

Université de Montréal

**Étude de la cinétique de croissance du graphène en
conditions purifiées**

par Carl-Bernard Charpin

Département de Physique
Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) en physique

août 2018

© Charpin, 2018

1. Résumé

La synthèse du graphène par CVD (Dépôt Chimique en phase Vapeur) est devenue la méthode la plus utilisée pour obtenir une monocouche de graphène de haute qualité. Néanmoins, de nombreuses inconnues persistent et le mécanisme de croissance reste vague. Les conditions de croissance varient entre les différents groupes de recherche et cela complique la tâche davantage. Sans contrôle précis de la pureté des gaz, la compréhension du rôle de chaque paramètre restera hors d'atteinte. Notre démarche a été de supprimer de l'équation les impuretés entrant en jeu dans la réaction afin de nous concentrer sur le mécanisme de la croissance. Cela afin de pouvoir aborder de manière objective le rôle des paramètres de la croissance comme la pression des gaz et la température de croissance.

Nous avons ainsi procédé à de nombreuses croissances d'échantillons de graphène afin de les observer au MEB (Microscope Électronique à Balayage) pour en extraire l'information nécessaire à l'analyse du rôle des paramètres. Ainsi, nous avons pu étudier l'effet de la pression de méthane sur le taux de croissance du graphène et de valider un modèle cinétique de la croissance dans des conditions purifiées. Ceci nous a permis d'observer deux régimes de croissances des grains de graphène, l'un linéaire en début de croissance jusqu'à 40% de couverture où un régime de saturation prend place. Ces deux régimes sont attribués à l'effet catalytique du substrat de cuivre qui est peu à peu recouvert. L'effet de la température sur la cinétique de croissance a également été étudié et a permis de déterminer les énergies d'activation liées au mécanisme de germination ($2,2 \pm 0,2$ eV) et de croissance des grains ($1,2 \pm 0,1$ eV). En validant le modèle cinétique de croissances purifiées, nous savons désormais contrôler la croissance de graphène à un niveau jamais atteint auparavant et nous connaissons le comportement des grains à chaque instant de la croissance.

Mots-clés : Graphène, monocouche, impuretés, CVD, MEB, cinétique, énergie d'activation, taille de germe critique.

2. Abstract

The synthesis of graphene via CVD (*Chemical Vapor Deposition*) has become the go-to method to grow high-quality monolayer graphene. Still, numerous parameters stay unknown and growth mechanism isn't solved. Different growth conditions between groups make it hard to rationalize the research. Without precise control of gas purity, it will be impossible to understand the role of each parameter. Our work focused on the suppression of impurities during growth to get a clear picture of the growth mechanism. This way, we obtain an objective view of each parameter during the growth, like gas pressure and growth temperature.

We synthesized and characterized a large number of graphene samples using the SEM (*Scanning Electron Microscope*) in order to extract the information needed to analyze the growth parameters. We were able to study the effect of methane pressure on the growth rate, leading to the validation of our growth kinetics model in purified conditions. Two different regimes were observed for graphene grains growth. The first is a linear growth regime until graphene coverage reaches 40% where a saturation regime takes place. These two regimes are the result of the catalytic activity of the copper substrate getting more and more covered. The effect of growth temperature on kinetics was studied and helped us determine the activation energies related to the nucleation process (2.2 ± 0.2 eV) and grain growth (1.20 ± 0.1 eV). By validating the kinetic model of purified growths, we have attained an unprecedented level of control on graphene growth, we know the behavior of graphene grains at every moment of the growth.

Keywords : Graphene, monolayer, impurities, CVD, SEM, kinetics, activation energy, critical germ size.

3. Table des matières

1.	Résumé	1
2.	Abstract.....	2
3.	Table des matières	3
4.	Liste des figures	5
5.	Liste des sigles et abréviations.....	8
6.	Remerciements.....	10
1.	Introduction.....	11
1.1.	Contexte	11
1.2.	Défis et problématiques de recherche.....	12
1.3.	Objectifs de ce mémoire	14
1.4.	Plan du mémoire.....	15
2.	Revue de littérature.....	16
2.1.	Synthèse du graphène	16
2.2.	Germination.....	19
	Dissociation du méthane	19
	Formation du germe	22
2.3.	Effet des paramètres sur la croissance CVD du graphène sur cuivre (CH_4/H_2).....	23
	Température	23
	Temps de croissance.....	27
	Pression totale et ratio CH_4/H_2	28
2.4.	Rôle de l'hydrogène.....	32
3.	Modèle cinétique	37
4.	Méthodologie	49
4.1.	Synthèse du graphène	49
4.1.1.	Montage.....	49
4.1.2.	Synthèse.....	50
4.2.	Transfert du graphène sur Si/SiO ₂	53

4.3.	Caractérisation des échantillons de graphène.....	55
4.3.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	55
4.3.2.	Spectroscopie Raman	58
4.3.3.	Analyse d'images.....	60
5.	Résultats et discussion	65
5.1.	Croissance CVD du graphène sur substrat de cuivre.....	65
5.2.	Validation expérimentale et application du modèle cinétique	67
5.2.1.	Linéarité du modèle selon PCH4	67
5.2.2.	Ajustement du modèle aux données.....	70
5.3.	Contrôle cinétique de la croissance par la température	74
5.3.1	Énergie d'activation	81
5.3.2	Germe critique	82
6.	Conclusion et perspectives.....	85
	Modèle	85
	Contrôle de la cinétique de croissance par la température	86
	Perspectives	87
7.	Bibliographie.....	i

4. Liste des figures

- Figure 2.1 Schéma de la croissance de graphène (a) sur cuivre et (b) sur nickel. Adapté de [49].
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. 17
- Figure 2.2 Schéma du mécanisme de germination et de croissance du graphène sur cuivre. En-dessous, graphique de la concentration d'atome atomique de carbone actif sur la surface du substrat. Adapté avec permission de [53]. Copyright © 2012 American Chemical Society. 20
- Figure 2.3 Profil d'énergie de la déshydrogénation complète du méthane. [55] © 2011 American Institute of Physics. 21
- Figure 2.4 a) Graphique des énergies de formation des structures chaînes carbone 1D et îlots compacts 2D constitués de 3 à 13 atomes de carbone sur Cu (111). b) Schéma des structures 2D compactes sur Cu (111), vu du dessus. c) Schéma des structures nano arches 1D sur Cu (111). Reproduit de [56] © 2011 American Physical Society. 22
- Figure 2.5 a) Spectre Raman pour la croissance de graphène en fonction de la température. b) Valeurs moyennes de I_D/I_G et I_G/I_{2D} pour quatre mesures. c) Valeurs moyennes de la largeur de bande des pics G et 2D du graphène pour quatre mesures. d-f) Images MEB de graphène crû sur cuivre pendant 30 min. Reproduction de [58]. Copyright © 2011 Elsevier Ltd. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved. 24
- Figure 2.6 Images MEB de croissances de graphène incomplète sur cuivre pour différents temps et températures de croissance. F.E. signifie *Flash Exposure*, une très courte exposition au méthane. Toutes les images ont le même grossissement, la barre blanche représentant 1 μm . Reproduit de [53]. Copyright © 2012 American Chemical Society. 25
- Figure 2.7 Dépendance en température de la densité de germination et taille des grains pour LPCVD : a) Images MEB de croissances hexagonales à différentes températures avec un ratio $H_2/CH_4 = 1800$. b) Images MEB de croissances dendritiques à différentes températures avec un ratio $H_2/CH_4 = 50$. Graphique d'Arrhénius pour c) la densité de germination et d) la taille des grains. Reproduit avec la permission de [60]. Copyright 2013 American Chemical Society. 26
- Figure 2.8 a-c) Images MEB de graphène crû sur cuivre selon du temps de croissance. Les zones sombres sont le graphène et le fond plus clair, le substrat. d-f) Images optiques d'échantillons de graphène transférés sur Si/SiO₂. Les structures indiquées par les flèches sur b) et e) sont des bicouches ou multicouches. Reproduction de [58]. Copyright © 2011 Elsevier Ltd. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved. 27
- Figure 2.9 a) Spectre Raman pour la croissance de graphène en fonction des pressions. b) Valeurs moyennes de I_D/I_G et I_G/I_{2D} pour quatre mesures. c) Valeurs moyennes de la largeur de bande des pics G et 2D du graphène pour quatre mesures. d-f) Images MEB de graphène crû sur cuivre pendant 30 min. Reproduction de [58]. Copyright © 2011 Elsevier Ltd. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved. 28

Figure 2.10 Images MEB de graphène obtenu selon différents paramètres. Sur la colonne de gauche, le ratio CH_4/H_2 est maintenu constant et la pression totale varie. À droite, la pression est maintenue constante et le ratio CH_4/H_2 varie. Reproduit de [24]. Copyright © 2012 American Chemical Society.	30
Figure 2.11 Images MEB représentatives de quatre croissances de graphène selon la pression d'hydrogène. Le graphique central présente la taille moyenne des grains pour ces quatre échantillons. L'échelle est de 3 μm pour les images du bas et 10 μm pour celles du haut. Reproduit de [17]. Copyright © 2011 American Chemical Society.	31
Figure 2.12 a) Schéma du mécanisme de gravure du graphène sur cuivre par l'hydrogène. b) Image MEB du graphène après gravure sur cuivre c) transféré après gravure sur un substrat de Si/SiO ₂ . Reproduit de [18]. Copyright © 2011 American Chemical Society.	32
Figure 2.13 Images MEB a) de graphène crû sur cuivre tel quel et de graphène après recuit à 825 °C b) sous vide, c) sous hydrogène (UHP) non-purifié et d) sous hydrogène purifié. Reproduit de [19]. Copyright © 2013 American Chemical Society.	34
Figure 2.14 Tableau des conditions de différentes croissances. Les lignes pleines indiquent les gaz utilisés à différentes étapes de l'expérience. Reproduit de [25]. Copyright © 2014 American Chemical Society.	35
Figure 3.1 Couverture théorique du graphène en fonction du temps pour différents niveaux d'oxygène	46
Figure 4.1 Schéma du montage permettant la croissance CVD du graphène.	50
Figure 4.2 Images MEB de couches de graphène a) complète et b) partielle, sur cuivre.	57
Figure 4.3 Images MEB d'échantillons de graphène sur cuivre à différents grossissements présentant divers défauts et caractéristiques.	57
Figure 4.4 Spectre Raman sur un échantillon de graphène transféré sur Si/SiO ₂ . Longueur d'onde du laser, 514 nm. [88]	59
Figure 4.5 Image MEB d'une croissance et l'image obtenue après ajustement du contraste.	61
Figure 5.1 Images MEB de croissances sur cuivre a) complète (450 mTorr CH ₄ , 10 min, 1000 °C) et b) partielle (10 mTorr CH ₄ , 10 s, 1000 °C) c) Spectre Raman correspondant à l'image a) d) Spectre Raman correspondant à l'image b).	65
Figure 5.2 Images MEB de croissances de graphène sur cuivre à 1000°C, grossissement 3000X. A) 2.5 mTorr CH ₄ b) 5 mTorr CH ₄ c) 10 mTorr CH ₄ d) 20 mTorr CH ₄ .	67
Figure 5.3 Pourcentage de couverture du graphène CVD sur cuivre en fonction de la pression de méthane après des étapes d'exposition à des doses constantes de 100 mTorr.s.	68
Figure 5.4 Taux de croissance du graphène CVD sur cuivre en fonction de la pression de méthane pour une dose constante (100 mTorr.s).	69
Figure 5.5 Pourcentage de la couverture de graphène CVD sur cuivre en fonction de la dose de méthane totale. En bleu les résultats expérimentaux, en rouge la courbe ajustée aux données selon le modèle présenté au chapitre 3. Barres d'erreurs multipliées par 2.	71

- Figure 5.6** Schéma du tube indiquant les emplacements des échantillons par rapport aux zones contrôlables du four. 74
- Figure 5.7** Images MEB de trois croissances partielles : a) 780 °C, 450 mTorr CH₄, 11 min. b) 900 °C, 450 mTorr, 26 s. c) 940 °C, 450 mTorr, 3s. 76
- Figure 5.8** Triple graphique montrant a) Pourcentage de couverture du graphène selon la température. Les pressions et temps de croissances ne sont pas standardisés, seulement choisis pour obtenir une croissance partielle. b) Graphique log de la densité de germination des îlots de graphène en fonction de la température de croissance. c) Diamètre moyen des grains de graphène selon la température entre 700 et 1000 °C. Trois croissances à 450 mTorr et une à 250 mTorr. 77
- Figure 5.9** Graphique d'Arrhénius présentant les énergies d'activation pour la densité de germination et la taille des grains. Barres d'erreurs multipliée par 3. 81
- Figure 5.10** Densité de germination en fonction de la pression de méthane lors de la croissance. Les équations des courbes de tendances sont placées au-dessus de ces dernières. 83

5. Liste des sigles et abréviations

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*).

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*).

MEB : Microscope Électronique à Balayage (*SEM : Scanning Electron Microscope*)

UHP : Ultra Haute Pureté.

Scm : *Standard cubic centimeters per minute* (Unité de débit)

PMMA : Polyméthacrylate de méthyl (*Polymethyl methacrylate*).

RIE : Gravure par ions réactifs (*Reactive Ion Etching*).

APS : Persulfate d'Ammonium (*Ammonium Persulphate*)

IPA : Alcool Isopropylique.

CCD : Dispositif à transfert de charges (*Charge-Coupled Device*).

UHV : Ultra Haut Vide.

m/v : Masse Volumique.

Rpm : Rotations par minute

À Stéphanie.

6. Remerciements

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce à la participation de plusieurs personnes à qui j'aimerais témoigner toute ma gratitude.

Je voudrais tout d'abord remercier mes directeurs Richard Martel et Patrick Desjardins pour m'avoir donné la chance de faire partie de ce groupe de recherche des plus intéressants. J'aimerais également les remercier pour leur patience, et leurs conseils judicieux dont j'ai pu bénéficier pour l'écriture de ce mémoire.

Je désire aussi remercier Pierre Lévesque pour sa disponibilité et tout le savoir-faire qu'il m'a transmis à propos des systèmes à vide, sa grande connaissance des appareils de caractérisation.

Un grand merci à Christophe Clément pour m'avoir formé au RIE et pour ses bons conseils en salle blanche. Je remercie également Joël Bouchard pour tout le soutien technique qu'il a apporté à notre groupe, ce qui a rendu possibles nos recherches.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont accompagné tout au long de ma maîtrise. Un grand merci à Dhan Cardinal pour tous ces moments passés en salle grise à nous battre contre les limites de notre montage et pour la relecture de ce mémoire. Toute ma gratitude aux filles du bureau, Natasha Shoghi, Charlotte Allard et Amira Bencherif qui ont contribué à l'ambiance amicale qui régnait au 4^{ème} étage.

Enfin je remercie tous mes collègues que je n'ai pas encore cité : Alexandre Favron, Nathalie Tang, Vincent Aymong, Minh Nguyen et Raffaella Nascimento.

1. Introduction

1.1. Contexte

Depuis 2004, date de la première isolation du graphène par Geim et Novoselov [1], l'intérêt des chercheurs pour les matériaux 2D n'a fait que grandir. Longtemps considéré comme un matériau théorique, la production du graphène a permis de réaliser différentes études et de découvrir les propriétés uniques qu'il possède. On peut notamment citer sa résistivité très faible, environ $10^{-8} \Omega \cdot m$ à température ambiante [2], ce qui est proche du cuivre, une transparence optique très élevée ($\sim 97.7\%$) [3], une haute résistance mécanique de 130GPa [4] ainsi qu'une excellente conductivité thermique ($3000-5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [1].

Ces propriétés exceptionnelles font du graphène un matériau permettant de nombreuses nouvelles applications technologiques. Parmi celles-ci, on peut citer les cellules photovoltaïques [5], des électrodes transparentes flexibles pour de nouveaux types d'écrans [6, 7], des supercondensateurs [8] et le stockage d'énergie électrique [9, 10]. Toutes ces applications nécessitent du graphène de bonne qualité et de grande taille (jusqu'à plusieurs mètres pour les panneaux solaires).

La structure simple du graphène a permis une compréhension théorique poussée bien avant sa première isolation, sa structure de bande a, par exemple, été calculée dès 1947 (par P. R. Wallace [11]). Les études récentes sur les propriétés fondamentales du graphène ont principalement été menées sur des couches de graphène exfoliées mécaniquement par la méthode « scotch tape ». Ces couches sont de très bonne qualité et utiles pour les premières recherches, mais étant donné le caractère aléatoire de l'exfoliation, cette méthode est peu reproductible et ne permet que des dimensions de l'ordre du micromètre [1]. Ces raisons empêchent l'exploration des propriétés à plus grande échelle ainsi que certaines des applications industrielles mentionnées plus haut, comme les écrans flexibles [6, 7] et les panneaux solaires [5].

Différentes techniques de synthèse ont vu le jour afin de pallier à ces problèmes et les espoirs se portent aujourd'hui sur le dépôt chimique en phase vapeur sur substrat métallique, la méthode CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Cette méthode présente l'avantage d'être facilement ajustable aux besoins de l'industrie [12, 13]. Différents substrats métalliques ont été étudiés pour la synthèse du graphène, principalement le nickel et le cuivre. Le mécanisme de croissance du graphène sur Ni est basé sur la précipitation du carbone dissous dans le matériau ainsi que sur la décomposition de

précurseurs carbonés sur la surface [13]. Le fait que le carbone précipite du matériau vers la surface ne permet pas de contrôler le nombre de couches graphitiques se formant à la surface.

Le cuivre offre une solution à ce problème car la solubilité du carbone dans le cuivre est bien plus faible [14], ainsi la croissance s'opère grâce à un mécanisme restreint à la surface [15]. La méthode de croissance pour du graphène sur cuivre a été décrite en 2009 par Li *et coll.* [12]. Le méthane est utilisé comme précurseur carboné, destiné à être décomposé à la surface du cuivre par l'action catalytique de ce dernier. L'hydrogène est utilisé conjointement au méthane comme gaz réducteur (afin d'éviter l'oxydation du cuivre). Le mélange méthane-hydrogène est introduit dans la chambre où le substrat de cuivre est maintenu à haute température, ce qui conduit à la formation de graphène sur la surface en moins d'une heure. L'utilisation du cuivre comme substrat permet de futures exploitations à grande échelle du mécanisme CVD, de plus le graphène produit ainsi possède une grande qualité intrinsèque [12, 16].

Malgré le grand nombre d'études sur la croissance du graphène, les connaissances sur la croissance du graphène restent encore empiriques et le rôle de chaque élément nécessaire à la croissance est encore mal connu. Jusqu'à récemment, le rôle assumé de l'hydrogène était de graver le graphène pendant et après la croissance [17, 18]. Cette idée a conduit de nombreux groupes à étudier différents ratios de gaz méthane/hydrogène pour obtenir un meilleur contrôle de la qualité. Une étude sur le rôle de l'hydrogène en milieu purifié par S. Choubak *et coll.* [19] a montré que l'hydrogène ne grave pas le graphène et aurait plutôt un effet protecteur sur la couche de graphène contre la gravure par les impuretés d'oxygène présentes dans la chambre et dans les bouteilles de gaz. Cette découverte a permis d'élaborer un modèle cinétique de croissance du graphène CVD sur cuivre dans notre groupe.

1.2. Défis et problématiques de recherche

La croissance du graphène CVD reste difficile à contrôler, que ce soit au niveau des défauts, de la vitesse de croissance ou de la morphologie des grains. La plupart des recherches récentes portent sur le ratio des gaz méthane/hydrogène comme l'élément le plus influent sur le film de graphène final [13, 20-22]. Cependant, les variations de pression et de paramètres de croissance

entre les différents groupes rendent les conclusions difficiles, car la pureté des gaz n'est pas contrôlée. Li *et coll.* [23] présentent par exemple deux croissances avec des ratios de CH₄/H₂ de 8:27 et 21:27 sans différence entre les deux autres que la taille des grains. Zhang *et coll.* [24] quant à eux remarquent une différence de densité de germination d'un facteur 2 environ et une morphologie différente entre des ratios proches comme 1:15 et 1:12,5. Comme l'ont montré S. Choubak *et coll.* [19], les impuretés d'oxygènes sont les agents de gravure du graphène en conditions CVD. En entrant en compétition avec la croissance, elles altèrent la morphologie des grains et ralentissent la vitesse de croissance [24, 25]. L'hydrogène joue alors le rôle de protecteur du graphène, supposément en se liant aux traces d'oxygène pour former des intermédiaires qui sont ensuite évacués de la chambre. Reckinger *et coll.* [26] arrivent à la même conclusion en montrant qu'il est impossible de croître du graphène de bonne qualité en milieu non-purifié sans hydrogène. Dans une seconde étude, Choubak *et coll.* [25] montrent que la croissance avec le méthane est possible sans hydrogène, si le niveau d'impuretés oxydantes est suffisamment bas.

L'hydrogène permet d'obtenir un film de graphène complet de bonne qualité plus rapidement en réduisant l'effet de gravure des impuretés oxydantes. La vitesse de croissance et la taille des grains sont justement deux des centres d'intérêts actuels. Les recherches se concentrent sur ces deux paramètres afin de permettre l'industrialisation de la synthèse de graphène. Des temps de croissance longs engendrent des coûts en énergie encore prohibitifs et les croissances à plus basses températures sont pour l'instant de mauvaise qualité [27-29]. De même, de larges grains sont préférables pour une utilisation comme électrode, mais également pour éviter les défauts liés aux frontières cristallines. C'est pour ces raisons que nous nous intéressons aux premières étapes de la croissance. L'étape de la germination détermine le nombre de grains qui composeront le film de graphène et donc leur taille. De plus, une meilleure connaissance des leviers agissant sur les étapes de la croissance permettra d'accélérer celle-ci.

1.3. Objectifs de ce mémoire

Une meilleure connaissance de la cinétique de croissance du graphène permet à long terme deux buts longtemps recherchés :

- déterminer une méthode viable de production industrielle du graphène.
- produire du graphène de haute qualité, monocristallin, sur une grande surface.

Pour parvenir à ces nouvelles connaissances sur la croissance de graphène CVD sur cuivre, nous visons deux objectifs principaux :

- 1. Comprendre les effets de la pression de méthane sur la croissance afin de parfaire notre compréhension d'un modèle cinétique dérivé des conclusions du travail de S. Choubak *et coll* [30].** Ce premier objectif s'appuie sur un modèle dérivé par S. Choubak et collaborateurs, décrit au chapitre 3. Le modèle est simplifié en nous plaçant dans des conditions de gaz purifiées, en minimisant les impuretés oxydantes. Cela nous permet d'étudier l'effet sur la croissance de deux paramètres : la pression et la dose de méthane. Nous définissons cette dernière dans le chapitre Méthodologie. Grâce à nos résultats, nous pourrons d'une part vérifier que le modèle est capable de prédire le comportement des croissances et d'autre part expliciter certains termes cinétiques. Nous posséderons ainsi de meilleures connaissances sur la croissance ce qui nous donnera plus de contrôle.
- 2. Comprendre les étapes initiales de la germination à partir de croissances partielles.** Ce deuxième objectif s'inscrit dans une démarche visant à améliorer nos connaissances générales sur la croissance du graphène CVD à partir des premières étapes de la croissance. Afin d'observer la germination, nous devons ralentir la croissance et nous placer en conditions de croissance partielle. Pour cela, nous devons jouer sur la température de croissance et la pression de méthane. Cette étude permettra de futures études sur l'obtention de larges grains.

1.4. Plan du mémoire

Ce mémoire est organisé en 6 chapitres. Après l'introduction, le chapitre deux est une revue de la littérature concentrée sur l'évolution de la croissance CVD du graphène (avec et sans purification). Dans le chapitre trois, nous présentons le modèle cinétique dérivé par Saman Choubak *et coll.*, en explicitant les différents termes le composant et en présentant un exemple d'utilisation du modèle pour déterminer le taux de croissance. Le chapitre quatre concerne la méthodologie des recherches poursuivies dans le cadre de ce mémoire. On y explique les techniques de croissance, le transfert et la caractérisation des échantillons ainsi que la méthode d'analyse d'images. Dans le chapitre cinq, nous présentons et analysons tous les résultats expérimentaux puis nous discutons de nos résultats. Tout d'abord une caractérisation MEB et Raman d'un échantillon afin de mesurer la qualité du graphène, puis, divisés en deux parties, les résultats concernant nos objectifs de recherche. Finalement, le sixième chapitre conclue et discute des travaux nécessaires pour poursuivre les recherches sur la cinétique de croissance du graphène.

2. Revue de littérature

Dans ce chapitre, nous commencerons par présenter l'état actuel de la recherche sur la croissance de graphène, plus particulièrement par dépôt chimique en phase vapeur sur cuivre grâce au méthane et à l'hydrogène. Puis nous nous intéresserons aux études portant sur les effets des différents paramètres sur la croissance. Enfin nous couvrirons le rôle de l'hydrogène et des impuretés oxydantes sur la croissance de graphène.

2.1. Synthèse du graphène

Depuis la première isolation du graphène en 2004 [1], de nombreuses méthodes ont été utilisées pour obtenir du graphène. On peut citer par exemple la suspension de flocons de graphène après réduction de l'oxyde de graphite [31], l'intercalation du graphite [32] et le dépôt chimique en phase vapeur sur un métal de transition [13, 16, 33-36]. Cette dernière méthode a l'avantage d'être possible à petite échelle pour la recherche mais également extensible à l'échelle industrielle. Elle est également bon marché [12, 13, 37], donne du graphène avec peu de défauts [38] et permet aisément le transfert sur des substrats de silicium par la gravure du métal [13, 39].

Dans la croissance CVD, un précurseur gazeux est décomposé à haute température et se dépose à la surface du substrat afin de former une couche mince du matériau désiré. Dans le cas du graphène, on utilise un précurseur carboné et un substrat fait d'un métal de transition. Différents précurseurs carbonés ont été utilisés avec succès dans la littérature afin de former du graphène. Par exemple Guermoune *et coll.* [40] ont montré qu'il était possible d'obtenir du graphène en utilisant un alcool comme précurseur carboné, leurs expériences avec l'éthanol, méthanol et propanol ont toutes mené à un film de graphène après une croissance à 850 °C. Qi *et coll.* [41] ont quant à eux procédé à une croissance de graphène sur cuivre en utilisant l'acétylène C_2H_2 comme précurseur carboné à 1000 °C. Cependant, le méthane CH_4 est aujourd'hui le précurseur carboné le plus utilisé dans la littérature [13, 17, 33, 37, 39, 42-46]. Il permet d'obtenir du graphène de haute qualité et est peu cher. De plus, de nombreuses études ont été publiées sur ce mécanisme de croissance. Étant donné la nature covalente des liens

$C-H$, il faut une température de 1200°C afin d'activer le méthane [47], ce qui est très difficile à réaliser en conditions CVD. Heureusement, il existe un grand nombre de substrats métalliques dont l'action catalytique permet d'abaisser considérablement la température d'activation du méthane. Sur ces substrats, une croissance entre 500°C et 1000°C est envisageable.

La croissance CVD du graphène sur différents métaux de transition est possible et a été étudié dans la littérature. Parmi ces métaux de transition, on peut citer le ruthénium, le nickel, l'iridium et le cuivre [13, 36, 48]. Il existe deux mécanismes de croissances possibles pour le graphène CVD, l'un impliquant une dissolution du carbone dans le matériau puis sa précipitation à la surface lors du refroidissement et l'autre impliquant l'adsorption du précurseur carboné avant la croissance sur la surface. Ces mécanismes sont détaillés sous forme de schéma à la Figure 2.1.

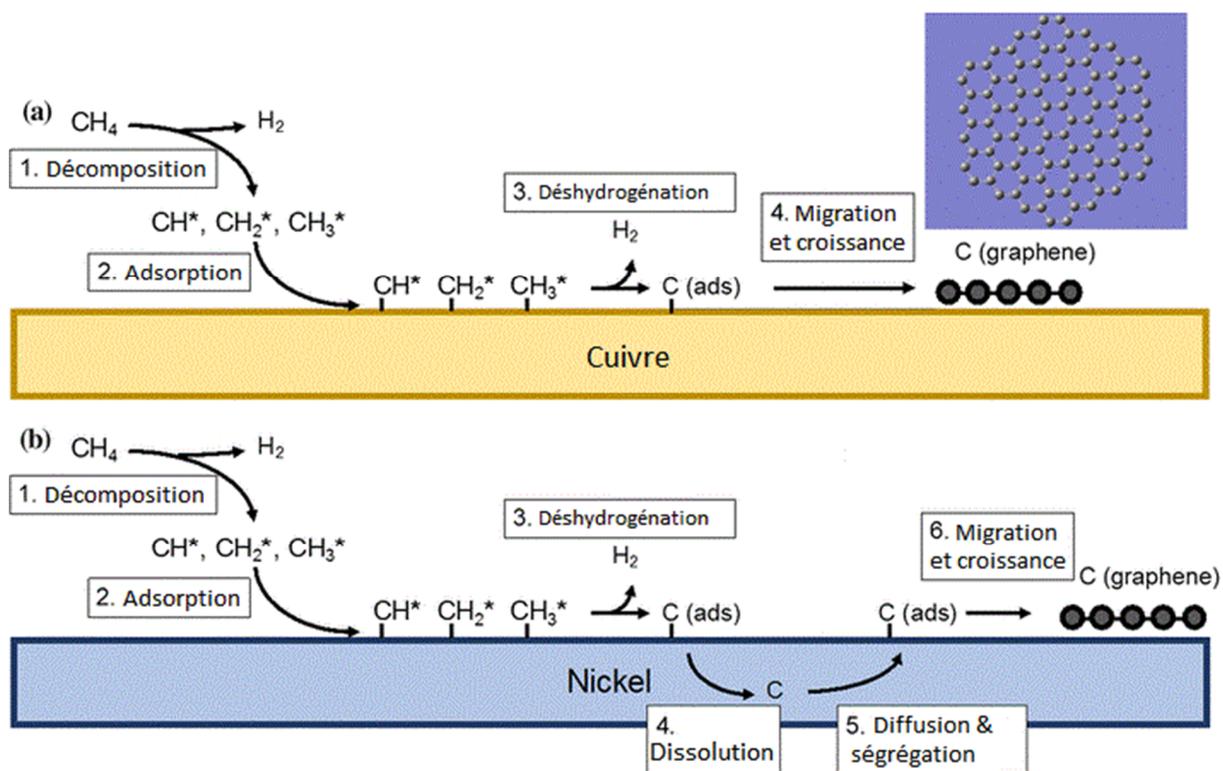


Figure 2.1 Schéma de la croissance de graphène (a) sur cuivre et (b) sur nickel. Adapté de [49]. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Le mécanisme de croissance par diffusion puis ségrégation se produit lorsque la solubilité du carbone dans le matériau est assez grande pour permettre au carbone de s'incorporer à haute température. On retrouve ce mécanisme sur les métaux de transition Ni [13], Ru [36] et Ir [48], possédant respectivement une solubilité du carbone (en pourcentage atomique) de 0.9% [50], 0.34% [51] et 0.041% [51]. Le cuivre possède la solubilité du carbone la plus faible parmi les métaux de transition, 0.00074% [14], ce qui ne permet pas à suffisamment de carbone de se dissoudre dans le matériau pour ensuite mener à une germination après précipitation [50]. Le fait que le mécanisme de croissance soit restreint à la surface a un impact sur le film de graphène final. Dans le cas du nickel, le carbone dissous ne s'arrête pas de précipiter après qu'une monocouche se soit formée et conduit ainsi à des structures multicouches [39]. Pour le cuivre, lorsque le précurseur n'a plus accès à la surface, c'est-à-dire lorsque le film monocouche recouvre le substrat, la croissance s'arrête [39].

Le cuivre est donc un substrat de choix pour la croissance du graphène CVD pour différentes raisons : i) comme nous l'avons vu, il est possible d'obtenir du graphène monocouche dont la taille est limitée uniquement par le substrat ; ii) la gravure du cuivre peut se faire sans abîmer le film de graphène ce qui facilite son transfert [52] ; iii) le cuivre est relativement peu cher comparé à certains métaux comme l'iridium ce qui permet une production peu coûteuse.

La croissance d'un film de graphène sur cuivre nécessite de décomposer un hydrocarbure (dans notre cas le méthane) grâce à l'action catalytique du substrat de cuivre maintenu à une température d'environ 1000 °C [12]. Les paramètres de croissance énoncés par Li *et coll.* ont donné jusqu'ici les meilleurs films de graphène monocouches. Les feuillets de cuivre sont chauffés à 1000 °C sous un flot d'hydrogène de 40 mTorr. Lors de la croissance, le méthane est introduit dans la chambre pour atteindre une pression totale de 500 mTorr, le temps de croissance est variable, de moins de 10 minutes à une heure. À la fin de la croissance, les échantillons sont refroidis en présence du mélange de gaz méthane-hydrogène. De par ce travail, Li *et coll.* ont aussi contribué à la compréhension du mécanisme de croissance sur cuivre. Ils observent par exemple que le substrat est recouvert entièrement de graphène après 10 minutes de croissance et qu'il n'est que partiellement recouvert pour une durée inférieure. De plus, il n'y a pas de différences de structure pour une croissance d'une heure, indiquant que la croissance

est autolimitée [12]. Afin d'étudier ce mécanisme autolimité, Bhaviripudi *et coll.* [20] ont procédé à des croissances sur des substrats de différentes épaisseurs et ont observé que la structure du film ne changeait pas. Cette expérience a démontré que la croissance de graphène sur cuivre n'est pas un processus de précipitation (influencé par l'épaisseur du substrat), comme le cas du nickel, et qu'il s'agit plutôt d'un processus de catalyse à la surface.

Dans nos travaux, nous avons uniquement étudié la croissance CVD du graphène sur cuivre à partir de méthane et d'hydrogène. Notre but est d'étudier la croissance en l'absence d'impuretés oxydantes ainsi que d'étudier la cinétique et la germination du graphène, ainsi, la suite de la revue se concentre sur les effets des paramètres de la croissance, sur la germination et enfin sur le rôle de l'hydrogène et des impuretés oxydantes.

2.2. Germination

La croissance de graphène s'effectue à partir de la germination d'un ou plusieurs grains sur la surface du cuivre. Ces germes sont composés d'atomes de carbone adsorbés sur la surface du substrat de cuivre et se fixent sur un site lorsqu'un certain nombre d'atomes s'agglutinent. Avant d'être mobiles, les atomes de carbone proviennent d'une molécule de méthane CH_4 adsorbées puis dissociées. Les étapes de la croissance sont donc : i) la dissociation du méthane à la surface du cuivre; ii) la formation d'un germe par agrégation d'adatomes de carbone ; iii) la croissance latérale du grain de graphène par attachement d'adatomes de carbone supplémentaires.

Dissociation du méthane

La Figure 2.2, adaptée de [53], illustre le processus de formation du graphène sur cuivre à partir du méthane. Un graphique présente l'avancée de la croissance selon la concentration de carbone adsorbé sur le substrat. Lorsque le méthane est inséré dans la chambre, les molécules se retrouvent à la surface du substrat à la suite d'une chimisorption [54], ce qui peut mener soit à une désorption, soit à la dissociation du méthane par déshydrogénation. Une fois dissocié, les

adatoms de carbone sont libres de diffuser sur la surface et la concentration en carbone atomique augmente. Dès que la concentration attend le point de sursaturation (C_{nuc} sur le graphique), la formation d'un germe stable de graphène a lieu. Une fois les germes formés, les atomes de carbone encore libres à la surface sont capturés par ces germes ce qui poursuit la croissance des grains de graphène jusqu'à la couverture complète du substrat ou qui mène à une croissance partielle si la concentration de carbone est insuffisante. Les auteurs n'ont pas observé de germination postérieure à la formation des premiers germes après sursaturation de carbone atomique à la surface.

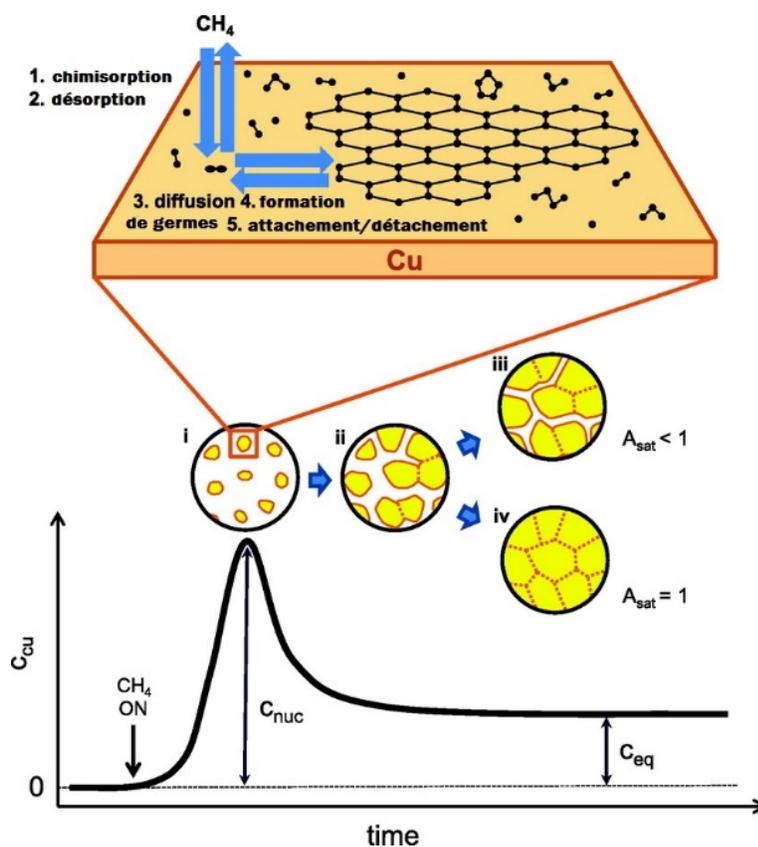


Figure 2.2 Schéma du mécanisme de germination et de croissance du graphène sur cuivre. En-dessous, graphique de la concentration d'atome atomique de carbone actif sur la surface du substrat. Adapté avec permission de [53]. Copyright © 2012 American Chemical Society.

La dissociation du méthane, dans sa forme la plus simple, implique quatre réactions de déshydrogénation successives sur un site du substrat de cuivre. Or, ces réactions sur une surface

de cuivre sont toutes endothermiques et donc thermodynamiquement défavorables, le système final $CH_4(s) + 4H(g)$ étant à une énergie de 3.20 eV supérieure au système initial $CH_4(g)$ sur cuivre Cu(111) [55], d'autres calculs proposent 3.60 eV sur Cu(111) et 2.75 eV sur Cu(100) [54].

La Figure 2.3 présente le profil des énergies requises pour chaque étape de la déshydrogénation du méthane sur cuivre Cu (111).

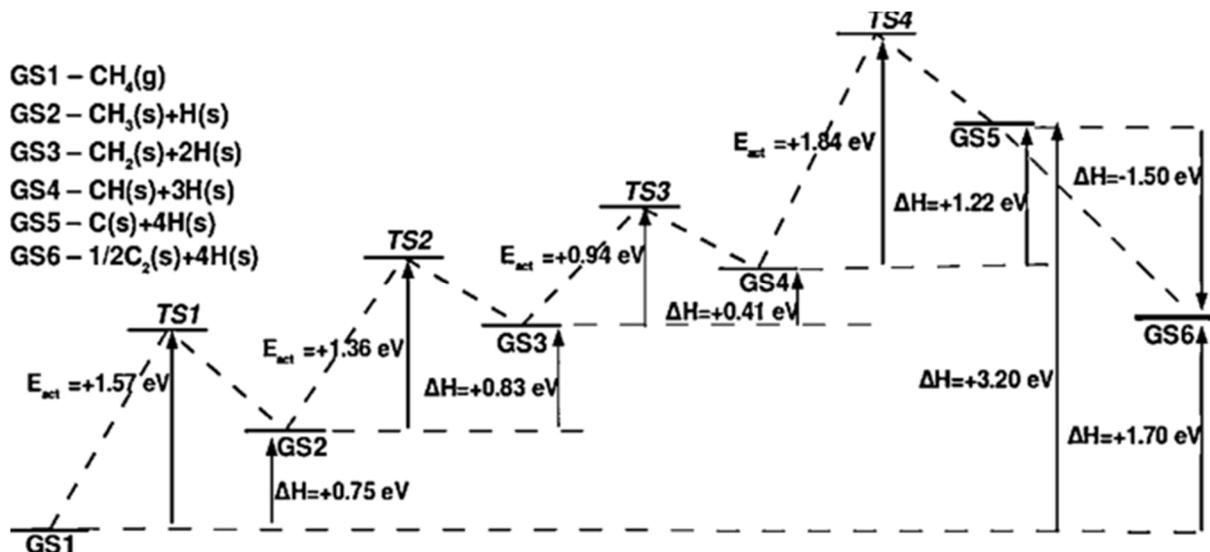


Figure 2.3 Profil d'énergie de la déshydrogénation complète du méthane. [55] © 2011 American Institute of Physics.

Gajewski *et coll.* [55] font remarquer que l'énergie totale du système diminue immédiatement après la formation d'un dimère C_2 , et s'attendent à ce que l'énergie diminue davantage après que d'autres atomes de carbone se soient attachés au dimère. Ils suggèrent que ce dimère pourrait être le germe critique démarrant la croissance d'un grain de graphène. Les auteurs se sont limités à une étude *ab initio* de la déshydrogénation du méthane sur le cuivre Cu (111) et n'explorent pas la formation du germe critique outre le dimère.

Formation du germe

Kim *et coll.* ont montré que la totalité des grains de graphène sont issus de l'étape unique de germination en début de croissance [53]. Ces grains grossissent à partir de germes critiques, un ensemble stable d'atomes de carbone fixé sur le substrat de cuivre, qui peuvent capturer les adatoms de carbone afin de croître. Afin de mieux comprendre la structure de ces germes critiques, Van Wesep *et coll.* [56] ont procédé à des calculs DFT afin de déterminer l'état fondamental de structures composées de 3 à 13 atomes de carbone.

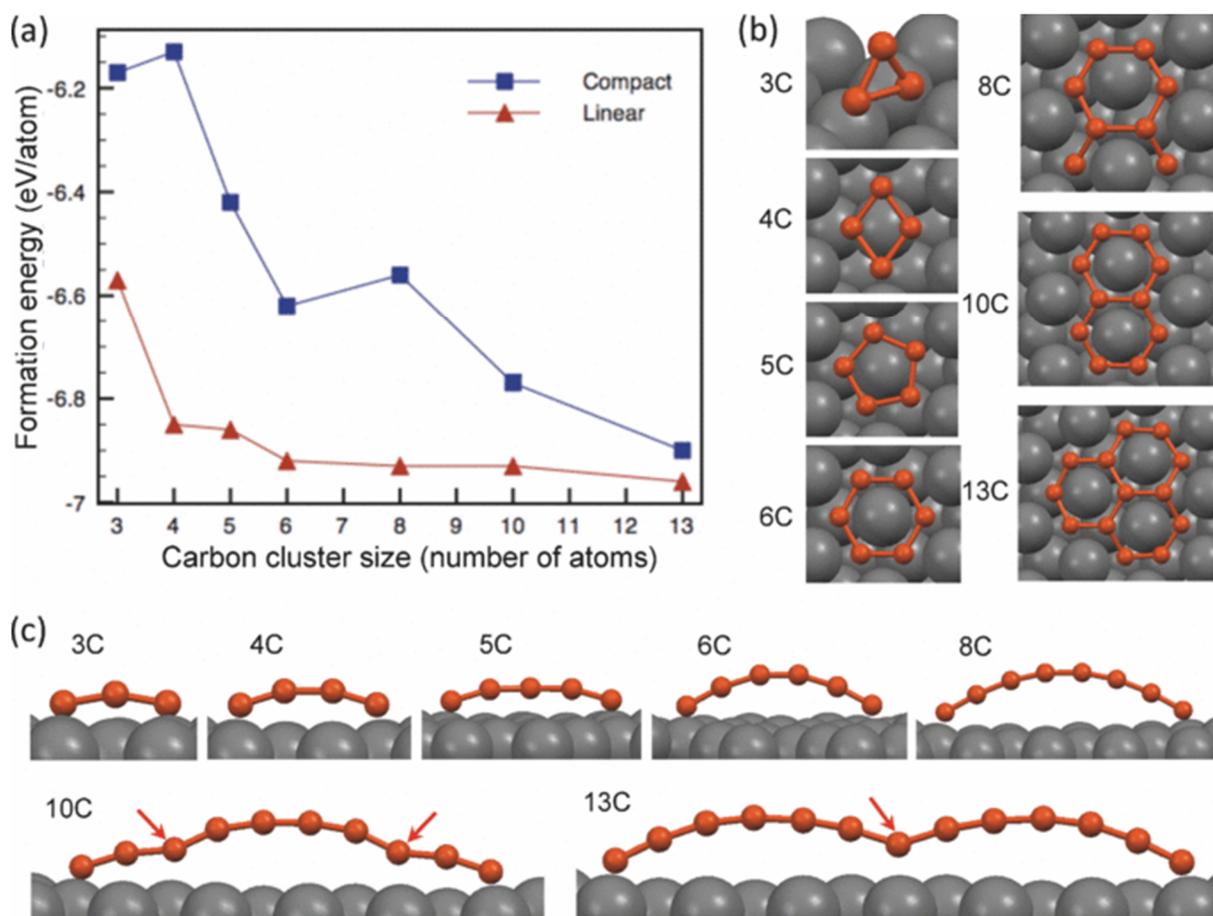


Figure 2.4 a) Graphique des énergies de formation des structures chaînes carbone 1D et îlots compacts 2D constitués de 3 à 13 atomes de carbone sur Cu (111). b) Schéma des structures 2D compacts sur Cu (111), vu du dessus. c) Schéma des structures nano arches 1D sur Cu (111). Reproduit de [56] © 2011 American Physical Society.

Leurs calculs ont montré que les structures linéaires de carbone 1D sont favorables par rapport à des structures 2D compactes dues au fort lien covalent C-C relativement au lien C-Cu, ceci est explicité à la Figure 2.4 a). Les auteurs suggèrent cependant qu'aux températures utilisées pour la croissance CVD (autour de 1000 °C), les deux types de structures pourraient apparaître. La différence d'énergie de formation entre l'hexagone, qui est la plus petite structure 2D stable, et la chaîne de six atomes est de 0.66 eV/atome [56], cette différence est facilement franchissable aux températures nécessaires à la croissance. Les structures compactes proposées pour 10 et 13 atomes de carbone forment respectivement deux et trois anneaux, ce qui requiert de briser 2 et 3 liens pour arriver à une chaîne 1D. Les auteurs suggèrent donc que les structures 1D ont une courte durée de vie pour des germes de 10 à 13 atomes de carbone.

2.3. Effet des paramètres sur la croissance CVD du graphène sur cuivre (CH_4/H_2)

De nombreux articles ont montré qu'il était possible de modifier la morphologie des grains, la densité de germes et la taille des grains ainsi que la vitesse de la croissance du graphène sur cuivre en modifiant les paramètres suivants : i) la température ; ii) le temps de croissance et iii) les différentes pressions (P_{totale} et ratio CH_4/H_2) [57].

Température

La Figure 2.5 présente les spectres Raman et des images MEB de croissances CVD entre 600 et 1000 °C ainsi que les ratios des intensités I_D/I_G , I_G/I_{2D} [58].

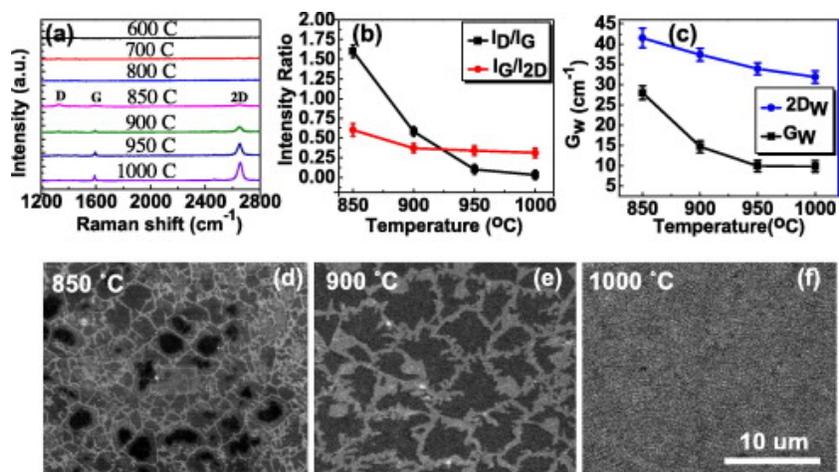


Figure 2.5 a) Spectre Raman pour la croissance de graphène en fonction de la température. b) Valeurs moyennes de I_D/I_G et I_G/I_{2D} pour quatre mesures. c) Valeurs moyennes de la largeur de bande des pics G et 2D du graphène pour quatre mesures. d-f) Images MEB de graphène crû sur cuivre pendant 30 min. Reproduction de [58]. Copyright © 2011 Elsevier Ltd. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Comme on peut le voir sur la Figure 2.5 a), Regmi *et coll.* [58] n’obtiennent pas de graphène en-dessous de 850 °C et la croissance à 850 °C présentent beaucoup de défauts comme l’indique le haut ratio d’intensité du pic D/G sur la Figure 2.5 b). Sur les images MEB de la Figure 2.5 d-f) on peut voir que la taille des grains augmente alors que la densité de germination diminue avec la température, jusqu’à une couche qui semble complète à 1000 °C. De plus, les spectres Raman nous informent que la qualité du graphène augmente avec la température, surtout après 850 °C (le ratio des intensités D/G diminue), tandis que le nombre de couches reste constant (le ratio des intensités G/2D ne change pas). La largeur à mi-hauteur des pics G et 2D diminuent avec la température, ce qui nous renseigne également sur l’amélioration de la qualité de la couche de graphène.

Dans une expérience similaire Kim *et coll.* [53] ont étudié l’évolution de croissances de graphène sous différentes températures à différents temps de croissance. La Figure 2.6 présente des images MEB de graphène sur cuivre organisées selon leur temps et température de croissance. La densité de germination et la taille des grains est fortement affectée entre 720 et 1000 °C.

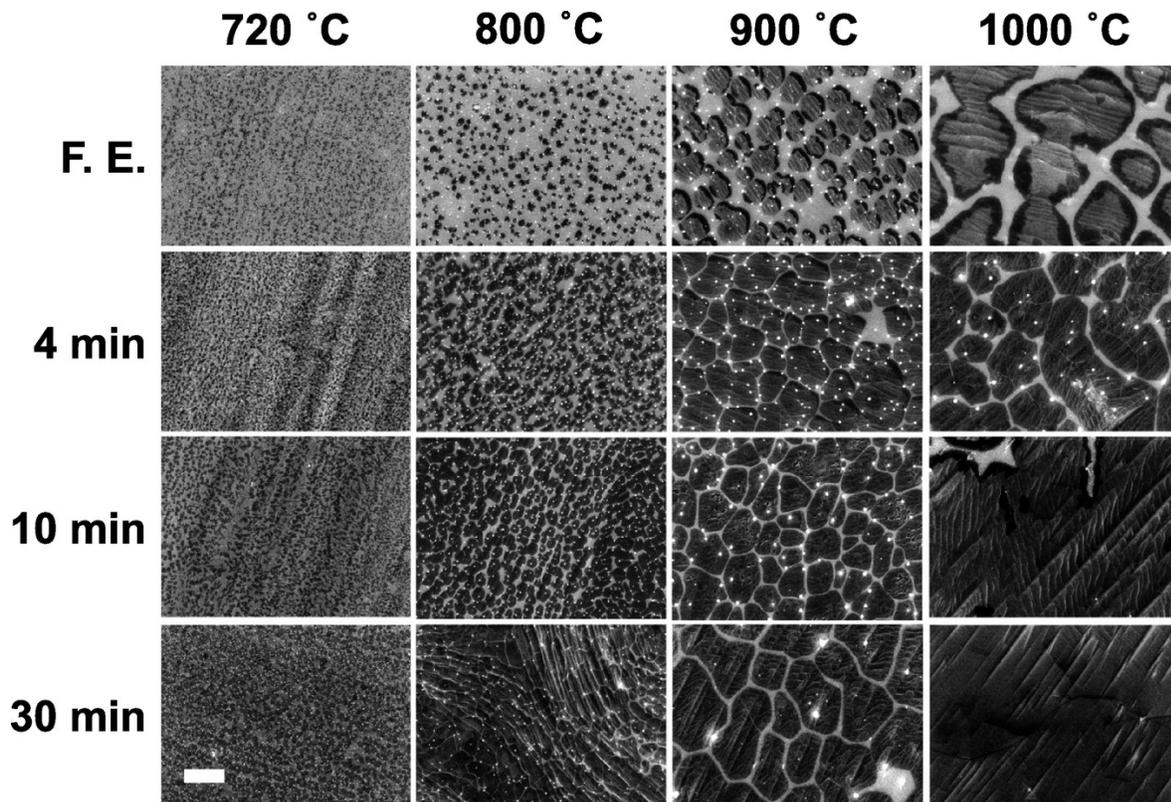


Figure 2.6 Images MEB de croissances de graphène incomplète sur cuivre pour différents temps et températures de croissance. F.E. signifie *Flash Exposure*, une très courte exposition au méthane. Toutes les images ont le même grossissement, la barre blanche représentant 1 μm . Reproduit de [53]. Copyright © 2012 American Chemical Society.

À mesure que la température augmente, les grains se font plus gros et ils occupent une plus grande surface sur le substrat. Le nombre de germes diminue de façon très visible entre chaque saut de température. Les auteurs n'essayent pas d'expliquer ce phénomène mais d'autres expériences sur la température ont également été menées [59], la température joue un rôle sur la diffusion des adatoms et une plus haute température augmente le libre parcours moyen du carbone sur la surface de cuivre, cela augmente la probabilité qu'un adatome soit capturé par un grain de graphène plutôt qu'il forme un germe critique stable.

Vlassiuk *et coll.* [60] ont également étudié l'influence de la température sur la croissance CVD à basses pressions. Les auteurs ont procédé à deux séries de mesures en utilisant deux ratios de pressions H_2/CH_4 égaux à 50 et 1800 sur une plage de température allant de 950 °C à 1080 °C. Comme dans les résultats de Kim *et coll.* [53], on observe à la Figure 2.7 a-b) une

diminution de la densité de germination et une augmentation de la taille des grains à hautes températures.

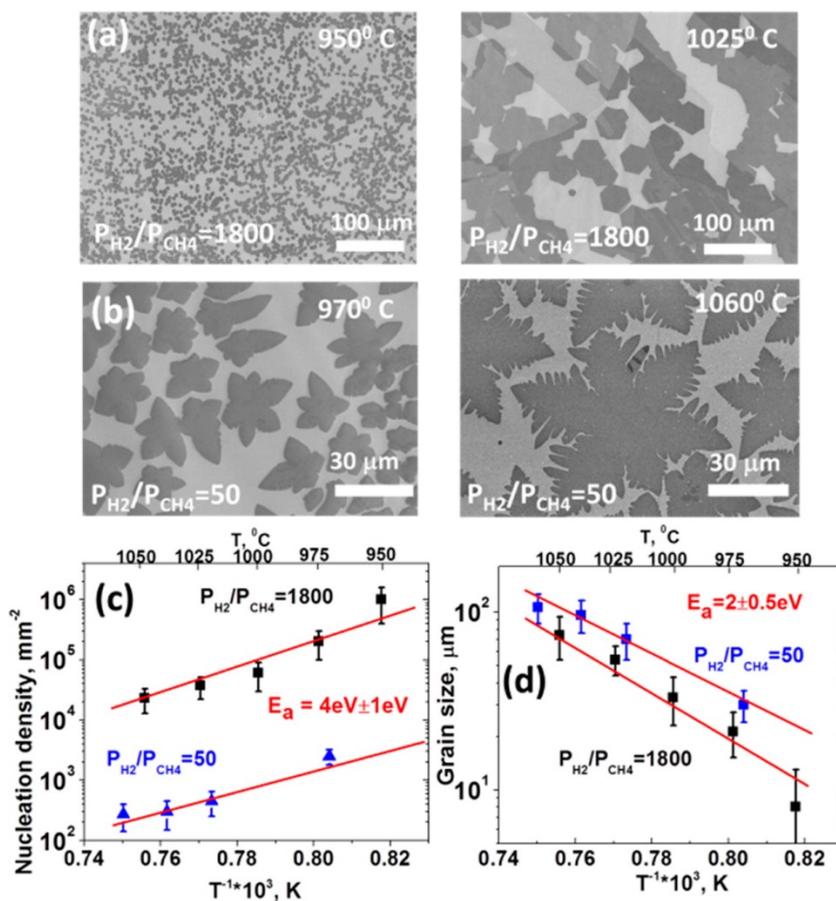


Figure 2.7 Dépendance en température de la densité de germination et taille des grains pour LPCVD : a) Images MEB de croissances hexagonales à différentes températures avec un ratio $H_2/CH_4 = 1800$. b) Images MEB de croissances dendritiques à différentes températures avec un ratio $H_2/CH_4 = 50$. Graphique d'Arrhénus pour c) la densité de germination et d) la taille des grains. Reproduit avec la permission de [60]. Copyright 2013 American Chemical Society.

Les auteurs ont utilisé leurs résultats pour tracer deux graphiques d'Arrhénus pour chaque pression utilisée, l'un présentant la densité de germination et l'autre la taille des grains. Ils obtiennent ainsi une énergie d'activation de germination de $4 eV \pm 1 eV$ et une énergie d'activation de croissance de $2 \pm 0.5 eV$. Ils remarquent que la différence de pression n'influe pas sur les énergies d'activation.

Temps de croissance

La Figure 2.8 présente des images MEB de graphène sur cuivre et des images optiques de graphène sur Si/SiO₂. Le graphène imagé a été obtenu à 1000 °C sous 500 mTorr de pression totale, ratio 3:1 de méthane et hydrogène. La seule variable était le temps de croissance, allant de 1 à 30 minutes. On observe sur la Figure 2.8 a-d) des grains de graphène formant une couche incomplète sur le substrat de cuivre ou d'oxyde de silicium, les tâches plus sombres au centre des grains sur la Figure 2.8 b-e) sont des structures bi- ou multicouches. Les auteurs observent qu'après la germination, les grains croissent jusqu'à ce que les domaines se rencontrent et coalescent, une monocouche complète est atteinte en 15 minutes. Les structures multicouches apparaissent après 1 à 2 minutes de croissance, mais elles ne grossissent pas après 2 minutes supplémentaires. Même de longs temps de croissance (4 heures) donnent des structures bi- ou multicouches de la même taille.

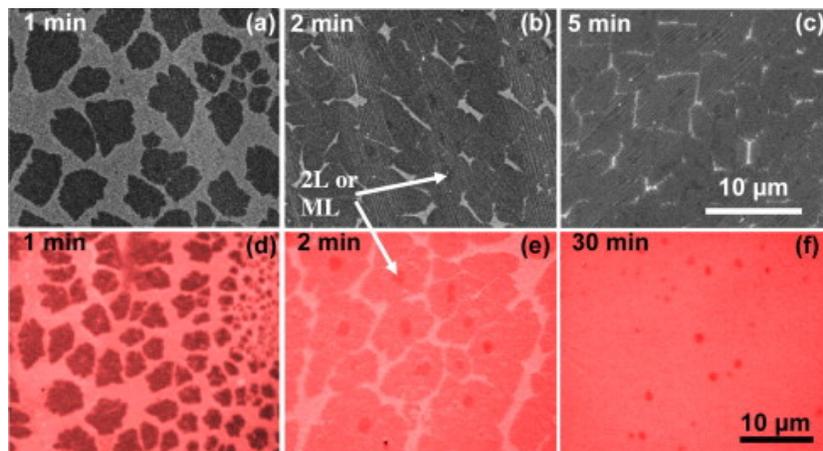


Figure 2.8 a-c) Images MEB de graphène crû sur cuivre selon du temps de croissance. Les zones sombres sont le graphène et le fond plus clair, le substrat. d-f) Images optiques d'échantillons de graphène transférés sur Si/SiO₂. Les structures indiquées par les flèches sur b) et e) sont des bicouches ou multicouches. Reproduction de [58]. Copyright © 2011 Elsevier Ltd. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Les auteurs constatent que la densité de germination ne change pas avec le temps de croissance, la pression et la température étant maintenues constantes. La couverture totale est la seule variable affectée par un temps de croissance plus long. On constate la même évolution avec le temps sur la Figure 2.6.

Pression totale et ratio CH_4/H_2

Pour étudier l'effet de la pression, Regmi *et coll.* [58] ont procédé à des croissances de 100 mTorr à 20 Torr de pression totale en conservant un ratio CH_4/H_2 de 3 (30 et 10 sccm), à 1000 °C pour 30 minutes. Les résultats sont présentés à la Figure 2.9.

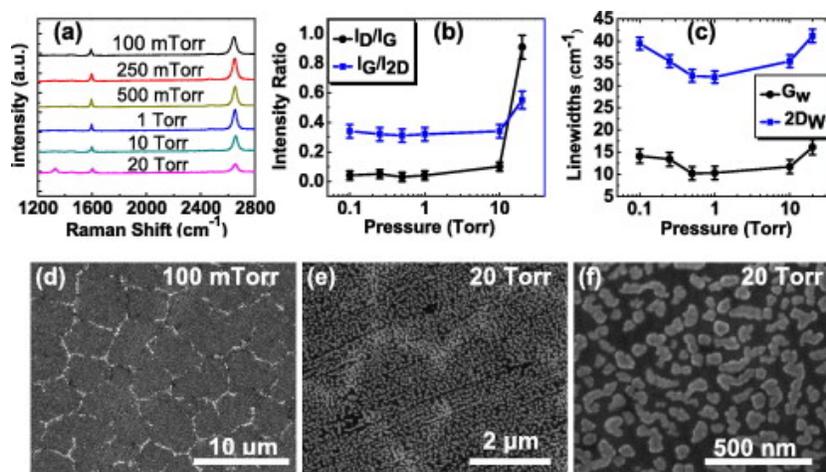


Figure 2.9 a) Spectre Raman pour la croissance de graphène en fonction des pressions. b) Valeurs moyennes de I_D/I_G et I_G/I_{2D} pour quatre mesures. c) Valeurs moyennes de la largeur de bande des pics G et 2D du graphène pour quatre mesures. d-f) Images MEB de graphène crû sur cuivre pendant 30 min. Reproduction de [58]. Copyright © 2011 Elsevier Ltd. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Les auteurs observent que la pression a peu d'influence sur la qualité du graphène entre 0,1 et 10 Torr, à part une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics G et 2D (la largeur à

mi-hauteur du pic 2D augmente dans le cas de bicouches [61]). La croissance à 20 Torr présente beaucoup de défauts et de carbone non-graphitique au-dessus de la couche de graphène, ce qui explique la présence du pic D associé aux défauts ainsi que l'augmentation du ratio I_G/I_{2D} et la largeur à mi-hauteur du pic 2D. Un autre effet est observé, la croissance à 100 mTorr est incomplète alors que toutes les suivantes forment une monocouche complète. Une faible quantité de méthane disponible peut ralentir la croissance, ce qui conduit à une croissance partielle, on voit donc que la croissance est accélérée avec la pression de méthane.

Le ratio méthane-hydrogène a également fait l'objet d'études diverses [24, 62-64]. Zhang *et coll.* [24] ont étudié parallèlement l'effet de la pression totale et l'effet du ratio CH_4/H_2 lors de la croissance. La Figure 2.10 présente les couches de graphène incomplètes obtenues avec les différentes conditions utilisées pour des croissances de 30 min à 1000 °C.

La Figure 2.10 est séparée en deux colonnes, à gauche le graphène obtenu en augmentant progressivement la pression totale de 80 à 400 mTorr en conservant un ratio 1:12.5 et à droite le graphène obtenu en augmentant le ratio de méthane-hydrogène de 1:30 à 1:2. On remarque que l'augmentation de la pression totale accélère la vitesse de croissance et augmente la densité de germes. Ces résultats corroborent ceux obtenus par Regmi *et coll.* [58]. Pour la pression la plus haute à 400 mTorr, les auteurs obtiennent une couche complète. On observe le même résultat lorsque la pression est maintenue constante à 150 mTorr et que le ratio CH_4/H_2 augmente : une augmentation du nombre de germes, une couverture plus importante et enfin une coalescence et une couche complète. On constate que dans les deux expériences, la morphologie est affectée, les grains passant d'une forme hexagonale à une forme de fleur à six lobes et ensuite une forme irrégulière. Les auteurs suggèrent que ces résultats indiquent que la croissance de graphène est un équilibre entre la croissance des grains et la gravure par l'hydrogène, néanmoins certains groupes pensent que cet effet de gravure provient plutôt des impuretés oxydantes [19].

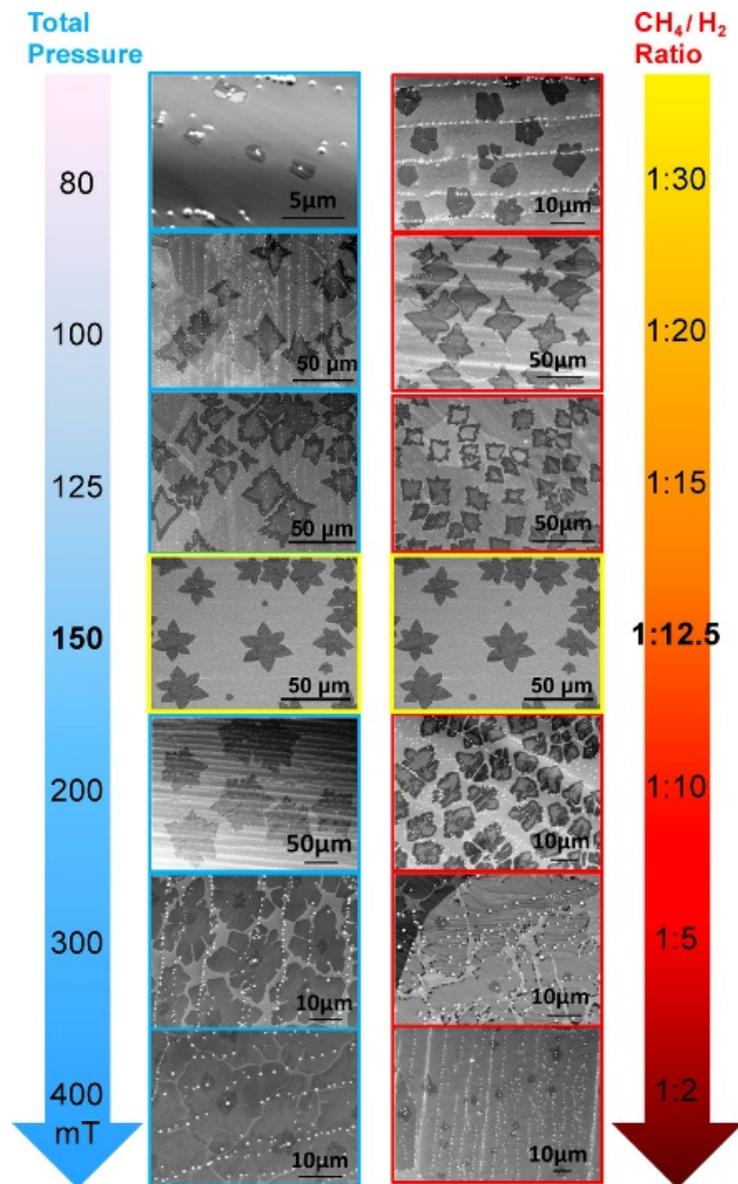


Figure 2.10 Images MEB de graphène obtenu selon différents paramètres. Sur la colonne de gauche, le ratio CH_4/H_2 est maintenu constant et la pression totale varie. À droite, la pression est maintenue constante et le ratio CH_4/H_2 varie. Reproduit de [24]. Copyright © 2012 American Chemical Society.

Vlassiouk *et coll.* [17] ont également étudié l'effet de la pression d'hydrogène sur des croissances de graphène de 30 min à 1000 °C sous une atmosphère (1 atm) d'argon contenant

30 ppm de méthane, ce qui équivaut à environ 23 mTorr. La Figure 2.11 présente quatre images MEB de grains de graphène obtenus sous ces conditions avec une pression d'hydrogène allant de 4 à 19 Torr, ainsi qu'un graphique présentant la taille des grains en fonction de la pression d'hydrogène.

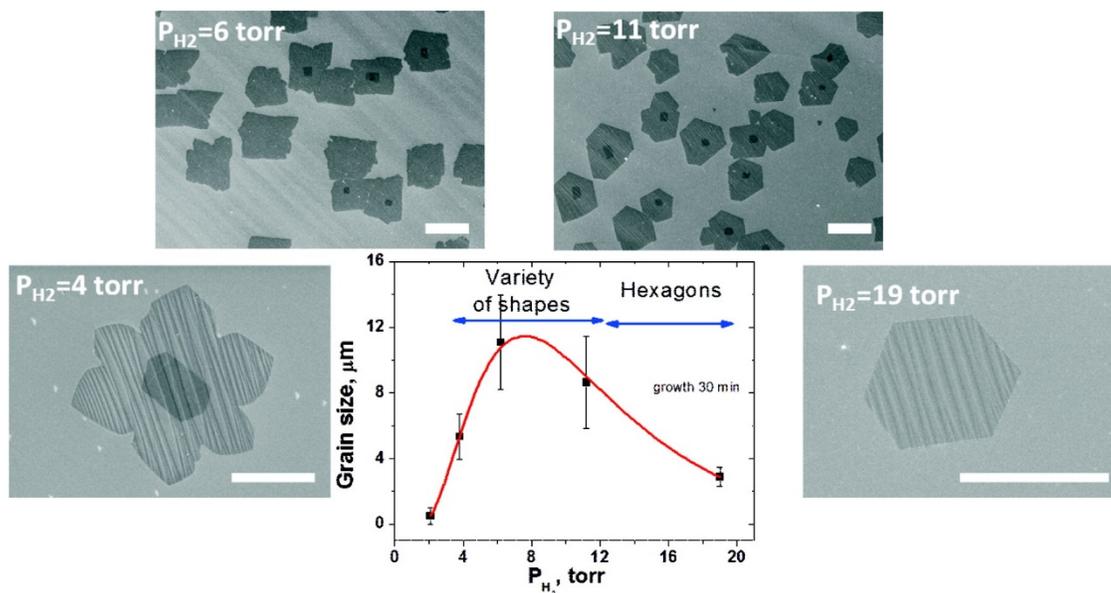


Figure 2.11 Images MEB représentatives de quatre croissances de graphène selon la pression d'hydrogène. Le graphique central présente la taille moyenne des grains pour ces quatre échantillons. L'échelle est de 3 μm pour les images du bas et 10 μm pour celles du haut. Reproduit de [17]. Copyright © 2011 American Chemical Society.

On remarque que la morphologie change drastiquement avec la pression d'hydrogène, en suivant les mêmes schémas que les résultats de [24]. À haute présence d'hydrogène, une forme hexagonale et à mesure que l'hydrogène diminue, une forme se rapprochant d'une fleur à six lobes. Les auteurs n'observent pas de croissance pour une pression d'hydrogène inférieure à 2 Torr, ils suggèrent donc que l'hydrogène peut contrer l'effet de contaminants oxydants et jouer le rôle de cocatalyseur.

2.4. Rôle de l'hydrogène

Le rôle de l'hydrogène a beaucoup été étudié dans le contexte du ratio CH_4/H_2 afin d'optimiser la croissance de graphène [17, 18, 43, 65, 66], cependant l'effet de l'hydrogène en tant que tel n'est pas évident lorsqu'il est étudié en parallèle avec la croissance du graphène.

Afin d'isoler le mécanisme de l'hydrogène de celui du méthane, Zhang *et coll.* [18] ont mené des expériences de recuit entre 700 et 1000 °C sur des échantillons de graphène sur cuivre après la croissance et sur substrat de Si/SiO₂ après transfert. La Figure 2.12 présente un schéma de leur mécanisme de gravure par l'hydrogène ainsi que des images MEB de échantillons sur cuivre et sur Si/SiO₂.

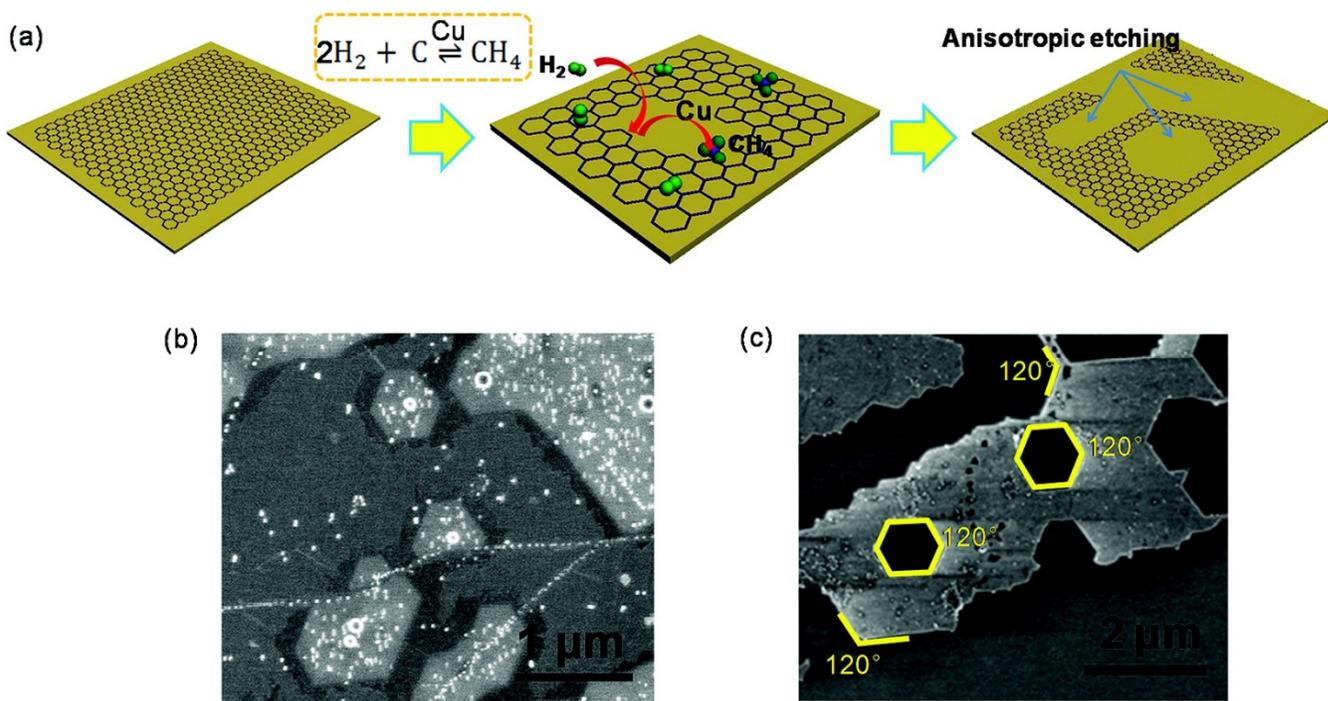


Figure 2.12 a) Schéma du mécanisme de gravure du graphène sur cuivre par l'hydrogène. b) Image MEB du graphène après gravure sur cuivre c) transféré après gravure sur un substrat de Si/SiO₂. Reproduit de [18]. Copyright © 2011 American Chemical Society.

Ils ont observé une gravure anisotrope de leur graphène avec le taux de gravure le plus élevé aux températures entre 800 et 850 °C. En reproduisant ces recuits sur des échantillons de

graphène transférés sur Si/SiO₂, ils ont observé une absence de gravure. Les auteurs proposent une explication liée à l'action catalytique du cuivre, par un mécanisme d'hydrogénation du carbone graphitique sur le cuivre comme schématisé à la Figure 2.12 a). Toutes ces expériences de gravure sont en réalité très surprenantes, car la catalyse sur cuivre n'est pas vraiment connue pour être favorable aux réactions d'hydrogénation [67].

Un grand nombre de groupes reportent une activité de gravure du graphène par l'hydrogène [17, 18, 43, 65, 66, 68, 69], ces premières études montrent en réalité que le rôle de l'hydrogène reste incompris, car certaines caractéristiques de la croissance semblent s'opposer l'une à l'autre selon les expériences ou selon les caractéristiques du montage expérimental. De plus, la pureté des gaz n'est jamais prise en compte dans ces articles.

En 2013, Choubak *et coll.* [19] ont conduit plusieurs expériences de recuit dans un système CVD standard sur du graphène obtenu grâce à une recette basée sur celle de Li *et coll.* [12]. Un purificateur de type DEOXO a toutefois été ajouté sur la ligne d'hydrogène, ainsi qu'un contournement pour permettre d'éviter le purificateur au besoin, ce qui permet de contrôler la pureté de l'hydrogène dans le système. Les auteurs ont procédé à des recuits à 825 °C sur du graphène sous trois conditions : i) sous vide (pour vérifier que le système lui-même n'influe pas sur les résultats) ; ii) sous 500 mTorr d'hydrogène tel qu'il est dans la bouteille (UHP, 99.999%, O₂ <1 ppm) et iii) avec le même hydrogène mais purifié par le DEOXO. Les résultats sont montrés à la Figure 2.13. Il en résulte que seul le recuit sous hydrogène non-purifié modifie la structure du film de graphène, aucun effet n'a été observé sous l'action de l'hydrogène purifié par le DEOXO. On constate sur la Figure 2.13 c) de larges traces de gravure apparaissant en blanc (substrat de cuivre) alors que tous les autres films de graphène ressemblent à la monocouche complète de la Figure 2.13 a). Les analyses Raman conduites sur ces mêmes échantillons post-transfert sur Si/SiO₂ confirme que la gravure n'est présente que pour l'échantillon qui a subi le recuit sous hydrogène non-purifié. L'hydrogène ne peut donc pas être l'espèce chimique qui grave le graphène, ce sont plutôt les impuretés présentes dans la bouteille introduites en même temps dans la chambre qui sont à l'origine de la gravure. Une seconde expérience de recuit, cette fois sur du graphène transféré sur Si/SiO₂, n'a pas montré de signe de gravure, ce qui confirme le résultat de Zhang *et coll.* dans les mêmes conditions [18]. Il en ressort que la gravure semble être une réaction catalytique à la surface du cuivre due aux impuretés oxydantes contenues dans la bouteille d'hydrogène. Ces impuretés sont capables de

graver le graphène même à très petites concentrations puisque l'hydrogène est certifié Ultra Haute Pureté 99.999%.

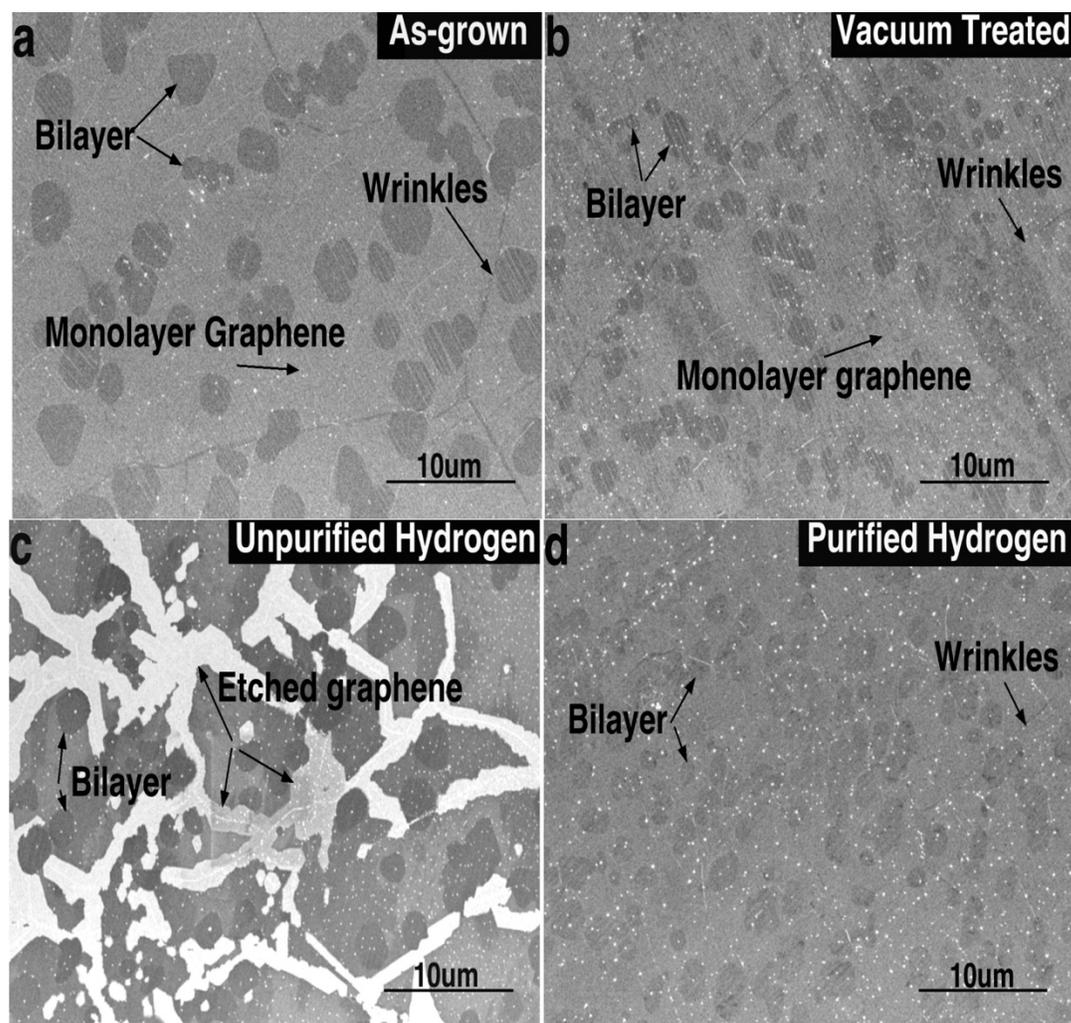


Figure 2.13 Images MEB a) de graphène crû sur cuivre tel quel et de graphène après recuit à 825 °C b) sous vide, c) sous hydrogène (UHP) non-purifié et d) sous hydrogène purifié. Reproduit de [19]. Copyright © 2013 American Chemical Society.

Dans une étude subséquente, Choubak *et coll.* [25] ont exploré le rôle de l'hydrogène lors de la croissance. Tout d'abord, les auteurs ont confirmé qu'ils n'observaient pas de gravure par l'hydrogène sur le graphène pour des températures de 950 °C (contre 825 °C dans l'article précédent), c'est-à-dire dans les conditions typiques de la température pour les expériences de

croissance. La Figure 2.14 présente les différents paramètres de gaz utilisés pour varier les croissances.

Run	Flow	Cu treatment	Growth	Cooling	Resulting graphene film
1. CH ₄					Etched
2. CH ₄ , Purified					Complete
3. CH ₄ + H ₂					Complete
4. CH ₄ + H ₂					Etched
5. CH ₄ + H ₂					Etched
6. CH ₄ + H ₂					Etched
7. CH ₄ + H ₂ , Purified					Complete
8. CH ₄ + H ₂ , Purified					Complete
9. CH ₄ +Ar _{Purified}					Etched

Figure 2.14 Tableau des conditions de différentes croissances. Les lignes pleines indiquent les gaz utilisés à différentes étapes de l'expérience. Reproduit de [25]. Copyright © 2014 American Chemical Society.

Les auteurs observent que la croissance est complète dans le cas où le méthane et l'hydrogène sont présents à la fois pour la croissance et le refroidissement, c'est la recette standard. Il est possible d'obtenir un film de graphène complet sans hydrogène en utilisant du méthane purifié à toutes les étapes de la croissance ; lorsque le méthane est utilisé tel quel, une gravure est systématiquement observée. Les auteurs ont obtenu des couches complètes en utilisant du méthane non-purifié uniquement en présence d'hydrogène purifié pour les étapes de la croissance et de refroidissement. Une expérience similaire avec de l'argon purifié à la place de l'hydrogène mène aussi à une couche incomplète et donc gravée. Avec ces expériences, il apparaît clair que le rôle de l'hydrogène se limite à celui de protecteur du graphène lorsque des impuretés oxydantes seraient présentes. Ces impuretés seraient donc à l'origine du phénomène de gravure observé dans d'autres groupes, soupçonné d'être causé par l'hydrogène, et le rôle de l'hydrogène est plutôt d'agir en tant qu'agent antagoniste à la gravure. Les choses sont plus compliquées lorsque la source d'hydrogène apporte elle-même une source d'impuretés, ce qui peut expliquer les diverses contradictions rapportées dans la littérature (e.g. des gammes très variées du ratio $CH_4:H_2$ pour une croissance complète rapportées d'un laboratoire à l'autre).

Malgré les évidences, il semblerait que seulement quelques groupes aient été convaincus par le rôle des impuretés oxydantes dans la gravure du graphène [21, 26], la plupart mentionnent toujours une gravure par l'hydrogène [65, 66, 69].

La croissance du graphène sur cuivre par dépôt chimique en phase vapeur est aujourd'hui assez bien comprise, même si certains détails restent flous. On dispose désormais d'une bonne compréhension des différents leviers permettant d'influencer la croissance et parmi ceux-ci, le rôle de chaque gaz (méthane, hydrogène, oxygène) a pu être isolé. Mettre en application ce savoir sera le meilleur moyen pour produire du graphène monocristallin de haute qualité, et à terme, de manière industrielle.

Pour optimiser nos croissances il est nécessaire d'utiliser un modèle cinétique prenant en compte l'effet de la pression de méthane sur le déroulement de la formation du graphène ainsi que l'action antagoniste de l'hydrogène et des impuretés d'oxygène. S. Choubak *et coll.* [70] ont dérivé un tel modèle suite à une série d'expériences en conditions purifiées et non-purifiées.

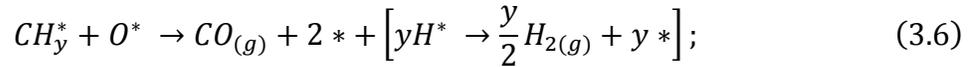
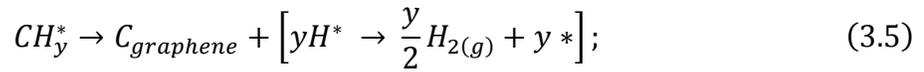
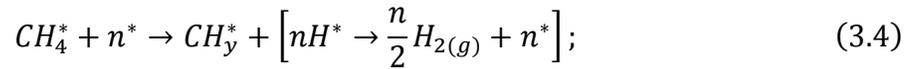
3. Modèle cinétique

Dans notre revue de la littérature nous avons vu à quel point les différences entre les groupes sont marquées. Il est très difficile de reproduire fidèlement des résultats publiés par d'autres laboratoires, probablement à cause des différences entre les montages expérimentaux et la pureté des gaz utilisés. Un modèle cinétique détaillé de la croissance de graphène CVD permettrait de déterminer les paramètres influençant vraiment la croissance et de faciliter la reproduction de résultats entre les groupes.

Les impuretés oxydantes influent négativement sur la croissance de graphène et l'hydrogène, qui était soupçonné de graver le graphène, permet de contrer cet effet négatif. Afin de pouvoir utiliser efficacement ces nouvelles connaissances, elles doivent être intégrées dans un modèle cinétique complet de la croissance CVD du graphène sur cuivre tout en prenant en compte les effets de l'oxygène et de l'hydrogène. Un tel modèle sera utile pour contrôler la croissance, permettant des couvertures spécifiques et pourra être la base de recherches futures.

Nous présentons ici les grandes lignes du modèle précédemment dérivé dans notre groupe de recherche et présenté en détail à la référence [70]. Le modèle se base sur l'approximation des états quasi stationnaires. Quelques hypothèses préalables sont nécessaires. On suppose que le méthane est adsorbé à la surface du substrat de cuivre et qu'il s'y dissocie en espèces intermédiaires qui à terme forment le graphène ou se désorbent suite à une réaction avec les impuretés oxydantes adsorbées. Ces considérations proviennent de la littérature suivante [22, 53, 54, 71]. Le modèle considère également que l'hydrogène gazeux permet d'inhiber la désorption des espèces intermédiaires par les impuretés oxydantes. On suppose que seuls les sites libres du cuivre sont réactifs et que toutes les réactions se produisent à la surface.

On peut ainsi décrire la suite de réactions nécessaires à la formation de graphène grâce aux réactions suivantes :



où CH_4 est le gaz précurseur, H_2 l'agent réducteur et O_2 représente les impuretés oxydantes. Les sources d'impuretés oxydantes sont les impuretés présentes dans les bouteilles de gaz ou les infiltrations d'air dans le système ou les deux. $*$ sont les sites inoccupés à la surface du cuivre, ils sont tous considérés équivalents.

Les processus d'adsorption du méthane et du dioxygène sont rapides comparés à la formation du graphène, ainsi les approximations de pré-équilibres peuvent être utilisés pour les réactions (équations (3.1) et (3.2))

$$r_1 = -k_1 P_{CH_4} \theta_* + k'_1 \theta_{CH_4} \approx 0, \quad (3.8)$$

et

$$r_2 = -k_2 P_{O_2} \theta_* + k'_2 \theta_{O_2} \approx 0, \quad (3.9)$$

mènent aux équations suivantes grâce aux approximations de pré-équilibre :

$$\theta_{CH_4} \approx K_1 P_{CH_4} \theta_*; \quad (3.10)$$

$$\theta_{O_2} \approx K_2 P_{O_2} \theta_*. \quad (3.11)$$

r_i est la vitesse de réaction, P_X est la pression partielle de l'espèce X , θ_* est la fraction de site libres à la surface, θ_X est la fraction de sites à la surface occupée par l'espèce X et k_i , k'_i et K_i sont respectivement les constantes de réactions, réactions inverses et d'équilibre des réactions (i).

Les réactions (3.3) et (3.4) sont les réactions de dissociations du méthane et du dioxygène à la surface du cuivre. La décomposition en oxygène atomique (3.3) est supposée irréversible car l'oxyde de cuivre est stable dans les conditions de croissance [72]. La décomposition du méthane (3.4) est elle aussi irréversible car l'hydrogène atomique à une très courte durée de vie à la surface du cuivre [67, 73].

Les espèces intermédiaires (CH_y) entrant en jeu dans la formation du graphène sont inconnues, nous savons seulement que la déshydrogénation du méthane est complète, l'ordre de la réaction n'est donc pas connu. Les sites à la surface du cuivre sont rapidement libérés car la désorption de l'hydrogène atomique intervient très vite, ce qui abaisse l'ordre de la réaction. Ainsi, nous supposons que la réaction de déshydrogénation est une réaction élémentaire qui nécessite un nombre n de sites libres. La réaction $H_{surface} + H_{surface} \rightarrow H_{2(gas)}$ n'est pas considérée seule mais entre tout de même en jeu dans la réaction totale. Cela est dû à la rapidité de la formation du dihydrogène.

Les espèces intermédiaires interviennent dans les réactions de compétition, soit pour former du graphène (3.5) soit pour être brûlées par les impuretés oxydantes (3.6). Ces deux réactions sont considérées irréversibles car le graphène se sublime à partir de 4000 °K uniquement [74]

et d'autre part, la combustion des espèces carbonées ne peut que se poursuivre une fois démarrée.

L'hydrogène entre donc en jeu pour offrir une nouvelle voie (3.7) entrant en compétition avec la réaction d'oxydation (3.6). Cette réaction permet aux espèces intermédiaires d'éviter l'oxydation et de poursuivre leur déshydrogénation jusqu'à la formation de graphène. Le mécanisme proposé est la formation d'eau à partir des molécules gazeuses d'hydrogène et l'oxygène atomique adsorbé. Cette réaction est également considérée irréversible, les molécules d'eau se désorbent rapidement dans la phase gazeuse à hautes températures.

La vitesse de croissance du graphène est directement proportionnelle à la production des espèces intermédiaires CH_y (voir réaction (3.5)), ainsi le système est d'abord résolu pour une couverture d'espèces intermédiaires.

Sur le graphène déjà formé, on suppose qu'il ne se produit ni adsorption, ni diffusion, ni réactions. Les espèces à la surface (espèces intermédiaires CH_y ou l'oxygène adsorbé) sont considérés dans un état quasi-stationnaires. On peut donc en déduire :

$$\frac{d\theta_{CH_y}}{dt} = k_4\theta_{CH_4}\theta_*^n - k_5\theta_{CH_y} - k_6\theta_{CH_y}\theta_O \approx 0, \quad (3.12)$$

ce qui donne :

$$\theta_{CH_y} = \frac{k_4 K_1 P_{CH_4}}{k_5 + k_6 \theta_O} \theta_*^{(n+1)}. \quad (3.13)$$

Et

$$\frac{d\theta_O}{dt} = 2k_3\theta_{O_2}\theta_* - k_6\theta_{CH_y}\theta_O - k_7\theta_O P_{H_2} \approx 0, \quad (3.14)$$

qui donne :

$$\theta_O = \frac{2k_3 K_2 P_{O_2}}{k_6 \theta_{CH_y} + k_7 P_{H_2}} \theta_*^2. \quad (3.15)$$

L'équation (3.11) indique que l'hydrogène est nécessaire pour croître le graphène en présence d'impuretés oxydantes. Pour des pressions d'hydrogène suffisamment large, la réaction (3.7) prend complètement le dessus sur la réaction (3.6). Dans ces conditions, $k_6\theta_{CHy}$ est plus petit que k_7P_{H2} et l'équation (3.15) peut être approximée ainsi :

$$\theta_o \approx \frac{2k_3K_2P_{O2}}{k_7P_{H2}} \theta_*^2. \quad (3.16)$$

En substituant (3.16) dans (3.13) on obtient :

$$\theta_{CHy} \approx \frac{k_4K_1P_{CH4}}{k_5 + \frac{2k_3k_6K_2P_{O2}}{k_7P_{H2}} \theta_*^2} \theta_*^{(n+1)}. \quad (3.17)$$

À partir de la réaction (3.5), la vitesse de formation du graphène ($\frac{d\theta_{Graphene}}{dt}$) devrait être simplement donnée par $\frac{d\theta_{Graphene}}{dt} = k_5\theta_{CHy}$. Or, nous avons supposé qu'aucune réaction ne se produisait à la surface des îlots de graphène déjà formés. Notre approximation des états quasi-stationnaires utilisée pour résoudre les équations cinétiques est valide seulement pour les sites non occupés par le graphène. La surface active du cuivre est alors constamment réduite par la couverture du graphène grandissante et θ_{CHy} est renormalisé par $1 - \theta_{Graphene}$ pour prendre en compte la surface totale du cuivre.

En prenant cela en considération :

$$\frac{d\theta_{Graphene}}{dt} = k_5\theta_{CHy}(1 - \theta_{Graphene})f(\theta_{Graphene}). \quad (3.18)$$

Ici, $f(\theta_{Graphene})$ est un facteur évolutif prenant en compte la géométrie des grains et la diffusion du carbone atomique liées au processus de germination, qui n'est pas explicité ici. En

substituant θ_{CH_4} dans (3.18) par (3.17) on obtient l'expression pour la vitesse de croissance du graphène en présence d'impuretés oxydantes et d'hydrogène :

$$\frac{d\theta_{Graphene}}{dt} = k_4 K_1 \frac{P_{CH_4}}{1 + \frac{2k_3 k_6 K_2 P_{O_2}}{k_5 k_7 P_{H_2}} \theta_*^2} \theta_*^{(n+1)} (1 - \theta_{Graphene}) f(\theta_{Graphene}). \quad (3.19a)$$

En renommant et réarrangeant les constantes on obtient :

$$\frac{d\theta_{Graphene}}{dt} = k_{diss(CH_4^*)} K_{ads(CH_4)} \frac{P_{CH_4}}{1 + k_{inhib} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \theta_*^2} \theta_*^{(n+1)} (1 - \theta_{Graphene}) f(\theta_{Graphene}). \quad (3.19b)$$

Nous explicitons les termes du modèle :

- $\theta_{Graphene}$ représente la surface recouverte par le graphène
- $\frac{d\theta_{Graphene}}{dt}$ est le taux de croissance du graphène
- $k_{diss(CH_4^*)}$ est la constante de réaction de dissociation du méthane sur la surface de cuivre
- $K_{ads(CH_4)}$ est la constante d'équilibre d'adsorption du méthane sur la surface de cuivre
- P_{CH_4} , P_{O_2} et P_{H_2} sont respectivement les pressions de méthane, oxygène et hydrogène.
- θ_* représente la fraction de sites libres sur la surface de cuivre.
- $f(\theta_{Graphene})$ est un facteur prenant en compte les considérations géométriques et de diffusion ayant un impact sur la germination.

- k_{inhib} regroupe plusieurs constantes cinétiques du système en une.

Il en ressort que le taux de croissance du graphène est principalement contrôlé par la pression de méthane P_{CH_4} , et le ratio des pressions, $\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}$. Le taux de croissance est maximal lorsque le terme au dénominateur $k_{inhib} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \theta_*^2$ est minimal. Cela est possible lorsque P_{O_2} est très petit ou lorsque P_{H_2} est grand.

Selon ce modèle, il existe deux façons d'augmenter le taux de croissance, i) minimiser les impuretés ou ii) augmenter P_{H_2} pour réduire l'effet de ces dernières. Néanmoins, une des limites du modèle est que le nombre de sites occupés influe sur le taux de croissance, augmenter P_{H_2} peut donc amener à une saturation des sites à la surface par l'hydrogène et ainsi freiner la croissance.

Une réduction de la pression d'oxygène dans la chambre devrait alors augmenter au maximum le taux de croissance et lorsque $\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} = \frac{1}{k_{inhib}}$ alors $\frac{d\theta_{Graphene}}{dt}$ est exactement à 50% du taux de croissance maximum, que l'on nomme r_{MAX} .

On peut estimer une valeur minimale de la constante k_{inhib} à partir de mesures à deux taux de croissances différents pour des croissances en milieu purifié et non purifié et en faisant des estimations sur le système quant à la pression d'impuretés totale [70].

$$\frac{r_{Graphene}^P}{r_{Graphene}^S} = \frac{1 + k_{inhib} \frac{P_{O_2}^S}{P_{H_2}^S} \theta_*^2}{1 + k_{inhib} \frac{P_{O_2}^P}{P_{H_2}^P} \theta_*^2}, \quad (3.20)$$

ici, les exposants P et S indiquent respectivement les conditions purifiée et standard.

Nos purificateurs de méthane réduisent la concentration en oxygène par un facteur d'au moins 1000 (information fournie par le fabricant), en substituant $P_{O_2}^P = \frac{P_{O_2}^S}{1000}$ et $P_{H_2}^S \approx P_{H_2}^P$ dans (3.15) on obtient :

$$\frac{r_{Graphene}^P}{r_{Graphene}^S} = \frac{1 + k_{inhib} \frac{P_{O_2}^S}{P_{H_2}^S} \theta_*^2}{1 + k_{inhib} \frac{P_{O_2}^S}{1000 P_{H_2}^S} \theta_*^2}. \quad (3.21)$$

En isolant k_{inhib} dans (3.16) on trouve :

$$k_{inhib} = \frac{1}{\theta_*^2} \frac{P_{H_2}^S}{P_{O_2}^S} \frac{\frac{r_{Graphene}^P}{r_{Graphene}^S} - 1}{1 - \frac{r_{Graphene}^P}{r_{Graphene}^S} \frac{1}{1000}}. \quad (3.22)$$

k_{inhib} peut être évalué en utilisant les approximations suivantes :

- $\theta_* \approx 1$ (dans les conditions de croissances utilisées)
- $\frac{r_{Graphene}^P}{r_{Graphene}^S} \approx 30$
- $r_{Graphene}^P < 1min$ dans les conditions purifiées alors que $r_{Graphene}^S$ est entre 20 et 45 minutes dans les conditions standards.
- $P_{O_2}^S = 7,5 \times 10^{-6} Torr$; ceci est déduit de la présence d'impuretés dans la bouteille de méthane, estimée par le fabricant comme inférieure à 15 ppm et pour une pression de 0,5 Torr de méthane nous donne ce chiffre.
- $P_{H_2}^P \approx P_{H_2}^S = 0,05 Torr$

En substituant ces valeurs dans l'équation (3.17), on obtient :

$$k_{inhib} = \frac{0,05 Torr}{7,5 \times 10^{-6} Torr} \frac{30 - 1}{1 - \frac{30}{1000}} \approx \frac{0,05 Torr}{7,5 \times 10^{-6} Torr} \times 3 = 2 \times 10^5. \quad (3.23)$$

Le temps de croissance complète est difficile à estimer dans les conditions purifiées, on peut simplement affirmer qu'il est inférieur à 1 min. Cette valeur de $k_{inhib} = 2 \times 10^5$ est une borne inférieure.

Cette valeur de k_{inhib} nous indique alors que le niveau d'impuretés par rapport à l'hydrogène doit être maintenu à un niveau inférieur à :

$$\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} = \frac{1}{k_{inhib}} = \frac{1}{200\,000} = 5 \times 10^{-6}, \quad (3.24)$$

où 5×10^{-6} est le niveau minimal d'impuretés relatif à H_2 pour obtenir 50% du taux de croissance.

Afin d'estimer le niveau d'impuretés dans la chambre nous devons nous fier aux indications sur les bouteilles. Les sources d'impuretés oxydantes sont :

- Les fuites du système qui laisse rentrer l'air ambiant. Pour cela nous prenons 20% de la pression de base de la chambre (20% d' O_2 dans l'air). Pour une pression de base à 10^{-6} Torr, cela place cette première source d'impuretés à 2×10^{-7} Torr.
- Les impuretés présentes dans la bouteille d'hydrogène, c'est-à-dire 1 ppm.
- Les impuretés présentes dans la bouteille de méthane, c'est-à-dire 15 ppm.

Pour une croissance standard où $P_{H_2} = 50$ mTorr et $P_{CH_4} = 500$ mTorr, on obtient :

$\frac{P_{O_2}}{P_{H_2}} \cong 1 \times 10^{-4}$. Ceci nous permet d'atteindre un taux de croissance de 3% de r_{MAX} seulement.

La Figure 3.1 nous présente différentes couvertures de graphène théoriques en fonction du temps pour deux niveaux d'impuretés dans le système pour des croissances à 1 mTorr de méthane et 50 mTorr d'hydrogène.

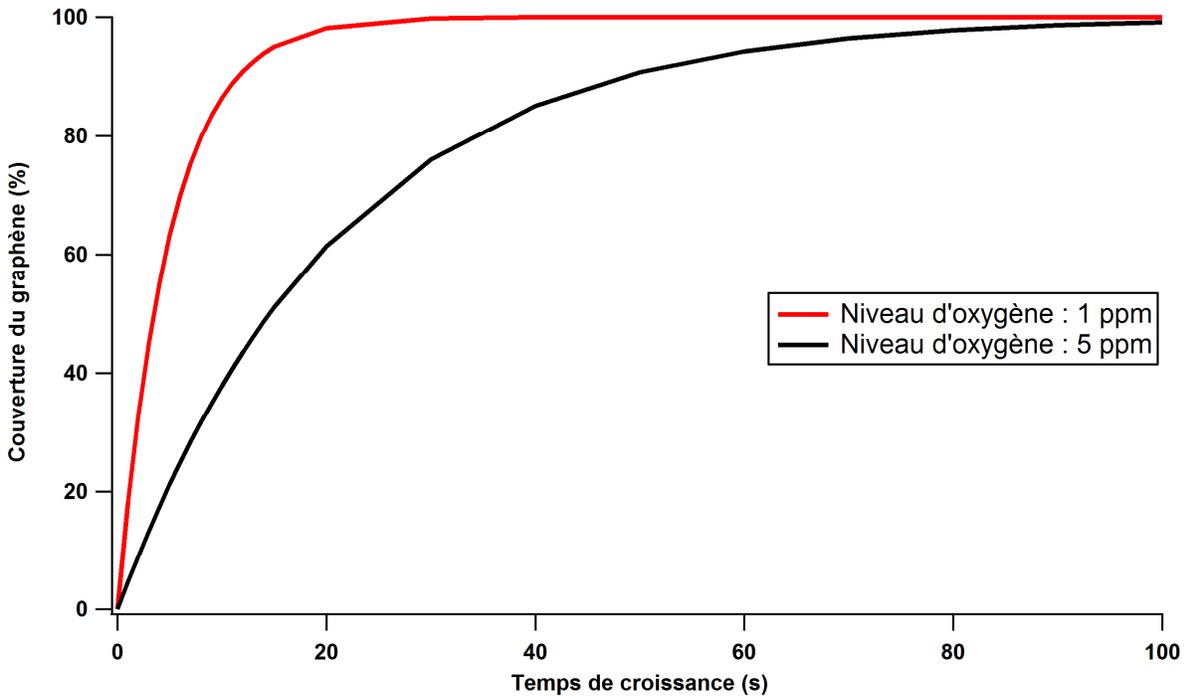


Figure 3.1 Couverture théorique du graphène en fonction du temps pour différents niveaux d'oxygène

Puisque nous nous plaçons dans des conditions où des impuretés sont présentes, l'équation différentielle est alors :

$$\frac{d\theta_{Graphene}}{dt} = k_{diss(CH_4^*)} K_{ads(CH_4)} \frac{P_{CH_4}}{1 + k_{inhib} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}} (1 - \theta_{Graphene}), \quad (3.25)$$

dont la solution est :

$$\theta_{Graphene}(t) = 1 - e^{-K \times t \times \frac{P_{CH_4}}{1 + k_{inhib} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}}}. \quad (3.26)$$

Dans ces conditions, 1 ppm et 5 ppm nous donnent respectivement :

$$\theta_{Graphene}(t) = 1 - e^{-1 \times t \times \frac{1}{1 + 200000 \times \frac{1 \times 10^{-6}}{0.05}}} = 1 - e^{-0.2 t},$$

$$\theta_{Graphene}(t) = 1 - e^{-1 \times t \times \frac{1}{1 + 200000 \times \frac{5 \times 10^{-6}}{0.05}}} = 1 - e^{-0.048 t},$$

où on prend $K = 1$ car nous n'avons aucune information sur cette constante pour le moment.

On voit que pour atteindre une couche complète, il faut beaucoup plus de temps lorsque le niveau d'impuretés augmente.

Afin d'estimer la couverture du graphène au fil de la croissance selon les pressions, nous devons résoudre l'équation différentielle du modèle purifié présenté à l'équation :

$$\frac{d\theta_{Graphene}}{dt} = k_{diss(CH_4^*)} K_{ads(CH_4)} P_{CH_4} (1 - \theta_{Graphene}). \quad (3.27)$$

Cette formule est une équation différentielle linéaire d'ordre 1 dont le paramètre est $\theta_{Graphene}$.

On peut la réécrire sous la forme :

$$\frac{1}{K P_{CH_4}} \frac{d\theta_{Graphene}}{dt} + \theta_{Graphene} = 1, \quad (3.28)$$

où $K = k_{diss(CH_4^*)} K_{ads(CH_4)}$.

La solution de l'équation homogène de ce type d'équation différentielle est de la forme :

$$\theta_{Graphene}(t) = A e^{\frac{-t}{\tau}}, \quad (3.29)$$

où $\tau = \frac{1}{K P_{CH_4}}$. La solution de l'équation différentielle est donc :

$$\theta_{Graphene}(t) = A e^{\frac{-t}{\tau}} + 1, \quad (3.30)$$

or nous savons que $\theta_{Graphene}(t = 0) = 0$ et donc nous pouvons écrire :

$$\theta_{Graphene}(0) = A + 1 = 0, \quad (3.31)$$

avec $A = -1$, la solution pour $\theta_{Graphene}(t)$ est :

$$\theta_{Graphene}(t) = 1 - e^{-K_{P_{CH_4}}t}, \quad (3.32)$$

ceci nous servira à tracer le modèle cinétique que l'on pourra ajuster à nos données afin de valider ce modèle.

4. Méthodologie

Dans ce chapitre, nous présentons la méthodologie utilisée dans le cadre de ce projet de recherche. D'abord les procédés de croissance CVD et de transfert de graphène puis les différentes méthodes de caractérisation et analyse.

4.1. Synthèse du graphène

Nous présentons la méthode utilisée pour la croissance CVD du graphène sur cuivre avec du méthane à basse pression comme précurseur. Cette méthode permet d'obtenir des grains de graphène de haute qualité et monocouche [12]. Afin de faire croître le graphène ainsi, nous avons besoin d'une chambre à haute température et un moyen de faire parvenir les gaz dans la chambre, les maintenir à une pression voulue et les évacuer. La prochaine section détaille notre installation dans nos laboratoires.

4.1.1. Montage

Notre système de croissance est présenté dans la Figure 4.1. Notre chambre de croissance est un tube de quartz flanqué de deux brides en métal afin de le connecter d'une part à l'arrivée des gaz, de l'autre au système de pompes. Le quartz est choisi pour sa résistance aux hautes températures. Ce tube est installé dans un four Lindberg nous permettant de dépasser les 1000 °C à l'intérieur de la chambre. Du côté des gaz, notre assortiment de bombonnes comprend les gaz nécessaires à la croissance tels qu'hydrogène et méthane. Ces bouteilles sont reliées à un système de lignes de gaz contrôlées par des régulateurs de débit qui permettent de réguler le débit de chaque gaz indépendamment. Sur ces lignes de gaz sont installés des purificateurs permettant d'éliminer les impuretés oxydantes présentes dans les gaz en bouteille.

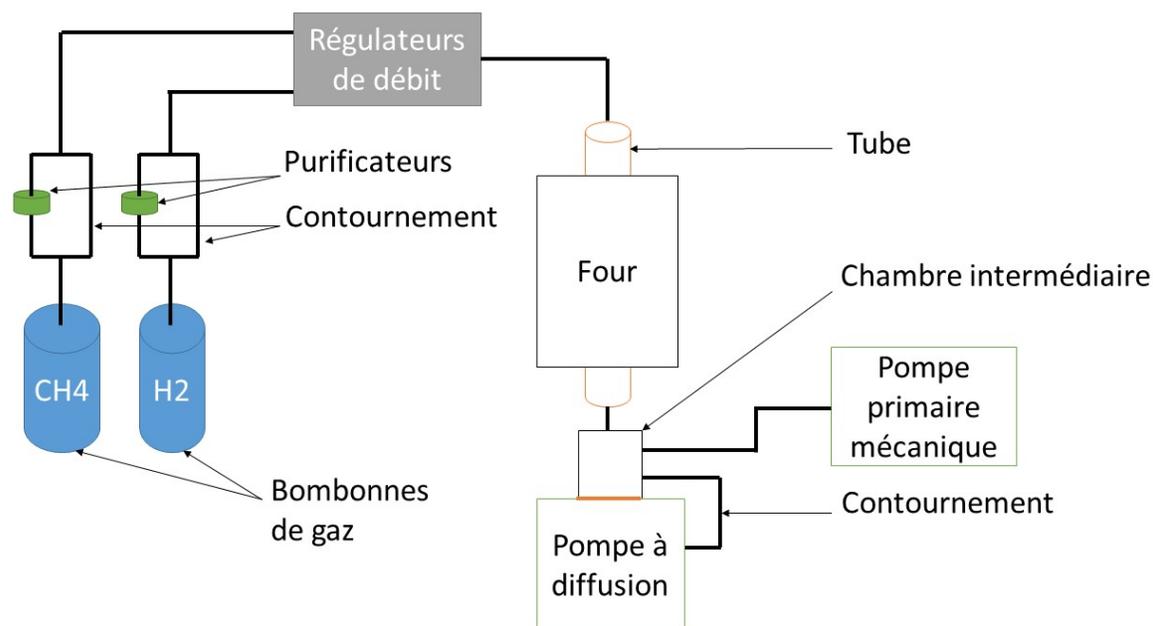


Figure 4.1 Schéma du montage permettant la croissance CVD du graphène.

Ces lignes se rejoignent un peu avant l'entrée du tube afin de pouvoir injecter un mélange homogène dans ce dernier. Le contrôle de débit s'effectue par ordinateur. Une calibration préalable nous permet d'assigner un débit en sccm à la valeur de pression en torr voulue lors de l'expérience. À la fin du tube, notre système de pompe est composé d'une pompe mécanique primaire et d'une pompe à diffusion. La première permet de faire le vide initialement et de supporter la pompe à diffusion. Celle-ci nous permet d'opérer entre 10^{-8} et 10^{-2} Torr. De plus, plusieurs contournements vers la pompe nous permettent de réguler la vitesse de pompage afin d'avoir un contrôle sur les pressions possibles.

4.1.2. Synthèse

Nous présentons ici toutes les étapes nécessaires à la croissance du graphène sur un substrat de cuivre.

Préparation du substrat

La première étape consiste à nettoyer notre substrat de cuivre. Nous utilisons du cuivre en feuillet (cuivre *Alfa Aesar* 13382, pureté 99.8%, 0.025 mm d'épaisseur). Nous coupons ainsi un échantillon d'environ 2 cm de côté. Trois lavages successifs sont effectués :

- 10 minutes dans une solution d'acide acétique 1 M à 60 °C
- 10 minutes dans l'acétone, chauffée à 60 °C
- 10 minutes dans l'IPA à température ambiante

Le nettoyage à l'acide acétique retire l'oxyde présent à la surface du cuivre [75]. Le rinçage acétone IPA est utilisé pour éliminer les traces de graisse sur la surface. Le carré de cuivre est ensuite placé sur une lamelle de quartz que l'on insère dans le tube. Le tube est alors placé dans le four et connecté au système par les deux brides.

Gaz et purificateurs

Nous utilisons trois gaz différents pour notre croissance de graphène. L'hydrogène (Praxair, UHP, *grade* 5, $O_2 < 1$ ppm), le méthane (Praxair, UHP, *grade* 3.7, $O_2 < 15$ ppm) et le dioxyde de carbone (Praxair, Anaérobique, *grade* 4, 99.99% pureté)

Nos expériences requièrent un niveau d'oxygène très faible, chaque ligne de gaz est donc équipée d'un purificateur pour retirer les impuretés oxydantes.

Pour l'hydrogène : DEOXO™. C'est un purificateur qui se sert de l'activité catalytique du palladium afin de former de l'eau avec l'oxygène et l'hydrogène passant dans le purificateur. Comme il y a très peu d'oxygène comparé à l'hydrogène, cela n'impacte en rien notre pression de H_2 . Avec un tel purificateur, l'hydrogène arrive à la sortie de la ligne avec moins de 1 ppb d'oxygène.

Pour le méthane et le CO_2 : SAES Pure Gas Inc. Ces purificateurs sont basés sur un catalyseur de nickel mais nous n'avons pas accès au mécanisme détaillé dû au secret industriel. Le purificateur MC1-950FV utilisé pour le méthane réduit à moins de 1 ppb les impuretés

oxydantes. Pour le dioxyde de carbone, le purificateur utilisé est le MC1-840FV, lui aussi permet de réduire à 1 ppb les impuretés.

Chauffage et recuit

Le vide primaire est établi par la pompe mécanique à environ 1 Torr puis nous basculons vers le pompage par diffusion. Ceci nous permet d'atteindre rapidement une pression de 10^{-7} Torr. Une fois ce vide atteint, nous introduisons l'hydrogène à une pression de 5.10^{-2} Torr qui sera présent tout au long du processus. Le four est refermé sur le tube et réglé pour atteindre 1000 °C. Une fois que le four est atteint 1000 °C, le recuit de 30 minutes commence. Ce recuit permet de modifier la surface du cuivre (augmenter la taille des grains de cuivre) et de nettoyer certains contaminants [13]. À la moitié du recuit, nous introduisons 100 mTorr de CO₂ afin de nettoyer les grains de graphène qui ont commencé à croître à partir des contaminants de carbone présents sur la surface [76]. Lorsque le recuit est terminé, on peut commencer la croissance.

Croissance

Nous introduisons le méthane dans la chambre de façon progressive afin d'éviter de dépasser la pression voulue. On bascule l'arrivée des gaz vers une autre pompe, puis on ouvre le contrôleur du gaz de méthane. Une fois que le débit est stabilisé, on bascule à nouveau l'arrivée des gaz vers le tube. Lors de la croissance, l'hydrogène et le méthane sont présents en même temps dans le tube. Nous coupons le méthane dès que le temps de croissance est écoulé (de 10 secondes à 45 minutes pour nos croissances) et la chambre se vide progressivement vers la pompe. Les deux rampes de pression (d'arrivée et d'évacuation des gaz) introduisent une erreur sur la précision de la dose totale de méthane. Dès que la pression est stabilisée au niveau pré-croissance, le four est éteint puis ouvert une fois que la température passe sous les 950 °C afin de le refroidir plus vite. Les carrés de cuivre sont ensuite récupérés et conservés dans une boîte en plastique pour le transport. Une fois les échantillons de graphène sur cuivre obtenus,

nous pouvons directement les caractériser par microscopie électronique à balayage ou les transférer sur Si/SiO₂ afin d'obtenir des spectres Raman.

4.2. Transfert du graphène sur Si/SiO₂

Le transfert du graphène est la procédure utilisée pour isoler le film de graphène de son substrat de cuivre pour le déposer sur un autre substrat. Le cuivre étant un substrat métallique, le transfert vers un substrat différent est nécessaire pour certaines méthodes de caractérisation (mesures électriques) ou applications.

Dans ce mémoire, tous les transferts ont été réalisés afin d'obtenir des spectres Raman de notre graphène sur Si/SiO₂. Cette étape est nécessaire car un spectre Raman pris directement sur cuivre possède un bruit de fond associé à un plasmon de surface du cuivre [77]. De plus, le substrat choisi de 300 nm d'oxyde de silicium sur silicium introduit un phénomène d'interférence optique qui augmente le contraste entre le graphène et le substrat [78, 79].

La technique utilisée dans ce mémoire est adaptée de la référence [80]. Cette méthode a été adaptée et optimisée par un ancien membre du groupe, Maxime Biron, afin de minimiser les déchirures et impuretés après transfert [81].

1. La face supérieure de l'échantillon de graphène sur cuivre est recouverte de PMMA (*polymethyl methacrylate*) par technique de *spincoat*. Le PMMA est dissout à une concentration de 4% m/v dans du chlorobenzène. Le temps de dépôt par rotation est de 40 secondes à 4000 rpm. Le dépôt est suivi d'un temps de séchage d'une heure.
2. La face opposée non recouverte de PMMA est exposée à un plasma RIE (*Reactive-Ion Etching*, gravure par ions réactifs) afin de retirer le graphène. Le plasma est composé par une pression de 125 mTorr d'oxygène à un débit de 10

sccm et un générateur RF à une puissance de 100 W. L'exposition dure une minute.

3. On dépose l'échantillon sur une solution de persulfate d'ammonium (*Ammonium Persulphate*, APS) à 0.1 M afin de dissoudre le film de cuivre.
4. Après 2 à 3 heures, lorsque tout le cuivre a été dissout, l'échantillon PMMA/Graphène est pêché avec un substrat de Si/SiO₂ puis flotté dans deux bains successifs d'eau dé-ionisée pour le nettoyer.
5. L'échantillon est pêché une dernière fois sur le substrat choisi de Si/SiO₂. Ce dernier a subi un nettoyage par sonication dans l'acétone de 15 minutes, un rinçage à l'IPA de 5 minutes puis séché par jet d'azote.
6. L'échantillon est mis à sécher afin que le graphène adhère bien à la surface du substrat. Si l'on passe cette étape, le graphène ne tiendrait pas sur le Si/SiO₂.
7. Une fois sec, l'échantillon est mis à tremper dans un pétri d'acétone durant une heure afin de dissoudre le PMMA entièrement. Il est rincé dans un pétri d'IPA pendant 15 minutes afin d'enlever les traces d'acétone.
8. L'échantillon est séché par jet d'azote et il est maintenant prêt pour la caractérisation Raman.

Il est possible d'utiliser du chlorure de fer plutôt que du persulfate d'ammonium pour dissoudre le cuivre, c'est le composé utilisé pour la fabrication de circuits électroniques. Dans la littérature, il a été rapporté que le persulfate d'ammonium introduit le moins de défauts et est préférable [82].

4.3. Caractérisation des échantillons de graphène

Maintenant que nous avons vu comment synthétiser et transférer du graphène, nous présentons dans cette section la méthodologie utilisée pour la caractérisation et l'analyse de nos échantillons. C'est-à-dire la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman et l'analyse d'images grâce au logiciel Fiji.

4.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est utilisée dans cette maîtrise pour imager et ainsi caractériser la morphologie du graphène sur cuivre. Dans le cas des croissances partielles, il nous permettra de mesurer la couverture, la densité de germination et la taille des grains. Nous pouvons également identifier plusieurs autres structures ou éléments morphologiques comme les bicouches et multicouches de graphène, des trous, des rides de graphène, des points d'impuretés. La morphologie du cuivre sous-jacent est également apparente, on peut identifier les facettes, la topologie et les grains cristallins du cuivre.

Le MEB est une technique d'imagerie qui consiste à balayer un faisceau d'électrons collimatés sur une surface. L'intensité des électrons secondaires et/ou rétrodiffusés est mesurée en fonction de la position du faisceau. L'image est ensuite reconstruite à partir de cette cartographie et la résolution est principalement définie par la taille du faisceau. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons qui subissent une perte d'énergie petite par rapport à l'énergie incidente et sont analysés principalement dans la région spéculaire (un angle miroir par rapport au faisceau incident). Comme ces électrons sont dans un faible angle solide, l'intensité au détecteur est très sensible à la morphologie de la surface.

Les électrons secondaires sont des électrons qui sont générés dans le milieu suite à l'interaction du faisceau primaire avec l'échantillon. En moyenne un électron secondaire est produit par 40 eV d'énergie déposé. Ainsi un électron de 3 keV génère plus de 75 électrons

secondaires considérant toutes les générations. Considérant les collisions multiples, les électrons quittant la surface ont une énergie inférieure à 20 eV. L'information provient des électrons qui quittent l'échantillon. À cette énergie les électrons ont un libre parcours moyen d'environ 5 nm ce qui définit la profondeur d'analyse. Le libre parcours moyen est dépendant du matériau ce qui donne un contraste chimique.

Le libre parcours moyen augmente exponentiellement avec l'énergie du faisceau [83] et le graphène est essentiellement transparent aux électrons du faisceau incident. On observe peu ou pas de contraste si on utilise les électrons rétrodiffusés pour l'imagerie. Pour la même raison les électrons secondaires sont uniquement générés dans le substrat de cuivre. Ces électrons secondaires à plus faible énergie peuvent interagir avec le graphène et sont bloqués proportionnellement à l'épaisseur (nombre de couches) de ce dernier [84]. Il faut noter aussi que le travail de sortie du matériau est une barrière à l'émission des électrons et a un effet sur le contraste.

Ainsi avec ces contrastes, cette méthode permet la caractérisation des films de graphène sur cuivre de manière rapide, non-destructrice et permet de distinguer les différentes morphologies du graphène.

À la Figure 4.2 a) on peut voir une couche incomplète de graphène. Le contraste est principalement attribué aux électrons secondaires et la zone claire représente la surface du cuivre tandis que les îlots sombres sont des îlots de graphène. La Figure 4.2 b) est une surface de cuivre complètement recouverte de graphène. Le contraste est donné par différents grains de cuivre. Les différentes orientations cristallines des grains changent l'orientation de la surface par rapport au faisceau incident et ce qui résulte en un contraste différent lié aux électrons rétrodiffusés.

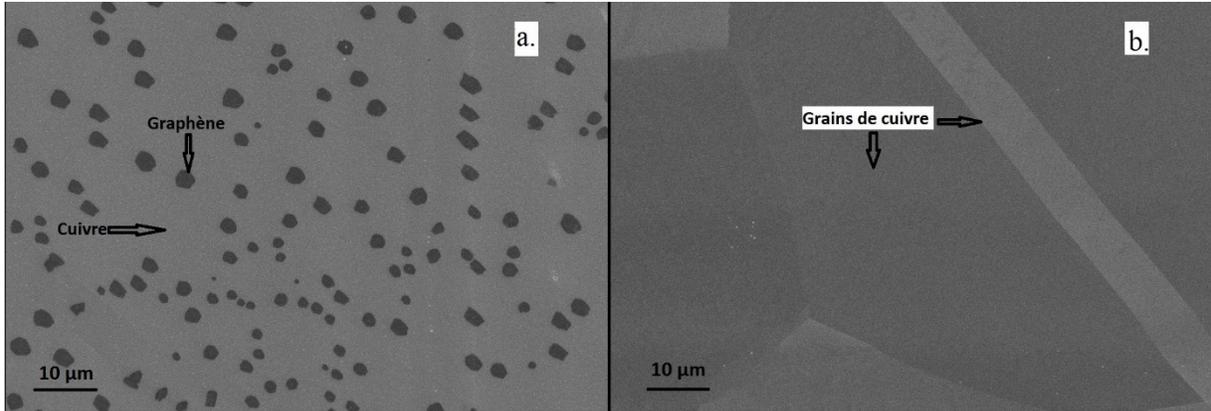


Figure 4.2 Images MEB de couches de graphène a) complète et b) partielle, sur cuivre.

Le MEB peut également détecter les impuretés et les défauts sur la surface du graphène [85, 86] comme on peut le voir à la Figure 4.3.

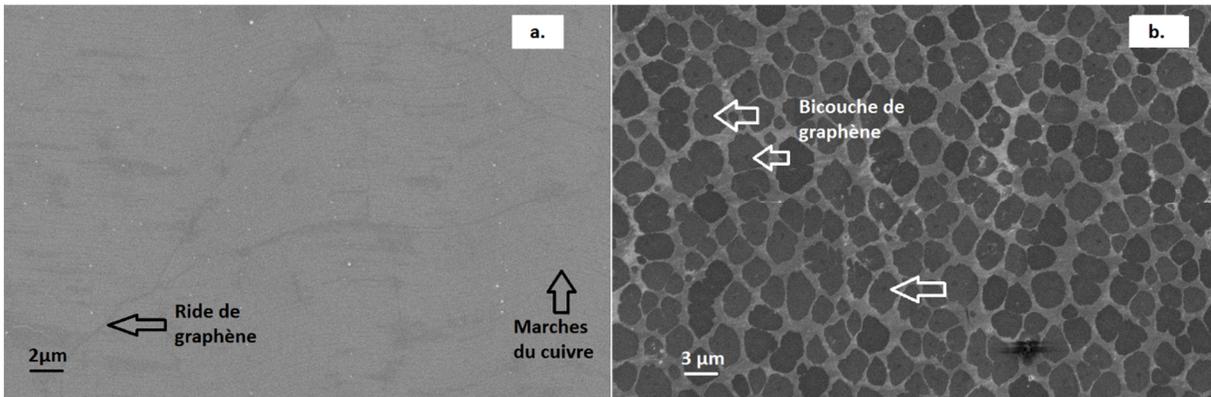


Figure 4.3 Images MEB d'échantillons de graphène sur cuivre à différents grossissements présentant divers défauts et caractéristiques.

Tout d'abord, sur la Figure 4.3 a) on peut observer la structure des terrasses et des marches du cuivre sous le graphène ainsi que les rides présentes sur un film de graphène continu. Nous attribuons ces rides à une différence de coefficient de dilatation thermique entre le cuivre et le graphène. Après la croissance à 1000 °C, le four est refroidi et le cuivre se contracte tandis que

le graphène s'étend en se refroidissant, cela a pour effet d'exercer une contrainte mécanique qui provoque l'apparition de ces rides [13].

Nous pouvons observer des bicouches au centre de nos grains sur la Figure 4.3 b). Le contraste plus foncé d'un petit grain au centre d'un grain de graphène nous renseigne sur l'épaisseur de la couche de graphène à cet endroit. Comme vu plus haut, le graphène présente un contraste plus sombre en bloquant une partie des électrons secondaires, une bicouche bloquera plus d'électrons secondaires et apparaîtra donc plus sombre.

Nous avons utilisé un microscope électronique Omicron modèle *NanoSAM Lab* à balayage équipé d'une colonne UHV Gemini de Zeiss avec une résolution de 3 nm. Cette colonne a la particularité d'avoir un « *beam booster* », qui permet de maintenir une bonne résolution vers les basses d'opération à 1keV. De plus le « *beam booster* » maintient un voltage positif de 8 kV près de l'extrémité de la colonne et attire ainsi un grand nombre d'électrons secondaires ce qui permet d'augmenter le signal d'électrons secondaires détectés [87]. Une énergie du faisceau incident de 3 keV a été sélectionnée pour optimiser le contraste. Le courant du faisceau a été choisi entre 100 pA et 600 pA pour optimiser la résolution.

4.3.2. Spectroscopie Raman

Dans ce mémoire, nous avons principalement utilisé la méthode Raman pour s'assurer de la présence de graphène, du nombre de couches sur nos échantillons ainsi que de sa qualité cristalline. La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation utilisant les pertes d'énergie des photons diffusés par les molécules de l'échantillon. Ces pertes d'énergie correspondent normalement aux énergies des vibrations moléculaires. Dans le cas de cristaux moléculaires comme le graphène, on excite les modes collectifs de vibration ou phonons. Les bandes de perte d'énergie associées aux phonons dans la région entre 1200 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} telles qu'illustrées à la Figure 4.4 sont utiles pour caractériser un échantillon de graphène. On peut observer trois bandes.

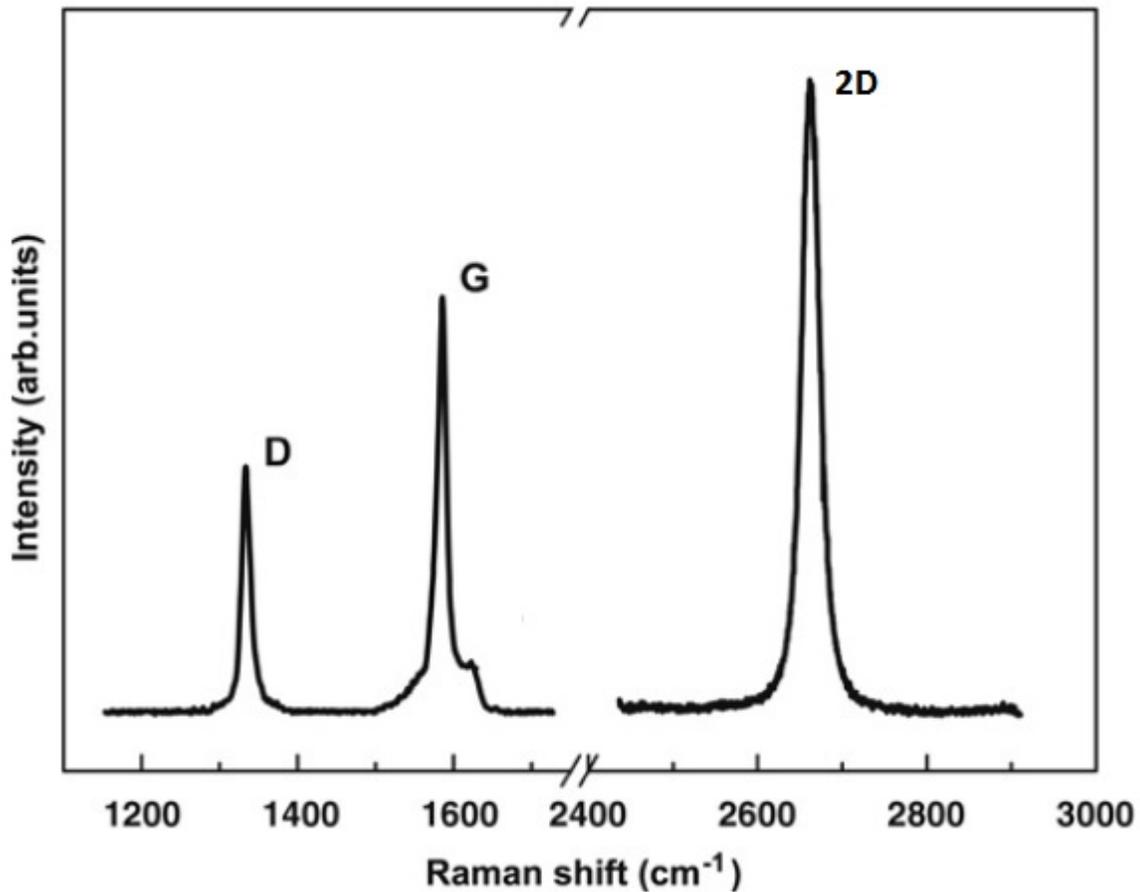


Figure 4.4 Spectre Raman sur un échantillon de graphène transféré sur Si/SiO₂. Longueur d'onde du laser, 514 nm. [88]

La bande G situé autour de 1560 cm⁻¹ est un mode de phonons associé à l'hybridation sp² du carbone [89] (dont le graphène est entièrement composé). Cette bande est proportionnelle au nombre de liens sp² et nous renseigne ainsi sur la présence de graphène/graphite. La bande D, associée à l'hybridation sp³ du carbone [89], se trouve autour de 1360 cm⁻¹. Un lien sp³ est créé par un défaut de maille ou un lien hors plan comme dans le cas d'une fonctionnalisation. Ces liens sont absents d'un échantillon de graphène sans défauts. Il est donc utile pour s'assurer de la qualité de nos échantillons. L'intensité de la bande D est également proportionnelle au nombre de défauts, le rapport D/G est une bonne mesure de la qualité cristalline du graphène. Le dernier pic important de notre analyse Raman est le pic 2D (parfois appelé G') qui se trouve aux alentours de 2700 cm⁻¹. Ce pic est particulièrement utile pour quantifier le nombre de

couches de graphène de notre échantillon. Le rapport des pics 2D/G varie fortement entre le graphène monocouche et bicouche. La largeur à mi-hauteur du pic est également utilisée pour déterminer le nombre de couches [89].

Un faisceau laser monochromatique (514 nm dans notre cas) est focalisé sur notre échantillon de graphène transféré sur Si/SiO₂. La lumière réfléchiée des photons Raman est analysée après avoir filtré la longueur d'onde du laser initial. Le faisceau subit une dispersion afin d'isoler angulairement chaque longueur d'onde et un capteur CCD récolte les photons. Chaque partie du capteur CCD reçoit ainsi les photons d'une certaine longueur d'onde. En traçant le nombre de comptes selon la longueur d'onde on obtient notre spectre Raman.

Dans cette étude, nous avons utilisé un appareil Raman Renishaw Invia avec un laser de longueur d'onde 514 nm. Un objectif 50X servait à focaliser le rayon laser de 4 mW sur un site de l'échantillon d'environ 1 μm de diamètre. Le logiciel *Wire* de la même compagnie nous permet d'analyser nos pics de façon numérique.

4.3.3. Analyse d'images

Nous voulons déterminer la couverture de la surface, la densité de germination et la taille moyenne des grains, pour cela il nous faut analyser nos images. Afin d'extraire l'information de nos images MEB, nous utilisons le logiciel d'analyse d'image ImageJ v1.50b pour analyser les caractéristiques de nos croissances de graphène. Fiji est une distribution d'ImageJ incluant un grand nombre de modules d'extension pour la recherche scientifique. Nous détaillons ici comment ont été obtenues ces mesures ainsi que leur erreur associée.

Couverture du graphène

Afin de mesurer la couverture d'une croissance partielle de graphène, nous devons partir d'une image obtenue par MEB. Nous commençons par retirer la barre de données qui ne nous sert pas. L'histogramme nous renseigne sur la distribution des niveaux de gris. On remarque dans l'encadré à la Figure 4.5 que l'histogramme présente deux gaussiennes qui ne se chevauchent pas, ces deux courbes représentent les distributions des niveaux de gris des grains d'une part et du substrat d'autre part. Cela nous facilite la sélection du critère de séparation, que

l'on choisit entre les deux gaussiennes. En connaissant les niveaux de gris du substrat et des grains de graphène on peut ajuster le contraste de l'image en changeant le *Threshold* que l'on choisit au milieu des deux niveaux pour n'avoir plus que du noir et blanc. La fonction *Threshold* sépare en deux (noir et blanc) les niveaux de gris, en noir les valeurs inférieures au *Threshold* et en blanc les valeurs supérieures. Typiquement, le fond de l'image (le substrat de cuivre) a un niveau de gris autour de 115 tandis que les grains plus foncés sont autour de 65. Ces valeurs sont dépendantes de notre MEB ainsi que des réglages que nous avons gardés constants pour cette maîtrise. L'image obtenue, à la Figure 4.5, nous montre les grains noirs sur un fond blanc.

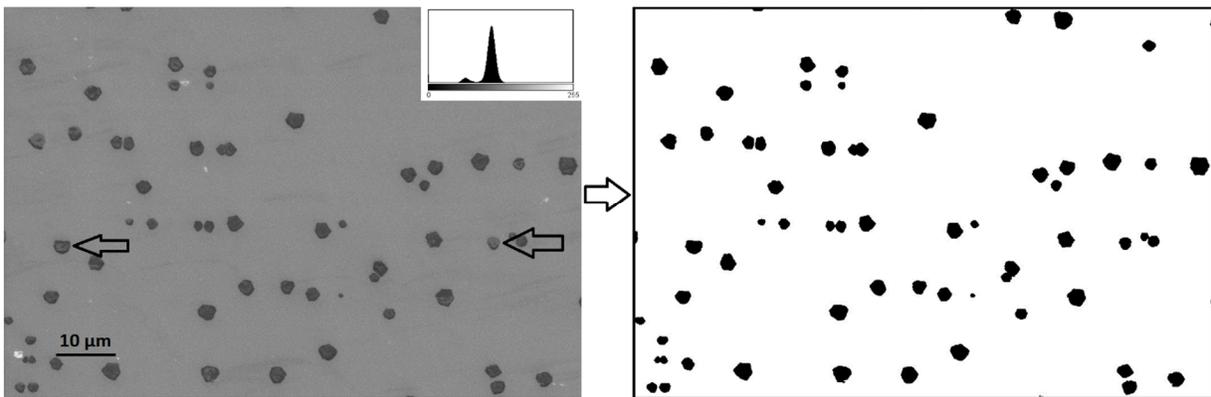


Figure 4.5 Image MEB d'une croissance et l'image obtenue après ajustement du contraste.

On remarque que certains grains sont plus clairs au centre, on obtient alors un cercle noir avec une tâche blanche au centre. Afin de les compter dans leur entièreté, nous faisons appel à une autre fonction de Fiji, la Fonction *Binary->Close*. Cette fonction remplace chaque pixel par la valeur minimum (la plus sombre) situé dans le voisinage 3x3. En l'itérant plusieurs fois (selon la taille des trous), nous pouvons fermer les trous se situant à l'intérieur d'un îlot sans rajouter de pixels noirs en dehors.

Grâce au logiciel nous pouvons sélectionner uniquement les régions en noir et mesurer la surface totale (nombre de pixels noirs) avec la fonction *Measure*. Cette fonction somme tous les pixels sélectionnés. Puis nous mesurons la surface totale de l'image en nous servant de la même fonction mais en ayant sélectionné toute l'image. Le rapport des deux multiplié par 100 nous donne le pourcentage de couverture du graphène pour la région observée.

Pertinence de la mesure et erreur :

Pour nous assurer que notre mesure de la couverture de graphène soit pertinente et représentative, nous prenons plusieurs images de différentes régions pour chaque croissance. De petites variations existent entre ces régions, typiquement nous observons 1-10% d'écart de couverture entre deux images. Les images sont prises sur une région assez grande pour contenir un bon ensemble de grains de graphène, une image d'un ou quelques grains ne serait pas représentative de la couverture totale. Ici nous considérons l'erreur statistique et non l'erreur pouvant provenir du critère de sélection, la jugeant trop petite (Nos gaussiennes étaient clairement séparées).

L'erreur sur la mesure de la couverture du graphène peut venir du fait que les régions sélectionnées soient différentes du reste de la croissance (on minimise cela par le nombre d'images analysées). Après avoir obtenue la couverture pour chacune de ces régions, on prend la moyenne (fonction AVERAGE() dans Excel) comme pourcentage de surface du graphène pour cette croissance. L'erreur type est ensuite calculée sur Excel en divisant l'écart type (fonction STDEV.S()) par la racine carrée du nombre d'images analysées.

$$err = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (4.1)$$

Où *err* est l'erreur type, σ est l'écart type et *n* le nombre d'images analysées.

Densité de germination

La densité de germination est la mesure du nombre de grains de graphène pour une surface donnée, nous utilisons dans ce mémoire le μm^2 . Afin d'obtenir cette mesure, nous devons compter le nombre de grains dans nos images obtenues par MEB. Fiji nous facilite un peu ce travail en proposant un module d'extension de comptage de cellules destiné à la biologie (Plugin : *Cell Counter [90]*) mais qui sert le même rôle dans notre cas. Nous devons ainsi cliquer sur chaque grain observé sur l'image et le plugin laisse un symbole sur le grain sélectionné tout en comptant le nombre total de clics. En connaissant le nombre de grains dans l'image, il ne nous reste qu'à déterminer la surface totale de l'image en utilisant l'échelle donnée par le logiciel de notre microscope. On peut donc calculer la densité de germination ainsi :

$$N_x = \frac{N}{A} . \quad (4.2)$$

Dans cette formule, N_x est la densité de germination en comptes/ μm^2 , N le nombre de comptes et A l'aire en μm^2 .

Dans ce cas également l'erreur provient du fait que les régions étudiées peuvent ne pas être représentatives. C'est pourquoi nous effectuons ces mesures sur plusieurs images. On prend ensuite la moyenne des densités de germination obtenues pour notre résultat et on calcule l'erreur type pour les barres d'erreurs.

Taille moyenne des grains

Pour calculer la taille moyenne des grains nous nous servons de nos données sur le nombre de grains pour une région donnée, la densité de germination et la couverture du graphène et la surface de la région analysée. En connaissant tout cela, nous pouvons déterminer la surface moyenne des grains.

$$S = C * A , \quad (4.3)$$

$$S_g = \frac{S}{N} . \quad (4.4)$$

Où C est le ratio de la couverture du graphène sur la surface totale, S la surface totale des grains et S_g la surface moyenne d'un grain.

Avec la surface moyenne des grains on peut connaître la taille moyenne de nos grains en supposant qu'ils aient une forme hexagonale (la forme la plus proche de nos croissances). La formule pour calculer l'aire d'un hexagone est :

$$A_{hexagone} = \frac{3\sqrt{3}}{2} r^2 \quad (4.5)$$

Où $A_{hexagone}$ est l'aire d'un hexagone et r le « rayon » d'un hexagone. La longueur de l'hexagone (diamètre) est donc :

$$L = 2 \sqrt{\frac{2S_g}{3\sqrt{3}}} . \quad (4.6)$$

L'erreur est calculée par la propagation des incertitudes des erreurs sur la densité de germination, la couverture et le nombre de grains.

5. Résultats et discussion

Les résultats de ces travaux concernent tout d'abord la présence de graphène sur les différents types d'échantillons obtenus par CVD. Les effets à température fixe de la pression de CH_4 et de la dose totale de méthane sont d'abord mesurés pour ensuite nous concentrer sur l'effet de la température sur la cinétique de croissance.

5.1. Croissance CVD du graphène sur substrat de cuivre

Pour étudier la cinématique de croissance en dépôt de phase vapeur du graphène sur cuivre, nous avons établi les conditions pour notre système de croissance afin d'obtenir des croissances avec un recouvrement total ou des croissances partielles. Nous présentons à la Figure 5.1 des images MEB montrant les différences morphologiques des couches obtenues avec ces deux conditions distinctes. Les spectres pour chaque croissance sont inclus dans l'image en encadré.

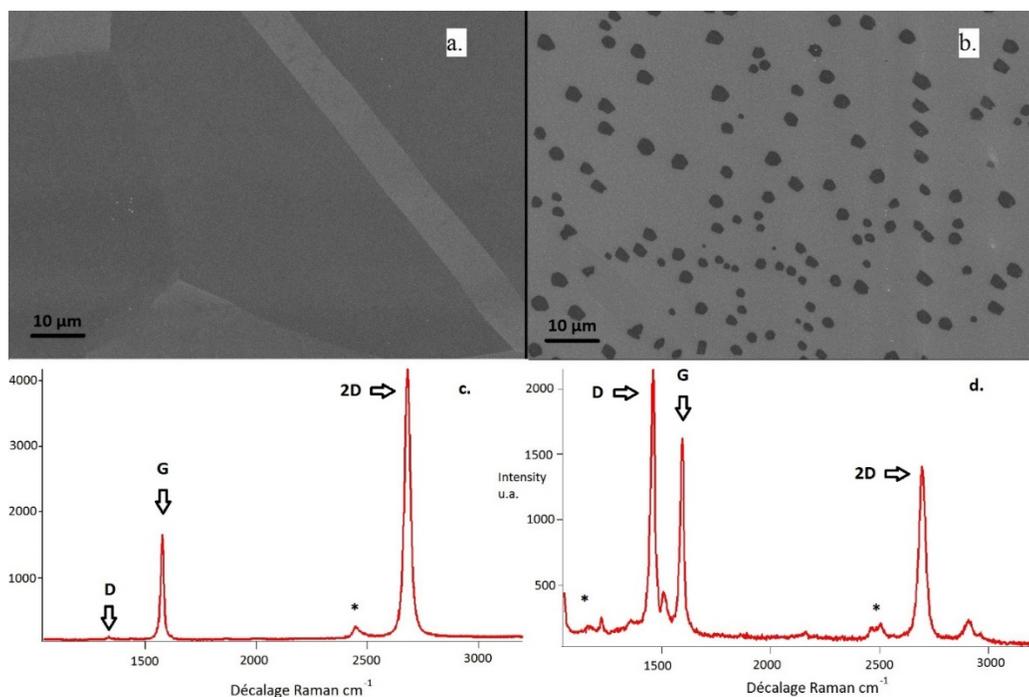


Figure 5.1 Images MEB de croissances sur cuivre a) complète (450 mTorr CH_4 , 10 min, 1000 °C) et b) partielle (10 mTorr CH_4 , 10 s, 1000 °C) c) Spectre Raman correspondant à l'image a) d) Spectre Raman correspondant à l'image b).

L'image de la croissance complète (Figure 5.1.a) ne donne pas d'indication quant à la présence de graphène, on observe différentes orientations cristallines du cuivre, mais on ne peut pas distinguer de contraste entre le graphène et le substrat. À partir des spectres Raman, on distingue bien les pics associés au graphène, tel que décrit dans le chapitre précédent. Le spectre Raman nous indique également qu'il s'agit bien d'une monocouche étant donné le ratio 2D/G d'environ 2. La bande D, qui est proportionnelle aux défauts, est très petite, ce qui indique que ces échantillons de graphène sont de bonne qualité.

Pour la croissance partielle (Figure 5.1.b), le contraste est flagrant entre les grains de graphène (foncés) et le substrat de cuivre (plus clair). Pour s'en assurer, le spectre Raman nous montre que les mêmes pics que sur la Figure 5.1.c) sont présents. Toutefois on observe une différence importante d'intensité du mode D, indiquant qu'il y a plus de défauts pour les croissances partielles que pour la monocouche complète. Ceci est clairement visible à partir des bandes G et 2D, qui sont d'égales intensités pour les échantillons de croissance partielle. On note également dans les images que les grains présentent une morphologie de type hexagonale non régulière.

Les pics annotés * sont des pics associés aux contaminants introduits lors du transfert (PMMA). Les contaminants semblent plus présents sur la croissance partielle, peut-être à cause d'un attachement aux bords des grains.

Comme nous l'avons vu, la monocouche de graphène complète ne nous fournit aucune indication sur la cinétique au cours de la croissance. Nous devons donc nous concentrer sur des croissances incomplètes et extraire les informations relatives à la cinétique en analysant les îlots de graphène.

5.2. Validation expérimentale et application du modèle cinétique

5.2.1. Linéarité du modèle selon P_{CH_4}

Afin de montrer la linéarité du modèle en fonction de P_{CH_4} , nous avons effectué des croissances à dose de méthane constante (100 mTorr.s) en variant la pression de méthane entre 2.5 et 20 mTorr et le temps de croissance entre 5 et 40 secondes. La pression d'hydrogène est maintenue à 50 mTorr pour toutes les croissances. Les résultats des quatre croissances sont présentés à la Figure 5.2.

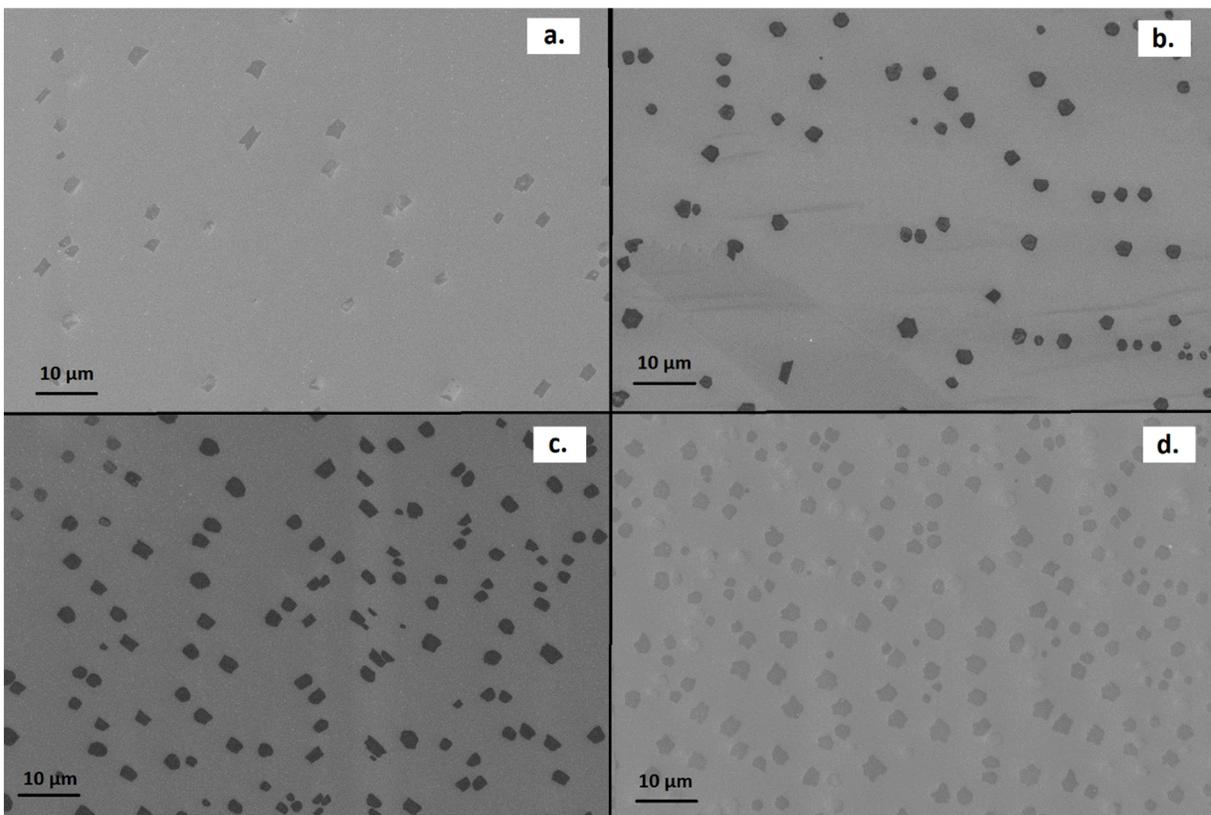


Figure 5.2 Images MEB de croissances de graphène sur cuivre à 1000°C, grossissement 3000X. A) 2.5 mTorr CH₄ b) 5 mTorr CH₄ c) 10 mTorr CH₄ d) 20 mTorr CH₄.

On observe sur la Figure 5.2 que la couverture du graphène varie fortement d'une croissance à l'autre. On note également que le taux de germination augmente avec la pression de méthane, alors que la taille des grains semble constante. Lorsque l'on analyse ces croissances, on obtient les données sur le recouvrement du graphène présentées à la Figure 5.3.

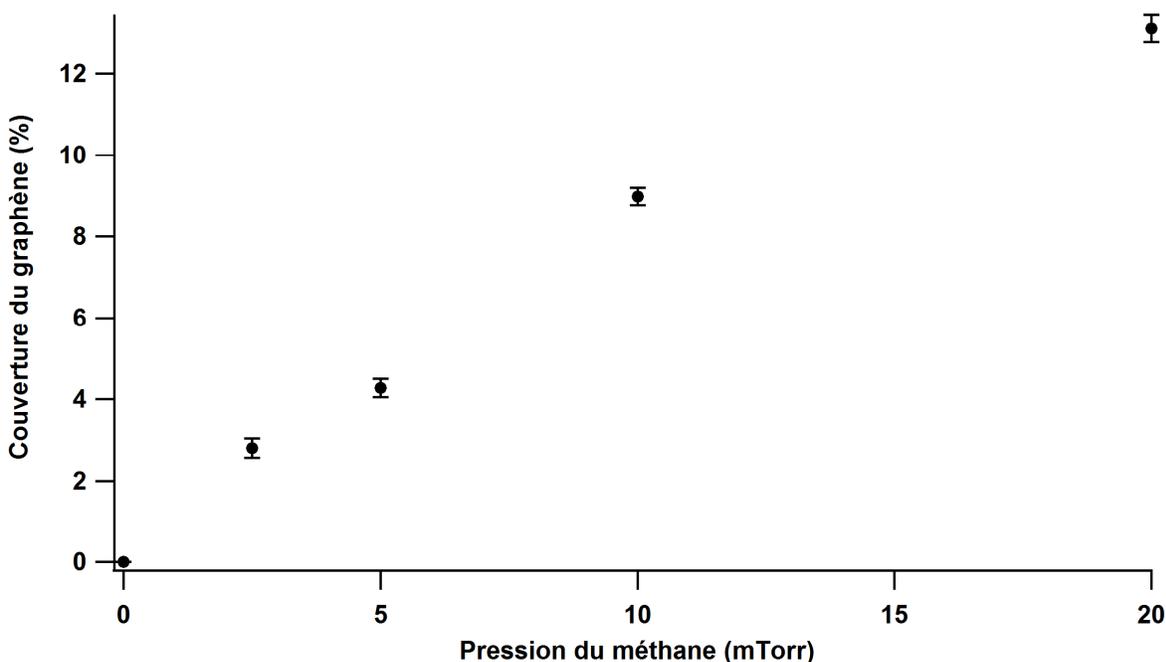


Figure 5.3 Pourcentage de couverture du graphène CVD sur cuivre en fonction de la pression de méthane après des étapes d'exposition à des doses constantes de 100 mTorr.s.

Le graphique présenté à la Figure 5.3 nous renseigne sur l'évolution de la couverture de la couche de graphène en fonction de la pression de méthane. On obtient un recouvrement allant de près de 3% pour une croissance à 2.5 mTorr à plus de 13% pour la croissance à 20 mTorr. Le point en (0,0) indique que sans méthane, on n'observe aucune croissance de graphène. Cela a été vérifié expérimentalement en effectuant une croissance sans ajout de méthane. Nos données sont extraites d'images MEB. Pour chaque échantillon de graphène, plusieurs régions ont été analysées et chaque point représente la moyenne des couvertures observées. L'erreur sur la mesure provient du fait que la croissance n'est pas forcément homogène dans les régions observées. Afin de limiter l'impact de cette erreur, nous prenons des images MEB de la région la plus large possible tout en restant parfaitement analysable, de plus, en multipliant les images, nous réduisons encore cette erreur. C'est pour cette raison que les barres d'erreurs sont si petites.

Les couvertures de graphène suivent une évolution monotone avec la pression de méthane et on voit que cette évolution est quasiment linéaire pour cette fourchette de pression de 2 à 20 mTorr. On en conclut que plus la pression augmente, plus la couverture de graphène sera élevée, et ce pour une même dose totale de méthane.

Afin de déterminer le taux de croissance (c'est-à-dire la vitesse avec laquelle les grains de graphène grossissent), nous avons simplement divisé la couverture totale par le temps de croissance. Ceci nous donne une vitesse de croissance en pourcentage de monocouche par seconde. Ce calcul suppose que le temps de germination est négligeable par rapport au temps de croissance des grains. Nous avons vu à la Figure 5.2 que la croissance la plus rapide (à 20 mTorr de méthane) est aussi la plus recouverte, et ce en 5 secondes à peine. On estime donc que le temps de germination est extrêmement rapide et bien en deçà d'une seconde.

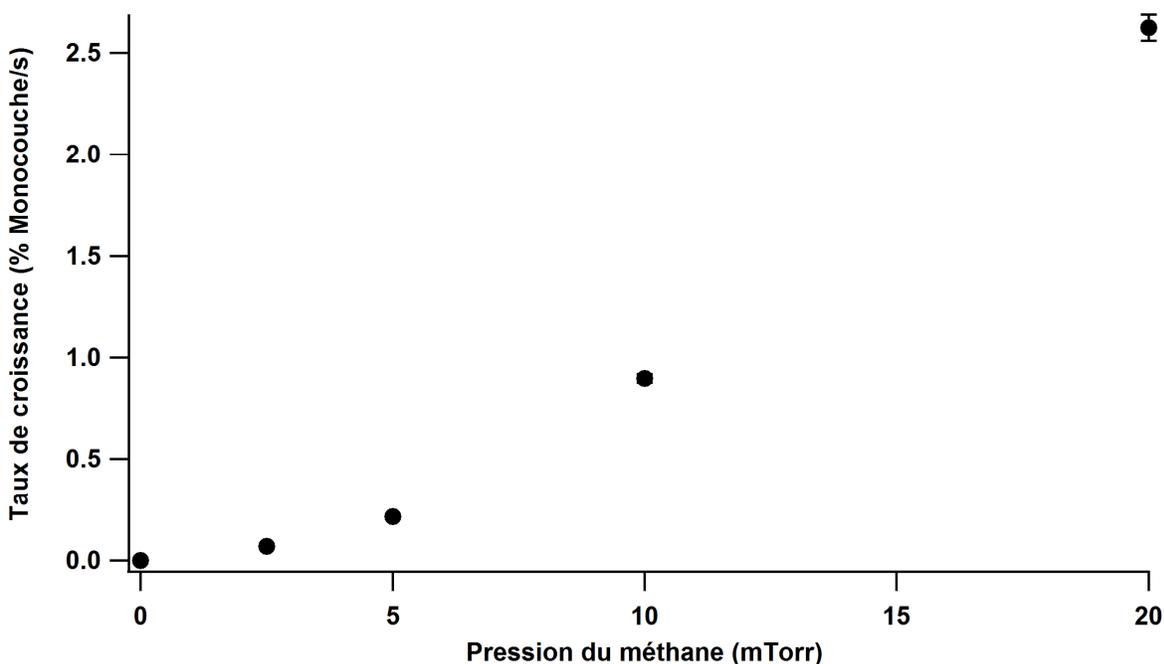


Figure 5.4 Taux de croissance du graphène CVD sur cuivre en fonction de la pression de méthane pour une dose constante (100 mTorr.s).

La Figure 5.4 présente le taux de croissance en fonction de la pression de méthane. On remarque que les taux de croissances varient de 0.07% de monocouche par seconde pour la croissance la plus lente (à 2.5 mTorr de méthane) à 2.6% de monocouche par seconde pour la plus rapide (à 20 mTorr).

Comme pour la couverture, le taux de croissance est proportionnel à la pression de méthane utilisée pour la croissance, ce qui correspond bien au modèle qui prédit que le taux de croissance doit augmenter linéairement avec la pression de méthane. Cependant l'évolution du taux de croissance n'est plus linéaire sur toute la gamme, elle semble linéaire seulement à partir de 5 mTorr jusqu'à 20 mTorr. Il semble donc que les limites du modèle ne permettent pas de reproduire le comportement aux très faibles pressions de méthane (<2 mTorr). Il est à noter que cette déviation est nécessaire pour que notre courbe passe finalement par l'origine (c'est-à-dire sans méthane, pas de croissance).

Pour étudier le modèle, nous avons utilisé des pressions de méthane comprises entre 2 et 20 mTorr. Lorsque la pression de méthane purifié est de 20 mTorr et la pression d'hydrogène purifié est de 50 mTorr, la pression d'oxygène résiduelle maximale atteint $7.57 \cdot 10^{-9}$ Torr. Le modèle prédit alors que nous atteignons un taux de croissance de 97% de r_{MAX} , on suppose donc que nous sommes dans un régime purifié. Ces suppositions nous serviront à tracer la courbe théorique de la couverture en fonction de la dose de méthane.

Dans ces conditions, on peut réécrire le modèle sous cette forme :

$$\frac{d\theta_{Graphene}}{dt} = k_{diss(CH_4^*)} K_{ads(CH_4)} P_{CH_4} (1 - \theta_{Graphene}) \quad (5.1)$$

5.2.2. Ajustement du modèle aux données

Maintenant que l'on a montré que le taux de croissance évolue linéairement avec la pression de méthane, il nous faut trouver une façon de déterminer les coefficients $k_{diss(CH_4^*)} K_{ads(CH_4)}$. Pour cela, nous avons procédé à des croissances à une pression de méthane constante de 2 mTorr, mais avec une dose totale variable. Ces variations de la dose ont été obtenues grâce à des temps de croissance variant de 7 à 600 secondes, ce qui équivaut à une dose totale de méthane entre 14 et 1200 mTorr.s. La pression d'hydrogène était constante pour toutes les croissances, à 50 mTorr.

Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés à la Figure 5.5 avec des échantillons de graphène avec des couvertures partielles entre 6% et 100% d'une monocouche complète. La croissance la plus longue, celle à 600 s a donné la couche complète. La variation

de la couverture du graphène en fonction de la dose de méthane suit un comportement asymptotique (saturation) qui semble très similaire à celui de la courbe ajustée aux données obtenues grâce au modèle théorique.

La courbe du modèle est obtenue grâce à l'équation (5.1) dont la solution est :

$$\theta_{Graphene}(t) = 1 - e^{-KP_{CH_4}t},$$

où K est le produit $k_{diss(CH_4^*)}K_{ads}(CH_4)$. La première valeur de KP (ou τ) utilisée a été choisi par essai-erreur avant de procéder à un ajustement par la méthode des moindres carrés (décrit plus bas).

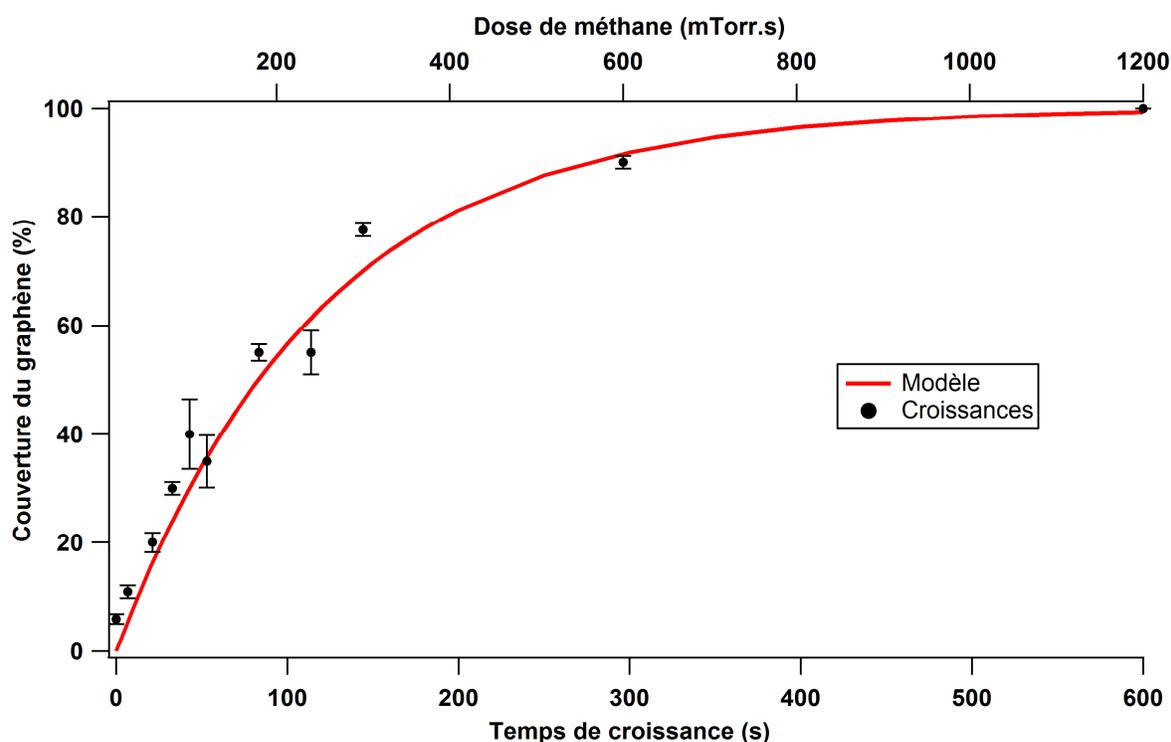


Figure 5.5 Pourcentage de la couverture de graphène CVD sur cuivre en fonction de la dose de méthane totale. En bleu les résultats expérimentaux, en rouge la courbe ajustée aux données selon le modèle présenté au chapitre 3. Barres d'erreurs multipliées par 2.

On observe sur la Figure 5.5 que notre modèle décrit bien les données expérimentales, avec une valeur de R^2 , après ajustement, de 0.9827. L'équation de notre modèle et nos résultats mettent en avant deux régimes de croissances, tout d'abord un régime linéaire correspondant à la

germination initiale et à la croissance des îlots, puis un régime de saturation entre 40 et 100% de couverture. Ce ralentissement de la croissance autour de 40% de couverture est dû au mécanisme de catalyse de la croissance du graphène. Le substrat de cuivre est essentiel à la croissance, car il permet de dissocier le méthane en carbone atomique afin de former le graphène. En début de croissance, toute la surface est disponible pour dissocier le méthane. Au fur et à mesure que le graphène recouvre le cuivre, il passive sa surface, limitant ainsi la catalyse aux zones non recouvertes, ce qui réduit la vitesse de croissance [12, 20].

À 2 mTorr de pression de méthane, la croissance est assez ralentie pour pouvoir observer de faibles couvertures. Les données de couvertures obtenues par analyse des images MEB sont une moyenne de plusieurs régions de chaque échantillon. L'erreur relative obtenue pour chaque croissance est inférieure à 3%, ce qui n'est pas lisible sur le graphique. Nous avons choisi de ne pas les représenter.

Afin de déterminer KP (qui correspond à τ , la constante de temps), nous avons utilisé la méthode des moindres carrées avec le Solveur d'Excel :

- Nous avons commencé par sommer dans une cellule du tableur la différence entre la couverture expérimentale et obtenue grâce au modèle avec un τ satisfaisant obtenu par essai-erreur.
- Dans le solveur, nous avons défini cette cellule comme étant la valeur à minimiser.
- Nous avons défini τ dans une cellule du tableur comme étant la variable à modifier pour minimiser notre erreur.
- Le solveur procède aux ajustements par GRG : *Generalized Reduced Gradient*.

Nous obtenons ainsi pour la valeur de la constante de temps (sans unité) : $\tau = 0.008344$.

Nous avons réussi à ajuster la courbe théorique obtenue par le modèle à nos données expérimentales ($R^2 = 0.9827$) pour des croissances à 2 mTorr de pression de méthane, notre limite inférieure pour le modèle comme vu plus haut.

Le modèle cinétique nous permet de modéliser la croissance du graphène CVD sur cuivre dans les conditions de pureté choisies. Nous avons décidé de nous concentrer sur les croissances en régime purifié, c'est-à-dire en régime de croissance limitée par les précurseurs carbonés. Dans ce régime, la compétition entre la croissance et la gravure par les impuretés oxydantes est minimisée, voire négligeable.

En ayant un graphique montrant la couverture de graphène en fonction du temps de 0 à 100%, nous connaissons le comportement des croissances qu'il est possible d'obtenir dans notre système. Cela nous sera utile pour la prochaine partie, où nous essayons de ralentir la croissance afin d'observer l'évolution de la couverture, de la densité de germination et du taux de croissance.

Nos croissances en conditions purifiées nous ont permis d'observer certaines caractéristiques intéressantes. Dans ces conditions, la croissance est très rapide. Considérant notre faible pression de méthane (2 mTorr), le recouvrement complet est atteint en 10 minutes, alors que le temps de croissance dans la littérature est plus proche de 20 à 30 minutes pour des pressions au moins dix fois supérieures. Cette rapidité dans nos croissances est vraisemblablement liée à l'absence d'impuretés oxydantes qui gravent le graphène lors de la croissance et ralentissent la formation d'une couche complète. Nous avons été en mesure d'obtenir des croissances à toutes les étapes du recouvrement, de petits grains avec moins de 10% de couverture jusqu'à la couche complète. Nos grains sont bien définis, et forment des polygones irréguliers arrondis. Lors de croissances en conditions non purifiées comme on peut en voir dans la littérature, les grains sont souvent irréguliers et affichant des trous ou des lobes très marqués (grains en forme d'étoiles).

5.3. Contrôle cinétique de la croissance par la température

Maintenant que l'on a vu l'effet de la pression de méthane sur la cinétique de croissance, il est intéressant de se pencher sur l'effet de la température. En effet, la température est notre levier le plus important pour contrôler la cinétique car elle détermine la vitesse de réaction des précurseurs et donc le carbone disponible. La température à la surface du substrat influence également le déplacement des adatoms, ce qui a un effet direct sur la morphologie des grains observés.

Étudier l'effet de la température sur nos croissances n'est pas simple, car il demande d'isoler ce paramètre des autres. En effet, en variant la température il est possible de ralentir à tel point la croissance qu'il ne nous soit pas possible de produire de graphène ou à l'inverse d'être dans des conditions qui nous donnent une croissance complète sans informations. Nous avons donc procédé à des expériences avec trois substrats placés simultanément dans le tube, chacun sur une des zones contrôlables du four (voir Figure 5.6), ce qui permet ainsi de connaître précisément la température à cet endroit tout en s'assurant que les autres paramètres (pressions de méthane et hydrogène, temps de croissance) soient maintenus constants pour chacun des essais.

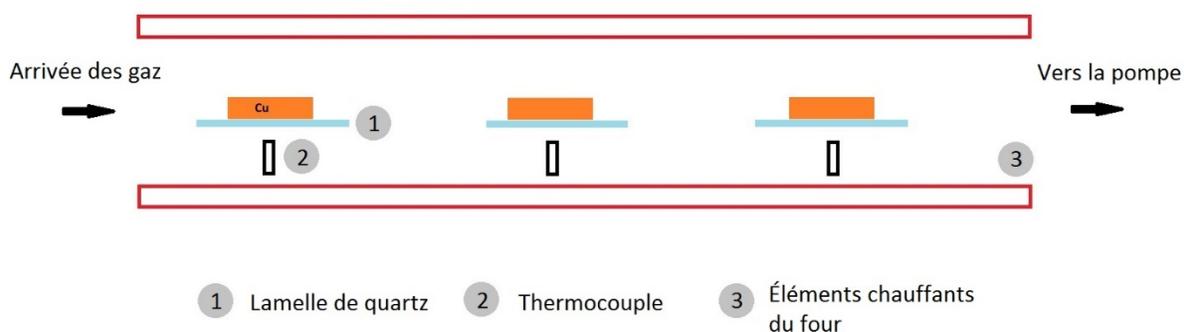


Figure 5.6 Schéma du tube indiquant les emplacements des échantillons par rapport aux zones contrôlables du four.

Des croissances ont été réalisées à des températures de 700 °C à 1000 °C avec trois températures espacées de 40 °C (700, 740 et 780 °C). La gamme a été couverte avec un saut de 20 °C de moins que la plus chaude de la batch précédente ce qui nous a permis de poursuivre sans interruption la plage complète de température (par exemple la prochaine croissance serait faite avec les températures 760, 800 et 840 °C). Or, des écarts aussi grands de température nécessitent de grandes variations de pression entre les croissances afin de conserver un temps accessible expérimentalement pour l'obtention d'une couche incomplète.

Trois exemples de croissances obtenues à trois températures significativement différentes l'une de l'autre sont présentés à la Figure 5.7. Il faut noter que ces trois images ne proviennent pas de graphène crû lors de la même expérience, car les températures sont trop éloignées les unes des autres, ce qui requiert un ajustement des pressions de méthane ainsi que du temps de croissance. Les trois croissances de la Figure 5.7 ont été obtenues avec les paramètres suivants :

- a) 450mTorr CH₄, 50mTorr H₂, 780°C, 11 minutes.
- b) 450mTorr CH₄, 50mTorr H₂, 900°C, 26 secondes.
- c) 450mTorr CH₄, 50mTorr H₂, 940°C, 3 secondes.

Les parties les plus sombres sont du graphène alors que les plus claires sont du Cu. Ces images permettent de constater que ces trois croissances sont incomplètes. Après une analyse des îlots, on remarque que la taille des grains varie beaucoup d'un échantillon à l'autre (le grossissement passe de 15000X à 4.800X). Elles sont de 1 microns pour **a**), de 1 à 2 microns pour l'image **b**) et peuvent atteindre 4 microns pour l'image **c**) Avec cela, on observe également que la densité de germination n'est pas constante et que le nombre de grains semble dépendre de la température.

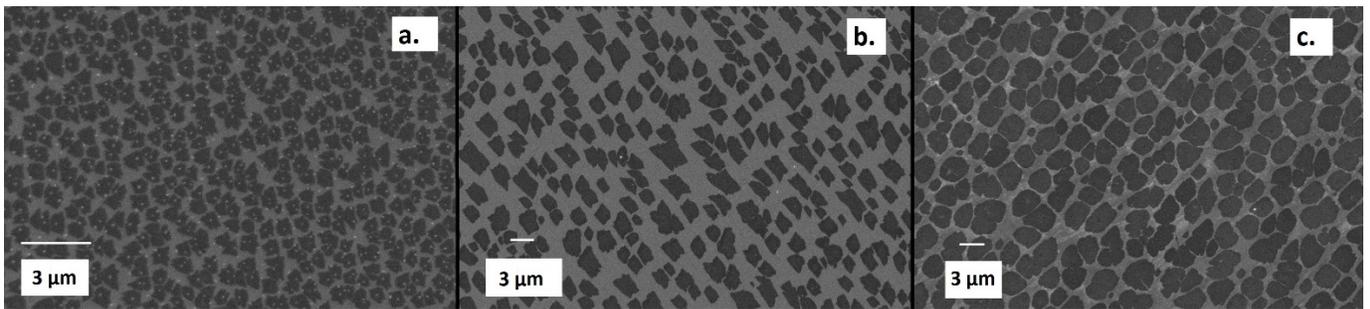


Figure 5.7 Images MEB de trois croissances partielles : a) 780 °C, 450 mTorr CH₄, 11 min. b) 900 °C, 450 mTorr, 26 s. c) 940 °C, 450 mTorr, 3s.

La morphologie est grandement affectée, pour la croissance de la Figure 5.7 a) les grains sont des polygones très « pointus », anguleux alors qu'ils s'arrondissent un peu pour les grains de b) Ils ont une forme plutôt arrondie dans c).

Comme on le voit, les caractéristiques des grains de graphène sont très affectées qualitativement par la température de croissance. Afin d'étudier cet effet de manière quantitative, nous avons mesuré ces caractéristiques pour chaque température, ce qui nous permet d'obtenir suffisamment de données pour en tirer trois graphiques sur la couverture du graphène, la densité de germination et la taille des grains selon la température entre 700 °C et 1000 °C.

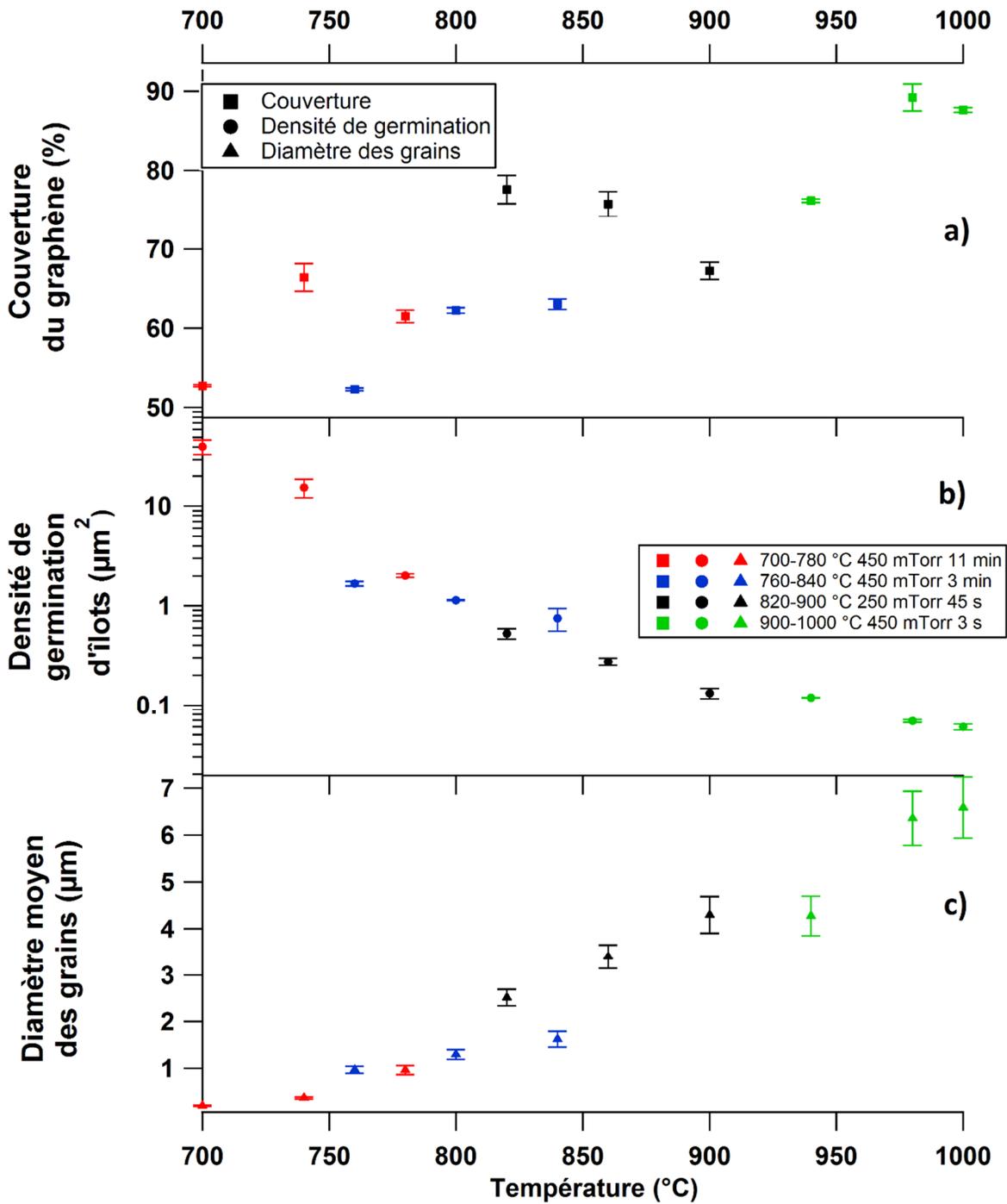


Figure 5.8 Triple graphique montrant a) **Pourcentage de couverture du graphène selon la température**. Les pressions et temps de croissances ne sont pas standardisés, seulement choisis pour obtenir une croissance partielle. b) **Graphique log de la densité de germination** des îlots de graphène en fonction de la température de croissance. c) **Diamètre moyen des grains de graphène** selon la température entre 700 et 1000 °C. Trois croissances à 450 mTorr et une à 250 mTorr.

Afin de mettre en évidence le lien entre les caractéristiques d'une croissance influencée par la température, la Figure 5.8 présente les trois graphiques. Les points sont regroupés 3 par 3, représentant les 3 échantillons de cuivre placés dans le tube pour chaque croissance et exposés à la même pression. Deux pressions de méthane ont été utilisées, 450 mTorr pour les trois croissances entre 700 °C et 900 °C et 20 mTorr pour les deux croissances entre 900 °C et 1000 °C. À haute température, la pression réduite a été utilisée afin de ralentir la croissance pour observer les grains de graphène sur cuivre. Les couvertures obtenues varient entre environ 52% pour la croissance la plus froide à 700 °C et près de 95% pour la croissance à 940 °C. On observe une augmentation globale de la couverture du graphène avec la température, il faut néanmoins garder à l'esprit que cette augmentation peut aussi provenir d'une différence de pressions utilisées puisque l'on joue sur les deux paramètres. La comparaison est possible uniquement dans la même famille de paramètres. On voit cependant que pour trois échantillons crûs lors de la même manipulation, l'échantillon le plus chaud n'est pas le plus recouvert. Cela va à l'encontre de nos suppositions et des autres résultats. Nous pouvons seulement affirmer que ce n'est pas dû à un manque de méthane à dissocier, car l'élément le plus chaud situé à l'arrivée des gaz reçoit le maximum de méthane possible. Étant donnée la complexité du phénomène, nous avons décidé de ne pas investiguer plus en détail ce point intrigant.

La Figure 5.8 b) présente le log de la densité de germination sur la même plage de température de 700 °C à 1000 °C. La densité de germination décroît d'environ 40 grains/ μm^2 à 700 °C à moins de 0.1 grain/ μm^2 à 1000 °C. La pression a été abaissée pour les croissances à hautes températures afin de toujours obtenir une croissance partielle. On sait que la pression de méthane contrôle le taux de croissance du graphène et la densité de germination, mais cette densité est également influencée par la température de croissance, et ce de façon bien plus importante. Nous supposons donc ici qu'une différence de pression a un effet minime sur la densité de germination comparée à une différence de température. Nous n'en tenons pas compte dans le choix des pressions de méthane.

À la Figure 5.8 c), le graphique présente la taille moyenne des grains en fonction de la température de croissance, nos pressions utilisées sont 250 mTorr et 450 mTorr avec des temps de croissance permettant de distinguer les îlots, entre 3 secondes et 11 minutes. Les points sont toujours regroupés trois par trois (même pression, même temps de croissance), à cause de notre limitation de trois cuivres dans le tube lors de la croissance. On observe tout d'abord que globalement, le diamètre des cristaux de graphène augmente avec la température de croissance, et ce sur toute la plage de couverture de 700 °C à 1000 °C. Lorsque l'on examine les croissances, on remarque que le diamètre augmente toujours avec la température, et ce de façon plutôt linéaire.

Afin de s'assurer de la précision de nos mesures, nous prenons plusieurs images par échantillons afin de minimiser l'erreur qui pourrait s'introduire à cause de certaines différences entre les régions. Cela nous permet d'obtenir une moyenne de la couverture du graphène avec une faible erreur. La densité de germination est calculée directement grâce à la couverture, le nombre de grains et la surface des échantillons (connue grâce au microscope). Là aussi, plusieurs images nous donnent la moyenne du nombre de grains par échantillons. La taille des grains est obtenue par un calcul utilisant le nombre de grains, la surface de l'échantillon et la couverture totale (voir chapitre Méthodologie). On suppose que les grains ont une forme hexagonale, cela permet une bonne approximation pour tous les échantillons observés dont la morphologie varie d'un cercle à un carré.

L'effet de la température est très marqué sur cette fourchette de 300 °C. La couverture de graphène passe de 50 à 95% et on observe une différence de trois ordres de grandeurs dans la densité de germination tandis que la taille des grains passe de 0.2 μm à 6.5 μm . Les trois graphiques superposés mettent en évidence le lien entre ces caractéristiques. À mesure que la température augmente, les échantillons sont plus recouverts, les grains se font de plus en plus gros et de moins en moins nombreux. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, une température basse favorise la croissance de petits grains. Lorsque les adatoms de carbone se déplacent à la surface, ils peuvent entrer en collision et former alors un germe ou être rattaché à un grain déjà formé et l'agrandir. La distance parcourue par ces adatoms, le libre parcours moyen, est proportionnel à la température, ainsi une température faible réduit la distance que peuvent parcourir les adatoms de carbone et ils peuvent donc former un germe plus facilement. On observe donc un plus grand nombre de grains de graphène. Ces observations sont supportées

par les conclusions de *Zhang et coll.* [59]. Au contraire, à haute température le libre parcours moyen des adatoms augmente. Puisque ces derniers se déplacent plus vite et plus loin, les premiers germes formés récupèrent les adatoms de carbone d'une plus grande région autour d'eux. Les grains deviennent plus gros et la germination est moins prononcée. Si la température est assez élevée, il se peut également que plusieurs atomes de carbone déjà rattachés ensemble continuent à se déplacer; il faudra alors attendre que d'autres atomes se rattachent à ce groupe afin qu'il se fixe et démarre la germination d'un grain de graphène. Le nombre d'atomes nécessaires à la formation de ce germe est appelé taille de germe critique. Nous nous pencherons plus en détails sur la détermination du germe critique plus loin dans ce chapitre.

5.3.1 Énergie d'activation

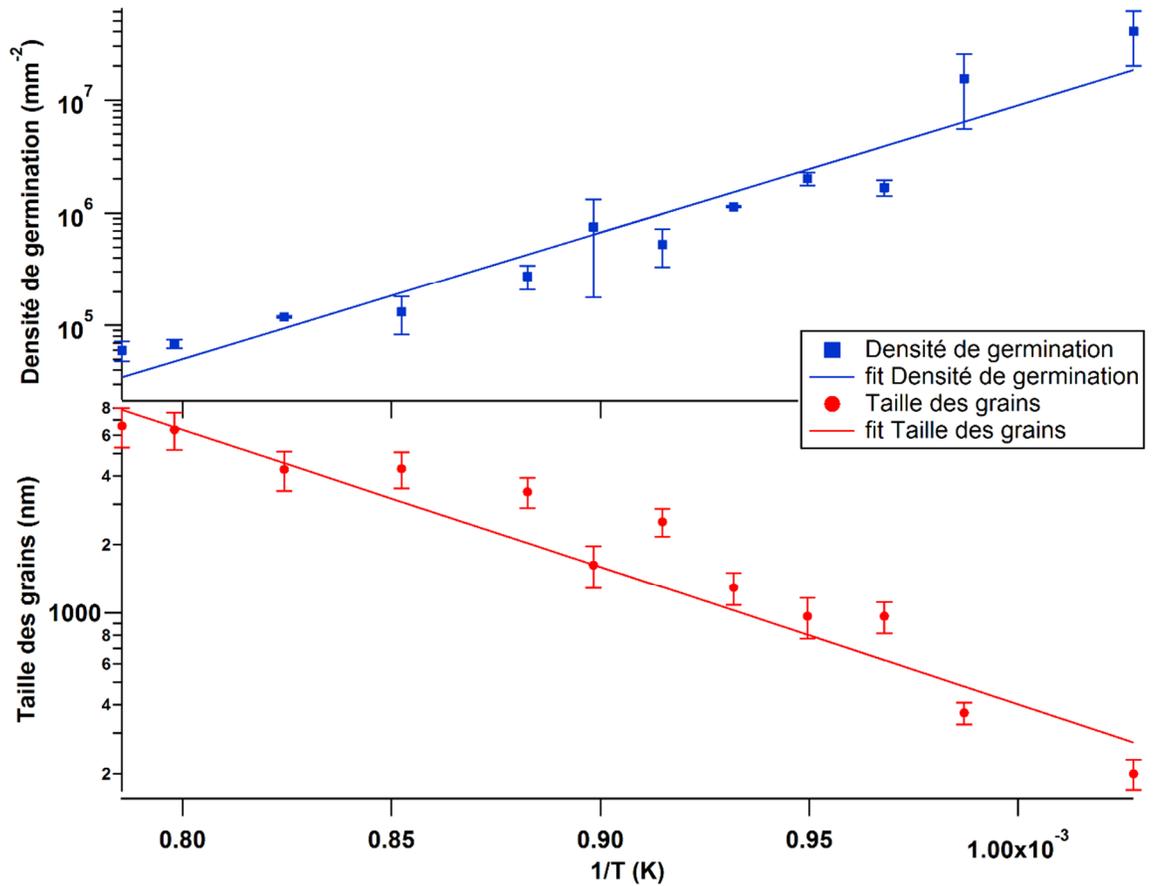


Figure 5.9 Graphique d'Arrhénius présentant les énergies d'activation pour la densité de germination et la taille des grains. Barres d'erreurs multipliée par 3.

La Figure 5.9 présente un graphique d'Arrhénius de la densité de germination en log en fonction de l'inverse de la température. Comme vu plus haut, la densité de germination augmente lorsque la température diminue avec un écart de presque trois ordres de grandeurs. Ceci nous permet d'obtenir l'énergie d'activation du processus de germination grâce à la loi d'Arrhénius, on obtient alors 2.2 ± 0.2 eV.

La Figure 5.9 présente également la taille des grains en log en fonction de l'inverse de la température. Ceci nous permet d'obtenir une énergie d'activation de 1.2 ± 0.1 eV pour la croissance post-germination. Ce processus étant plus favorable comparé à la germination, il est donc naturel de constater l'absence de seconde germination lors de la croissance.

Ces mêmes mesures ont été effectuées dans la littérature par *Vlassioug et coll.* [60]. Leurs analyses menaient à une énergie d'activation de germination de 4 eV et de croissance à 2 eV. Cependant, leurs températures varient de 950 °C à 1080 °C tandis que nos croissances se situent entre 700 °C et 1000 °C. De plus, tous leurs échantillons ont été crûs sous 10.5 mTorr de méthane non purifié alors que nos pressions variaient selon la température utilisée et tous nos gaz sont purifiés. Nos mesures nous donnent des énergies deux fois plus faibles, il est possible que ces valeurs soient dues à la pureté de nos gaz, limitant l'effet antagoniste à la croissance de la gravure par l'oxygène. Il est cependant difficile d'interpréter ces énergies d'activation, car les processus étudiés sont composés d'un nombre d'étapes intermédiaires inconnus.

5.3.2 Germe critique

Afin de déterminer la taille de germe critique, nous avons besoin d'étudier la densité de germination pour des croissances à différentes pressions pour la même température. La densité de germination en fonction de la pression de croissance (ou taux de déposition) obéit à une loi en puissance dont l'exposant χ est égal à $i/(i+2)$. Cet exposant fractionnaire rend compte de la compétition entre les phénomènes de migration pour l'attachement, de la germination et de l'évaporation [91]. En déterminant cet exposant, nous pouvons obtenir i , la taille de germe critique.

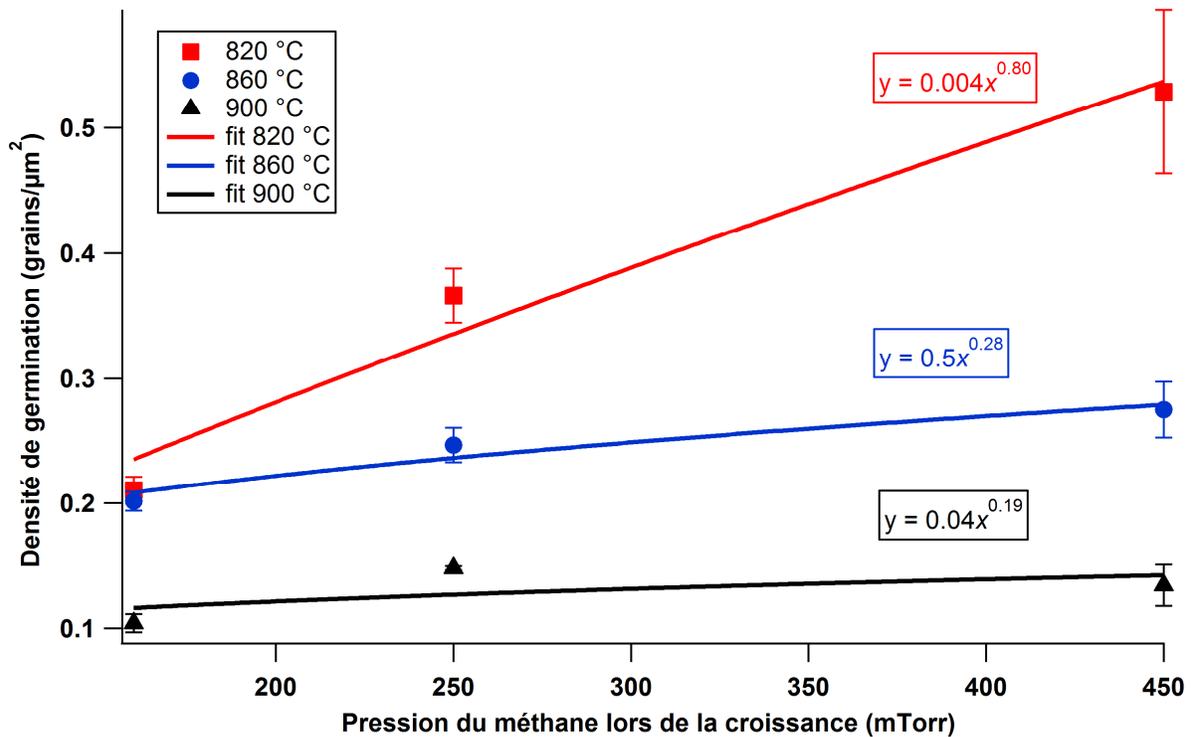


Figure 5.10 Densité de germination en fonction de la pression de méthane lors de la croissance. Les équations des courbes de tendances sont placées au-dessus de ces dernières.

La Figure 5.10 présente la densité de germination en fonction de la pression de méthane pour trois températures : 820, 860 et 900 °C. Les pressions utilisées pour ces trois courbes sont : 160, 250 et 450 mTorr. Ces pressions ont été choisies afin d'obtenir des croissances partielles nous permettant de compter les grains et ainsi déterminer la densité de germination. On observe que les trois courbes ont une pente ascendante, la densité de germination augmente avec la pression de méthane (comme vu précédemment) et les croissances à plus hautes températures ont une densité de germination plus faible.

Pour les croissances à 900 °C, la courbe noire, les densités de germination varient entre 0.1 et 0.15 grains par μm². L'exposant obtenu est 0.19, ce qui nous donne $i = 0.46$.

Pour les croissances à 860 °C, les densités de germination varient entre 0.20 et 0.27 grains par μm². La courbe de tendance nous donne un exposant de 0.28, ce qui nous donne $i = 0.8 \sim 1$.

Le troisième ensemble de croissance affiche des densités de germination allant de 0.20 à 0.50 grains par μm^2 . La courbe de tendance nous donne un exposant de 0.80. Cela nous donne une taille de germe critique égale à environ 8.

Un résultat aussi différent des autres pour une température de 820 °C paraît suspect. La taille de germe critique est censée diminuer avec la température, comme on l'a vu, le libre parcours moyen diminue lorsque la température baisse et les adatoms se fixent plus facilement en un germe stable pouvant démarrer un îlot. Ces résultats nous apportent toutefois une idée du mécanisme de formation d'un germe. La rapidité avec laquelle la première germination se produit nous indique que ce mécanisme est très court.

Trois ensembles de mesures sont suffisants pour nous donner une idée du comportement de la formation du germe selon la température, mais pour une connaissance plus approfondie, il serait nécessaire de procéder à d'avantages d'expériences, notamment sur une plage de pressions de méthane et de températures plus larges.

6. Conclusion et perspectives

Dans le chapitre 3, nous avons présenté en détail le modèle cinétique dérivé précédemment dans notre groupe. Nous en avons tiré un modèle correspondant à notre environnement de croissance en conditions purifiées. Notre objectif concernant ce modèle était de montrer que le taux de croissance était proportionnel à la pression de méthane utilisée. Nous avons montré que c'était le cas lorsque la pression de méthane est supérieure à 2 mTorr. Le comportement des croissances est donc correctement modélisé à partir de 2 mTorr

Modèle

Nous avons ensuite montré que le modèle était capable de déterminer avec une grande précision la couverture atteinte à un instant t d'une croissance à 2 mTorr de méthane, et ce sur toute la plage de couverture possible.

En ajustant l'équation du modèle aux données obtenues à 2 mTorr, nous avons pu déterminer la constante de temps de l'équation différentielle de premier ordre régissant la croissance de la monocouche. Cette constante de temps contient le produit de la constante de réaction de dissociation du méthane $k_{diss(CH_4^*)}$ et la constante d'équilibre d'absorption du méthane $K_{ads(CH_4)}$.

On observe donc que toutes les caractéristiques cinétiques de la croissance (couverture, taux de germination, taux de croissance) augmentent avec la pression, de plus le taux de croissance augmente linéairement avec la pression comme décrit dans le modèle. Notre but était de prouver expérimentalement cette dépendance linéaire.

Le modèle purifié a également ses limites. Nous avons vu que le taux de croissance n'est pas linéairement proportionnel à la pression de méthane pour les basses pressions. Il est également nécessaire que cette courbe passe par l'origine car nous n'avons pas de graphène sans méthane. Cela indiquerait une pression minimale requise pour entrer dans les limites du modèle purifié. Notre étude n'utilisait pas de pression de méthane supérieure à 20 mTorr, nous n'avons pas observé de limite supérieure au modèle. Une telle limite serait vraisemblablement atteinte

lorsque les impuretés contenues dans le méthane prennent une part trop importante par rapport aux 50 mTorr d'hydrogène utilisés.

Contrôle de la cinétique de croissance par la température

La température est le levier le plus efficace pour contrôler la cinétique de croissance. Après avoir montré que nous étions capables d'observer tous les stades de croissance partielle à 1000 °C, nous avons décidé d'explorer l'impact de la température de croissance sur la germination et la croissance des îlots. Nous avons été en mesure de produire des croissances partielles entre 700 °C et 1000 °C, ce qui nous a permis de mettre en évidence l'influence de la température sur différentes caractéristiques. Nous avons ainsi montré que lorsque la température augmente, la densité de germination diminue alors que la taille des grains et la couverture totale augmentent. Ces trois aspects sont expliqués par l'effet qu'à la température sur le mécanisme de la croissance. La température influe sur le déplacement des adatoms à la surface du cuivre, le libre parcours moyen des adatoms augmente avec la température. Ces atomes de carbones sur la surface peuvent se déplacer plus loin avant de se fixer en un germe ou de rencontrer un germe déjà formé et de s'y rattacher. Les premiers germes qui se forment sont ainsi capables de « capter » les adatoms d'une plus grande région autour d'eux, ce qui entraîne la formation de plus gros grains et limite fortement la formation de nouveaux grains.

Nous avons pu tracer les graphiques d'Arrhénius pour la densité de germination et la taille des grains. Ceci nous a permis de déterminer les énergies d'activation liées à la germination et à la croissance des grains. Nous obtenons ainsi 2.2 eV pour l'énergie d'activation de la germination et 1.2 eV pour l'énergie d'activation de la croissance des grains

Ces connaissances sont utiles pour obtenir de larges grains de graphène. Puisqu'il n'y a qu'une étape de germination dans toute la croissance, il est préférable de choisir une température haute favorisant une faible densité de germination lors du début de la croissance puis d'abaisser la température pour continuer la croissance des quelques grains déjà formés. En jouant

également sur la pression de méthane, cela permettrait de contrôler la qualité de grains afin qu'il soit le plus large possible sans contenir de défauts.

Perspectives

Concernant le modèle cinétique, il serait intéressant d'envisager les travaux suivants :

- Vérifier la validité du modèle pour des pressions de méthane plus élevées. Les pressions utilisées dans la littérature sont souvent très supérieures à 10 mTorr de méthane pour les expériences en CVD. Si notre modèle se vérifiait à ces pressions, nous pourrions alors obtenir une image claire des paramètres qui contrôlent la croissance malgré les différences de montage entre les groupes.
- L'étape ultime consisterait à vérifier la validité du modèle complet, c'est-à-dire en conditions non-purifiées. Les expériences menées à ce but pendant ce mémoire (non présentées dans ce mémoire) n'ont pas permis d'atteindre des conclusions pertinentes. Néanmoins, la preuve du modèle se situe bien dans ce paramètre et les travaux futurs devront se pencher plus en détail sur ce point. Pour cela, il faudrait procéder aux mêmes types de croissances en contrôlant précisément la dose d'impuretés oxydantes lors de la croissance. Cela implique une purification maximale, il faudrait ensuite ajouter au mélange de gaz une dose d'oxygène connue avec précision car une très petite dose a déjà un effet important.

7. Bibliographie

1. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
2. Marinho, B., et al., *Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder*. Powder Technology, 2012. **221**: p. 351-358.
3. Bonaccorso, F., et al., *Graphene photonics and optoelectronics*. Nature photonics, 2010. **4**(9): p. 611.
4. Bunch, J.S., et al., *Electromechanical resonators from graphene sheets*. Science, 2007. **315**(5811): p. 490-493.
5. Guo, C.X., et al., *Layered graphene/quantum dots for photovoltaic devices*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(17): p. 3014-3017.
6. Becerril, H.A., et al., *Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors*. ACS nano, 2008. **2**(3): p. 463-470.
7. Wassei, J.K. and R.B. Kaner, *Graphene, a promising transparent conductor*. Materials today, 2010. **13**(3): p. 52-59.
8. Stoller, M.D., et al., *Graphene-based ultracapacitors*. Nano letters, 2008. **8**(10): p. 3498-3502.
9. Wang, C., et al., *Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(13): p. 2604-2606.
10. Xiao, J., et al., *Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode*. Nano letters, 2011. **11**(11): p. 5071-5078.
11. Wallace, P.R., *The band theory of graphite*. Physical Review, 1947. **71**(9): p. 622.
12. Li, X., et al., *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. Science, 2009. **324**(5932): p. 1312-1314.
13. Mattevi, C., H. Kim, and M. Chhowalla, *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(10): p. 3324-3334.
14. López, G. and E. Mittemeijer, *The solubility of C in solid Cu*. Scripta Materialia, 2004. **51**(1): p. 1-5.
15. Shu, H., et al., *Edge structural stability and kinetics of graphene chemical vapor deposition growth*. Acs Nano, 2012. **6**(4): p. 3243-3250.
16. Bae, S., et al., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature nanotechnology, 2010. **5**(8): p. 574.
17. Vlassiuk, I., et al., *Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene*. ACS nano, 2011. **5**(7): p. 6069-6076.
18. Zhang, Y., et al., *Anisotropic hydrogen etching of chemical vapor deposited graphene*. ACS nano, 2011. **6**(1): p. 126-132.
19. Choubak, S., et al., *No graphene etching in purified hydrogen*. The journal of physical chemistry letters, 2013. **4**(7): p. 1100-1103.
20. Bhaviripudi, S., et al., *Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst*. Nano Lett, 2010. **10**(10): p. 4128-33.

21. Li, X., L. Colombo, and R.S. Ruoff, *Synthesis of Graphene Films on Copper Foils by Chemical Vapor Deposition*. *Adv Mater*, 2016. **28**(29): p. 6247-52.
22. Mehdipour, H. and K.K. Ostrikov, *Kinetics of low-pressure, low-temperature graphene growth: toward single-layer, single-crystalline structure*. *ACS Nano*, 2012. **6**(11): p. 10276-86.
23. Li, X., et al., *Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper*. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. **133**(9): p. 2816-2819.
24. Zhang, Y., et al., *Vapor trapping growth of single-crystalline graphene flowers: synthesis, morphology, and electronic properties*. *Nano letters*, 2012. **12**(6): p. 2810-2816.
25. Choubak, S., et al., *Graphene CVD: Interplay between growth and etching on morphology and stacking by hydrogen and oxidizing impurities*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118**(37): p. 21532-21540.
26. Reckinger, N., et al., *The influence of residual oxidizing impurities on the synthesis of graphene by atmospheric pressure chemical vapor deposition*. *Carbon*, 2013. **63**: p. 84-91.
27. Li, Z., et al., *Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources*. *ACS nano*, 2011. **5**(4): p. 3385-3390.
28. Tao, L., et al., *Synthesis of high quality monolayer graphene at reduced temperature on hydrogen-enriched evaporated copper (111) films*. *ACS Nano*, 2012. **6**(3): p. 2319-2325.
29. Zhang, B., et al., *Low-temperature chemical vapor deposition growth of graphene from toluene on electropolished copper foils*. *ACS nano*, 2012. **6**(3): p. 2471-2476.
30. Choubak, S., *The Impact of Hydrogen and Oxidizing Impurities in Chemical Vapor Deposition of Graphene on Copper*, in *Département de génie physique*. 2015, École Polytechnique de Montréal.
31. Eigler, S., et al., *Wet chemical synthesis of graphene*. *Advanced materials*, 2013. **25**(26): p. 3583-3587.
32. Paton, K.R., et al., *Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids*. *Nature materials*, 2014. **13**(6): p. 624.
33. Colombo, L., et al., *Growth kinetics and defects of CVD graphene on Cu*. *Ecs Transactions*, 2010. **28**(5): p. 109-114.
34. Kim, K.S., et al., *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. *nature*, 2009. **457**(7230): p. 706.
35. Pletikosić, I., et al., *Dirac cones and minigaps for graphene on Ir (111)*. *Physical Review Letters*, 2009. **102**(5): p. 056808.
36. Sutter, P.W., J.-I. Flege, and E.A. Sutter, *Epitaxial graphene on ruthenium*. *Nature materials*, 2008. **7**(5): p. 406.
37. Wintterlin, J. and M.-L. Bocquet, *Graphene on metal surfaces*. *Surface Science*, 2009. **603**(10): p. 1841-1852.
38. Deokar, G., et al., *Towards high quality CVD graphene growth and transfer*. *Carbon*, 2015. **89**: p. 82-92.
39. Muñoz, R. and C. Gómez-Aleixandre, *Review of CVD synthesis of graphene*. *Chemical Vapor Deposition*, 2013. **19**(10-11-12): p. 297-322.
40. Guermoune, A., et al., *Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors*. *Carbon*, 2011. **49**(13): p. 4204-4210.

41. Qi, M., et al., *Hydrogen kinetics on scalable graphene growth by atmospheric pressure chemical vapor deposition with acetylene*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(27): p. 14348-14353.
42. Gao, L., et al., *Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 2010. **97**(18): p. 183109.
43. Losurdo, M., et al., *Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(46): p. 20836-20843.
44. Rasool, H.I., et al., *Continuity of graphene on polycrystalline copper*. Nano letters, 2010. **11**(1): p. 251-256.
45. Wu, W., et al., *Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes*. Nanotechnology, 2011. **23**(3): p. 035603.
46. Zhang, Y., L. Zhang, and C. Zhou, *Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications*. Acc Chem Res, 2013. **46**(10): p. 2329-39.
47. Guéret, C., M. Daroux, and F. Billaud, *Methane pyrolysis: thermodynamics*. Chemical Engineering Science, 1997. **52**(5): p. 815-827.
48. Coraux, J., et al., *Structural coherency of graphene on Ir (111)*. Nano letters, 2008. **8**(2): p. 565-570.
49. Ani, M., et al., *A critical review on the contributions of chemical and physical factors toward the nucleation and growth of large-area graphene*. Journal of Materials Science: p. 1-17.
50. Li, X., et al., *Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling*. Nano letters, 2009. **9**(12): p. 4268-4272.
51. Arnoult, W.J. and R.B. McLellan, *SOLUBILITY OF CARBON IN RHODIUM, RUTHENIUM, IRIDIUM, AND RHENIUM*. 1972, William Marsh Rice Univ., Houston, Tex.
52. Suk, J.W., et al., *Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates*. ACS nano, 2011. **5**(9): p. 6916-6924.
53. Kim, H., et al., *Activation energy paths for graphene nucleation and growth on Cu*. ACS nano, 2012. **6**(4): p. 3614-3623.
54. Zhang, W., et al., *First-principles thermodynamics of graphene growth on Cu surfaces*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(36): p. 17782-17787.
55. Gajewski, G. and C.-W. Pao, *Ab initio calculations of the reaction pathways for methane decomposition over the Cu (111) surface*. The Journal of chemical physics, 2011. **135**(6): p. 064707.
56. Van Wesep, R., et al. *Stable Carbon Nanoarches in the Nucleation of Graphene on Cu (111)*. in *APS Meeting Abstracts*. 2011.
57. Li, X., et al., *Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process*. Nano letters, 2010. **10**(11): p. 4328-4334.
58. Regmi, M., M.F. Chisholm, and 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, 2012. **50**(1): p. 134-141.
59. Zhang, Y., et al., *Controllable growth of millimeter-size graphene domains on Cufoil*. Materials Letters, 2013. **96**: p. 149-151.

60. Vlassiouk, I., et al., *Graphene nucleation density on copper: fundamental role of background pressure*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(37): p. 18919-18926.
61. Ferrari, A.C., et al., *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. Physical review letters, 2006. **97**(18): p. 187401.
62. Geng, D., et al., *Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012. **109**(21): p. 7992-7996.
63. Kidambi, P.R., et al., *The parameter space of graphene chemical vapor deposition on polycrystalline Cu*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(42): p. 22492-22501.
64. Wu, B., et al., *Self-organized graphene crystal patterns*. NPG Asia Materials, 2012. **4**(1): p. e36.
65. Gebeyehu, Z.M., et al., *Impact of the in situ rise in hydrogen partial pressure on graphene shape evolution during CVD growth of graphene*. RSC advances, 2018. **8**(15): p. 8234-8239.
66. Zhang, X., et al., *Role of hydrogen in graphene chemical vapor deposition growth on a copper surface*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(8): p. 3040-3047.
67. Balooch, M., et al., *Molecular beam study of the apparent activation barrier associated with adsorption and desorption of hydrogen on copper*. Surface Science, 1974. **46**(2): p. 358-392.
68. Ago, H., et al., *Catalytic Growth of Graphene: Toward Large-Area Single-Crystalline Graphene*. J Phys Chem Lett, 2012. **3**(16): p. 2228-36.
69. Wang, B., et al., *Wrinkle-dependent hydrogen etching of chemical vapor deposition-grown graphene domains*. Carbon, 2014. **70**: p. 75-80.
70. Choubak, S., *The impact of hydrogen and oxidizing impurities in chemical vapor deposition of graphene on copper*, in *Génie Physique*. 2015, École Polytechnique de Montréal.
71. Kim, H., et al., *Modeling of the self-limited growth in catalytic chemical vapor deposition of graphene*. New Journal of Physics, 2013. **15**(5): p. 053012.
72. Clavaguera-Mora, M., et al., *Thermodynamic description of the Cu-O system*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **377**(1-2): p. 8-16.
73. Madix, R. and J. Benziger, *Kinetic processes on metal single-crystal surfaces*. Annual Review of Physical Chemistry, 1978. **29**(1): p. 285-306.
74. Bundy, F., *Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1989. **156**(1): p. 169-178.
75. Chavez, K. and D. Hess, *A novel method of etching copper oxide using acetic acid*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(11): p. G640-G643.
76. Strudwick, A.J., et al., *Chemical vapor deposition of high quality graphene films from carbon dioxide atmospheres*. ACS Nano, 2015. **9**(1): p. 31-42.
77. Malard, L.M.P., M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. **Volume 473**(Issue 5-6): p. p. 51-87.
78. Abergel, D.S.L., A. Russell et V. I. Fal'ko, *Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate*. Applied Physics Letter, 2007. **91**(6).
79. P. Blake, K.S.N., A. H. Castro Neto, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, E. W. Hill, *Making graphene visible*. Applied Physics Letter, 2007. **91**(6).

80. Ferrari, A.C., *Solid State Commun.*, 2007. **143**(47).
81. M., B., *Croissance et transfert de graphène pour la fabrication d'électrodes transparentes*, in *Génie Physique*. 2013, École Polytechnique de Montréal.
82. Suk, J.W., et al., *Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates*. *ACS Nano*, 2011. **5**(9): p. 6916-24.
83. M. P. Seah, W.A.D., *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. *Surface and Interface Analysis*, 1979. **1**(1).
84. Józwik, I., *Scanning electron microscope at low voltage operation—a unique characterization tool for graphene layers*. *Materiały Elektroniczne*, 2016. **44**.
85. Xie, J., J. P. Spallas, *Imaging Graphene via Low Voltage Field Emission Scanning Electron Microscope*. Agilent Application Note, 2012.
86. Xie, J. and J.P. Spallas, *Different contrast mechanisms in SEM imaging of graphene*. A. Technologies, ed, 2012.
87. Zeiss, *UHV-Gemini User's guide*.
88. Malard, L., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. *Physics Reports*, 2009. **473**(5): p. 51-87.
89. Ferrari, A.C., *Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. *Solid state communications*, 2007. **143**(1): p. 47-57.
90. ImageJ. *Cell Counter*. Available from: https://imagej.net/Cell_Counter.
91. Venables, J., G. Spiller, and M. Hanbucken, *Nucleation and growth of thin films*. *Reports on Progress in Physics*, 1984. **47**(4): p. 399.