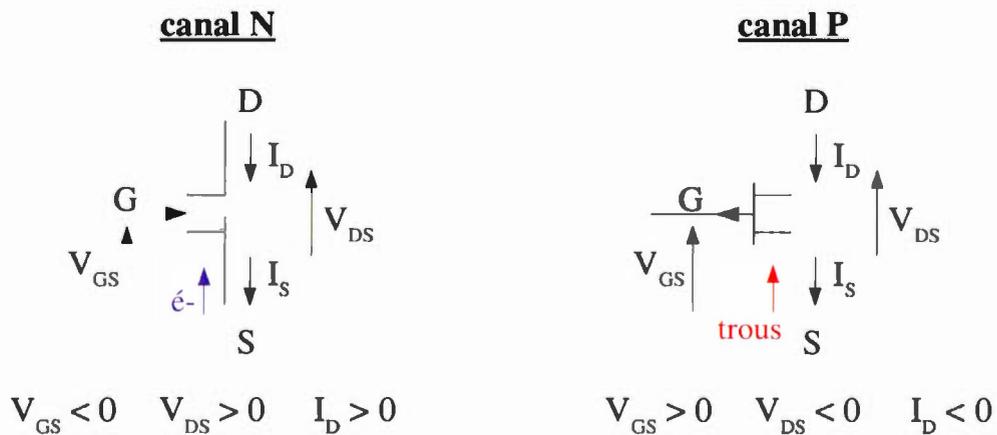


Figure 1. 13 : Symboles électriques des FETs à canal N et P

Dans le cas des transistors canal P, toutes les tensions et les courants sont à inverser.

- Dans l'**IGFET**, une plaquette de matériau semi-conducteur présente deux régions fortement dopées de polarité opposée diffusées en elle, pour former les régions de source et de drain. Une couche isolante de dioxyde de silicium est formée sur la surface entre ces régions et un conducteur métallique est évaporé sur le dessus de cette couche pour former la grille. Lorsqu'une tension positive est appliquée à la grille, les électrons se déplacent le long de

la surface du substrat de type p sous la grille, produisant une mince surface de matériau de type n, qui forme le canal entre la source et le drain. Cette couche de surface est appelée couche d'inversion, car elle a une conductivité opposée à celle du substrat. Le nombre d'électrons induits est directement proportionnel à la tension de grille, donc la conductivité du canal augmente avec la tension de grille.

1.3.2 Importance des FET

Le FET représente la colonne vertébrale de l'électronique des semi-conducteurs d'aujourd'hui. C'est le bloc de construction de base des systèmes d'information et des technologies modernes de communication. Ainsi, les améliorations de la performance des FET ont un effet très important sur le progrès dans le domaine de l'électronique. Ceci peut être fait en introduisant des nouveaux matériaux qui constituent le canal, ce qui présente une approche commune et efficace dans la technologie FET. À cet égard, les matériaux bidimensionnels (2D) ont attiré une attention considérable de la communauté de transistor, notamment le graphène. (Schwierz *et al.*, 2015)

1.3.2 FET à base de graphène

1.3.2.1 Importance

Comme expliqué précédemment, le graphène est un conducteur métallique à bande interdite nulle. En appliquant une tension de grille (V_g), il est possible de moduler le nombre de porteurs dans le graphène et également de changer le type de porteurs. Dans la théorie, les porteurs dans le graphène ont une mobilité électronique intrinsèque exceptionnelle, c'est pour cette raison, le graphène semble être un candidat intéressant pour les futurs transistors. En effet, il possède une meilleure mobilité que le silicium et le germanium, qui sont les matériaux les plus utilisés en microélectronique ;

- Silicium : $1450\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- Germanium : $3800\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- Graphène exfolié : $15000\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- Graphène suspendu : $200000\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Il est difficile de concevoir un FET à jonction en graphène sans y créer une bande interdite. En effet, la bande interdite du semi-conducteur permet de séparer l'état bloqué de l'état passant d'un transistor. (Avouris, 2010; Novoselov *et al.*, 2004)

1.3.2.2 Fabrication

La fabrication d'un transistor (FET) à base de graphène se fait en plusieurs étapes successives. La première est de transférer le film de graphène, déjà fabriqué par CVD, de son catalyseur qui est le cuivre généralement vers une plaquette de SiO_2/Si . Ainsi, Le SiO_2 forme le canal N et le Si forme le canal P. Ensuite, afin de configurer les contacts métalliques électriques et produire le motif des électrodes, plusieurs techniques d'impression peuvent être utilisées dans le domaine des matériaux bidimensionnels (graphène) comme la photolithographie et le « *Shadow masking* ». (Bolotin *et al.*, 2008)

Ces deux techniques nécessitent l'utilisation d'un masque qui est formé par des zones opaques et transparentes et qui permet de définir le modèle que l'on souhaite reproduire sur la plaquette.

a) La photolithographie

La photolithographie est une technique très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs. Elle nécessite l'utilisation des résines polymères avec des solvants pour pouvoir transférer une image vers un substrat. Les motifs de cette image forment par la suite les différentes zones des composants électroniques du transistor (contact,

source et drain) qui doivent être, d'abord, imprimés sur ce qu'on appelle un masque.
(Athanasios *et al.*, 2013)

Les étapes du processus de la photolithographie débutent par l'application d'une photorésine (résine photosensible) sous forme d'une fine couche sur la surface du substrat. Ce dernier est ensuite exposé à une radiation lumineuse qui va passer à travers le masque en réagissant avec la résine. Alors, les zones irradiées vont voir leur solubilité évoluer suivant le type de résine positive ou négative. (Ritzert *et al.*, 2014)

Par la suite, un développeur qui contient des solvants spécifiques afin d'éliminer la résine non exposée (selon sa solubilité) et ainsi de mettre à nu la dernière couche mince déposée sur le substrat. (Florin *et al.*, 2013)

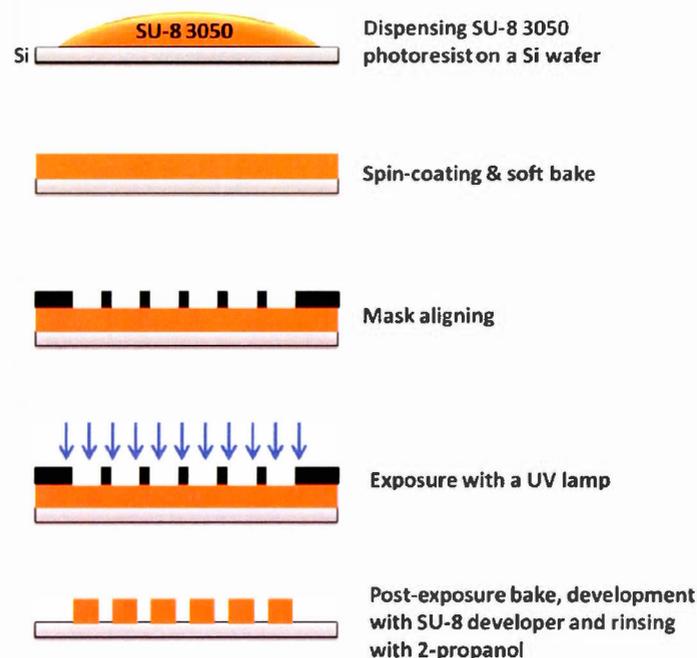


Figure 1. 14 : Exemple des différentes étapes suivies pour la fabrication des micropiliers par la photolithographie (Athanasios *et al.*, 2013)

Donc, une bonne et efficace photorésine doit posséder deux qualités essentielles. Premièrement, elle doit offrir une bonne réponse à l'exposition radiative, afin d'assurer la reproduction fidèle et précise de l'image du masque vers le dispositif. Et deuxièmement, elle doit protéger efficacement le substrat durant la gravure ou l'implantation. (Florin *et al.*, 2013)

En utilisant cette méthode, la surface du graphène est exposée à des produits chimiques et les résidus sur la surface du graphène n'ont pu être complètement éliminés par aucune méthode, ce qui provoque la contamination de la couche de graphène et ce qui dégrade sa qualité. Une méthode sans lithographie peut résoudre ces problèmes de résidus qui est l'utilisation d'un masque (*Shadow masking*). (Tien, Dung Hoang *et al.*, 2016)

b) Le Shadow masking

L'utilisation d'un masque (*Shadow masking*) est une technique plus simple, plus propre et à faible coût, puisqu'elle ne nécessite pas l'utilisation de la photorésine ou de l'exposition à une radiation (UV ou X). En effet, le masque (*shadow mask*; masque d'ombre) utilisé est sous forme d'une grille métallique perforée en micro-trous (figure 1.15) qui est déposée directement sur le substrat. Par la suite, afin de créer le modèle du transistor, un métal (comme le chrome, or,...) est déposé sur l'ensemble substrat-masque. Et à la fin, le masque est décollé de la feuille de base sans provoquer de dommages mécaniques ou chimiques aux structures multicouches inférieures et on obtient le transistor prêt à être utilisé. (Noguchi *et al.*, 2007)

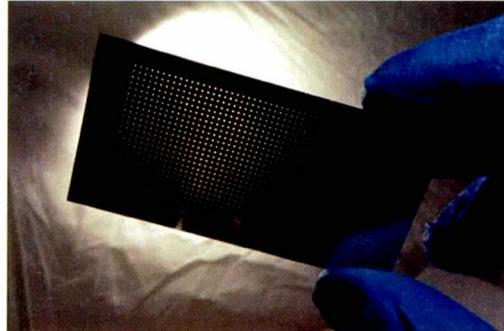


Figure 1. 15 : Exemple d'un masque (*Shadow Mask*)

Comme le dispositif fabriqué avec une grille métallique est propre, sans le résidu de polymère, l'influence des substrats sur un dispositif de graphène a été étudiée à l'exclusion des effets dopants du résidu. Ce processus offre une structuration à faible coût, pourtant, il permet d'avoir des couches minces de haute qualité; la qualité électrique des couches de film mince est déterminée par le procédé sous vide. (Tien, Dung Hoang *et al.*, 2016)

Pour la déposition du métal, il existe plusieurs méthodes, dont on cite la plus utilisée :

➤ Dépôt sous vide :

Le dépôt sous vide est une technique de fabrication de couche mince ; généralement, déposition d'une couche de métal sur une lame de substrat solide (verre ou SiO_2/Si). Il est basé sur un principe thermique. Ainsi, l'échauffement permet à la matière d'atteindre son point de fusion puis, dans un second temps son point de vaporisation.

L'évaporation sous vide repose sur deux processus élémentaires :

- 1) L'évaporation d'une source chauffée
- 2) Et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat.

L'échauffement de la matière peut être engendré par plusieurs techniques dont on cite les plus importants :

- Évaporation par effet Joule : un courant de typiquement quelques centaines d'Ampères est passé dans la matière à évaporer
- Évaporation par bombardement électronique (Évaporation canon à électrons)

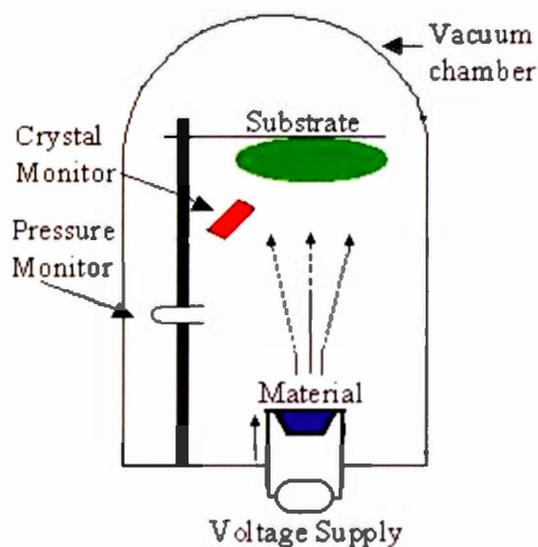


Figure 1. 16 : Principe d'un évaporateur sous vide

La qualité du dépôt sous vide dépend de plusieurs paramètres, comme :

- La vitesse des particules incidentes : 1 km/s
- La pression de travail : $5 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ mbar
- L'énergie des particules incidentes : 0,2 eV.

CHAPITRE II

MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, on présente les principes des différentes techniques utilisées expérimentalement dans ce projet pour la caractérisation des différents échantillons. Ces techniques sont la spectroscopie Raman, la spectroscopie photoélectronique X (XPS), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'instrument « Probe station » des mesures électriques.

2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation, non destructive, de la composition d'un matériau et de sa structure externe, ainsi qu'interne. Elle était découverte en 1928 par le physicien indien « C. V. Râman » et elle étudie les transitions vibrationnelles à partir d'un processus de diffusion de la lumière. Elle apporte des données complémentaires à la spectrométrie infrarouge.

2.2.1 Principe

La spectroscopie Raman est basée sur l'excitation d'un matériau par une source lumineuse monochromatique de type laser. Par la suite, en passant d'un état fondamental vers un état vibrationnel excité, une partie majeure de la radiation incidente est transmise, tandis que l'autre petite partie est diffusée. En effet, on

appelle une diffusion, tout changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique. (Wartewig, 2005)

L'étude des radiations diffusées comporte à étudier deux types de diffusion :

- **Diffusion Rayleigh** : c'est une diffusion élastique puisqu'elle est de même longueur d'onde que le faisceau incident.
- **Diffusion Raman** : c'est une diffusion inélastique puisqu'elle est d'une longueur d'onde différente. Cette radiation absorbe ou cède de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes ou anti-Stokes.

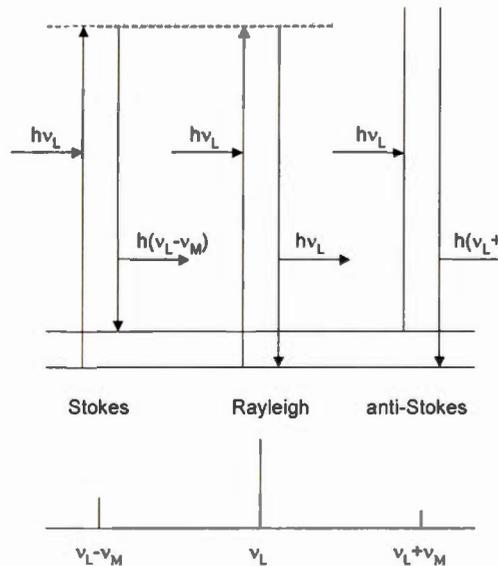


Figure 2. 1 : Principe de la diffusion Raman et Rayleigh (Wartewig, 2005)

2.2.2 Instrumentation

Le spectrophotomètre Raman est un instrument facile à utiliser et qui permet d'analyser des matériaux, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable.

La figure suivante schématise les éléments de base d'un spectromètre Raman :

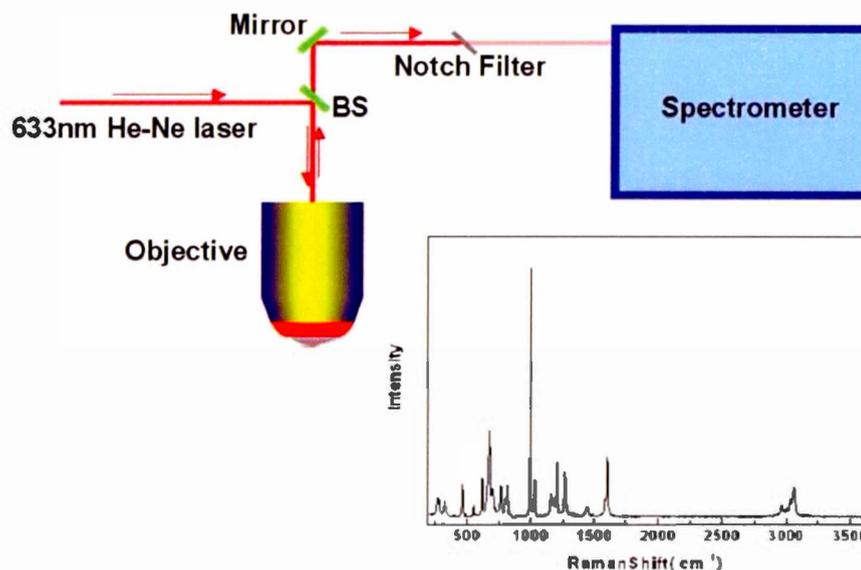


Figure 2. 2 : Représentation schématique d'un spectromètre Raman (Sur, 2010)

En effet, il se compose, en premier lieu, d'une source laser qui permet de produire une radiation monochromatique de fréquence stable et connue dans l'ultraviolet (UV), le visible ou le proche infrarouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse. En second lieu, on trouve le microscope qui focalise le laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Ces derniers sont filtrés par la suite, par un filtre holographique de type « notch ». En troisième lieu, on trouve un monochromateur équipé d'une fente par laquelle les photons seront localisés. En dernier lieu, chaque radiation est focalisée par une lentille sur un détecteur de type caméra CCD. Après l'acquisition des signaux par le détecteur, les données spectrales peuvent être enregistrées et traitées au niveau de l'ordinateur. (Smith et Clark, 2004)

2.2.3 Spectres Raman des films du graphène et du graphène N-dopé

La spectroscopie Raman est la méthode la plus efficace qui peut confirmer la présence du film de graphène sur n'importe quel substrat. De plus, elle permet d'apporter des informations sur sa qualité, le nombre des couches obtenues, la présence ou pas des défauts et autres désordres dans le réseau du matériau, ainsi que l'introduction des impuretés chimiques. (Zólyomi *et al.*, 2011)

Les spectres Raman de toutes les formes allotropiques du carbone ne montrent que quelques traits saillants, peu importe la structure finale. Les spectres sont simples : un couple de bandes très intenses à $1000-2000\text{cm}^{-1}$ et quelques autres modulations de second ordre. Cependant, leur forme, leur intensité et leurs positions permettent de distinguer un carbone dur amorphe, d'un nanotube métallique, donnant autant d'informations que celui obtenu par une combinaison d'autres approches longues et destructives. (Ferrari, 2007)

Le spectre Raman du graphène est caractérisé par la présence de trois pics caractéristiques qui sont identifiés par D, G et 2D (voir figure 2.3). Chacun de ces pics a une signification et donne certaines informations concernant le réseau du graphène ; (Dresselhaus, 2010)

- Le pic D est généralement situé à 1350cm^{-1} et renseigne sur la présence du désordre et des défauts qui peuvent affecter le feuillet du graphène.
- Le pic G est situé à 1580cm^{-1} et provient des élongations des liens C-C. Ces liens sont influencés par différents facteurs (élongation par déformation, ou interaction avec d'autres couches de graphène ou substrats) et ceci peut, sensiblement, affecter et briser la symétrie hexagonale du graphène.
- Le pic 2D est situé à 2690cm^{-1} . Il dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation et, donc, peut donner de l'information qui agit sur la structure électronique ainsi que sur la structure des phonons du graphène (distinguer les systèmes mono et double-couche de graphène). Il est sensible aussi aux changements du niveau Fermi et, donc, peut renseigner sur le dopage du graphène. En effet, la présence de ce dernier peut être plus claire avec

l'apparition d'un épaulement au niveau du pic G et ceci est nommé D', qui confirme que la symétrie du réseau est brisée par des impuretés (figure 2.4).

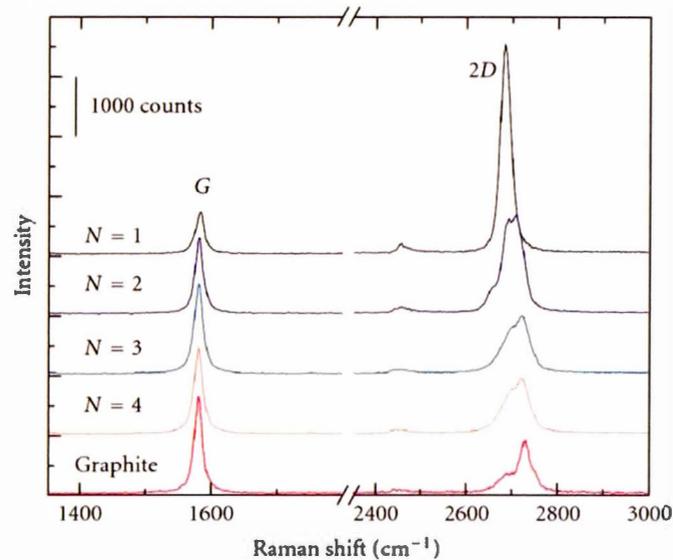


Figure 2. 3 : Les spectres Raman de N = 1–4 couches des films de graphène et du graphite (Cooper *et al.*, 2012)

En prenant le spectre Raman d'un film de graphène sur n'importe quel substrat, on peut avoir de l'information concernant le nombre de couches obtenues à partir des intensités des pics. D'après les spectres dans la figure précédente, une diminution du pic 2D et une augmentation du pic G avec l'augmentation du nombre de couches sont constatées. En effet, d'après la littérature, si les intensités $I_{2D}/I_G > 2$ et $I_D/I_G < 0,5$; le graphène obtenu est monocouche et si $I_D/I_G = 1$ il est bicouche. (Cooper *et al.*, 2012; Ferrari *et al.*, 2015)

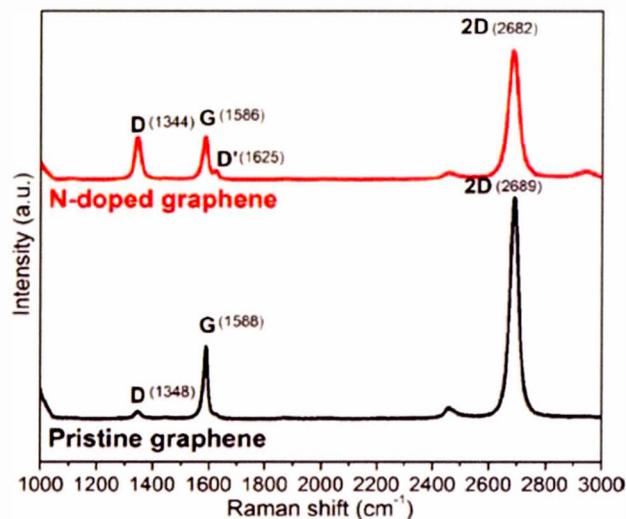


Figure 2. 4 : Spectres Raman du graphène et du graphène dopé par l'azote (Lv et al., 2012)

2.3 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X est une méthode, non destructive, d'analyse de surface. Elle permet de déterminer la composition chimique élémentaire de la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 3 nm à 10 nm, ainsi, que la nature des formes chimique des éléments présents sur la profondeur analysée. Cette méthode a été mise au point à l'université d'Uppsala (Suède) dans les années 1960, sous la direction de Kai Siegbahn, ce qui lui a valu le prix Nobel en 1981.

2.3.1 Principe

La spectroscopie XPS permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. En effet, lors de l'irradiation par des photons X d'énergie $h\nu$ (1-2 keV), les atomes d'un solide émettent après ionisation, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. (Martnez *et al.*, 2012)

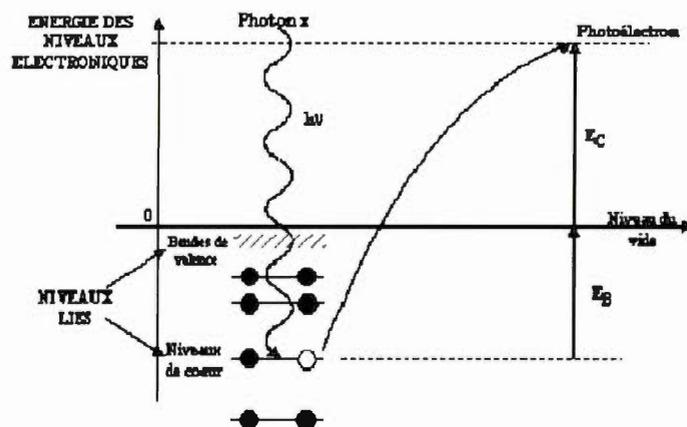


Figure 2. 5 : Diagramme énergétique de la photoémission

Lors de l'interaction des photons avec l'atome, une partie de leur énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison notée (E_B) ; le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique notée (E_C). Si cette énergie est suffisante, les électrons sont extraits du matériau et passent dans le vide.

Ainsi, l'analyse de l'énergie des photoélectrons émises (E_C) permet de déterminer leur énergie de liaison : $E_B = h\nu - E_C$.

2.3.2 Instrumentation

L'analyse XPS permet donc d'identifier les éléments présents en surface, leurs liaisons chimiques, leurs concentrations et donc, la stœchiométrie et la composition chimique de surface de l'échantillon.

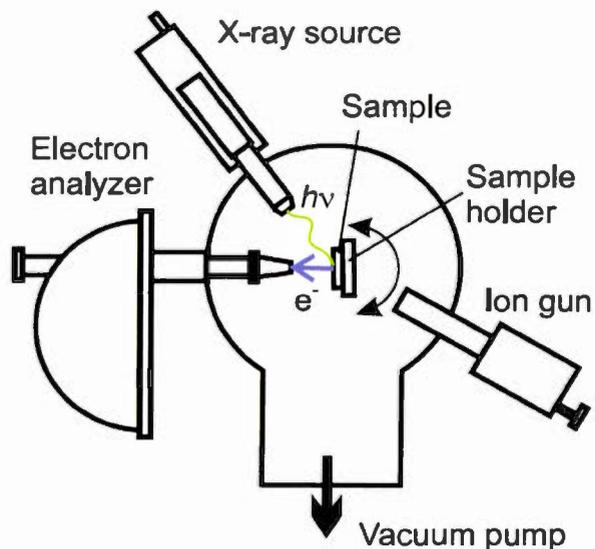


Figure 2. 6 : Schéma explicatif d'un instrument XPS (Martnez *et al.*, 2012)

La figure (2.6) illustre les principaux éléments de base d'un appareil d'analyse XPS. Elle est composée d'un tube à rayons X qui permet d'émettre les radiations X. Cette radiation frappe l'échantillon et est récupérée, par la suite, par une lentille électronique. Elle passe ensuite par un spectromètre à secteur magnétique et un multiplicateur d'électrons (analyseur). Les rayons sont, à la fin, détectés et les données sont enregistrées et traitées par le système d'acquisition. (Martnez *et al.*, 2012)

2.3.3 Spectres XPS du graphène et du graphène N-dopé

Afin de vérifier la qualité du film du graphène obtenu, le pourcentage des éléments présents dans le réseau du graphène ainsi que le type des hybridations, une mesure d'un spectre survol XPS sont nécessaires.

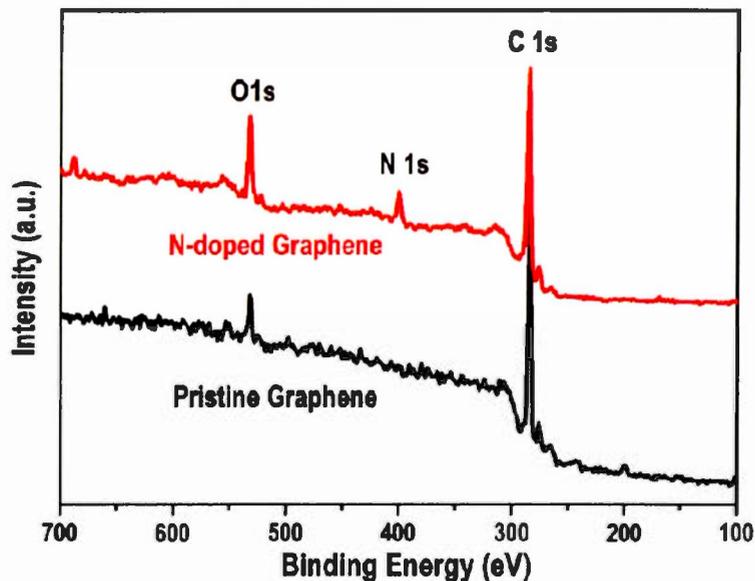


Figure 2. 7 : Spectres XPS survol du graphène et du graphène N-dopé (Wei et al., 2009)

La figure (2.7) représente deux spectres XPS survol ; l'un est du graphène vierge et l'autre est du graphène dopé par l'azote. Les deux survols montrent la présence d'un pic à $\approx 285\text{eV}$ correspondant à la liaison π^* des hybridations des atomes de carbone (C1s). Un autre pic est à $\approx 532\text{eV}$ correspondant aux atomes de l'oxygène absorbés (O1s). Le spectre du graphène N-dopé montre l'apparition d'un nouveau pic à $\approx 401\text{eV}$ qui est attribué aux atomes d'azote (N1s) introduits dans le réseau du graphène. (Wei *et al.*, 2009)

2.4. Diffraction aux rayons X

La méthode de diffraction aux rayons X est une méthode de caractérisation très utilisée. Elle permet l'étude des dimensions de la maille des d'échantillons monocristaux et poly-cristallins.

L'instrumentation est simple et se constitue généralement d'une source de rayons X (cathode en tungstène chauffée par tension électrique) qui est focalisée à un angle θ sur l'échantillon, d'un monochromateur et d'un détecteur opposé à la source et qui reçoit et lit l'intensité du rayon X à 2θ du chemin source.

Comme toutes les ondes électromagnétiques, les rayons X provoquent, dans les atomes, un déplacement du nuage électronique. Ce déplacement peut être de trois types : un effet photoélectrique, une diffusion incohérente et une diffusion cohérente (Rayleigh). (Skoog, 2003)

2.5. Microscopie optique

Le terme microscopie désigne un instrument optique permettant de voir (-scopie) les petits objets (micro) non observables par l'œil humain. La microscopie optique (MO), appelée aussi microscopie photonique, est une méthode qui permet de visualiser des objets (vivants ou fixés) de dimensions réduites en agrandissant les détails de l'image par la lumière visible. (Wastiaux, 1994)

L'histoire du microscope optique est ancienne et elle a commencé il y a 426 années. En effet, les propriétés de la loupe reposaient, en partie, sur l'héritage transmis des opticiens arabes ; en particulier, 'Ibn al-Haytham' (Alhazen) (965-1039). Il mettait en relief l'importance de l'œil interne et la propagation de la lumière vers toutes les directions en lignes droites, ainsi que sa réfraction à travers les surfaces transparentes.

En 1590, le premier microscope a été inventé par l'opticien hollandais 'Hans Janssen' et son fils 'Zacharias Janssen' en mettant plusieurs lentilles dans un tube. Depuis, l'antiquité et la renaissance verront apparaître les premières lentilles et élaborer les théories de l'optique géométrique dont les lois sont éditées par 'Snell' en 1621. (Lemasters *et al.*, 1993)

En 1866, 'Carl Zeiss' créait un atelier d'optique. En association avec 'Ernst Abbe', 'August Köhler' et 'Otto Schott', ils amélioraient la construction des verres qui était devenue plus reproductible. Les quatre hommes, appelés plus tard « Les quatre chevaliers du microscope » mettaient au point l'objectif apochromatique qui corrige certaines aberrations chromatiques. (Bruch *et al.*, 2015)

Le rôle important d'un microscope optique est d'agrandir l'image d'un échantillon à partir d'une composition de plusieurs lentilles et en se basant sur la théorie de la réflexion. La première composante est la source d'éclairage qui peut être une ampoule à tungstène, à halogènes ou à vapeur de mercure haute pression.

La deuxième composante est le diaphragme. Cet élément permet de contrôler la quantité de la lumière qui éclaire l'échantillon en contrôlant l'ouverture de diamètre. Ceci permet évidemment de varier la profondeur du champ.

Ensuite, on trouve l'objet posé généralement sur une platine porte-échantillon. Cette dernière peut être mobile dans tous les axes (x, y et z) ce qui permet de bouger l'objet. Ainsi, la lumière après avoir passée l'échantillon atteint l'objectif. Cet élément consiste une lentille ou ensemble de lentilles et joue le rôle le plus important qui est l'agrandissement de l'image. Il existe différents types d'objectifs selon le nombre de lentilles qu'ils contiennent et ce qui caractérise leur puissance et leur degré d'agrandissement (X10, X20, X100...).

On trouve, en dernier lieu, l'oculaire qui peut être une ou plusieurs lentilles et qui à travers de laquelle l'image peut être lisible par l'œil. Un microscope optique peut avoir un ou deux oculaires. (Lemasters *et al.*, 1993)

2.6. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB), ou aussi (SEM) pour « Scanning Electron Microscopy » (en anglais) est une méthode d'imagerie microscopique puissante très utilisée puisqu'elle permet d'obtenir une image de haute résolution à l'échelle atomique du fait de sa profondeur de champ. Une autre caractéristique importante de cette méthode est l'aspect tridimensionnel de l'image de l'échantillon. Cet aspect est un résultat direct de la grande profondeur de champ, ainsi que de l'effet de l'ombre du contraste des électrons secondaires et rétrodiffusés. (Eva *et al.*, 2012; Goldstein et Joseph, 1992)

La MEB peut fournir des informations morphologiques sur l'échelle submicronique et de l'information élémentaire à l'échelle du micron. (Utsunomiya et Ewing, 2003)

La MEB est aussi capable d'examiner les objets avec des faibles grossissements ce qui fournit des informations complémentaires à la microscopie optique. (Reimschuessel, 1972)

2.6.1 Principe

Contrairement au MO, dans un MEB la source de lumière est remplacée par un canon d'électrons qui produit un faisceau très fin d'électrons primaires incident de quelques dizaines de kilovolt. Ainsi, les différentes forces et interactions qui se produisent entre ce faisceau et la surface de l'échantillon consistent le principe de la MEB qui est, donc, l'étude de la détection des électrons secondaires provenant de la surface sous l'impact du faisceau d'électrons primaires. Ce dernier balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. (Le Gressus *et al.*, 2006)

2.6.2 Instrumentation

Un microscope électronique à balayage est constitué d'une colonne optique électronique, un système de vide et un logiciel.

La figure (2.8) schématise les différents éléments d'un microscope électronique à balayage qui sont beaucoup plus nombreux que dans un microscope optique.

En premier lieu, un canon à électrons se place en haut de la colonne et produit un faisceau d'électrons qui se concentre en une fine tache aussi petite que 1 nm de diamètre sur la surface de l'échantillon. Ce faisceau est balayé ligne par ligne dans un motif de trame rectangulaire au-dessus de l'échantillon. (Goldstein et Joseph, 1992)

Il existe trois principaux types de sources d'électrons qui sont : le tungstène, l'hexaborure de lanthane (LaB₆ - souvent appelé «laboratoire six»), et le pistolet à émission de champ (FEG). Le choix du type de la source est une partie importante du processus de sélection de l'instrument, puisque, c'est elle qui caractérise la densité de courant du faisceau et de l'angle dans lequel le courant est émis et, ainsi, détermine la résolution, le contraste et les capacités (signal sur bruit) du système d'imagerie.

En deuxième lieu, trois lentilles électroniques sont utilisées en dessus de l'objet à observer. Le faisceau d'électrons sort de la dernière lentille vers la chambre de l'échantillon et interagit avec la surface. La chambre doit être en vide avec pression de l'ordre de 10⁻⁵ Pa. Une pompe est utilisée, alors, afin de créer ce vide. En effet, la surface émet des électrons secondaires qui sont par la suite mesurés et stockés dans la mémoire de l'ordinateur. Les valeurs stockées sont ensuite mappées comme des variations de luminosité sur l'affichage de l'image. (Reimschuessel, 1972)

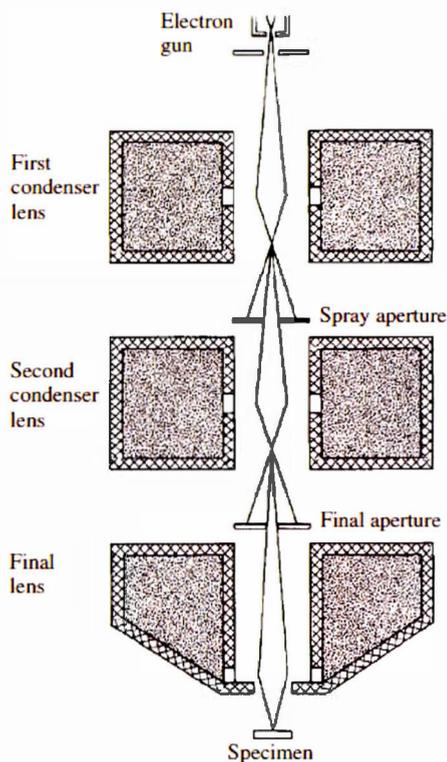


Figure 2. 8 : Schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage (Reed, 2005)
 La préparation des échantillons est trop simple, mais, à condition qu'il soit conducteur. Sous l'impact du faisceau des électrons primaires, l'échantillon émet lui-même, généralement, deux types de signaux qui sont des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Parfois, les signaux peuvent être des électrons Auger, des rayons X ou même des photons de lumière visible (ce qu'on appelle la cathodoluminescence). (Bard *et al.*, 2001)

De ce fait, les électrons secondaires et rétrodiffusés sont collectés par des détecteurs qui sont généralement, de deux types ; soit un détecteur de scintillateur (électrons secondaires) ou un détecteur à semi-conducteurs (électrons rétrodiffusés).

2.7 La Probe Station

Une fois les électrodes ou les transistors sont bien configurés, ils seront prêts pour les mesures électriques. Ces derniers sont faits à l'aide d'un instrument appelé « Probe Station », en français ; station de sonde. Cet instrument est constitué de deux principales composantes : la probe station et l'analyseur des mesures.

❖ Exemples d'applications de la Probe Station :

- La nanoélectronique
- Le magnétisme et la spintronique
- L'organique et l'électronique moléculaire
- Les semi-conducteurs
- Les mesures optoélectroniques
- L'électronique à micro-ondes et RF
- Les dispositifs quantiques
- Les supraconducteurs
- Les ferroélectriques
- Les films minces
- Les détecteurs IR

❖ Fonctionnalités de l'instrument :

- Fonctionnement de haute stabilité de 4,2K jusqu'à 475K
- Plage de température de 3,2K à 475K ou de 20K à 675K
- Mesures de DC à 67GHz
- Configuration possible avec jusqu'à six bras de sonde micro-manipulés
- Des bras de sonde avec 3 axes d'ajustement et $\pm 5^\circ$
- Accueil d'échantillons de diamètres allant jusqu'à 51mm

- Câbles, blindages, bon garde de minimiser les bruits électriques et les pertes par rayonnements électriques.
- ❖ Matériaux utilisés dans la Probe Station:
 - Les électroniques à l'échelle nanométrique (les transistors à base des nanotubes de carbone, transistors à électron unique, électroniques moléculaires, nano files, ...)
 - Les tunnels à électron unique
 - Les fils et les points quantiques, les tunnels quantiques
 - Des dispositifs semi-conducteurs de base, y compris les organiques, les LED et les magnétiques.
- ❖ Mesures directes et dérivées en fonction du champ et de la température qui peuvent être prises par la Probe Station:
 - Tension de hall
 - Mesures des courbes IV
 - Résistance
 - Magnétorésistance
 - Magnétotransport
 - Coefficient de hall
 - Mobilité de hall
 - Anomalous Hall Effet (AHE)
 - Type de transporteur / concentration / densité
 - Van der Pauw et structures Hall à barres

Retournant à la composante la probe station, celle de ce projet est de type cryogénique TTPX (design de Lake Shore). C'est une station de sonde d'entrée de gamme abordable capable de prendre une grande variété de mesures, non destructive d'appareils électriques standards. La conception de la table est idéale pour les paramètres de la recherche universitaire et de laboratoire. La TTPX assure un

fonctionnement efficace de la température cryogénique et du contrôle du système de réfrigération en utilisant de l'hélium liquide ou de l'azote liquide.

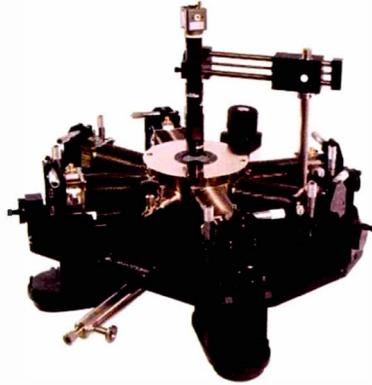


Figure 2. 9 : Probe Station TTPX

En ce qui concerne l'analyseur des mesures, le dispositif « Keysight B1500A » semi-conducteur est utilisé durant ce projet pour les différentes mesures électriques. En utilisant son logiciel 'EasyExpert', les différents paramètres (voltage, courant...) sont gérés automatiquement tout en faisant des mesures automatisées. ("Probe Station," 2009)



Keysight B1500A

Figure 2. 10 : L'analyseur des mesures de modèle Keysight B1500A

CHAPITRE III

COMPRÉHENSION DU COMPORTEMENT DU CUIVRE ET DU NICKEL COMME CATALYSEURS DURANT LA CROISSANCE DU GRAPHÈNE À PARTIR DU NITROMÉTHANE

Introduction

À ce jour, le graphène a été fabriqué par, au moins, cinq méthodes différentes, dont la CVD est considérée comme la meilleure technique de synthèse pour des films continus. Cette méthode est la plus utilisée puisqu'elle permet l'obtention d'un graphène de haute qualité et à large granulométrie. (Zhang, Y. *et al.*, 2013)

Concernant cette méthode, plusieurs articles ont été publiés en mettant l'accent sur l'optimisation des paramètres de croissance du graphène comme la pression, le temps de la réaction, la température, le débit des gaz et surtout la nature du précurseur de carbone utilisé. En effet, le précurseur le plus utilisé et le plus commun dans la littérature est le méthane (CH₄). (Hu *et al.*, 2012; Tian *et al.*, 2014) Il s'agit du premier terme de la famille des alcanes et du plus simple des hydrocarbures. Il est assez abondant dans le milieu naturel et il se présente à l'état gazeux aux conditions normales de température et de pression. Ainsi, tous les travaux faits avec cette molécule prouvent que c'est un bon précurseur qui permet d'obtenir du graphène monocouche de haute qualité. (Tsen *et al.*, 2013)

Récemment en 2011, des travaux de recherche sur la croissance du graphène ont démontré que du graphène à large échelle et de bonne qualité peut être aussi préparé à partir des alcools aliphatiques comme le méthanol, l'éthanol et le 1-propanol (figure

3.1). Ce travail a montré clairement que la présence de l'oxygène dans le précurseur n'a aucun effet négatif sur la croissance du graphène, mais montre que les liquides sont plus faciles à utiliser et moins dangereux. (Guermoune *et al.*, 2011)

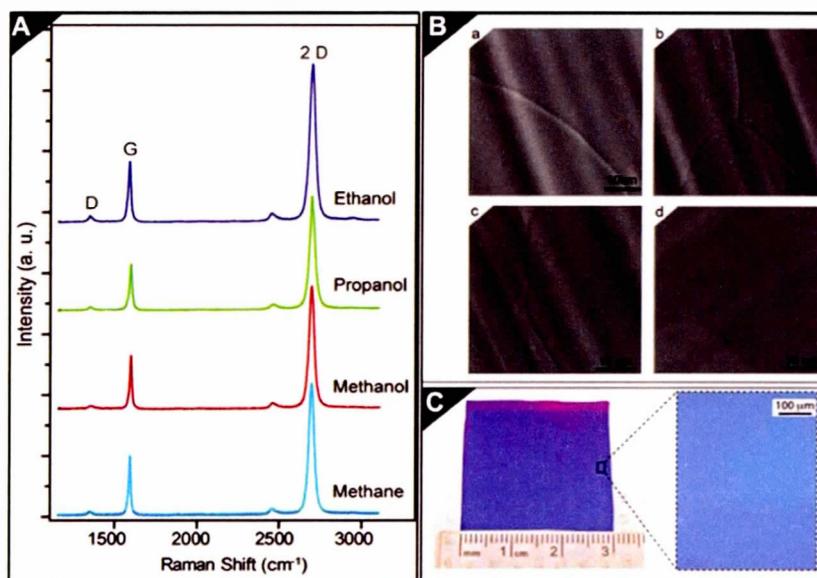


Figure 3. 1 : (A) Spectres Raman d'un film de graphène fait par CVD en utilisant le méthanol, l'éthanol et le propanol comme précurseur. (B) Images MEB de graphène sur des feuilles de cuivre (25 μm), après croissance CVD par (a) méthanol (b) éthanol (c) 1-propanol et (d) la source de gaz méthane. (C) Graphène, de taille 3 \times 3 cm², cultivé par CVD en utilisant du méthanol et transféré sur un substrat SiO₂ / Si. (Guermoune *et al.*, 2011)

Par ailleurs, d'autres précurseurs à base de molécules azotées ont été utilisés pour la production de graphène dopé par l'azote (N-dopé). Dans ce sens, le dopage du graphène par l'azote a été obtenu avec le diméthylformamide, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (DMF) avec un dopage de l'ordre de 3,4%. La molécule du diméthylformamide contient à la fois des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote, ce qui prouve encore que la présence de l'oxygène n'influence pas la croissance des couches de graphène N-Dopé. (Gao *et*

al., 2012) et qu'il a un équilibre chimique ou une stœchiométrie entre le C, O et N à respecter durant la croissance du graphène. En effet, dans un des travaux précédents du laboratoire Siaj, l'accent a été mis sur l'effet de la présence de l'oxygène et de l'azote conjointement sur la croissance et le dopage du graphène par l'azote, en utilisant plusieurs précurseurs contenant différents rapports atomiques C : N : O. De plus, l'augmentation du nombre de carbones, tout en gardant fixe la quantité de l'oxygène et de l'azote, a permis d'étudier l'effet de la quantité du carbone dans le précurseur sur la qualité du graphène obtenu. (Popescu, 2015)

En effet, en utilisant du méthane, CH_4 (un seul carbone), du méthanol CH_3OH et un mélange du méthanol (40%) et de l'eau (CH_3OH , H_2O), il a été trouvé que l'oxygène n'a aucun effet sur la croissance des monofeuilles de graphène. Cependant, l'ajout des atomes d'azote dans le précurseur, exemple la méthylamine (40%) dans l'eau (CH_3NH_2 , H_2O) et le nitrométhane (CH_3NO_2) n'ont donné aucune trace de graphène en plus de provoquer une déformation des films de cuivre avec l'apparition des pores sur toutes les surfaces. Ceci prouve que le mélange oxygène/azote a un effet inhibiteur de croissance et de dopage de graphène au même temps. En utilisant des précurseurs avec cinq carbones et plus, les résultats obtenus sont totalement différents. Par exemple, le graphène peut être obtenu en utilisant le benzène (C_6H_6), le phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) et même avec le nitrobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) comme source de carbone. Ce qui prouve que l'augmentation du nombre de carbones peut annuler l'effet inhibiteur de l'oxygène.

Dans le cas du nitrométhane, un film de graphène a été observé au début de la réaction. Cependant, avec un temps plus long de croissance nous avons constaté que le film du cuivre a été érodé. L'analyse par l'XPS montre la présence d'un mélange de carbone graphitique sur l'échantillon. La nature de ces espèces n'a pu être déterminée avec certitude.

Dans le présent chapitre, une étude systématique sur ce phénomène d'érosion provoqué par le nitrométhane sur la surface du cuivre et le nickel est présentée. Cette étude permettra d'une meilleure compréhension du comportement du cuivre et du nickel comme catalyseurs en contact avec le nitrométhane comme précurseur de croissance de graphène.

3.1. Synthèse du graphène par Déposition Chimique en Phase Vapeur (CVD)

3.1.1. Installation CVD

La méthode CVD est la méthode utilisée dans ce projet pour la croissance du graphène. C'est une méthode qui nécessite une installation d'un système composé de plusieurs unités. En effet, il est divisé en trois compartiments : système d'introduction de gaz et de précurseurs de carbone, système de pompage et la chambre de croissance sous forme d'une fournaise à températures variables.

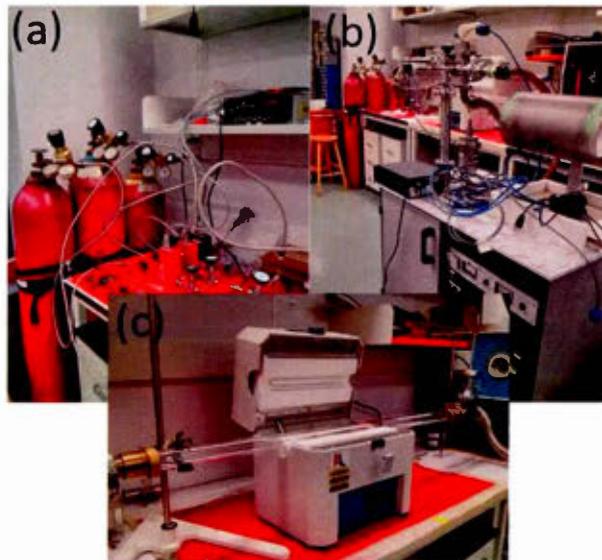


Figure 3. 2 : Système CVD

- Pour le système d'introduction : deux types de produits sont utilisés : un gaz réducteur, sous forme dihydrogène (H_2) qui se trouve dans un cylindre

(figure 3.2.a) et un précurseur de carbone qui peut être soit un gaz dans un cylindre (comme le méthane), soit un liquide dans un tube en pyrex à vanne (comme le méthanol).

- Pour le système de pompage : deux pompes sont utilisées afin de créer le vide dans le système CVD ; une pompe mécanique qui sert à créer un vide primaire et une pompe à diffusion qui sert à passer vers un vide plus poussé avec une pression plus basse (figure 3.2.b).
- Pour la chambre : elle est constituée d'un tube en quartz qui est placé au centre d'une fournaise (figure 3.2.c). Cette dernière sert à contrôler la température de la chambre, allant de 0 °C jusqu'à 1100 °C.

Avant de lancer la réaction CVD, tout le système doit être connecté. On connecte la chambre par le système de pompage à droite et par le système d'introduction à gauche.

3.1.2. Procédure de croissance CVD

Avant de commencer à connecter le système, on procède à nettoyer le tube en quartz, ainsi que les échantillons du substrat.

Concernant le tube en quartz, ce dernier est nettoyé à l'aide d'un mélange d'acide nitrique-eau (1:3) pour 15 minutes. Ensuite, il est lavé avec de l'eau et de l'isopropanol. À la fin, il est bien séché avant de le placer dans la fournaise et de le connecter au système.

Concernant le substrat, des films de cuivres de 25 μm d'épaisseur ou de nickel 100 μm d'épaisseur sont utilisés comme catalyseur de la réaction CVD. Ces films sont, tout d'abord, découpés en petits échantillons de tailles 1 cm \times 1cm. Ensuite, ils sont submergés dans une solution d'acide acétique concentré à 40 °C pour 30 minutes afin d'éliminer toute la couche d'oxydes de cuivre et d'impuretés. Cette solution est remplacée par l'isopropanol et les échantillons peuvent être utilisés par la suite.

Ainsi, les morceaux de cuivres (maximum 8 morceaux) sont introduits au centre du tube en quartz, qui est placé dans la fournaise. Après avoir connecté tout le système, la pompe mécanique et à diffusion sont utilisées afin de créer le vide jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-4} Torr. Les échantillons sont soumis à un flux d'hydrogène, par la suite, sous une pression de 2 Torr. Ensuite, la température de la fournaise est élevée graduellement jusqu'à 950 °C et la vapeur de l'hydrocarbure (le précurseur) est acheminée vers le centre du tube avec un débit contrôlé, afin d'interagir avec le cuivre ou le Nickel et assurer la croissance du graphène.

Après la durée de la croissance, le débit du précurseur de carbone est remis à zéro et le système est refroidi en remettant la température à l'ambiante. Ensuite, le flux de dihydrogène est coupé, le vide est brisé et les échantillons peuvent être récupérés afin de les caractériser ou de les utiliser pour autres applications.

Ici, le précurseur utilisé est le nitrométhane avec différentes durées : 10 min, 20 min, 45 min et 90 min. Le substrat utilisé est le cuivre. Le nickel a été aussi utilisé, afin de comparer les textures des films après leur contact avec le nitrométhane.

3.2. Caractérisations

En utilisant le cuivre comme substrat et le nitrométhane comme précurseur, plusieurs réactions CVD avec différentes durées ont été réalisées. En premier lieu, une réaction de courte durée (10 minutes) a été testée. Les échantillons obtenus ne sont pas brillants comme dans le cas du méthane comme précurseur, ainsi que les images par microscopie optique (MO) ne montrent aucune continuité ni uniformité de la surface.

En augmentant la durée de la réaction de 20 min, 45 min jusqu'à 90 min, on remarque de plus en plus la déformation des substrats en cuivre et l'apparition, à partir de 45 minutes, d'une couche orangée qui couvre les échantillons et même toute la partie du tube en quartz. De plus, les surfaces sont trop rugueuses ce qui donne un signe de l'absence du graphène. Nous constatons que les feuilles de cuivre commencent à changer de morphologie et deviennent enroulées (voir Figure 3.3).

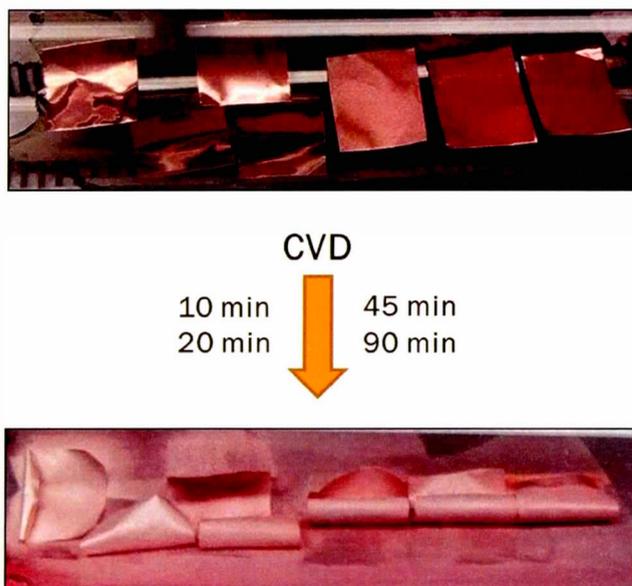


Figure 3. 3 : Échantillons de cuivres avant et après réaction CVD en utilisant le nitrométhane

La différence de la morphologie peut être plus claire à partir d'une simple comparaison entre des images MO issues de la croissance du graphène en utilisant du méthane (Figure 3.4.a) et ceux produits par l'interaction du nitrométhane et le cuivre (Figures 3.4.b, 3.4.c, 3.4.d, 3.4.f). Ces images montrent clairement l'apparition des cratères qui couvrent toute la surface du cuivre.

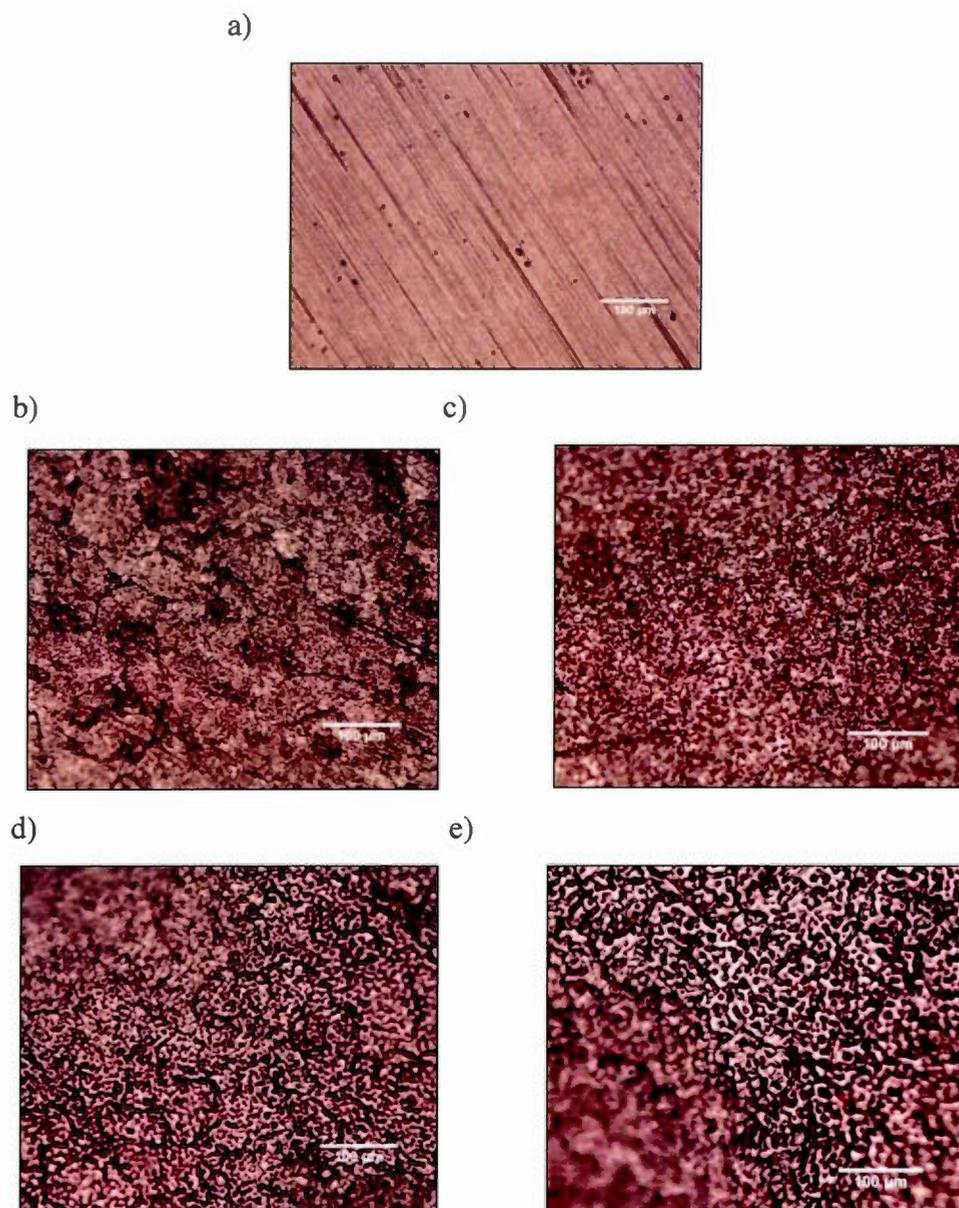


Figure 3. 4 : Images par microscopie optique des échantillons de cuivre après la réaction CVD : a) le méthane (pour comparaison) et le nitrométhane, b) 10, c) 20, d) 45 et f) 90 minutes

3.2.1. Caractérisation par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et spectroscopie Raman

Le comportement des films de cuivre en contact avec la vapeur du nitrométhane contenant simultanément du carbone, de l'azote et de l'oxygène est un comportement particulier. Ce dernier peut être plus clair et plus lisible en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) qui est capable de produire des images en haute résolution de la surface des échantillons grâce au principe des interactions électrons-matière.

Les cratères présentés dans les images MO sont plutôt, des pores qui couvrent toute la surface du cuivre. Ces pores sont beaucoup moins nombreux à 20 minutes qu'à 10 minutes, mais ils sont plus gros et plus prononcés.

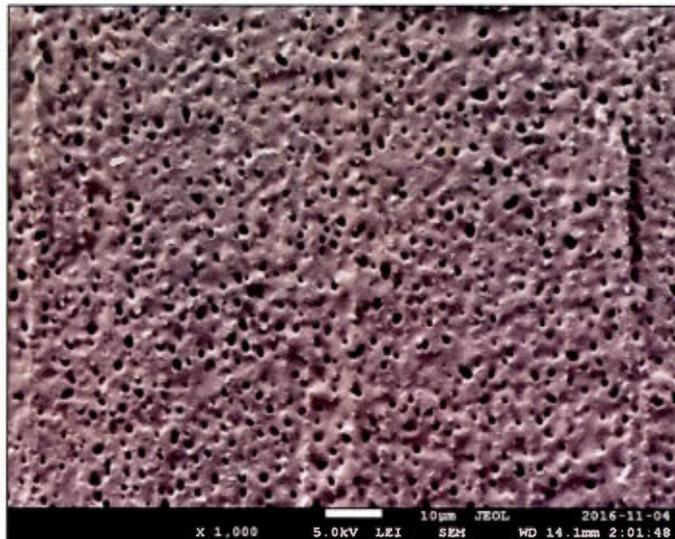


Figure 3. 5 : Image MEB d'un échantillon de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 10 minutes

À 10 minutes de la réaction, des spectres Raman ont été pris dans différents endroits : à l'intérieur des pores et à l'extérieur (figure 3.6). Dans les surfaces lisses (à l'extérieur des pores), des traces de carbones ont été trouvées puisque le spectre Raman correspondant montre l'apparition des deux pics caractéristiques du carbone et il est similaire à celui de l'oxyde de graphène, présentant les pics D à 1358 cm^{-1} et G 1594 cm^{-1} . (Dresselhaus, 2010) D'une part, ceci indique la présence des espèces carbonées de nature graphitique. Mais, d'autre part, ça montre que le film du graphène est oxydé sous forme graphitique, ce qui fait que la structure cristalline est très défectueuse, comme présentée par l'image MEB dans la figure 3.5.

De plus, des images MEB avec un important agrandissement des trous (voir appendis A) montrent l'origine de l'apparition des trous qui se forment au milieu des agrégations s'accumulant sur la surface du cuivre. La nature de ces derniers reste à déterminer.

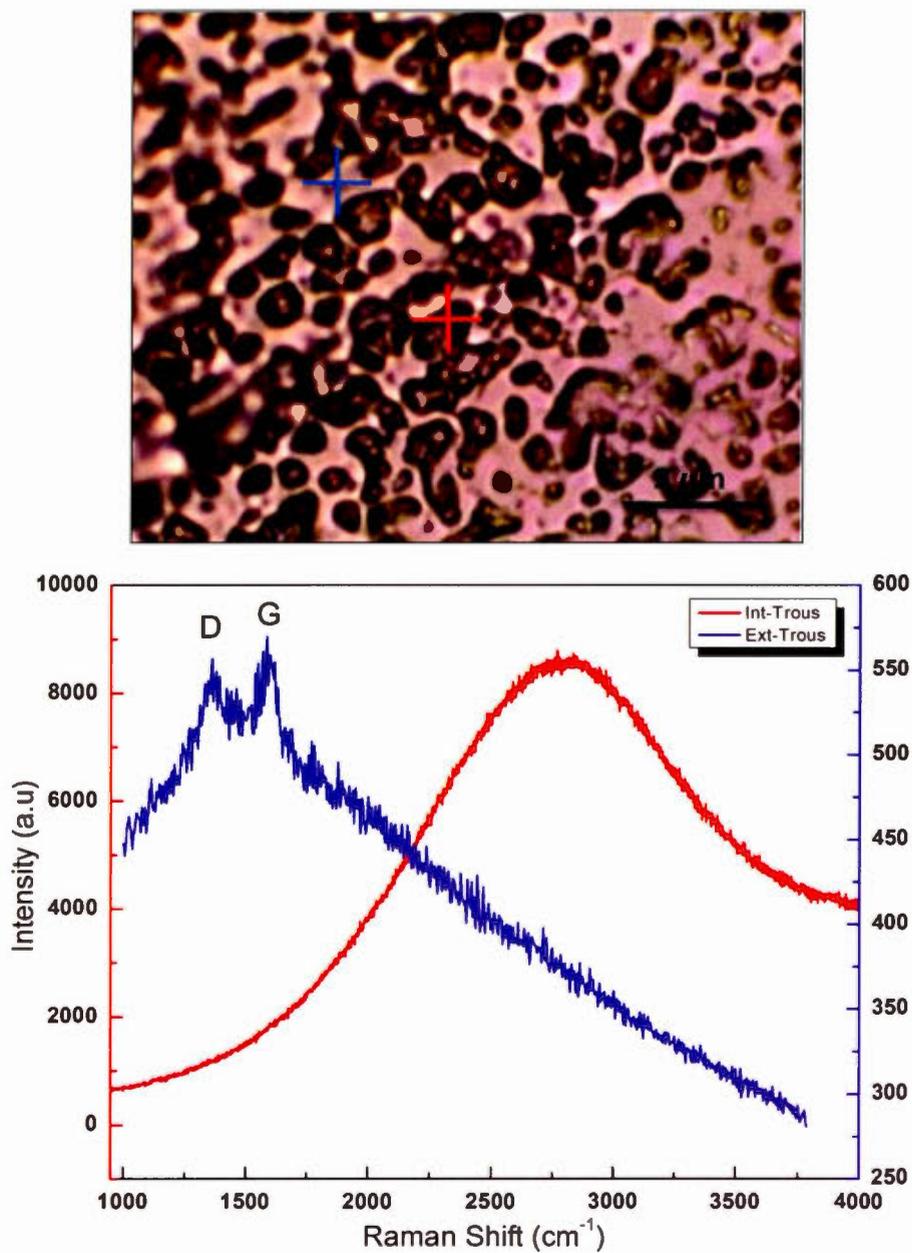


Figure 3. 6 : Spectres Raman, sans ligne de base, d'un échantillon de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 10 minutes prises dans deux différents endroits : à l'intérieur d'un trou (croix et courbe rouges) et à l'extérieur (surface lisse : croix et courbe bleues)

a)

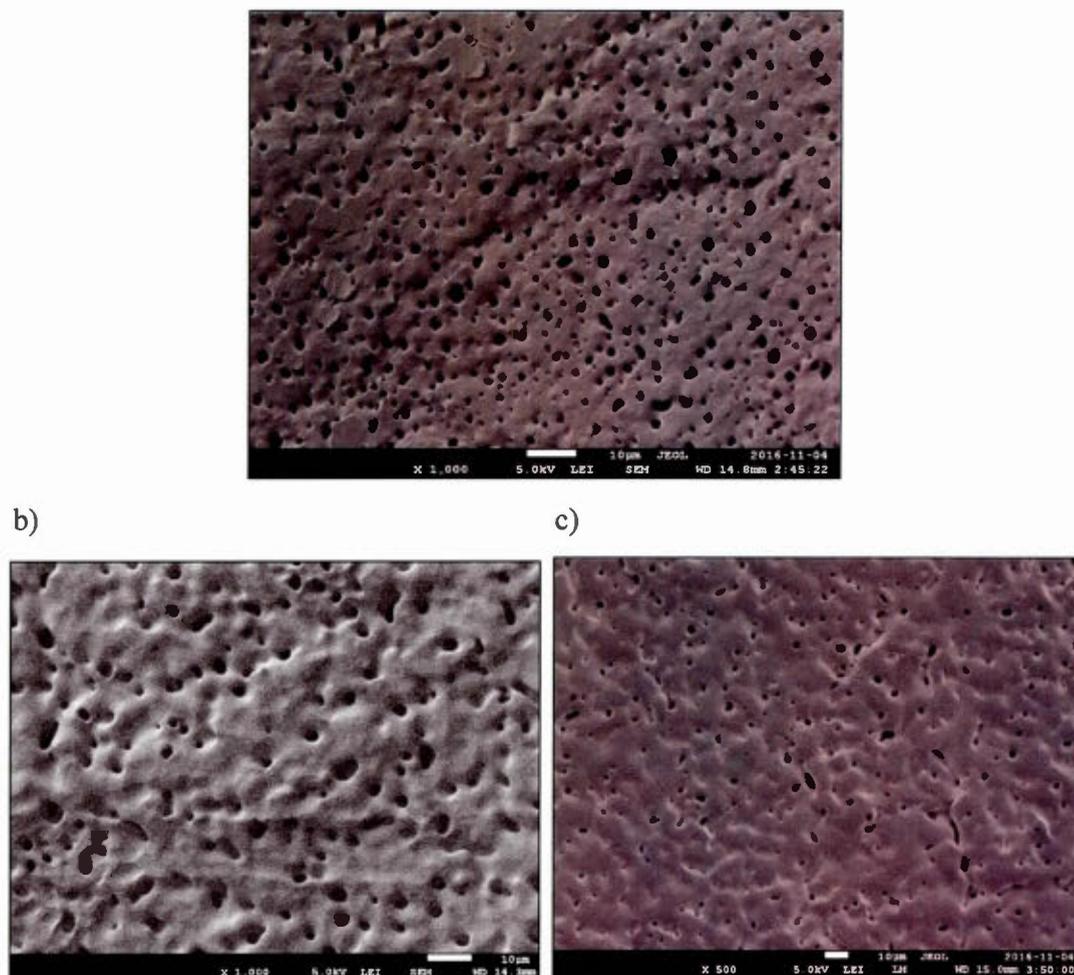


Figure 3. 7 : Images MEB des échantillons de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 20 minutes (a), 45 minutes (b) et 90 minutes (c)

Le spectre Raman pris à 20 minutes ne présente, en revanche, aucun de ces pics, à l'intérieur ou à l'extérieur des trous, ce qui prouve que l'augmentation de la taille des pores a provoqué l'érosion du film graphitique et, ainsi, sa disparition.

En effet, la décomposition de la vapeur du nitrométhane en réagissant avec celle du dihydrogène peut former des ions ammoniacs activés. Ces espèces réactives réagissent avec le film métallique en détruisant, ainsi, la surface du catalyseur, qui est nécessaire pour la croissance du graphène continu. (Park et al., 2010)

À 45 minutes, les pores sont encore moins nombreux et plus ouverts. Le nombre diminue après 90 minutes de croissance et les trous se sont refermés (figure 3.7). De telle manière, la surface du cuivre est plus lisse puisqu'elle s'est reconstituée, indiquant ainsi, une reconstruction de la surface du cuivre. Une analyse dispersive en énergie a été nécessaire, afin de comprendre la distribution de la matière (C, O et N) sur la surface du catalyseur.

3.2.2. Analyse Dispersive en Énergie (EDS)

Combinée à la microscopie électronique à balayage (MEB), l'EDS permet de déterminer la composition élémentaire de points individuels et à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image. Ceci permet d'avoir une idée plus claire sur la distribution des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote sur la surface du cuivre après son exposition à la vapeur du nitrométhane.

Après le nettoyage des films de cuivre, les images MEB-EDS montrent la présence uniforme, sur toute la surface, des traces de carbone (1.7%) et d'oxygène (0.7%) à la surface (figure 3.8). Ces traces d'oxygène et de carbone sont le résultat de la chimisorption des contaminants de l'air ambiant (H_2O , CO_2 , N_2 et autres) durant le transfert des échantillons du système CVD vers le MEB.

Avec la croissance du graphène sur le cuivre par CVD en utilisant le méthane comme précurseur, on constate une diminution légère de la composition du carbone et de

l'oxygène (carbone (0.7%) et oxygène (0.1%)) (figure 3.9). Cela peut être expliqué par la passivation de la surface du cuivre avec une couche de graphène. Cette passivation rend la surface du cuivre inerte pour réagir avec les contaminants de l'air.

Tableau 3. 1 : Compositions des éléments (Cu, C, O et N en (%)) sur les films de cuivre faits par cartographie EDS

| Échantillons | Cu (%) | C (%) | O (%) | N (%) |
|-------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| Film Cu | 97,5 | 1,7 | 0,7 | 0,1 |
| Cu-Graphène | 99,2 | 0,7 | 0,1 | 0,0 |
| Cu-Nitrome-10min | 99,0 | 0,7 | 0,3 | 0,0 |
| Cu-Nitrome-20min | 98,6 | 1,1 | 0,3 | 0,0 |
| Cu-Nitrome-45min | 98,6 | 0,9 | 0,5 | 0,0 |
| Cu-Nitrome-90min | 99,2 | 0,6 | 0,3 | 0,0 |

L'introduction du nitrométhane commence à changer la structure du film de cuivre et provoque son érosion en perforant sa surface. Pourtant, on ne voit pas une grande différence dans la distribution de la matière et le taux des éléments présents reste presque stable, même à 90 minutes (figure 1.10, 1.11, 1.12 et 1.13).

On remarque dans tous les cas un très faible pourcentage de l'azote où il est presque absent. Donc, il n'y a aucune liaison des atomes d'azote sur la surface du cuivre.

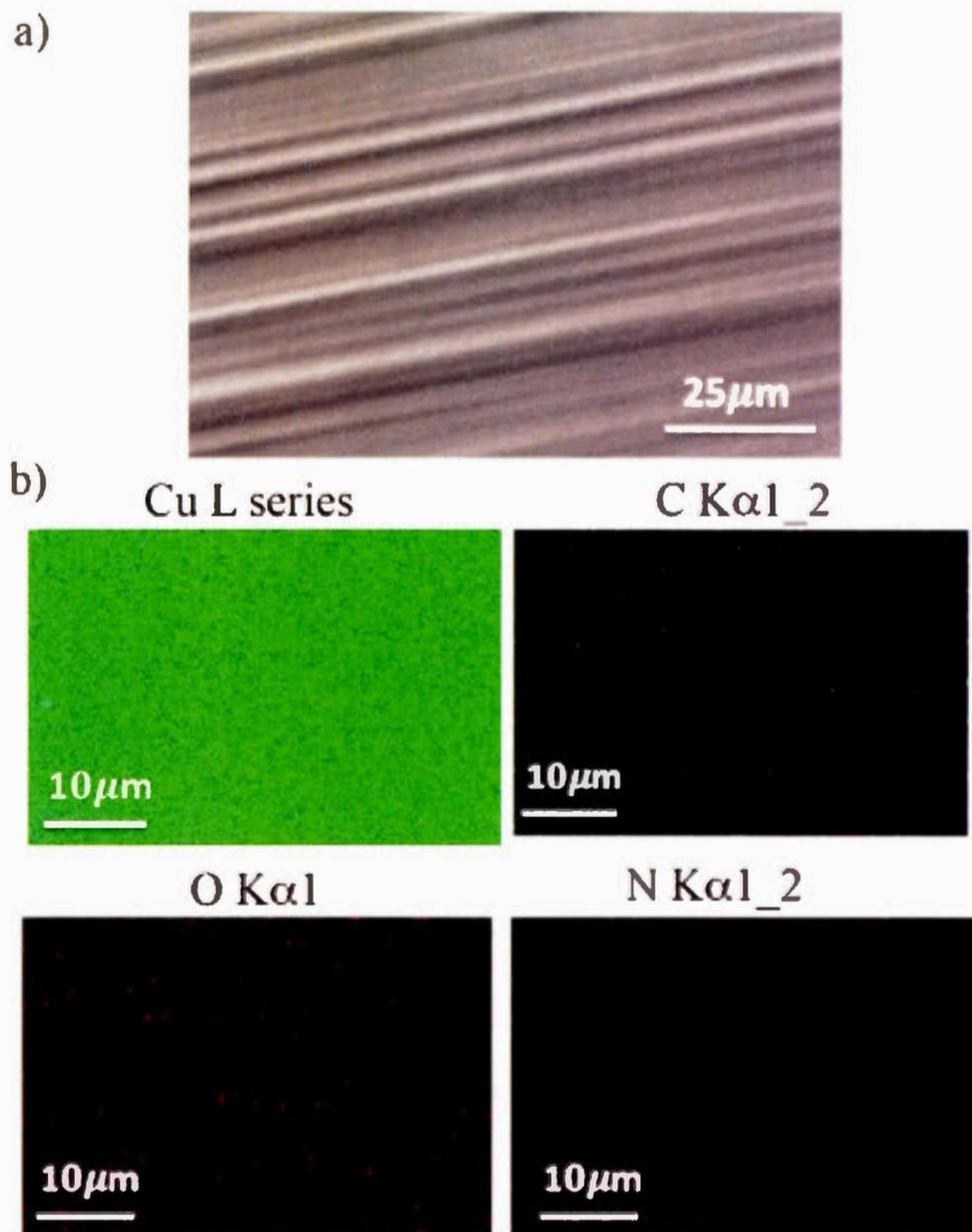


Figure 3. 8 : a) Image MEB. B) Cartographie EDS d'un échantillon de cuivre avant la réaction CVD

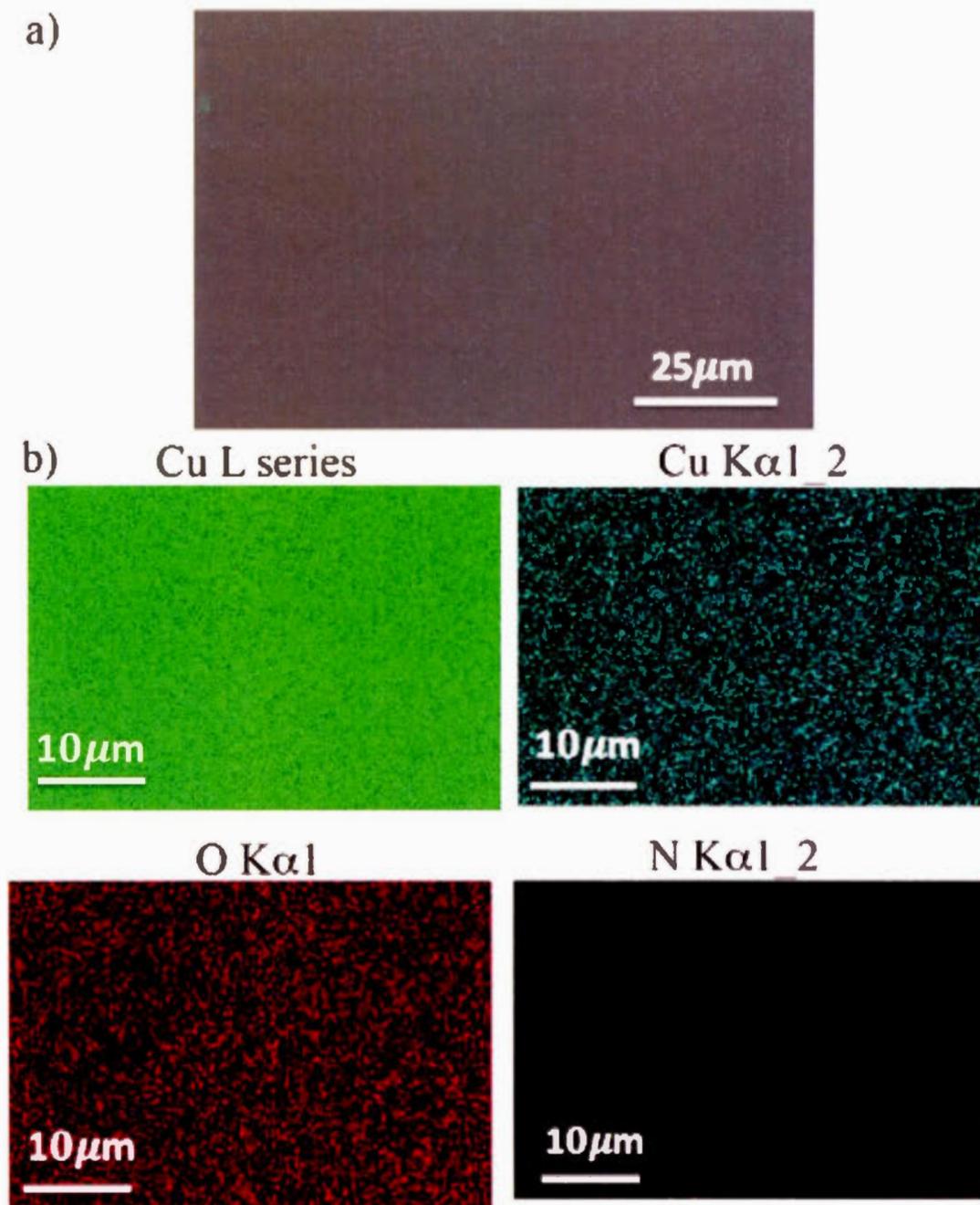
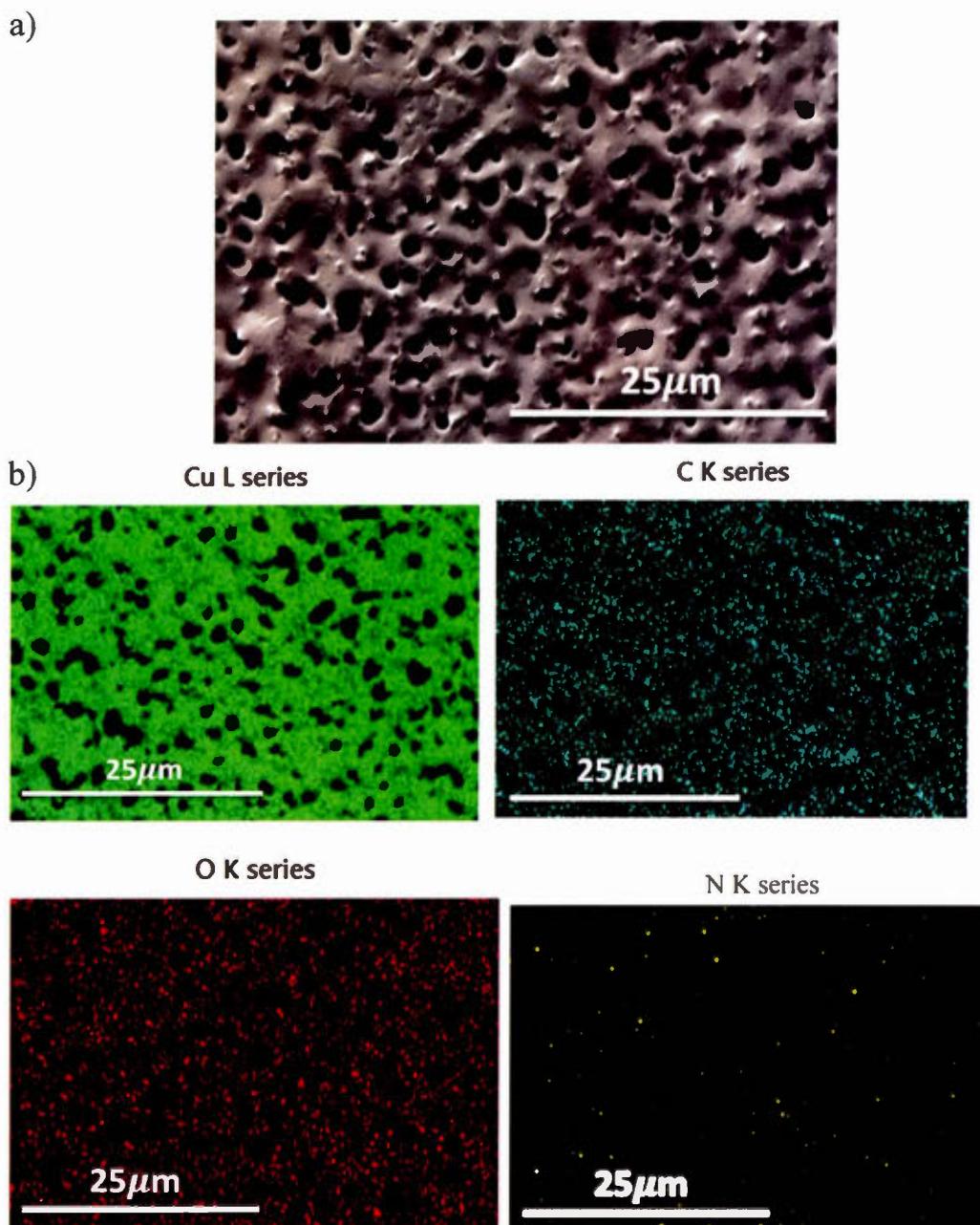


Figure 3. 9 : a) Image MEB. b) Cartographie EDS d'un échantillon de graphène sur cuivre



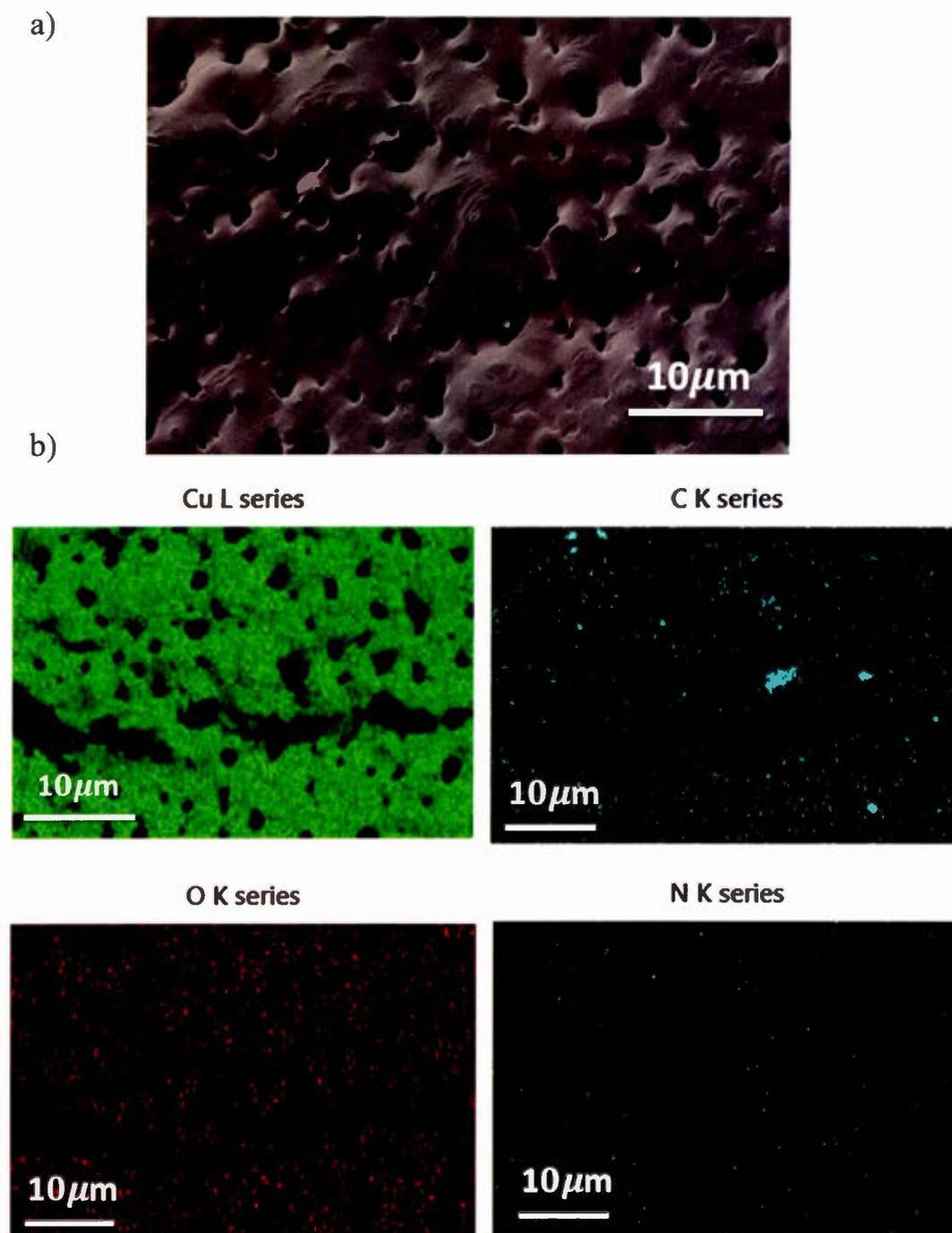


Figure 3. 11 : a) Image MEB. b) Cartographie EDS d'un échantillon de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 20 minutes

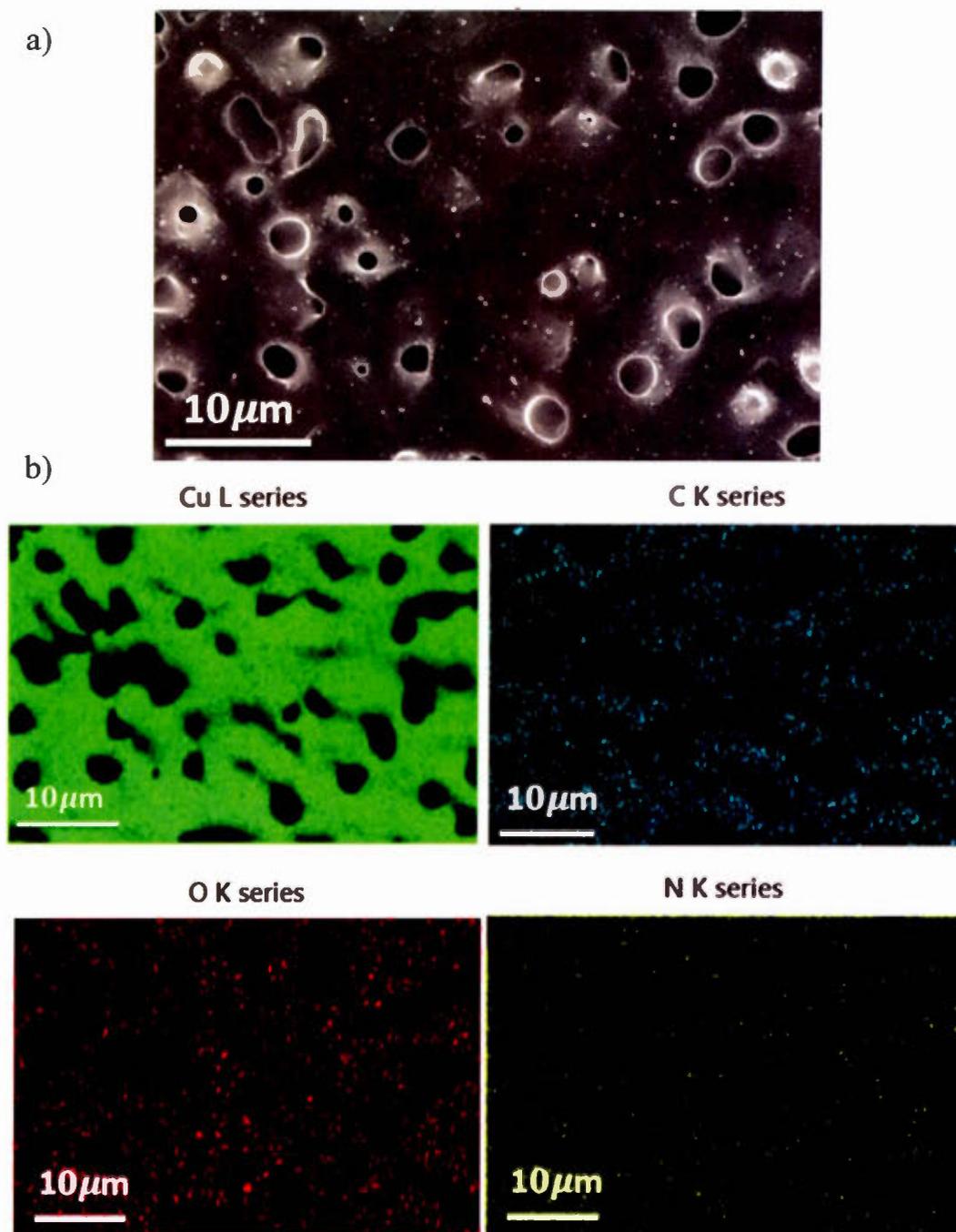


Figure 3. 12 : a) Image MEB. b) Cartographie EDS d'un échantillon de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 45 minutes

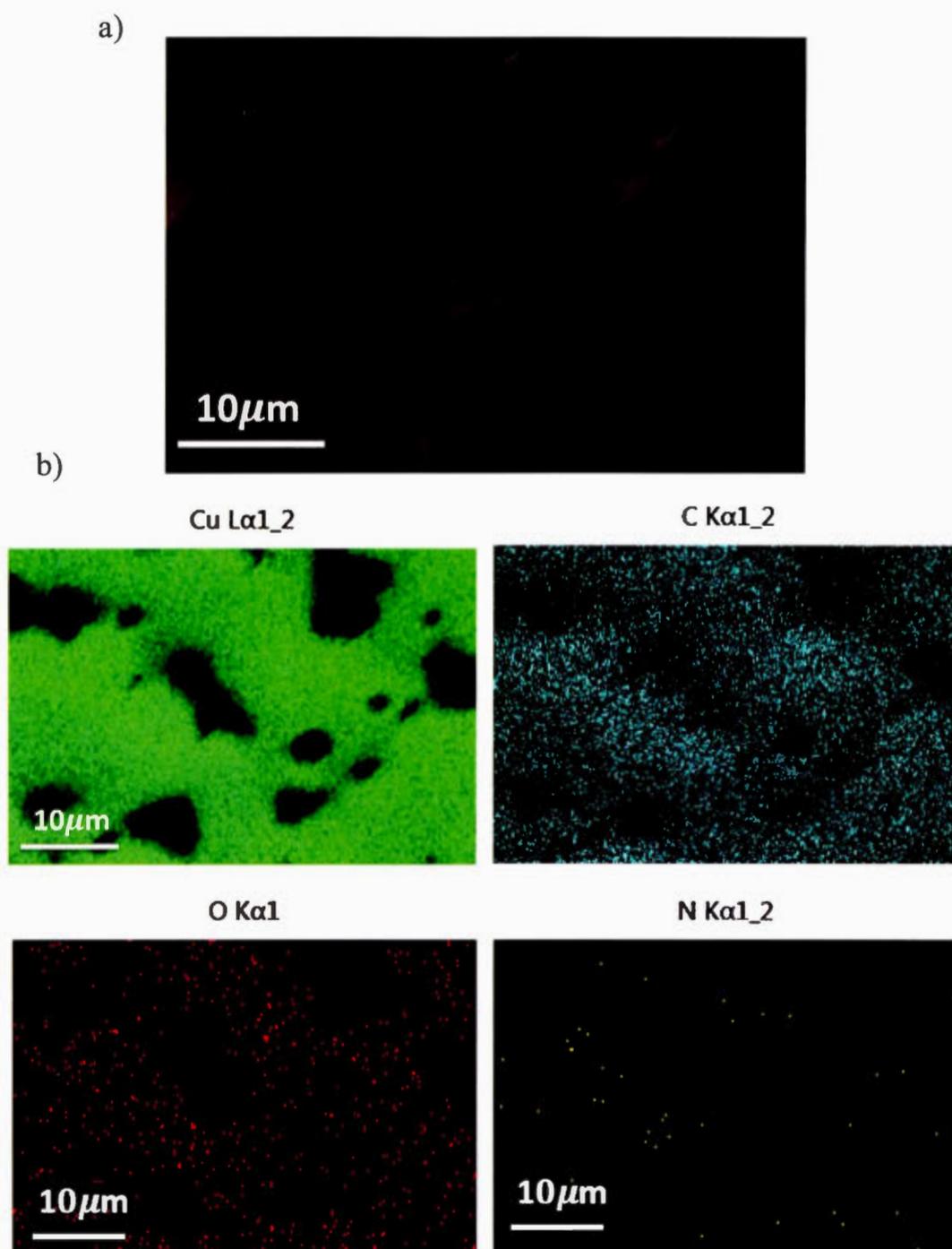


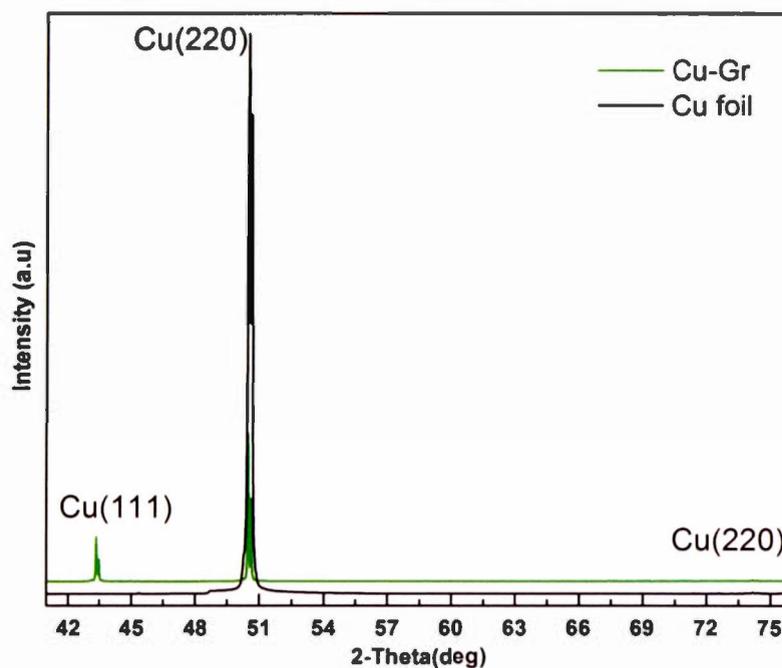
Figure 3. 13 : a) Image MEB. b) Cartographie EDS d'un échantillon de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes

3.2.3. Caractérisation par Diffractométrie de rayon X (DRX)

Le film de cuivre utilisé est un film polycristallin à 99,8% de pureté (produit de 'Alfa Aesar'). L'analyse par DRX a d'importance de vérifier le changement de la cristallinité du film de cuivre après tout contact avec le nitrométhane.

Des échantillons de graphène sur le cuivre et du cuivre recuit à 950°C pour 90 minutes sont utilisés comme référence.

a)



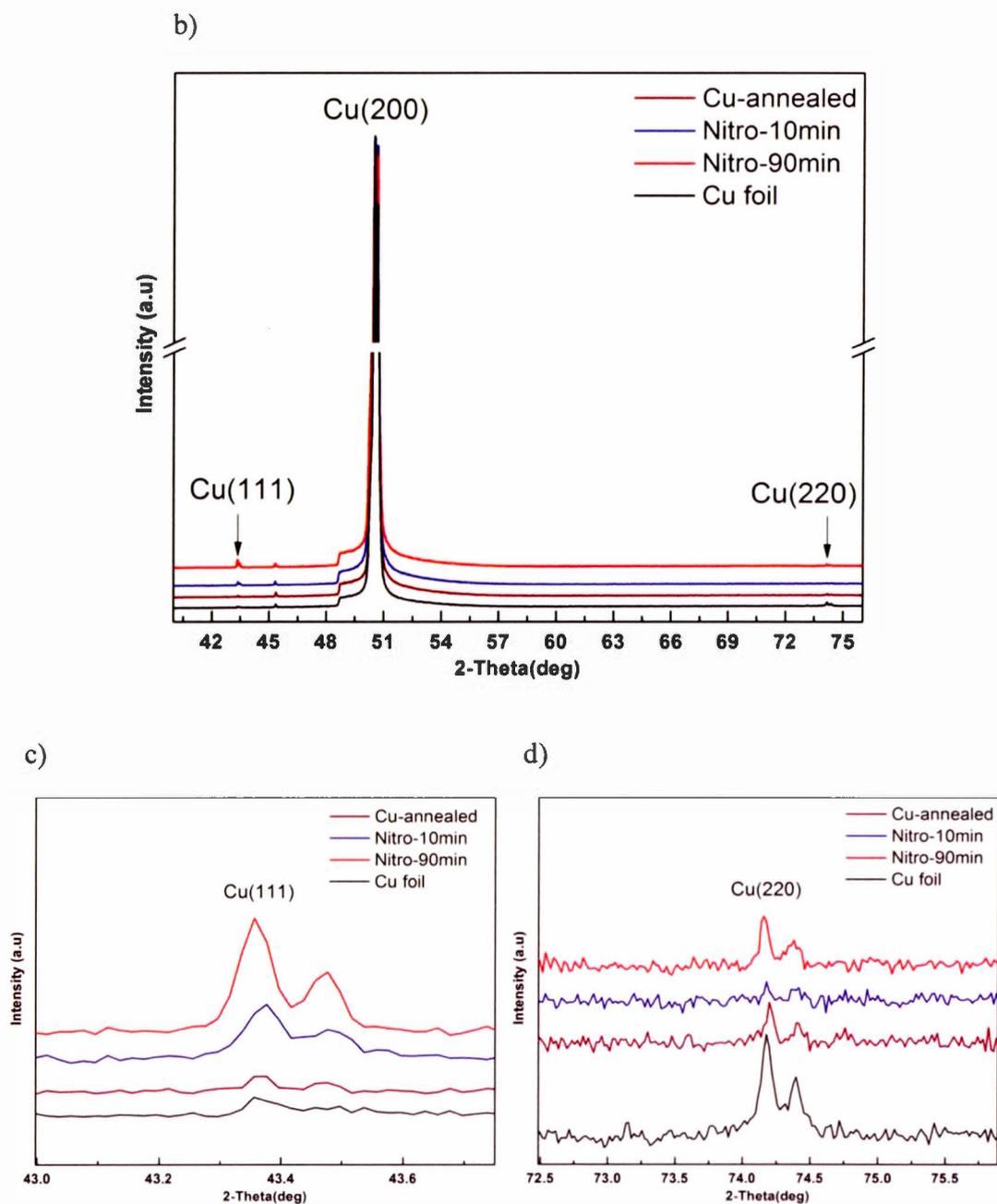


Figure 3. 14 : Spectres DRX des différents films de cuivre : (a) film de cuivre et du graphène sur le cuivre, (b) cuivre recuit et cuivres après réactions CVD avec le

nitrométhane pour 10 et 90 minutes (c) pic Cu (111) du spectre b agrandi et (d) pic Cu (220) du spectre b agrandi

❖ Film Cu nu :

Le pic majoritaire, dans le spectre DRX du film de cuivre nu (figure 3.13.a) est à 51.2θ , ce qui prouve que la surface du cuivre utilisé est constituée majoritairement du Cu (200). Deux faibles pics se trouvent à $\approx 74.2\theta$ et à $\approx 43.4\theta$ qui correspondent à Cu (220) et Cu (111). Un autre pic inconnu à $\approx 45.4\theta$ qui ne correspond à aucun type de cristallinité du cuivre. Il peut correspondre à des impuretés dans le film du cuivre (Si, Al, Cr,...).

❖ Film Cu-Graphène :

La croissance du graphène par CVD sur le film de cuivre provoque un changement significatif dans les intensités des pics, et par conséquent dans la cristallinité de la surface des films de cuivre (figure 3.14.a). En effet, on a une augmentation importante du pic Cu (111) avec une diminution significative du pic Cu (200) qui se rend presque au même niveau du pic Cu (111). Concernant le pic Cu (220), on a une légère diminution et une disparition pour celui qui n'est pas reconnu.

Ces résultats affirment ceux trouvés dans la littérature. En effet, la croissance du graphène peut engendrer une reconstruction de la cristallinité et apporter ainsi une orientation préférentielle du film de cuivre. (Huang *et al.*, 2015)

❖ Film Cu recuit :

Un recuit thermique, sous vide et avec l'introduction du dihydrogène pour 90 minutes, n'a pas provoqué un changement important de la cristallinité. En effet, seulement une légère diminution du pic Cu (220) est constatée (figure 3.14.b.d).

❖ Film Cu-Nitrométhane 90 minutes :

Une durée de 90 minutes d'introduction de la vapeur du nitrométhane n'était pas capable de provoquer un changement significatif de la cristallinité du cuivre. En fait, il n'y a aucun changement au niveau du pic Cu (200). Pourtant, il y a une légère augmentation du pic Cu (111) et une légère diminution du pic Cu (220) (figure 3.14.b.c.d).

3.2.4. Caractérisation par Spectrométrie des photoélectrons X (XPS)

L'analyse par XPS de la bande cuivre 2p des différents échantillons de cuivre montre deux pics majoritaires communs qui sont à 932,07 eV et 951,98 eV pour le cuivre nu, et à 931,75 eV et 951,58 eV pour le cuivre avec graphène et en contact avec le nitrométhane pour 10 minutes et 90 minutes (figure 3.15). Ces pics correspondent, respectivement, aux bandes Cu ($2p_{3/2}$) et ($2p_{1/2}$) et ils ont presque la même forme dans tous les cas, sauf pour ceux du graphène qui sont plus fins. Ceci montre que ce dernier présente moins d'oxydation.

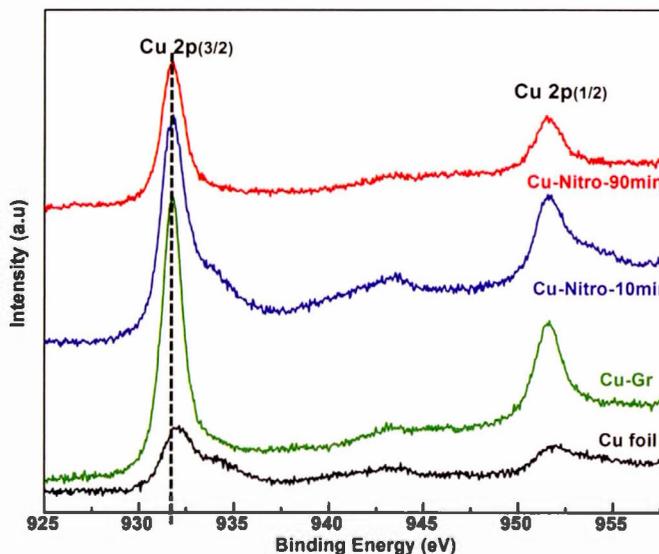


Figure 3. 15 : Spectre XPS de la bande Cu 2p du cuivre nu, avec graphène et en contact avec le nitrométhane

La bande 1s du carbone (C1s) est à 283,82 eV pour le cuivre nu, le cuivre en contact avec le nitrométhane pour 10 et 90 minutes et situé à 284,14 eV pour le cuivre couvert du graphène (figure 3.17). Ce dernier est plus fin et montre que le carbone moins lié à des atomes d'oxygène.

La bande 1s de l'oxygène (O1s) est située à 531 eV pour tous les échantillons de cuivre et présente la même allure et ayant une largeur comparable, sauf pour le cas du graphène qui est beaucoup moins intense (figure 3.16).

Concernant la bande 1s de l'azote (N1s), elle se situe à 407,77 eV pour le cuivre nu, le cuivre en contact avec le nitrométhane durant 10 et 90 minutes et se situe à 406,56 eV pour le cuivre avec une couche de graphène (figure 3.18). Cette bande est trop faible dans le cas du cuivre nu et le pourcentage de l'azote est 0%.

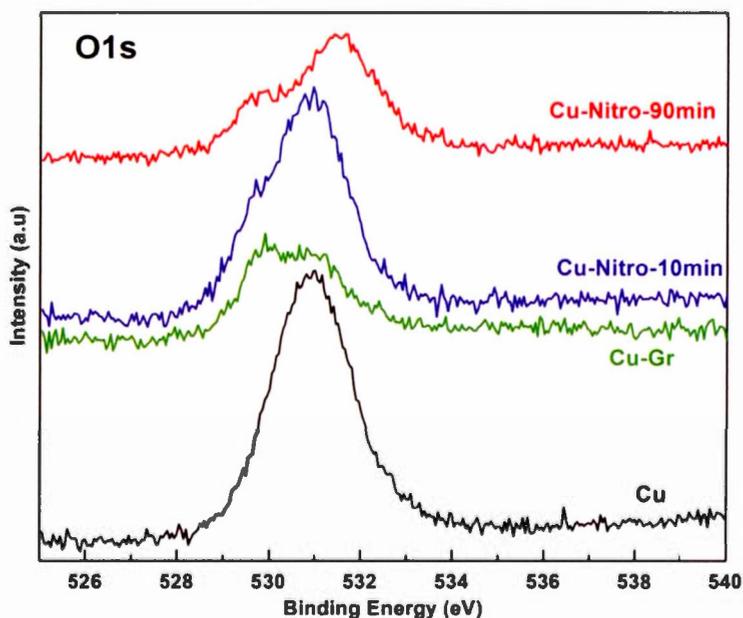


Figure 3. 16 : Spectre XPS de la bande 1s de l'oxygène du cuivre nu, avec graphène et en contact avec le nitrométhane

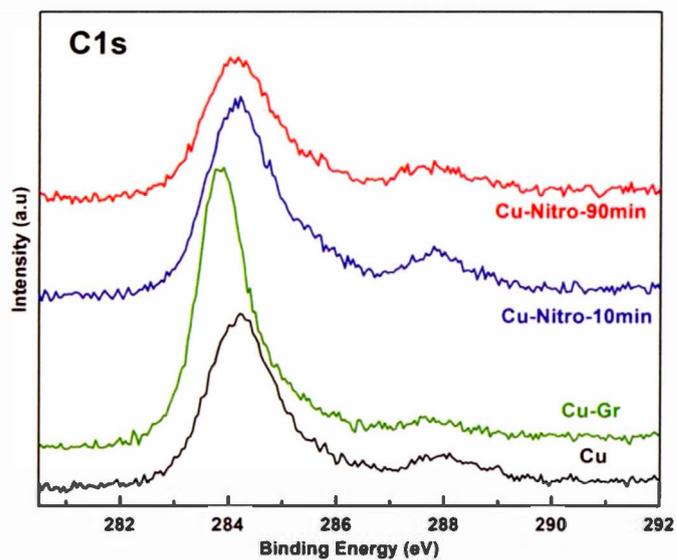


Figure 3. 17 : Spectre XPS de la bande 1s du carbone du cuivre nu, avec graphène et en contact avec le nitrométhane

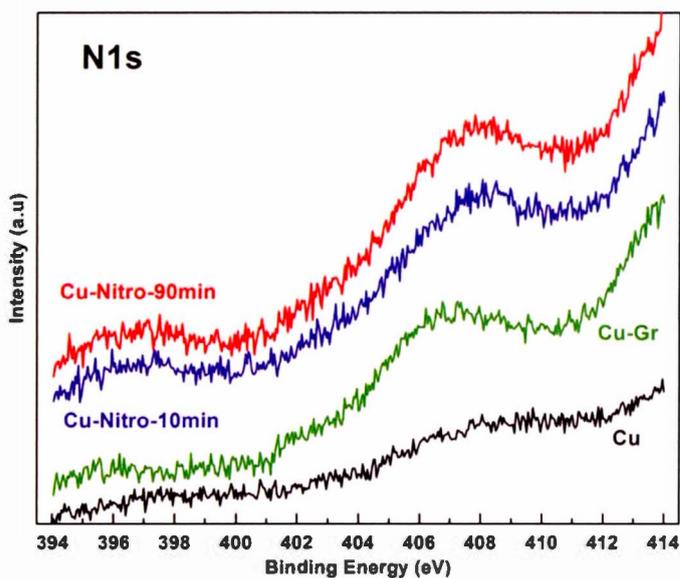


Figure 3. 18 : Spectre XPS de la bande 1s de l'azote du cuivre nu, avec graphène et en contact avec le nitrométhane

❖ Matière évaporée :

Le nitrométhane provoque l'évaporation d'une matière de couleur orangée qui est le résultat direct de l'érosion des films de cuivre et dont la quantité augmente avec le temps de la réaction CVD (voir figure 3.3). Afin de déterminer la nature de cette matière déposée à la sortie des tubes de quartz, une analyse par XPS a été réalisée sur une partie du quartz de couleur orangée après la réaction CVD avec le nitrométhane pour une durée de 90 minutes.

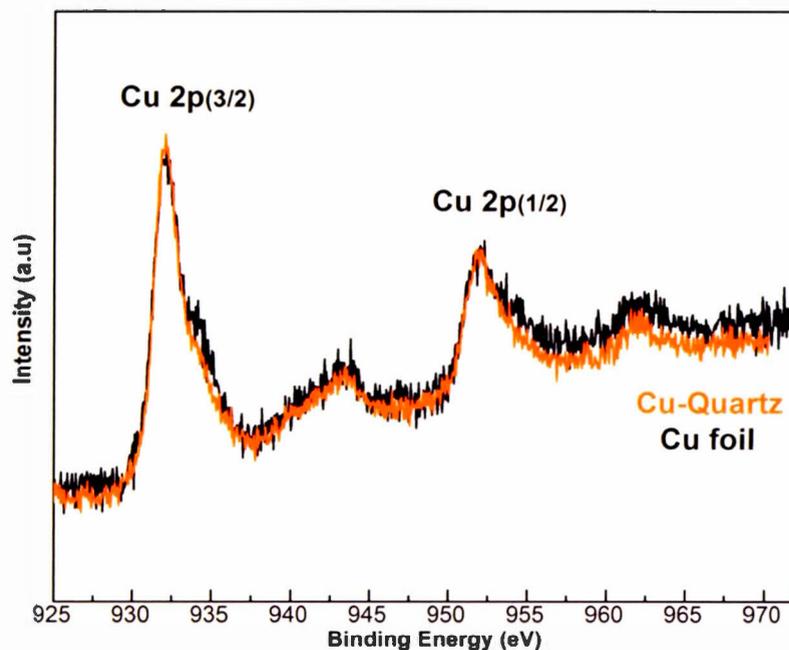


Figure 3. 19 : Spectre XPS de la bande Cu 2p du cuivre nu et du quartz après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes

L'analyse XPS de la bande de Cu (2p) affirme que la matière évaporée sur le quartz du tube provient des échantillons de films de cuivre positionné au centre du tube et pas d'une contamination du système CVD. Ceci est clair dans le spectre de la bande Cu (2p) de l'échantillon en question qui est identique avec celui du film de cuivre nu (figure 3.19).

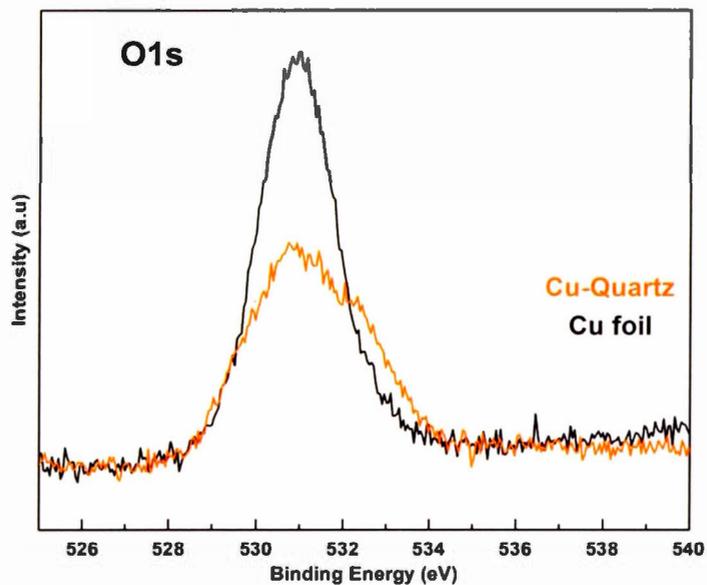


Figure 3. 20 : Spectre XPS de la bande 1s de l'oxygène du cuivre nu et du quartz après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes

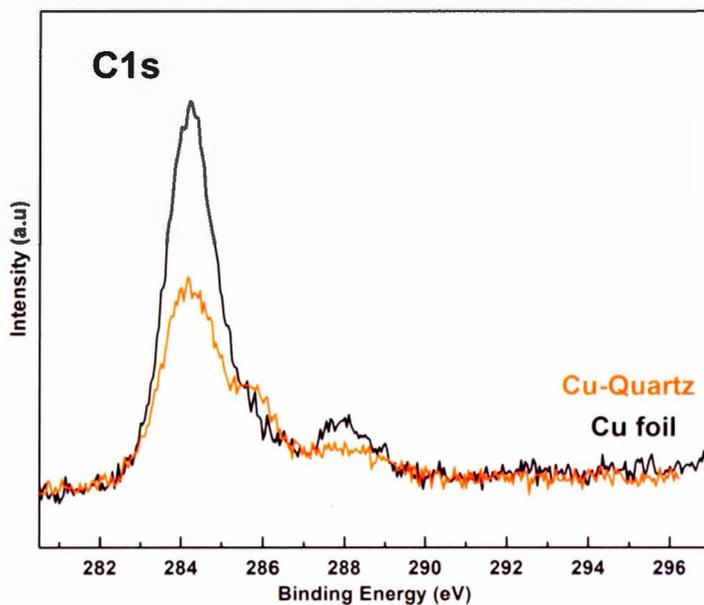


Figure 3. 21 : Spectre XPS de la bande 1s du carbone du cuivre nu et du quartz après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes

L'analyse XPS des bandes de O 1s et C 1s de l'échantillon en quartz donnent des spectres moins intenses que ceux du film de cuivre nu avec quasiment la même largeur (figures 3.20 et 3.21).

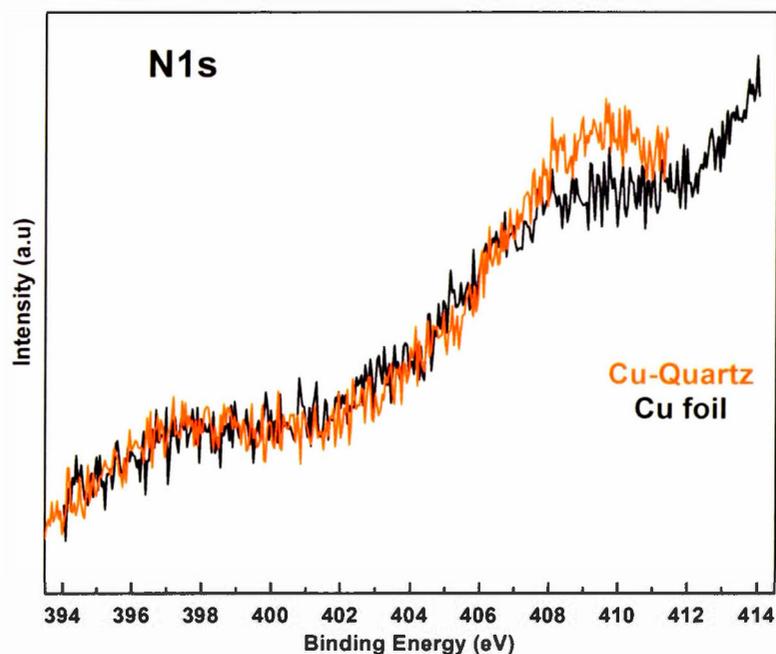


Figure 3. 22 : Spectre XPS de la bande 1s de l'azote du cuivre nu et du quartz après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes

Le spectre XPS de la bande de N (1s) de l'échantillon en quartz présente un pic plus intense que celui du film de cuivre nu avec un pourcentage considérable d'azote de l'ordre de 1,4% (figure 3.22).

En effet, les différentes analyses XPS prouvent qu'une partie du cuivre érodé se dépose en sortie de la fournaise sur les parois du quartz. En plus du cuivre évaporé, nous avons clairement la formation d'une couche de molécules constituée de Cu, C, O et N.

Tableau 3. 2 : Évolution du pourcentage de l'azote sur le film de cuivre en fonction du temps de la réaction CVD avec le nitrométhane

| Échantillons | Temps de réaction CVD (min) | Pourcentage d'azote (%) | |
|------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------|
| | | | |
| Cuivre nu | 0 | 0 | |
| Cu-Nitrome-10min | 10 | 1,6 | |
| Cu-Nitrome-20min | 20 | 2,1 | |
| Cu-Nitrome-45min | 45 | 2,5 | |
| Cu-Nitrome-90min | 90 | 1,8 | 1,4 (sur le quartz) |

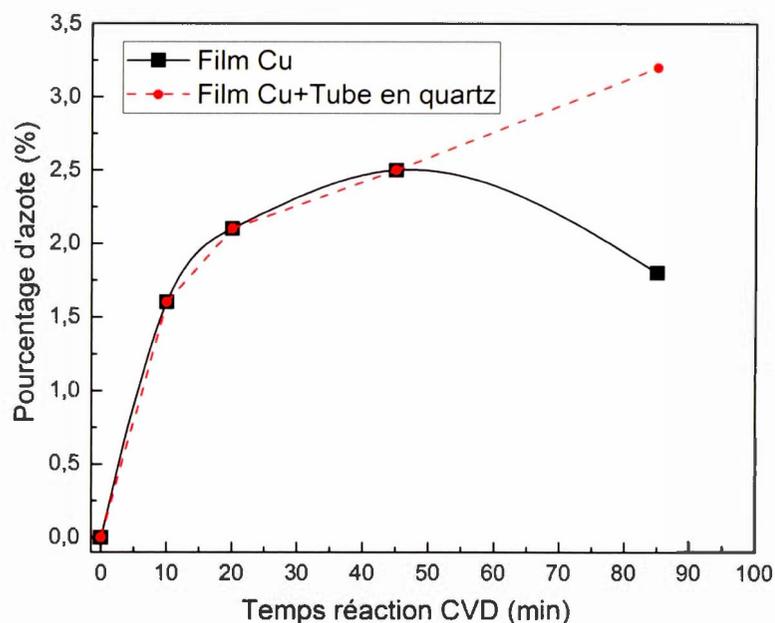


Figure 3. 23 : Courbe d'évolution du pourcentage de l'azote sur le film de cuivre en fonction du temps de la réaction CVD avec le nitrométhane

En réalité, si nous comparons attentivement la quantité d'azote chimisorbée sur le tube en quartz après une réaction CVD d'une durée de 90 minutes avec celle chimisorbée sur le cuivre (tableau 3.2) nous constatons que les pourcentages en azotes sont presque identiques. Si on porte en graphique le pourcentage de l'azote chimisorbé sur les films de cuivre en fonction du temps de la réaction CVD (courbe noire : figure 3.23), on trouve que ce pourcentage augmente avec le temps, mais diminue à partir de 45 minutes (le temps où la taille des pores est plus importante et la matière orangée apparaît sur le quartz : figure 3.7). Par ailleurs, à 90 minutes, si on fait la somme des quantités d'azote chimisorbées sur le film de cuivre avec celles sur le quartz à la sortie du système, nous obtiendrons la courbe rouge en pointillé (figure 3.23). Ainsi, nous croyons que la chimisorption du nitrométhane sur la surface du cuivre induit une évaporation des entités cuivre-fraction molécules azotées. D'après les résultats de la DRX, nous avons une légère augmentation du pic Cu (111) caractéristique de la croissance du graphène accompagné d'une diminution du pic Cu (220).

Devant ce changement de cristallinité et l'évaporation des films de cuivre, nous pouvons tirer une première conclusion comme quoi la réaction du nitrométhane avec le cuivre est sélective. Dans ce sens, pour ouvrir une discussion sur la nature de la cristallinité des catalyseurs pour la croissance du graphène à partir des molécules azotées comme le nitrométhane une étude a été menée aussi avec le nickel.

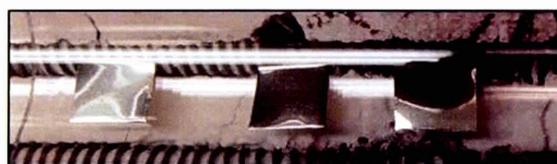
3.3. Changement du catalyseur: Le nickel

Le but de faire changer le cuivre par le nickel est de vérifier si le catalyseur a un effet sur le comportement du nitrométhane. En effet, le choix du nickel provient du fait qu'il a une résistance à la rupture et un coefficient thermique de la résistance qui sont plus importants que celui du cuivre.

Tableau 3. 3 : Comparaison de la résistance entre le cuivre et le nickel

| Substrat métallique | Résistance à la rupture (N/mm ²) | Coefficient thermique de la résistance (1E ⁻⁶ /K) |
|---------------------|---|---|
| Cuivre | 220 - 270 | 3900 - 4000 |
| Nickel | 450 - 550 | 5000 - 6000 |

Concernant la croissance par CVD, les mêmes paramètres ont été utilisés, ainsi que les mêmes techniques de caractérisation.



CVD

Nitrométhane

15 min



45 min

90 min

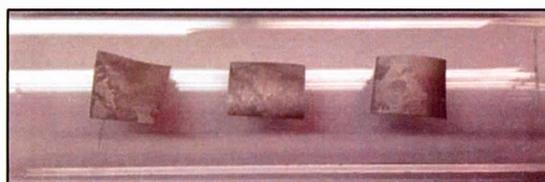


Figure 3. 24 : Échantillons de nickel avant et après réaction CVD en utilisant le nitrométhane

Contrairement du cas du cuivre, après 90 minutes de l'introduction de la vapeur du nitrométhane, le tube en quartz reste propre et les films de nickel ne présentent aucune déformation ou enroulement (figure 3.24). Ceci peut être, aussi, dû au fait que

le nickel a une épaisseur plus importante que celle du cuivre ($100\ \mu\text{m}$ pour le nickel et $25\ \mu\text{m}$ pour le cuivre).

3.3.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie MEB (figure 3.25) montre que l'érosion du substrat de nickel et la formation des pores commencent à 45 minutes, contrairement au cuivre, qui commence à avoir la formation des pores avant 10 minutes. De plus, les pores à 45 minutes sont trop petits et leur taille n'augmente qu'à 90 minutes. Ceci affirme que le nickel est plus résistant que le cuivre à l'effet érosif du nitrométhane.

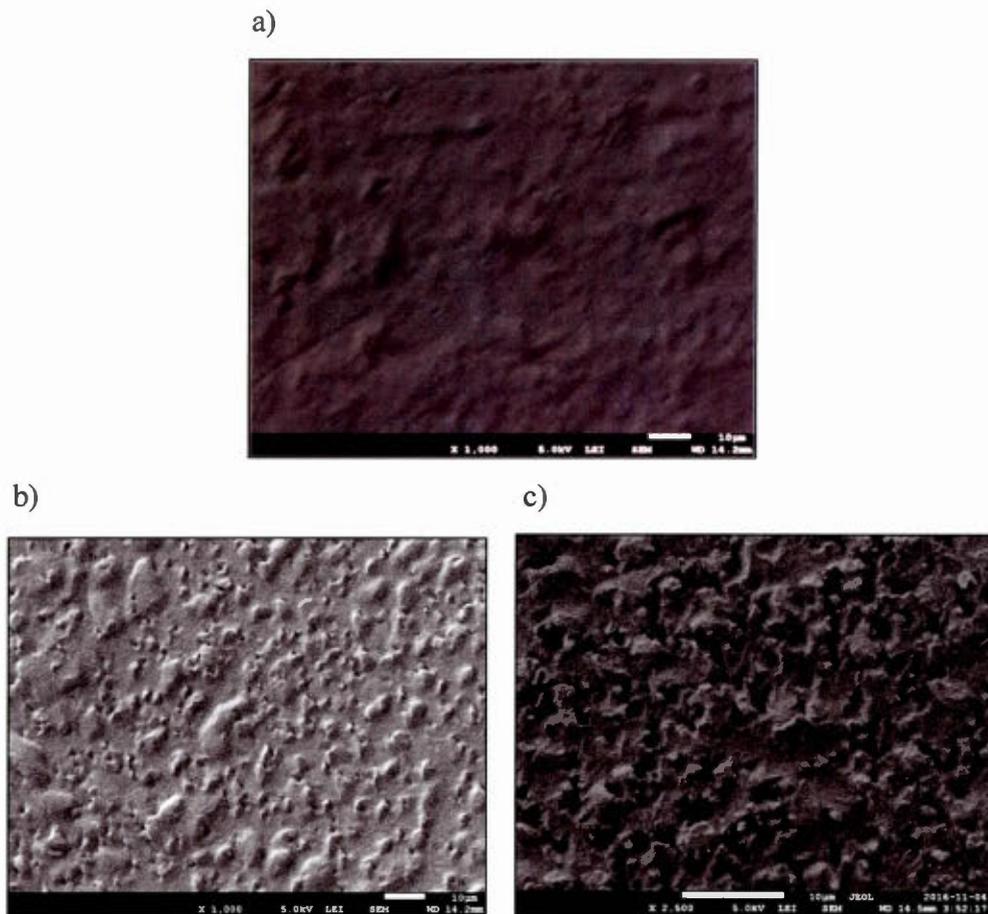


Figure 3. 25 : Images MEB des échantillons de nickel après réaction CVD avec le nitrométhane pour 15 minutes (a), 45 minutes (b) et 90 minutes (c)

En revanche, cette bonne résistivité du nickel au nitrométhane ne signifie pas l'obtention du graphène, puisque l'analyse par spectroscopie Raman ne montre aucun pic caractéristique du carbone dans les spectres même à 15 minutes de croissance.

3.3.2. Analyse Dispersive en Énergie (EDS)

Après le nettoyage des films de nickel, la MEB-EDS montre la présence uniforme, sur toute la surface, des traces de carbone (2,1%) et d'oxygène (1,1%) à la surface qui proviennent de l'air ambiant. Avec une durée de 15 minutes d'introduction du nitrométhane, on constate une diminution légère de la composition du carbone et de l'oxygène (carbone (0,7%) et oxygène (0,4%)).

Tableau 3. 4 : Composition des éléments (Ni, C, O et N en (%)) sur le film de nickel fait par cartographie EDS

| Échantillons | Ni (%) | C (%) | O (%) | N (%) |
|-------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| Film Ni | 96,8 | 2,1 | 1,1 | 0,0 |
| Ni-Nitrome-15min | 98,9 | 0,7 | 0,4 | 0,0 |
| Ni-Nitrome-45min | 98,8 | 0,9 | 0,4 | 0,0 |
| Ni-Nitrome-90min | 98,9 | 0,6 | 0,4 | 0,0 |

En augmentant la durée de la réaction CVD à 45 et 90 minutes, on ne voit pas une grande différence dans la distribution de la matière et les taux des éléments présents restent presque stables. Pour tous les cas, le pourcentage de l'azote est très faible qui est presque absent. Donc, il n'y a aucune liaison des atomes d'azote qui se produit sur la surface du nickel.

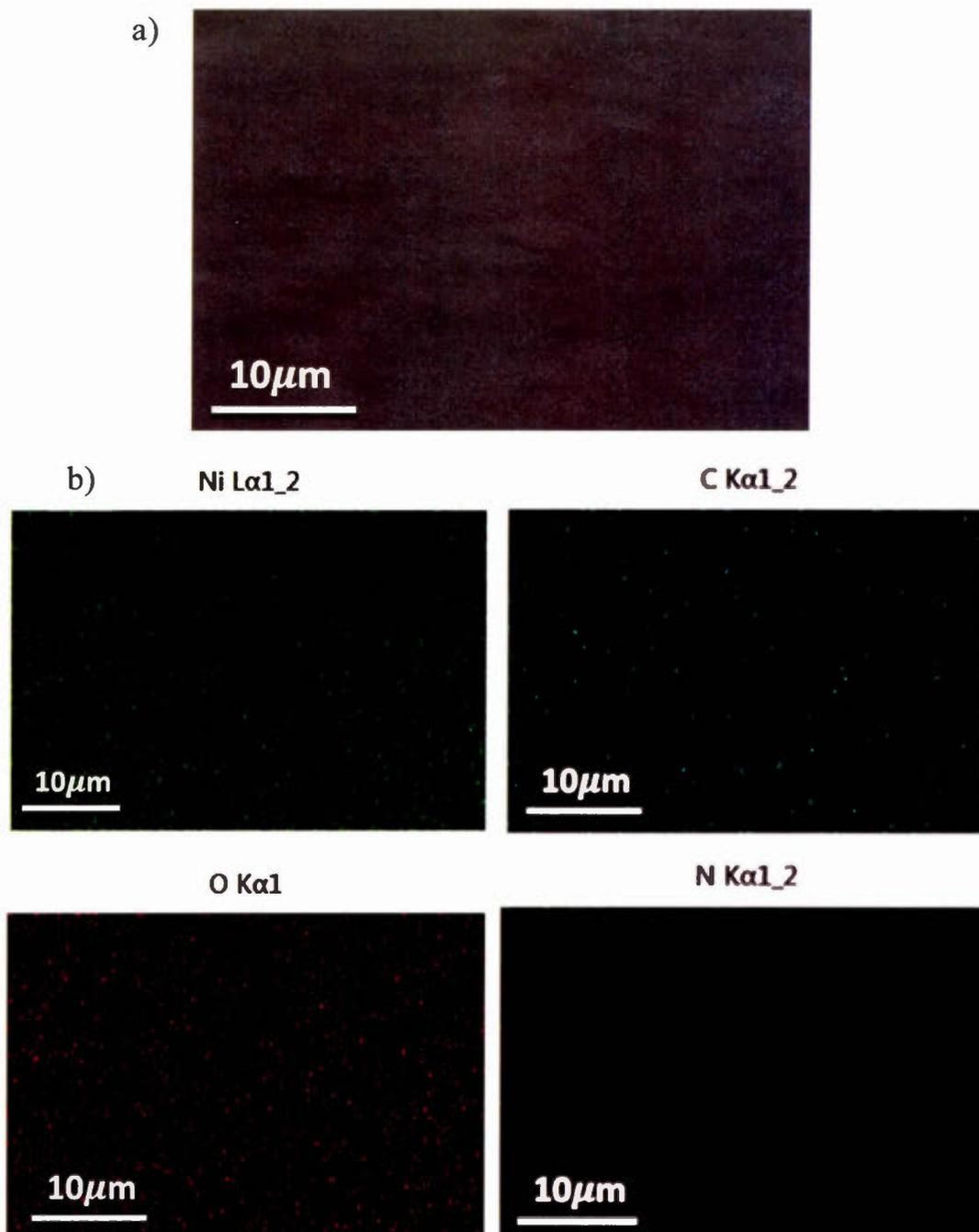


Figure 3. 26 : a) Image MEB. b) Cartographie EDS d'un échantillon de nickel sans réaction CVD

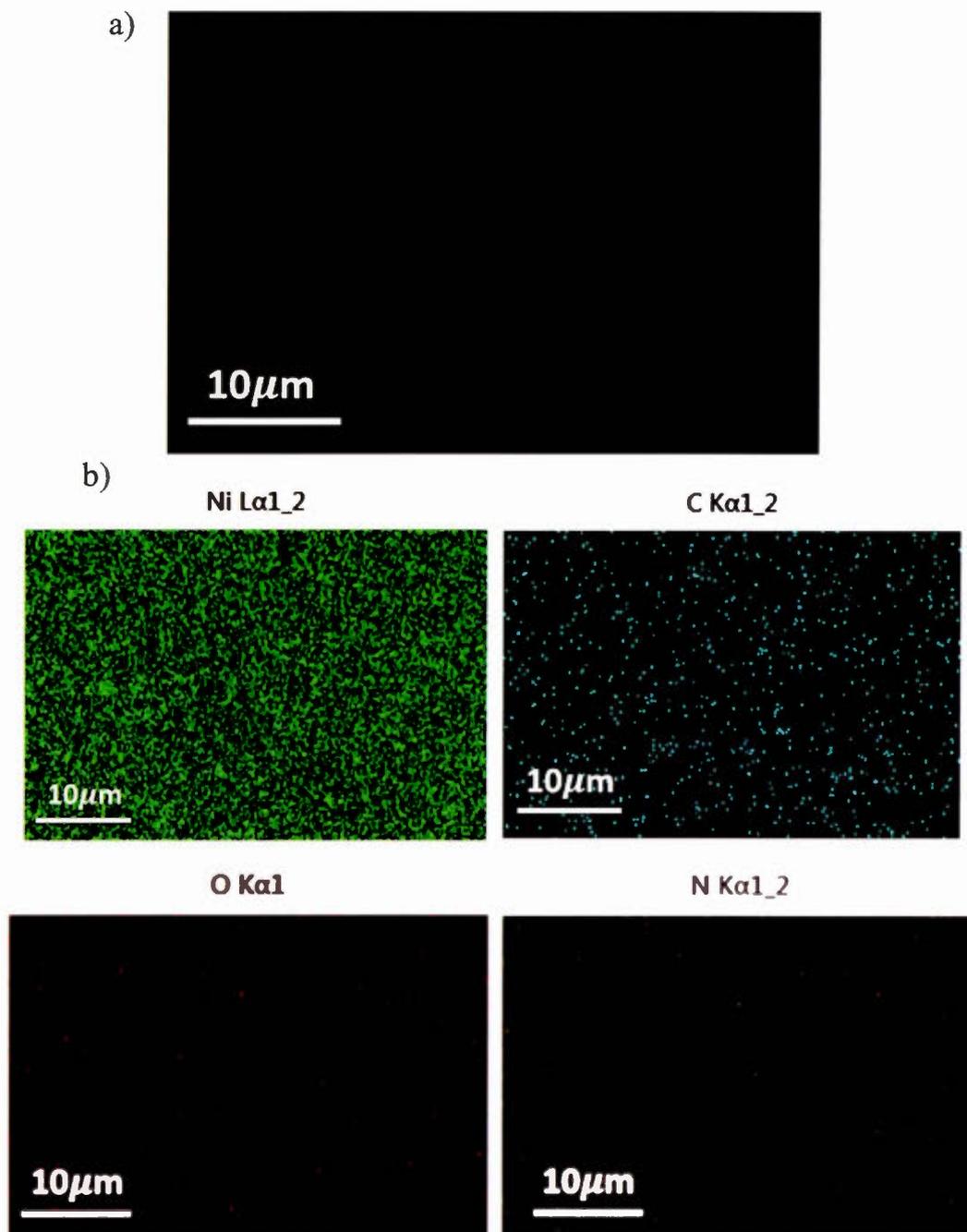


Figure 3. 27 : Cartographie EDS d'un échantillon de nickel après réaction CVD avec le nitrométhane pour 15 minutes

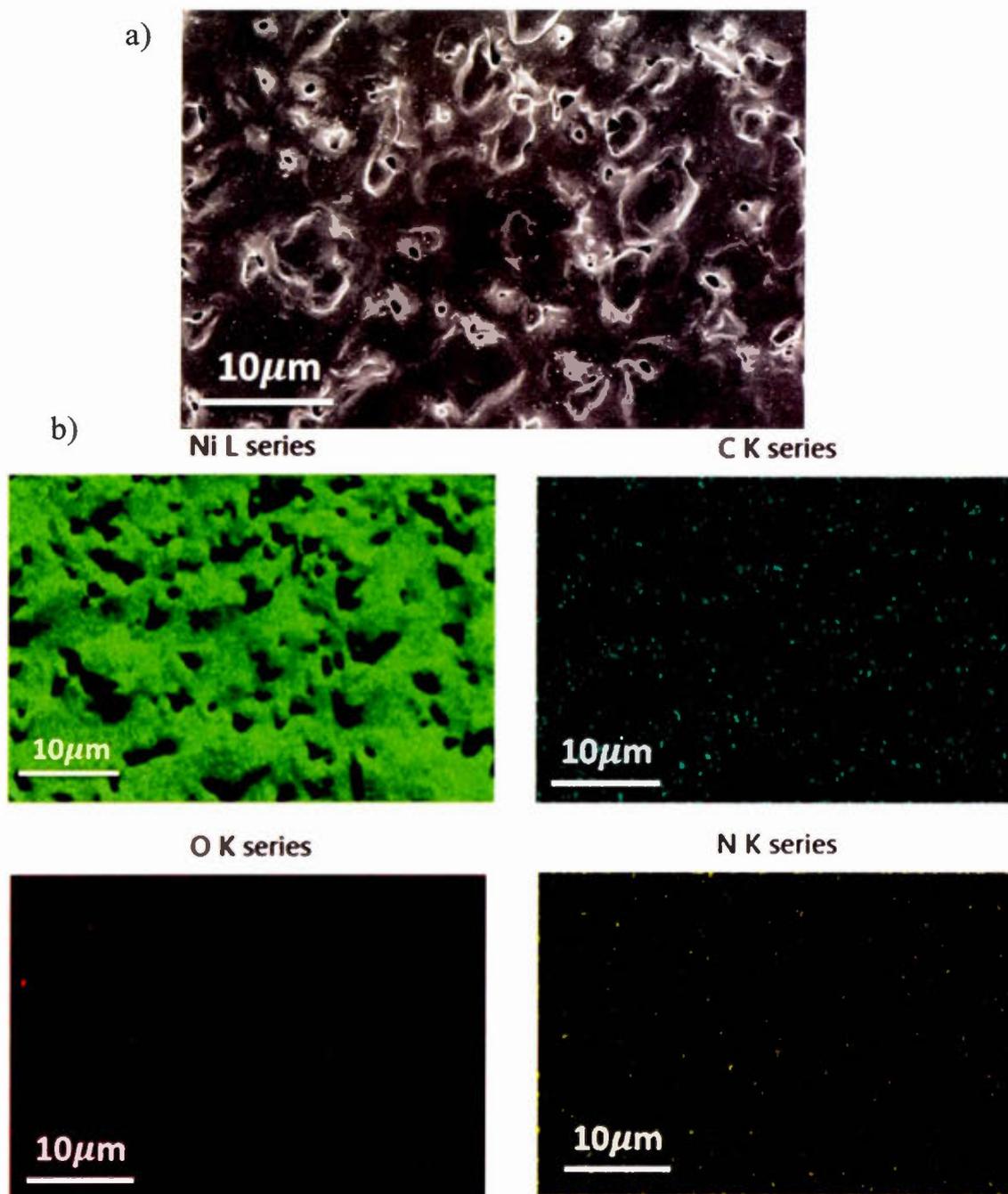


Figure 3. 28 : Cartographie EDS d'un échantillon de nickel après réaction CVD avec le nitrométhane pour 45 minutes

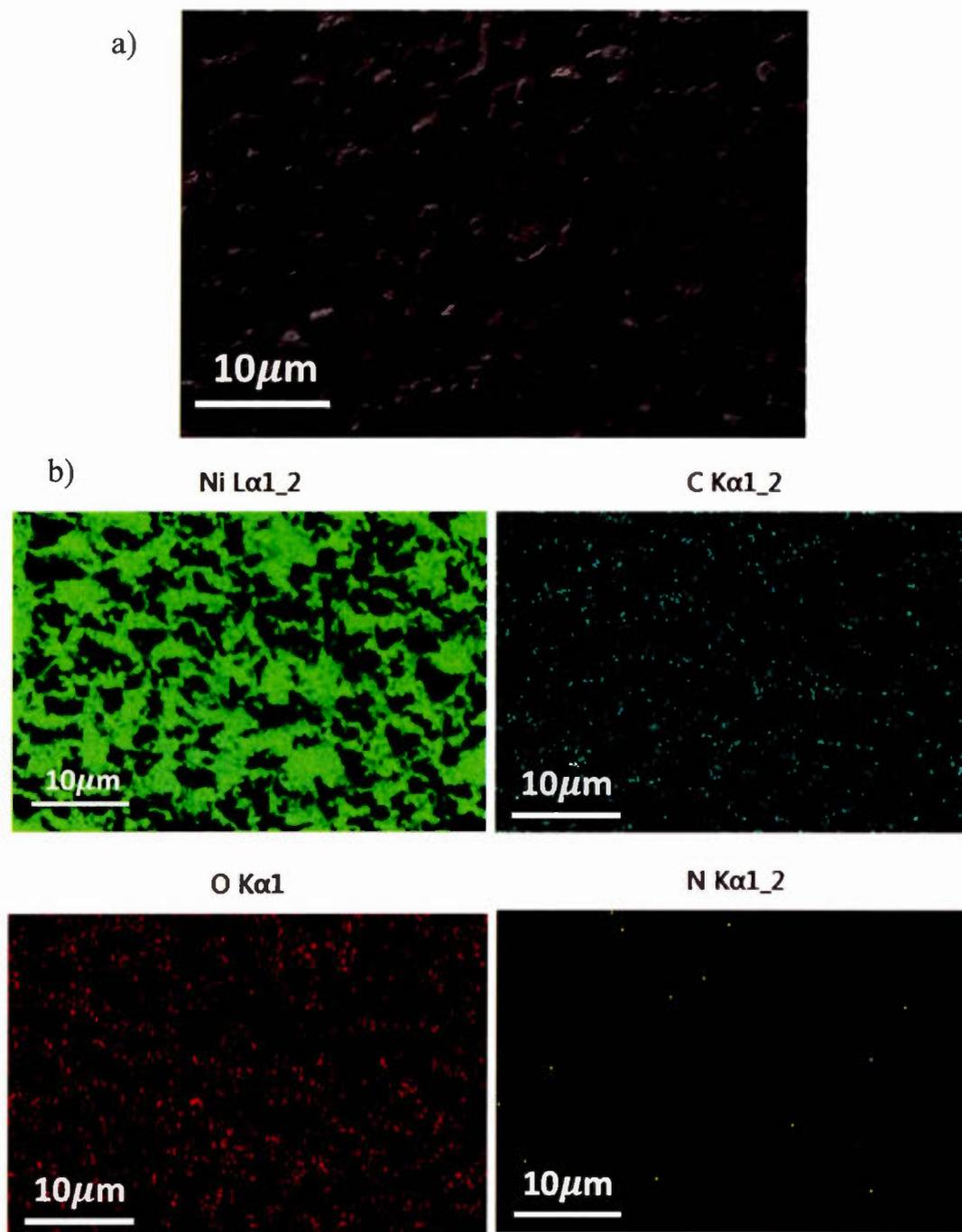


Figure 3. 29 : Cartographie EDS d'un échantillon de nickel après réaction CVD avec le nitrométhane pour 90 minutes

3.3.3. Analyse par diffraction par rayon X (DRX)

Le film de nickel utilisé est un film polycristallin, à 99,08% de pureté (produit de 'Sigma-Aldrich'). L'analyse par DRX a été faite pour différents films de nickel afin de vérifier la résistance de la polycristallinité de ce dernier en contact avec la température et le nitrométhane (figure 3.30).

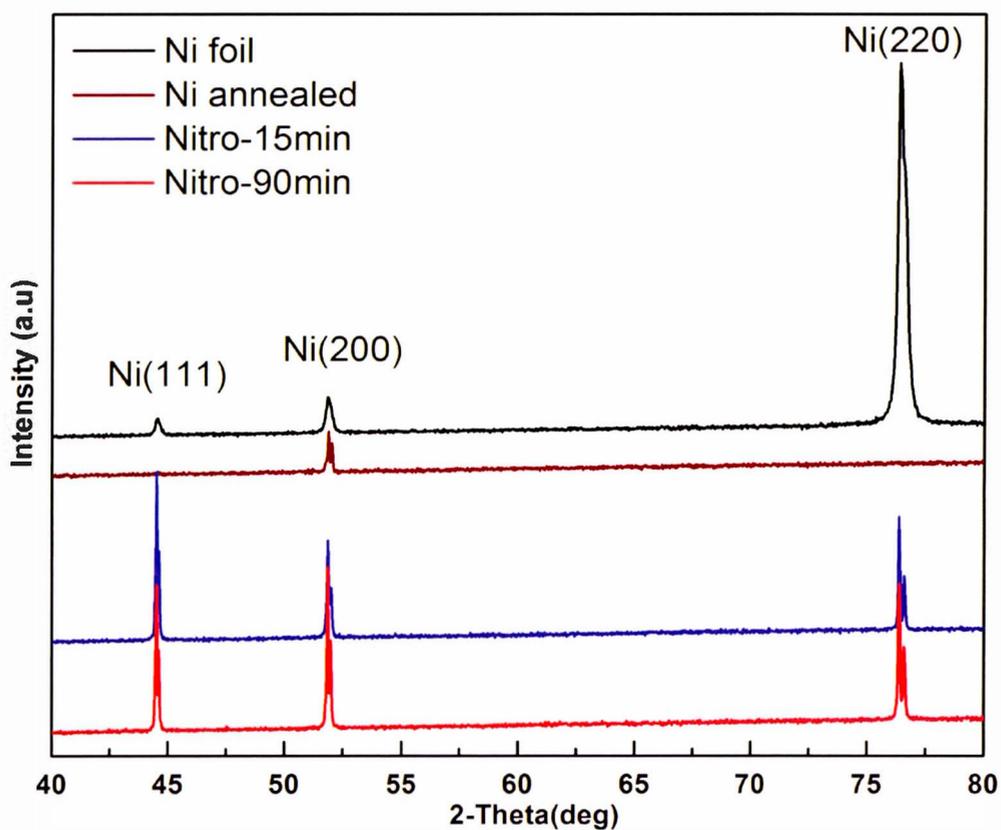


Figure 3. 30 : Spectres DRX des différents films de nickel

❖ Film Ni nu :

Le pic majoritaire, dans le spectre DRX, du film de nickel nu est à $76\ 2\theta$, ce qui prouve que le nickel utilisé est majoritairement Ni (220). Deux faibles pics se trouvent à $\approx 52\ 2\theta$ et à $\approx 45\ 2\theta$ qui correspondent, respectivement, à Ni (200) et Ni (111).

❖ Film Ni recuit :

Un recuit thermique, sous vide et avec l'introduction du dihydrogène pour 90 minutes, a provoqué un changement significatif des intensités des pics. En effet, les pics du Ni (220) et Ni (111) ont disparu et le pic Ni (200) a gardé son intensité.

❖ Film Ni Nitrométhane 15 et 90 minutes :

L'introduction du nitrométhane pour une courte durée (15 minutes) a été capable de changer, énormément, la cristallinité du catalyseur. Une diminution importante du pic Ni (220) a été constatée, ainsi, une augmentation des pics Ni (111) et (200). Ces pics sont rendus presque au même niveau.

Le catalyseur nickel a montré une bonne résistance à l'érosion causée par les atomes azotés qui se produit après 45 minutes. Pourtant, sa cristallinité change, d'une façon marquante, en contact avec la vapeur du nitrométhane même à une courte durée et même suite à un recuit thermique.

3.3.4. Caractérisation par Spectrométrie des photo-électrons X (XPS)

L'analyse par spectrométrie XPS de la bande Ni (2p) des films de nickel après contact, par réaction CVD, avec le nitrométhane pour 15 et 90 minutes, présente les mêmes pics Ni ($2p_{(3/2)}$) et Ni ($2p_{(1/2)}$) que ceux d'un film de nickel nu dans la littérature (voir figure A.6 dans appendis A). L'augmentation de la durée de 15 à 90 minutes, provoque une augmentation de ces pics.

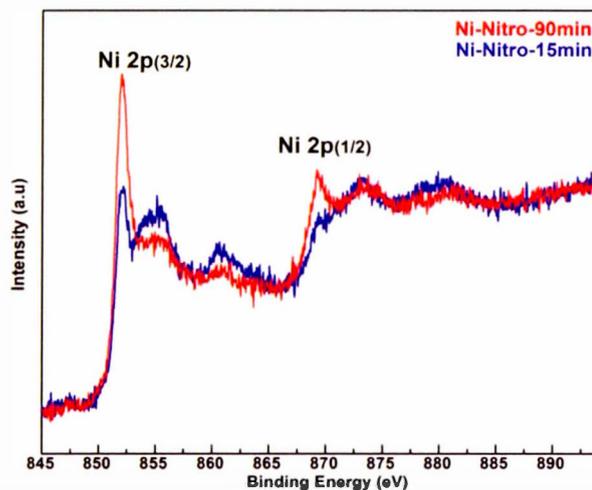


Figure 3. 31 : Spectre XPS de la bande Ni 2p du nickel en contact avec le nitrométhane pour 15 et 90 minutes

Après les réactions CVD avec le nitrométhane pour les temps 15, 45 et 90 minutes, les bandes C (1s) et O (1s) sont plus larges et décalées à gauche (présentent un shift). Ainsi, elles sont plus oxydées que dans le cas du nickel nu, ceci est dû aux atomes d'oxygènes présents dans le nitrométhane.

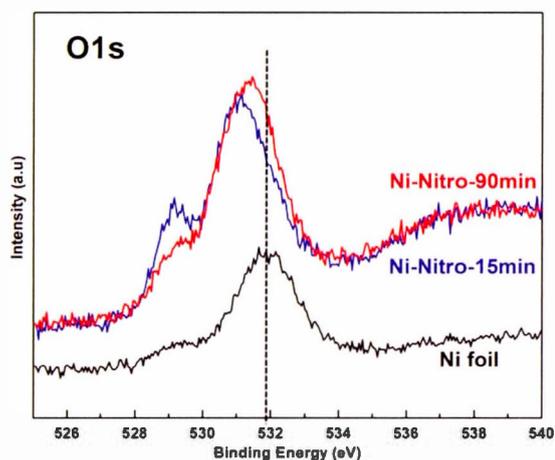


Figure 3. 32 : Spectre XPS de la bande 1s de l'oxygène du nickel nu et en contact avec le nitrométhane pour 15 et 90 minutes

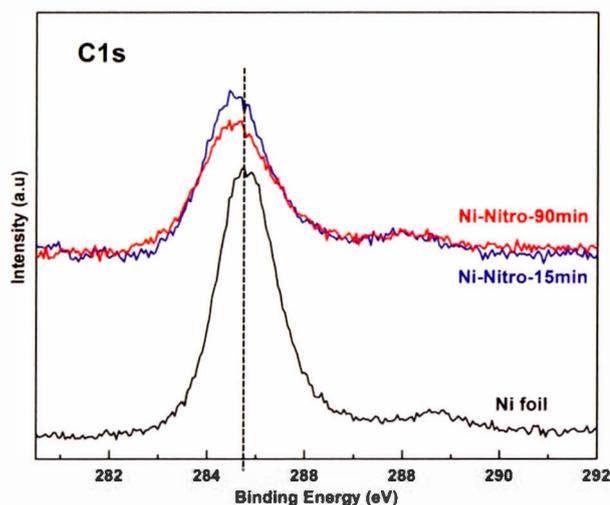


Figure 3. 33 : Spectre XPS de la bande 1s du carbone du nickel nu et en contact avec le nitrométhane pour 15 et 90 minutes

La bande N 1s du film de nickel nu est trop faible (N : 0%). À 15 minutes de l'introduction du nitrométhane, le pic est plus intense et le pourcentage de l'azote est plus important : 1,4%. À 90 minutes, le pic garde la même allure que la dernière, mais, le pourcentage de l'azote diminue à 0,9% (figure 3.34).

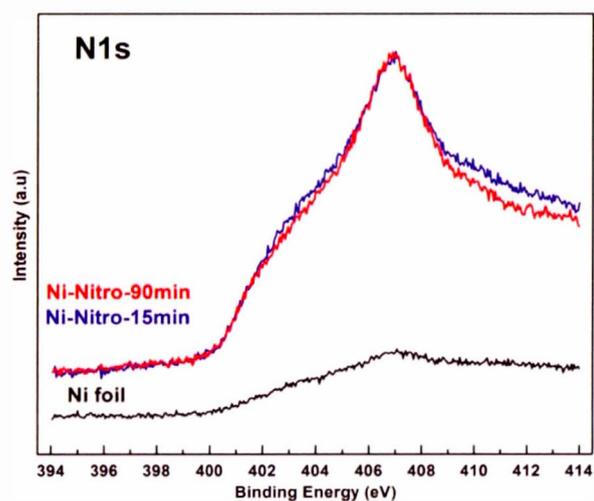


Figure 3. 34 : Spectre XPS de la bande 1s de l'azote du nickel nu et en contact avec le nitrométhane pour 15 et 90 minutes

3.4. Conclusion

La croissance du graphène par CVD nécessite un bon choix du catalyseur, ainsi que du précurseur de carbone. Concernant ce dernier, sa composition est très importante. Puisque ; en utilisant le nitrométhane comme précurseur et le cuivre comme catalyseur pour une durée de 90 minutes pour la réaction CVD (contrairement au cas du méthane), des échantillons complètement déformés et perforés sont obtenus. Alors, un précurseur qui contient, simultanément de l'oxygène et de l'azote ne permet pas l'obtention du graphène. Au contraire, il provoque l'érosion du catalyseur. En contrepartie, l'analyse par spectroscopie Raman réalisée à 10 minutes montre la présence des pics caractéristiques des produits à base de carbone sur les terrasses lisses et pas de présence de carbone à l'intérieure des pores. De ce fait, un changement du catalyseur du cuivre vers le nickel a montré que la cristallinité des catalyseurs a un effet sur le comportement des atomes des précurseurs de carbone. En effet, le phénomène d'érosion a été très lent dans le cas du nickel, pourtant les domaines de cristallinité de ce dernier changent significativement au contact du nitrométhane. Cependant, nous avons constaté qu'avec l'utilisation du nitrométhane comme précurseur pour les deux catalyseurs, nous n'avons pas la formation du graphène.

CHAPITRE IV

FABRICATION DES TRANSISTORS (FET) À BASE DE GRAPHÈNE ET CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUES

Introduction

La mobilité électronique intrinsèque des porteurs de charges dans le graphène est exceptionnelle, du fait que c'est un conducteur métallique à bande interdite nulle. De ce fait, il est considéré comme un candidat prometteur pour la fabrication des transistors à effet de champs (FET). En effet, pour réaliser l'électronique à base de graphène, différents types de graphène sont nécessaires; ainsi, la modulation de ses propriétés électriques (donc, de la bande interdite) et le contrôle de la densité des porteurs de charge par des moyens externes (porte : gate) et internes (dopage) sont d'une grande importance. Dans ce contexte, plusieurs études théoriques ont montré que le dopage avec des hétéroatomes est une approche commune pour atteindre cet objectif en ouvrant la bande interdite, ce qui fournit des voies pour des processus de transfert de charges efficaces, transformant le graphène en un semi-conducteur de type n ou p. (Wei *et al.*, 2009; Zhang, C., 2011)

En utilisant la CVD comme méthode de synthèse, du graphène dopé par l'azote a été obtenu avec du DMF (diméthylformamide) avec un dopage de 3,4%. (Gao *et al.*, 2012)

De même, du dopage de 1,2-3,2% a été obtenu en introduisant un mélange de CH₄ et NH₃ comme source de C et N pour 10 min à 800°C. (Wei *et al.*, 2009)

En utilisant les mêmes précurseurs et paramètres, mais, en séparant l'introduction de l'ammoniac à celle du méthane, du graphène N-dopé monocouche a été obtenu avec 0,25% de dopage. (Luo *et al.*, 2011; Lv *et al.*, 2012)

Dans ce travail, la synthèse du graphène N-dopé est faite par une méthode plus simple, par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en utilisant comme précurseur, de l'éthylènediamine (EDA). Une comparaison avec le graphène formé avec le méthane est nécessaire.

4.1 Synthèse et caractérisation de graphène et graphène N-dopé

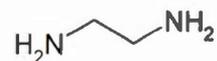
4.1.1 Synthèse par CVD

Le processus de la fabrication par CVD est déjà détaillé dans le chapitre III.

4.1.1.1 Graphène (PG)

La synthèse, par CVD, du graphène (en anglais : Pristine Graphene : PG) a été réalisée en utilisant le méthane comme précurseur de carbone pour une durée de 90 minutes.

4.1.1.2 Graphène N-dopé (NG)



L'éthylène diamine (EDA) est la source de carbone utilisée pour la synthèse du graphène N-dopé (NG : N-doped graphene). Cet hydrocarbure est un liquide incolore avec une odeur proche de celle de l'ammoniac, et une amine très basique. C'est un liquide inflammable, dont les vapeurs peuvent former un mélange explosif avec l'air quand il est chauffé au-dessus de son point d'éclair.

Ce précurseur est considéré comme un bon candidat pour avoir un bon dopage vu son rapport atomique (C:N:O) : (2:2:0). En effet, il ne contient pas d'oxygène et contient

deux atomes d'azotes, ce qui permet d'éviter l'effet corrosif de la présence simultanée de l'oxygène et de l'azote. La croissance CVD en utilisant ce produit nécessite un débit plus élevé de dihydrogène avec une pression totale de 10 Torr au lieu de 2 Torr et une durée de 30 minutes au lieu d'une heure et demie afin d'obtenir des monocouches de graphène.

4.1.2 Caractérisations

Après la croissance par CVD du graphène et du graphène N-dopé, ces derniers ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB), par spectroscopie Raman et par spectroscopie XPS.

4.1.2.1 Caractérisation par microscopie optique et MEB

La synthèse du graphène (PG) avec du méthane donne d'après l'imagerie MEB (figure 4.1) une surface continue, transparente (monocouche) et qui ne contient aucun défaut morphologique.



Figure 4. 1 : Imagerie MEB de la surface du catalyseur après la réaction avec le méthane

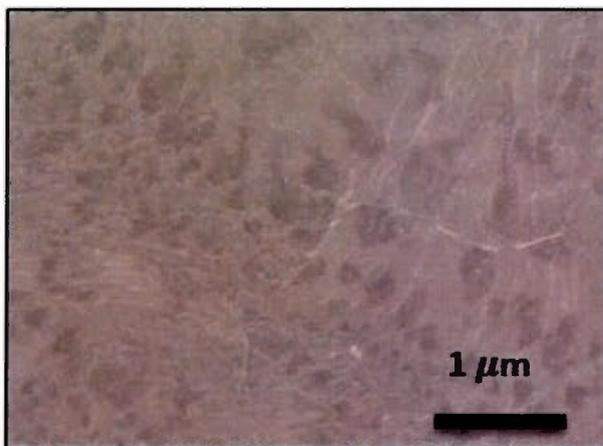


Figure 4. 2 : Imagerie MEB de la surface du catalyseur après la réaction avec l'EDA

L'image MEB montre que la synthèse avec l'EDA présente quelques domaines de graphène multicouches qui semblent croître à partir de sites spécifiques sur la première couche de graphène (figure 4.2).

4.1.2.2 Caractérisation par spectroscopie Raman

Afin de confirmer la présence du graphène sur les échantillons de cuivre après une réaction CVD, vérifier le nombre de couches obtenues et voir si le graphène est dopé ou non avec l'EDA, une caractérisation par spectroscopie Raman est nécessaire. Les spectres RAMAN ont été pris, en utilisant l'objectif 50×, à 514 comme longueur d'excitation et ils sont regroupés dans la figure 4.3.

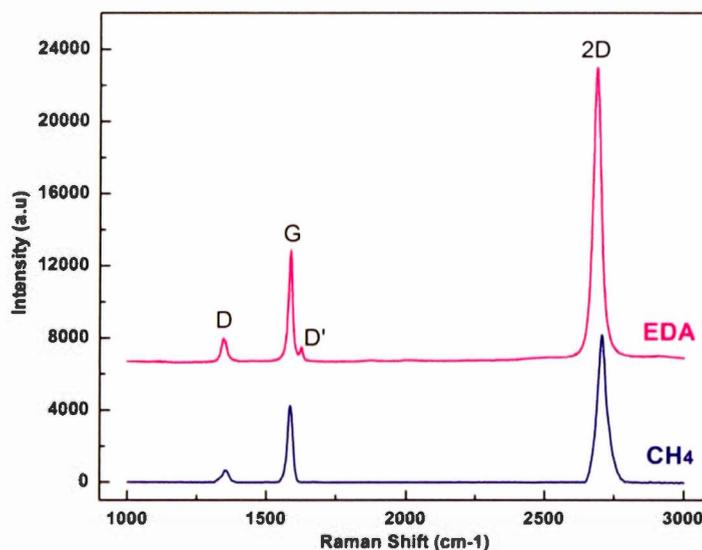


Figure 4. 3 : Spectres Raman des échantillons de cuivre après réaction CVD avec le méthane et l'EDA

Les deux réactions CVD avec le méthane et l'EDA donnent du graphène monocouche puisque les spectres correspondants présentent les trois pics caractéristiques du carbone, le pic D (à $\sim 1350\text{cm}^{-1}$) et le pic 2D (à $\sim 2700\text{cm}^{-1}$) qui est deux fois plus intense que le pic G (à $\sim 1590\text{cm}^{-1}$). Ainsi, le méthane donne du graphène pristine et l'EDA donne du graphène N-dopé. Le dopage est affirmé par la présence du pic D' (à $\sim 1626\text{cm}^{-1}$) qui apparaît à l'épaule du pic G. (Lv *et al.*, 2012)

4.1.2.3 Caractérisation par spectroscopie photoélectronique X (XPS)

Après assurer, à l'aide de la spectroscopie Raman, que du graphène monocouche a été obtenu à partir du méthane et la monocouche du graphène N-dopé a été obtenu à partir de l'éthylènediamine une analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

a été réalisée, afin de comparer la quantité des atomes C (1s) et N (1s) avant et après le dopage par l'azote.

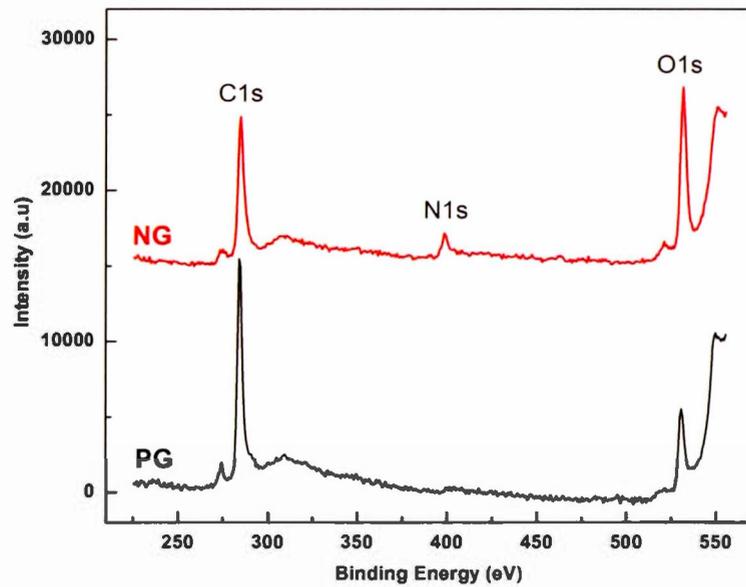


Figure 4. 4 : Spectres survol XPS du graphène obtenu à partir de méthane (PG) et de l'EDA (NG)

Les spectres survols XPS des films de graphène obtenus à partir de l'EDA montre l'apparition d'un pic entre 400eV et 425eV qui correspondent à l'azote (figure 4.4). Ceci confirme bien l'insertion de l'atome d'azote dans le réseau du graphène.

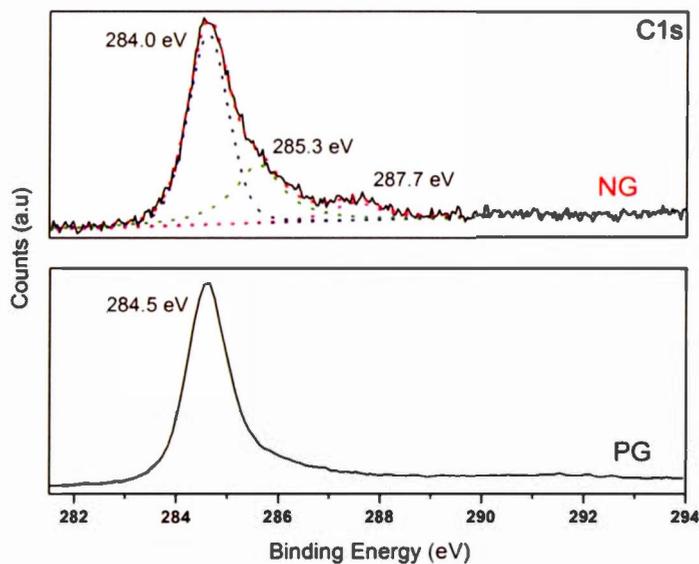


Figure 4. 5 : Spectre XPS de la bande 1s du carbone du PG et du NG

Le pic principal du carbone C 1s à 248,0eV pour NG et 248,5eV pour PG correspond à la liaison C-C sp^2 graphitique, ce qui indique que la majorité des atomes de carbone sont arrangés selon un réseau d'un nid d'abeille. Les petits pics à 285,3eV et à 287,7eV correspondent à des liaisons C-N et à des groupes oxygénés (figure 4.5).

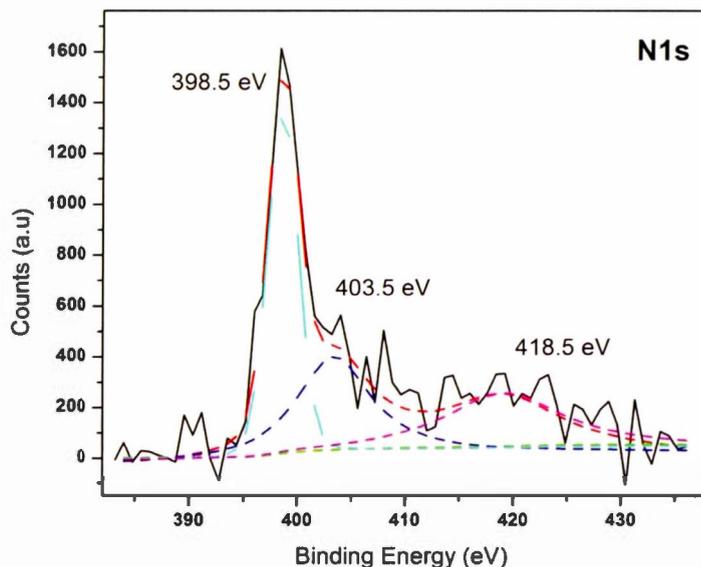


Figure 4. 6 : Spectre XPS de la bande 1s de l'azote du NG

Le spectre de la bande N (1s) confirme la présence de l'atome azote substitutionnel à 398,5eV, pyrrolique à 403,5eV et pyridinique à 418,5eV. (Lv *et al.*, 2012; Wei *et al.*, 2009)

Finalement, l'analyse par XPS indique que l'EDA permet d'obtenir un bon dopage avec un pourcentage de l'ordre de 3,7%.

4.2. Fabrication des transistors FET à base du graphène et du N-graphène

4.2.1. Processus du transfert

Après que les films de graphène ont été cultivés, par CVD, sur les catalyseurs de cuivre, un processus à suivre est nécessaire afin de les transférer vers un autre substrat. Ce dernier doit être le SiO₂/Si pour une fabrication d'un transistor à effet de champ (FET), puisque le dioxyde de silicium peut former le canal N et le silicium peut former le canal P. Les étapes du processus de transfert sont les suivantes :

4.2.1.1. Déposition d'un polymère (PMMA)

Malgré que le graphène présente des propriétés mécaniques exceptionnelles, son épaisseur de quelques couches atomiques rend difficile, voire impossible, le transfert d'un film de graphène sans engendrer la rupture du matériau. C'est pour cette raison, l'ajout d'un support mécanique est nécessaire afin de faciliter la manipulation de la couche de graphène de le protéger. Ce support est le polymère poly (méthacrylate de méthyle) : PMMA. Ce dernier est déposé sur le film de graphène-cuivre en utilisant le spin-coater (la tournette : figure 4.7) avec une vitesse de l'ordre de 1200 rpm pour 30 secondes.



Figure 4. 7 : Spin-coater

Par la suite l'échantillon est recuit sur la plaque chauffante pour une minute à 115 °C afin de sécher le polymère et de bien l'adhérer sur le film de graphène.

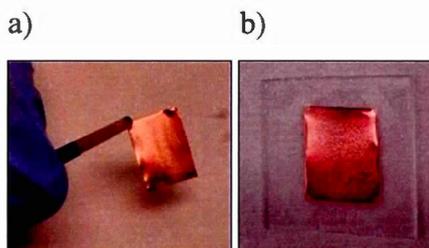


Figure 4. 8 : Échantillon de cuivre après la CVD (a) et déposition du PMMA (b)

4.2.1.2. Gravure du cuivre

Après le recuit de l'ensemble cuivre-graphène-PMMA, ce dernier est placé prudemment sur la surface d'une solution de persulfate d'ammonium, en mettant la face du cuivre en contact avec le liquide. Ainsi, avec le temps, cette solution commence à dissoudre le cuivre jusqu'à sa disparition complète. A la fin de cette étape, on trouve un film transparent qui flotte sur la surface de la solution de gravure (etching solution).

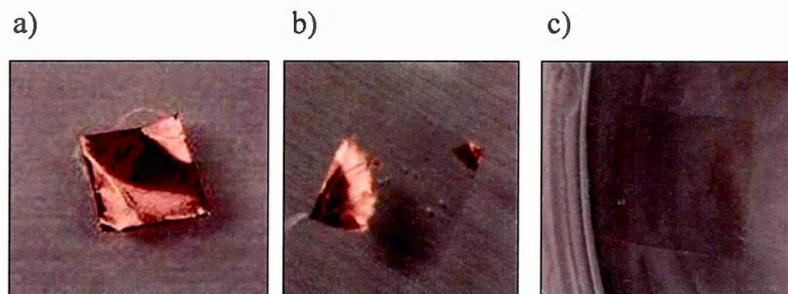


Figure 4. 9 : Dissolution du cuivre dans la solution acide

4.2.1.2. Dépôt sur le SiO₂/Si

Avant de déplacer le film transparent obtenu, il faut éliminer toute trace de la solution acide. C'est pour cette raison, l'échantillon est placé sur la surface d'une solution d'eau nanopure pour 10 minutes, en répétant cette étape trois fois.

De plus, les substrats de SiO₂/Si doivent être propres et de tailles proches de celles des échantillons de graphène. Ainsi, la plaquette de silicium est coupée en petits morceaux. Ensuite, ces derniers sont bien nettoyés dans une solution de Piranha (mélange d'acide sulfurique H₂SO₄ et de peroxyde d'hydrogène H₂O₂).

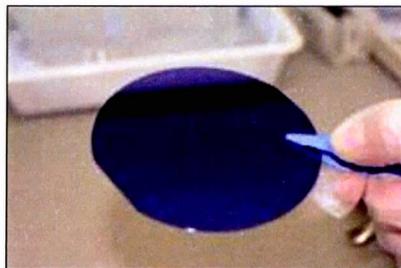


Figure 4. 10 : Plaquette de SiO₂/Si avant découpage

Après avoir séché le substrat, le film de graphène-PMMA est déplacé sur ce dernier et l'ensemble est mis sous vide toute la nuit afin de sécher l'échantillon et d'avoir une bonne adhésion entre le film de graphène et le substrat.

4.2.1.3. Dissolution du PMMA

À la fin du transfert, il ne reste qu'à éliminer la couche du polymère. Ceci se fait, simplement, en immergeant l'échantillon dans une solution d'acétone chauffée à 30 °C pour 12 heures. Après, l'échantillon est récupéré, rincé avec de l'isopropanol et séché avec de l'azote et on obtient, à la fin, du graphène déposé sur du SiO₂/Si.

Des images MO montrent que le graphène PG est transparent et uniforme sur le substrat SiO₂/Si, pourtant, on voit le film du graphène NG ce qui montre qu'il est plus carboné (figure 4.11).

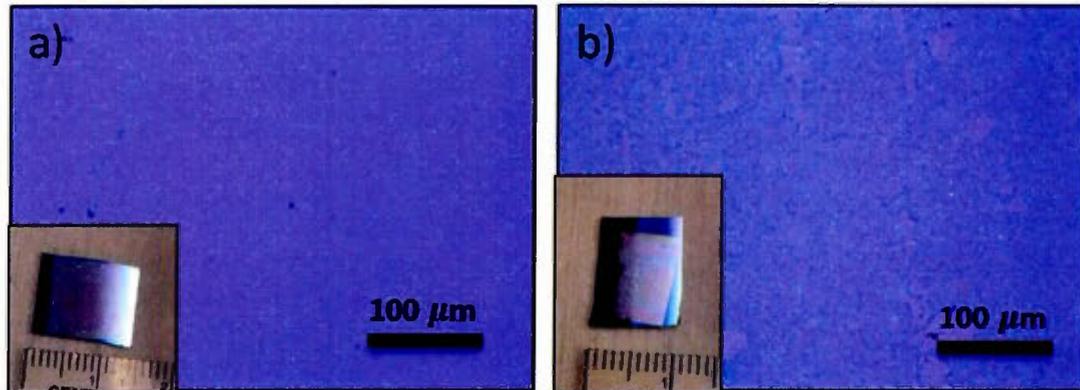


Figure 4. 11 : Films de graphène PG (à gauche) et NG (à droite) sur SiO_2/Si

4.2.2. Fabrication des électrodes

L'étape qui suit est la configuration des composants des électrodes (la source et le drain) sur l'ensemble graphène- SiO_2/Si . La méthode d'impression utilisée est le shadow masking, dont le principe est détaillé dans le premier chapitre (I) et qui se fait en déposant une couche métallique sur l'échantillon en utilisant un masque d'ombre.

4.2.2.1. Déposition des masques (*shadow masks*)

Les masques utilisés sont de type : « SPI Calibrated Asbestos Index Grids ». Ce sont des grilles en cuivre perforées en petits carrés (figure 4.12). Les grilles utilisées sont les « supers grids » avec 74% de surface ouverte, 20 μm largeur de barre et 105 μm le carré de la grille.

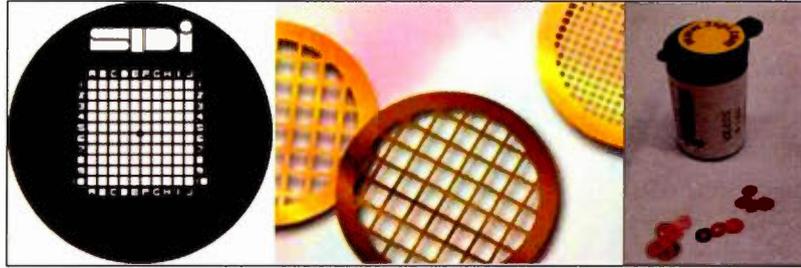


Figure 4. 12 : Masques (Shadow masks) utilisés (de type super grids)

Les grilles sont déposées une par une sur les surfaces de graphène-SiO₂/Si désirées et, ensuite, sont collées, prudemment à l'aide d'un ruban adhésif.



Figure 4. 13 : Masques déposés sur la surface du graphène-SiO₂/Si

4.2.2.2. Dépôt de chrome et or sous vide

Le métal à déposer sur le graphène-SiO₂/Si, pour configurer les électrodes, est l'or. Cependant, à cause de la délamination de l'or sur la surface du graphène, une couche de chrome doit être déposée avant. Cette couche va créer un lien plus solide entre le graphène et l'or.

La méthode de dépôt utilisée est l'évaporation sous vide par effet Joule et l'instrument utilisé est dans l'image suivante :

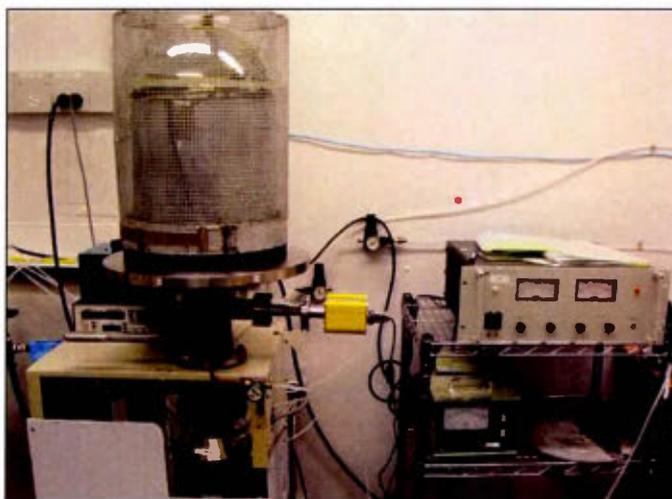


Figure 4. 14 : Évaporateur sous vide à effet de Joule

Le dépôt du chrome et or se fait selon les étapes suivantes :

- 1- On doit toujours commencer par mettre en marche les pompes et purger la cloche à l'aide de l'azote.
- 2- En soulevant la cloche, on peut mettre en place, d'une part, l'or et le chrome, chacun dans son bateau et dans sa position correspondante, tout en connectant les bateaux au système. D'une autre part, en haut, les échantillons en les plaçant vers le bas sur une lame de verre (figure 4.15).
- 3- On remet la cloche et on crée le vide, en utilisant les vannes de pompage, jusqu'à arriver à une pression inférieure à 10^{-6} Torr.
- 4- En augmentant, simultanément, le voltage et le courant, on commence à chauffer les bateaux et donc la matière dedans. Ainsi, le métal atteint son point de fusion et par la suite son point de vaporisation et commence à s'évaporer. Ainsi, en allant vers le haut de la cloche, la matière évaporée se condense à l'état solide sur le substrat jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée.

En effet, le dépôt des deux matières se fait un par un, en commençant par le chrome. En outre, chaque métal nécessite un certain ordre de voltage et de courant pour atteindre son point de fusion et un certain débit pour avoir la bonne épaisseur.

Tableau 4. 1 : Paramètres de déposition des métaux sur le graphène en utilisant l'évaporateur sous vide à effet de Joule

| Paramètres | Chrome | Or |
|------------|---------|---------|
| Voltage | 4V | 4V |
| Courant | 32A | 12A |
| Débit | 0.10Å/s | 0.50Å/s |
| Épaisseur | 5nm | 60nm |

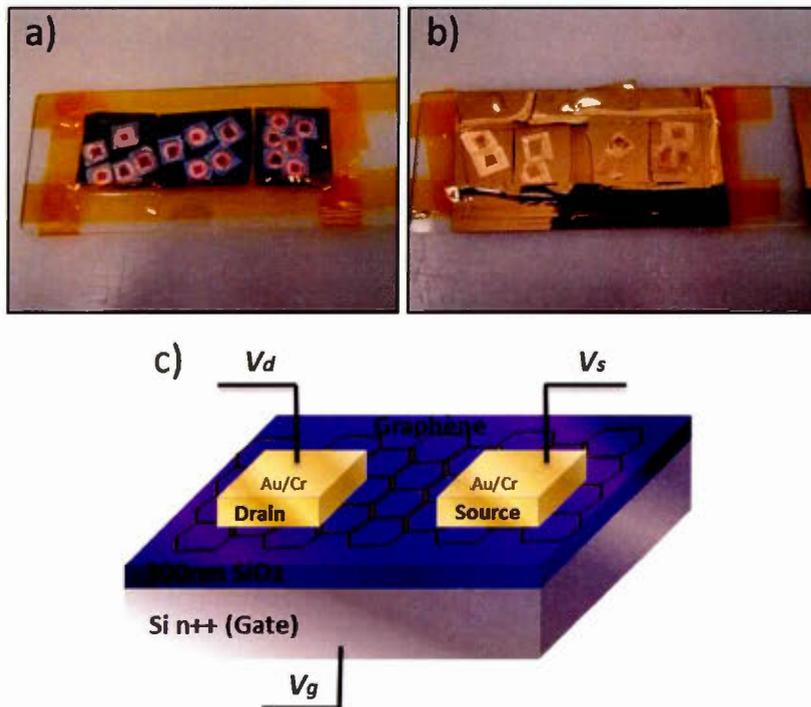


Figure 4. 15 : Échantillons de graphène sur des plaques de SiO₂/Si avant et après déposition du chrome et de l'or

- 5- À la fin, le voltage et le courant sont remis à zéro, le système est refroidit, la cloche est purgée et les échantillons sont récupérés (voir figure).

Après le processus du dépôt, les masques peuvent être enlevés prudemment et on peut obtenir avec chaque masque jusqu'à 50 électrodes.



Figure 4. 16 : Image MO d'un échantillon de graphène sur SiO₂/Si après dépôt du Cr et Au

4.3. Mesures Électriques

Après la fabrication et la configuration des transistors (FET) à base du graphène (PG) et du graphène N-dopé (NG), on passe à la caractérisation électrique, en prenant les différentes mesures électriques. L'appareil utilisé est la Probe-Station, dont l'image est dans la figure suivante :

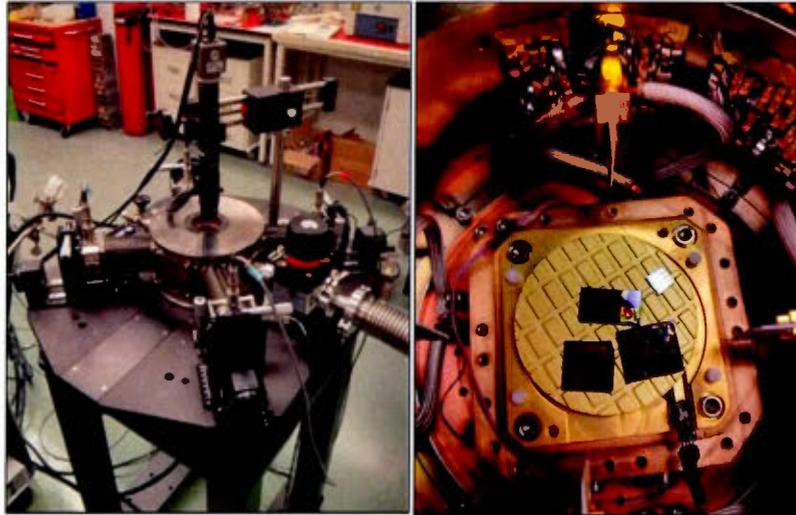


Figure 4. 17 : Probe Station utilisée

Son utilisation consiste à ouvrir le système après que le vide soit brisé, mettre les échantillons sur la plaque en or, refermer le système et recréer le vide avec une pression plus basse que 10^{-6} Torr. En mettant en marche la caméra, on peut choisir l'électrode à analyser et y rapprocher, ainsi, les deux pointes qu'on utilise pour appliquer le voltage.

Ainsi, une de ses pointes est liée à la source, pour donner le courant I_s , et la tension V_s , et l'autre au drain pour donner I_d et V_d . Une troisième pointe est liée en bas à la plaque en or et donc à la grille (gate) pour donner I_g et V_g .

Deux caractéristiques électriques sont nécessaires à mesurer pour analyser les propriétés électriques et le transport de charge du graphène et du graphène N-dopé, qui sont : caractéristiques de sorties (Output : I_d - V_d) et de Transfert (I_d - V_g).

4.3.1. Caractéristiques de sortie (Output : I_d - V_d)

Différentes courbes du courant du drain en fonction du voltage du drain ont été prises en changeant à chaque fois le voltage de la grille V_g (entre -60V et +60V).

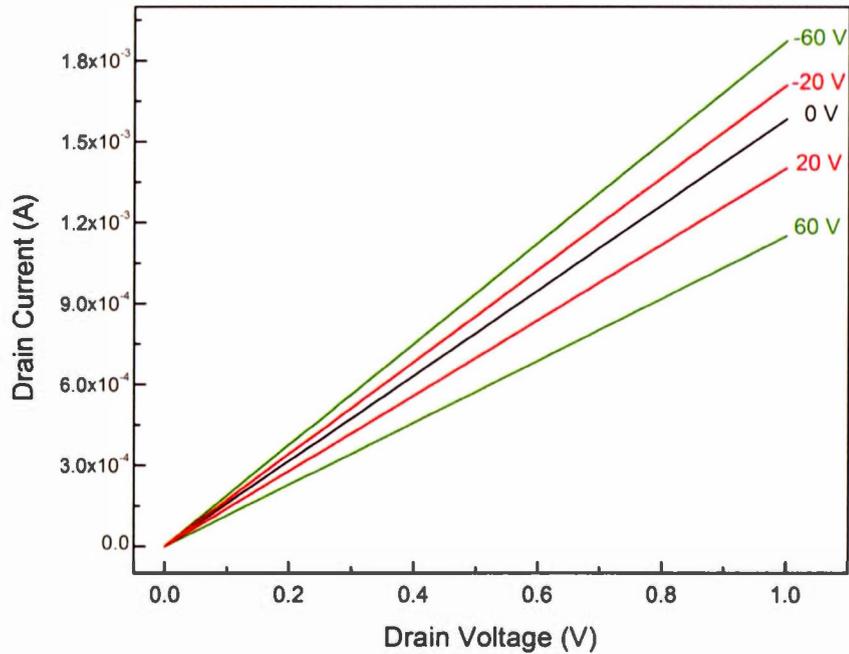


Figure 4. 18 : Courbes I_d - V_d du PG avec différentes valeurs de la tension de la grille V_g

La linéarité et la dépendance du courant avec le voltage (I_d - V_d) dans les deux cas révèlent une bonne conductivité et un bon contact ohmique entre les plots Au/Cr et la couche du graphène.

Concernant le graphène (PG : figure 4.18), le courant (I_d) augmente bien avec la diminution de la tension de la grille (V_g) indiquant, ainsi, un comportement de type p.

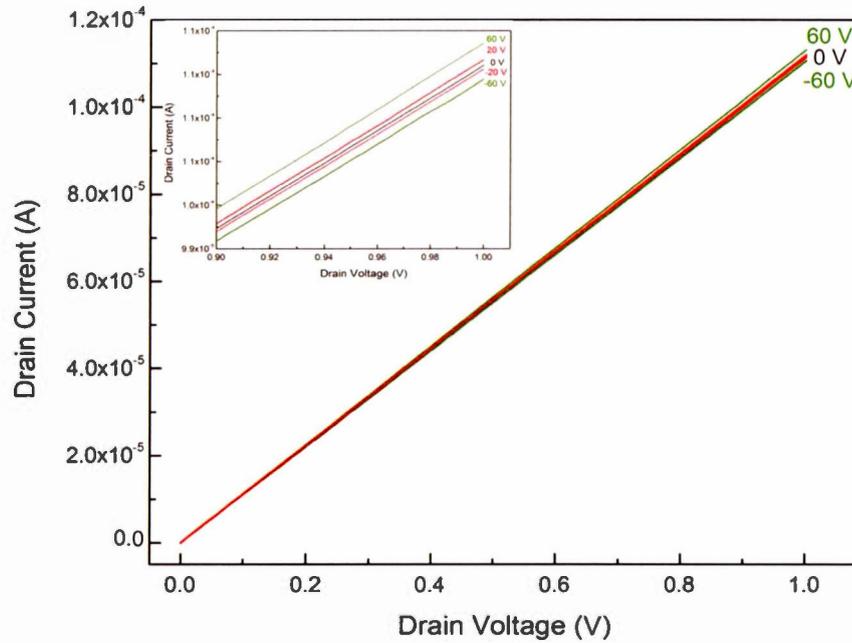


Figure 4. 19 : Courbes I_d - V_d du graphène N-dopé avec différentes valeurs de la tension de la grille

Concernant le graphène N-dopé (NG : figure 4.19), le courant (I_d) diminue lentement avec la diminution de la tension de la grille (V_g) indiquant, ainsi, un changement des comportements conductrices du type p vers un comportement de type n après le dopage avec l'azote.

4.3.2. Caractéristiques de Transfert : (I_d - V_g)

Afin d'investiguer le comportement du courant de la source et du drain en fonction de la tension de la grille, on porte en graphique I_d en fonction de V_g . Ceci nous donne,

ainsi, une idée sur la position du point Dirac du graphène et si cette dernière change avec le dopage-N.

a) Graphène (PG) :

Dans le cas du graphène (PG), le point Dirac peut se positionner différemment. En effet, selon la courbe dans la figure 4.20, dans les conditions de vide (Pression $<10^{-6}$ Torr ; courbe noire), le point Dirac se localise à -10V. Dans les conditions ambiantes (sans vide ; courbe bleue), le pic (point Dirac) se déplace vers la droite vers 20V. Avec le temps (sous la pression ambiante ; courbe verte), ce pic se déplace de plus en plus vers la droite vers 60V. Ce déplacement vers la droite du point Dirac est dû au dopage de type-p du graphène. Ce processus provient de l'absorption des molécules de gaz ambiant (de l'air surtout des atomes oxygènes) supprimant, ainsi, les électrons du graphène. (Jia *et al.*, 2013)

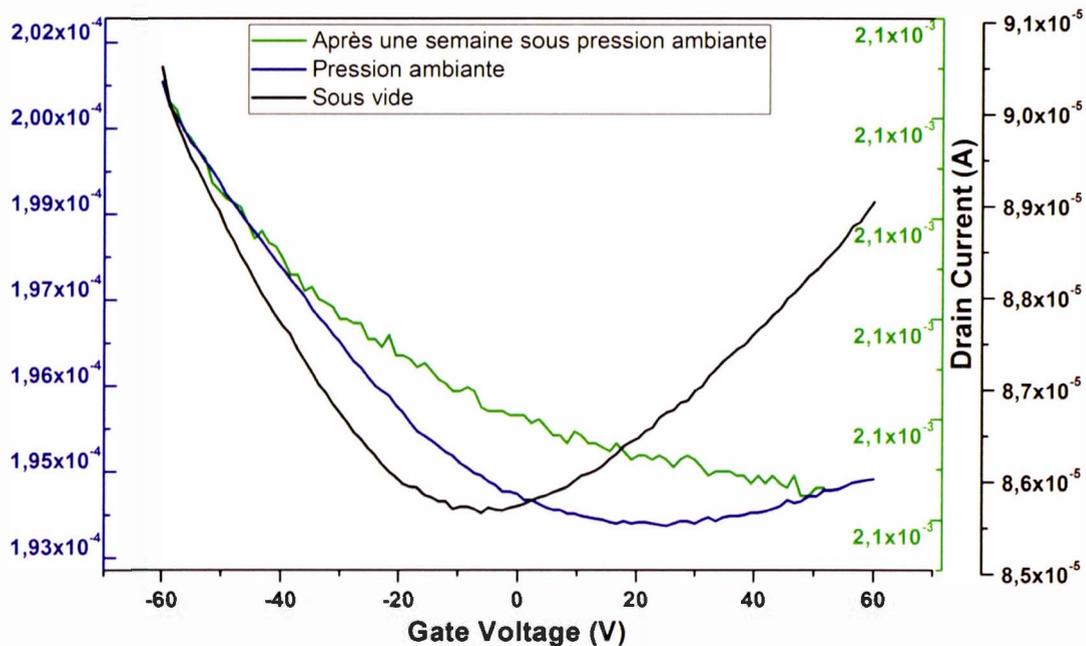


Figure 4. 20 : Courbes I_s - V_g des graphènes pristine à $V_d=0V$

Le p-dopage des molécules d'oxygènes physisorbées peut être renversé par un recuit thermique (à 200°C) sous les conditions de vide. Ainsi, le pic Dirac se déplace des zones positives vers le -10V. (Jia *et al.*, 2013; Zhang, C., 2011)

b) Graphène N-dopé (NG) :

La figure suivante regroupe les courbes I_s-V_g du graphène et du graphène N-dopé à $V_d=0V$, dans les conditions de vide. Elle montre que le dopage avec l'azote provoqué le déplacement du point Dirac de -10V à -50V (un déplacement vers la gauche). Ceci prouve bien que certains atomes de carbones ont été substitués par des atomes d'azote.

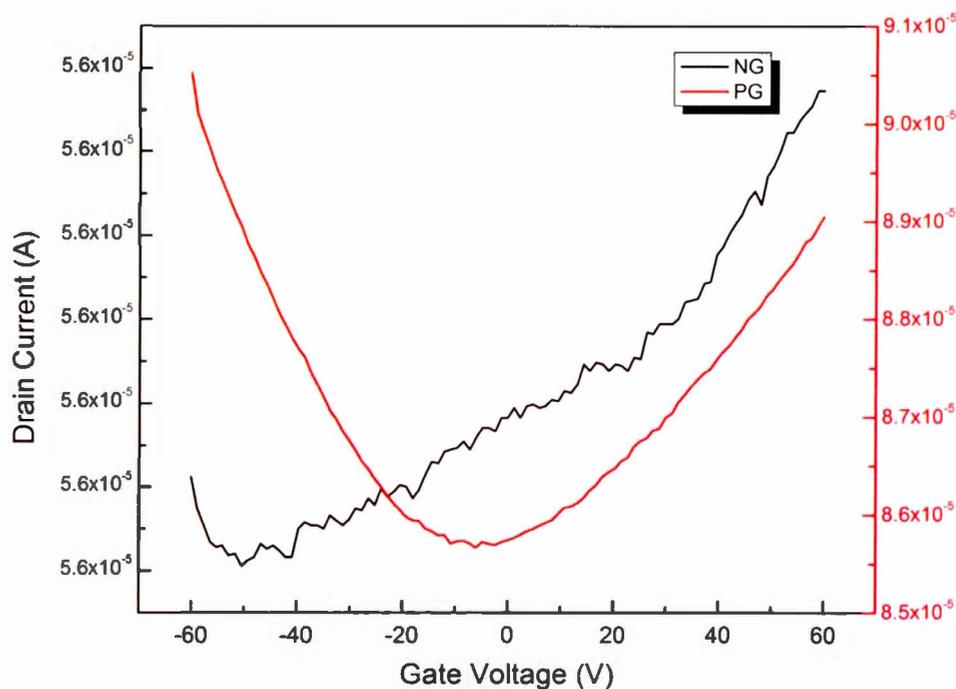


Figure 4. 21 : Courbes I_s-V_g des graphènes pristine et N-dopé à $V_d = 0V$

4.4. Conclusion

Le dopage du graphène a été réalisé, dans ce travail, par une simple méthode en utilisant la CVD et l'éthylènediamine (EDA) comme précurseur de carbone qui a engendré un bon dopage (N : 3,7%). Par la suite, la réalisation des transistors (FET) à base du graphène et du graphène N-dopé a montré un changement significatif dans le transport de charges. En effet, les mesures électriques montrent un comportement de type-n dans le cas du graphène N-dopé. Ce dernier a montré une bonne stabilité électrique et permet d'être la base d'un capteur de gaz dans le futur travail. (Atta *et al.*, 2015; Tien, D. H. *et al.*, 2016)

CONCLUSION GÉNÉRALE

Depuis sa découverte, le graphène a été étudié de manière approfondie et sa synthèse est liée directement à la composition des précurseurs à base de carbone, d'azote et d'oxygène et la nature du catalyseur de croissance utilisé comme le cuivre et le nickel.

Dans ce contexte, deux objectifs ont été réalisés dans ce mémoire. Une étude systématique sur le comportement du cuivre comme catalyseur durant la croissance du graphène à partir des molécules azotées a été réalisée. En utilisant le cuivre et le nitrométhane (CH_3NO_2) comme précurseur contenant des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote nous avons constaté qu'il a un effet direct sur la morphologie du cuivre et la nature du graphène N-dopé. En effet, la présence simultanée de l'oxygène et de l'azote induit une érosion des catalyseurs. Les surfaces du cuivre obtenu après croissances affichent une perte de masse accompagnée par la formation des trous. La caractérisation, de la surface des différents échantillons de cuivre après réaction CVD à 10 minutes avec le nitrométhane, par microscopie électronique à balayage a montré l'apparition des pores qui dominent toute la surface du catalyseur. L'analyse par spectroscopie Raman montre la présence des pics caractéristiques des produits à base de carbone seulement à l'extérieur des pores (surfaces lisses), mais pas à l'intérieur de ces pores. En augmentant la durée de la réaction CVD à 20 minutes, le nombre de cratères diminue, mais la taille de ces derniers augmente. À 45 minutes, la surface du cuivre érodée subit une reconstruction de la surface en fermant les pores. Cette étape est accompagnée par une évaporation du cuivre/fractions organique sur le tube du quartz à la de la fournaise. Cette évaporation est plus apparente à 90 minutes. À l'aide de la spectroscopie XPS, il a été montré que la matière évaporée est identique à

celle du catalyseur contenant du cuivre, du carbone, de l'oxygène, ainsi qu'une bonne quantité en azote (1,4%). En revanche de la reconstitution de la surface du cuivre en augmentant à chaque fois la durée de la réaction, l'analyse par EDS ne montre aucune différence de la composition en matière des différents échantillons de cuivre. Au contraire, elle est très similaire à celle du cuivre propre et du cuivre avec du graphène. De même, d'après l'analyse par DRX, le nitrométhane n'a pas d'influence sur la cristallinité de ce catalyseur. De ce fait, un changement du catalyseur du cuivre vers le nickel a montré que la nature et la cristallinité des catalyseurs ont un effet sur le comportement des atomes des précurseurs de carbone. En effet, le phénomène d'érosion a été très lent dans le cas du nickel, puisque les pores ne commencent à apparaître qu'à partir de 45 minutes de croissance. Une autre différence a été constatée concernant les domaines de cristallinité du nickel qui changent significativement au contact du nitrométhane. Cependant, pour les deux catalyseurs, nous avons constaté qu'avec l'utilisation du nitrométhane comme précurseur, il n'y a pas la formation du graphène.

Dans une deuxième partie, l'éthylènediamine (EDA), une molécule avec deux atomes de carbone, deux atomes d'azote et aucun atome d'oxygène a été choisie comme un bon candidat pour la croissance par CVD du graphène N-dopé par l'azote. Ce précurseur de carbone a permis d'obtenir du graphène monocouche de bonne qualité avec un bon dopage de l'ordre de 3,7% comparativement à la littérature. Par ailleurs, les transistors à effet de champ (FET) à base du graphène (PG) et du graphène N-dopé (NG) ont été fabriqués. La configuration des électrodes par dépôt de l'or a été faite en utilisant une simple méthode qui est propre et qui ne nécessite pas l'utilisation de la photolithographie ou de l'exposition à une radiation (UV ou X) ; c'est le « Shadow masking ». Ainsi, elle permet de conserver la qualité du graphène

sans lui provoquer des dommages mécaniques ou chimiques. Par la suite, en utilisant la « Probe station», les différentes mesures électriques ont montré un changement significatif dans le transport de charges après le dopage du graphène. En effet, les courbes électriques (caractéristiques de sorties (I_d-V_d) et transfert (I_d-V_g)) montrent un changement du comportement de type-p vers un comportement de type-n après l'utilisation de l'EDA. En conclusion, une bonne stabilité et sensibilité électrique ont été affirmées ce qui permet d'utiliser ces transistors en tant que capteur de gaz (ammoniac) dans le futur.

APPENDIS A

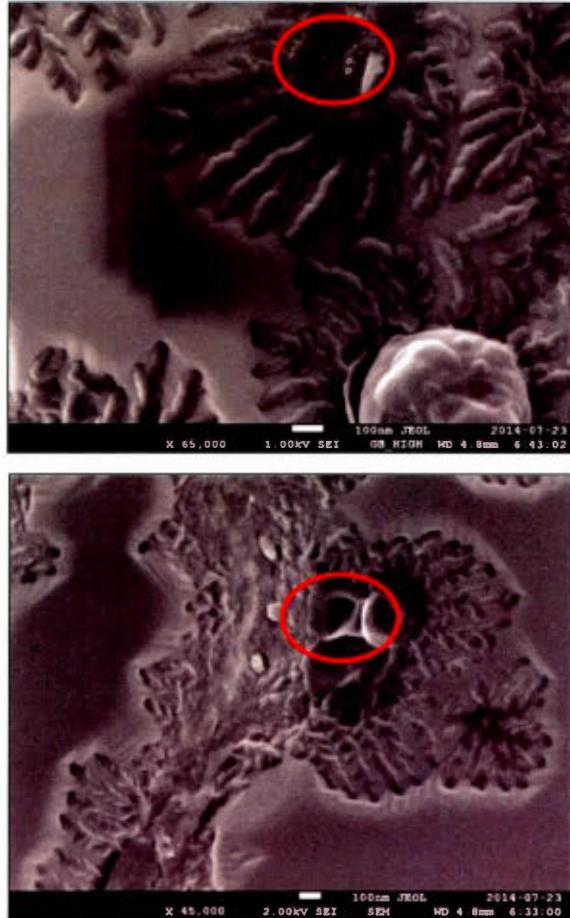
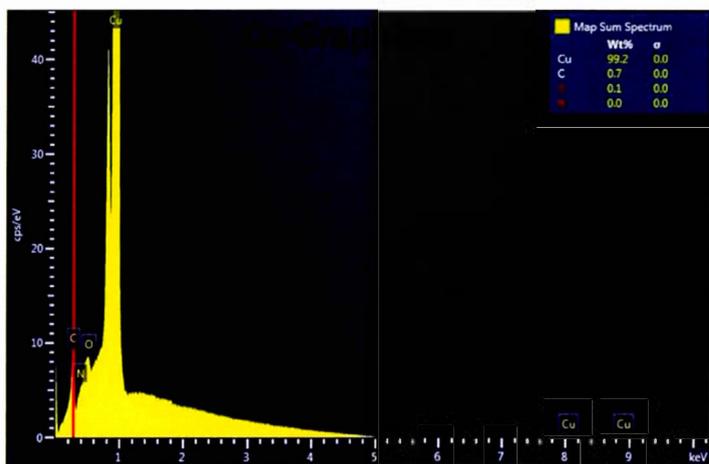
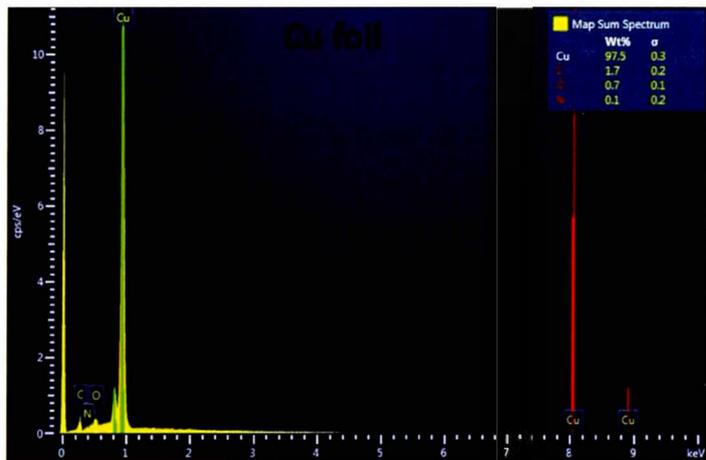
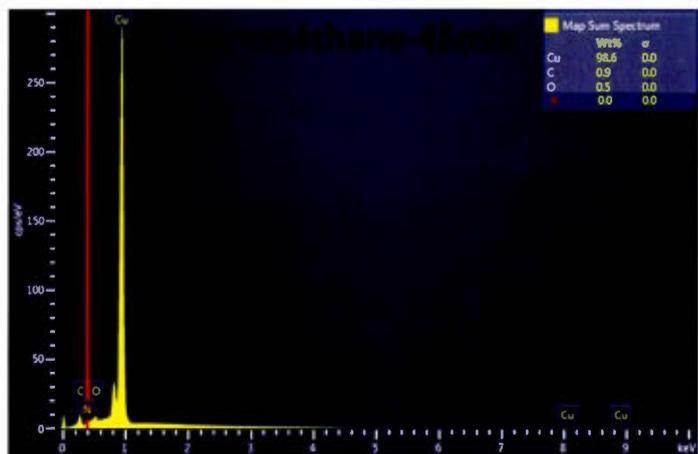
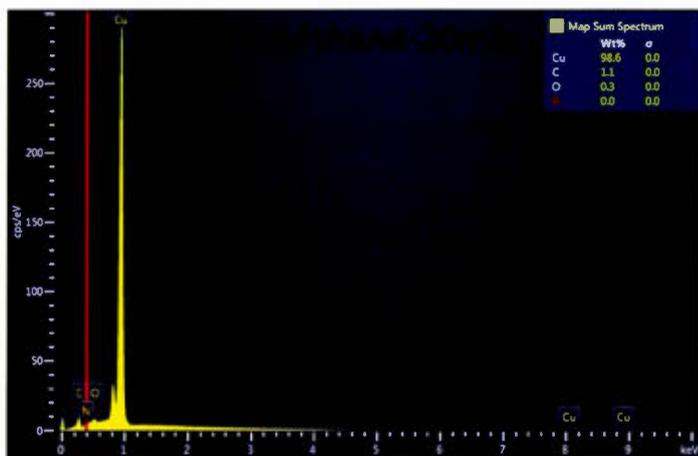
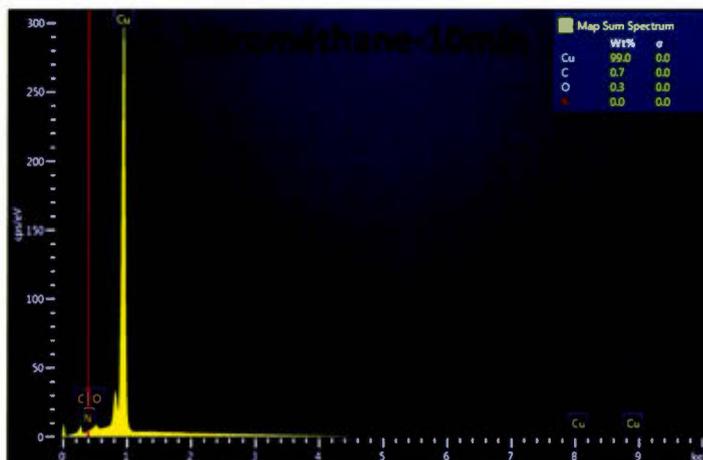


Figure A. 1 : Images MEB des échantillons de cuivre après réaction CVD avec le nitrométhane à 10 minutes





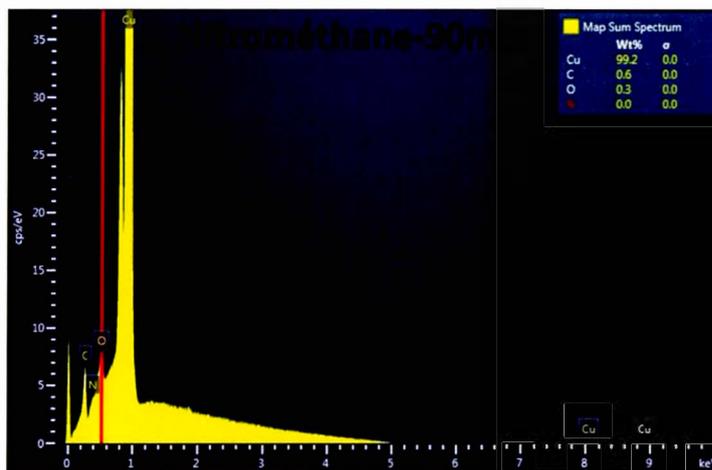


Figure A. 2 : Spectres des intensités EDS des échantillons de cuivres

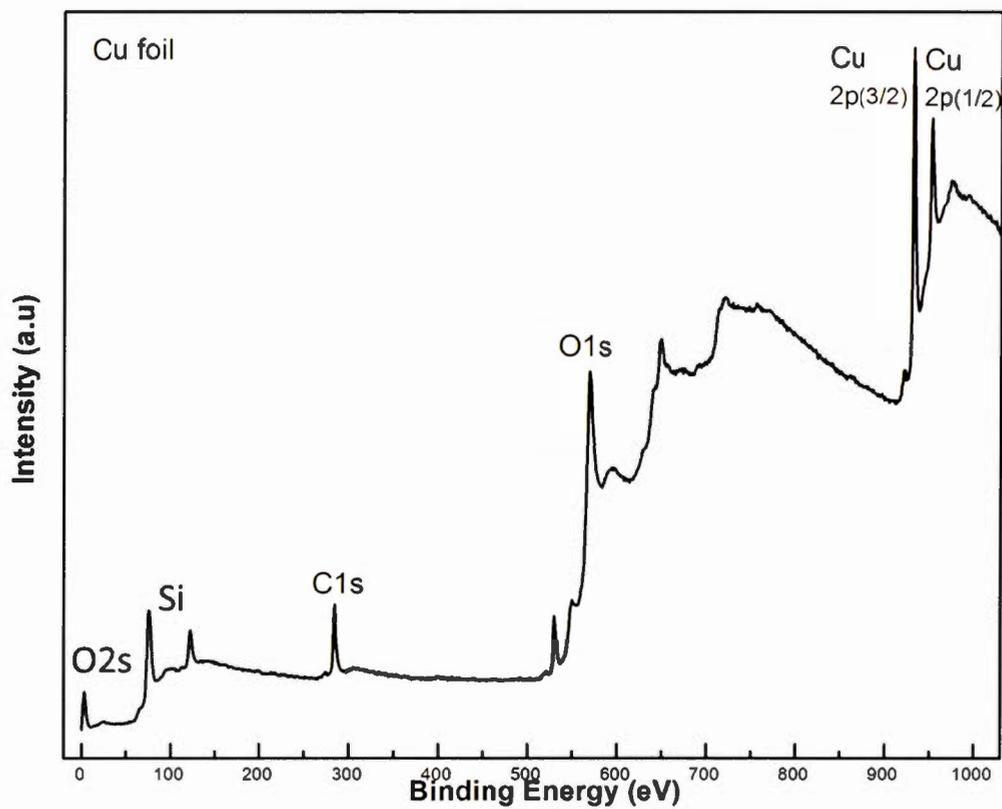
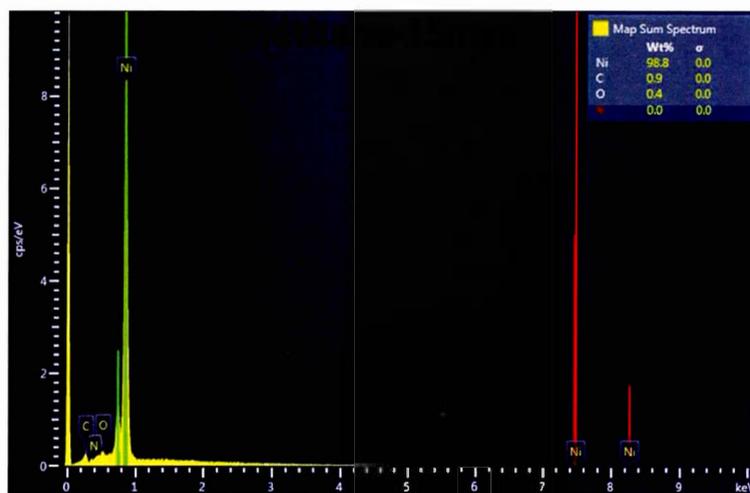
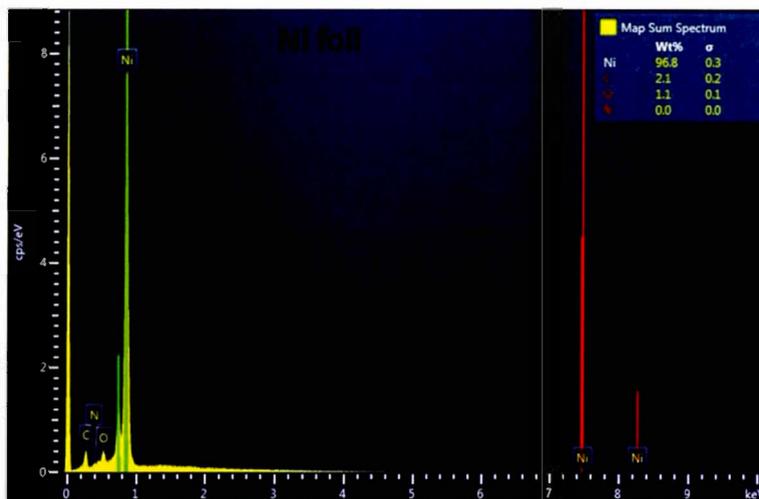


Figure A. 3 : Spectre XPS survol du film de cuivre nu



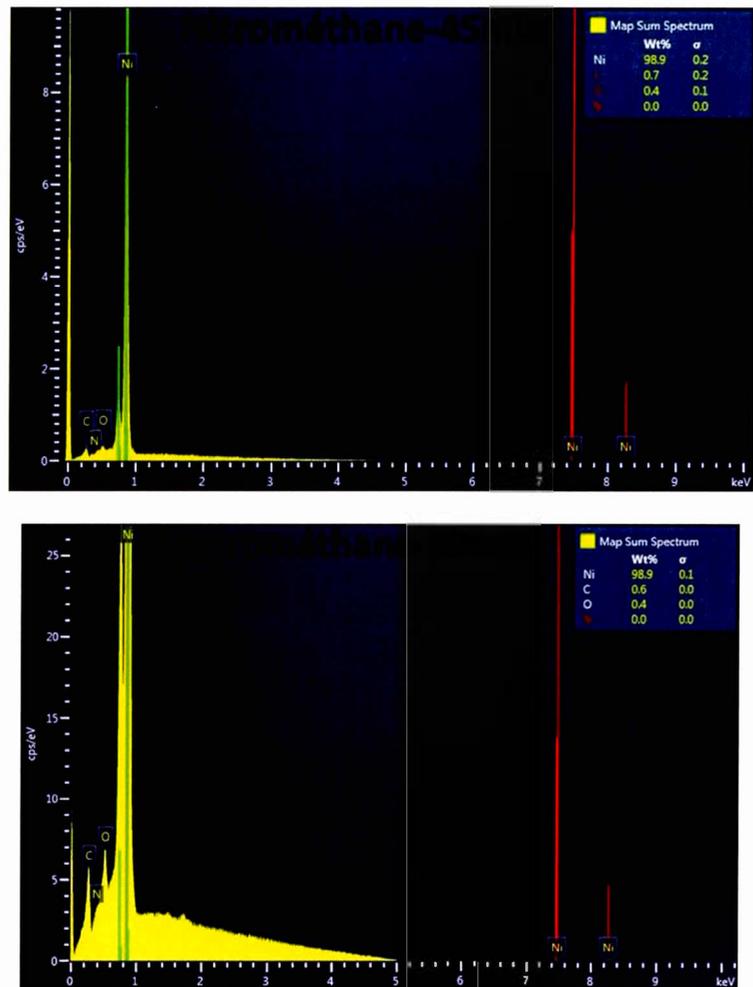


Figure A. 4 : Spectres des intensités EDS des échantillons de cuivres

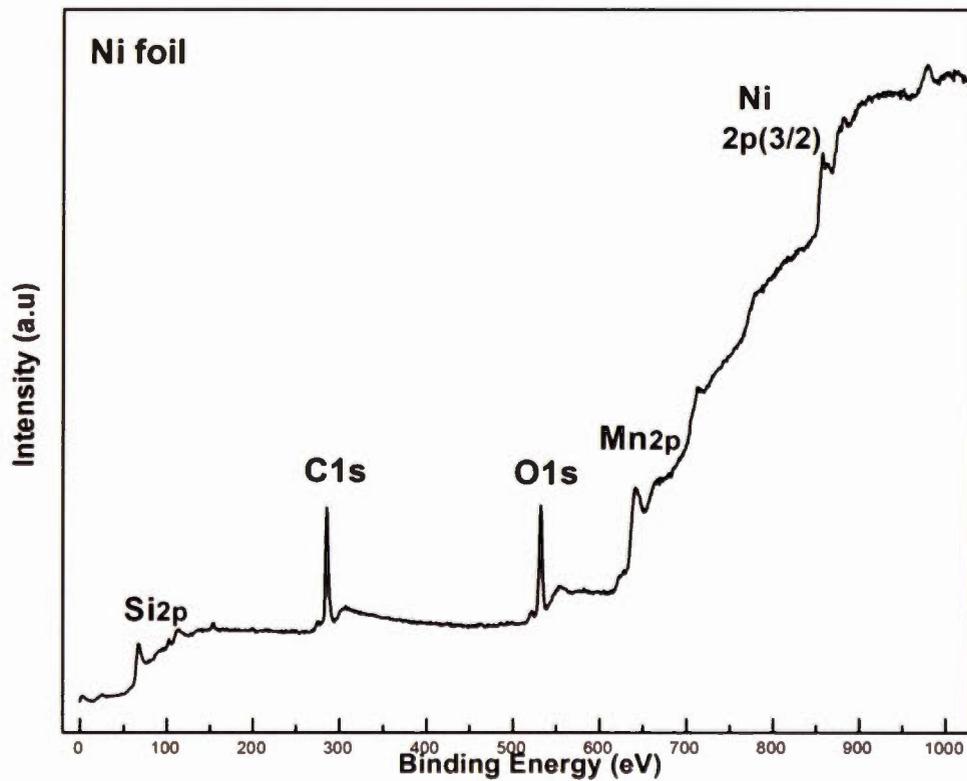


Figure A. 5 : Spectre XPS survol du film de nickel nu

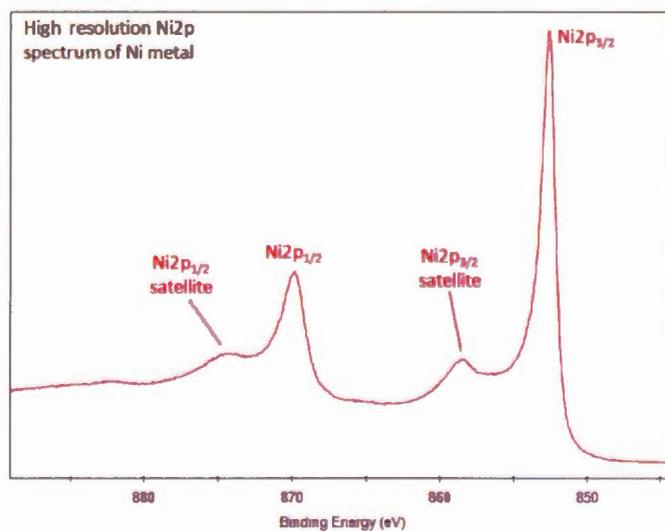


Figure A. 6 : Spectre XPS de la bande Ni 2p du nickel nu

BIBLIOGRAPHIE

- Ajay, K. et Chee Huei, L. (2013). Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends. Dans.
- Athanasios, M., Ilker, S.B., Despina, F., Fernando, B. et Athanassia, A. (2013). Combination of Lithography and Coating Methods for Surface Wetting Control. Dans.
- Atta, N.F., Galal, A. et El-Ads, E.H. (2015). Graphene — A Platform for Sensor and Biosensor Applications. Dans *Biosensors - Micro and Nanoscale Applications* (p. Ch. 0). Rijeka : InTech.
- Avouris, P. (2010). Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Letters*, 10(11), 4285-4294. doi: 10.1021/nl102824h Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl102824h>
- Bard, A.J., Mirkin, Bard, A.J. et Mirkin, M.V. (2001). *Instrumentation Scanning Electrochemical Microscopy*.
- Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P. et Stormer, H.L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10), 351-355. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109808001178>
- Bruch, J.-F., Sizaret, D., Brault, A., Tabareau-Delalande, F. et Maître, F. (2015). Étude historique du microscope optique : Des premières lentilles du XVI^e siècle aux techniques de super-résolution et de lecture automatisée. *Revue Francophone des Laboratoires*, 2015(468), 67-79. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1773-035X\(15\)72789-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1773-035X(15)72789-9) Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1773035X15727899>

- Cooper, D.R., Di Anjou, B., Ghattamaneni, N., Harack, B., Hilke, M., Horth, A., Majlis, N., Massicotte, M., Vandsburger, L., Whiteway, E. et Yu, V. (2012). Experimental Review of Graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*. doi: 10.5402/2012/501686 Récupéré de <http://www.hindawi.com/journals/isrn.cmp/2012/501686/>
- Daintith, J. (2009). Transistor : A Dictionary of Physics. *A Dictionary of Physics. Designing with field-effect transistors*.
- Dresselhaus, M. (2010). Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano letters*, 10(3), 751-758.
- Eva, Y.A., Guohong, L. et Xu, D. (2012). Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport. *Reports on Progress in Physics*, 75(5), 056501. Récupéré de <http://stacks.iop.org/0034-4885/75/i=5/a=056501>
- Ferrari, A.C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), 47-57. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109807002967>
- Ferrari, A.C., Bonaccorso, F., Fal'ko, V., Novoselov, K.S., Roche, S., Boggild, P., Borini, S., Koppens, F.H.L., Palermo, V., Pugno, N., Garrido, J.A., Sordan, R., Bianco, A., Ballerini, L., Prato, M., Lidorikis, E., Kivioja, J., Marinelli, C., Ryhanen, T., Morpurgo, A., Coleman, J.N., Nicolosi, V., Colombo, L., Fert, A., Garcia-Hernandez, M., Bachtold, A., Schneider, G.F., Guinea, F., Dekker, C., Barbone, M., Sun, Z., Galiotis, C., Grigorenko, A.N., Konstantatos, G., Kis, A., Katsnelson, M., Vandersypen, L., Loiseau, A., Morandi, V., Neumaier, D., Treossi, E., Pellegrini, V., Polini, M., Tredicucci, A., Williams, G.M., Hee Hong, B., Ahn, J.-H., Min Kim, J., Zirath, H., van Wees, B.J., van der Zant, H., Occhipinti, L., Di Matteo, A., Kinloch, I.A., Seyller, T., Quesnel, E., Feng, X., Teo, K., Rupesinghe, N., Hakonen, P., Neil, S.R.T., Tannock, Q., Lofwander, T. et Kinaret, J. (2015). Science and technology

roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. [10.1039/C4NR01600A]. *Nanoscale*, 7(11), 4598-4810. doi: 10.1039/C4NR01600A Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR01600A>

Florin, J., Marian, Z., Alin, V., Mihai, P. et Razvan, D. (2013). Femtosecond Laser Lithography in Organic and Non-Organic Materials. Dans.

Gao, H., Song, L., Guo, W., Huang, L., Yang, D., Wang, F., Zuo, Y., Fan, X., Liu, Z., Gao, W., Vajtai, R., Hackenberg, K. et Ajayan, P.M. (2012). A simple method to synthesize continuous large area nitrogen-doped graphene. *Carbon*, 50(12), 4476-4482. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.026> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622312004551>

Gee, C.-M., Tseng, C.-C., Wu, F.-Y., Chang, H.-P., Li, L.-J., Hsieh, Y.-P., Lin, C.-T. et Chen, J.-C. (2013). Flexible transparent electrodes made of electrochemically exfoliated graphene sheets from low-cost graphite pieces. *Displays*, 34(4), 315-319. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.displa.2012.11.002> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141938212001072>

Goldstein et Joseph. (1992). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis a text for biologists, materials scientists, and geologists*.

Guermoune, A., Chari, T., Popescu, F., Sabri, S.S., Guillemette, J., Skulason, H.S., Szkopek, T. et Sijaj, M. (2011). Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon*, 49(13), 4204-4210. doi: 10.1016/j.carbon.2011.05.054

Hu, B., Ago, H., Ito, Y., Kawahara, K., Tsuji, M., Magome, E., Sumitani, K., Mizuta, N., Ikeda, K.-i. et Mizuno, S. (2012). Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD. *Carbon*, 50(1), 57-65. doi: 10.1016/j.carbon.2011.08.002

Huang, S.-Y., Zhao, B., Zhang, K., Yuen, M.M.F., Xu, J.-B., Fu, X.-Z., Sun, R. et Wong, C.-P. (2015). Enhanced Reduction of Graphene Oxide on Recyclable

Cu Foils to Fabricate Graphene Films with Superior Thermal Conductivity. [Article]. *Scientific Reports*, 5, 14260. doi: 10.1038/srep14260

<http://www.nature.com/articles/srep14260#supplementary-information> Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/srep14260>

Jia, K., Yang, J., Su, Y., Nie, P., Zhong, J., Liang, Q. et Zhu, H. (2013). Stability analysis of a back-gate graphene transistor in air environment. *Journal of Semiconductors*, 34(8), 084004. doi: 10.1088/1674-4926/34/8/084004

Klauk, H. (2010). Organic thin-film transistors. [10.1039/B909902F]. *Chemical Society Reviews*, 39(7), 2643-2666. doi: 10.1039/B909902F Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/B909902F>

Kuc, A. (2015). Low-dimensional transition-metal dichalcogenides. Dans *Chemical Modelling: Volume 11* (Vol. 11, p. 1-29) : The Royal Society of Chemistry.

Le Gressus, C., Paqueton, H. et Ruste, J. (2006). *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*. (Vol. P865).

Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. et Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. [10.1126/science.1157996]. *Science*, 321(5887), 385-388. Récupéré de <http://www.sciencemag.org/content/321/5887/385.abstractN2>

Lemasters, Herman, B., Lemasters et Lemasters, J.J. (1993). *Optical Microscopy*.

Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., Piner, R.D., Colombo, L. et Ruoff, R.S. (2009). Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters*, 9(12), 4359-4363. doi: 10.1021/nl902623y Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl902623y>

- Li, Y., Li, M., Gu, T., Bai, F., Yu, Y., Trevor, M. et Yu, Y. (2013). An important atomic process in the CVD growth of graphene: Sinking and up-floating of carbon atom on copper surface. *Applied Surface Science*, 284(0), 207-213. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.081> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213013925>
- Liang, X., Sperling, B.A., Calizo, I., Cheng, G., Hacker, C.A., Zhang, Q., Obeng, Y., Yan, K., Peng, H., Li, Q., Zhu, X., Yuan, H., Hight Walker, A.R., Liu, Z., Peng, L.-m. et Richter, C.A. (2011). Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene. *ACS Nano*, 5(11), 9144-9153. doi: 10.1021/nn203377t Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nn203377t>
- Lin, W.-H., Chen, T.-H., Chang, J.-K., Taur, J.-I., Lo, Y.-Y., Lee, W.-L., Chang, C.-S., Su, W.-B. et Wu, C.-I. (2014). A Direct and Polymer-Free Method for Transferring Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition to Any Substrate. *ACS Nano*, 8(2), 1784-1791. doi: 10.1021/nn406170d Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nn406170d>
- López, G.A. et Mittemeijer, E.J. (2004). The solubility of C in solid Cu. *Scripta Materialia*, 51(1), 1-5. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.03.028> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646204001769>
- Luo, Z., Lim, S., Tian, Z., Shang, J., Lai, L., MacDonald, B., Fu, C., Shen, Z., Yu, T. et Lin, J. (2011). Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property. *Journal of Materials Chemistry*, 21(22), 8038. doi: 10.1039/c1jm10845j
- Lv, R., Li, Q., Botello-Méndez, A.R., Hayashi, T., Wang, B., Berkdemir, A., Hao, Q., Elías, A.L., Cruz-Silva, R., Gutiérrez, H.R., Kim, Y.A., Muramatsu, H., Zhu, J., Endo, M., Terrones, H., Charlier, J.-C., Pan, M. et Terrones, M. (2012). Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing. [Article]. *Scientific Reports*, 2, 586. doi: 10.1038/srep00586
<http://www.nature.com/articles/srep00586#supplementary-information> Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/srep00586>

- Martnez, L., Romn, E. et Nevshup, R. (2012). X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Characterization of Engineered Elastomer Surfaces. doi: 10.5772/48101
- Noguchi, Y., Sekitani, T. et Someya, T. (2007). Printed shadow masks for organic transistors. [Article]. *Applied Physics Letters*, 91(13), 133502. doi: 10.1063/1.2790495 *iih*. Récupéré de <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=iih&AN=26977248&lang=fr&site=ehost-live>
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. et Firsov, A.A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. [10.1126/science.1102896]. *Science*, 306(5696), 666-669. Récupéré de <http://www.sciencemag.org/content/306/5696/666.abstractN2>
- Novoselov, K.S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S.V., Stormer, H.L., Zeitler, U., Maan, J.C., Boebinger, G.S., Kim, P. et Geim, A.K. (2007). Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene. [10.1126/science.1137201]. *Science*, 315(5817), 1379-1379. Récupéré de <http://www.sciencemag.org/content/315/5817/1379.abstractN2>
- Park, H.J., Skákalová, V., Meyer, J., Lee, D.S., Iwasaki, T., Bumby, C., Kaiser, U. et Roth, S. (2010). Growth and properties of chemically modified graphene. *physica status solidi (b)*, 247(11-12), 2915-2919. doi: 10.1002/pssb.201000818
- Popescu, F. (2015) The role of nitrogen, oxygen, and carbon in the growth of large-area graphene monolayer on copper catalyst.
- Prathish, K.P., Barsan, M.M., Geng, D., Sun, X. et Brett, C.M.A. (2013). Chemically modified graphene and nitrogen-doped graphene: Electrochemical characterisation and sensing applications. *Electrochimica Acta*, 114, 533-542. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.080> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613020501>

- Probe Station. (2009). *Semiconductor International*, 7(1), 9. *ABI/INFORM Collection; European Business Database; ProQuest Central*. Récupéré de <http://search.proquest.com/docview/209616323?accountid=14719>
- Reed, S.J.B. (2005). *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. : Cambridge University Press.
- Reimschuessel, A.C. (1972). Scanning electron microscopy - Part I. *Journal of Chemical Education*, 49(8), A413. doi: 10.1021/ed049pA413 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/ed049pA413>
- Ritzert, N.L., Li, W., Tan, C., Rodriguez-Calero, G.G., Rodriguez-Lopez, J., Hernandez-Burgos, K., Conte, S., Parks, J.J., Ralph, D.C. et Abruna, H.D. (2014). Single layer graphene as an electrochemical platform. [10.1039/C4FD00060A]. *Faraday Discussions*, 172(0), 27-45. doi: 10.1039/C4FD00060A Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C4FD00060A>
- Schwierz, F., Pezoldt, J. et Granzner, R. (2015). Two-dimensional materials and their prospects in transistor electronics. [10.1039/C5NR01052G]. *Nanoscale*, 7(18), 8261-8283. doi: 10.1039/C5NR01052G Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C5NR01052G>
- Skoog, D. (2003). *Spectrométrie atomique par rayon X, Principes d'analyse instrumentale (p. 278-280)*.
- Smith, G.D. et Clark, R.J.H. (2004). Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science*, 31(8), 1137-1160. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2004.02.008> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0305440304000238>
- Suk, J.W., Kitt, A., Magnuson, C.W., Hao, Y., Ahmed, S., An, J., Swan, A.K., Goldberg, B.B. et Ruoff, R.S. (2011). Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates. *ACS Nano*, 5(9), 6916-6924. doi: 10.1021/nn201207c Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nn201207c>

- Sur, U.K. (2010). Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Resonance*, 15(2), 154-164. doi: 10.1007/s12045-010-0016-6 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1007/s12045-010-0016-6>
- Tian, J., Hu, B., Wei, Z., Jin, Y., Luo, Z., Xia, M., Pan, Q. et Liu, Y. (2014). Surface structure deduced differences of copper foil and film for graphene CVD growth. *Applied Surface Science*, 300(0), 73-79. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.004> Récupéré de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214002888>
- Tien, D.H., Park, J.-Y., Kim, K.B., Lee, N. et Seo, Y. (2016). Characterization of Graphene-based FET Fabricated using a Shadow Mask. [Article]. *Scientific Reports*, 6, 25050. doi: 10.1038/srep25050
<http://www.nature.com/articles/srep25050#supplementary-information> Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1038/srep25050>
- Tien, D.H., Park, J.Y., Kim, K.B., Lee, N. et Seo, Y. (2016). Characterization of Graphene-based FET Fabricated using a Shadow Mask. *Sci Rep*, 6, 25050. doi: 10.1038/srep25050 Récupéré de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27169620>
- Tsen, A.W., Brown, L., Havener, R.W. et Park, J. (2013). Polycrystallinity and Stacking in CVD Graphene. *Accounts of Chemical Research*, 46(10), 2286-2296. doi: 10.1021/ar300190z Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/ar300190z>
- Utsunomiya, S. et Ewing, R.C. (2003). Application of High-Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectrometry, and Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy to the Characterization of Nanoparticles in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 37(4), 786-791. doi: 10.1021/es026053t Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/es026053t>

- Wartewig, S. (2005). Basic Principles of Vibrational Spectroscopy. Dans *IR and Raman Spectroscopy* (p. 27-33) : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Wastiaux, G. (1994). *La microscopie optique moderne*.
- Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L. et Yu, G. (2009). Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Letters*, 9(5), 1752-1758. doi: 10.1021/nl803279t Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/nl803279t>
- Zhang, C. (2011). Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Using Embedded Carbon and Nitrogen Sources. *Advanced materials*, 23(8), 1020-1024.
- Zhang, W., Wu, L., Li, Z. et Liu, Y. (2015). Doped graphene: synthesis, properties and bioanalysis. [10.1039/C5RA05051K]. *RSC Advances*, 5(61), 49521-49533. doi: 10.1039/C5RA05051K Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA05051K>
- Zhang, Y., Zhang, L. et Zhou, C. (2013). Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research*, 46(10), 2329-2339. doi: 10.1021/ar300203n Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1021/ar300203n>
- Zólyomi, V., Koltai, J. et Kürti, J. (2011). Resonance Raman spectroscopy of graphite and graphene. *physica status solidi (b)*, 248(11), 2435-2444. doi: 10.1002/pssb.201100295 Récupéré de <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201100295>