

Titre: Croissance et transfert de graphène pour la fabrication d'électrodes transparentes
Title: transparentes

Auteur: Maxime Biron
Author:

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Biron, M. (2013). Croissance et transfert de graphène pour la fabrication d'électrodes transparentes [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1115/>
Citation:

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1115/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrick Desjardins, & Richard Martel
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CROISSANCE ET TRANSFERT DE GRAPHÈNE POUR LA FABRICATION
D'ÉLECTRODES TRANSPARENTES

MAXIME BIRON
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
AVRIL 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

CROISSANCE ET TRANSFERT DE GRAPHÈNE POUR LA FABRICATION
D'ÉLECTRODES TRANSPARENTES

présenté par : BIRON Maxime

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MASUT Remo A., Ph.D., président

M. DESJARDINS Patrick, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MARTEL Richard, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. SZKOPEK Thomas, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Plusieurs personnes doivent être remerciées pour la réussite de ce projet de maîtrise. Tout d'abord, je remercie mes directeurs de recherche, Patrick Desjardins et Richard Martel, qui m'ont offert l'opportunité de me joindre à leurs groupes de recherche et m'ont appuyé de leurs commentaires et conseils au cours de la réalisation de ce projet. Je remercie également les membres de mon jury, Remo A. Masut et Thomas Szkopek, pour avoir pris le temps d'évaluer ce mémoire.

Concernant la réalisation de ce projet, je remercie spécialement Pierre Lévesque, qui a supervisé ce projet et y a apporté de nombreuses idées et suggestions. Je remercie également Saman Choubak, qui a développé la méthode de croissance du graphène et grandement amélioré notre compréhension du procédé. Je remercie Khalid Laaziri et Joël Bouchard, car leur aide technique et leurs conseils ont été très importants lors de ce projet. Je remercie également Samir Elouatik pour le soutien avec le système Raman, Laurent Mouden et Marie-Hélène Bernier pour le soutien avec le microscope électronique à balayage et Christophe Clément pour les manipulations réalisées en salle blanche.

Je remercie également tous mes collègues du groupe de recherche de Richard Martel, soit Alexandre Favron, Béatrice Vanhorenbeke, Benoît Cardin Saint-Antoine, Delphine Bouilly, Étienne Gaufrès, François Lapointe, May Choueib, Minh Nguyen, Nathalie Tang et Nicolas Cottenye. Je souligne spécialement l'aide de Philippe Gagnon, qui m'a initié à ce groupe et contribué aux mesures de dopage électrochimique ainsi que celle de Benoît Cardin Saint-Antoine, qui a débuté les mesures de dopage électrochimique qui ont ensuite été poursuivies avec le graphène.

Je remercie chaleureusement mes parents et ma famille qui m'ont supporté tout au long de mes études. Je remercie également Roxanne, qui m'a encouragé et supporté tout au long de mes études en génie physique et encore plus lors de la rédaction de ce mémoire. Je tiens également à remercier mes ami(e)s de génie physique, Chloé, Jonathan, Nadir, Sébastien, Victor et plusieurs autres, pour les bons moments passés ensemble à Polytechnique au cours du baccalauréat et de la maîtrise.

Finalement, ce projet n'aurait pu être réalisé sans le support financier de la Selenium Tellurium Development Association (STDA) ainsi que du Conseil de Recherche en Science Naturelle et en Génie CRSNG.

RÉSUMÉ

Ce mémoire de maîtrise porte sur la caractérisation et l'optimisation d'électrodes transparentes et conductrices de graphène. Nous avons utilisé un procédé de croissance CVD à basse pression, avec du méthane comme source de carbone et du cuivre comme support et catalyseur de croissance, pour synthétiser le graphène. Les couches de graphène ainsi déposées sont complètes et uniformes, tel qu'observé par microscopie électronique à balayage et par spectroscopie Raman.

Une méthode utilisant un polymère (PMMA) comme support mécanique a été optimisée pour le transfert du graphène vers différents substrats, tels du verre ou du silicium recouvert d'oxyde de silicium. La caractérisation par microscopie optique et électronique à balayage et par spectroscopie Raman des échantillons transférés démontre que le procédé de transfert n'endommage pas le graphène et laisse la surface exempte de résidus apparents de contamination. Les mesures de cartographie Raman montrent une très faible intensité du pic associé aux défauts, preuve que la croissance produit du graphène de haute qualité.

Ce procédé de transfert a été appliqué pour réaliser des électrodes transparentes comportant entre une à quatre couches de graphène empilées. Ces électrodes ont été caractérisées par spectroscopie Raman, par des mesures en transmission optique et par des mesures de résistance électrique par la méthode de van der Pauw. Les résultats de spectroscopie Raman montrent que le niveau de dopage des échantillons diminue lorsqu'on augmente le nombre de couches de graphène. Les mesures optiques montrent une transparence variant entre 97,5 et 90 % pour une longueur d'onde entre 400 et 1000 nm en fonction du nombre de couches empilées. La résistance de feuille des électrodes varie entre 560 et 360 Ω/\square , une performance équivalente, voire supérieure à celle des électrodes de graphène présentées dans la littérature.

Une méthode électrochimique est utilisée pour doper les échantillons à des niveaux très élevés, diminuant la résistance de feuille jusqu'à 260 Ω/\square pour une électrode de graphène monocouche. Ce dopage permet de varier le travail de sortie du graphène entre 3,9 et 5,6 eV. L'ensemble de ces résultats démontre que le graphène est un matériau idéal pour être utilisé comme électrode transparente, étant donné ses excellentes propriétés optiques et électriques ainsi que la possibilité de modifier simplement son travail de sortie, permettant de minimiser la résistance de contact avec divers matériaux semiconducteurs.

ABSTRACT

This master's thesis focuses on the characterization and optimization of transparent and conductive electrodes made from graphene layers. We used a low pressure CVD method, with methane as the carbon source and copper as a catalyst and growth support, to synthesize graphene. Scanning electron microscopy and Raman spectroscopy were used to demonstrate that the graphene layers are complete and uniform.

A method using a polymer (PMMA) as a mechanical support has been optimized for the transfer of graphene films onto various substrates, such as glass or silicon dioxide on silicon. Characterization of transferred samples by optical and scanning electron microscopy and Raman spectroscopy reveals that transferred films are undamaged and that the surface is free of visible residues. The intensity of the defect-related peak in Raman mapping measurements is low, indicating that the as-grown and transferred graphene layers are of high quality.

This transfer process has been applied to fabricate transparent electrodes with one to four layers of graphene. The electrodes were characterized by Raman spectroscopy, optical transmission analyses and electrical resistance measurements using the van der Pauw method. Raman results indicate that the average doping level of the samples decreases with an increasing number of graphene layers. The optical measurements yield transparency values ranging from 97.5 to 90 % for wavelengths between 400 and 1000 nm, depending on the number of stacked layers. The sheet resistance of the electrodes varies between 560 and 360 Ω/\square , which is an equivalent or superior performance to that of graphene electrodes reported in the literature.

An electrochemical method was used to dope the samples in an ionic liquid to vary the Fermi level and to decrease the sheet resistance down to 260 Ω/\square for a monolayer graphene electrode. This doping allows to vary the work function of graphene between 3.9 and 5.6 eV. Taken together, these results demonstrate that graphene appears as an ideal material to be used as transparent electrode given its excellent optical and electrical properties as well as the ability to easily modify its work function and thus minimize the contact resistance with various semiconductor materials.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xii
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION	 1
1.1 Problématique	1
1.2 Hypothèse de recherche	2
1.3 Objectifs de recherche	3
1.4 Plan du mémoire	4
 CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	 6
2.1 Croissance CVD de graphène	6
2.1.1 Croissance CVD de graphène sur nickel	6
2.1.2 Croissance CVD de graphène sur cuivre	9
2.1.3 Conclusion	11
2.2 Transfert du graphène	11
2.2.1 Utilisation d'un support mécanique	12
2.2.2 Retrait de la deuxième couche de graphène	13

2.2.3	Dissolution du feuillet métallique	13
2.2.4	Retrait du support mécanique	14
2.2.5	Amélioration de la qualité du transfert	14
2.2.6	Conclusion	16
2.3	Spectroscopie Raman du graphène	16
2.3.1	Spectroscopie Raman de graphène monocouche	17
2.3.2	Spectroscopie Raman de graphène bicouche	18
2.3.3	Mesure du dopage du graphène par spectroscopie Raman	19
2.4	Utilisation de graphène comme électrode transparente	22
2.4.1	Propriétés électriques et optiques d'électrodes transparentes de graphène .	22
2.4.2	Efficacité d'injection et travail de sortie du graphène	25
2.4.3	Dopage électrostatique du graphène	28
2.4.4	Dopage électrochimique du graphène	28
CHAPITRE 3	MÉTHODOLOGIE	32
3.1	Procédé de croissance CVD du graphène	32
3.2	Méthode de transfert du graphène	35
3.3	Fabrication d'électrodes transparentes de graphène	36
3.4	Caractérisation des échantillons de graphène	37
3.4.1	Microscopie électronique à balayage	37
3.4.2	Spectroscopie Raman	38
3.4.3	Spectroscopie en transmission optique	38
3.4.4	Mesures électriques	38
3.4.5	Dopage électrochimique du graphène	40
CHAPITRE 4	PRÉSENTATION ET ANALYSE DES RÉSULTATS	42
4.1	Croissance CVD de graphène sur cuivre	42

4.1.1	Caractérisation de graphène sur cuivre par spectroscopie Raman	42
4.1.2	Caractérisation de graphène sur cuivre par microscopie électronique à balayage	43
4.1.3	Conclusion	46
4.2	Transfert du graphène	46
4.2.1	Optimisation du procédé de transfert	47
4.2.2	Caractérisation par microscopie optique	53
4.2.3	Caractérisation par microscopie électronique à balayage	55
4.2.4	Caractérisation par spectroscopie Raman	57
4.2.5	Conclusion	61
4.3	Utilisation de graphène comme électrode transparente	62
4.3.1	Mesure du dopage par spectroscopie Raman d'électrodes transparentes de graphène	62
4.3.2	Caractérisation optique d'électrodes transparentes de graphène	64
4.3.3	Caractérisation électrique d'électrodes transparentes de graphène	65
4.3.4	Dopage électrochimique du graphène	70
4.3.5	Conclusion	74
CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE		76
5.1	Remplacement de l'ITO par du graphène	76
5.2	Modification du travail de sortie du graphène et efficacité d'injection	79
CHAPITRE 6 CONCLUSION		83
6.1	Rappel des objectifs du projet	83
6.2	Synthèse des résultats obtenus	83
6.3	Travaux futurs	85
RÉFÉRENCES		87

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 4.1	Calcul du niveau de dopage des électrodes transparentes de graphène.	63
TABLEAU 4.2	Propriétés électriques des électrodes transparentes de graphène.	68

LISTE DES FIGURES

FIGURE 2.1	Caractérisation par microscopie optique et AFM des croissances de graphène à partir de nickel.	7
FIGURE 2.2	Caractérisation par microscopie MEB et optique des croissances de graphène à partir de cuivre.	9
FIGURE 2.3	Images en microscopie optique de graphène transféré selon la méthode standard et améliorée.	15
FIGURE 2.4	Spectre Raman aux bords d'un échantillon de graphène monocouche. . . .	17
FIGURE 2.5	Spectres Raman de graphène monocouche et bicouche.	19
FIGURE 2.6	Détermination du nombre de couches de graphène par spectroscopie Raman. .	20
FIGURE 2.7	Influence du dopage du graphène sur la position du pic G.	21
FIGURE 2.8	Propriétés électriques et optiques d'électrodes transparentes de graphène. .	23
FIGURE 2.9	Schéma de la structure électronique du graphène et définition du travail de sortie.	26
FIGURE 2.10	Schéma de la formation de la couche de Debye dans un électrolyte.	29
FIGURE 2.11	Densité de charge et position du niveau de Fermi pour un dopage électrostatique et electrochimique.	30
FIGURE 3.1	Images du système utilisé pour la croissance CVD de graphène.	33
FIGURE 3.2	Température et pression lors du procédé de croissance CVD de graphène. .	33
FIGURE 3.3	Représentation schématique des échantillons d'électrodes transparentes de graphène.	37
FIGURE 3.4	Représentation schématique du montage de dopage électrochimique du graphène.	41
FIGURE 4.1	Spectre Raman de graphène sur cuivre avant et après soustraction de la ligne de base.	43
FIGURE 4.2	Images MEB d'un échantillon de graphène sur cuivre obtenu selon le procédé de croissance typique.	44

FIGURE 4.3	Images en microscopie optique de graphène transféré.	48
FIGURE 4.4	Images en microscopie optique de graphène transféré ayant subi différents traitements de nettoyage.	49
FIGURE 4.5	Images en microscopie optique de graphène transféré montrant l'effet de la gravure au plasma de la face arrière.	51
FIGURE 4.6	Mesure topographique AFM de la hauteur d'une couche de graphène-PMMA sur oxyde de silicium.	52
FIGURE 4.7	Images en microscopie optique de graphène transféré selon la méthode de transfert optimisée.	54
FIGURE 4.8	Images en microscopie électronique à balayage de graphène transféré selon la méthode optimisée.	55
FIGURE 4.9	Spectre Raman étendu obtenu sur un échantillon de graphène transféré sur oxyde de silicium.	57
FIGURE 4.10	Cartographie Raman du ratio d'intensité du pic D par rapport au pic G. . .	58
FIGURE 4.11	Cartographie Raman de la largeur à mi-hauteur du pic 2D.	59
FIGURE 4.12	Position du pic G en fonction du nombre de couches de graphène de l'échantillon.	60
FIGURE 4.13	Transmission optique à 550 nm en différentes position des échantillons et en fonction du nombre de couches empilées.	63
FIGURE 4.14	Distribution de la résistance de feuille en fonction du nombre de couches de graphène empilées.	64
FIGURE 4.15	Résistance de feuille et résistance par feuille en fonction du nombre de couches de graphène empilées.	66
FIGURE 4.16	Résistance de feuille et résistance par feuille en fonction du nombre de couches de graphène empilées.	67
FIGURE 4.17	Résistance de feuille d'une électrode de graphène en fonction de la tension de grille mesurée par rapport à l'électrode de platine	70
FIGURE 4.18	Résistance de feuille et mobilité des porteurs d'une électrode de graphène en fonction de la position du niveau de Fermi et de la densité de charge. . .	72

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM	Microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy)
BMIM-PF6	1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
CVD	Croissance chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)
f.m.m.	Faible masse moléculaire
h.m.m	Haute masse moléculaire
HOPG	Graphite pyrolytique hautement orienté (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)
ITO	Oxyde d'indium-étain (Indium Tin Oxide)
LEEM	Microscope électronique à faible énergie (Low Energy Electron Microscope)
MEB	Microscope électronique à balayage
P13-PF6	N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium hexafluorophosphate
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PET	Poly(téréphthalate d'éthylène)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
RIE	Gravure ionique réactive (Reactive Ion Etch)
rpm	Rotations par minute
sccm	Centimètres cubes standard par minute (Standard cubic centimeters per minute)
XPS	Spectroscopie des photoélectrons X (X-Ray photoelectron spectroscopy)

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Problématique

Étant donné le contexte actuel de réchauffement climatique et de crise énergétique, le développement de sources d'énergie renouvelables et non polluantes est une étape cruciale vers la réduction de notre dépendance aux combustibles fossiles. Une de ces sources d'énergie est l'énergie solaire photovoltaïque. Celle-ci est actuellement en pleine croissance avec une capacité totale installée mondialement passée de 5340 MW en 2005 à 69 684 MW en 2011, ce qui représente une augmentation de plus de 1300 % [1]. Cependant, le coût par Watt d'énergie produite à partir de sources photovoltaïques est encore trop élevé pour permettre à ces technologies de remplacer les sources de production d'énergie traditionnelles. La réduction de ce coût par Watt est atteignable par deux approches différentes, soit l'augmentation de l'efficacité énergétique des cellules solaires ou la diminution du coût des technologies à base de cellules solaires. Concernant l'augmentation de l'efficacité énergétique, l'avancement de la recherche au cours des dernières années a permis une amélioration significative de l'efficacité des différentes technologies de modules photovoltaïques, tel que compilé annuellement par le *National Renewable Energy Laboratories* [2].

Pour ce qui est du coût des technologies photovoltaïques, il est principalement relié au coût des matériaux utilisés et au coût du procédé de fabrication. Un des matériaux les plus dispendieux est celui utilisé pour la fabrication de l'électrode transparente. Un matériau fréquemment utilisé comme électrode transparente dans les dispositifs optoélectroniques est l'oxyde d'indium-étain (ITO, Indium Tin Oxide), qui possède d'excellentes propriétés électriques et optiques et peut être produit à grande échelle [3]. Cependant, la rareté importante des réserves mondiales d'indium et une augmentation considérable de la demande a amené une hausse du prix de l'indium de 400 % au cours des dernières années [4]. La recherche d'un matériau de remplacement présentant des performances comparables à l'ITO tout en étant abondant et moins coûteux est donc une étape cruciale pour le développement des technologies photovoltaïques.

1.2 Hypothèse de recherche

Ce projet de maîtrise porte sur le développement de nouveaux matériaux comme électrode transparente. Nous posons ainsi l'hypothèse de recherche suivante : le graphène obtenu par croissance CVD est un matériau idéal pour le remplacement de l'oxyde d'indium-étain dans les cellules solaires. Débutons donc par présenter brièvement les raisons derrière le choix de ce matériau.

Le graphène, un matériau bidimensionnel constitué d'une monocouche d'atomes de carbone orientés selon un réseau hexagonal, a attiré énormément d'attention scientifique depuis sa découverte en 2004 par K. S. Novoselov et A. K. Geim [5]. Ceci est dû à ses propriétés exceptionnelles, telles qu'une mobilité électronique supérieure à $10\,000\,\text{cm}^2/\text{Vs}$ [5] et des propriétés mécaniques en faisant un matériau flexible et extrêmement résistant [6]. De plus, la transparence élevée d'une monocouche de graphène, 97,7 % [7], permet d'envisager son utilisation comme électrode transparente.

L'obtention de graphène est maintenant possible par différentes techniques. Les premiers échantillons de graphène ont été obtenus par microclivage de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) [5], qui permet d'obtenir des échantillons de haute qualité cristalline, mais de dimension de l'ordre du micromètre [5]. Cette méthode est inadéquate pour une utilisation comme électrode transparente. Différentes méthodes chimiques permettent également de réaliser en grande quantité des films minces de graphène par la réduction de feuillets de graphène oxydé, mais les propriétés électriques de ces films sont inférieures à celles du graphène obtenu par microclivage [8]. Le graphène peut également être obtenu par un recuit à haute température de monocristaux de SiC [9], mais le coût élevé des substrats de SiC et la difficulté de la séparation du graphène de son substrat ne permettent pas d'envisager cette méthode pour notre application.

Finalement, la croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) permet de réaliser la croissance de graphène par la décomposition à haute température de précurseur gazeux, tel le méthane, sur différents métaux, tels que le cobalt [10], l'iridium [11, 12], le ruthénium [13, 14], le platine [15, 16], le nickel [17, 18] et le cuivre [19]. De ces métaux, le nickel et le cuivre sont les plus prometteurs, car ils permettent d'utiliser des films polycristallins de grande dimension, des films de graphène d'une taille supérieure à 75 cm ayant déjà été obtenus à partir de cuivre et selon un procédé pouvant être développé à grande échelle [3]. De plus, l'emploi de films polycristallins de nickel ou de cuivre facilite le transfert du graphène vers d'autres substrats par la dissolution en phase liquide du support métallique. L'isolation et le transfert du graphène sont nécessaires à son utilisation comme électrode transparente, car ils permettent la fabrication de

dispositifs sur des substrats variés.

En résumé, le graphène, étant donné ses excellentes propriétés électriques, mécaniques et optiques, est un matériau idéal pour la fabrication d'électrodes transparentes. Il est également synthétisable en grande quantité et à un coût raisonnable, puisque la méthode CVD permet d'utiliser du méthane et des films polycristallins de nickel ou de cuivre, deux éléments disponibles en grande quantité. Nous croyons donc que le graphène est un excellent choix pour remplacer l'oxyde d'indium-étain comme électrode transparente. C'est cette hypothèse que ce projet de maîtrise cherche à démontrer. Voyons maintenant une description des objectifs nécessaires à la réalisation de ce projet.

1.3 Objectifs de recherche

Afin d'évaluer la performance d'électrodes transparentes à base de graphène CVD, il est nécessaire de réaliser, dans une première étape, les trois objectifs suivants :

- 1. Développer un procédé de croissance CVD permettant l'obtention d'une couche complète et uniforme de graphène de haute qualité.** Ce premier objectif implique la recherche et l'optimisation des paramètres de croissance permettant d'obtenir la croissance d'une couche complète de graphène de haute qualité sur des substrats de cuivre. Par haute qualité, nous entendons ici une couche de graphène présentant peu de défauts cristallins, mesurables par spectroscopie Raman, et une conductivité électrique élevée. Une croissance complète et uniforme des couches sur des dimensions de l'ordre du centimètre est également nécessaire à son utilisation comme électrode transparente. L'utilisation de microscopie électronique à balayage (MEB) nous permettra d'évaluer l'uniformité des croissances directement sur le cuivre.
- 2. Développer et optimiser une méthode permettant de transférer les couches de graphène vers différents substrats sans en altérer les propriétés.** Ce deuxième objectif représente une étape critique pour l'utilisation du graphène CVD comme électrode transparente. En effet, suite à la croissance, il est nécessaire de retirer la couche de graphène du substrat de cuivre et d'être en mesure de la transférer vers d'autres substrats, tels que du verre ou un polymère transparent et flexible, pour envisager la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Ce transfert doit se faire sans création de défauts et sans contamination de la couche de graphène, ce qui aurait un effet néfaste sur ses propriétés de transport électrique. Plus spécifiquement

pour ce projet, le transfert sur des substrats de verre et sur des substrats de silicium recouvert d'oxyde de silicium est nécessaire pour la caractérisation des couches de graphène. Suite au transfert, l'utilisation de microscopie optique et électronique nous fournira des informations sur la propreté du procédé de transfert.

3. Caractériser et optimiser les propriétés électriques et optiques d'échantillons de graphène en vue d'une utilisation comme électrode transparente. Finalement, la caractérisation complète des échantillons de graphène nous permettra d'évaluer sa performance comme électrode transparente. Pour ce faire, des échantillons sur verre comportant entre une à quatre couches de graphène seront réalisés par un transfert successif de monocouche de graphène et des mesures en transmission optique combinées à des mesures de résistance électrique permettront d'évaluer la performance des électrodes fabriquées, de même que l'impact de l'empilement de plusieurs monocouches de graphène sur la résistance électrique et la transparence optique. De plus, l'analyse d'échantillons transférés sur oxyde de silicium par cartographie Raman nous fournira des informations quantitatives sur la qualité cristalline, l'uniformité et le niveau de dopage du graphène, qui est directement relié au travail de sortie et donc à l'efficacité d'injection des électrodes de graphène. Finalement, nous montrerons qu'il est possible d'utiliser un liquide ionique pour doper électrochimiquement le graphène et ainsi modifier son travail de sortie, ce qui permettrait de l'accorder en fonction du matériau considéré pour la réalisation d'un dispositif optoélectronique complet. L'ensemble de ces résultats de caractérisation complètera l'évaluation des performances du graphène comme électrode transparente.

La réalisation de ces trois objectifs permettra de vérifier expérimentalement l'hypothèse que le graphène est un matériau idéal pour le remplacement de l'oxyde d'indium-étain comme électrode transparente dans les cellules solaires. Bien que cet aspect ne pourra être couvert dans ce mémoire, il restera ensuite à mesurer expérimentalement l'efficacité d'injection des électrodes de graphène avec différents matériaux actifs. Voyons maintenant comment sera divisé ce mémoire de maîtrise.

1.4 Plan du mémoire

Suite à cette introduction, le chapitre deux de ce document est une revue de la littérature. Cette revue présente les concepts et les résultats importants portant sur la croissance CVD de graphène, le transfert du graphène, la caractérisation du graphène par spectroscopie Raman et l'utilisation de ce matériau comme électrode transparente. Le troisième chapitre porte sur la méthodologie de ce

projet de recherche. Nous y décrirons les techniques utilisées pour réaliser la croissance, le transfert et la caractérisation des échantillons de graphène. Le quatrième chapitre contient la présentation et l'analyse des résultats expérimentaux obtenus lors de ce projet de maîtrise. Ceci inclut la caractérisation du graphène directement sur le cuivre par microscopie électronique et suite au transfert par microscopie optique et électronique et par cartographie Raman. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus lors de la fabrication et de la caractérisation optique et électrique d'électrodes transparentes fabriquées par l'empilement successif de plusieurs monocouches de graphène, ainsi que les résultats sur le dopage électrochimique du graphène. Le cinquième chapitre est une discussion générale, qui revient sur l'ensemble des résultats présentés dans le chapitre quatre et souligne les notions importantes à dégager de ces résultats. Finalement, le dernier chapitre de conclusion rappellera l'essentiel des résultats obtenus et soulignera quelques aspects qui n'ont pu être couverts par ce travail de recherche.

CHAPITRE 2

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Nous présentons dans ce chapitre un aperçu des résultats présents dans la littérature et concernant ce projet. Ce chapitre est divisé en quatre sections. Tout d'abord, nous nous intéresserons aux articles portant sur la croissance CVD de graphène, plus précisément sur les croissances utilisant le nickel ou le cuivre comme support de croissance. Par la suite, nous présenterons différentes méthodes utilisées pour le transfert de graphène. Nous verrons ensuite les concepts nécessaires à la caractérisation quantitative de graphène à partir de spectroscopie Raman. Finalement, nous nous intéresserons aux résultats obtenus dans la littérature sur l'utilisation du graphène comme électrode transparente.

2.1 Croissance CVD de graphène

Tel que mentionné dans l'introduction, il est possible de réaliser la croissance CVD de graphène sur différents métaux de transition. Dans cette section, nous nous intéresserons uniquement aux croissances utilisant du nickel ou du cuivre, car l'utilisation de ces métaux sous forme de films polycristallins permet de réduire les coûts et d'envisager une utilisation à grande échelle, contrairement à l'utilisation de monocristaux de métaux rares tels l'iridium ou le ruthénium [20]. Débutons donc par présenter les caractéristiques de la croissance de graphène sur nickel.

2.1.1 Croissance CVD de graphène sur nickel

La croissance de graphène sur des films de nickel a été réalisée de façon indépendante en 2008 par A. Reina *et al.* [17] et par K.S. Kim *et al.* [18]. Dans ces deux articles, un film de nickel d'environ 300 nm a été évaporé par faisceau d'électrons sur un substrat d'oxyde de silicium sur silicium. Ces substrats sont ensuite placés dans le système de croissance et chauffés à une température variant entre 900 et 1000 °C en présence d'argon [18] ou d'un mélange d'argon et d'hydrogène [17]. Suite à ce recuit, Reina *et al.* ont observé que le film de nickel présentait des grains monocrystallins d'une taille variant entre 1 et 20 µm. Pour la croissance, les procédés utilisés par Reina *et al.* et par Kim *et al.* sont très semblables ; les échantillons sont exposés durant 7 (10) minutes à un flot de méthane:hydrogène:argon de 50:65:200 sccm (centimètres cubes standard par minute, *Standard*

Cubic Centimeters per Minute) (méthane:hydrogène de 25:1500 sccm), puis refroidi à température pièce en présence d'argon.

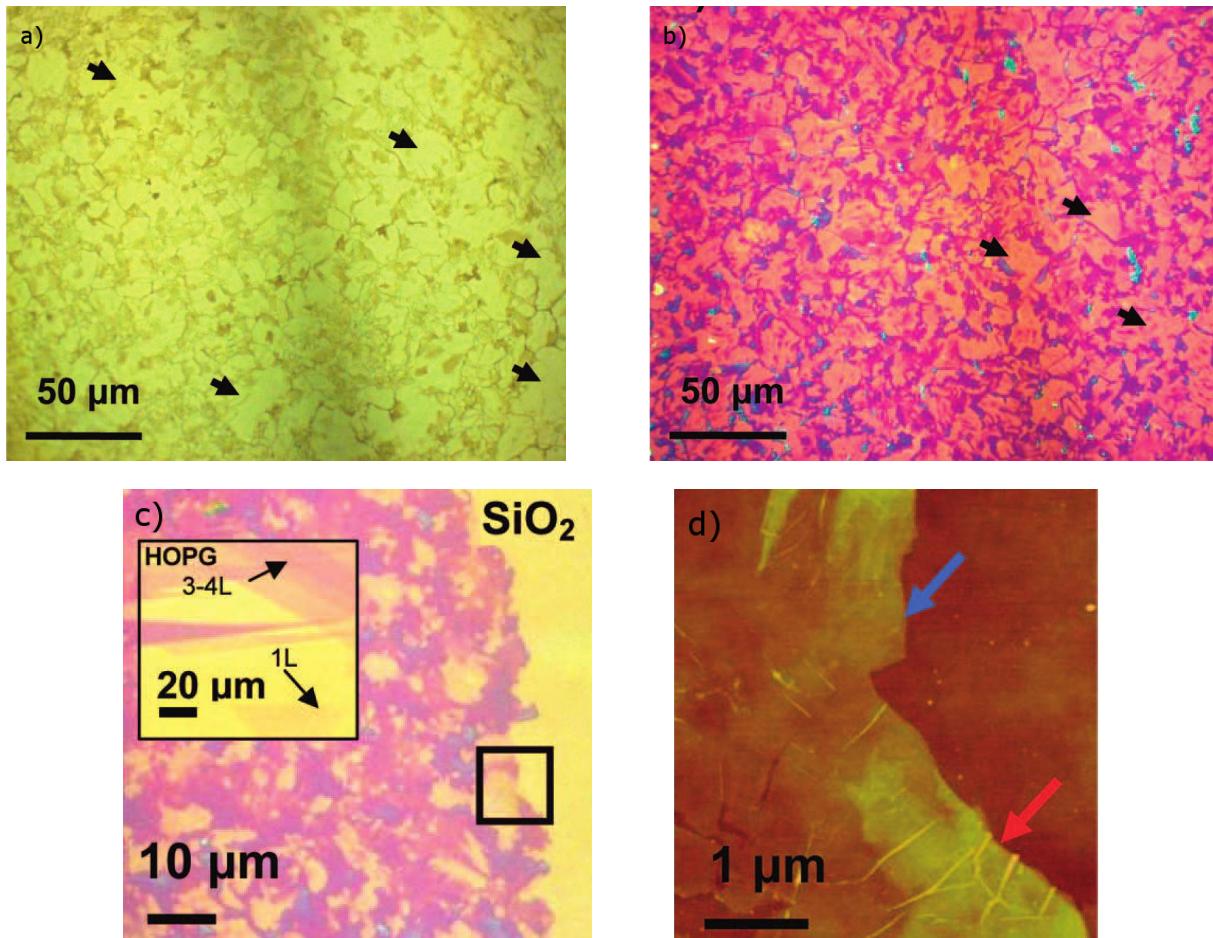


FIGURE 2.1 Images en microscopie optique du film de graphène sur nickel (2.1a), du film de graphène transférée sur SiO_2 (2.1b et 2.1c) et image en microscopie AFM correspondant à la zone encadrée de l'image 2.1c (2.1d). La flèche rouge (bleue) dans la figure 2.1d correspond à la région violet (rose) de la figure 2.1c. Tiré de [17].

Suite à la croissance, le transfert des films de graphène vers des substrats comportant 300 nm d'oxyde de silicium (SiO_2) sur silicium facilite la caractérisation, car un phénomène d'interférence optique à la surface de la couche de SiO_2 permet d'observer une variation significative de la couleur du graphène en fonction du nombre de couches [21, 22]. Il est ensuite possible de déterminer le nombre de couches de graphène en utilisant un microscope optique. On retrouve dans la figure 2.1 des images en microscopie optique du film de graphène sur nickel (2.1a), du film de graphène transférée sur SiO_2 (2.1b et 2.1c) et une image en microscopie AFM correspondant à la zone encadrée de l'image 2.1c (2.1d). La méthode utilisée pour le transfert du graphène sera détaillée dans la

section 2.2.

Tout d’abord, l’observation des images en microscopie optique du graphène sur nickel (2.1a) et suite au transfert sur SiO_2 (2.1b) montre qu’il existe une corrélation entre la morphologie du film de graphène et celle du film de nickel, puisque les régions contenant 1 ou 2 couches de graphène (apparaissant en clair sur les images) sont de dimensions semblables aux plus gros grains du nickel (identifiés par des flèches noires), tandis que les régions comportant plusieurs couches de graphène se situent plutôt près des joints de grain du film de nickel [17]. De plus, des mesures en microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*, AFM) sur les échantillons transférés permettent de déterminer la correspondance entre l’intensité optique observée au microscope (image 2.1c) et l’épaisseur du film de la région encadrée (image 2.1d), montrant ainsi une épaisseur variant entre 1 à 12 couches de graphène, tandis que la rugosité de surface moyenne et rms mesurée est de 1.97 et 3.27 nm [17]. L’image en microscopie AFM (2.1d) permet également d’observer la formation de plis (*wrinkles*) à la surface du graphène, qui sont causés par une différence entre les coefficients d’expansion thermique du nickel et du graphène [18].

Finalement, des mesures en spectroscopie Raman de films de graphène transférés sur SiO_2 présentées dans les deux articles montrent une faible intensité du pic D situé à 1350 cm^{-1} , associé aux défauts dans le graphène (voir section 2.3), ce qui implique un film de graphène de haute qualité cristalline. Des mesures d’épaisseur de films de graphène obtenus selon un procédé similaire ont été réalisées en microscopie électronique à transmission en balayage par H.J. Park *et al.* et ces résultats ont montré qu’environ 2% de la surface était constituée de graphène monocouche tandis que la majorité de la surface était constituée de graphène multicouche (plus de 10 couches) [23].

En résumé, l’utilisation de nickel comme support de croissance permet d’obtenir une croissance complète d’un film de graphène de même dimension que le film de nickel utilisé et principalement composé de graphène multicouche. De plus, la dissolution chimique du film de nickel permet le transfert du graphène vers le substrat désiré, ce qui est nécessaire pour l’utilisation du graphène comme électrode transparente. Néanmoins, il serait intéressant de synthétiser du graphène principalement monocouche, ce qui est difficile à obtenir en utilisant du nickel. Pour des applications d’électrodes transparentes, l’utilisation d’un empilement de plusieurs feuilles de graphène monocouche permettrait d’avoir un meilleur contrôle sur la transparence des électrodes fabriquées. Le cuivre, dont la solubilité massique en carbone est inférieure à celle du nickel (0,005 % kg/kg pour le Cu à 1084 °C par rapport à 0,6 % kg/kg pour le Ni à 1326 °C [24]), permet ce genre de croissance. C’est d’ailleurs pour cette raison qu’il est présentement le matériau le plus utilisé pour la croissance de graphène.

2.1.2 Croissance CVD de graphène sur cuivre

La première croissance CVD de graphène sur des feuillets de cuivre a été publiée en 2009 par X. Li *et al.* [19]. Des feuillets de cuivre de $25\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur ont tout d'abord été chauffés à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en présence de 40 mTorr d'hydrogène. Un flot de méthane est ensuite introduit dans la chambre de croissance jusqu'à une pression totale de 500 mTorr et pour un temps de croissance d'environ 30 minutes. Par la suite, les échantillons sont refroidis jusqu'à la température ambiante en présence du mélange de gaz.

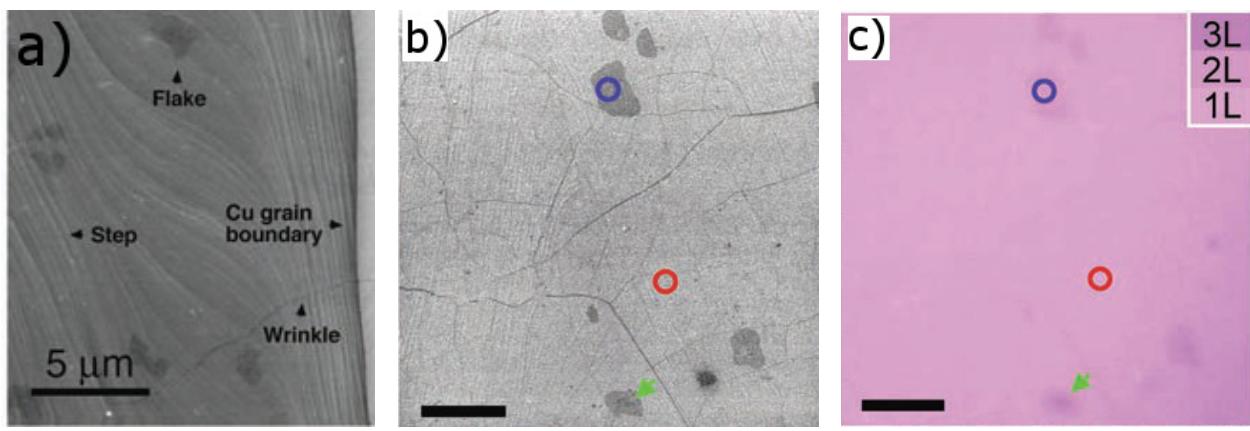


FIGURE 2.2 Image en microscopie électronique à balayage de graphène sur cuivre (2.2a) et sur oxyde de silicium (2.2b) et image en microscopie optique du même échantillon que dans l'image 2.2b (2.2c). La barre d'échelle de ces images représente $5\text{ }\mu\text{m}$. Tiré de [19].

Suite à la croissance, les échantillons sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie optique. On retrouve dans la figure 2.2 des images MEB de graphène sur cuivre (2.2a), suivie d'images en microscopie MEB (2.2b) et optique (2.2c) d'un échantillon transféré sur SiO_2 . L'observation de l'image 2.2a sur cuivre montre la présence de plis et d'îlots de graphène multicouche. La présence de plis traversant les joints de grain du cuivre prouve que le film de graphène est continu et uniforme. Suite au transfert du film de graphène sur un substrat de 300 nm de SiO_2 sur silicium, une analyse optique permet de montrer que 95 \% de la surface est composée de graphène monocouche, tandis qu'environ 4 \% de la surface est du graphène bicouche, qui est observable sous la forme d'îlots plus foncés sur les images 2.2b et 2.2c [19]. L'utilisation de spectroscopie Raman permet également de confirmer la faible densité d'îlots multicouches. Finalement, l'avantage principal de la croissance de graphène sur cuivre est que la formation d'îlots multicouches ne varie pas en fonction du temps. En effet, des croissances de 60 minutes ont produit des résultats similaires à des croissances de 10 minutes, ce qui implique que la croissance de gra-

phène sur cuivre est un procédé CVD catalysé en surface, contrairement à la croissance sur nickel qui est plutôt un procédé de précipitation du carbone lors du refroidissement [19]. Ceci a d'ailleurs été confirmé par la suite dans un autre article, où l'utilisation de différents isotopes de carbone et de la spectroscopie Raman ont permis de suivre l'évolution du carbone lors des croissances [25].

Suite à ce premier article, de nombreuses études ont été réalisées pour décrire les mécanismes de croissance du graphène sur cuivre. Puisqu'un des objectifs de ce projet est de réaliser la croissance uniforme de graphène de haute qualité, nous présenterons ici quelques résultats facilitant l'analyse des mesures de caractérisation qui seront ensuite présentés.

Des observations *in situ* de croissance de graphène sur cuivre dans un microscope électronique à faible énergie (*Low Energy Electron Microscope*, LEEM), réalisées par J.M. Wofford *et al.* [26] et par S. Nie *et al.* [27], ont montré que la germination des îlots de graphène se faisait initialement sur des défauts à la surface du cuivre, tel que des groupes de marches atomiques ou des hétérogénéités sur la surface. Ils en concluent que l'amélioration de la propreté des substrats de cuivre et de la taille des grains pourrait avoir un impact sur la qualité des films de graphène obtenus [26]. Ceci a d'ailleurs été vérifié par H. Wang *et al.*, qui ont montré qu'un long recuit à haute température du substrat de cuivre, jusqu'à trois heures, permet de diminuer la densité de germination et favorise l'obtention de graphène ayant des grains cristallins de grande dimension [28]. Des résultats semblables ont également été obtenus par X. Li *et al.* en utilisant un feuillet de cuivre replié sur lui-même, ce qui aurait pour résultat de diminuer la pression partielle de méthane et de contaminants à l'intérieur de l'enceinte de cuivre [29]. Dans les deux cas, des cristaux de graphène monocrystallins ayant des dimensions de l'ordre du millimètre ont été obtenus [28, 29], ce qui est bénéfique pour les propriétés de transport électrique. En effet, il a été montré par Q. Yu *et al.* que la résistance électrique est inférieure à l'intérieur d'un même grain de graphène qu'au travers d'un joint de grain [30].

Plusieurs articles se sont intéressés à l'influence des paramètres de croissance du graphène, que ce soit à basse pression ou à pression atmosphérique. Ainsi, une étude de la cinétique de la réaction de croissance à pression atmosphérique, réalisée par Bhaviripudi *et al.* [31], a permis de montrer que ce type de croissance ne forme pas nécessairement du graphène monocouche. En effet, les croissances réalisées à plus haute pression de méthane présentent une densité élevée d'îlots multicouches. Des résultats similaires ont également été obtenus par L. Liu *et al.* [32], qui ont observé qu'une augmentation de la température de croissance causait également une augmentation de la densité d'îlots multicouches. Il existe néanmoins une fenêtre de pression et de température où il est possible d'obtenir du graphène monocouche sur plus de 95 % de la surface [32]. Une

étude systématique similaire a été réalisée par M. Regmi *et al.*, mais sur la croissance à basse pression [33]. Cette étude montre qu'il est possible de limiter la formation d'îlots multicouches en utilisant un ratio méthane:hydrogène inférieur à 0,2, lorsque la température est 1000 °C et la pression totale 500 mTorr. Des résultats récemment soumis et obtenus par S. Choubak *et al.* au sein de notre groupe de recherche montrent également qu'il peut y avoir gravure du graphène lors de la croissance en présence d'une faible quantité d'oxygène. Ceci implique qu'il est également nécessaire de s'assurer de la haute pureté des gaz afin d'obtenir du graphène de haute qualité [34].

2.1.3 Conclusion

En résumé, cette revue de la littérature nous a permis de mieux comprendre le processus de croissance CVD de graphène à base de méthane sur nickel et sur cuivre. Nous avons vu que la croissance sur nickel permet d'obtenir une couche complète de graphène principalement multicouche. Pour ce qui est de la croissance sur cuivre, réalisable à faible pression ou à pression atmosphérique, l'optimisation des paramètres de croissance permet d'obtenir des échantillons de graphène monocouche à plus de 95 %. L'avantage principal de l'utilisation de films minces de nickel ou de cuivre est qu'ils sont simples à dissoudre et permettent de transférer des couches de graphène de même dimension que le substrat métallique employé pour la croissance. L'utilisation de feuillets de cuivre a d'ailleurs permis de transférer des échantillons d'aussi grande dimension que 75 cm de diagonale, tel que montré par Bae *et al.* [3]. Puisque l'utilisation de graphène monocouche nous permet d'avoir un meilleur contrôle sur la transparence des électrodes fabriquées en empilant plusieurs couches de graphène, nous avons choisi d'utiliser pour ce projet la croissance CVD à faible pression, avec le méthane comme précurseur et le cuivre comme support de croissance.

2.2 Transfert du graphène

Nous présentons dans cette section un résumé des techniques utilisées pour transférer le graphène vers différents substrats. L'analyse des techniques utilisées dans la littérature nous permettra de mieux comprendre les choix réalisés dans ce projet concernant le développement de la méthode de transfert et de déterminer les éléments permettant d'évaluer la qualité des transferts.

Le transfert du graphène vers un substrat donné implique généralement trois étapes. Le graphène est tout d'abord renforcé à l'aide d'un support mécanique, qui prévient la rupture de la couche lors des étapes subséquentes. La deuxième étape consiste en la dissolution du feutre métallique

utilisé lors de la croissance, généralement du cuivre. La dernière étape consiste à la récupération de l'ensemble graphène-support mécanique sur le substrat désiré, suivi du retrait du support mécanique. Chacune de ces étapes doit être optimisée afin de permettre un transfert de graphène sans création de défauts ou de déchirures et sans contamination. Voyons tout d'abord en quoi consiste la première étape du transfert, soit l'utilisation d'un support mécanique.

2.2.1 Utilisation d'un support mécanique

Malgré les propriétés mécaniques exceptionnelles du graphène [6], son épaisseur de quelques couches atomiques rend difficile, voire impossible, le transfert d'échantillons de graphène de l'ordre du centimètre sans entraîner la rupture du matériau. C'est pour cette raison que la plupart des transferts de graphène sont réalisés en ajoutant un support mécanique, qui facilite la manipulation de la couche de graphène. À cette fin, le matériau le plus fréquemment utilisé pour transférer du graphène obtenu par croissance CVD sur nickel ou sur cuivre est un polymère, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), choisi par Reina *et al.* [17] et par Li *et al.* [19]. La popularité de ce polymère est explicable par 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) [31, 35–37]. L'épaisseur de la couche de PMMA peut également être ajustée en utilisant du PMMA de masse moléculaire variée, typiquement entre 450 000 et 996 000 g/mol [31, 32, 35, 37] et en utilisant différentes concentrations de PMMA dans différents solvants, principalement l'anisole [31, 37, 38] et le chlorobenzène [20, 35, 36], à une concentration variant entre 4 et 15 %. L'optimisation de ces paramètres permet d'obtenir une couche de PMMA d'épaisseur idéale, suffisamment résistante mécaniquement tout en demeurant flexible, ce qui garantit une bonne conformité entre le graphène et le substrat. Suite au dépôt, le PMMA est généralement recuit durant quelques minutes à une température d'environ 130 °C. Tel que nous le verrons dans la suite de cette section, la dissolution du PMMA suite au transfert est simple et laisse la surface de graphène pratiquement exempte de résidus. Étant donné la simplicité de l'application de la couche de PMMA, la possibilité d'en ajuster finement l'épaisseur et la dissolution simple et sans contamination du PMMA suite au transfert, ce polymère est le plus utilisé pour transférer du graphène.

Bien qu'une couche de PMMA soit le support mécanique le plus fréquemment utilisé, il existe d'autres types de support mécanique. Ainsi, certains auteurs utilisent du polycarbonate dissout dans du chloroforme à des concentrations variant entre 1 et 15 % m/v [23, 39]. La dissolution du polycarbonate laisse moins de résidus que le PMMA à la surface du graphène [39], mais son utilisation

semble limitée à la fabrication de dispositifs de petites tailles, de l'ordre du millimètre. Une autre méthode consiste à utiliser un ruban à adhésif thermique (*thermal release tape*), qui perd ses propriétés d'adhésion lorsque chauffé à une température d'environ 100 °C. Ce type de support permet de remplacer l'étape de dissolution du polymère par une simple étape de chauffage. L'utilisation de rubans à adhésif thermique a d'ailleurs permis de réaliser le transfert de films de graphène de très grande dimension, pouvant aller jusqu'à 75 cm de diagonale [3]. Cette méthode permet d'envisager le développement d'un procédé de transfert à grande échelle de graphène, ce qui semble difficile avec les méthodes à base de polymères, tels que le PMMA. Cependant, cette méthode laisse une quantité importante de résidus à la surface du graphène, ce qui est un inconvénient comparativement à l'utilisation de PMMA [3].

Finalement, mentionnons que l'emploi d'un support mécanique n'est pas indispensable à la réussite du transfert. Ainsi, la technique utilisée par Kim *et al.* [18] pour transférer du graphène CVD sur nickel n'implique pas de support mécanique ; les films de graphène flottent à la surface de la solution de gravure et sont récupérés directement sur le substrat. Ceci à l'avantage d'éliminer l'étape de dissolution du support mécanique et de diminuer la contamination, mais augmente les risques de déchirure. Étant donné que la croissance de graphène sur nickel donne toujours des films ayant une épaisseur de plusieurs couches, ils sont suffisamment résistants pour être transférés sans déchirure, ce qui n'est pas le cas avec des échantillons de graphène monocouche obtenus sur cuivre [19].

2.2.2 Retrait de la deuxième couche de graphène

Lors des croissances CVD sur cuivre, les deux côtés du feutre métallique sont exposés au précurseur et il y a donc croissance de graphène sur chacun. Afin d'éviter que la deuxième couche de graphène vienne adhérer à la première lors du transfert, il est préférable de retirer la couche de graphène d'un des côtés avant de dissoudre le support métallique. Cette étape est réalisée suite à l'application du support mécanique. La face opposée peut ainsi être polie mécaniquement [20] ou alors exposée à un plasma réactif d'oxygène (*Reactive Ion Etch, RIE*) [31, 32, 37].

2.2.3 Dissolution du feutre métallique

Pour ce qui est de l'étape de dissolution du feutre métallique, différentes solutions chimiques sont utilisées. Bien qu'il soit possible d'utiliser des acides concentrés, tels que l'acide nitrique,

leur utilisation n'est pas recommandée, car il y a généralement production de bulles d'hydrogène lors de la dissolution du métal qui risquent d'endommager le graphène [18]. Pour la dissolution du nickel, il est possible d'utiliser une solution aqueuse de chlorure de fer (III) (FeCl_3) à une concentration de 1 M [18, 23] ou alors une solution de HCl diluée à 3 % [17]. Pour ce qui est du cuivre, plusieurs solutions peuvent être utilisées, telles qu'une solution de nitrate de fer(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) à une concentration de 0,05 g/ml [19, 20, 30, 35, 37], une solution commerciale pour la gravure du cuivre (CE-100, de la compagnie Transene) [31, 32] ou alors une solution de persulfate d'ammonium à 0,05-0,1 M [3, 35, 36, 38, 40].

2.2.4 Retrait du support mécanique

Lorsque le feuillet métallique est complètement dissout, le film de graphène flottant à la surface de la solution est ensuite rincé dans l'eau désionisée puis récupéré directement sur le substrat désiré. Les échantillons sont ensuite séchés à l'air ambiant [37, 38] ou sous un vide primaire [35] durant quelques heures. Il est alors possible de retirer le support mécanique. Dans le cas du PMMA, l'immersion des échantillons dans un bain d'acétone est généralement utilisée pour dissoudre la couche de PMMA [17, 19, 20, 32, 35–38]. Il est également possible d'utiliser un recuit à une température d'environ 400 °C sous une atmosphère d'hydrogène et d'argon pour éliminer le PMMA [31, 35]. Des observations en microscopie électronique en transmission réalisée par Suk *et al.* ont d'ailleurs montré que l'utilisation de ce recuit permet d'éliminer des résidus de PMMA laissés par la dissolution dans l'acétone [35]. Des résultats semblables à ceux du recuit à haute température ont également été obtenus en remplaçant l'acétone par du chloroforme [41]. Pour ce qui est des films de polycarbonate, l'utilisation de chloroforme permet de les dissoudre [23, 39].

2.2.5 Amélioration de la qualité du transfert

Après avoir résumé les méthodes utilisées dans la littérature pour le transfert du graphène, nous nous intéresserons maintenant aux caractéristiques d'un transfert de haute qualité, de même qu'à certains traitements qui permettent d'augmenter l'efficacité et la qualité des transferts. Débutons par présenter les résultats obtenus par X. Li *et al.* [20], qui ont amélioré l'efficacité de la méthode utilisant du PMMA et dont les étapes ont été présentées précédemment. La nouvelle méthode, qui consiste à déposer une deuxième couche de PMMA liquide suite au séchage du graphène-PMMA sur le substrat, permet de diminuer significativement la densité de craques des échantillons transférés [20]. Ces craques sont dues à une mauvaise conformité entre le graphène et le substrat,

ce qui entraîne l'apparition de déchirures lors de la dissolution de la couche de PMMA. Le dépôt d'une couche liquide de PMMA permet de ramollir la première couche de PMMA et améliore ainsi l'adhésion entre le graphène et le substrat. On retrouve d'ailleurs dans la figure 2.3 deux images en microscopie optique montrant le résultat d'un transfert sur SiO_2 utilisant la méthode standard et la méthode améliorée. Cette image montre bien qu'on ne retrouve aucune déchirure sur l'échantillon transféré en utilisant la méthode améliorée, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon transféré sans le dépôt d'une deuxième couche de PMMA.

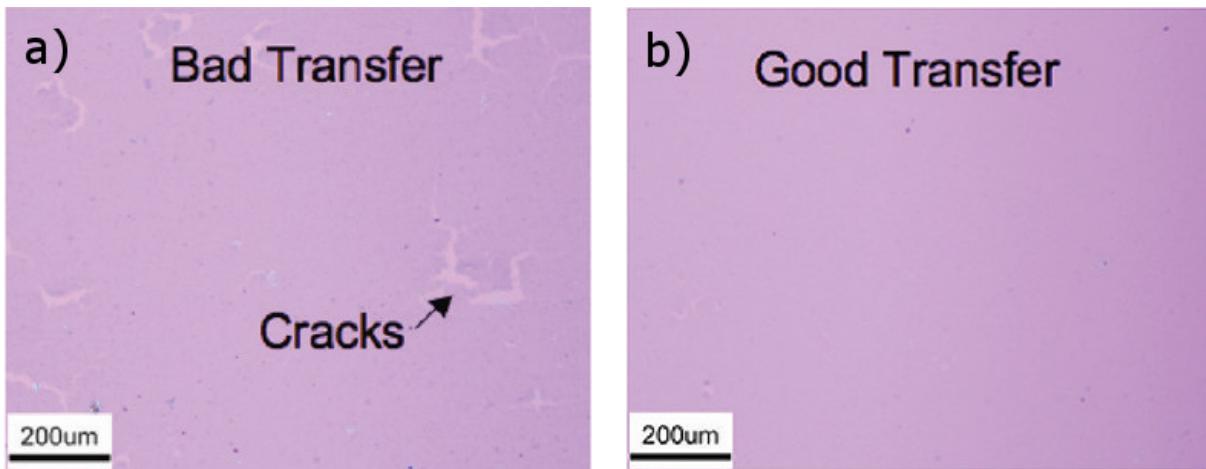


FIGURE 2.3 Images en microscopie optique d'un échantillon de graphène transféré selon la méthode standard (2.3a) et la méthode améliorée (2.3b) sur un substrat de 300 nm d'oxyde de silicium sur silicium. Tiré de [20].

Un article publié par X. Liang *et al.* [37] présente également de nombreuses améliorations à la méthode de transfert standard. Tout d'abord, ils ont montré que l'utilisation d'une étape de nettoyage de type RCA, mais à faible concentration et à température pièce, permet d'éliminer complètement les résidus de cuivre pouvant rester suite à la dissolution du cuivre, tel que vérifié par spectroscopie des photoélectrons X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS*). L'utilisation d'une solution diluée et à température pièce ne crée pas de défauts dans les échantillons de graphène, ce qui a été confirmé par spectroscopie Raman. Cet article montre également qu'une étape de recuit à 150 °C permet d'améliorer le contact entre le film de graphène-PMMA et le substrat, réduisant ainsi la densité de craques lors de la dissolution du PMMA. Cette étape serait même plus efficace que le dépôt d'une seconde couche de PMMA [37]. Finalement, les auteurs se sont également intéressés à l'augmentation de la nature hydrophile des substrats de SiO_2 , ce qui permet d'améliorer le contact graphène-substrat lors du séchage. L'utilisation d'un traitement rapide des substrats dans l'acide fluorhydrique dilué augmente l'affinité du substrat avec l'eau, diminuant ainsi la quantité de plis

présents dans la couche de graphène-PMMA suite au séchage. Des mesures électriques réalisées sur des transistors utilisant toutes les techniques mentionnées ci-haut permettent de montrer que l'uniformité et les propriétés de transport électriques des dispositifs sont grandement améliorées.

2.2.6 Conclusion

Pour terminer cette section, résumons les paramètres importants permettant d'évaluer la qualité du transfert. Tout d'abord, à un niveau macroscopique, l'utilisation d'un microscope optique permet de vérifier la présence de déchirures ou de trous, qui est facilement visible grâce au contraste entre le graphène et le substrat d'oxyde de silicium. Les résultats présentés dans la littérature montrent qu'il est possible de réaliser un transfert uniforme et sans déchirures pour des échantillons allant jusqu'à quelques centimètres carrés. L'observation au microscope optique des échantillons ne permet pas d'observer de résidus de PMMA suite à la dissolution dans l'acétone. Ceci est également le cas lorsque les échantillons sont observés au microscope électronique à balayage, qui montre également que les plis du graphène sont toujours visibles [37]. L'utilisation de spectroscopie Raman permet également de vérifier que le transfert du graphène n'entraîne pas la création de défauts, démontré par un rapport I_D/I_G très faible suite au transfert [20] (voir la section 2.3). Finalement, l'utilisation d'un procédé de transfert minimisant la création de défauts et de contaminants à la surface du graphène se traduit par une augmentation de l'uniformité et de la performance des échantillons lors de mesures de transports électriques [37, 41].

Étant donné les nombreux avantages de la méthode à base de PMMA, soit sa simplicité d'utilisation, la possibilité d'optimiser précisément l'épaisseur de la couche et la qualité des transferts obtenus par cette méthode, nous avons choisi d'adapter cette technique pour ce projet. Nous présenterons d'ailleurs dans la section 4.2.1 un résumé des différentes étapes ayant mené à l'optimisation du procédé de transfert.

2.3 Spectroscopie Raman du graphène

Cette section de la revue de littérature porte sur la caractérisation de graphène par spectroscopie Raman. Tel que nous le verrons, la spectroscopie Raman est une méthode très complète pour la caractérisation du graphène, car elle fournit de nombreuses informations quantitatives. Nous présenterons différents résultats rapportés dans la littérature et portant sur les caractéristiques du signal Raman du graphène ainsi que sur les informations des échantillons qu'il est possible d'en

tirer. Nous montrerons ensuite différents résultats permettant de discriminer un signal provenant de graphène monocouche ou bicouche et nous présenterons la variation du signal Raman du graphène en fonction du niveau de dopage. Étant donné que l'objectif de cette section est de nous permettre d'analyser les résultats de spectroscopie Raman et d'en tirer des informations quantitatives sur les échantillons, nous nous concentrerons principalement sur l'influence des caractéristiques du graphène étudié sur le signal Raman. Débutons par présenter les caractéristiques d'un spectre Raman typique de graphène monocouche.

2.3.1 Spectroscopie Raman de graphène monocouche

On retrouve dans la figure 2.4 un spectre Raman obtenu avec une longueur d'onde d'excitation laser de 514 nm aux bords d'un échantillon de graphène monocouche. On retrouve dans ce spectre les trois principaux pics Raman utilisés pour caractériser le graphène : le pic D situé à 1350 cm^{-1} , le pic G situé à 1583 cm^{-1} et le pic 2D, également appelé D' ou G', situé à 2700 cm^{-1} . Pour chacun de ces pics, nous présenterons brièvement son origine physique ainsi que les informations pouvant être obtenues par l'analyse de son signal.

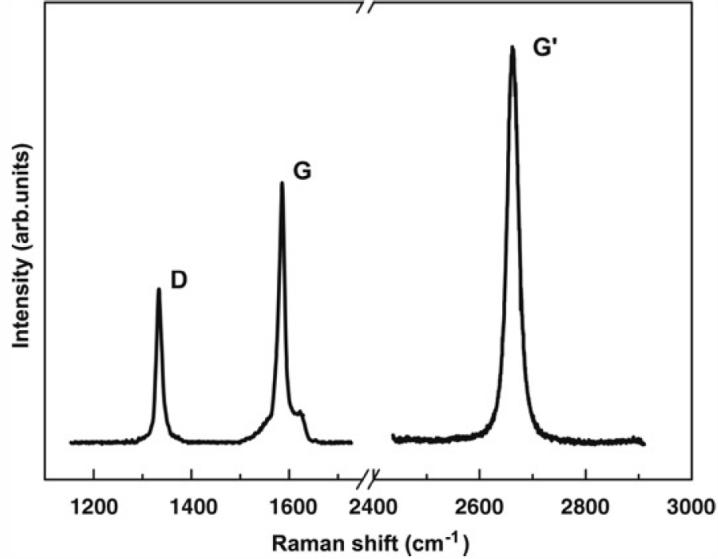


FIGURE 2.4 Spectre Raman à une longueur d'onde d'excitation laser de 514 nm aux bords d'un échantillon de graphène monocouche transféré sur oxyde de silicium sur silicium. Adapté à partir de [42].

Le pic D est associé à la présence de désordre ou de défauts dans l'échantillon. Ce pic provient d'un processus Raman de second ordre, impliquant un phonon et un défaut [42]. La présence et

l'intensité du pic D sont donc directement associées aux défauts dans l'échantillon et ce pic n'est normalement pas présent lorsque le spectre Raman est acquis au centre d'un échantillon de graphène de haute qualité cristalline. Dans le cas de la figure 2.4, le spectre a été pris aux bords de l'échantillon, qui peuvent toujours être considéré comme contenant des défauts [43]. Ainsi, le rapport des intensités entre le pic D et le pic G (I_D/I_G) est considéré comme une mesure fiable de la densité de défauts contenus dans l'échantillon sondé [44]. Cette information sera utilisée lors de l'analyse de nos résultats de spectroscopie Raman afin d'évaluer la qualité cristalline du graphène obtenu par croissance CVD. De plus, la présence de plis (*wrinkles*) ou de régions multicouches dans les échantillons de graphène CVD contribue également à l'augmentation du signal du pic D [19], ce qui rend difficile l'analyse quantitative de la densité de défauts par spectroscopie Raman.

Pour ce qui est du pic G, il est associé à un mode de phonon doublement dégénéré au centre de la zone de Brillouin du graphène et c'est un processus Raman de premier ordre [42]. Tel que nous le verrons dans la prochaine section, la position du pic G varie considérablement en fonction du dopage, ce qui nous permet de l'utiliser comme un indicateur de dopage des échantillons. De plus, l'intensité du pic G est généralement utilisée comme une référence lorsqu'on souhaite utiliser un rapport d'intensité avec les autres pics, tel qu'avec le pic D des défauts. Il est également possible de relier l'intensité intégrée du pic G au nombre de couches de l'échantillon sondé, qui augmente en fonction du nombre de couches de l'échantillon [44]. Nous utiliserons cependant les informations fournies par le pic 2D pour l'analyse du nombre de couches de graphène, ce qui est présenté dans la section suivante.

Finalemenent, le pic G' ou 2D provient d'un processus de second ordre impliquant deux phonons [42]. Puisque ce pic est situé au double de la fréquence du pic D, certains auteurs l'appellent 2D [45] tandis que d'autres préfèrent l'appeler G' puisqu'il est toujours actif et ne dépend pas des défauts [42]. Étant donné que la plupart des articles portant sur la caractérisation du graphène utilisent la notation 2D, nous utiliserons cette notation dans ce mémoire. L'analyse du signal du pic 2D est très utile pour déterminer la nature monocouche ou bicouche des échantillons, ce que nous verrons dans la prochaine section.

2.3.2 Spectroscopie Raman de graphène bicouche

On retrouve dans la figure 2.5 deux spectres Raman placés sur une échelle miroir, la partie supérieure étant un spectre Raman de graphène monocouche et la partie inférieure un spectre Raman de graphène bicouche. La longueur d'onde du laser utilisé est de 532 nm. On peut tout d'abord re-

marquer sur ces spectres l'absence du pic D, ce qui est attendu pour des spectres acquis cette fois-ci au centre de l'échantillon et non sur les bords. De plus, le rapport d'intensité du pic 2D/G diminue grandement lorsqu'on passe du graphène monocouche au graphène bicouche, mais ce rapport varie également en fonction du dopage des échantillons [46]. Il est donc plus fiable de considérer la largeur à mi-hauteur du pic 2D, qui s'élargit considérablement lorsqu'on passe du graphène monocouche ($\approx 30 \text{ cm}^{-1}$) à du graphène ayant plus de deux couches ($\approx 50 \text{ cm}^{-1}$). Ceci est d'ailleurs montré dans la figure 2.6, qui compare une mesure de la hauteur par AFM d'un échantillon de graphène à la largeur à mi-hauteur du pic 2D. Cette figure montre bien que la largeur à mi-hauteur permet de discriminer les régions ayant monocouches des régions comportant plus d'une couche de graphène. Notons ici que la hauteur mesurée par microscopie AFM d'une monocouche de graphène sur un substrat de SiO_2 est d'environ 0,7 nm [41]. Cette information nous permettra d'ailleurs de quantifier la densité d'îlots bicouches présents lors de nos croissances CVD de graphène et de comparer ce résultat à des images obtenues en microscopie.

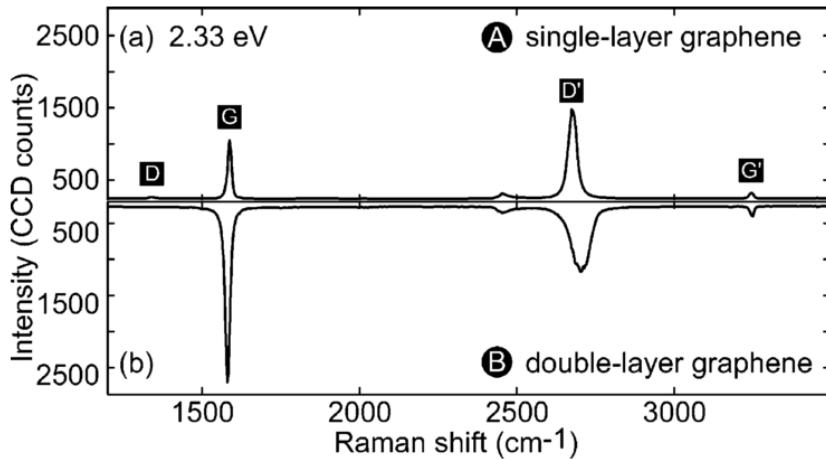


FIGURE 2.5 Spectres Raman de graphène monocouche (partie supérieure) et bicouche (partie inférieure) à une longueur d'onde d'excitation laser de 532 nm. La taille du faisceau est d'environ 400 nm. Tiré de [44].

2.3.3 Mesure du dopage du graphène par spectroscopie Raman

Afin d'évaluer l'influence du dopage sur le spectre Raman du graphène, nous présenterons les résultats obtenus par A. Das *et al.* [46], qui ont utilisé un transistor de graphène modulé électro-chimiquement. Cette configuration permet d'atteindre un niveau de dopage très élevé, qui serait impossible à atteindre en utilisant un dopage électrostatique (voir section 2.4.3). Tel que mentionné

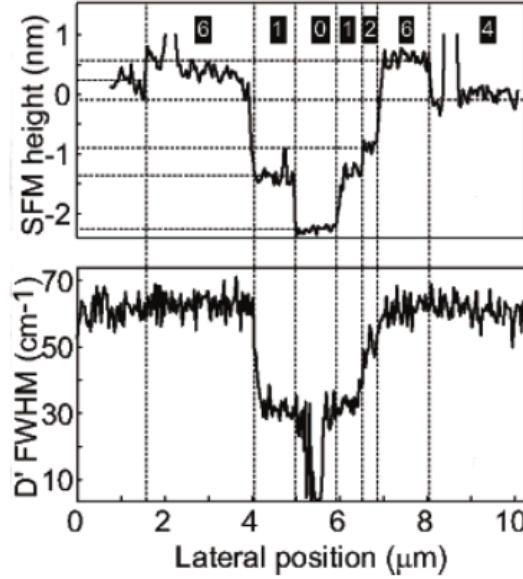


FIGURE 2.6 Mesure topographique AFM (partie supérieure) et largeur à mi-hauteur du pic 2D de la même région de l'échantillon (partie inférieure). Adapté à partir de [44].

précédemment, la position du pic G évolue significativement en fonction du niveau de dopage, qu'il soit de type n ou p. On retrouve dans la figure 2.7 la position du pic G en fonction de la densité de charge n , dont le calcul est présenté dans la section 2.4.4.

Ainsi, les résultats présentés dans la figure 2.7 montrent qu'il est possible de relier la position du pic G au niveau de dopage du graphène. Étant donné la distribution presque symétrique de ces résultats, cette méthode ne permet cependant pas de distinguer entre un dopage de type p ou de type n. En pratique, le type de dopage doit être déterminé par des mesures électriques en configuration transistor. Il est néanmoins possible d'approximer le niveau de dopage du graphène en fonction de la position du pic G par une fonction linéaire, valide à un niveau de dopage plus faible [47, 48]. On trouve alors que :

$$|E_F| = \frac{\hbar\Delta\omega 2\pi c}{\alpha'} \approx 2,83 \times 10^{-2} \times \Delta\omega, \quad (2.1)$$

où E_F est le niveau de Fermi du graphène en eV, $\hbar = 6,582 \times 10^{-16}$ eV·s est la constante du Planck, $\Delta\omega$ est le décalage du pic G en cm^{-1} par rapport à sa position au niveau non-dopé (1583 cm^{-1}), $\alpha' = 4,39 \times 10^{-3}$ est la pente utilisée dans le modèle linéaire [47] et $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ est la vitesse de la lumière.

Finalement, le lien entre le niveau de Fermi E_f en eV du graphène et la densité de charge n est

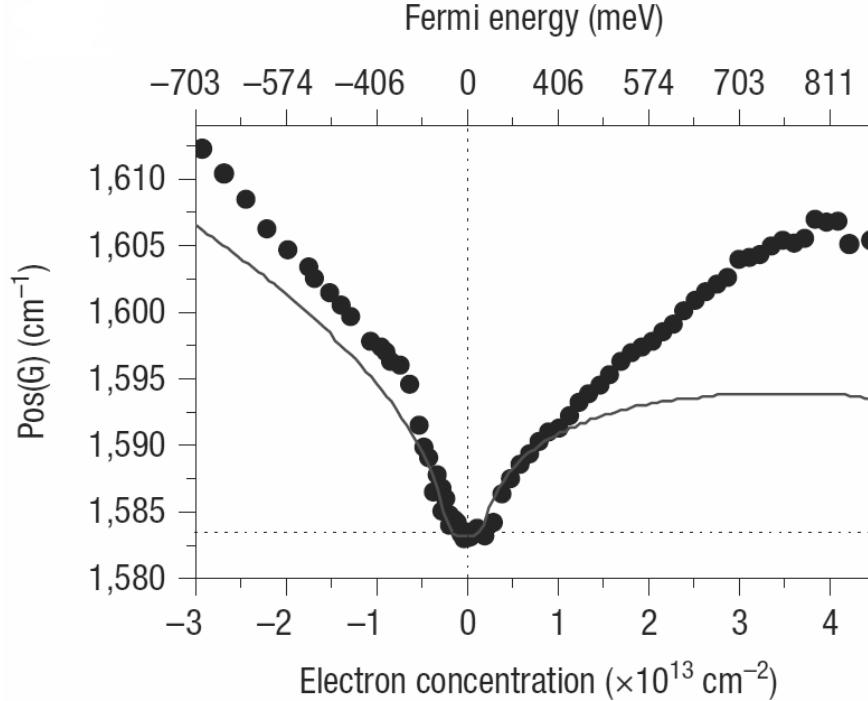


FIGURE 2.7 Position du pic G en fonction de la densité de charge d'un échantillon de graphène monocouche. Les points sont des résultats expérimentaux tandis que la courbe noire représente un modèle simplifié. Tiré de [46].

donné par l'équation suivante :

$$E_F(n) = \text{sgn}(n) \hbar |v_F| \sqrt{\pi |n|} \approx \text{sgn}(n) \times 1,28 \times 10^{-7} \times \sqrt{|n|}, \quad (2.2)$$

où $|v_F| = 1,1 \times 10^8$ cm/s est la vitesse de Fermi, n est la densité de porteurs en cm^{-2} et $\text{sgn}(n)$ implique que le niveau de Fermi est négatif lorsqu'on considère des trous et positifs lorsqu'on considère des électrons [46].

À l'aide de ces deux équations, il est possible de relier la position du pic G acquise par spectroscopie Raman au niveau de Fermi du graphène et à sa densité de charge. Ceci nous sera particulièrement utile lors de la caractérisation des échantillons d'électrodes transparentes de graphène, car la connaissance de la densité de charge du graphène permet d'estimer la mobilité électronique à partir des mesures de résistance de feuille.

2.4 Utilisation de graphène comme électrode transparente

Dans cette section de la revue de la littérature, nous présentons différents résultats portant sur l'utilisation de graphène comme électrode transparente. Ceci nous permettra d'évaluer les caractéristiques attendues des électrodes transparentes de graphène que nous caractériserons dans ce projet. Nous nous intéresserons ainsi aux propriétés de transparence optique, de résistance électrique et à la performance du graphène comme électrode transparente dans des dispositifs complets, puis nous présenterons les concepts reliés au dopage électrostatique et électrochimique du graphène.

2.4.1 Propriétés électriques et optiques d'électrodes transparentes de graphène

Tout d'abord, des résultats obtenus par A. Reina *et al.* [17] et par K. Kim *et al.* [18] sur du graphène multicouche obtenu par croissance CVD à partir de nickel ont permis de démontrer que le graphène CVD pouvait être utilisé comme une électrode transparente performante. En effet, des mesures de transmission optique combinées à des mesures de résistance de feuille utilisant la méthode de van der Pauw, que nous décrirons dans la section 3.4.4, ont montré une résistance de feuille de $700 \Omega/\square$ pour une transmission optique de 90 % à une longueur d'onde de 500 nm [17], tandis que des échantillons plus épais (comportant un nombre plus élevé de couches de graphène) ont permis d'atteindre une résistance de feuille aussi faible que $300 \Omega/\square$ pour une transmission optique de 75 %, également à 500 nm [18]. Cette dernière valeur de résistance de feuille est d'ailleurs 30 fois plus faible que la meilleure valeur mesurée sur des échantillons obtenus par l'assemblage et la réduction chimique de feuillets de graphène oxydé, une autre technique parfois utilisée pour la fabrication de films de graphène [18]. Ces résultats sur du graphène CVD à partir de nickel montrent que les propriétés de transport électrique du graphène CVD sont supérieures à celles des films de graphène obtenus chimiquement, ce qui motive notre choix de l'utilisation d'une méthode CVD pour la synthèse du graphène.

Or, tel que mentionné précédemment, le graphène obtenu à partir de nickel est constitué d'un nombre élevé de couches, ce qui diminue sa transparence optique, une propriété importante pour des électrodes transparentes. L'utilisation de graphène CVD à partir de cuivre permet d'améliorer cette propriété. Ainsi, des résultats obtenus par X. Li *et al.* ont montré qu'il était possible d'utiliser un empilement successif de plusieurs monocouches de graphène CVD à partir de cuivre en utilisant la méthode de transfert à base de PMMA. Ils ont ainsi mesuré une résistance de feuille passant de

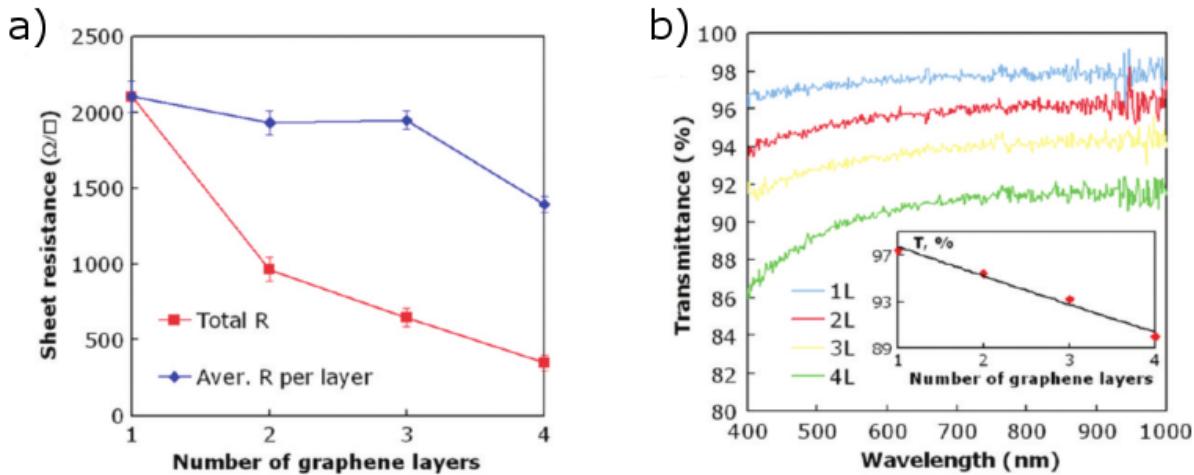


FIGURE 2.8 Résistance de feuille et résistance moyenne par feuille (2.8a) et transmission optique en fonction de la longueur d'onde, de même que la transmission à 550 nm (encadré) (2.8b) pour des électrodes de graphène CVD sur cuivre transféré sur verre. Tiré de [20].

2100 à 350 Ω/\square , pour une transmission optique à une longueur d'onde de 550 nm passant de 97 à 90 % lorsque le nombre de monocouches de graphène empilées augmente de 1 à 4 [20]. Ce résultat démontre que l'utilisation de graphène CVD à partir de cuivre permet de réaliser des électrodes ayant une résistance électrique comparable à celle obtenue avec du graphène CVD à partir de nickel, tout en possédant une transparence optique supérieure d'environ 15 %. On retrouve d'ailleurs dans la figure 2.8 les résultats de mesures de transmission optique et de résistance électrique en fonction du nombre de couches de graphène empilées.

L'analyse des données de résistance de feuille en fonction du nombre de couches de graphène, tel que présenté dans la figure 2.8a, permet également de s'intéresser à la résistance de feuille par couche. En effet, on peut supposer que l'empilement de plusieurs couches de graphène ayant chacune une même résistance de feuille appelée R_{s1} résultera en une résistance totale s'exprimant selon $R_{sm} = R_{s1}/m$, où m représente le nombre de couches [20]. Ainsi, la valeur de R_{s1} est retrouvée en divisant la valeur de résistance de feuille mesurée par le nombre de couches empilées dans l'échantillon considéré, ce qu'on appelle la résistance de feuille par couche. La figure 2.8a montre que la résistance de feuille par couche (en bleu) n'est pas constante et diminue légèrement, ce qui est attribué par les auteurs à une augmentation de la conductivité des films lorsque les craques des couches de graphène sont compensées par les autres couches [20]. Des mesures sur des échantillons transférés sur des substrats flexibles de poly(téréphthalate d'éthylène) (PET) ont également montré qu'il est possible de courber des échantillons de graphène sans dégrader les propriétés de

conduction électrique à des niveaux supérieurs à ceux des matériaux fréquemment utilisés pour la fabrication de dispositifs électroniques flexibles [20]. Mentionnons finalement que la résistance de feuille mesurée sur un substrat de verre est plus élevée que celle mesurée sur un substrat de PET, ce qui pourrait être attribué à une augmentation du nombre de craques sur verre [20].

Concernant les propriétés de transparence optique, le spectre de transmission optique de la figure 2.8b montre que l'absorption du graphène est pratiquement constante entre 400 et 1000 nm. De plus, cette figure montre que l'absorption de chaque couche de graphène est très près de la valeur théorique, qui prédit que $1 - T \approx \pi\alpha = \frac{\pi e^2}{\hbar c} \approx \frac{\pi}{137} \approx 0,023$, où α est la constante de structure fine et e la charge électronique [7].

Des substrats flexibles de PET ont également été utilisés par S. Bae *et al.* [3], qui ont réalisé le transfert à grande échelle (surface de 75 cm de diagonale) de graphène en utilisant un procédé à base d'adhésif thermique. Leurs résultats ont montré que l'utilisation de ce procédé augmente la résistance de feuille de la première couche de graphène d'un facteur de 2 ou 3 par rapport au transfert à base de PMMA, mais que l'empilement de plusieurs couches de graphène permet de diminuer cet écart, qui devient inexistant à partir de 4 couches de graphène [3]. L'utilisation d'un dopage à l'acide nitrique permet également de diminuer la résistance de feuille à une valeur aussi basse que $30 \Omega/\square$ pour un échantillon comportant 4 couches de graphène et transparent à 90 %, à une longueur d'onde de 500 nm [3]. Des prototypes d'écrans tactiles ont également été fabriqués à partir de graphène et ceux-ci sont capables de supporter une contrainte mécanique trois fois plus élevée que ceux fabriqués à base d'oxyde d'indium-étain, confirmant encore une fois la haute résistance mécanique des électrodes transparentes de graphène [3].

Un procédé similaire de croissance et de transfert en continu a récemment permis à T. Kobayashi *et al.* de réaliser des électrodes transparentes de graphène d'une longueur de 100 m et d'une largeur de 23 cm [49]. Des mesures en résistance de feuille sur un substrat de PET ont montré une résistance de feuille de $500 \Omega/\square$, une valeur qu'il est possible d'abaisser jusqu'à $250 \Omega/\square$ en utilisant un dopage chimique à base d'une solution de AuCl_3 (20 mM dans du nitrométhane) [49]. Ces résultats, obtenus sur du graphène principalement monocouche, démontrent que la croissance CVD sur cuivre est un procédé pouvant être utilisé pour fabriquer à grande échelle des électrodes transparentes performantes.

Afin d'étudier un exemple complet d'utilisation de graphène comme électrode transparente dans un dispositif optoélectronique, nous nous intéresserons aux résultats obtenus par L. Gomez de Arco, qui ont comparé l'utilisation d'électrodes de graphène à de l'ITO pour la fabrication de cellules solaires organiques [50]. Le graphène a été obtenu à partir d'un procédé de croissance

CVD sur nickel. Tout d'abord, la rugosité rms de la surface des électrodes a été mesurée par microscopie AFM et une valeur de 0,9 nm a été obtenue sur le graphène, ce qui est comparable à la valeur de 0,7 nm obtenue sur des substrats d'ITO commerciaux. Une valeur comparable de rugosité du graphène par rapport à l'ITO permet de s'assurer que l'utilisation du graphène ne nuira pas à l'homogénéité des couches organiques actives qui sont généralement déposées par tournette (*spin coating*).

Des cellules complètes, de type graphène CVD ou ITO / PEDOT:PSS / CuPc (40 nm) / C60 (40 nm) / BCP (10 nm) / électrode d'aluminium, ont été réalisées en utilisant du graphène CVD ($R_s = 3500 \Omega/\square$, $T = 89 \%$) ou de l'oxyde d'indium étain ($R_s = 25 \Omega/\square$, $T = 96 \%$) comme électrode transparente. La mesure de ces dispositifs montre que l'efficacité énergétique du dispositif à base d'ITO est de 1,27 %, comparativement à celui à base de graphène dont l'efficacité est de 1,18 %. Ainsi, malgré la faible efficacité énergétique des dispositifs fabriqués, l'utilisation du graphène comme électrode transparente résulte en des dispositifs à 93 % aussi efficaces que ceux à base d'ITO. Ce résultat concluant démontre que la résistance de feuille plus élevée et la transmission optique plus faible du graphène n'ont pas nécessairement un impact significatif sur les performances des dispositifs [50]. Ceci est un résultat encourageant étant donné que le graphène utilisé avait une résistance de feuille beaucoup plus élevée que l'ITO, tout en étant moins transparent. Une amélioration de ces propriétés, par exemple en utilisant du graphène CVD à partir de cuivre, devrait permettre d'obtenir un écart d'efficacité encore plus faible.

En résumé, nous avons vu dans cette section quelques résultats montrant les propriétés attendues des électrodes transparentes de graphène, ce qui nous permettra de comparer la performance des électrodes fabriquées dans ce projet à celle des électrodes présentées dans la littérature. Nous avons également vu que la croissance CVD sur cuivre permet de fabriquer des électrodes transparentes de graphène de haute performance et de grande dimension, un prérequis nécessaire à son utilisation commerciale.

2.4.2 Efficacité d'injection et travail de sortie du graphène

Dans cette dernière section de la revue de la littérature, nous nous intéresserons au lien entre l'efficacité d'injection des électrodes de graphène et le travail de sortie du graphène. Ceci est un paramètre important à considérer, puisqu'une différence importante entre le travail de sortie du graphène et du matériau actif utilisé dans un dispositif nuit grandement à l'injection à partir du graphène, ce qui réduit la performance des dispositifs [51]. Concernant le graphène, son travail

de sortie intrinsèque est d'environ 4,6 eV [52, 53], une valeur confirmée expérimentalement et par des calculs théoriques. Cette valeur est très près de celle de l'ITO, dont le travail de sortie est de 4,7 eV [54]. L'efficacité d'injection du graphène par rapport à l'ITO pour différents matériaux devrait donc être comparable.

Or, ce travail de sortie est relativement faible, surtout si on le compare aux matériaux organiques fréquemment utilisés comme couche active dans des dispositifs, dont la position en énergie des orbitales moléculaires est généralement entre 5,7 et 6,3 eV [54]. Cette différence en énergie est trop grande pour permettre une injection directe des porteurs à partir des électrodes vers la couche active. Il est donc nécessaire d'utiliser plusieurs couches de transport de charges [54]. Il serait souhaitable de pouvoir moduler le travail de sortie du graphène afin de l'adapter à différents matériaux semiconducteurs, ce qui simplifierait la conception et la fabrication des dispositifs. Nous présenterons donc dans cette section les différents concepts portant sur le lien entre le travail de sortie du graphène et son niveau de Fermi, de même que la possibilité de modifier le travail de sortie par un dopage de type électrostatique ou électrochimique.

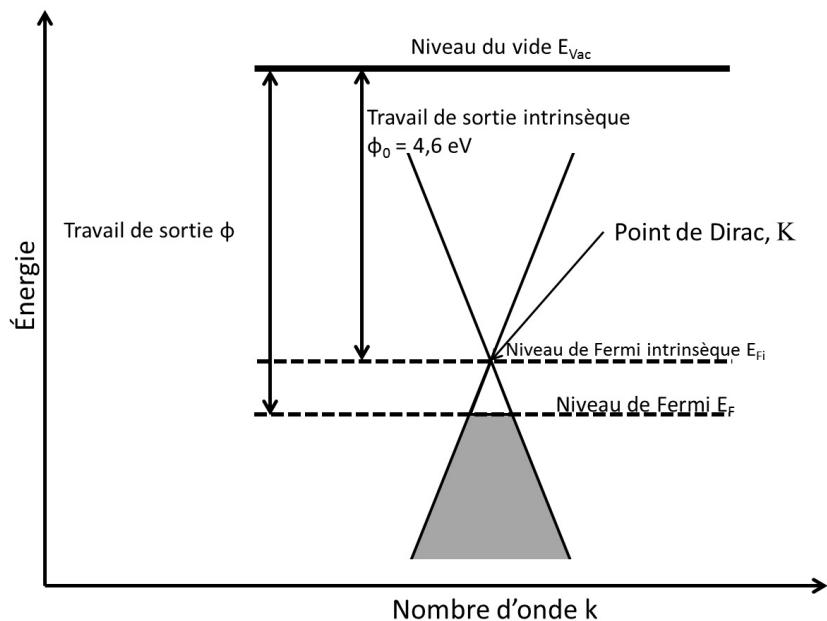


FIGURE 2.9 Schéma de la structure électronique du graphène et définition du travail de sortie par rapport à la position de son niveau de Fermi E_F et du niveau du vide E_{vac} .

On retrouve tout d'abord dans la figure 2.9 une représentation schématique de la structure électronique du graphène. On y retrouve ainsi la structure de bande conique caractéristique du graphène, représenté par deux cônes se rejoignant en un point, qu'on appelle le point de Dirac. Lorsqu'on

considère du graphène intrinsèque, le niveau de Fermi se situe au point de Dirac et la densité de porteurs est minimale, ce qui se traduit par un maximum de résistivité en ce point. On peut alors définir le travail de sortie du graphène intrinsèque, qui correspond à la différence entre l'énergie des électrons dans le vide et l'énergie des électrons au niveau de Fermi. Tel que mentionné précédemment, cette valeur est d'environ 4,6 eV. Lorsque des charges sont ajoutées au graphène par dopage, le niveau de Fermi se déplace vers le haut ou vers le bas et la densité de porteurs, des électrons ou des trous respectivement, augmente. Nous avons déjà vu dans la section 2.3 que le niveau de Fermi est relié à la densité de porteurs par l'équation 2.2. Puisque le travail de sortie du graphène est directement relié au niveau de Fermi, il est donc possible de le moduler par une modification de la densité de charge du graphène. Ceci a d'ailleurs déjà été réalisé par Y. Yu *et al.*, qui ont mesuré par microscopie à sonde de Kelvin (*Scanning Kelvin Probe Microscopy, SKPM*) la variation du travail de sortie du graphène en fonction d'un potentiel de grille électrostatique appliqué [52]. Ils ont ainsi varié le travail de sortie du graphène entre 4,5 et 4,8 eV autour de sa valeur intrinsèque de 4,57 eV en appliquant une tension de grille de ± 50 V. L'asymétrie de la variation du travail de sortie autour de sa valeur intrinsèque est attribuée au dopage initial des échantillons, qui sont initialement dopés de type p par le substrat.

L'utilisation d'un dopage de type chimique permet également de modifier le travail de sortie du graphène. Par exemple, Y. Shi *et al.* ont immergé des échantillons de graphène dans une solution aqueuse d' AuCl_3 pour un temps varié [55]. Ceci laisse des particules d'or à la surface du graphène et une réaction de réduction de ces particules entraîne un dopage de type p du graphène. Des mesures en microscopie à sonde de Kelvin ont montré qu'une augmentation du travail de sortie de 0,5 eV était possible. La fabrication de cellules photovoltaïques simples à base de silicium dopé de type n permet d'évaluer la hausse de l'efficacité du dispositif due à la modification du travail de sortie. Ainsi, la diminution de la barrière d'injection entre le graphène et le silicium permet de réaliser des dispositifs jusqu'à 40 fois plus efficaces que ceux n'ayant pas été dopés [55]. Cet exemple illustre bien l'importance de la hauteur de la barrière sur l'efficacité d'injection des dispositifs utilisant le graphène comme électrode transparente. Pour terminer cette section, nous présentons maintenant les deux types de dopage les plus fréquemment utilisés pour le graphène, soit un dopage électrostatique et un dopage électrochimique. Ceci nous permettra de faire le lien entre le potentiel appliqué et la variation du niveau de Fermi, donc du travail de sortie des dispositifs.

2.4.3 Dopage électrostatique du graphène

Le dopage électrostatique est généralement utilisé pour moduler la conductivité de transistors de graphène déposé sur oxyde de silicium sur silicium dopé, tel qu'initialement présenté par K. S. Novoselov *et al.* [5]. En effet, lorsqu'on applique une tension de grille sur un substrat de silicium dopé et recouvert d'oxyde de silicium, une densité de charge en surface n sera créée selon l'équation suivante :

$$n = \frac{\epsilon \epsilon_0 \times V_g - V_{Dirac}}{de} \approx 7,18 \times 10^{10} \times V_g - V_{Dirac}, \quad (2.3)$$

où $\epsilon = 3,9$ est la permittivité relative de l'oxyde de silicium [46], $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14}$ F/cm est la permittivité du vide, $V_g - V_{Dirac}$ est la tension de grille en volt par rapport au point de Dirac, $d = 3 \times 10^{-5}$ cm est l'épaisseur de l'oxyde (300 nm), $e = 1,602 \times 10^{-19}$ J est la charge élémentaire et la densité de charge n est en cm^{-2} .

En combinant les équations 2.2 et 2.3, il est possible de retrouver la position du niveau de Fermi et donc du travail de sortie du graphène en fonction de la tension de grille appliquée. Celle-ci est donnée par l'équation suivante :

$$E_F(n) \approx \text{sgn}(V_g - V_{Dirac}) \times 3,44 \times 10^{-2} \times \sqrt{|V_g - V_{Dirac}|}, \quad (2.4)$$

où la position du niveau de Fermi E_F est en eV et la tension de grille $V_g - V_{Dirac}$ est en volt.

En pratique, les échantillons de graphène sont très rarement dans un état intrinsèque et on retrouve toujours un certain niveau de dopage résiduel, causé par un transfert de charge avec le substrat d'oxyde de silicium [56], l'exposition à l'air ambiant [57] ou des résidus du procédé de transfert [41]. Ce dopage résiduel déplace alors la position du point de Dirac, qui n'est plus situé à $V_g = 0$ V, mais plutôt à $V_g = V_{Dirac}$, qui peut être positif ou négatif selon le type de dopage (p ou n, respectivement) et selon la différence de travail de sortie entre la couche et le matériau de la grille. Il est alors nécessaire de considérer ce déplacement du point de Dirac dans les équations 2.3 et 2.4 en utilisant $V_g - V_{Dirac}$.

2.4.4 Dopage électrochimique du graphène

Intéressons-nous maintenant au cas du dopage électrochimique, où un électrolyte en contact direct avec le graphène est utilisé comme grille. Dans cette situation, on retrouve le lien suivant entre la tension de grille $V_g - V_{Dirac}$ appliquée à l'électrolyte et la densité de charge n , tel que

présenté dans l'article de A. Das *et al.* [46] :

$$V_g - V_{Dirac} = |E_f| + \frac{|n|e}{C_g} = \hbar |\nu_F| \sqrt{\pi |n|} + \frac{|n|e}{C_g}, \quad (2.5)$$

où C_g représente la capacité électrique de la grille électrochimique. Cette relation permet de retrouver la relation entre la tension de grille appliquée et le niveau de Fermi du graphène. De façon générale pour un électrolyte, la capacité surfacique C_g s'exprime de la façon suivante [46] :

$$C_g = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \quad (2.6)$$

où ϵ est la permittivité relative de l'électrolyte et d est l'épaisseur de la couche de Debye formée à l'interface entre le graphène et l'électrolyte. Cette couche de Debye est formée lors de l'application d'un potentiel entre l'électrolyte et le graphène. Il y a alors séparation des charges de l'électrolyte et formation d'une double couche ionique à l'interface graphène-électrolyte. Cette couche, qu'on appelle la couche de Debye, peut être considérée comme un condensateur plan, d'où la forme de l'équation 2.6. Ce phénomène est illustré dans la figure 2.10.

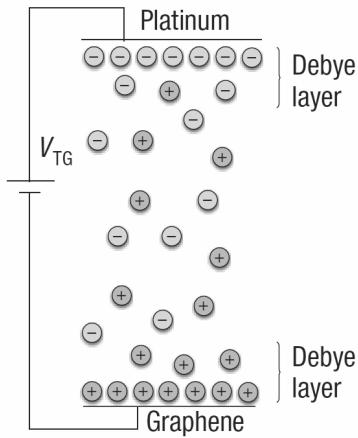


FIGURE 2.10 Schéma de la formation de la couche de Debye dans un électrolyte. Tiré de [46].

Dans le cadre de ce projet, nous avons utilisé le 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIM-PF₆) comme liquide ionique (voir section 4.3.4), un liquide ionique fréquemment utilisé pour induire des charges dans le graphène [58, 59]. Ainsi, pour ce liquide ionique, la permittivité relative est de 7 et l'épaisseur de la couche de Debye est $d = 3 \times 10^{-8}$ cm (0,3 nm), ce qui donne une capacité $C_g = 20,7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [60]. On peut alors utiliser ces valeurs numériques dans

l'équation 2.5, qui devient :

$$V_g - V_{Dirac} \approx 1,28 \times 10^{-7} \times \sqrt{|n|} + 7,76 \times 10^{-15} \times |n|, \quad (2.7)$$

où la tension de grille $V_g - V_{Dirac}$ est en volt, la densité de charge est en cm^{-2} et où il est convenu qu'une tension $V_g - V_{Dirac}$ positive (négative) causera une augmentation de la densité d'électrons (trous). Encore une fois, il est nécessaire de considérer la tension appliquée par rapport au point de Dirac, soit $V_g - V_{Dirac}$.

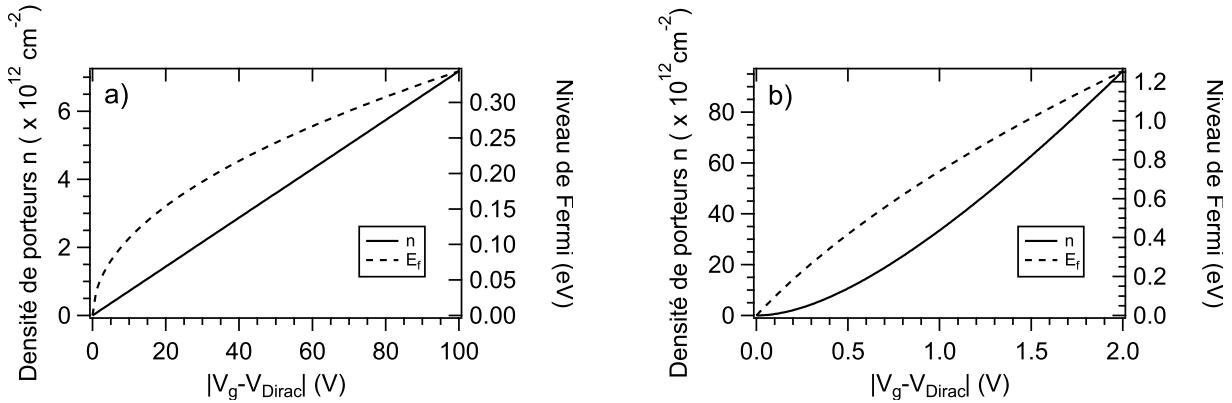


FIGURE 2.11 Densité de charge et position énergétique du niveau de Fermi pour un dopage électrostatique (2.11a) et électrochimique (2.11b).

Nous possédons maintenant toutes les équations nécessaires pour relier le potentiel appliqué, que ce soit de façon électrostatique ou électrochimique, à la densité de charge et au niveau de Fermi du graphène. On retrouve ainsi dans la figure 2.11 la valeur de la densité de charge et du niveau de Fermi en fonction de la tension de grille appliquée dans le cas électrostatique (2.11a) et électrochimique (2.11b). Ainsi, dans le cas électrostatique, l'application d'une tension de grille de 100 V par rapport au point de Dirac, qui correspond à une valeur près de la tension de claquage de l'oxyde de silicium de 300 nm d'épaisseur [40], résulte en une densité de charge d'environ $7,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, ce qui correspond à un niveau de Fermi de 0,35 eV. Lorsqu'on s'intéresse à du graphène dopé électrochimiquement, l'application d'une différence de potentiel de 2 V par rapport au point de Dirac dans un électrolyte de BMIM-PF6 résulte en une densité de porteurs d'environ $9,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ pour un niveau de Fermi d'environ 1,25 eV. Il est donc évident que l'utilisation d'une grille électrochimique permet d'atteindre un niveau de dopage grandement supérieur à celui obtenu par une grille électrostatique, tout en utilisant un faible potentiel de grille de 2 V. C'est donc pour cette raison que nous avons utilisé un dopage électrochimique pour moduler la conductivité

électrique et le travail de sortie de nos électrodes transparentes, ce qui est présenté dans la section 4.3.4. Mentionnons finalement que les niveaux de dopages présentés ci-haut dépendent également de la variation du niveau de Fermi intrinsèque des échantillons. Ainsi, des échantillons présentant un dopage résiduel de type p, ce qui est généralement le cas, ne pourront atteindre des niveaux de dopage aussi élevés en électrons, car il faut considérer la différence entre le potentiel appliqué et le potentiel au point de Dirac.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE

Ce chapitre porte sur la méthodologie utilisée dans le cadre de ce projet de recherche. Nous débuterons par présenter le procédé utilisé pour réaliser la croissance CVD de graphène, puis nous présenterons le procédé de transfert optimisé. Nous terminerons en présentant les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation de nos échantillons de graphène.

3.1 Procédé de croissance CVD du graphène

Nous présentons dans cette section le procédé utilisé pour la croissance CVD du graphène, qui se déroule à basse pression en utilisant le méthane comme précurseur et des feuillets de cuivre comme support et catalyseur de croissance, adapté à notre système de synthèse à partir de la technique décrite par Li *et al.* [19]. Ce procédé permet d'obtenir du graphène principalement monocouche et de haute qualité cristalline. Débutons tout d'abord par présenter le système de croissance utilisé, photographié dans la figure 3.1. On retrouve à gauche de l'image la section d'entrée des gaz (figure 3.1a), comportant trois entrées différentes de gaz chacune équipée d'une valve de fuite, qui permet de contrôler précisément l'insertion de gaz dans le système. L'entrée des gaz est également dotée d'une pompe turbomoléculaire et d'une jauge de lecture de pression, ce qui permet de pomper le système d'entrée des gaz indépendamment de la chambre de croissance. Au centre (figure 3.1b), on retrouve la chambre de croissance, constituée d'un tube de quartz et d'un système de chauffage capable d'atteindre une température dépassant 1000 °C et pouvant être refroidi jusqu'à température ambiante en environ deux heures. La température du four est mesurée par des thermocouples en contact avec le tube de quartz. Finalement, le four est relié à une pompe turbomoléculaire et à une jauge de pression à gamme étendue (figure 3.1c), ce qui permet d'abaisser la pression dans le tube de quartz jusqu'à une pression inférieure à 1×10^{-6} Torr.

La première étape d'une croissance typique est la préparation et le nettoyage des substrats de cuivre sur lesquels la croissance du graphène aura lieu. Pour ce faire, des échantillons d'environ un centimètre carré sont découpés dans une feuille de cuivre de 25 µm d'épaisseur et d'une pureté de 99,8 % (Alfa Aesar #13382). Ils sont ensuite nettoyés en les plongeant dans une solution d'acide acétique 1 molaire à 60 °C, puis dans l'acétone et dans l'alcool isopropylique durant 10 minutes à chaque étape. Le nettoyage à l'acide acétique est utilisé pour enlever la couche d'oxyde se trouvant

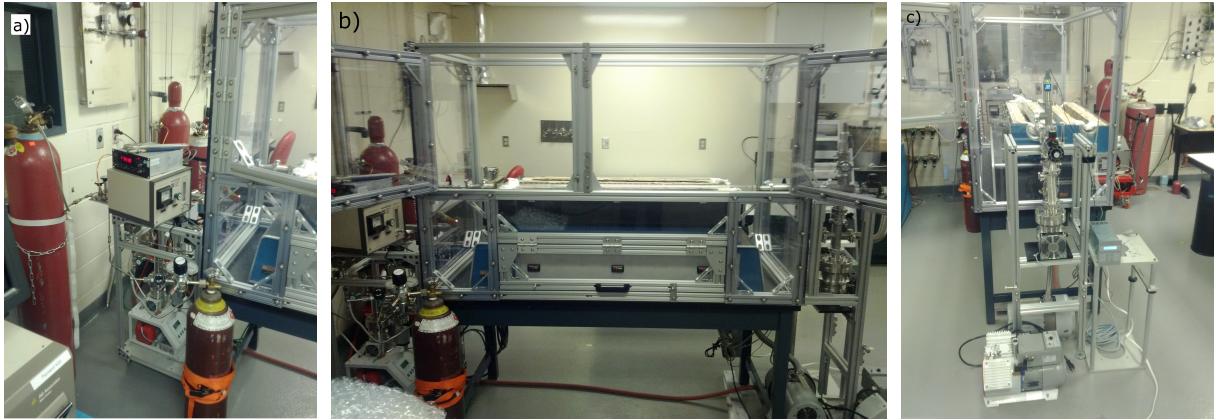


FIGURE 3.1 Système utilisé pour la croissance CVD de graphène. La section de gauche est l'entrée des gaz (figure 3.1a), la section centrale est la chambre de croissance (figure 3.1b) et la section de droite est le système de pompage (figure 3.1c).

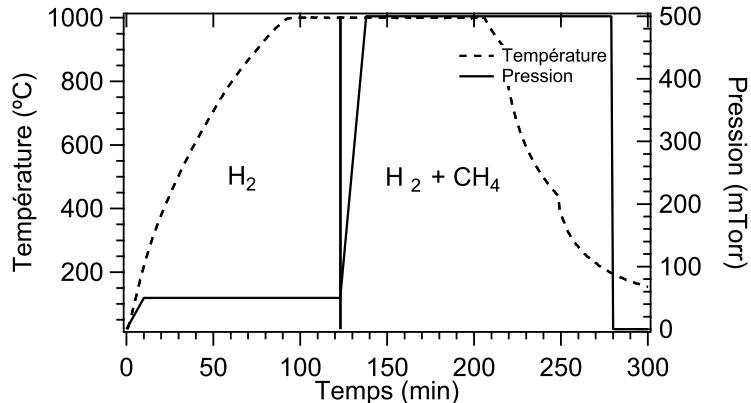


FIGURE 3.2 Évolution de la température et de la pression à l'intérieur du système lors d'une croissance CVD de graphène. La courbe de température a été obtenue directement à partir des thermocouples du four de croissance tandis que la courbe de pression représente les valeurs typiques lors d'une croissance.

à la surface du cuivre [61], tandis que l'acétone et l'isopropanol sont utilisés pour nettoyer les traces de graisse et faciliter le séchage des échantillons.

Les échantillons sont ensuite placés à l'horizontal sur des lames de quartz à l'intérieur du four de croissance. Étant donné la taille du tube de quartz, il est possible de réaliser la croissance d'une vingtaine d'échantillons à la fois. Le système est alors pompé à l'aide de la pompe turbomoléculaire jusqu'à ce que la pression soit inférieure à 5×10^{-6} Torr, ce qui nécessite environ deux heures. Un faible débit d'hydrogène est alors inséré dans le tube de quartz jusqu'à l'obtention d'une pression

constante de 50 mTorr. Le débit et la pression du gaz sont contrôlés en utilisant deux valves de fuite, une à l'entrée des gaz et une autre à la sortie du tube, juste avant la pompe. Le système est alors chauffé jusqu'à une température de 1000 °C. Les échantillons de cuivre sont ensuite recuits en présence d'hydrogène à 1000 °C durant 30 minutes, ce qui permet d'augmenter la taille des grains du cuivre et d'éliminer les contaminants pouvant avoir résisté au nettoyage chimique [24]. Un faible débit de précurseur, du méthane (CH_4) dans notre cas, est ensuite introduit dans la chambre de croissance jusqu'à ce que la pression totale atteigne 500 mTorr, ce qui nécessite environ 15 minutes.

La croissance est alors réalisée pour un temps supplémentaire de 45 minutes. Lorsque le temps de croissance est atteint, le chauffage du four est éteint tout en laissant l'entrée des gaz ouverte. Lorsque le four atteint une température inférieure à 200 °C, l'entrée des gaz est fermée et la chambre de croissance est évacuée. Il est alors possible de retirer les échantillons de cuivre du four afin de les caractériser. Les paramètres de croissance présentés dans cette section sont ceux que nous utilisons pour toutes les croissances CVD de graphène. Tel que nous le verrons dans la section suivante, ces paramètres permettent d'obtenir la croissance complète d'une couche de graphène. On retrouve dans la figure 3.2 un schéma représentant la variation de température et de pression du système lors d'une croissance. Il est important de mentionner que les valeurs de température présentées dans cette figure sont les valeurs réelles obtenues directement à partir des thermocouples du système, tandis que les valeurs de pression ne sont qu'à titre indicatif. De plus, étant donné que l'ajustement du débit et de la pression des gaz se fait manuellement, il est pratiquement impossible de réaliser deux croissances à des conditions parfaitement identiques. Les valeurs de pression et de temps données représentent plutôt des valeurs typiques auxquelles les croissances sont réalisées et des variations d'environ 10 % pour la pression et de quelques minutes pour le temps de croissance sont jugées acceptables et permettent d'obtenir des croissances complètes de graphène.

Pour terminer, résumons les étapes d'une croissance typique :

1. Nettoyage à l'acide acétique 1M, à l'acétone et à l'isopropanol (10 minutes par étape) des échantillons de cuivre.
2. Insertion des échantillons dans la chambre de croissance et évacuation du système à une pression inférieure à 5×10^{-6} Torr.
3. Chauffage jusqu'à 1000 °C et recuit durant 30 minutes sous 50 mTorr d'hydrogène.
4. Insertion de méthane jusqu'à une pression totale de 500 mTorr (50 mTorr d'hydrogène et 450 mTorr de méthane) et croissance durant 45 minutes.
5. Refroidissement du système de croissance en présence du mélange hydrogène-méthane.

6. Retrait des échantillons.

3.2 Méthode de transfert du graphène

Tel que présenté dans la section 2.2 de la revue de littérature, l'utilisation de PMMA pour le transfert du graphène est une méthode simple et laissant moins de résidus à la surface du graphène comparativement à l'utilisation d'adhésifs thermiques. Nous présenterons dans cette section la méthode optimisée dans ce projet et utilisée pour transférer le graphène vers différents substrats suite à la croissance. Les différentes étapes ayant mené à l'optimisation de cette méthode sont présentées dans la section 4.2.1.

Suite à la croissance CVD de graphène, nous nous retrouvons avec des feuillets de cuivre d'environ 1 cm² et recouverts de graphène des deux cotés. La face supérieure est d'abord recouverte d'une couche de PMMA, de masse moléculaire 120 000 g/mol, en utilisant un dépôt par tournette d'une solution à 4 % m/v dans du chlorobenzène, durant 30 s à 4000 rpm. Ce dépôt résulte en une couche de PMMA d'environ 100 nanomètres d'épaisseur, tel que mesuré par microscopie AFM (voir section 4.2.1). Cette couche est séchée à l'air durant deux heures. Une étape de gravure par plasma d'oxygène est ensuite réalisée sur la face opposée du feuillet de cuivre, durant une minute à une puissance de 100 W en utilisant une pression et un débit d'oxygène de 125 mTorr et 10 sccm. Cette étape permet de graver entièrement l'autre couche de graphène, tel que confirmé par des mesures en spectroscopie Raman.

Le film de cuivre est alors dissout dans une solution à 0,1 M (2,3 % m/v) de persulfate d'ammonium. Le film est laissé dans la solution jusqu'à ce qu'il soit complètement transparent, ce qui nécessite environ cinq heures. On utilise ensuite un pétri afin de transférer le film de graphène-PMMA flottant à la surface de la solution vers un bassin d'eau désionisée, étape répétée deux fois afin de diluer la solution de gravure. On récupère alors le graphène directement sur le substrat désiré, typiquement un substrat d'oxyde de silicium sur silicium ou de verre. Préalablement au transfert, les substrats sont nettoyés en utilisant une solution piranha (acide sulfurique:peroxyde d'hydrogène à 30 % en proportion de 3:1), qui nettoie les substrats des contaminants organiques tout en laissant la surface d'oxyde de silicium ou de verre hautement hydrophile [62]. Tel qu'expliqué dans la revue de littérature, l'utilisation d'un substrat hydrophile améliore la qualité du transfert en diminuant le nombre de plis lors du séchage du graphène. Le séchage du graphène est réalisé sous un vide primaire, ce qui nécessite environ une heure. On procède finalement à la dissolution de la couche de PMMA en immergeant les échantillons dans un bain d'acétone à température ambiante pour une

durée minimale d'une heure, suivi d'un rinçage à l'isopropanol et d'un séchage avec un jet d'azote.

On retrouve alors sur le substrat une couche de graphène de la même taille que le feutre de cuivre utilisé. Voici un résumé de la technique optimisée de transfert de graphène qui est utilisée pour la fabrication de tous les échantillons de ce projet.

1. Croissance CVD de graphène sur des feutres de cuivre (typiquement 1 cm^2).
2. Dépôt par tournette d'une couche de PMMA (masse moléculaire 120 000 g/mol) à 4 % m/v dans du chlorobenzène, 30 s à 4000 RPM.
3. Séchage à l'air de la couche de PMMA durant deux heures.
4. Gravure par plasma d'oxygène de la face opposée de graphène. Exposition au plasma durant une minute, puissance du plasma de 100 W, pression et débit d'oxygène de 125 mTorr et 10 sccm.
5. Dissolution du feutre de cuivre dans une solution à 0,1 M (2,3 % m/v) de persulfate d'ammonium jusqu'à ce que le film devienne transparent (environ cinq heures).
6. Rinçage à l'eau désionisée et transfert du film de graphène-PMMA sur le substrat désiré, préalablement nettoyé dans une solution piranha.
7. Séchage sous vide primaire du film de graphène-PMMA sur le substrat.
8. Dissolution de la couche de PMMA dans l'acétone à température ambiante durant une heure. Rinçage à l'isopropanol et séchage à l'azote.

3.3 Fabrication d'électrodes transparentes de graphène

Afin d'évaluer la performance du graphène comme électrode transparente, nous avons utilisé la méthode de transfert décrite précédemment pour fabriquer des échantillons comportant entre 1 à 4 couches de graphène sur des substrats de verre. La première étape consiste au nettoyage des substrats de verre, découpés à partir de lamelles de microscope, dans une solution piranha. Cette solution acide permet d'éliminer les contaminants organiques tout en laissant la surface du verre hautement hydrophile, ce qui améliore la qualité du transfert. Des échantillons carrés de graphène d'environ 4 cm^2 sont ensuite transférés sur le verre. Une fois le procédé de transfert complété, celui-ci est répété jusqu'à l'obtention d'un échantillon comportant un empilement d'un maximum de 4 couches de graphène. Mentionnons qu'il serait possible de fabriquer des échantillons comportant plus de 4 couches, mais que ce nombre de couches nous suffira pour déterminer l'impact de l'empilement de plusieurs couches sur l'amélioration de la performance des dispositifs.

Afin d'effectuer des mesures de résistance de feuille par la méthode van der Pauw (voir section 3.4.4), des contacts métalliques constitués de 2 nm de titane (qui sert de couche d'adhésion) et de 40 nm de palladium sont déposés par évaporation par faisceau d'électrons sur l'échantillon. Le masque utilisé contient une série de 6 points par 6 points, placés à une distance de 2 mm, ce qui délimite donc 25 régions de 4 mm^2 . Les mesures de type van der Pauw peuvent ensuite être réalisées en utilisant les quatre contacts délimitant chacune de ces régions, ce qui nous donne la résistance de feuille en plusieurs points de l'échantillon. Un schéma montrant la géométrie des échantillons est présenté dans la figure 3.3.

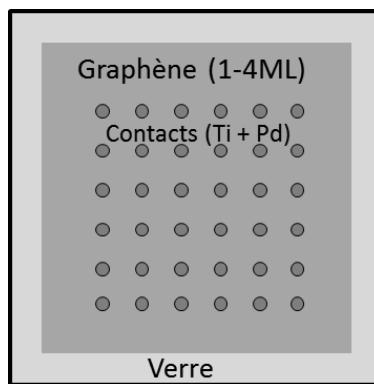


FIGURE 3.3 Représentation schématique des échantillons d'électrodes transparentes de graphène.

3.4 Caractérisation des échantillons de graphène

Nous présentons dans cette section la méthodologie utilisée pour faire la caractérisation des échantillons de graphène, soit les paramètres utilisés en microscopie électronique à balayage, en spectroscopie Raman et la méthode de van der Pauw utilisée pour les mesures de conductivité électrique des électrodes de graphène.

3.4.1 Microscopie électronique à balayage

Les images en microscopie électronique à balayage sont réalisées à l'aide d'un microscope Hitachi S-4700, qui utilise une cathode froide comme source d'électrons. Les images sont acquises en utilisant un faisceau d'électrons d'un courant de $10 \mu\text{A}$ à une tension d'accélération de 1 kV, ce qui permet d'imager les échantillons de graphène sur isolant (SiO_2) en minimisant l'effet de

charge. Ce microscope possède un détecteur d'électrons secondaires. La distance de travail entre l'échantillon et le microscope est de 5 mm.

3.4.2 Spectroscopie Raman

Le spectroscope Raman utilisé pour ce projet est un Renishaw RM 3000, doté d'un réseau de diffraction ayant une densité de 1800 lignes par millimètre, ce qui lui confère une résolution sur le décalage Raman d'environ 1 cm^{-1} . Le laser à argon utilisé émet à une longueur d'onde de 514 nm avec une puissance de 25 mW. La puissance nette incidente sur l'échantillon au travers de l'objectif de microscope de 50 X est d'environ 1 mW. Un objectif 50 X (ouverture numérique O.N. = 0,55) est utilisé pour l'acquisition des spectres Raman tandis qu'un objectif 100 X (O.N. = 0,85) est utilisé pour réaliser des cartographies Raman à une résolution spatiale de $1,5\text{ }\mu\text{m}$. La taille du faisceau d'excitation est d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$. Les acquisitions Raman sont réalisées sur une plage de décalage Raman entre 1000 et 3200 cm^{-1} , pour une durée d'acquisition de 30 secondes. Un échantillon de calibration en silicium est utilisé afin de calibrer le décalage Raman lors de chaque acquisition, qui peut varier d'au maximum de $0,5\text{ cm}^{-1}$ d'une mesure à l'autre.

L'utilisation du logiciel *Wire* de la compagnie Renishaw permet de déterminer par analyse numérique les paramètres des différents pics, tels que la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur. Il est alors possible de cartographier l'information de ces différents paramètres en fonction de la position sur l'échantillon.

3.4.3 Spectroscopie en transmission optique

Les mesures de transparence des échantillons de graphène sont réalisées dans un spectromètre en transmission. La source de lumière est un filament de tungsten, qui permet de mesurer la transmission optique entre 400 et 1000 nm. La taille du faisceau utilisé est de 2 mm. Une mesure de référence est prise sur un échantillon de verre sans graphène, ce qui permet de ne considérer que l'absorption due au graphène.

3.4.4 Mesures électriques

Afin de mesurer la conductivité des échantillons de graphène sur verre, nous avons utilisé la méthode développée par L. J. van der Pauw [63] et qui porte son nom. Nous décrirons dans cette

section le principe de la mesure et les équations permettant de calculer la résistance de feuille.

Cette méthode permet de mesurer la conductivité électrique d'un échantillon mince de forme arbitraire. Pour ce faire, des contacts électriques sont déposés arbitrairement en quatre points de l'échantillon, aux quatre coins d'un carré dans notre cas, numérotés de 1 à 4. Un courant constant (I_{12}) est injecté au point 1, passe au travers de l'échantillon et retourne à l'appareil de mesure par le point 2 ($V_2 = 0$ V). Aux points 3 et 4, le courant est fixé à 0 A et la tension nécessaire pour maintenir cette condition est mesurée (V_3 et V_4). On peut alors définir une résistance $R_{12,34}$ tel que :

$$R_{12,34} = \frac{|V_3 - V_4|}{|I_{12}|} \quad (3.1)$$

L'utilisation des valeurs absolues dans cette équation implique simplement que le sens du courant n'est pas important, on ne s'intéresse qu'à la valeur de la résistance et non à son signe. Il est également possible de définir une résistance $R_{23,41}$, obtenue en faisant passer le courant entre les points 2 et 3 et en mesurant les tensions aux points 1 et 4. Étant donné la symétrie de nos échantillons, on s'attend à ce que la valeur de $R_{12,34}$ soit équivalente à celle de $R_{23,41}$. La formule de van der Pauw nous permet alors de retrouver la résistance de feuille de l'échantillon :

$$e^{-\pi R_{12,34}/R_s} + e^{-\pi R_{23,41}/R_s} = 1 \quad (3.2)$$

De plus, il est possible d'améliorer la précision des mesures en réalisant des mesures de résistance analogues, soit $R_{34,12}$ et $R_{41,23}$, qui sont équivalentes à $R_{12,34}$ et à $R_{23,41}$, respectivement. On utilise alors dans l'équation de van der Pauw deux valeurs moyennes, soit la moyenne de $R_{12,34}$ et $R_{34,12}$ ainsi que la moyenne de $R_{23,41}$ et $R_{41,23}$. La valeur de la résistance de feuille R_s est finalement extraite de l'équation 3.2 par un calcul itératif numérique.

Expérimentalement, la prise des mesures est réalisée à l'aide d'un analyseur de dispositifs semiconducteurs *Agilent B1500A*, relié à une station comportant des pointes métalliques placées sur les contacts de Ti/Pd évaporés sur les échantillons (voir section 3.3 pour la géométrie des dispositifs mesurés). Afin d'améliorer la précision des mesures, une centaine de points sont enregistrés pour chaque région mesurée et la valeur moyenne des résistances mesurées est utilisée dans la formule de van der Pauw pour calculer la résistance de feuille.

Finalement, il est possible d'évaluer l'incertitude sur les mesures prises au centre de l'échantillon. En effet, la méthode de Van der Pauw permet d'évaluer la résistance de feuille en négligeant la résistance des contacts, à condition d'utiliser des contacts placés sur la périphérie de l'échantillon. Puisque nous souhaitons évaluer la distribution de la résistance de feuille à la surface de

l'échantillon, nous avons mesuré la résistance de feuille en différents régions, dont certains sont éloignées de la périphérie. L'erreur due à cet écart de la situation idéale, pour un des contacts sur un échantillon carré, est donné par la formule suivante [64] :

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = -2,12 \left(\frac{d}{D} \right)^4 \quad (3.3)$$

où d est la distance en cm entre le contact et le bord de l'échantillon et D est la taille en cm du carré. Pour nos échantillons, la résistance de feuille est donc surestimée d'environ 3,3 % pour les mesures prises près des bords de l'échantillon et d'environ 50 % lorsqu'on considère le cas extrême, soit la mesure prise au centre de l'échantillon. Nous reviendrons sur l'importance de cette incertitude lors de l'analyse des résultats dans la section 4.3.3.

3.4.5 Dopage électrochimique du graphène

Afin d'évaluer la possibilité de doper électrochimiquement des électrodes de graphène, nous avons préparé des échantillons en utilisant la méthode optimisée de transfert, telle que présentée dans la section 3.2. Les électrodes mesurées sont des bandes de graphène de 3 mm de largeur par 1,5 cm de longueur, transféré sur un substrat de 300 nm de SiO_2 sur silicium. Les deux extrémités de ces électrodes sont connectées électriquement en utilisant de la pâte d'argent. Afin de contenir le liquide ionique sur le graphène, un réservoir est taillé dans un morceau de polydiméthylsiloxane (PDMS), qui forme un joint étanche lorsque déposé sur l'oxyde de silicium. Un traitement préalable de 30 minutes dans un ozoniseur permet de modifier les liens chimiques à la surface du PDMS et d'améliorer l'adhésion avec le substrat [65]. On retrouve dans la figure 3.4 une représentation schématique du montage utilisé pour le dopage électrochimique du graphène.

L'échantillon est ensuite entré en boîte à gants, car le liquide ionique utilisé, le BMIM-PF6, est sensible à la présence d'air et de vapeur d'eau. Quelques gouttes de BMIM-PF6 sont ensuite déposées à l'intérieur du récipient de PDMS, ce qui permet d'avoir un contact entre le graphène et le liquide ionique. On immerge finalement deux électrodes de platine dans le liquide ionique afin d'appliquer une différence de potentiel V_g entre l'électrode de platine et un des contacts du graphène et de mesurer cette différence de potentiel avec l'autre électrode de platine. Une différence de potentiel variant entre -2 et 2 V par interval de 25 mV est appliquée entre le platine et le graphène et la résistance électrique des électrodes est mesurée pour chaque valeur de potentiel appliquée. Étant donné que le travail de sortie de l'électrode de platine est d'environ 5 eV [66], ce balayage

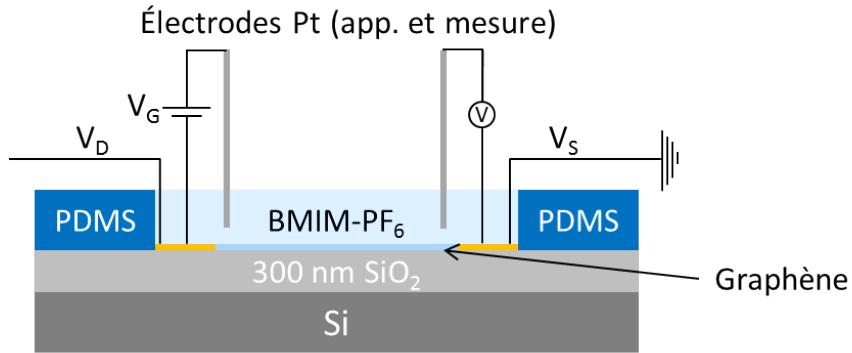


FIGURE 3.4 Représentation schématique du montage de dopage électrochimique du graphène.

se situe à l'intérieur de la fenêtre électrochimique du BMIM-PF₆, qui est large d'environ 4 V et située entre 3 et 7 V par rapport au niveau du vide [67]. La mesure du courant entre le graphène et l'électrode de platine, qui n'augmente pas lors de l'expérience, nous permet de nous assurer que nous ne dépassons pas la fenêtre électrochimique du liquide ionique (voir section 5.2 pour plus de détails sur la fenêtre électrochimique du liquide ionique). Mentionnons finalement que le liquide ionique est transparent dans le visible, ce qui permet d'envisager son utilisation pour le dopage électrochimique d'une électrode transparente.

CHAPITRE 4

PRÉSENTATION ET ANALYSE DES RÉSULTATS

Dans ce chapitre, nous présentons et analysons les résultats obtenus lors de la réalisation de ce projet de maîtrise. Nous verrons tout d'abord quelques résultats de caractérisation des échantillons de graphène sur cuivre, puis nous nous intéresserons aux résultats obtenus suite au transfert vers un substrat de SiO_2 sur silicium. Finalement, les résultats obtenus lors de l'utilisation du graphène comme électrode transparente seront présentés.

4.1 Croissance CVD de graphène sur cuivre

Puisque le premier objectif de ce projet est de développer un procédé de croissance CVD permettant l'obtention d'une couche complète et uniforme de graphène possédant de bonnes propriétés électriques, nous nous intéresserons aux résultats obtenus en spectroscopie Raman et en microscopie électronique à balayage sur le cuivre suite à la croissance du graphène, ce qui nous fournira des informations sur la structure et l'uniformité des échantillons de graphène.

4.1.1 Caractérisation de graphène sur cuivre par spectroscopie Raman

Tout d'abord, la première technique de caractérisation utilisée sur les échantillons suite à la croissance est la spectroscopie Raman. Ceci permet en premier lieu de vérifier qu'une couche de graphène est bien présente, en particulier si certains paramètres de croissance ont été modifiés par rapport au procédé typique présenté dans la section 3.1. On retrouve dans la figure 4.1 un exemple de spectre Raman obtenu sur cuivre suite à une croissance typique, soit une croissance de 45 minutes à 1000 °C à une pression totale de 500 mTorr (50 mTorr H_2 + 450 mTorr CH_4). Les spectres Raman sont obtenus à une longueur d'onde incidente du laser de 514 nm, une puissance de 25 mW et une durée d'acquisition de 30 secondes. Le spectre de la figure 4.1a est le spectre brut tandis que celui de la figure 4.1b est obtenu suite à une soustraction de la ligne de base du cuivre, par interpolation de splines cubiques. Il est possible de remarquer dans cette figure la présence des deux principaux pics caractéristiques du graphène, soit le pic G à environ 1600 cm^{-1} et le pic 2D à environ 2700 cm^{-1} .

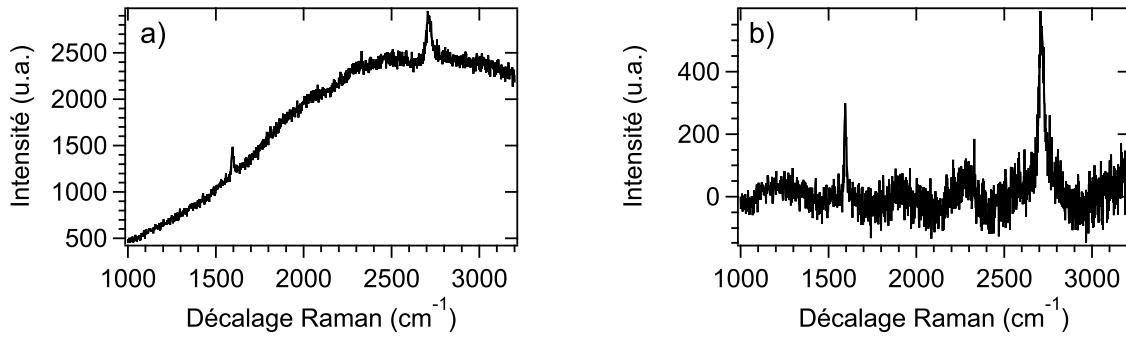


FIGURE 4.1 Spectre Raman à 514 nm de graphène sur cuivre avant (4.1a) et après (4.1b) soustraction de la ligne de base du cuivre par interpolation de splines cubiques.

Malgré le faible rapport signal / bruit des spectres Raman sur cuivre, causé par l'émission des plasmons de surface du substrat de cuivre [68], l'analyse du spectre Raman présenté dans la figure 4.1 nous fournit quelques informations sur l'échantillon. Ainsi, la largeur à mi-hauteur du pic 2D d'environ 35 cm^{-1} nous indique qu'on est en présence de graphène monocouche, caractéristique attendue de la croissance de graphène sur cuivre. Pour ce qui est de la présence de défauts, le pic D, situé à 1350 cm^{-1} , n'est pas visible sur le spectre de la figure 4.1b, démontrant une faible densité de défauts dans notre échantillon. Une analyse plus quantitative de la présence de défauts pourra être réalisée suite au transfert du graphène vers un substrat d'oxyde de silicium, ce qui permettra d'obtenir un rapport signal / bruit beaucoup plus élevé.

4.1.2 Caractérisation de graphène sur cuivre par microscopie électronique à balayage

Afin d'obtenir plus d'informations sur la structure des échantillons de graphène sur cuivre, la technique la plus utile est la microscopie électronique à balayage (MEB). En effet, la microscopie MEB permet d'imager toutes les particularités du graphène, par exemple les plis (*wrinkles* en anglais), les îlots multicouches, les joints de grain du cuivre et la présence de trous dans la feuille de graphène. On retrouve dans la figure 4.2 des images en microscopie MEB à différents grossissements d'un échantillon typique de graphène sur cuivre obtenu par notre procédé de croissance. Ces images sont représentatives de l'ensemble des observations réalisées sur nos échantillons de graphène au cours de ce projet.

À partir des images de la figure 4.2, il est possible d'interpréter les différents niveaux de

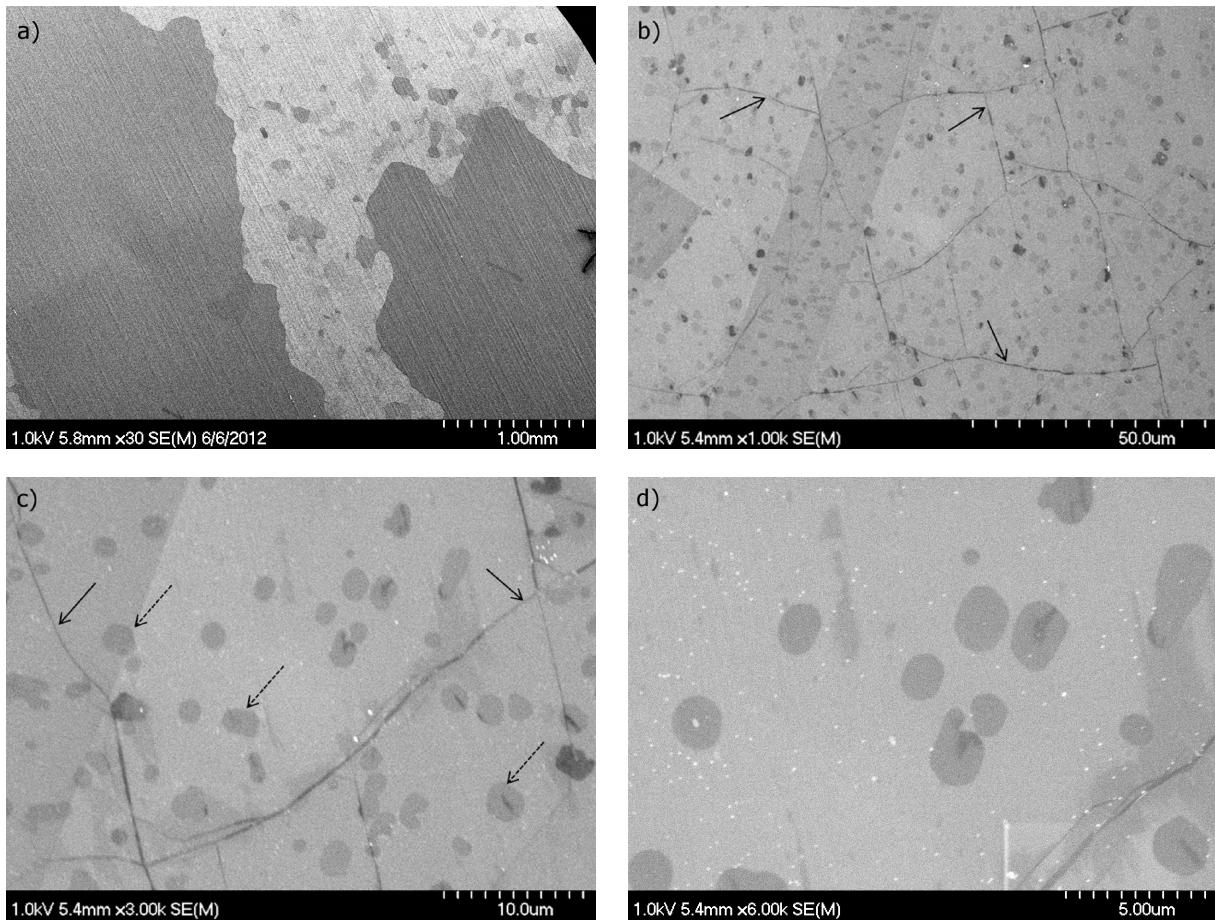


FIGURE 4.2 Images MEB d'un échantillon de graphène sur cuivre obtenu selon le procédé de croissance typique.

contraste des images. Tout d'abord, l'image à plus faible grossissement (figure 4.2a) permet d'observer la présence de grains de cuivre dont l'orientation cristalline varie, qui apparaissent comme des zones irrégulières et d'intensité variable lorsqu'on modifie l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons. Ce phénomène explique d'ailleurs la présence d'une section rectangulaire plus foncée d'environ $25\text{ }\mu\text{m}$ de largeur sur l'image suivante (figure 4.2b). Sur cette même image, la présence d'une couche complète de graphène est confirmée par l'apparition de plis (flèches noires), qui sont causés par une différence entre les coefficients de dilatation thermique du cuivre et du graphène lors du refroidissement. En effet, lorsque les échantillons sont refroidis suite à la croissance, le film de cuivre se contracte tandis que le film de graphène s'étend (coefficient de dilatation thermique négatif) et cette contrainte mécanique entraînera la formation de plis à la surface du film de graphène [24], qu'on observe par un contraste de lignes sombres sur les images MEB. Le contraste uniforme de l'image prouve également la présence d'une couche complète de

graphène, puisque des régions de cuivre non recouvertes de graphène apparaissent en clair sur les images MEB, ce qui n'est pas observé sur les images de la figure 4.2. Nous pouvons donc en conclure que les paramètres de croissance utilisés permettent d'obtenir une couche de graphène complète, exempte de trous. Ce résultat sera également confirmé lors du transfert des couches de graphène vers un substrat de SiO_2 , où le contraste entre le substrat isolant et le graphène conducteur est très élevé.

On peut également observer sur les images MEB la présence d'îlots plus sombre ayant des dimensions de l'ordre du micromètre. Ces îlots sont des zones de graphène bicouche (flèches pointillées), présents à une densité variant entre 10 et 30 % selon les échantillons. Puisqu'une étude systématique de l'impact des paramètres de croissance sur la formation d'îlots multicouches dépasse le cadre de ce projet, nous n'avons pas essayé de contrôler précisément la densité de multicouches lors des croissances. Tel que présenté dans la revue de littérature, une diminution du ratio méthane:hydrogène à une valeur inférieure à 0,2 permet en principe de limiter la formation de bicouches [33]. Or, nous utilisons actuellement un ratio de pression partielle méthane:hydrogène d'environ 9, ce qui pourrait expliquer la densité d'îlots bicouches observée. Il serait donc intéressant de vérifier l'impact de ce paramètre sur la densité d'îlots bicouches et des expériences sur ce sujet sont d'ailleurs en cours. Concernant cet échantillon, une analyse du contraste de l'image 4.2c montre qu'il est constitué à plus de 80 % de graphène monocouche. Tel que nous le verrons dans la prochaine section, ceci n'affecte pas significativement les propriétés des échantillons de graphène pour leur utilisation comme électrode transparente. De plus, l'observation de nombreuses images MEB provenant de différentes croissances réalisées avec des conditions identiques nous permet de mentionner que les îlots contenant plus de deux couches sont très rares, voire inexistantes.

Finalement, l'image à plus fort grossissement (figure 4.2d) montre également la présence de nanoparticules d'une taille d'environ 100 nanomètres, qui apparaissent en clair sur l'image. Des analyses préliminaires réalisées par spectroscopie Auger ont montré que ces particules sont constituées d'oxyde de silicium. La présence de ces nanoparticules suite à la croissance du graphène a déjà été observée par X. Liang *et al.*, qui n'ont pas identifié leur structure chimique [37]. Y. Zhang *et al.* ont également observé l'apparition de ces nanoparticules suite à un recuit sur des échantillons de graphène sur cuivre et des mesures en spectroscopie rayons X ont montré la présence de pics d'oxygène et de silicium [69], ce qui confirme nos résultats. Étant donné que ces particules apparaissent toujours suite à la croissance, nous croyons qu'elles sont évaporées à partir du tube de quartz, ce qui est également l'hypothèse émise par Y. Zhang *et al.* [69]. Tel que mentionné dans la section 2.1, la germination du graphène se produit initialement sur des défauts à la surface du

cuivre. Nous croyons donc que la présence de ces nanoparticules augmente la densité de germination et par le fait même la densité d'îlots bicouches. En effet, étant donné la haute température du tube de quartz lors du recuit, ces nanoparticules risquent de se retrouver sur la surface du cuivre bien avant l'insertion du précurseur (méthane), ce qui implique que ces nanoparticules sont en réalité sous la couche de graphène. Cette hypothèse est appuyée par la présence de nanoparticules au centre de chaque îlot bicouche. Bien que ceci dépasse le cadre de ce projet, il serait très intéressant d'évaluer l'impact de la présence et de la densité de ces nanoparticules sur la qualité et l'uniformité des croissances, de même que sur la formation d'îlots bicouches. Des travaux sont d'ailleurs en cours afin d'éliminer la formation de ces nanoparticules et d'évaluer leur impact sur la qualité des croissances.

4.1.3 Conclusion

En résumé, nous avons vu dans cette section que le procédé de croissance CVD utilisé permet d'obtenir des feuilles complètes de graphène constitué à plus de 80 % de graphène monocouche, confirmé par spectroscopie Raman et par microscopie MEB. L'analyse par spectroscopie Raman a montré que le graphène comporte peu de défauts, car le pic D n'est pas présent. De plus, les images MEB montrent la formation de plis et un contraste uniforme sur l'ensemble de l'image, ce qui prouve que nous avons réalisé la croissance d'une couche complète, une partie importante de notre premier objectif.

4.2 Transfert du graphène

Nous nous intéressons dans cette section aux résultats obtenus suite au transfert du graphène, qui permettent d'évaluer la qualité du graphène synthétisé dans ce projet et l'impact de la méthode de transfert sur les propriétés du graphène transféré. Tel que présenté dans la section 2.2, l'utilisation de PMMA comme support mécanique est une technique simple et efficace, permettant de transférer du graphène vers différents substrats sans créer de dommage dans la couche de graphène ou laisser de résidus à sa surface. Nous présenterons tout d'abord les différentes étapes ayant mené à l'obtention de la méthode de transfert optimisée et présentée dans la section 3.2, puis nous verrons les résultats des caractérisations réalisées sur un échantillon transféré selon cette méthode optimisée.

4.2.1 Optimisation du procédé de transfert

La première étape de l'optimisation du procédé de transfert a été d'évaluer l'impact de la masse moléculaire du PMMA et de la concentration de la solution sur la qualité du transfert. Pour ce faire, deux masses moléculaires différentes de PMMA ont été testées, soit 15 000 g/mol (faible masse moléculaire, f.m.m.) et 120 000 g/mol (haute masse moléculaire, h.m.m.). Des solutions de concentration variée (4, 10 et 20 % m/v) ont été préparées en utilisant du chloroforme comme solvant. Les échantillons de graphène sur cuivre sont d'abord recouverts d'une couche uniforme de la solution à l'aide d'une pipette et placés sur une plaque chauffante à 60 °C pour quelques minutes. Les échantillons sont ensuite déposés à la surface d'une solution de persulfate d'ammonium à 0,1 M pour une période d'environ 16 heures. Suite à cette période, le cuivre est complètement dissout et un film de graphène-PMMA flotte à la surface de la solution. Une lame de verre est utilisée pour récupérer le film et le rincer à deux reprises dans un bassin d'eau désionisée. Le film de graphène-PMMA flottant à la surface du bassin d'eau désionisée est finalement récupéré directement sur le substrat désiré et séché à l'air pour une période de 24 heures. Afin de faciliter l'observation du film de graphène à l'oeil nu ou au microscope optique, un substrat de silicium comportant une couche de 100 ou 300 nm d'oxyde de silicium à la surface est utilisé, car un phénomène d'interférence optique permet d'augmenter le contraste entre le graphène et le substrat [21, 22].

Lors de ce transfert, la solution à 4 % de PMMA f.m.m. forme une couche très mince et trop fragile. Lors du transfert vers le bassin de rinçage, le film de PMMA se déchire en plusieurs morceaux, rendant impossible le transfert d'un morceau de graphène d'une taille supérieure à quelques millimètres. Ce problème ne survient pas avec les échantillons utilisant la solution à 4 % de PMMA h.m.m., dont le film sèche uniformément à la surface du substrat suite au transfert. Un résultat semblable est obtenu avec les solutions à 10 %. À l'inverse, les solutions à 20 % de PMMA forment un film très épais dans lequel se forment des bulles lors du recuit. Une fois transféré sur le substrat de SiO_2 , l'épaisseur et la rigidité du film empêchent l'obtention d'un contact uniforme entre le graphène et le substrat. De plus, il est possible que des dommages soient causés au film de graphène lors de la formation des bulles. La conclusion de cette première expérience est qu'une solution à 4 % m/v de PMMA h.m.m. ou à 10 % de PMMA (f.m.m. ou h.m.m.) dans du chloroforme semble prometteuse pour réaliser le transfert de graphène. Cependant, puisqu'on s'attend à ce qu'une couche plus mince de PMMA améliore le contact entre le substrat et le graphène tout en laissant moins de résidus lors de la dissolution, nous avons choisi de poursuivre avec la solution à 4 % m/v de PMMA 120 000 g/mol (h.m.m.) dissout dans du chloroforme.

La dissolution de la couche de PMMA est réalisée en plaçant les échantillons dans l'acétone chauffé à 60 °C pour une période de 30 minutes. Ils sont ensuite transférés dans un autre récipient d'acétone propre également à 60 °C pour 30 minutes, puis rincés à l'isopropanol à température ambiante et séchés à l'azote. On retrouve ainsi sur le substrat de 100 nm de SiO₂ une couche de graphène de la même taille que l'échantillon de cuivre utilisé. Des images en microscopie optique de l'échantillon suite au transfert sont présentées dans la figure 4.3.

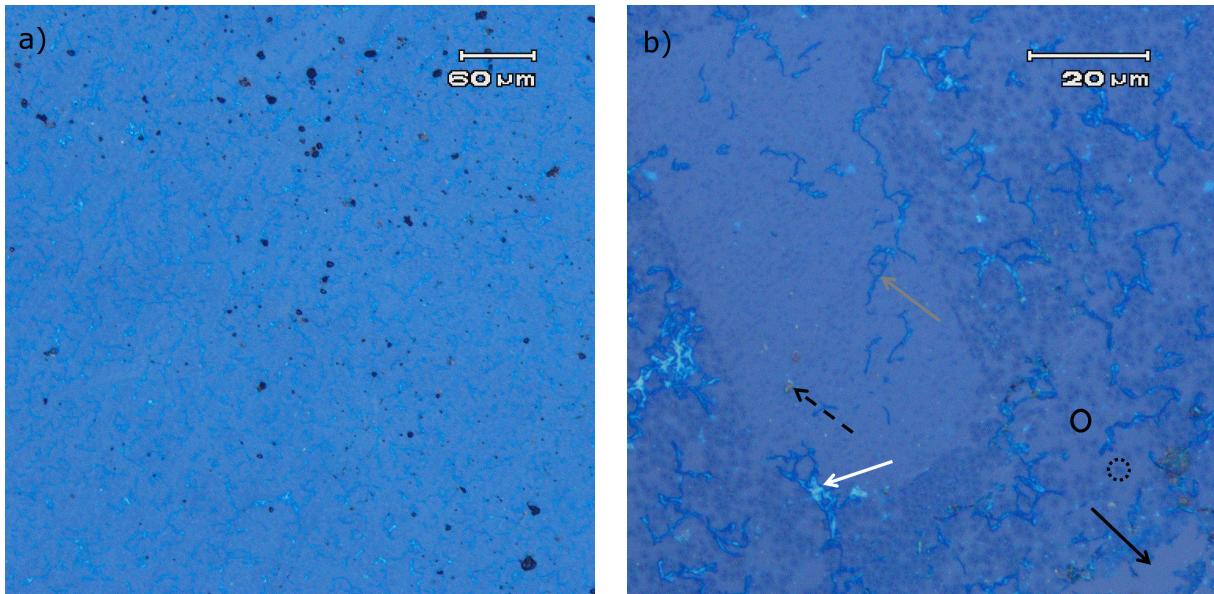


FIGURE 4.3 Images en microscopie optique de graphène transféré sur 100 nm d'oxyde de silicium sur silicium à un grossissement de 10 X (4.3a) et de 50 X (4.3b).

À partir des images de la figure 4.3, on peut remarquer plusieurs hétérogénéités sur la surface. L'image 4.3a montre la présence de nombreux résidus noirs et de taches claires. L'image à plus fort grossissement (figure 4.3b) facilite la compréhension du contraste de l'image. On retrouve dans le coin inférieur droit et illustré par une flèche noire un trou dans le graphène, montrant la couleur de l'oxyde de silicium. Le niveau plus foncé de bleu correspond à la monocouche de graphène (zone encerclée noire). On peut ensuite observer la présence de nombreux îlots plus foncés, qui sont des îlots de graphène multicouche (zone pointillée noire). On retrouve également de longues structures dendritiques (flèche grise), des résidus blanchâtres (flèche blanche) et de plus grosses particules grises (flèche pointillée noire). Afin d'identifier ces inhomogénéités, différents traitements de nettoyage ont été réalisés. Tout d'abord, un recuit sous vide à 500 °C et à une pression inférieure à 10⁻⁵ Torr pour une durée de 30 minutes a été réalisé. Une autre série d'échantillons a également été nettoyée en les plongeant durant 30 minutes dans une solution de nettoyage de type RCA-2,

constituée d'un mélange 1:1:6 de $\text{HCl:H}_2\text{O}_2:\text{H}_2$ et permettant de nettoyer les contaminants métalliques [62]. On retrouve dans la figure 4.4 plusieurs images en microscopie optique montrant la surface des échantillons avant et après les traitements de nettoyage.

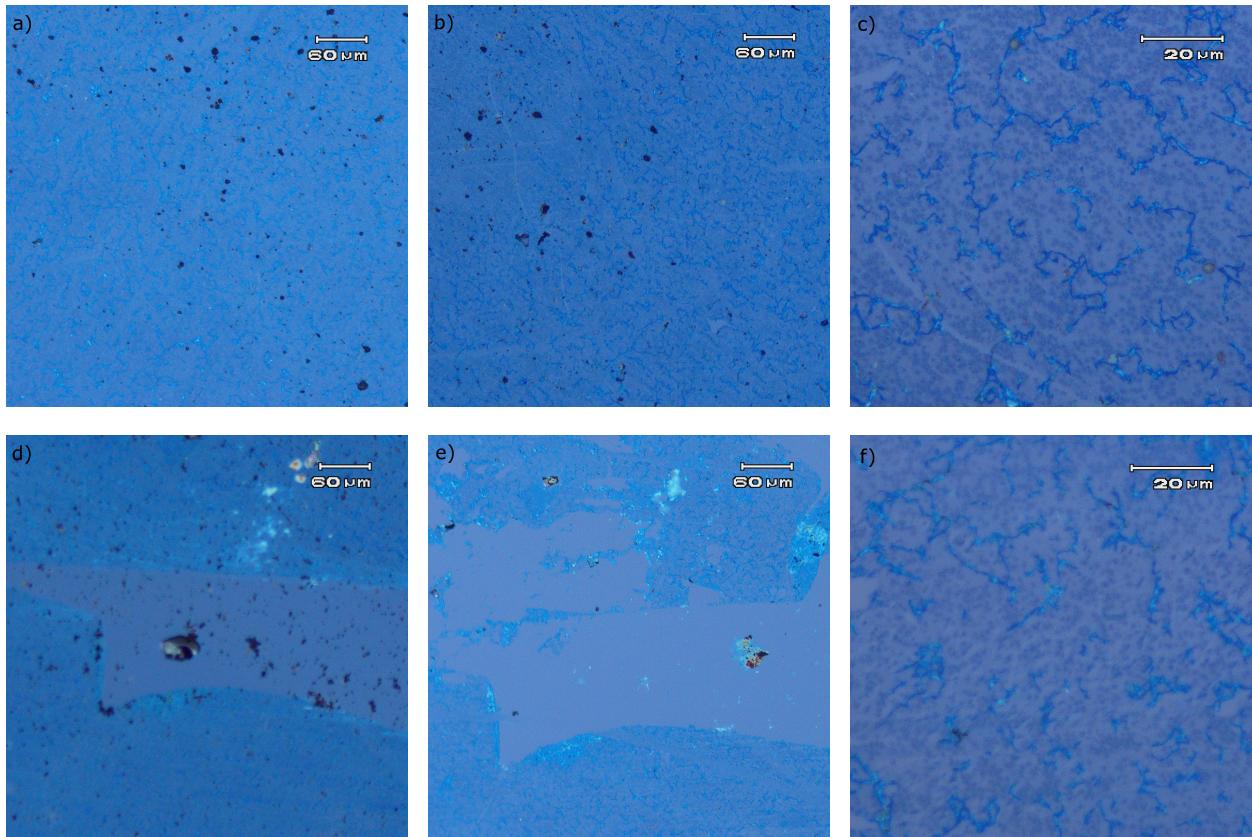


FIGURE 4.4 Images en microscopie optique de graphène transféré sur 100 nm d'oxyde de silicium sur silicium et ayant subi divers traitement de nettoyage. 4.4a : Sans traitement, (4.4b, 4.4c) : Recuit sous vide, 30 minutes à 500°C, 4.4d : Sans traitement, (4.4e, 4.4f) : Traitement 30 minutes dans une solution RCA-2.

À partir des images de la figure 4.4, on peut remarquer que chaque traitement de nettoyage permet d'éliminer un type d'hétérogénéité à la surface du graphène. Ainsi, le recuit sous vide diminue la densité de résidus blanchâtres, ce qui est observable en comparant la figure 4.4b à la figure 4.4a. Puisqu'il a déjà été montré dans la littérature qu'un recuit sous vide à haute température permet d'éliminer les traces de PMMA [36], nous en concluons que ces résidus sont vraisemblablement des traces de PMMA n'ayant pas été dissous lors du transfert. L'observation d'échantillons pour lesquels la dissolution du PMMA est incomplète nous a également permis d'observer la couleur des résidus de PMMA, qui apparaissent toujours en clair sur les images de microscopie optique.

Pour ce qui est des particules noires, qui apparaissent en gris sur les images à plus fort grossissement, le recuit ne permet pas de les éliminer, mais le traitement chimique de type RCA-2 enlève la plupart de ces particules (4.4e). Notre hypothèse est que ces particules sont probablement constituées de résidus de graphène n'ayant pas adhéré au substrat et s'étant redéposé à la surface des échantillons. De plus, on peut remarquer sur les images 4.4c et 4.4f que les structures dendritiques bleues foncées sont toujours présentes suite aux deux traitements de nettoyage. Ces structures se situent probablement sous la feuille de graphène, ce qui explique l'impossibilité de les enlever par un recuit thermique ou un nettoyage chimique.

Tel que mentionné précédemment, il y a formation d'un film de graphène des deux côtés du feillet de cuivre durant la croissance. Lors de la dissolution du cuivre, le film de graphène se trouvant sur le dessous du feillet de cuivre a tendance à s'enrouler sur lui-même et à venir adhérer à la première couche. Lorsqu'on récupère le film de graphène-PMMA sur le substrat, les résidus de la deuxième couche se trouvent alors entre le film de graphène et le substrat, ce qui semble bien expliquer la présence des structures dendritiques bleues observées dans la figure 4.4f. Afin d'éliminer ce problème, nous avons exposé durant une minute la face inférieure d'un échantillon de graphène sur cuivre à un plasma d'oxygène (pression et débit d'oxygène de 125 mTorr et de 10 sccm et puissance du plasma de 100 watts). Cette étape est réalisée suite au dépôt d'une couche de PMMA sur la face du dessus de l'échantillon, ce qui protège le graphène de la gravure au plasma. Après cette exposition au plasma, les échantillons sont transférés sur un substrat de SiO_2 et observés au microscope optique. On retrouve dans la figure 4.5 les images de deux échantillons provenant de la même croissance et dont le deuxième a été exposé au plasma d'oxygène avant le transfert. Ces images montrent que la gravure de la couche inférieure de graphène par un plasma d'oxygène avant le transfert permet d'éliminer les structures dendritiques observées dans l'image 4.5a. Mentionnons ici que la présence de trous (flèches noires) dans ces échantillons n'est pas due à la gravure par plasma, mais plutôt à une croissance incomplète due à un mauvais ajustement des paramètres de croissance pour ces échantillons en particulier.

Maintenant que nous avons présenté différentes sources de contamination possibles lors du transfert du graphène, voyons quelques améliorations qui ont été apportées à la méthode de transfert. Tout d'abord, plusieurs essais ont été réalisés afin d'utiliser un dépôt par tournette (*spin coating*) pour former la couche de PMMA. Cette technique permet l'obtention d'un film de PMMA plus mince et plus uniforme que celui obtenu en utilisant un simple dépôt par pipette. Le solvant utilisé est le chlorobenzène, un solvant fréquemment utilisé dans la littérature (voir section 2.2). Nous avons ainsi varié la concentration de PMMA entre 2 et 10 % m/v et la vitesse de rotation de

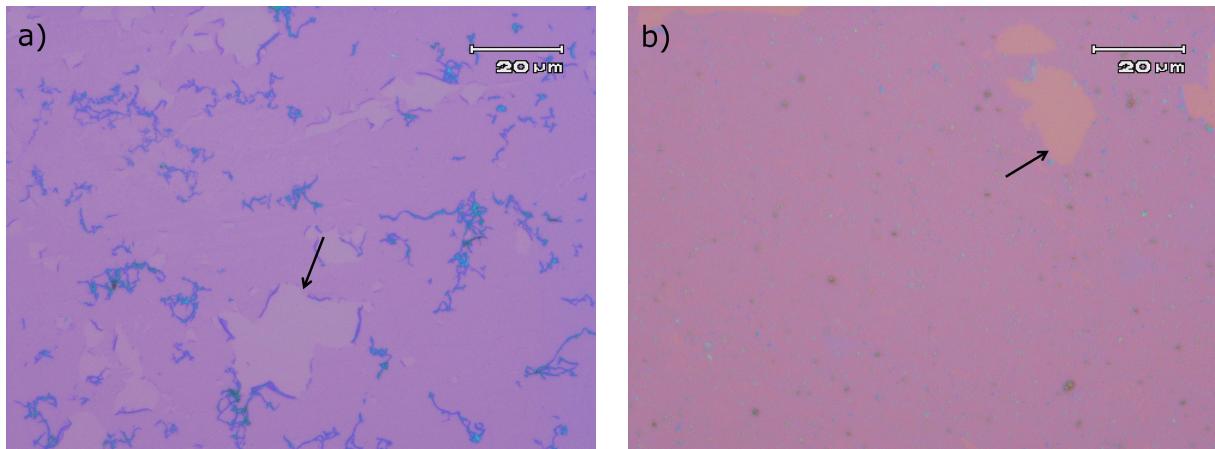


FIGURE 4.5 Images en microscopie optique de graphène transféré sur 300 nm d’oxyde de silicium sur silicium. L’échantillon de l’image 4.5a a été transféré sans être exposé au plasma d’oxygène tandis que l’échantillon de l’image 4.5b a été exposé durant une minute à un plasma d’oxygène avant d’être transféré.

la tournette entre 1000 et 4000 rpm. Suite à ces essais, nous avons déterminé qu’un dépôt à une vitesse de rotation de 4000 RPM d’une solution de PMMA h.m.m. à 4 % m/v dans du chlorobenzène résulte en une couche de PMMA d’épaisseur optimale, soit suffisamment robuste pour résister au transfert tout en permettant un bon contact entre le graphène et le substrat. Des mesures en microscopie à force atomique (AFM) ont montré que l’épaisseur au centre de la couche est d’environ 120 nm, ce qui est présenté dans la figure 4.6, enregistrée à l’interface entre une zone d’oxyde de silicium et la couche de graphène recouvert de PMMA. On peut également observer l’effet de bord causé par le dépôt par tournette, ce qui augmente l’épaisseur de la couche de PMMA à près de 700 nm aux bords de l’échantillon.

Différents essais ont également été réalisés pour l’étape de séchage du film de graphène-PMMA sur le substrat. Ainsi, il est possible de placer les échantillons sur une plaque chauffante à une température d’environ 60 °C. Le chauffage permet d’accélérer le temps de séchage, qui ne prend alors que quelques minutes. Nous avons cependant noté que le chauffage du PMMA le rend ensuite plus difficile à dissoudre, ce qui augmente la densité de résidus. Puisque nous souhaitons développer un procédé de transfert de graphène minimisant la contamination de celui-ci, nous avons choisi de privilégier un séchage sous vide. Les échantillons sont ainsi placés sous une cloche à vide, ce qui permet de les sécher complètement en moins d’une heure. On retrouve dans la littérature différents traitements appliqués sur la couche de PMMA suite au séchage. Ainsi, certains auteurs redéposent une couche de PMMA liquide, ce qui permet de liquéfier la première couche de PMMA et facilite la

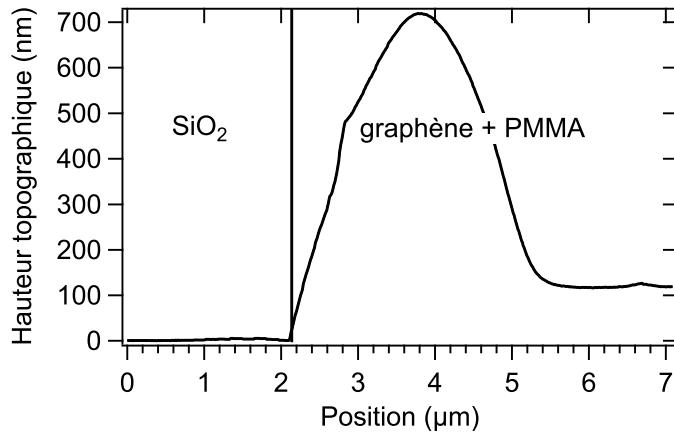


FIGURE 4.6 Mesure topographique AFM de la hauteur d'une couche de graphène-PMMA sur oxyde de silicium.

conformation du film de graphène avec le substrat. Cette étape permettrait de diminuer le nombre de craques dans le film de graphène suite à la dissolution du PMMA [20]. Lors de nos essais de transfert, une analyse en microscopie optique n'a pas montré d'amélioration importante de la qualité des films suite à l'utilisation de cette technique ; nous ne l'utiliserons donc pas. On retrouve également dans la littérature l'utilisation d'un recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du PMMA, qui est inférieure à 165 °C [70], toujours dans le but d'améliorer la conformation du film de graphène avec le substrat et de diminuer la densité de craques [37]. Cette étape n'a pas été retenue dans notre projet puisque quelques essais ont montré que le PMMA semble plus difficile à dissoudre suite au recuit.

Finalement, une fois le film de graphène-PMMA séché sous vide sur la surface du substrat, il reste ensuite à dissoudre le PMMA. Les premiers transferts ont été réalisés en utilisant de l'acétone chauffé à 60 °C. Bien que la solubilité du PMMA dans l'acétone augmente avec la température, l'acétone à haute température sèche très rapidement lorsque l'échantillon est retiré de l'acétone pour le rincer dans l'isopropanol. Le séchage de la solution d'acétone contenant du PMMA dissout laisse alors des résidus blanchâtres sur la surface des échantillons, qui sont ensuite très difficiles à nettoyer. Il est donc préférable d'utiliser de l'acétone à température ambiante, pour une période de plus d'une heure, afin de dissoudre le film de PMMA. Les échantillons sont ensuite rincés à l'isopropanol et séchés à l'azote. Nous avons également utilisé le chloroforme plutôt que l'acétone afin de dissoudre le PMMA, puisqu'il a été montré dans la littérature que ceci permet d'obtenir des échantillons plus propres [41]. Ces essais nous ont permis de conclure que le chloroforme

fonctionne aussi bien que l'acétone, mais sans montrer d'amélioration importante. Nous avons donc choisi de poursuivre en utilisant l'acétone.

Pour conclure, nous venons de voir les différentes étapes ayant mené à l'optimisation du procédé de transfert du graphène sur cuivre utilisé dans ce projet. Nous présenterons maintenant les résultats de caractérisation obtenus sur des échantillons transférés à l'aide de cette méthode (voir section 3.2 pour une description de la méthode optimisée). Ceci nous permettra de confirmer certaines observations réalisées directement sur le cuivre et présentées dans la section 4.1. Afin de caractériser la même zone de l'échantillon à l'aide des différentes méthodes, nous avons utilisé un substrat de 100 nm de SiO_2 sur silicium sur lequel des repères de positionnement ont été préalablement définis par photolithographie. Un film de graphène d'environ un centimètre carré y a ensuite été transféré en utilisant la méthode optimisée.

4.2.2 Caractérisation par microscopie optique

La première caractérisation réalisée suite au transfert du graphène est une observation au microscope optique. On retrouve dans la figure 4.7 des images en microscopie optique d'un échantillon transféré selon la méthode optimisée. À partir des images de la figure 4.7, plusieurs observations permettent d'évaluer la qualité du transfert. Rappelons ici qu'un transfert de haute qualité implique une surface recouverte de graphène, sans déchirures ni trous, et minimise la quantité de résidus de PMMA à la surface du graphène. Ainsi, on peut remarquer dans l'image 4.7a une surface uniforme et presque entièrement recouverte de graphène, à l'exception d'un trou dans le bas de l'image et d'une égratignure dans le coin supérieur droit (flèches noires), causés par la manipulation de l'échantillon avec des pinces. À ce niveau de grossissement, l'image 4.7a ne permet pas de discerner de traces de PMMA, qui apparaissaient comme des résidus blanchâtres sur les images de la figure 4.3. Les hétérogénéités, telles que les structures dendritiques, les résidus de PMMA ou les plus grosses particules observées dans la figure 4.3 sont absentes des échantillons transférés avec la méthode optimisée, ce qui démontre une amélioration significative de la qualité et de la propreté des transferts.

L'image 4.7b, obtenue à un grossissement de 50 X, illustre encore mieux la propreté de la surface. On y observe que la surface est pratiquement exempte de résidus, à l'exception de quelques points de très petite taille qui apparaissent en bleu clair (flèche pointillée noire). Étant donné la taille de ces particules, nous les identifions comme étant les nanoparticules d'oxyde de silicium observées précédemment en microscopie MEB sur les échantillons de graphène sur cuivre (voir

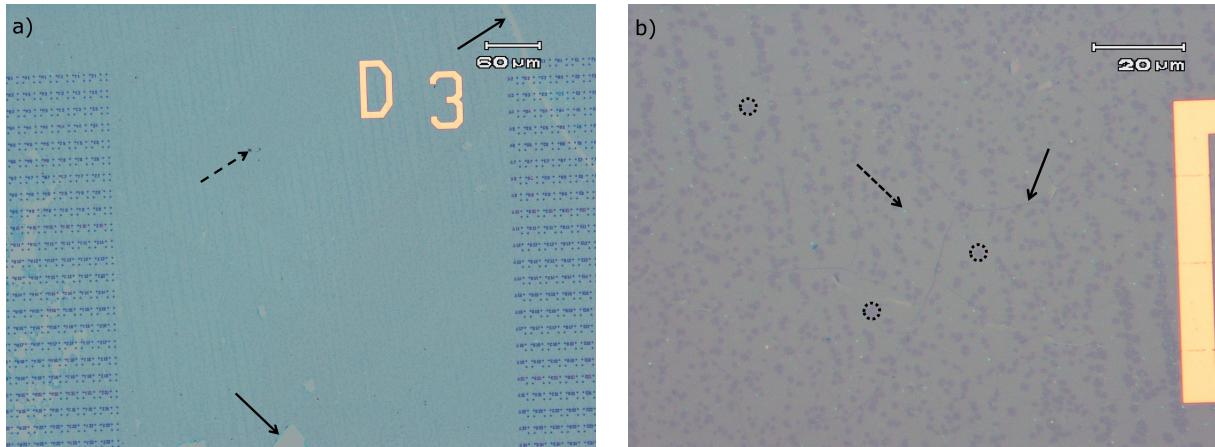


FIGURE 4.7 Images en microscopie optique de graphène transféré sur 100 nm d’oxyde de silicium sur silicium selon la méthode de transfert optimisée.

section 4.1). Nous reviendrons sur ces nanoparticules lors de l’observation en microscopie MEB des échantillons transférés. L’image permet également d’observer la présence des plis du graphène suite au transfert (flèche noire), qui s’affaissent lors du transfert pour former des régions de graphène multicouche, donc plus foncées [37]. La présence de ces plis sur les échantillons transférés et l’absence de déchirures démontrent que le procédé de transfert conserve la structure du graphène sans l’endommager.

Finalement, on remarque sur l’image la présence d’îlots de graphène bicouche (zones pointillées noires), qui apparaissent sur l’image en bleu plus foncé. Il est également possible de constater que ces îlots ne sont pas distribués uniformément mais semblent plutôt se concentrer en de fines bandes verticales. Ce phénomène est attribué à la présence de reliefs dans les feuillets de cuivre utilisés pour la croissance, qui sont striés lors de leur fabrication par lamination, ce qui est observable sur l’image en microscopie MEB des échantillons de cuivre présentée dans la figure 4.2a. L’alignement des îlots bicouches selon les stries de lamination du cuivre a été observé à quelques reprises sur des échantillons provenant de différentes croissances lors de ce projet. Ceci peut être attribué à une variation du relief des substrats de cuivre utilisés, qui sont taillés à partir d’une feuille de plus grande dimension. Une analyse des conditions précises menant à cet alignement préférentiel ne nous apparaît pas pertinente, car une modification des paramètres de croissance devrait permettre de limiter la formation d’îlots bicouches.

Pour résumer, l’analyse par microscopie optique d’échantillons de graphène transféré nous permet d’affirmer que le procédé de transfert utilisé résulte en une surface recouverte d’une couche

complète de graphène et n'entraîne pas la formation de déchirure. Les images sont également exemptes de traces visibles de PMMA, ce qui n'était pas le cas avec les échantillons transférés avant l'optimisation du procédé de transfert (voir section 4.2.1).

4.2.3 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Tel que nous venons de le voir, l'observation au microscope optique des échantillons transférés ne montre pas de résidus de PMMA ou de déchirures. Afin de s'assurer de la propreté de la surface, la même zone de l'échantillon a également été imagée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), qui permet d'obtenir un contraste différent ainsi qu'un grossissement plus élevé. On retrouve ainsi dans la figure 4.8 trois images MEB obtenues à différents grossissements.

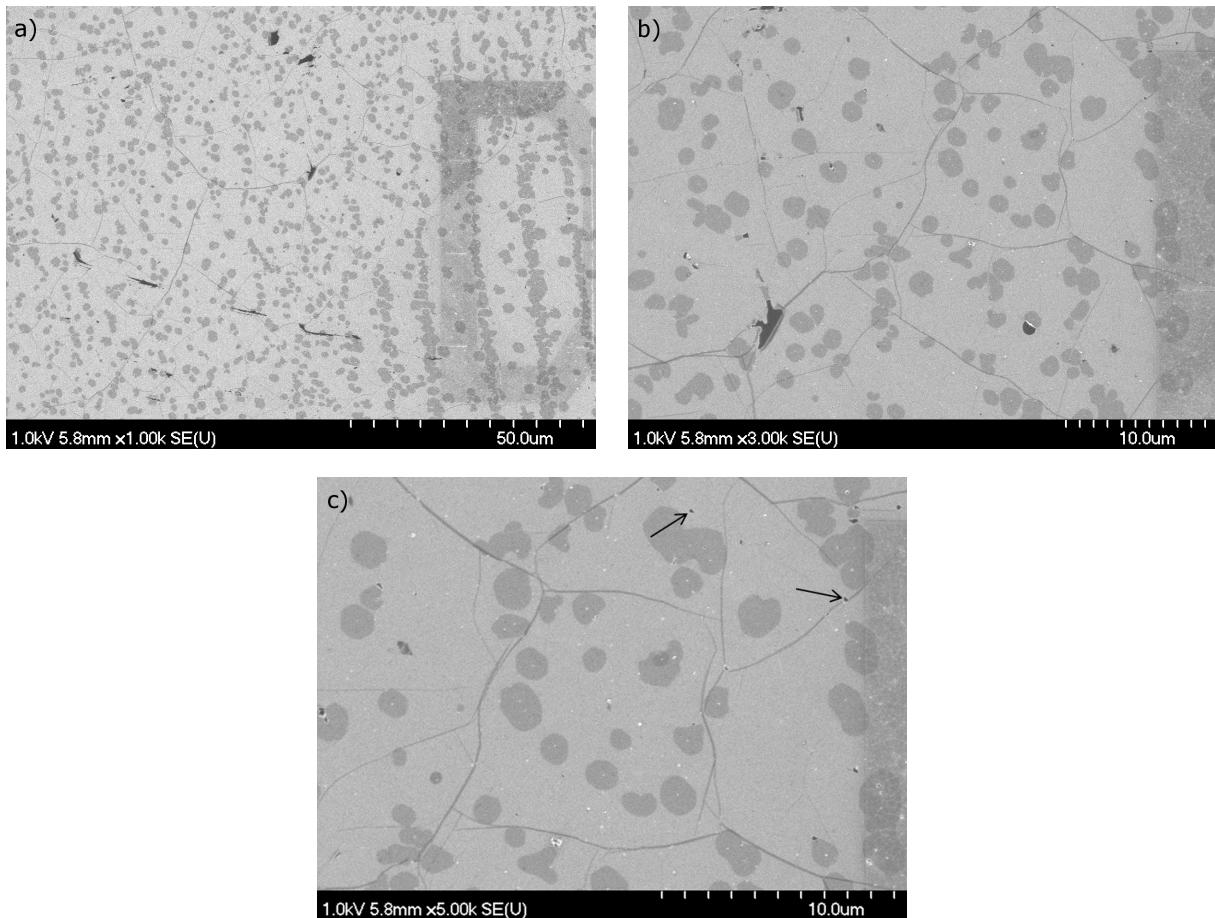


FIGURE 4.8 Images en microscopie électronique à balayage de graphène transféré sur 100 nm d'oxyde de silicium selon la méthode optimisée.

En s'intéressant tout d'abord à l'image à plus faible grossissement (figure 4.8a), on peut re-

marquer que la surface est uniforme et recouverte en grande partie de graphène, à l'exception de quelques trous ou déchirures qui apparaissent en sombre sur l'image. On peut également y voir la présence des îlots de graphène bicouche, qui correspond à ce qui était observé dans l'image à plus fort grossissement en microscopie optique. Une analyse du contraste de l'image 4.8b permet d'évaluer que la surface est composée à plus de 80 % de graphène monocouche, un résultat semblable à celui mesuré sur l'échantillon sur cuivre dans la section 4.1. De plus, le contraste en microscopie MEB permet de vérifier que le procédé de transfert n'a pas entraîné de rupture au niveau des plis du graphène, ce qui est une preuve de la qualité du transfert. Cette image ne montre pas de résidus de PMMA ou de contaminants.

L'image 4.8c à plus fort grossissement montre qu'on retrouve toujours suite au transfert la présence des nanoparticules d'une taille d'une centaine de nanomètres et qui apparaissent en clair sur l'image. La dimension de ces particules correspond aux nanoparticules d'oxyde de silicium déjà observées au MEB sur les échantillons de graphène sur cuivre (figure 4.2) et qui étaient également visibles sur l'image à plus fort grossissement en microscopie optique (image 4.7b). L'image 4.8c vient appuyer l'hypothèse que les particules de quartz servent de centre de germination du graphène, puisqu'on peut remarquer la présence d'une de ces particules au centre de chacun des îlots de graphène bicouche. Ce phénomène est d'ailleurs fréquemment observé, puisque l'échantillon imagé sur cuivre provient d'une croissance différente de l'échantillon transféré sur oxyde de silicium et présenté dans cette section. Il est également possible de remarquer la présence de trous d'une taille semblable à ces particules (flèches noires). Nous croyons que ces trous sont formés lors de la croissance du graphène aux sites comportant des nanoparticules de plus grande taille, ce qui pourrait empêcher la complétion de la couche de graphène à ces endroits. Différents travaux sont présentement en cours afin de déterminer l'origine de ces particules et leur impact sur la qualité des croissances.

En plus de vérifier si ces nanoparticules ont un impact sur la qualité des croissances, il serait intéressant d'évaluer leur impact sur les propriétés de transport électrique du graphène transféré. En effet, puisque ces nanoparticules demeurent en contact avec le graphène, il est possible qu'il y ait un transfert de charge entre le graphène et ces particules, causant un dopage. Cependant, étant donné la taille importante des dispositifs que nous caractériserons par rapport à la taille de ces particules, nous considérerons que la présence de ces nanoparticules n'a pas d'impact significatif sur les propriétés macroscopiques de transport électrique du graphène.

L'analyse des images en microscopie optique et électronique démontre que notre procédé de croissance et de transfert de graphène permet d'obtenir une couche complète de graphène. Concer-

nant la présence de résidus de PMMA, ceux-ci ne sont pas visibles en microscopie optique et électronique, ce qui est considéré comme un transfert de bonne qualité et correspond à ce qui est présenté dans la littérature. Nous présenterons dans la section suivante les résultats obtenus par cartographie Raman, qui permettent de quantifier la présence de défauts, la densité d'îlots bicouches et le niveau de dopage du graphène suite au transfert. Ces résultats permettront finalement d'évaluer quantitativement certaines caractéristiques du graphène obtenu lors des croissances et démontreront que notre procédé de transfert optimisé n'altère pas les propriétés du graphène.

4.2.4 Caractérisation par spectroscopie Raman

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur la qualité du graphène suite au transfert, nous avons réalisé des mesures de cartographie Raman. Pour ce faire, une zone carrée de $40\text{ }\mu\text{m}$ de côté est balayée au centre de l'échantillon avec un pas de $1,5\text{ }\mu\text{m}$ pour un total de 784 spectres Raman enregistrés. Puisque le spectre Raman enregistré comprend la zone de décalage Raman entre 1000 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} , il contient l'information sur les trois principaux pics du graphène, soit le pic D, G et 2D, tel que présenté dans la section 2.3. On retrouve tout d'abord dans la figure 4.9 un spectre Raman typique extrait de la carte Raman.

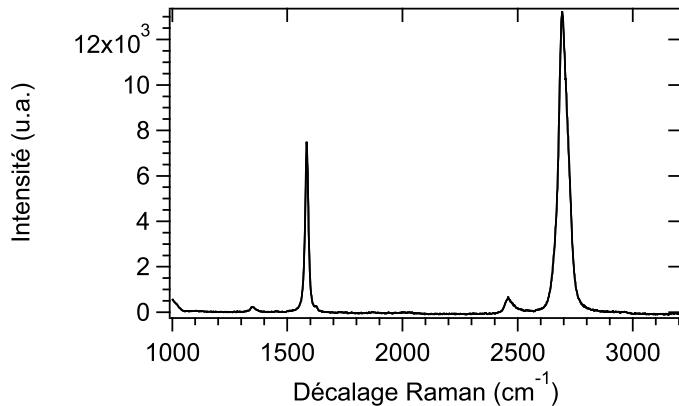


FIGURE 4.9 Spectre Raman étendu obtenu sur un échantillon de graphène transféré sur oxyde de silicium.

On peut remarquer sur la figure 4.9 que le rapport signal/bruit de fond est considérablement meilleur que dans les spectres Raman enregistrés sur cuivre (voir figure 4.1). C'est d'ailleurs pour cette raison que le transfert sur oxyde de silicium simplifie l'analyse des résultats de spectroscopie Raman. On remarque dans le spectre Raman présenté ici la présence des trois pics caractéristiques

du graphène, soit le pic D à 1350 cm^{-1} , le pic G à environ 1580 cm^{-1} et le pic 2D à 2700 cm^{-1} . Suite à l'acquisition de la carte Raman, les paramètres de chacun de ces pics (position, intensité et largeur à mi-hauteur (FWHM)) sont calculés numériquement à l'aide du logiciel *Wire* de la compagnie Renishaw. Débutons donc par le pic associé aux défauts, le pic D, situé à 1350 cm^{-1} . On retrouve dans la figure 4.10a une carte représentant le rapport entre l'intensité des pics D sur G, qui sert de référence, et dans la figure 4.10b un histogramme montrant la distribution cumulative de ce rapport.

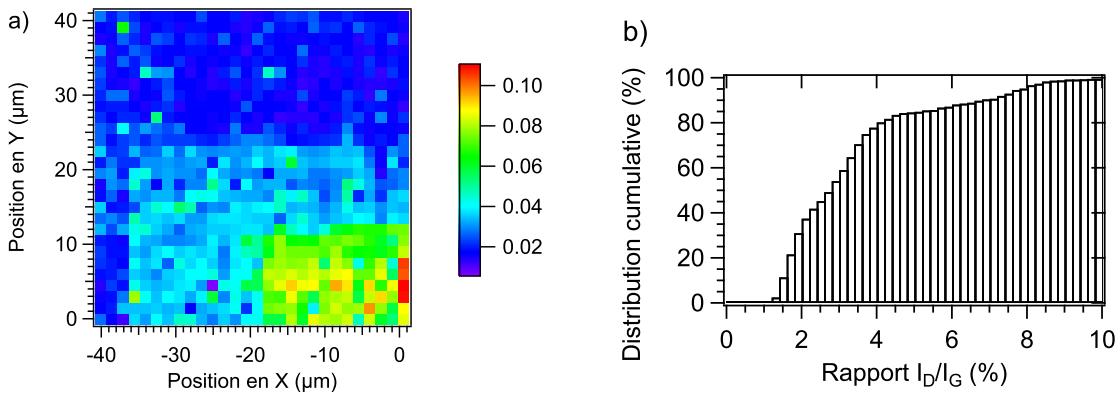


FIGURE 4.10 Cartographie Raman représentant le ratio d'intensité du pic D par rapport au pic G (4.10a) et distribution cumulative du rapport I_D/I_G de cette carte (4.10b).

À partir des informations contenues dans la figure 4.10, il est possible de tirer de nombreuses informations concernant la présence de défauts dans cet échantillon de graphène. Tout d'abord, la valeur moyenne du ratio I_D/I_G est de 3,3 % avec un écart type de 1,9 %. De plus, l'histogramme nous montre que 85 % des spectres enregistrés ont un rapport I_D/I_G inférieur à 5 % et que ce rapport ne dépasse jamais 10 %. Afin d'évaluer la qualité cristalline du graphène, il est possible de comparer ces résultats à la littérature. Par exemple, des résultats présentés par X. Liang *et al.* pour des échantillons de graphène CVD de haute qualité et transféré selon une méthode de transfert optimisée montrent un ratio I_D/I_G supérieur à 10 % [37]. De plus, la présence de plis et de régions multicoques dans le graphène, un phénomène inévitable pour du graphène CVD, contribue à l'augmentation du signal du pic D [19]. Puisque la spectroscopie Raman ne permet pas de connaître la nature des défauts associés au pic D, nous ne pouvons qu'en conclure que notre graphène est d'une qualité cristalline comparable aux résultats des croissances présentés dans la littérature. Concernant la présence d'une zone d'intensité plus élevée dans le coin inférieur droit, cette région est très localisée et l'intensité plus élevée du pic D à cet endroit n'est pas représentative de la surface du graphène.

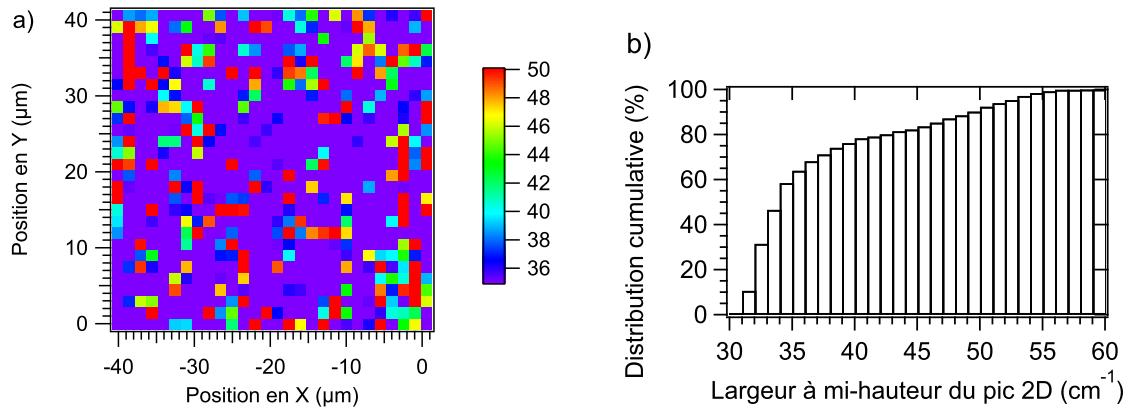


FIGURE 4.11 Cartographie Raman représentant la largeur à mi-hauteur du pic 2D (4.11a) et distribution cumulative de cette largeur à mi-hauteur (4.11b).

L'utilisation de spectroscopie Raman nous permet également de quantifier la présence des îlots bicouches, qui résulte en une augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic 2D. On retrouve dans la figure 4.11 une carte représentant la largeur à mi-hauteur du pic 2D en fonction de la position sur l'échantillon ainsi qu'un histogramme montrant la distribution cumulative de ce paramètre sur la carte. Afin de simplifier l'échelle de couleur de la carte Raman, nous avons fixé la valeur inférieure de l'échelle à 35 cm^{-1} (valeur qui correspond à du graphène monocouche) et la valeur supérieure à 55 cm^{-1} (valeur qui correspond à du graphène bicouche). L'analyse de la distribution présentée dans l'histogramme de la figure 4.11b montre qu'environ 60 % des spectres collectés ont un FWHM inférieur à 35 cm^{-1} , associé à du graphène monocouche, tandis que seulement 10 % des spectres collectés ont un FWHM supérieur à 50 cm^{-1} , qui proviennent de graphène bicouche. Étant donné la petite taille des îlots bicouches, qui est comparable à la taille du faisceau de 1 μm , le signal enregistré en plusieurs endroits est une convolution entre un signal de graphène monocouche et bicouche. Ceci rend difficile une évaluation précise de la densité d'îlots bicouche par cartographie Raman. Puisque la largeur à mi-hauteur du pic 2D passe d'environ 30 cm^{-1} pour du graphène monocouche à 50 cm^{-1} pour du graphène bicouche, l'utilisation de la valeur moyenne de 40 cm^{-1} nous apparaît un bon moyen pour déterminer la nature du spectre Raman. On obtient ainsi qu'environ 80 % des spectres Raman enregistrés correspondent à du graphène principalement monocouche, une valeur en accord avec celle obtenue en analysant le contraste des images MEB.

Finalement, l'analyse de la position du pic G nous fournit de l'information sur le niveau de dopage de l'échantillon. On retrouve ainsi dans la figure 4.12 une carte représentant la position du pic G en fonction de la position sur l'échantillon ainsi qu'un histogramme montrant la distribution de cette information. La variation de la position du pic G observée dans la carte de la figure 4.12

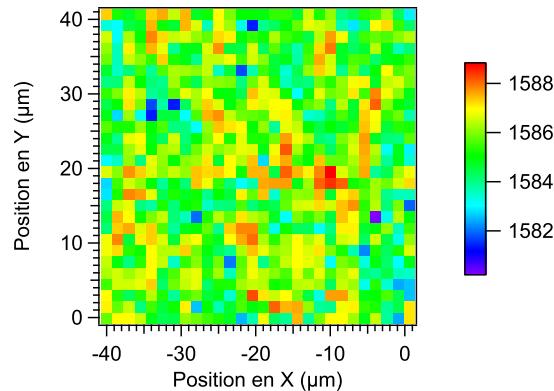


FIGURE 4.12 Cartographie Raman de la position du pic G.

indique que le dopage de l'échantillon de graphène ne semble pas homogène. La valeur moyenne de la position du pic G est de $1585,6 \text{ cm}^{-1}$ avec un écart-type de $1,3 \text{ cm}^{-1}$. L'utilisation des formules 2.1 et 2.2 nous indique que ces valeurs correspondent à un déplacement du niveau de Fermi d'environ 150 meV ($n = 1,4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), avec une variation typique du niveau de Fermi entre 110 meV ($n = 7,8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) et 190 meV ($n = 2,1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), ce qui correspond à un niveau de dopage modéré du graphène. La valeur minimale de la position du pic G mesurée sur cet échantillon, $1580,3 \text{ cm}^{-1}$, est utilisée pour le calcul de $\Delta\omega$ dans la formule 2.1.

Cette variation du niveau de dopage peut être attribuée à deux phénomènes. Tout d'abord, bien que les substrats d'oxyde de silicium utilisés soient de très haute qualité, ils contiennent toujours une certaine densité de charges emprisonnées à la surface et distribuées d'une façon aléatoire et parfois non homogène. La présence de ces charges influence alors le niveau de dopage local du graphène, ce qui explique la variation observée du niveau de dopage. L'adsorption d'éléments chimiques ou la présence de contaminants à la surface du graphène, tel que les nanoparticules d'oxyde de silicium ou des traces de PMMA, peut également contribuer à une variation locale du niveau de dopage du graphène. Tel que nous le verrons dans la prochaine section, cette variation du niveau de dopage se traduit également par une variation de la résistance de feuille mesurée en différents points des échantillons.

L'analyse des mesures en spectroscopie Raman ne permet pas de déterminer si ce dopage est de type n (électrons) ou p (trous). Néanmoins, nous pouvons supposer qu'il s'agit d'un dopage de type p, car le graphène tend à se doper ainsi lorsqu'exposé à l'air ambiant [70, 71]. Des mesures électriques sur des échantillons en configuration transistor permettraient de confirmer cette hypothèse.

En résumé, nous avons vu dans cette section que l'analyse des résultats de spectroscopie Raman nous fournit de nombreuses informations sur la qualité des échantillons de graphène. L'analyse du ratio d'intensité du pic D par rapport au pic G nous a montré que notre procédé de croissance et de transfert produit du graphène contenant peu de défauts lorsque comparé à des résultats présentés dans la littérature, ce qui est montré par le faible ratio I_D/I_G de 3,3 %. Il nous a également été possible de quantifier la nature monocouche des échantillons, qui se situe à environ 80 %, une valeur comparable à celle obtenue par l'analyse des images en microscopie MEB. Finalement, une analyse de la position du pic G nous permet d'évaluer le niveau de dopage du graphène, qui se situe à un niveau modéré de 150 meV et qui varie à la surface de l'échantillon avec un écart-type d'environ 40 meV.

4.2.5 Conclusion

Pour conclure cette section portant sur la caractérisation du graphène suite au transfert, résumons les différents propriétés des échantillons caractérisés. Tout d'abord, l'observation au microscope optique a montré que la méthode optimisée au cours de ce projet permet un transfert uniforme de graphène CVD des substrats de verre ou de silicium recouvert d'une couche de 100 nm d'oxyde de silicium. L'utilisation de ce dernier substrat facilite l'observation au microscope optique du graphène en permettant un contraste élevé entre le graphène et le substrat. Les images au microscope optique montrent une surface complète de graphène et sans résidus apparents de PMMA.

Par la suite, l'utilisation de microscopie électronique à balayage permet de confirmer les résultats obtenus au microscope optique. Les images MEB obtenues à plus fort grossissement montrent que la surface de graphène est complète et uniforme. De plus, aucune trace de PMMA n'est visible jusqu'à un grossissement de 5000 X, ce qui démontre la propreté du procédé de transfert. Tel qu'observé dans la section précédente, notre procédé de croissance de graphène sur cuivre produit du graphène monocouche à plus de 80 %, une valeur qui pourrait être améliorée par une modification des paramètres de croissance, mais qui demeure amplement suffisante pour obtenir des échantillons de graphène ayant une bonne transparence optique. Ces images MEB nous montrent également la présence de nanoparticules et de trous produits durant la croissance, d'une taille d'une centaine de nanomètres. Étant donné la faible densité et la taille microscopique de ces défauts, il ne devrait pas y avoir d'impact significatif sur les propriétés électriques du graphène.

Finalement, l'analyse des échantillons par spectroscopie Raman vient confirmer et quantifier les observations réalisées en microscopie. Nous avons ainsi produit du graphène de haute qualité

cristalline, ce qui est démontré par une faible intensité du pic associé aux défauts. De plus, nous sommes en présence d'échantillons légèrement dopés, ce qui était attendu puisqu'ils sont exposés à l'air ambiant et en contact avec le substrat. L'ensemble de ces caractérisations nous permet d'affirmer que nous avons atteint les deux premiers objectifs de ce projet, soit de réaliser la synthèse de graphène de haute qualité et de développer un procédé permettant de transférer ce graphène vers différents substrats sans trop en altérer les propriétés. Les mesures réalisées sur le graphène sur cuivre et suite au transfert ont confirmé la haute qualité du graphène. Pour ce qui est du procédé de transfert, l'uniformité de la surface, c'est-à-dire l'absence de déchirures et de résidus visibles, démontre qu'il y a eu optimisation du procédé de transfert et que les échantillons sont d'une propreté comparable aux résultats présentés dans la littérature. Évidemment, l'utilisation de ces couches pour la fabrication d'électrodes transparentes de graphène servira de test ultime pour valider la méthode.

4.3 Utilisation de graphène comme électrode transparente

Après avoir caractérisé nos échantillons de graphène sur cuivre et suite au procédé de transfert, nous présentons dans cette section les résultats portant sur l'utilisation de graphène comme électrode transparente. Ceci inclut la mesure de la résistance de feuille, de la transparence et du niveau de dopage par spectroscopie Raman d'échantillons transférés sur verre et comportant jusqu'à quatre couches de graphène, ainsi que l'utilisation d'un liquide ionique pour doper électrochimiquement des électrodes de graphène. Débutons tout d'abord par présenter les résultats de mesure du dopage par spectroscopie Raman de ces électrodes transparentes, qui nous seront utiles lors de l'analyse des mesures électriques.

4.3.1 Mesure du dopage par spectroscopie Raman d'électrodes transparentes de graphène

Afin d'évaluer le niveau de dopage moyen du graphène transféré sur verre, nous avons utilisé des échantillons équivalents à nos électrodes transparentes de graphène sur verre (voir section 3.3). Pour ce faire, 8 spectres Raman ont été pris à des positions aléatoires sur chacun des échantillons et la position du pic G a été calculée numériquement. On retrouve dans la figure 4.13 la position de ce pic G en fonction du nombre de couches de graphène superposées sur l'échantillon.

À partir de la figure 4.13, plusieurs informations peuvent être obtenues concernant le dopage

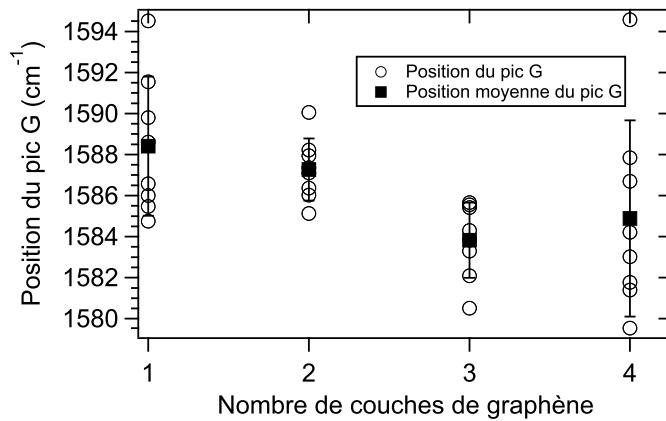


FIGURE 4.13 Position du pic G en fonction du nombre de couches de graphène de l'échantillon.

TABLEAU 4.1 Calcul du niveau de dopage des électrodes transparentes de graphène.

Nombre de couches de l'échantillon	Position moyenne du pic G (cm ⁻¹)	Niveau de Fermi E_f (eV)	Densité de charge n ($\times 10^{12}$ cm ⁻²)
1	1588 ± 3	$0,25 \pm 0,1$	4 ± 1
2	1587 ± 2	$0,22 \pm 0,04$	$3,0 \pm 0,6$
3	1584 ± 2	$0,12 \pm 0,05$	$0,9 \pm 0,4$
4	1585 ± 5	$0,15 \pm 0,1$	$1,4 \pm 1$

de ces échantillons. Tout d'abord, on remarque que celui-ci varie pour un même échantillon, un phénomène déjà observé précédemment sur les cartes Raman de la position du pic G (voir figure 4.12). Néanmoins, la valeur moyenne de la position du pic G (carrés noirs) diminue lorsqu'on augmente le nombre de couches de graphène des échantillons et semble saturer pour des échantillons comportant plus de deux couches. Puisqu'une baisse de la position du pic G correspond à une diminution du niveau de dopage, ceci implique que les couches subséquentes à la première couche de graphène sont moins dopées. Étant donné qu'elles ne sont pas en contact direct avec le substrat, le transfert de charge entre celui-ci et les couches supérieures de graphène est réduit, ce qui explique la diminution du niveau de dopage moyen des échantillons. En considérant les valeurs moyennes de la position du pic G pour chacun des échantillons, il est possible de calculer le niveau de Fermi du graphène et la densité de charges correspondante. Ces informations sont résumées dans le tableau 4.1 et seront utilisées lors de la caractérisation des propriétés de transport électriques des électrodes. Rappelons qu'il n'est pas possible de déterminer le type de dopage, p ou n, à partir de la position

du pic G, mais il est fort probable que celui-ci soit de type p, étant donné que cet échantillon a été exposé à l'air ambiant. Nous présenterons maintenant dans la prochaine section les résultats des mesures de transmission optique des échantillons de graphène.

4.3.2 Caractérisation optique d'électrodes transparentes de graphène

Afin d'évaluer la transparence de nos échantillons, des mesures de transmission optique ont été réalisées à une longueur d'onde variant entre 400 et 1000 nm. On retrouve dans la figure 4.14 la transmission optique à 550 nm, enregistrée en différentes régions des échantillons constitués de l'empilement d'une à quatre monocouches de graphène.

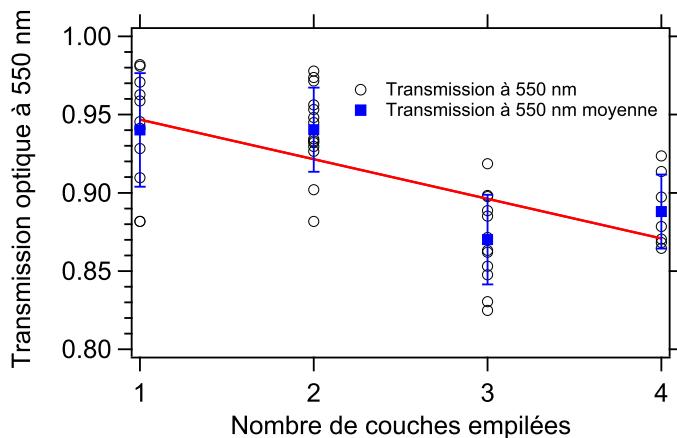


FIGURE 4.14 Transmission optique à 550 nm en différentes position des échantillons et en fonction du nombre de couches empilées.

La figure 4.14 montre bien que la transmission optique mesurée varie lors de l'acquisition de spectres en différents points de l'échantillon. Ceci s'explique par la difficulté de contrôler précisément le positionnement de l'échantillon dans le spectromètre et parce que la taille du faisceau est comparable avec la taille de la zone de graphène sondée. En effet, la présence de poussière, de résidus de contamination et des contacts métalliques implique que certains spectres ont une transmission beaucoup plus faible que celle attendue. Néanmoins, une régression linéaire appliquée à l'ensemble des mesures montre que l'absorption optique du graphène augmente de $2,5 \pm 0,5$ % par couche, ce qui inclut la valeur attendue de 2,3 % [7]. Ces mesures permettent de conclure que nos échantillons de graphène présentent des propriétés optiques comparables à celles prédictes par la théorie. Ceci montre également que le montage de transmission optique devrait être modifié, par

exemple en sondant une région plus grande d'un échantillon sans électrodes métalliques, ce qui permettrait de diminuer la contribution des hétérogénéités au signal. Cependant, puisque la transmission optique du graphène a déjà été étudiée en détail dans la littérature (voir section 2.4.1, les résultats présentés dans cette section sont suffisants pour nous permettre d'utiliser notre graphène comme électrode transparente.

4.3.3 Caractérisation électrique d'électrodes transparentes de graphène

Nous avons utilisé la méthode de van der Pauw, décrite dans la section 3.4.4, pour caractériser les propriétés de transport électrique de nos électrodes transparentes de graphène. On retrouve ainsi dans la figure 4.15 des histogrammes montrant la répartition des valeurs mesurées de résistance de feuille sur des échantillons comportant entre 1 à 4 couches de graphène et sur lesquels 25 zones de 1 mm^2 ont été définies par l'ajout de contacts métalliques (voir section 3.3) et mesurées individuellement.

À partir de cette figure, il est possible de tirer de nombreuses informations concernant les propriétés de transport électrique des électrodes transparentes de graphène. Tout d'abord, on remarque qu'il existe une variation importante de la résistance de feuille mesurée en différentes régions d'un même échantillon, variation beaucoup plus importante que l'erreur due à la prise de mesures éloignées de la périphérie, tel que calculé dans la section 3.4.4. Ceci peut s'expliquer par une non-uniformité du graphène ou par la présence de craques ou d'autres défauts causés lors du transfert, qui peuvent avoir un impact important sur la résistance de feuille d'une région précise. En effet, bien que le procédé de transfert ait été optimisé, il peut arriver que de petites portions des échantillons soient endommagées par les manipulations, ce qui est d'autant plus probable lorsqu'on augmente le nombre d'étapes de transferts successifs. Étant donné que les mesures VDP sont réalisées sur de petites zones de 1 mm^2 et que ces mesures sont très sensibles à la présence de craques ou de déchirures dans la zone sondée, il est possible de considérer la résistance de feuille de deux types de régions. Pour ce faire, nous avons choisi de représenter les distributions des valeurs de résistance de feuille par deux gaussiennes centrées à des positions différentes pour tenir compte de deux types de régions, soit celles n'ayant pas été endommagées lors du transfert et celles ayant été endommagées et pour lesquelles la résistance de feuille augmente. Le calcul débute par déterminer la position et la largeur à mi-hauteur d'une gaussienne qui minimise les moindres carrés pour les échantillons à 3 et 4 couches de graphène, en fixant la hauteur à la plus haute occurrence mesurée. Puisque les valeurs de largeur à mi-hauteur sont très semblables pour ces deux échantillons, cette valeur est

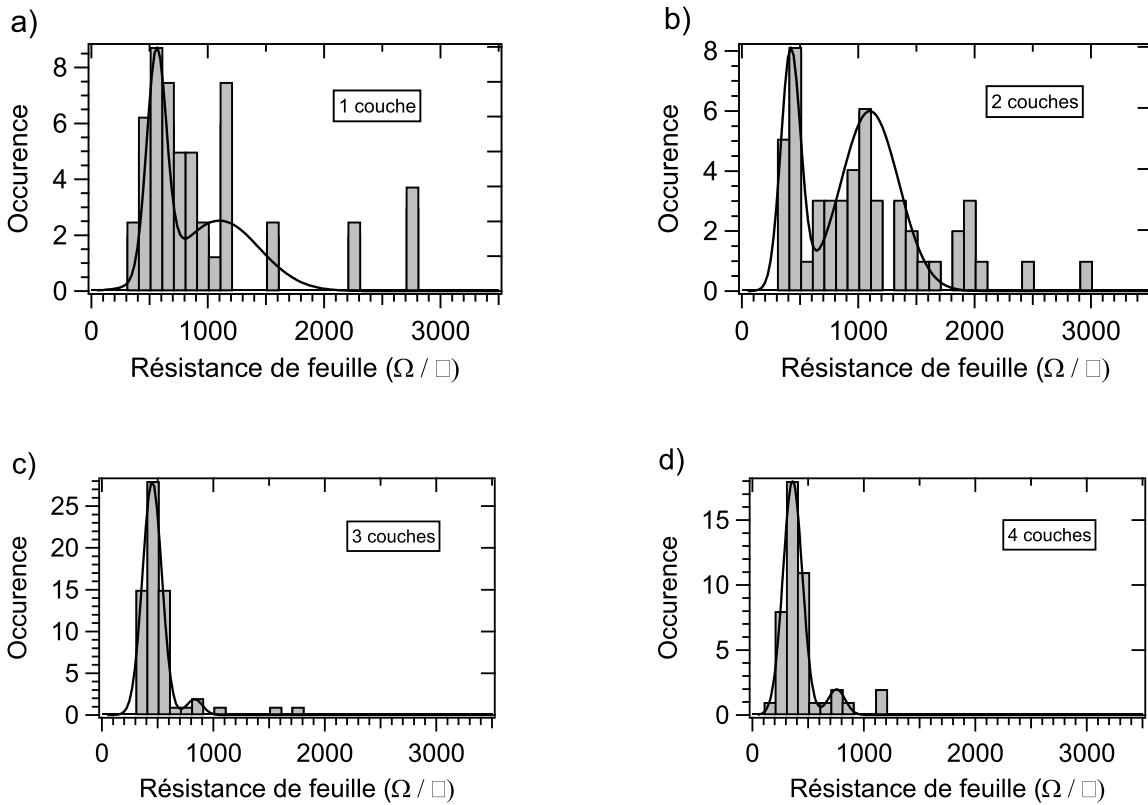


FIGURE 4.15 Distribution de la résistance de feuille en fonction du nombre de couches de graphène empilées.

fixée comme constante pour représenter la distribution des mesures des échantillons à une et deux couches de graphène. Un calcul de minimisation des moindres carrés permet ensuite de déterminer la position de la distribution principale, ainsi que la position, la largeur à mi-hauteur et la hauteur de la distribution secondaire permettant de représenter les régions endommagées.

La présence de ces régions endommagées est particulièrement apparente pour l'échantillon comportant deux couches de graphène, où la hauteur de la gaussienne de droite (régions endommagées) est comparable à celle de gauche (régions intactes). Nous attribuons cette augmentation de la résistance de feuille lorsqu'on passe à 2 couches de graphène à l'effet du transfert successif de cette deuxième couche. En effet, la méthode de transfert utilisée nécessite d'immerger dans l'eau l'échantillon comportant déjà une couche de graphène pour y déposer la deuxième couche. Étant donné la nature hydrophile du substrat et hydrophobe du graphène, il est alors probable que l'insertion d'eau entre le graphène et le substrat entraîne un décollement partiel de la première couche de graphène, causant ainsi des fissures, ce qui augmente la résistance de la première couche de

graphène et donc la résistance totale de l'électrode. La présence de ces fissures peut également être observée visuellement suite au transfert de la deuxième couche. Lors des mesures de van der Pauw, cet échantillon possède donc deux types de régions, soit certaines qui sont intactes et dont la résistance de feuille diminue par rapport à l'échantillon monocouche et d'autres ayant été endommagées et qui possèdent une résistance de feuille plus élevée, malgré la présence de deux couches de graphène.

Lorsqu'on ajoute ensuite d'autres couches de graphène, il ne semble plus y avoir endommagement des échantillons et les couches subséquentes viennent compenser pour la perte de conductivité de la première couche. On observe alors une diminution significative de l'importance de la deuxième gaussienne et la distribution est principalement centrée autour d'une seule valeur. En s'intéressant à la position de la distribution principale, soit celle ayant une résistance plus faible, il est possible de calculer la résistance par feuille R_{s1} , en supposant que la résistance de chaque couche est la même, à l'aide de la formule $R_{sm} = R_{s1}/m$, tel que présenté dans la section 2.4.1. On retrouve ainsi dans la figure 4.16 la résistance de feuille moyenne pour chaque échantillon obtenue par la position de la distribution gaussienne et la valeur de résistance par feuille R_{s1} . Mentionnons finalement que les incertitudes sur les valeurs de résistance de feuille sont obtenues à partir de l'écart-type de la gaussienne, qui est de $85 \Omega/\square$.

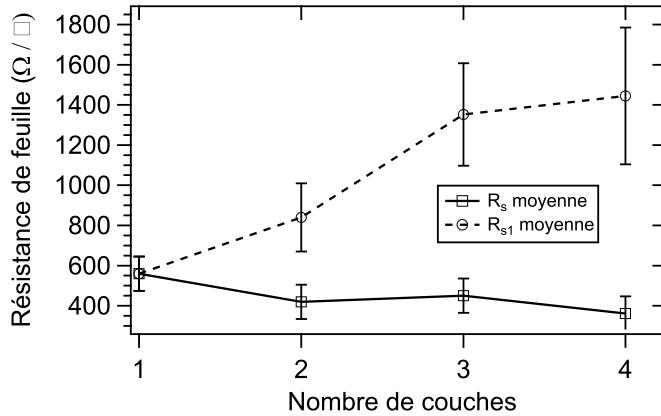


FIGURE 4.16 Résistance de feuille R_s et résistance par feuille R_{s1} en fonction du nombre de couches de graphène empilées.

Afin d'analyser les informations contenues dans la figure 4.16, on retrouve dans le tableau 4.2 la résistance de feuille R_s , la résistance par feuille R_{s1} , la densité de charge moyenne des échantillons obtenue par spectroscopie Raman n (voir figure 4.13) et la mobilité électronique μ . Lorsqu'on

considère du graphène, un matériau bidimensionnel, la mobilité est calculée à partir de l'équation $\sigma = 1/R_s = ne\mu$ [5]. Cette équation est valide pour un échantillon composé d'une seule couche de graphène. La mobilité pour les échantillons composés de plusieurs couches de graphène est calculée en supposant que chaque couche est de résistance R_{s1} et est à un niveau de dopage moyen n , mesuré par spectroscopie Raman. On obtient alors une valeur de mobilité effective d'une couche de l'échantillon.

TABLEAU 4.2 Propriétés électriques des électrodes transparentes de graphène.

Nombre de couches de l'échantillon	Résistance de feuille moyenne R_s (Ω/\square)	Résistance de feuille par couche R_{s1} (Ω/\square)	Densité de charge n mesuré par Raman ($\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)	Mobilité effective des porteurs μ ($\text{cm}^2/\text{V s}$)
1	560 ± 90	560 ± 90	4 ± 1	7900
2	420 ± 90	840 ± 180	$3,0 \pm 0,6$	8400
3	450 ± 90	1350 ± 270	$0,9 \pm 0,4$	140 000
4	360 ± 90	1440 ± 360	$1,4 \pm 1$	25 000

À partir du tableau 4.2 et de la figure 4.16, on peut constater que la résistance de feuille diminue globalement en fonction du nombre de couches. On peut également constater que l'échantillon à 3 couches possède une résistance légèrement plus élevée que celui à 2 couches, ce qui est contraire à la tendance. Ceci s'explique aisément par le niveau de dopage très faible de cet échantillon en particulier, tel que mesuré par spectroscopie Raman. Pour ce qui est de la résistance par feuille, l'augmentation observée avec le nombre de feuilles de graphène implique qu'on ne peut pas considérer la résistance de feuille totale comme l'addition de plusieurs résistances en parallèle ayant chacune une valeur constante de R_{s1} . En analysant la densité de charge mesurée par spectroscopie Raman, on comprend que cette hypothèse est fausse, car le niveau de dopage moyen des échantillons diminue lorsqu'on augmente le nombre de couches de graphène. Ainsi, les couches les plus éloignées du substrat sont de moins en moins chargées et possèdent une résistance électrique plus élevée, ce qui augmente la valeur de résistance par feuille lorsqu'on augmente le nombre de couches de graphène des échantillons. Ce résultat implique donc que le dopage est relié au substrat, ce qui est compatible avec les résultats antérieurs obtenus par notre groupe de recherche [57, 71].

Il est également possible de comparer les résultats obtenus à la figure 4.16 à ceux de Li *et al.* [20], présentés dans la figure 2.8a. On constate ainsi que la résistance de feuille moyenne de notre échantillon comportant une seule couche de graphène est plus de trois fois inférieure à celle

de Li *et al.*, ce qui démontre la qualité de notre procédé de croissance et de transfert. De plus, les échantillons comportant plusieurs couches de graphène possèdent tous une résistance égale ou inférieure à celle mesurée par Li *et al.*, ce qui démontre que nous avons atteint un niveau de qualité équivalent ou supérieur aux meilleurs groupes internationaux.

Finalement, il est possible d'utiliser la valeur de résistance par feuille ainsi que le niveau de dopage moyen obtenu par spectroscopie Raman pour calculer la mobilité électronique effective μ de chaque échantillon. Ce calcul montre que cette mobilité varie grandement en fonction du nombre de couches de graphène. Ceci est un résultat attendu étant donné que nos échantillons possèdent des densités de charge différentes et que la mobilité du graphène varie en fonction de celle-ci. Afin de comparer la mobilité électronique de nos échantillons aux valeurs présentées dans la littérature, nous utiliserons aussi les résultats obtenus sur une électrode de graphène dopé électrochimiquement, ce qui nous permettra de mesurer la mobilité en fonction de la densité de charge. Nous présenterons ces résultats dans la section suivante.

En résumé, nous avons vu dans cette section des résultats de caractérisation d'électrodes transparentes de graphène à l'aide de spectroscopie Raman, de la transmission optique et de mesures de résistance de feuille par la méthode de van der Pauw. Les résultats de spectroscopie Raman ont permis d'évaluer le niveau de dopage du graphène, une valeur utile pour l'analyse des mesures de résistance électrique. Concernant l'ajout successif de couches de graphène, nous avons montré que ceci diminue la résistance de feuille totale des électrodes de graphène. L'utilisation de spectroscopie Raman pour mesurer le dopage nous a également permis de montrer qu'il existe un dopage important du graphène par le substrat et que ce dopage diminue lorsqu'on éloigne les couches du substrat, un aspect qui devrait être contrôlé lors de la fabrication d'électrodes comportant plusieurs couches de graphène empilées, par exemple en ajoutant une étape de dopage chimique [3]. De plus, bien que le procédé de transfert d'une deuxième couche semble endommager la première couche, ceci a un impact négligeable sur la résistance des échantillons lorsqu'on passe à 3 ou 4 couches de graphène. Nous présenterons maintenant dans la section suivante des mesures électriques réalisées sur une électrode de graphène dopé électrochimiquement, ce qui permet de moduler le travail de sortie du graphène sur une large plage. Cette approche vise à optimiser l'efficacité d'injection des électrodes de graphène.

4.3.4 Dopage électrochimique du graphène

Pour terminer, nous présentons dans cette section les résultats obtenus lors du dopage électrochimique d'électrodes de graphène. Un liquide ionique est utilisé pour transférer une densité élevée de charges au graphène et ainsi modifier son travail de sortie. Ces mesures ont été réalisées en continu pendant plusieurs jours sur une électrode de graphène monocouche transférée sur un substrat de 300 nm d'oxyde de silicium sur silicium. Ceci a permis de suivre l'évolution temporelle de la courbe de résistance en fonction de la différence de potentiel appliquée entre le graphène et l'électrode de platine. On retrouve tout d'abord dans la figure 4.17 cette courbe pour des mesures prises à différents intervalles de temps. Mentionnons également que la résistance de feuille est approximée à partir de la résistance mesurée et du rapport longueur $L = 1,5$ cm sur largeur $l = 3$ mm des échantillons selon $R = R_s \frac{L}{l}$, ce qui inclut la résistance de contact qui est inférieure à la résistance de l'électrode de graphène. Le point de Dirac est clairement identifié dans ces courbes à partir de la position du maximum de résistance.

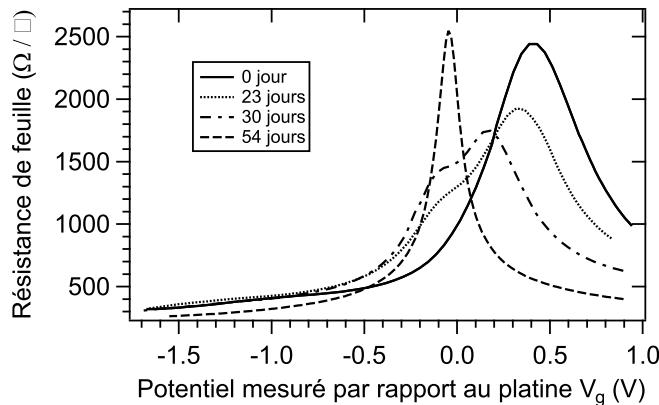


FIGURE 4.17 Résistance de feuille en fonction de la tension de grille mesurée par rapport au platine d'une électrode de graphène transférée sur 300 nm d'oxyde de silicium sur silicium et immergée dans un liquide ionique, le BMIM-PF6.

À partir de cette figure, on peut tout d'abord remarquer qu'il y a une évolution importante des caractéristiques de transport de l'échantillon en fonction du temps de mesure. Ainsi, la première mesure réalisée au jour 0 montre un échantillon fortement dopé de type p, avec un point de Dirac situé à 0,43 V par rapport au platine. Rappelons que ce point de Dirac correspond à une situation où la position du niveau de Fermi coïncide avec une densité de porteurs minimale (voir figure 2.9). Par la suite, la mesure prise 23 jours après la première montre un déplacement du pic de Dirac vers

la gauche, maintenant situé vers 0,32 V par rapport au platine. Il est également possible d'observer que la forme de la courbe indique la présence de deux pics convolus, soit un pic à 0,32 V et un autre à -0,05 V par rapport au platine. Ce phénomène est d'autant plus accentué lorsqu'on regarde la mesure prise après 30 jours, où la présence de deux pics de Dirac est très claire. On observe également pour cet échantillon un décalage accru du pic principal, qui est maintenant à une valeur de 0,18 V par rapport au platine. Finalement, la dernière mesure, prise après 50 jours, montre un pic de Dirac unique, beaucoup plus étroit et situé à un potentiel négatif de -0,05 V par rapport au platine.

Il est difficile d'expliquer ce phénomène car il implique forcément un changement important de la couche de graphène ou de la référence de platine. Effectivement, nous savons que le travail de sortie du graphène intrinsèque est de 4,6 eV, une valeur qui explique bien la différence de potentiel de 0,43 V mesuré lors de la première mesure entre le graphène et le platine, dont le travail de sortie est supérieur à 5 eV [66]. Or, la dernière mesure, dont la différence de potentiel mesuré entre le graphène et le platine est de -0,05 eV, signifie que le travail de sortie du graphène est équivalent à celui du platine. Ceci implique donc qu'il y a eu soit modification chimique de l'électrode de platine, ce qui n'est pas impossible, ou alors de la couche de graphène. Puisque la mesure du graphène montre deux pics à des positions différentes, nous supposons que c'est celui-ci qui est modifié avec le temps. Ce comportement pourrait s'expliquer par l'accumulation de charges positives à la surface du graphène, qui viendrait modifier la valeur du travail de sortie de celui-ci. Ces charges proviennent d'une transformation des molécules de l'électrolyte par un transfert de charge à partir du graphène et forment des ions positivement chargés. La modification est initialement non-homogène, ce qui explique la présence de deux pics à des positions différentes. Avec le temps, on observe une distribution des charges à la surface du graphène, causant un aplatissement du potentiel. Les mesures réalisées suite à l'atteinte de cet état d'équilibre n'ont pas montré d'évolution significative du niveau de dopage de l'échantillon, ce qui implique que ces charges sont liés au graphène. D'autres expériences sont d'ailleurs en cours afin d'expliquer la raison physique derrière cette évolution de la couche de graphène. Il serait également souhaitable de remplacer la référence de platine, qui peut être modifiée chimiquement et dont la position en potentiel n'est pas connue précisément, par une électrode de référence électrochimique, tel qu'une électrode à base d'argent-chlorure d'argent (Ag-AgCl) [59]. Ceci nous permettrait de connaître précisément la position en potentiel du pic de Dirac du graphène et de déterminer le type de dopage initial.

Nous pouvons néanmoins nous intéresser aux résultats obtenus après 50 jours de mesures. On retrouve ainsi dans la figure 4.18 la résistance de feuille en fonction de la position du niveau de

Fermi et de la densité de porteurs n (figure 4.18a) et la mobilité des porteurs en fonction de la position du niveau de Fermi et de la densité de charge, calculée selon l'équation $\sigma = 1/R_s = ne\mu$ présentée dans la section 4.3.3 (figure 4.18b). Rappelons ici qu'on considère le potentiel mesuré par rapport à la position du point de Dirac et que les équations 2.2 et 2.7 permettent de retrouver la position du niveau de Fermi et la densité de charge en fonction de la tension mesurée.

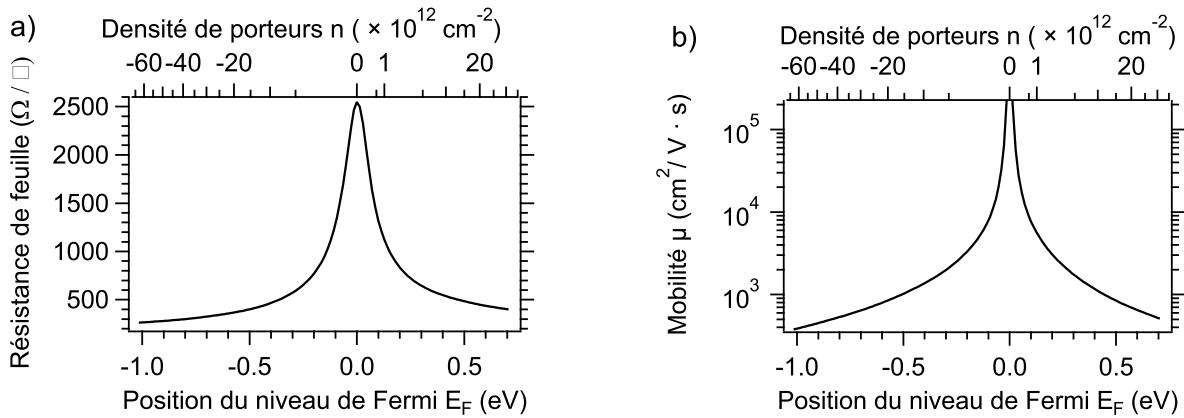


FIGURE 4.18 Résistance de feuille (4.18a) et mobilité des porteurs (4.18b) en fonction de la position du niveau de Fermi et de la densité de charge pour une électrode de graphène transférée sur 300 nm d'oxyde de silicium sur silicium.

À partir de cette figure, il est possible de tirer quelques informations concernant la qualité de nos échantillons. Tout d'abord, la figure 4.18a nous permet de calculer la mobilité de nos échantillons, ce qui est présenté dans la figure 4.18b. Cette figure montre bien qu'il existe une variation importante de la mobilité en fonction de la densité de porteurs. Il est tout d'abord possible de comparer les résultats présentés précédemment sur nos électrodes de graphène sur verre (voir tableau 4.2) aux mobilités présentées dans la figure 4.18b. En s'intéressant à la branche p (celle de gauche), car on suppose que les échantillons de graphène sur verre sont dopés de type p, on retrouve des valeurs de mobilité d'environ 4700, 6300, 115000, 20 000, ce qui correspond bien aux valeurs calculées de 7900, 8400, 140 000 et 25 000 $\text{cm}^2/\text{V s}$ présentées précédemment (voir tableau 4.2). La mobilité de nos échantillons est également comparable aux résultats présentés dans la littérature pour des échantillons de graphène CVD [18, 19], ce qui indique encore une fois la haute qualité de nos croissances de graphène. De plus, les niveaux de dopage élevés obtenus avec le liquide ionique permettent de diminuer la résistance de feuille pour un échantillon de graphène monocouche jusqu'à 260 Ω/\square , une valeur inférieure à celle mesurée sur notre électrode comportant 4 couches de graphène empilées. Mentionnons finalement que les valeurs élevées de mobilité obtenues lorsque la densité de porteurs est faible sont dues au modèle utilisé, qui n'est pas valide près du point de neu-

tralité. Ce modèle demeure utilisé dans la littérature et permet de comparer des valeurs de mobilité, à condition de spécifier la densité de porteurs considérée.

Pour ce qui est de la modification du travail de sortie du graphène par dopage, la figure 4.18a permet d'évaluer la variation du niveau de Fermi qu'il est possible d'atteindre. Ainsi, l'application d'une différence de potentiel de ± 2 V entre l'électrode de platine dans le liquide ionique et le graphène se traduit par une différence de potentiel mesurée entre l'autre électrode et le graphène variant entre -1,55 et 0,9 V, tel que montré dans la figure 4.17. En considérant ces valeurs de différence de potentiel et les paramètres du liquide ionique utilisé (voir section 2.4.4), il est possible de retrouver la variation du niveau de Fermi autour du point de Dirac, qui se situe ainsi entre -1 et 0,7 eV. On obtient donc un rapport inférieur à 3 entre le potentiel appliqué et la variation du niveau de Fermi, ce qui est considérable. Il est ici difficile d'évaluer la position absolue du travail de sortie du graphène puisque nous ne connaissons pas précisément la position de l'électrode de platine. En supposant un travail de sortie de 5 eV pour l'électrode de platine, correspondant à la différence de 0,4 V mesurée entre le graphène et l'électrode de platine, et en considérant la modification du travail de sortie du graphène après 50 jours de mesure, on obtiendrait ainsi une variation du travail de sortie entre 4,3 et 6 eV.

Bien que nous n'avons pas mesuré directement le travail de sortie du graphène modulé électro-chimiquement, par microscopie à sonde de Kelvin par exemple, il ne fait aucun doute que l'utilisation d'un liquide ionique permet de doper le graphène à un niveau impossible à atteindre électrostatiquement. Ceci est vérifiable par l'atteinte d'une saturation de la résistivité à moins d'un volt de la position du pic de Dirac, tandis que ceci nécessite plusieurs dizaines de volts pour du graphène dopé électrostatiquement [5]. Il est donc envisageable d'utiliser un dopage électrochimique dans un dispositif complet. En effet, nous venons de montrer qu'il est possible de déplacer significativement le niveau de Fermi du graphène, et donc son travail de sortie, en appliquant une tension de quelques volts entre une électrode et le graphène dans un liquide ionique. Étant donné que cette tension est statique, elle ne requiert pratiquement aucun courant et pourrait donc être appliquée dans un dispositif optoélectronique complet incluant du graphène dopé électrochimiquement. Le graphène peut alors être utilisé comme électrode arrière ou alors comme électrode avant, car certains liquides ioniques ont une absorption optique négligeable si la couche utilisée est suffisamment mince. L'utilisation d'une couche d'encapsulation transparente ou non permettrait de sceller le dispositif, car les liquides ioniques sont souvent sensibles à la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau. Un dispositif ainsi conçu permettrait de moduler le travail de sortie du graphène en fonction du matériau actif utilisé, transformant ainsi le graphène en une électrode transparente pratiquement universelle.

Certains liquides ioniques sont d'ailleurs solides à température ambiante, il est donc envisageable de les chauffer pour les rendre liquides, d'appliquer un potentiel donné puis de les refroidir afin de figer la double couche ionique à l'interface avec le graphène. Nous avons d'ailleurs réalisé des mesures préliminaires avec du graphène et un liquide ionique dont la température de fusion est d'environ 130 °C, le N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium hexafluorophosphate (P13-PF6), et ces résultats montrent qu'il est possible de conserver un potentiel appliqué lorsque le liquide ionique est figé à l'état solide. Ainsi, les résultats présentés dans cette section montrent que la structure électronique unique du graphène possède l'avantage de permettre une variation importante de son niveau de Fermi pour un faible potentiel appliqué dans un liquide ionique. Cette particularité pourrait permettre de contourner l'inconvénient du travail de sortie relativement faible du graphène par rapport à de nombreux matériaux organiques fréquemment utilisés comme couche active [54].

4.3.5 Conclusion

Pour conclure cette section portant sur l'utilisation de graphène comme électrode transparente, résumons les différentes propriétés mesurées sur nos échantillons de graphène. Tout d'abord, nous avons montré qu'il est possible d'utiliser plusieurs transferts successifs pour obtenir des électrodes transparentes composées de une à quatre couches de graphène empilées. Ensuite, des mesures en spectroscopie Raman permettent de mesurer le niveau de dopage moyen des échantillons, qui diminue lorsqu'on augmente le nombre de couches de graphène empilées. Ceci est explicable par une diminution de l'interaction graphène-substrat lorsqu'on ajoute plusieurs couches, ce qui diminue le transfert de charge et donc le dopage du graphène. Concernant les propriétés optiques du graphène, nous avons mesuré une absorption presque constante entre 400 et 1000 nm de longueur d'onde. De plus, l'augmentation de l'absorption liée au nombre de couches empilées est d'environ 2,5 % par couche, une valeur très près de la valeur de 2,3 % prédictive par la théorie. Pour ce qui est des propriétés de transport électriques, des mesures de résistance de feuille utilisant la méthode de van der Pauw ont montré qu'un empilement de plusieurs couches de graphène, jusqu'à 4 couches, permet de diminuer la résistance de feuille à des valeurs aussi faibles que $360 \Omega/\square$, une valeur comparable aux valeurs présentées dans la littérature. Ces mesures ont également montré que certaines régions de l'échantillon pouvaient être endommagées lors du transfert de la deuxième couche de graphène, mais que cet effet est compensé lorsqu'on rajoute d'autres couches.

Finalement, l'utilisation d'un liquide ionique permet d'appliquer un potentiel au graphène et de modifier son niveau de Fermi à de très haut niveau. Ce haut niveau de dopage permet de diminuer la

résistance de feuille d'une monocouche de graphène jusqu'à $260 \Omega/\square$. De plus, l'avantage principal de cette configuration est la possibilité de modifier le travail de sortie du graphène, qui peut ainsi varier jusqu'à 1 eV par rapport à son travail de sortie intrinsèque. Nous croyons que ceci pourrait permettre de réaliser des dispositifs complets dans lesquels la barrière d'injection entre le graphène et le matériau actif est modulée afin de maximiser l'efficacité d'injection. Les résultats présentés dans cette section confirment l'atteinte de notre troisième et dernier objectif, qui est de caractériser et d'optimiser les propriétés électriques et optiques d'électrodes transparentes de graphène.

CHAPITRE 5

DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce dernier chapitre présente une discussion générale concernant l'ensemble des résultats. Nous reviendrons sur le fait que le graphène est un matériau idéal pour remplacer l'ITO comme électrode transparente, étant donné ses performances et la possibilité de le synthétiser en grande quantité. Par la suite, nous élaborerons sur la possibilité de modifier le travail de sortie du graphène afin d'obtenir un contact ohmique avec divers matériaux semiconducteurs.

5.1 Remplacement de l'ITO par du graphène

Tel que présenté dans l'introduction, l'adoption à grande échelle comme source d'énergie des technologies photovoltaïques nécessite une diminution du coût par watt d'énergie produite. Or, nous avons mentionné qu'un matériau fréquemment utilisé comme électrode transparente dans les cellules solaires, soit l'oxyde d'indium-étain (ITO), devient de plus en plus coûteux étant donné la hausse de la demande et la faible disponibilité des réserves mondiales d'indium. Il est donc souhaitable de développer des alternatives à ce matériau afin de diminuer le coût de fabrication des cellules. Le matériau choisi devra être aussi performant tout en possédant une méthode de fabrication permettant de le synthétiser à grande échelle et à faible coût, tout en étant compatible avec les lignes de production actuelles. Une de ces alternatives est l'utilisation du graphène, ce que nous avons choisi pour ce projet de maîtrise. Résumons donc pourquoi la méthode de synthèse et les propriétés du graphène en font un remplaçant idéal à l'oxyde d'indium-étain.

Concernant la synthèse du graphène, nous avons utilisé dans ce projet un procédé de croissance CVD à basse pression, utilisant du méthane comme source de carbone et du cuivre comme catalyseur et support de croissance, pour obtenir des couches complètes et uniformes de graphène. Cette méthode est à notre avis un procédé très prometteur pour l'obtention de graphène de haute qualité et à grande échelle. Tout d'abord, les matériaux nécessaires à cette technique, soit du méthane, de l'hydrogène et des feuillets de cuivre polycristallins, sont disponibles en grande quantité et à un coût abordable, un critère nécessaire pour envisager l'utilisation du graphène à grande échelle. De plus, bien que le système utilisé dans ce projet est limité à la croissance d'échantillons de graphène de l'ordre du centimètre carré, cette méthode peut être adaptée pour réaliser en continu du graphène de grande dimension. Nous avons ainsi présenté dans la revue de littérature deux articles montrant

qu'il est possible de faire la synthèse de graphène sur des feuillets de cuivre ayant jusqu'à 75 cm de diagonale [3] et même une croissance en continu à partir de rouleaux de cuivre d'une longueur de 100 m [49]. Nous avons également montré, par l'analyse de la littérature et par nos résultats, que le graphène sur cuivre est principalement monocouche et de haute qualité. Ainsi, nous croyons que le graphène est un matériau intéressant pour remplacer l'ITO comme électrode transparente, puisqu'il peut être synthétisé à un coût raisonnable et à grande échelle en utilisant des matériaux disponibles en grande quantité.

Le deuxième objectif de ce projet porte sur le transfert du graphène vers différents substrats. Cette étape est nécessaire pour la fabrication de dispositifs utilisant le graphène comme électrode. Pour ce projet, nous avons choisi d'optimiser une méthode de transfert à base d'un polymère, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), pour transférer le graphène. Cette couche de PMMA sert de support mécanique et permet de dissoudre le cuivre pour ensuite transférer le graphène vers un autre substrat, sans entraîner de rupture de la couche de graphène. Cette technique a été privilégiée puisqu'il a été montré dans la littérature que l'utilisation de PMMA minimise les résidus de contamination. Bien que cette méthode soit idéale pour le transfert d'échantillons de haute qualité et de petite taille, il est nécessaire d'envisager une autre méthode pour réaliser le transfert à grande échelle de graphène. Ceci a déjà été présenté dans la littérature, où un adhésif thermique est utilisé pour transférer des feuilles de graphène de 75 cm de diagonale [3]. Bien que ces résultats montrent une contamination plus élevée du graphène par rapport à l'utilisation du PMMA, la simplicité de la méthode et les propriétés optiques et électriques du graphène équivalentes compense très bien cet inconvénient. Cette technique permet ensuite de réaliser un transfert en continu en faisant passer la feuille de cuivre dans un bain de gravure, puis en utilisant un rouleau chauffant pour transférer le graphène vers un substrat flexible tout en décollant la couche d'adhésif thermique. Une méthode semblable permet également de transférer le graphène vers un rouleau de substrat flexible (du PET) en utilisant une résine époxy photosensible pour l'adhésion et une vaporisation d'une solution de chlorure de cuivre ($CuCl_2$) pour dissoudre le cuivre [49]. Ces deux exemples montrent que des techniques à grande échelle sont présentement développées et permettent déjà de transférer du graphène vers différents substrats. De plus, bien que ces deux méthodes impliquent une dissolution du feutre de cuivre, il existe des méthodes utilisant une réaction électrochimique, qui forme des bulles d'hydrogène à l'interface graphène-cuivre et sépare délicatement le graphène du feutre de cuivre sans le dissoudre, permettant ainsi de le réutiliser [72]. Ainsi, puisqu'il est possible de synthétiser et de transférer vers différents substrats le graphène, nous ne voyons pas d'obstacle réel relié à la fabrication pouvant empêcher le remplacement des oxydes d'indium par du graphène.

Afin d'envisager le remplacement de l'ITO par du graphène, il est également nécessaire que la performance de dispositif à base de graphène soit au moins équivalente à celle de dispositifs à base d'ITO. Les résultats présentés dans ce mémoire montrent que le graphène possède des propriétés équivalentes, voire surpassant celles de l'ITO. Tout d'abord, nous avons montré que l'absorption optique du graphène monocouche est d'environ 2,5 % par couche et constante entre une longueur d'onde de 400 à 1000 nm. Comparativement à l'ITO, qu'on utilise généralement à une épaisseur correspondant à une absorption optique dans le visible de 10 % [50], il est possible de réaliser des électrodes de graphène de transparence variant entre 97,5 % pour une électrode monocouche jusqu'à 90 % pour une électrode constituée par l'empilement de quatre couches de graphène. Ainsi, les propriétés optiques du graphène en font un matériau supérieur à l'oxyde d'indium-étain pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques.

L'autre aspect très important à considérer est la résistance de feuille des électrodes. Nous avons utilisé la méthode de van der Pauw et mesuré des échantillons ayant entre une à quatre couches de graphène. Les résistances mesurées, variant entre 560 et 360 Ω/\square , correspondent aux valeurs présentées dans la littérature pour des électrodes de graphène. En comparant avec l'ITO, dont la résistance de feuille peut être aussi faible que 25 Ω/\square pour une transmission optique de 86 %, on constate que les électrodes à quatre couches de graphène mesurées dans ce projet sont plus de 10 X plus résistives. Heureusement, cette différence ne se traduit pas nécessairement par une perte équivalente d'efficacité des dispositifs, car nous avons montré dans la revue de littérature qu'un dispositif utilisant des électrodes de graphène ayant une résistance de feuille de 3500 Ω/\square est à 93 % aussi efficace qu'un autre utilisant de l'ITO, ce qui implique que la résistance de feuille n'est pas toujours le facteur limitant. Bien que nous n'avons pas développé cette méthode dans ce projet, il est également possible d'utiliser différentes solutions chimiques, tels que l'acide nitrique ou une solution de chlorure d'or (AuCl_3 à 25 mM dans du nitrométhane) afin de doper le graphène et ainsi diminuer la résistance de feuille des électrodes jusqu'à une valeur d'environ 100 Ω/\square [3] pour du graphène monocouche et d'environ 30 Ω/\square pour une électrode composée de 4 couches de graphène. L'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire et dans la littérature nous permettent d'affirmer que les propriétés optiques et électriques du graphène sont supérieures à celles de l'ITO. De plus, bien que cet aspect n'a été abordé que brièvement dans ce mémoire de maîtrise, il est très important de mentionner que les propriétés mécaniques du graphène permettent de fabriquer des dispositifs flexibles, ce qui n'est pas le cas avec les oxydes d'indium [3, 6, 50].

En résumé, ce projet démontre que le graphène est un matériau de choix pour remplacer les matériaux à base d'indium comme électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques.

Ceci est explicable puisqu'il est possible de le synthétiser et de le transférer à grande échelle, de façon continue et à un coût raisonnable, contournant ainsi le problème de la rareté de l'indium. De plus, nous avons montré que les propriétés optiques et électriques du graphène résultent en des électrodes performantes et comparables à celles d'ITO. Nous nous intéresserons maintenant à un autre aspect très important du graphène, soit la possibilité de modifier son travail de sortie afin de maximiser l'efficacité d'injection dans des semiconducteurs.

5.2 Modification du travail de sortie du graphène et efficacité d'injection

Le deuxième aspect important sur lequel nous souhaitons revenir suite à la présentation de l'ensemble des résultats de ce projet de maîtrise est la possibilité de modifier le travail de sortie du graphène. Ceci est possible étant donné la faible densité d'états du graphène, qui implique un déplacement de son niveau de Fermi par un transfert de charges. Nous avons présenté dans la revue de littérature deux méthodes permettant de doper le graphène, soit la méthode électrostatique et électrochimique. Dans le cas électrostatique, une tension est appliquée sur un substrat de silicium dopé recouvert d'une couche isolante d'oxyde de silicium. Nous avons calculé que pour un oxyde de 300 nm d'épaisseur, l'application d'une tension de ± 100 V se traduit par un transfert de porteurs vers le graphène d'au plus $7,2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ pour un déplacement correspondant du niveau de Fermi d'environ 0,35 eV (voir section 2.4.3).

Nous avons également montré que l'application d'un potentiel entre une électrode de platine et le graphène immergé dans un liquide ionique, le BMIM-PF₆, permet d'atteindre des niveaux de dopage beaucoup plus élevé pour une fraction de la tension appliquée dans le cas électrostatique. Ainsi, il a été calculé pour ce liquide ionique que l'application d'une différence de potentiel de 2 V par rapport à la position du point de Dirac résulte en une densité de porteurs de $9,6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, pour un déplacement correspondant du niveau de Fermi de 1,25 eV. Ce résultat démontre que l'utilisation d'un dopage électrochimique est très avantageuse par rapport au dopage électrostatique étant donné le rapport élevé entre le potentiel appliqué et le déplacement du niveau de Fermi.

Ainsi, bien que nous n'ayons pas mesuré directement dans ce projet la variation du niveau de Fermi en fonction du potentiel appliqué au liquide ionique, nous avons montré par des mesures électriques qu'un niveau de dopage très élevé peut être atteint par la méthode électrochimique. Ceci est vérifiable par une variation importante de la conductivité de l'électrode et par la faible largeur du point de Dirac pour une faible tension appliquée. Les résultats expérimentaux démontrent également qu'une tension de 2 V appliquée entre une électrode de platine et le graphène résulte en

une tension mesurée variant entre 0,9 et 1,7 V entre une électrode de référence de platine et le graphène. Cette valeur mesurée dans le liquide ionique est utilisée pour calculer la densité de charge correspondante. Cette mesure est également importante puisque les liquides ioniques doivent tous être utilisés à l'intérieur de leur fenêtre électrochimique, car à l'extérieur de celle-ci il se produit des réactions de réduction ou d'oxydation des molécules, ce qui les dégrade et se traduit par une augmentation du courant de fuite [67]. Dans le cas du BMIM-PF6, cette fenêtre a été calculée comme étant entre 3 et 7 V par rapport au niveau du vide [67]. En considérant notre électrode de référence en platine, dont le travail de sortie est d'environ 5 eV, nous avons appliqué un potentiel de ± 2 V autour de cette valeur, ce qui nous place à l'intérieur de la fenêtre électrochimique du liquide ionique. Ces potentiels ont pu être appliqués sans observer de hausse du courant de fuite, signe que nous sommes à l'intérieur de la fenêtre électrochimique.

L'objectif principal de ces mesures est de montrer qu'il est possible de modifier le travail de sortie du graphène autour de sa valeur d'équilibre de 4,6 eV. En effet, nous avons montré qu'une variation du niveau de Fermi du graphène se traduit nécessairement par une variation de son travail de sortie, qui est défini comme la différence entre le niveau de Fermi et le niveau du vide. Puisque l'obtention d'un contact ohmique entre l'électrode de graphène et le matériau actif considéré nécessite un alignement des bandes, et donc des valeurs de travail de sortie, il est souhaitable de pouvoir moduler celui du graphène pour permettre l'obtention d'une faible résistance de contact avec plusieurs matériaux actifs. Dans le cas de nos mesures, les valeurs prévues du travail de sortie modifié du graphène, calculées à partir de la différence de potentiel mesurée entre l'électrode de référence dans le liquide ionique et le graphène, sont de 4,3 et 6 eV. Il aurait même été possible d'atteindre des valeurs situées entre 3,6 et 6 eV en considérant la fenêtre électrochimique du BMIM-PF6, qui n'a pas été atteinte puisque les potentiels mesurées par l'électrode de référence sont inférieurs à ceux appliqués. De plus, certains liquides ioniques ont une fenêtre électrochimique encore plus grande que le BMIM-PF6, tel que le P13-PF6, dont la fenêtre électrochimique est environ située entre 2 et 8 V par rapport au niveau du vide. Ceci permet d'envisager de modifier le travail de sortie du graphène sur une plage encore plus large (3,1 à 6,4 eV) que celle pouvant être atteinte par le BMIM-PF6.

La modulation du travail de sortie du graphène sur une plage aussi large rend possible l'utilisation du graphène comme électrode autant pour l'injection d'électrons que de trous. Ainsi, il est possible d'utiliser le graphène pour l'injection de trous vers des matériaux actifs dont la position de la bande de valence (ou de la plus haute orbitale moléculaire occupée, HOMO) ou pour l'injection d'électrons vers des matériaux actifs dont la position de la bande de conduction (ou de la plus basse

orbitale moléculaire inoccupée, LUMO), sont situées entre 3,6 et 6 eV. Cette possibilité d'utiliser le graphène à la fois comme électrode pour les trous et les électrons en fait donc une électrode universelle. Par exemple, trois matériaux organiques fréquemment utilisés pour la fabrication de cellules photovoltaïques, le CPB, le α -NPD et le 2T-NATA, ont une position respective de leur HOMO (LUMO) d'environ 6 (3), 5,4 (2,3) et 5 (2,1) eV par rapport au niveau du vide [73]. Si on considère plutôt une cellule photovoltaïque inorganique, tel qu'une cellule à base de p-CdTe / n-CdS, la position de la bande de valence du CdTe est de 5,8 eV et celle de la bande de conduction du CdS est de 4,5 eV [74]. Ainsi, le travail de sortie du graphène intrinsèque de 4,6 eV ne permet pas d'obtenir un bon contact avec ces matériaux et nécessite donc d'être modifié, ce qui est possible électrochimiquement. Cependant, la prédiction de l'alignement entre un conducteur et le semi-conducteur ne se mesure pas uniquement à la valeur du travail de sortie et nécessite généralement l'utilisation de modèles plus complexes et une validation par des mesures de la barrière de contact, ce qui dépasse le cadre de ce mémoire [73]. Nous terminerons donc ce chapitre en expliquant comment réaliser des dispositifs dans lesquels le travail de sortie du graphène serait modifié.

Tel que présenté dans la section 4.3.4, la modification du travail de sortie du graphène à l'aide d'un liquide ionique est envisageable dans un dispositif puisqu'elle ne nécessite que l'application d'une tension statique, ce qui ne consomme aucun courant. De plus, les mesures préliminaires que nous avons réalisées avec le P13-PF6, qui présente l'avantage d'avoir une fenêtre électrochimique plus large que le BMIM-PF6 tout en étant solide à température ambiante, montrent qu'un potentiel appliqué peut être figé lorsque le liquide ionique est refroidi et redévient solide. L'utilisation d'un liquide ionique solide à température ambiante simplifie la conception de dispositifs, car il n'est plus nécessaire d'utiliser un autre matériau pour confiner et encapsuler le liquide ionique à la surface du graphène. Par exemple, en considérant le graphène comme électrode transparente supérieure, la réalisation d'un dispositif complet peut se faire de la façon suivante : On débute par fabriquer les couches inférieures, c'est-à-dire celles en contact avec l'électrode du bas, non-transparente. Puis, une méthode de transfert à sec, par exemple en utilisant un adhésif thermique, permettrait ensuite de déposer une couche de graphène à la surface du dispositif. Une fine couche du liquide ionique est ensuite déposée sur le graphène et un potentiel désiré est appliqué alors que le liquide ionique est à son état liquide. On refroidit ensuite le liquide ionique, figeant ainsi la double couche ionique à la surface du graphène et permettant de conserver le potentiel appliqué. Finalement, une couche d'encapsulation serait appliquée par dessus la couche de liquide ionique, devenue solide, afin de le protéger de l'environnement. Un dispositif complet peut ainsi être réalisé, avec une électrode de graphène dont le travail de sortie est spécifiquement ajusté en fonction du matériau actif considéré.

Une évaluation de la stabilité temporelle du liquide ionique permettrait ensuite de déterminer si un cycle de chauffage et d'application du potentiel est nécessaire après un certain temps pour conserver le dopage du graphène à son niveau souhaité.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

6.1 Rappel des objectifs du projet

Afin de conclure ce mémoire de maîtrise, débutons par rappeler les trois objectifs fixés pour ce projet. Ainsi, le premier objectif était de développer un procédé de croissance CVD permettant l'obtention d'une couche complète et uniforme de graphène de haute qualité. Suite à l'atteinte de cet objectif, il était également nécessaire de développer et d'optimiser une méthode permettant de transférer les couches de graphène vers différents substrats sans en altérer les propriétés. Finalement, l'objectif final du projet était de caractériser et d'optimiser les propriétés électriques et optiques d'échantillons de graphène en vue d'une utilisation comme électrode transparente.

6.2 Synthèse des résultats obtenus

Concernant le premier objectif, nous avons utilisé un procédé de croissance CVD à basse pression, utilisant le méthane comme source de carbone et des feuillets de cuivre comme support et catalyseur de croissance. L'optimisation des paramètres de croissance nous a permis d'obtenir des couches complètes de graphène, composées à plus de 80 % de graphène monocouche. L'utilisation de spectroscopie Raman a montré que le graphène contient peu de défauts, car le pic D n'est pas détectable dans le spectre Raman. De plus, des images MEB réalisées sur le cuivre suite à la croissance montrent la présence de plis de dilatation thermique et d'un contraste uniforme sur l'ensemble de l'image, ce qui prouve que la couche est complète. Ces images MEB ont également montré la présence de nanoparticules d'oxyde de silicium, que nous attribuons à une contamination venant du tube de quartz utilisé pour la croissance.

Afin de poursuivre la caractérisation de nos échantillons de graphène, nous avons optimisé une méthode pour le transfert du graphène CVD vers différents substrats, tels que des substrats de verre ou de silicium recouverts d'oxyde de silicium (100 ou 300 nm d'épaisseur). L'utilisation de ces substrats d'oxyde de silicium permet l'observation au microscope optique du graphène, car le contraste entre le substrat et le graphène est renforcé par un phénomène optique. Ces images montrent une surface propre et sur laquelle on ne peut voir de traces de PMMA. Afin de confir-

mer ces résultats, un microscope électronique à balayage a été utilisé. Les images MEB obtenues à plus fort grossissement, montrent une surface de graphène complète et uniforme, sans traces apparentes de PMMA, ce qui est comparable aux résultats présents dans la littérature. Ces images montrent également la présence des nanoparticules. Finalement, l'analyse par cartographie Raman des échantillons de graphène transféré montre un rapport I_D/I_G est de l'ordre de 3 %, une valeur faible lorsqu'on la compare à des résultats présentés dans la littérature.. Ces mesures permettent également de confirmer la nature monocouche à plus de 80 % des couches de graphène. La spectroscopie Raman montre également que le graphène est légèrement dopé, ce qui est attendu pour du graphène en contact avec de l'oxyde de silicium et exposé à l'air. L'ensemble de ces résultats démontre que nous avons réussi à développer une méthode de transfert de graphène qui n'endommage pas le graphène et laisse la surface exempte de résidus visibles de contamination.

Par la suite, nous avons utilisé la méthode de croissance et de transfert pour fabriquer des électrodes transparentes de graphène. Ainsi, l'utilisation de plusieurs transferts successifs a permis d'obtenir des électrodes composées d'une à quatre couches empilées de graphène. Ces électrodes ont ensuite été caractérisées par spectroscopie Raman, par transmission optique et par des mesures électriques par la méthode de van der Pauw. L'utilisation de spectroscopie Raman a permis de mesurer le niveau de dopage moyen des échantillons, qui diminue lorsqu'on augmente le nombre de couches de graphène. Ceci est dû à une diminution du transfert de charge entre le substrat et les couches supérieures de graphène. Les propriétés optiques des électrodes de graphène indiquent une absorption pratiquement constante entre 400 et 1000 nm de longueur d'onde. L'ajout de couches de graphène résulte en une augmentation de l'absorption d'environ 2,5 % par couche. Pour ce qui est des propriétés de transport électrique des électrodes, les mesures électriques montrent une résistance de feuille aussi faible que $360 \Omega/\square$ pour un échantillon comportant 4 couches de graphène, une valeur comparable aux résultats présentés dans la littérature. Ces mesures montrent également que la première couche de graphène semble être endommagée lors du transfert de la deuxième couche et que cet effet est ensuite compensé électriquement lorsqu'on rajoute d'autres couches.

Nous avons également démontré qu'il est possible de doper électrochimiquement le graphène dans un liquide ionique à des niveaux très élevés. Ceci permet de déplacer son niveau de Fermi et donc son travail de sortie entre 4,3 et 6 eV. Nous croyons que ce résultat permet d'envisager la fabrication d'une électrode transparente universelle de graphène, dont le travail de sortie peut être modulé afin de minimiser la barrière d'injection dans des semiconducteurs. Ce dopage élevé du graphène permet également de diminuer sa résistance de feuille jusqu'à $260 \Omega/\square$ pour un échantillon monocouche. Les valeurs de mobilité électronique du graphène déduite de ces mesures prouvent

encore une fois la haute qualité de nos échantillons de graphène. Ces résultats démontrent qu'il est possible d'utiliser du graphène pour réaliser des électrodes transparentes et conductrices de haute performance. Nous présenterons maintenant dans la dernière section de ce mémoire quelques applications et problèmes importants n'ayant pu être étudiés lors de ce projet.

6.3 Travaux futurs

Plusieurs éléments intéressants restent à évaluer concernant le procédé de croissance du graphène. Ainsi, il serait intéressant de déterminer le mécanisme de formation des nanoparticules d'oxyde de silicium afin de les éliminer l'empêcher. Tel que mentionné précédemment, ces nanoparticules semblent agir comme centre de germination, ce qui a comme effet de diminuer la taille des grains de graphène et d'augmenter la densité d'îlots de graphène multicouche. Certaines de ces nanoparticules peuvent également nuire à la croissance complète de graphène en générant des trous de l'ordre de 100 nm dans la couche. Nous croyons donc qu'il serait souhaitable de développer un procédé de croissance sans la contamination par des nanoparticules. De plus, nous avons également mentionné qu'il est possible d'ajuster le débit et la pression partielle de méthane et d'hydrogène afin de diminuer la formation d'îlots bicouche. Ce travail d'optimisation devrait être fait pour notre système de croissance afin de minimiser, ou encore mieux de pouvoir contrôler en fonction des applications souhaitées, la densité d'îlots multicouches.

Concernant la méthode de transfert, les résultats présentés dans la littérature en utilisant des adhésifs thermiques sont prometteurs et permettent d'envisager un transfert à grande échelle, ce qui est plus difficile à l'aide de la méthode à base de PMMA. L'utilisation d'adhésifs thermiques simplifierait également la fabrication d'électrodes composées d'un empilement de plusieurs couches de graphène et pourrait prévenir la création de défauts dans la première couche due au contact avec l'eau. Il pourrait également être intéressant d'évaluer l'impact de la présence des nanoparticules d'oxyde de silicium sur les propriétés électriques du graphène, telles que le niveau de dopage et la mobilité. Ceci nécessite préalablement de pouvoir contrôler la densité de nanoparticules formées durant la croissance.

Finalement, plusieurs possibilités de recherche restent à explorer par rapport à l'utilisation de graphène comme électrode transparente et plus spécifiquement avec l'utilisation de liquide ionique pour le dopage électrochimique. En premier lieu, le remplacement de l'électrode de platine par une électrode de référence, tel que le couple argent-chlorure d'argent, permettrait de connaître précisément la position du niveau de Fermi du graphène et donc de son travail de sortie en fonction du

potentiel appliqué. Il serait ensuite possible de mesurer la variation de l'efficacité d'injection d'une électrode de graphène avec différents matériaux actifs et en fonction du potentiel appliqué au liquide ionique. Tel que mentionné précédemment, l'utilisation de liquides ioniques solides à température ambiante pourrait simplifier la fabrication de dispositifs optoélectroniques et démontrer qu'il est possible d'utiliser du graphène dopé électrochimiquement pour optimiser les performances du dispositif.

RÉFÉRENCES

- [1] European Photovoltaics Industry Association: *Global Market Outlook for Photovoltaics until 2016*, 2012. http://www.epia.org/fileadmin/user_upload/Publications/Global-Market-Outlook-2016.pdf, visité le 07/01/13.
- [2] National Renewable Energy Laboratories: *Best Research-Cell Efficiencies*, 2012. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, visité le 07/01/13.
- [3] Bae, S., H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J H. Ahn, B. H. Hong et S. Iijima: *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature nanotechnology, 5(8) :574–8, août 2010, ISSN 1748-3395. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20562870> <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2010.132>.
- [4] Wadia, C., A. P. Alivisatos et D. M. Kammen: *Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment*. Environmental science & technology, 43(6) :2072–7, mars 2009, ISSN 0013-936X. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19368216>.
- [5] Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva et A. A. Firsov: *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science (New York, N.Y.), 306(5696) :666–9, octobre 2004, ISSN 1095-9203. <http://www.sciencemag.org/content/306/5696/666>. [shorthttp://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15499015](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15499015).
- [6] Lee, C., X. Wei, J. W. Kysar et J. Hone: *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science (New York, N.Y.), 321(5887) :385–8, juillet 2008, ISSN 1095-9203. <http://www.sciencemag.org/content/321/5887/385.abstract>.
- [7] Nair, R. R., P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres et A. K. Geim: *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. Science (New York, N.Y.), 320(5881) :1308, juin 2008, ISSN 1095-9203. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18388259>.
- [8] Eda, G., G. Fanchini et M. Chhowalla: *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material*. Nature nanotechnology, 3(5) :270–4, mai 2008, ISSN 1748-3395. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18654522>.
- [9] Berger, C., Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First et W. A. de Heer: *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*. Science (New York, N.Y.), 312(5777) :1191–6,

- mai 2006, ISSN 1095-9203. <http://www.sciencemag.org/content/312/5777/1191.abstract><http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16614173>.
- [10] Vaari, J., J. Lahtinen et P. Hautojärvi: *The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001)*. Catalysis Letters, 44(1-2) :43–49, 1997, ISSN 1572-879X. <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1018972924563>.
- [11] Gallâž, N. R., E. V. Rutâžkov et A. Y. Tontegode: *Interaction of silver atoms with iridium and with a two-dimensional graphite film on iridium : Adsorption, desorption, and dissolution*. Physics of the Solid State, 46(2) :371–7, février 2004, ISSN 1063-7834. <http://link.springer.com/article/10.1134/1.1649439>.
- [12] Coraux, J., A. T. N'Diaye, C. Busse et T. Michely: *Structural coherency of graphene on Ir(111)*. Nano letters, 8(2) :565–70, février 2008, ISSN 1530-6984. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0728874>.
- [13] Vázquez de Parga, A., F. Calleja, B. Borca, M. Passeggi, J. Hinarejos, F. Guinea et R. Miranda: *Periodically Rippled Graphene : Growth and Spatially Resolved Electronic Structure*. Physical Review Letters, 100(5) :056807–, février 2008, ISSN 0031-9007. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.056807>.
- [14] Marchini, S., S. Günther et J. Wintterlin: *Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)*. Physical Review B, 76(7) :075429, août 2007, ISSN 1098-0121. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.075429>.
- [15] Ueta, H., M. Saida, C. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki et S. Yamamoto: *Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam*. Surface Science, 560(1-3) :183–90, juillet 2004, ISSN 00396028. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2004.04.039>.
- [16] Starr, D. E., E. M. Pazhetnov, A. I. Stadnichenko, A. I. Boronin et S. K. Shaikhutdinov: *Carbon films grown on Pt(111) as supports for model gold catalysts*. Surface Science, 600(13) :2688–95, juillet 2006, ISSN 00396028. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2006.04.035>.
- [17] Reina, A., X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus et J. Kong: *Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*. Nano letters, 9(1) :30–5, janvier 2009, ISSN 1530-6984. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19046078>.
- [18] Kim, K. S., Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, J H. Ahn, P. Kim, J Y. Choi et B. H. Hong: *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*.

- Nature, 457(7230) :706–10, février 2009, ISSN 1476-4687. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19145232>.
- [19] Li, X., W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. D. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo et R. S. Ruoff: *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. Science (New York, N.Y.), 324(5932) :1312–4, juin 2009, ISSN 1095-9203. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19423775>.
- [20] Li, X., Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo et R. S. Ruoff: *Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes*. Nano letters, 9(12) :4359–63, décembre 2009, ISSN 1530-6992. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19845330>.
- [21] Abergel, D. S. L., A. Russell et V. I. FalâŽko: *Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate*. Applied Physics Letters, 91(6) :063125, 2007, ISSN 00036951. <http://link.aip.org/link/APPLAB/v91/i6/p063125/s1&Agg=doi>.
- [22] Blake, P., E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth et A. K. Geim: *Making graphene visible*. Applied Physics Letters, 91(6) :063124, 2007, ISSN 00036951. <http://link.aip.org/link/APPLAB/v91/i6/p063124/s1&Agg=doi>.
- [23] Park, H. J., J. Meyer, S. Roth et V. Skákalová: *Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition*. Carbon, 48(4) :1088–94, avril 2010, ISSN 00086223. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309007659>.
- [24] Mattevi, C., H. Kim et M. Chhowalla: *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper*. Journal of Materials Chemistry, 21(10) :3324, 2011, ISSN 0959-9428. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm02126a>.
- [25] Li, X., W. Cai, L. Colombo et R. S. Ruoff: *Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling*. Nano letters, 9(12) :4268–72, décembre 2009, ISSN 1530-6992. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19711970>.
- [26] Wofford, J. M., S. Nie, K. F. McCarty, N. C. Bartelt et O. D. Dubon: *Graphene Islands on Cu Foils : The Interplay between Shape, Orientation, and Defects*. Nano letters, 10(12) :4890–6, octobre 2010, ISSN 1530-6992. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20979362>.
- [27] Nie, S., J. M. Wofford, N. C. Bartelt, O. D. Dubon et K. F. McCarty: *Origin of the moaiscity in graphene grown on Cu(111)*. Physical Review B, 84(15) :155425, octobre 2011, ISSN 1098-0121. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.155425>.

- [28] Wang, H., G. Wang, P. Bao, S. Yang, W. Zhu, X. Xie et W J. Zhang: *Controllable synthesis of submillimeter single-crystal monolayer graphene domains on copper foils by suppressing nucleation*. Journal of the American Chemical Society, 134(8) :3627–30, février 2012, ISSN 1520-5126. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22324740>.
- [29] Li, X., C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo et R. S. Ruoff: *Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper*. Journal of the American Chemical Society, 133(9) :2816–9, mars 2011, ISSN 1520-5126. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21309560>.
- [30] Yu, Q., L. A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wei, T. F. Chung, P. Peng, N. P. Guisinger, E. A. Stach, J. Bao, S S. Pei et Y. P. Chen: *Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition*. Nature materials, 10(6) :443–9, mai 2011, ISSN 1476-1122. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21552269>.
- [31] Bhaviripudi, S., X. Jia, M. S. Dresselhaus et J. Kong: *Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst*. Nano letters, 10(10) :4128–33, octobre 2010, ISSN 1530-6992. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20812667>.
- [32] Liu, L., H. Zhou, R. Cheng, Y. Chen, Y C. Lin, Y. Qu, J. Bai, I. A. Ivanov, G. Liu, Y. Huang et X. Duan: *A systematic study of atmospheric pressure chemical vapor deposition growth of large-area monolayer graphene*. Journal of Materials Chemistry, pages 1498–1503, 2012, ISSN 0959-9428. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1jm14272k>.
- [33] Regmi, M., M. F. Chisholm et G. Eres: *The effect of growth parameters on the intrinsic properties of large-area single layer graphene grown by chemical vapor deposition on Cu*. Carbon, 50(1) :134–41, janvier 2012, ISSN 00086223. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311006592>.
- [34] Choubak, S., M. Biron, P. L. Levesque, R. Martel et P. Desjardins: *No Graphene Etching in Purified Hydrogen*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 4(7) :1100–03, avril 2013, ISSN 1948-7185. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz400400u>.
- [35] Suk, J. W., A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg et R. S. Ruoff: *Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates*. ACS nano, 5(9) :6916–24, septembre 2011, ISSN 1936-086X. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21894965> <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn201207c>.

- [36] Pirkle, A., J. Chan, A. Venugopal, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R. S. Ruoff et R. M. Wallace: *The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂*. Applied Physics Letters, 99(12) :122108, 2011, ISSN 00036951. <http://link.aip.org/link/APPLAB/v99/i12/p122108/s1&Agg=doi>.
- [37] Liang, X., B. Sperling, I. Calizo, G. Cheng, C. A. Hacker, Q. Zhang, Y. Obeng, K. Yan, H. Peng, Q. Li, X. Zhu, H. Yuan, A. R. H. Walker, Z. Liu, L M. Peng et C. A. Richter: *Toward clean and crackless transfer of graphene*. ACS nano, 5(11) :9144–53, novembre 2011, ISSN 1936-086X. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21999646>.
- [38] Guermoune, A., T. Chari, F. Popescu, S. S. Sabri, J. Guillemette, H. S. Skulason, T. Szkopek et M. Siaj: *Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors*. Carbon, pages 1–7, juin 2011, ISSN 00086223. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311004301>.
- [39] Lin, Y C., C. Jin, J C. Lee, S. F. Jen, K. Suenaga et P W. Chiu: *Clean transfer of graphene for isolation and suspension*. ACS nano, 5(3) :2362–8, mars 2011, ISSN 1936-086X. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21351739>.
- [40] Lee, W. H., J. W. Suk, J. Lee, Y. Hao, J. Park, J. W. Yang, H W. Ha, S. Murali, H. Chou, D. Akinwande, K. S. Kim et R. S. Ruoff: *Simultaneous transfer and doping of CVD-grown graphene by fluoropolymer for transparent conductive films on plastic*. ACS nano, 6(2) :1284–90, février 2012, ISSN 1936-086X. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22263853>.
- [41] Cheng, Z., Q. Zhou, C. Wang, Q. Li et Y. Fang: *Toward intrinsic graphene surfaces : a systematic study on thermal annealing and wet-chemical treatment of SiO₂-supported graphene devices*. Nano letters, 11(2) :767–71, février 2011, ISSN 1530-6992. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21218829>.
- [42] Malard, L. M., M. A. Pimenta, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus: *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 473(5-6) :51–87, avril 2009, ISSN 03701573. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0370157309000520>.
- [43] Ferrari, A. C.: *Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications, 143(1-2) :47–57, juillet 2007, ISSN 00381098. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109807002967>.

- [44] Graf, D., F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold et L. Wirtz: *Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene*. Nano letters, 7(2) :238–42, février 2007, ISSN 1530-6984. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17297984>.
- [45] Ferrari, A. C., J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth et A. K. Geim: *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Physical Review Letters, 97(18) :187401, octobre 2006, ISSN 0031-9007. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [46] Das, A., S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari et A. K. Sood: *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*. Nature nanotechnology, 3(4) :210–5, avril 2008, ISSN 1748-3395. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18654505>.
- [47] Pisana, S., M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari et F. Mauri: *Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene*. Nature materials, 6(3) :198–201, mars 2007, ISSN 1476-1122. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17293849>.
- [48] Yan, J., Y. Zhang, P. Kim et A. Pinczuk: *Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene*. Physical Review Letters, 98(16) :1–4, avril 2007, ISSN 0031-9007. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.166802>.
- [49] Kobayashi, T., M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezu, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami et D. Hobara: *Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process*. Applied Physics Letters, 102(2) :023112, 2013, ISSN 00036951. <http://link.aip.org/link/APPLAB/v102/i2/p023112/s1&Agg=doi>.
- [50] Gomez De Arco, L., Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson et C. Zhou: *Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics*. ACS nano, 4(5) :2865–73, mai 2010, ISSN 1936-086X. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn901587x> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20394355>.
- [51] Huang, J., J. Fang, C. Liu et C. Chu: *Effective work function modulation of graphene/carbon nanotube composite films as transparent cathodes for organic optoelectronics*. ACS nano, 5(8) :6262–71, août 2011, ISSN 1936-086X. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21711013>.

- [52] Yu, Y. J., Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim et P. Kim: *Tuning the graphene work function by electric field effect*. Nano letters, 9(10) :3430–4, octobre 2009, ISSN 1530-6992. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19719145>.
- [53] Khomyakov, P., G. Giovannetti, P. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink et P. Kelly: *First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals*. Physical Review B, 79(19) :1–12, mai 2009, ISSN 1098-0121. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.195425>.
- [54] Helander, M. G., Z. B. Wang, J. Qiu, M. T. Greiner, D. P. Puzzo, Z. W. Liu et Z. H. Lu: *Chlorinated indium tin oxide electrodes with high work function for organic device compatibility*. Science (New York, N.Y.), 332(6032) :944–7, mai 2011, ISSN 1095-9203. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21493822>.
- [55] Shi, Y., K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, L. J. Li et J. Kong: *Work function engineering of graphene electrode via chemical doping*. ACS nano, 4(5) :2689–94, mai 2010, ISSN 1936-086X. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20433163>.
- [56] Romero, H. E., N. Shen, P. Joshi, H. R. Gutierrez, S. A. Tadigadapa, J. O. Sofo et P. C. Eklund: *n-Type behavior of graphene supported on Si/SiO₂ substrates*. ACS nano, 2(10) :2037–44, octobre 2008, ISSN 1936-086X. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn800354m> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19206449>.
- [57] Levesque, P. L., S. S. Sabri, C. M. Aguirre, J. Guillemette, M. Siaj, P. Desjardins, T. Szkopek et R. Martel: *Probing charge transfer at surfaces using graphene transistors*. Nano letters, 11(1) :132–7, janvier 2011, ISSN 1530-6992. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21141990>.
- [58] Chen, F., Q. Qing, J. Xia, J. Li et N. Tao: *Electrochemical gate-controlled charge transport in graphene in ionic liquid and aqueous solution*. Journal of the American Chemical Society, 131(29) :9908–9, juillet 2009, ISSN 1520-5126. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19572712>.
- [59] Xia, J., F. Chen, J. Li et N. Tao: *Measurement of the quantum capacitance of graphene*. Nature nanotechnology, 4(8) :505–9, août 2009, ISSN 1748-3395. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19662012>.
- [60] Baldelli, S.: *Surface structure at the ionic liquid-electrified metal interface*. Accounts of chemical research, 41(3) :421–31, mars 2008, ISSN 1520-4898. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18232666>.

- [61] Chavez, K. L. et D. W. Hess: *A Novel Method of Etching Copper Oxide Using Acetic Acid*. Journal of The Electrochemical Society, 148(11) :G640–3, 2001, ISSN 00134651. <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1409400>.
- [62] Reinhardt, K. A. et W. Kern (réacteurs): *Handbook of silicon wafer cleaning technology*. William Andrew Inc., Norwich, 2nd ed. édition, 2008, ISBN 978-0-8155-1554-8. <http://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=50RtHBrWyuQC&pgis=1>.
- [63] Pauw, L. J. van der: *A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*. Philips Technical Review, 20 :220–4, 1958.
- [64] Koon, D. W., A. A. Bahl et E. O. Duncan: *Measurement of contact placement errors in the van der Pauw technique*. Review of Scientific Instruments, 60(2) :275–6, février 1989, ISSN 00346748. <http://link.aip.org/link/?RSINAK/60/275/1>.
- [65] Oláh, A., H. Hillborg et G. J. Vancso: *Hydrophobic recovery of UV/ozone treated poly(dimethylsiloxane) : adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification*. Applied Surface Science, 239(3-4) :410–423, janvier 2005, ISSN 01694332. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.06.005>.
- [66] Nonnenmacher, M., M. P. O'Boyle et H. K. Wickramasinghe: *Kelvin probe force microscopy*. Applied Physics Letters, 58(25) :2921–3, 1991, ISSN 00036951. <http://link.aip.org/link/APPLAB/v58/i25/p2921/s1&Agg=doi>.
- [67] Ong, S. P., O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari et G. Ceder: *Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations*. Chemistry of Materials, 23(11) :2979–86, juin 2011, ISSN 0897-4756. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm200679y>.
- [68] Costa, S. D., A. Righi, C. Fantini, Y. Hao, C. W. Magnuson, L. Colombo, R. S. Ruoff et M. A. Pimenta: *Resonant Raman spectroscopy of graphene grown on copper substrates*. Solid State Communications, 152(15) :1317–20, août 2012, ISSN 00381098. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109812002992>.
- [69] Zhang, Y., Z. Li, P. Kim, L. Zhang et C. Zhou: *Anisotropic hydrogen etching of chemical vapor deposited graphene*. ACS nano, 6(1) :126–32, janvier 2012, ISSN 1936-086X. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22010852>.
- [70] Chan, J., A. Venugopal, A. Pirkle, S. McDonnell, D. Hinojos, C. W. Magnuson, R. S. Ruoff, L. Colombo, R. M. Wallace et E. M. Vogel: *Reducing extrinsic performance-limiting factors in graphene grown by chemical vapor deposition*. ACS nano, 6(4) :3224–9, avril 2012, ISSN 1936-086X. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22390298>.

- [71] Sabri, S. S., P. L. Levesque, C. M. Aguirre, J. Guillemette, R. Martel et T. Szkopek: *Graphene field effect transistors with parylene gate dielectric*. Applied Physics Letters, 95(24) :242104, 2009, ISSN 00036951. <http://link.aip.org/link/APPLAB/v95/i24/p242104/s1&Agg=doi>.
- [72] Wang, Y., Y. Zheng, X. Xu, E. Dubuisson, Q. Bao, J. Lu et K. P. Loh: *Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film : Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst*. ACS nano, 5(12) :9927–33, décembre 2011, ISSN 1936-086X. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22034835>.
- [73] Greiner, M. T., M. G. Helander, W M. Tang, Z B. Wang, J. Qiu et Z H. Lu: *Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides*. Nature materials, 11(1) :76–81, janvier 2012, ISSN 1476-1122. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22057388>.
- [74] Luque, Antonio et Steven Hegedus (réacteurs): *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, second edi édition, décembre 2010, ISBN 9780470974704. <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470974704>.