

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**Le transfert de graphène sans résidus organiques
à l'aide d'un film d'or**

par Katarzyna Drzazgowska

Département de Chimie
Faculté des Arts et Sciences

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

Avril 2020

© Katarzyna Drzazgowska, 2020

Université de Montréal
Département de Chimie, Faculté des Arts et Sciences

Ce mémoire intitulé
Le transfert de graphène sans résidus organiques à l'aide d'un film d'or

Présenté par
Katarzyna Drzazgowska

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Antonella Badia
Présidente-rapporteur

Richard Martel
Directeur de recherche

Suzanne Giasson
Membre du jury

Résumé

Le graphène est un matériau très intéressant grâce à ses excellentes propriétés optiques, électriques et mécaniques. Parmi les méthodes de synthèse du graphène monocouche, la croissance par le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un métal est des plus efficaces et économiques pour assurer une production industrielle. Cette méthode demande toutefois une étape de transfert du graphène à partir du substrat catalytique de la croissance (généralement du cuivre) vers le substrat désiré. Plusieurs méthodes permettent d'effectuer ce transfert et les plus répandues impliquent généralement l'usage d'un polymère, car il présente des avantages intéressants, comme la simplicité et le faible coût, mais également des désavantages liés à l'introduction de défauts ou de résidus organiques sur la surface du graphène transféré.

Pour conserver la qualité et les propriétés du graphène après le processus de transfert, nous avons travaillé à développer une méthode qui vise à éliminer les désavantages du transfert avec un polymère tout en permettant un transfert simple et propre de graphène sans défaut. La méthode retenue utilise un film d'or comme support pour faciliter le transfert du graphène sur gaufre de silicium. Pour augmenter l'adhésion à la gaufre de silicium, il a été nécessaire d'introduire une étape de recuit des échantillons de graphène après le transfert avec le film d'or. Le film d'or est ensuite enlevé par la gravure chimique humide, en utilisant une solution aqueuse d'iode et d'iodure de potassium, ce qui permet de produire une monocouche de graphène sur de grandes dimensions. Après une optimisation du processus complet, nos résultats du graphène transféré sur substrat de silice présentent peu des défauts selon les mesures Raman et l'absence des résidus organiques sur la surface par la topographie AFM.

Mot clé : graphène, CVD, transfert, film d'or, résidus organiques, spectroscopie Raman

Abstract

Graphene is an interesting material thanks to its excellent optical, electrical and mechanical properties. Among the methods for synthesizing high quality monolayer graphene, growth by chemical vapor deposition (CVD) on a metal is one of the most effective and economical for industrial production. However, this method requires a step to transfer graphene from the growth catalytic substrate (generally copper) to the desired substrate. Several methods allow this transfer to be carried out and the most widespread methods generally involve the use of a polymer. The main advantages are simplicity and low cost. However, there are also disadvantages related to the introduction of defects or organic residue on the surface of the transferred graphene.

To maintain the quality and properties of graphene after the transfer process, we have developed a method aimed at eliminating the disadvantages of a transfer with polymer. The developed method uses a gold film as a support to facilitate the transfer of graphene onto a silicon wafer. It is a simple way to produce defect-free graphene. To increase the adhesion to the silicon wafer, it was necessary to introduce a step of annealing the graphene samples after the transfer with the gold film. The gold film was then removed by wet chemical etching with an aqueous solution of iodine and potassium iodide, which makes it possible to produce a monolayer of graphene over large dimensions. After optimizing the entire process, our results of graphene transferred on silicon substrate show few defects based on Raman measurements and the absence of organic residues on the surface by AFM topography.

Keyword: graphene, CVD, transfer, gold film, organic residues, Raman spectroscopy

Table des matières:

Résumé.....	3
Abstract.....	4
Table des matières:	5
Abréviations:	7
Liste des figures.....	9
Liste des tableaux.....	12
Remerciements	13
1. INTRODUCTION	14
1.1 Contexte.....	14
1.2 Défis et problématique de recherche	15
1.3 Objectifs de ce mémoire	16
1.4 Plan du mémoire	17
2. REVUE DE LITTÉRATURE.....	18
2.1 Synthèse, propriétés et applications du graphène	18
2.2 Méthodes de transfert du graphène.....	21
2.2.1. Transfert en utilisant PMMA – voie humide.....	21
2.2.2. Transfert en utilisant les tampons en élastomère – voie sèche	26
2.2.3. Transfert en utilisant une bande adhésive de libération thermique – voie sèche	28
2.2.4. Transfert en utilisant la paraffine – voie humide.....	28
2.2.5. Transfert par la délamination électrochimique – voie sèche	28
2.2.6. Transfert en utilisant le poly (carbonate de bisphénol A) (PC) – voie humide.....	30
2.2.7. Transfert assisté par ruban adhésif – voie humide.....	31
2.2.8. Transfert par la méthode « roll-to-roll » – voie humide	33
2.2.9. Le transfert par la méthode sans polymère – voie humide	34

2.2.10. Transfert en utilisant le film de l'or – voie humide	39
2.3 Gravure de l'or.....	41
2.3.1 Gravure de l'or par les solutions aqueuses	42
2.3.2 Gravure de l'or dans les solutions non aqueuses	44
2.4 Effet du recuit sur le graphène.....	44
3. MÉTHODOLOGIE.....	46
3.1 La croissance CVD du graphène	46
3.2 Le transfert du graphène sur le substrat de gaufre de silicium	47
3.2.1 Le transfert du graphène avec le film de l'or.....	49
3.2.2 Méthode de transfert du graphène avec le PMMA	51
3.3 La caractérisation des échantillons	52
3.3.1 Caractérisation par microscopie optique.....	52
3.3.2 Caractérisation par la spectroscopie de Raman	52
3.3.3 Caractérisation par l'AFM.....	54
3.3.4 Caractérisation par MEB	56
4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	57
4.1 Transfert du graphène avec film d'or	57
4.1.1 Comparaison du graphène reçu avec un film d'or déposé par évaporation thermique et par e-beam.....	58
4.1.2 Comparaison des résultats de la gravure dans différentes concentrations de solution	61
4.1.3 Influence du recuit sur l'échantillon	63
4.1.4 Gravure de l'or : solutions aqueuses versus non-aqueuses.....	68
4.2 Transfert du graphène avec le PMMA.....	69
4.3 Comparaison de transfert avec l'or et avec le PMMA.....	69
5. CONCLUSIONS	73
6. BIBLIOGRAPHIE.....	75

Abréviations:

AFM	microscope à force atomique (<i>angl. atomic force microscope</i>)
APS	persulfate d'ammonium (<i>angl. ammonium persulphate</i>)
Au	film d'or (déposé par e-beam évaporation thermique ou évaporation thermique, d'une épaisseur de: 10 nm, 20 nm ou 50 nm)
Cu	cuivre
CVD	dépôt chimique en phase vapeur (<i>angl. chemical vapor deposition</i>)
DI	eau désionisée
DMF	N,N-diméthylformamide
Et ₄ TDS	disulfure de tétraéthylthiurame
e-beam	dépôt par faisceau d'électrons
échantillon	graphène couvert par le film de l'or
g	gaz
Gr	graphène
h	heure
HMDS	hexaméthylsilazane (<i>angl. hexamethyldisilazane</i>)
I	intensité de bande dans le spectre Raman
IPA	alcool isopropylique (<i>angl. isopropyl alcohol</i>)
L	ligand
LCM	laboratoire de caractérisation des matériaux
Me ₂ dazdt	1,4 - diméthylperhydro - 1,4 - diazépine - 2,3 - dithione
MEB	microscope électronique à balayage (<i>angl. SEM: Scanning Electron Microscope</i>)
Ox	oxydant
PDMS	polydiméthylsiloxane (<i>ang. polydimethylsiloxane</i>)
PET	poly(téréphtalate d'éthylène)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle) (<i>ang. polymethyl methacrylate</i>)
RCA	nettoyage standard de silicium
Red	réaction de réduction
RIE	gravure par ions réactifs (<i>angl. reactive ion etching</i>)
rmp	rotations per minute (<i>angl. revolutions per minute</i>)

RT	temperature ambiante (<i>angl. room temperature</i>)
sccm	standard cubic centimeters per minute (unité de débit)
TEM	microscopie électronique en transmission (<i>angl. Transmission Electron Microscopy</i>)
Tg	transition vitreuse
THF	tétrahydrofurane
UHP	ultra haute pureté
XPS	spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (<i>angl. X-Ray photoelectron spectroscopy</i>)

Liste des figures

Figure 1. Le graphène et les autres formes de structures graphitiques. Il est un matériau 2D servant de base structurale pour le buckminsterfullerène 0D (à gauche), les nanotubes 1D (au milieu) et par empilement le graphite 3D (à droite). Reproduit de [10]. Copyright © 1969, Springer Nature.....	19
Figure 2. La méthode de transfert avec la méthode «RCA modifiée ». Adapté avec permission de [18]. Copyright © 2011, American Chemical Society.	25
Figure 3. Schéma d'étapes de transfert à sec en utilisant le cadre de PDMS. Adapté avec permission de [21]. Copyright © 2011, American Chemical Society.	27
Figure 4. Schéma du délaminage direct du graphène sur un substrat de polyimide. Adapté avec permission de [27]. Copyright © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.	29
Figure 5. a) Présentation schématique de transfert du graphène de cuivre sur le substrat désiré par ruban adhésif. Photos du graphène transféré sur b) ruban adhésif, c) SiO ₂ /Si, d) verre, et e) PET. Adapté avec permission de [19]. Copyright © 2017 Creative Commons Attribution License.....	32
Figure 6. a) MEB et b) image électronique de CVD-graphène sur une feuille de cuivre, montrant la continuité et les étapes périodiques du graphène. (c, d) Images MEB avec des grossissements faible et élevé (encarts) du graphène transféré par le ruban adhésif et le PMMA, respectivement. (e) image AFM du graphène transféré par la méthode du ruban adhésif montrant un film de graphène propre d'une épaisseur de 1 nm. (f) Image AFM du graphène transféré par le PMMA montrant un film de graphène avec quelques défauts et une épaisseur de 1,2 nm. Reproduit de [19]. Copyright © 2017 Creative Commons Attribution License.....	33
Figure 7. Le schéma de la méthode de transfert : « roll-to-roll ». Adapté avec permission de [30]. Copyright © 2010, Springer Nature.....	34
Figure 8. Schéma de la méthode sans polymère avec le cadre rigide. Adapté avec permission de [31]. Copyright © 2014, American Chemical Society.	36
Figure 9. Le schéma du supporte en graphite. Adapté avec permission de [31]. Copyright © 2014, American Chemical Society.....	36

<i>Figure 10. Le schéma du transfert de graphène CVD sans polymère – en utilisant un procédé sur solution biphasique organique (hexane)/aqueuse solution. Adapté avec permission de [32]. Copyright © 2016, American Chemical Society.</i>	38
<i>Figure 11. Images optiques du graphène transféré avec un support d'or a) et avec un transfert avec du PMMA b) et c). Adapté avec permission de [6]. Copyright © 2014 Elsevier B.V.</i>	40
<i>Figure 12. Spectre Raman du graphène de transfert par la méthode avec l'or (rouge) et PMMA (noir). Adapté avec permission de [6]. Copyright © 2014 Elsevier B.V.</i>	40
<i>Figure 13. Le mécanisme de la gravure d'or par la voie humide. L⁻ et Ox représentent respectivement le ligand et l'oxydant. Reproduit de [36]. Copyright © 2014 Creative Commons Attribution License.</i>	42
<i>Figure 14. Raman spectre de graphène sans recuit (noir) et après recuit à 400°C, 3h, sous vide a) ensemble de spectres b) agrandissement de la bande G et c) agrandissement de la bande 2D. Adapté avec permission de [39]. Copyright © 2011, American Chemical Society.</i>	45
<i>Figure 15. Les étapes de transfert. Les couches de protection utilisées sont l'or et le PMMA.</i>	48
<i>Figure 16. Les pics caractéristiques dans le spectre Raman de graphène.</i>	54
<i>Figure 17. Une image d'AFM du graphène CVD transféré sur la gaufre de silicium. Nous pouvons voir les plis et les résidus de l'or.</i>	55
<i>Figure 18. Graphène sur la gaufre de silicium : à gauche, avec une couche de 50nm d'or, et à droite, le même échantillon après la gravure de l'or.</i>	58
<i>Figure 19. Normalisation de spectre Raman du graphène provenant du transfert avec une couche d'or déposé par évaporation thermique (bleu) et par e-beam (noir).</i>	59
<i>Figure 20. Comparaison des spectres Raman du graphène reçu par transfert avec l'or déposé par e-beam de 10 nm (noir) et de 20 nm (bleu).</i>	61
<i>Figure 21. Comparaison des images optiques des gravure de l'or. Gauche : graphène provenant de la solution normale d'iodure de potassium. Droite : graphène provenant de la solution diluée d'iodure de potassium.</i>	63
<i>Figure 22. Spectre Raman du graphène transféré avec un film d'or de 50 nm. a) Comparaison des spectres du graphène transféré sans recuit (avant la gravure) et avec</i>	

recuit à une température de 350°C pendant 15 minutes sous vide. b) Zooms de l'élargissement de la bande G (haut) et c) élargissement de la bande 2D (bas).	65
Figure 23. Micrographie électronique du graphène après la gravure d'or à deux grossissements.	65
Figure 24. Image et mesures des hauteurs en AFM du graphène après recuit à 350 °C et gravure de l'or.	66
Figure 25. Spectres Raman du graphène dans deux zones différentes après transfert avec l'or avec recuit avant la gravure de l'or à une température de 500°C pendant 15 minutes sous vide. Le spectre gauche, correspondre aux zones claires du graphène (points plus clairs sur l'image optique en bas). Le spectre droit correspond au point plus foncé sur l'image optique en bas.	67
Figure 26. Comparaison des spectres Raman du graphène provenant de la gravure de l'or dans la mixture d'iode et de disulfure de tétraéthylthiurame dans l'acétone (la ligne noire) et de la gravure dans la solution aqueuse d'iode et d'iodure de potassium sans recuit préalable (la ligne bleue). À droite, nous présentons l'élargissement de la bande G.....	69
Figure 27. Images du graphène après la gravure du cuivre dans la solution de repêchage. Gauche : le graphène couvert par le film d'or de 10 nm. Droite : le graphène couvert par du PMMA d'environ 300 nm.....	70
Figure 28. Spectres Raman du graphène après transfert sur Si/SiO ₂ et après le retrait du film provenant du transfert par un film d'or de 50 nm (la ligne noire) et un film de PMMA de 300 nm (la ligne bleue).	71
Figure 29. Images AFM de graphène produit par le transfert avec le PMMA à gauche, et avec un film d'or à droite.	72

Liste des tableaux

Tableau 1. Longueur d'ondes de pics de la spectroscopie Raman du graphène reçu par la méthode avec le PMMA et le ruban adhésif [19].	32
Tableau 2. Les taux de gravure de l'or par les solutions aqueuses [35, 36].	43
Tableau 3. Les taux de gravure de l'or par les solutions non aqueuses [36].	44
Tableau 4. Les paramètres utilisés pour la déposition de film d'or sur le graphène.	49
Tableau 5. Les paramètres appliqués durant le processus de recuit et de cuisson des échantillons sur la gaufre de silicium.	50
Tableau 6. Les solutions aqueuses et non-aqueuses testées pour la gravure d'or sur graphène.	51
Tableau 7. Solutions aqueuses de gravure selon différentes concentrations et leurs effets sur la gravure de l'or.	62

Remerciements

Ce mémoire a pu être réalisé grâce aux participations de plusieurs personnes.

Tout d'abord, je veux bien remercier mon directeur de recherche le professeur Richard Martel de m'avoir donné la possibilité de faire de la recherche scientifique dans son groupe, d'avoir partagé son savoir d'avoir usé de sa patience avec moi. Grâce à lui, le temps passé pour réaliser ce mémoire a été une période très fructueuse dans ma vie.

Je veux bien remercier tous les membres du groupe de recherche pour leurs conseils, leurs formations et leur patience pour avoir gentiment répondu à toutes mes questions et à toute leur aide qui m'a été portée durant ma recherche, toutes manipulations faites pour moi dans la salle blanche et la préparation du graphène CVD. Plus particulièrement, je veux bien remercier Natasha Shoghi, Nathalie Tang, Charlotte Allard, Monique Tie, Léonard Schue, Suraj Mal, Carolane David, Amira Bencherif, Valérie Lefebvre, Mohamed Mezour Amine et Carl Charpin. Merci de m'avoir accepté dans votre groupe de recherche. Je voudrais également vous remercier pour tous les moments agréables qui m'ont aidé à me détendre et à rester motivée pour continuer ma recherche.

Particulièrement, je voudrais bien remercier Carolane David et Valérie Lefebvre, mes deux collègues avec lesquelles je partageais le bureau pendant ma maîtrise. Je leur remercie pour tous leurs conseils, toute leur aide avec mon français et leur patience en répondant à toutes mes questions. Toutes leurs réponses resteront avec moi pour toute ma vie.

Je veux bien aussi remercier toutes les personnes du LCM pour les formations, services et conseils. De plus, je veux remercier Joël Bouchard pour tout le soutien technique.

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés du graphène de façon générale et nous expliquons pourquoi il est tellement important que la monocouche de graphène soit le plus propre possible, sans résidus organiques et avec le moins de défauts possibles. Il s'agit d'un grand défi de la recherche sur le graphène à ce jour. Les objectifs de ce mémoire seront présentés par la suite.

1.1 Contexte

Le graphène est un de matériaux 2D qui a attiré une attention importante depuis sa découverte [1], car il possède d'excellentes propriétés qui lui permettent d'être appliqué dans des dispositifs électroniques et optiques. Il existe plusieurs méthodes de synthèse pour fabriquer le graphène. Parmi celles-ci, la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un métal (catalyseur) permet de produire un graphène de grande surface et de bonne qualité [2]. La qualité de graphène obtenu par cette méthode ne dépend pas uniquement de la synthèse, mais aussi de son transfert du substrat catalytique de croissance (cuivre ou nickel) vers un autre substrat, comme un isolant, qui peut être utilisé pour d'autres applications. Cette étape de transfert est essentielle pour l'utilisation, mais elle impacte également la qualité du produit final. Toutefois, elle est difficile d'effectuer ce transfert sans contaminer ou endommager l'échantillon. Les contaminants peuvent provenir du métal servant de substrat de croissance [2] et du polymère provenant du support utilisé dans le transfert [3] ou des solutions utilisées pour le transfert.

Il existe plusieurs méthodes pour transférer le graphène sur le substrat désiré. Étant donné la faible épaisseur d'une monocouche de graphène et sa fragilité à la déchirure et malgré qu'il soit mécaniquement plus résistant que l'acier, le graphène ne peut pas être transféré directement et requière un support mécanique pour éviter l'introduction de défauts dans le matériau. Un support mécanique polymérique est généralement utilisé comme protection et support pour le graphène pendant le transfert et celui-ci est ensuite enlevé de sa surface après transfert. Malgré les nombreuses méthodes décrites dans la littérature, il n'existe toujours pas de méthode pour éviter la présence de contaminants résiduels et, selon la méthode, des résidus organiques ou inorganiques sont généralement introduits. Le support mécanique le

plus souvent utilisé pour sa facilité d'utilisation, son prix bas et son accessibilité est le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Après dépôt par « spin-coating » et transfert, il est finalement dissout dans l'acétone pour ne laisser que la couche de graphène. Malheureusement en raison de la forte interaction entre le PMMA et le graphène, cette méthode ne permet pas de dissoudre complètement le PMMA. Quelques résidus restent inévitablement à la surface du graphène, même après divers processus de nettoyage, ce qui influence inévitablement les propriétés de graphène et peut même empêcher son utilisation dans certaines applications [4]. Dans la littérature, il existe diverses procédures de nettoyage de PMMA, mais certaines de ces méthodes sont complexes et coûteuses, ce qui rend beaucoup moins attrayant l'utilisation du PMMA comme support mécanique du transfert. Par exemple, Son *et coll.* ont montré une méthode efficace de nettoyage basée sur le bombardement par faisceau d'électrons [5], mais cette méthode est très chère et s'applique que sur de petites surfaces. Tous ces problèmes avec le PMMA nous ont motivés à chercher une solution universelle qui permettrait d'éviter un polymère comme le PMMA pour transférer le graphène. Notre approche principale est basée sur les expériences décrites par Choi *et coll.* [6] avec un film d'or comme support pour transférer le graphène. Cette équipe montrent que cette méthode semble propre et facile. L'application de l'or comme film sur la surface de graphène est bien justifiée, car l'or est physisorbé au graphène [7], ce qui permet une gravure facile de l'or après le transfert.

1.2 Défis et problématique de recherche

En raison du fait que le transfert de graphène CVD est une étape essentielle et nécessaire pour les travaux du groupe, cette question du transfert est devenue au fil des années un des enjeux primordiaux et vise à améliorer la méthode afin d'éliminer toute trace de résidus organiques sur l'échantillon sans induire de défaut. Le transfert avec du PMMA est le plus communément utilisé, puisqu'il est facile à manipuler et n'est que très peu coûteux. Malheureusement, ce polymère laisse une quantité de résidus polymériques après la dissolution dans l'acétone qui est difficile à enlever, ce qui dégrade les excellentes propriétés d'un graphène. Une des approches pour enlever ces résidus implique le recuit de graphène sous vide. Malheureusement, cette solution laisse des sous-produits de carbones

polymériques résiduels qui peuvent réagir avec le graphène. Un traitement thermique à des températures plus élevées augmente également la quantité de carbone amorphe déposé [8]. Ces sous-produits dérangent généralement les propriétés électroniques du graphène; par exemple, la production de transistors exige l'utilisation d'un graphène propre, sans résidu qui change les propriétés du graphène. Son *et coll.* ont constaté dans ce sens que le point de courant minimum (point de Dirac) pour les transistors de graphène sans résidus est situé à un voltage de grille près du zéro alors que la position est variable après de traitements à l'acétone. De plus, la mobilité des porteurs de charge a été améliorée de plus de sept fois en absence de résidus organiques [5]. Cette problématique des transistors de graphène nous a motivé à trouver des alternatives pour le transfert du graphène qui ne détruisent pas la couche très fine et ne laisse pas de résidus organiques. L'utilisation d'un film d'or est apparue comme une procédure idéale et facile à mener [6]. Plus chère que celle avec le polymère, cette méthode révèle toutefois plus prometteuse pour le transfert de graphène propre. Malheureusement, notre recherche avait à relever plusieurs défis, dont celui de l'adhésion du graphène sur la gaufre de silicium et celui d'une gravure souvent incomplète de l'or. Les problèmes techniques et les solutions apportées sont discutés dans la partie *résultats et discussions* du présent mémoire.

1.3 Objectifs de ce mémoire

L'objectif de ce mémoire est de transférer du graphène monocouche sur une gaufre de silicium, et ce de façon propre, sans résidus organiques ou de carbone amorphe, et sans ajout de défaut. Pour cela, nous avons appliqué pour les transferts un film d'or comme support mécanique, une méthode inspirée directement du travail de Choi *et coll.* [6] qui décrit le transfert à partir d'une couche fine d'or sur du graphène CVD. Dans ce mémoire, nous avons comparé les films d'or de 10 nm, 20 nm et 50 nm d'épaisseur déposés par évaporation thermique et par faisceau d'électrons. Puisque l'or est physisorbé sur la surface de graphène, il ne réagit pas avec le graphène et il est donc facile à enlever. Afin de produire du graphène de bonne qualité sans endommager sa structure, il a été nécessaire d'optimiser les paramètres pour la gravure d'or. Nous avons dû également résoudre le problème de l'adhésion du

graphène couvert par l'or à la gaufre de silicium. Nous présentons dans ce mémoire toutes les paramètres et les conditions pour optimiser notre transfert.

1.4 Plan du mémoire

Ce mémoire est divisé en six chapitres, incluant l'introduction et la bibliographie. Le premier chapitre fait l'introduction du sujet de recherche. Le deuxième chapitre présente la revue de littérature sur les différentes méthodes de transfert présentées jusqu'à ce jour ainsi que les méthodes de la gravure de l'or et l'influence du recuit sur le graphène. Le troisième chapitre concerne la méthodologie expérimentale poursuivie dans le cadre de ce mémoire. Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenus pendant les expériences menées au cours de cette recherche et nous discuterons ces résultats. Le cinquième chapitre présente les conclusions tirées de nos expériences, suivies dans un dernier chapitre des références qui sont à la base de ce mémoire.

2. REVUE DE LITTÉRATURE

Dans ce chapitre, nous présentons la revue des méthodes de transfert en nous concentrant plus particulièrement sur les transferts classiques faits avec du PMMA et un film d'or, en soulignant les avantages de ces méthodes. Ensuite, nous présentons les méthodes de gravure de l'or et l'influence du recuit sur le graphène.

2.1 Synthèse, propriétés et applications du graphène

Le graphène est un matériau bidimensionnel (2D) ayant une épaisseur d'un atome. Il est composé uniquement d'atomes de carbones hybridés dans la configuration sp^2 organisés selon un motif hexagonal en forme de nid d'abeilles. Depuis la découverte d'un graphène par A. Geim et K. Novoselov en 2004 [1], l'intérêt de graphène a crû rapidement, surtout grâce à ses excellentes propriétés mécaniques, optiques et électriques résultant de sa structure covalente. Grâce à son excellente conductivité électrique, il est d'intérêt pour de nombreuses applications comme par exemple les transistors. Le graphène est notamment caractérisé pour avoir de grandes mobilités des électrons, une propriété utile en électronique car elle affecte considérablement les propriétés conductrices des solides. À température ambiante, la mobilité des électrons dans le graphène est de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, tandis que la mobilité du silicium est plus petite, de l'ordre de $10^3 - 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dépendant du niveau de dopage. La conductivité électrique maximale pour une seule couche de graphène est de 6000 S/cm et il possède également une très bonne conductivité thermique d'environ 5000 W/m . Sa résistance mécanique est extrêmement élevée, environ 500 fois supérieures à celle de l'acier, et son module d'élasticité de Young peut atteindre 1 TPa alors que sa résistance à la traction est de 130 GPa .

Le graphène est un matériau léger, flexible et transparent; il absorbe par exemple environ 2% de la lumière, ce qui est peu pour un semi-métal. Sa surface spécifique est extrêmement grande et peut atteindre théoriquement $2630 \text{ m}^2/\text{g}$. Le graphène est aussi imperméable aux gaz [9] et présente de bonne qualité cristalline. Il est appelé « la mère » des matériaux graphitiques toutes dimensions confondues (voir figure 1) avec des exemples notoires comme les fullerènes 0D, les nanotubes 1D ou le graphite 3D. Le graphène peut comporter jusqu'à 10

couches d'atomes de carbone; au-dessus de cette valeur, le matériau est considéré comme du graphite [10].

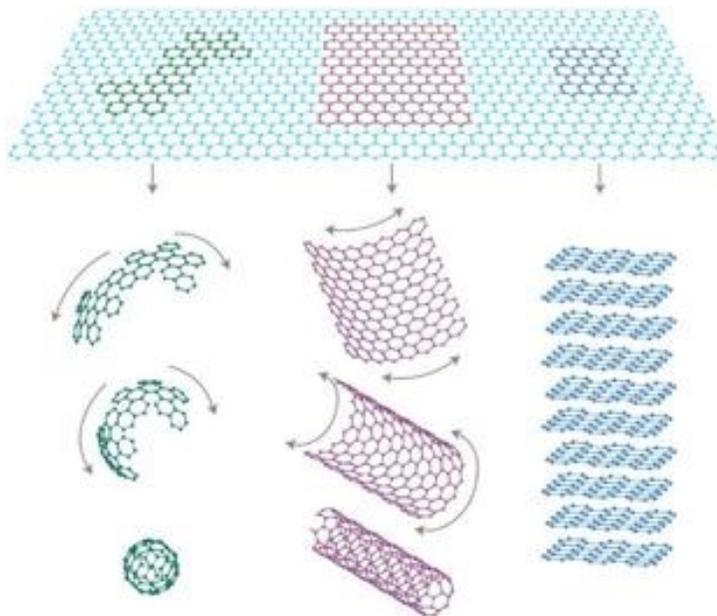


Figure 1. Le graphène et les autres formes de structures graphitiques. Il est un matériau 2D servant de base structurale pour le buckminsterfullerène 0D (à gauche), les nanotubes 1D (au milieu) et par empilement le graphite 3D (à droite). Reproduit de [10]. Copyright © 1969, Springer Nature.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse du graphène. Le choix de la méthode dépend de l'application désirée. La voie de synthèse choisie pour le graphène permet toutefois d'atteindre différentes qualités; celles comme l'exfoliation mécanique offrent les meilleures qualités, mais elles sont limitées à petite échelle et sa production est trop coûteuse pour être rentable industriellement. Parmi les méthodes connues de synthèse de graphène, les suivantes sont les plus connues [11]:

- 1) L'exfoliation mécanique du graphite avec un ruban adhésif : cette méthode donne du graphène de très bonne qualité, mais elle prend beaucoup de temps et donne des morceaux relativement petits et en quantité très limitée (de taille micrométrique [1]).
- 2) Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), donne un graphène polycristallin sur de grande surface et peut être appliquées pour une production en masse; les couches ont de très bonnes qualités. Cette technique est très souvent utilisée.

- 3) La synthèse à partir d'une sublimation d'une plaque de carbure de silicium (SiC) permet d'obtenir du graphène monocristallin de haute qualité sur de grandes couches (centaines de micromètres) ; la sublimation du silicium dépend des paramètres utilisés.
- 4) La croissance épitaxiale en phase gazeuse sur du carbure de silicium (SiC) donne le graphène de haute qualité.
- 5) Les flacons de graphène peuvent être produits par exfoliation en phase liquide (LPE, pour « liquid phase exfoliation ») : le graphène est généré par un délaminage du graphite dans la phase liquide (comme : eau, liquides ioniques, solutions aqueuses de stabilisants et solvant organique [12]).

Pour des qualités moindres et selon les caractéristiques du produit final, il est préférable de choisir une méthode facile et peu coûteuse. Par exemple l'exfoliation chimique donne du graphène en feuillets en grande quantité, mais ce matériau comporte du graphène ayant des défauts et viennent selon différentes épaisseurs généralement avec des résidus à la surface. Le procédé de production peut également doper (dopage de type n- ou p-) le graphène. Pour la synthèse de graphène pour des transistors à effet de champ (FET), il vaut mieux utiliser une méthode propre comme l'exfoliation mécanique, car elle donne les meilleures mobilités des porteurs. Pour la méthode CVD, le procédé doit permettre un nettoyage des couches car la mobilité des charges est améliorée après un enlèvement des résidus de PMMA servant au transfert des couches [13].

De toutes les méthodes de synthèses, le graphène produit par CVD présente l'avantage d'offrir d'excellentes propriétés à un coût des plus économiques et offre la possibilité de production à grande échelle. Les désavantages dans cette méthode est qu'elle produit certains défauts (p. ex. des joints de grain et trous dans la surface) et laisse également des résidus provenant de son transfert du substrat de croissance vers le substrat désiré. Plusieurs groupes de recherche cherchent travaillent à optimiser cette méthode afin de permettre une production de graphène sans résidus montrant d'excellentes propriétés intrinsèques. Cette étape demeure à ce jour un grand défi pour les chercheurs [14].

2.2 Méthodes de transfert du graphène

L'optimisation du transfert du graphène sur le substrat désiré est donc une étape importante afin de conserver les propriétés intrinsèques du graphène. Par exemple, il a été démontré que les résidus organiques peuvent agir comme centre de diffusion qui dégrade les propriétés de transport du graphène [6]. Une méthode spectroscopique qui fournit l'information sur la qualité et la structure électrique du graphène transféré est la spectroscopie Raman. Le spectre Raman du graphène présente trois bandes caractéristiques importantes : la bande G ($\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$), est un mode de vibrations dans le plan de carbones hybrides sp^2 , la bande D ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$) est un mode de vibration hors de plan attribué à la présence d'un défaut, et la bande 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) est comme une empreinte digitale qui peut refléter l'épaisseur et l'ordre cristallin du graphène [15]. Par l'absence d'une bande D dans le spectre Raman, il est possible de dire si une couche de graphène avant transfert ne contient pas ou peu de défauts. Cette méthode permet toutefois de voir que les processus du transfert apportent des contraintes mécaniques. Elle permet également de voir que les traitements par des solvants laissent des résidus qui provoquent inévitablement du désordre structurel dans le graphène. Ces désordres sont généralement notés par une croissance de la bande D [16].

Les méthodes de transfert de graphène impliquent pour la plupart l'utilisation de produits chimiques pouvant être classées en deux groupes : celles réalisées en solution, appelé la voie humide et celles par la voie chimique sèche. Parmi ces méthodes, il existe l'exfoliation mécanique, le transfert assisté par polymère, le transfert continu par un procédé nommé de l'anglais « roll-to-roll », le transfert sans support mécanique, ainsi qu'en méthodes sans transfert, y compris la synthèse directe sur les substrats diélectriques [14]. Les principales méthodes de transfert seront discutées ci-dessous.

2.2.1. Transfert en utilisant PMMA – voie humide

La méthode utilisant le PMMA comme support mécanique est celle qui est la plus souvent utilisée, car elle est simple, peu coûteuse et réalisée avec des ingrédients très accessibles. Cette méthode comprend les étapes suivantes : après la croissance CVD, la monocouche de graphène sur le cuivre est couverte par une couche de PMMA puis séchée par un recuit à 180°C pour 1 minute. Ensuite, le cuivre est dissous dans la solution de persulfate

d'ammonium ou de chlorure de fer de différentes concentrations, par exemple 0,1 M pour le persulfate d'ammonium. Ensuite, il y a le rinçage dans l'eau et transfert sur le substrat désiré, puis dissolution du PMMA avec de l'acétone [14].

Le PMMA est facile à manipuler et grâce à une consistance souple et flexibilité variable, il apparaît donc comme un outil idéal pour faciliter le transfert du graphène. Cependant, son utilisation comporte un inconvénient important : il apporte une contamination de surface en raison des fortes interactions dipolaires entre le PMMA et les groupes chimiques sur le graphène. Il en résulte une fine couche de molécules résiduelles à longue chaîne adhérant au graphène, même après un rinçage exhaustif avec des solvants organiques tels que l'acétone ou la 1-méthyl-2-pyrrolidone [17]. Ces résidus peuvent causer un dopage inhomogène menant à une dégradation de la mobilité des porteurs de charge. Un autre inconvénient est que le transfert avec le PMMA ne peut pas se faire sur tous les substrats ; il n'est par exemple impossible de le transférer sur un film organique puisque l'utilisation du solvant organique comme l'acétone n'est pas compatible avec ces matériaux [16, 18, 19].

Pour améliorer l'élimination de PMMA de la surface du graphène, il est courant d'appliquer un recuit thermique. Le recuit thermique sous vide n'est toutefois pas efficace pour éliminer la totalité du PMMA, car il transforme plutôt ce résidu en carbone amorphe, qui est encore plus stable et encore plus difficile à enlever. Dans ce cas, les dommages causés sur la surface de graphène sont inévitables. Un recuit à l'air permet d'enlever plus efficacement le PMMA, mais apporte toutefois des dommages significatifs dans la structure de graphène à travers d'une réaction incontrôlée avec l'oxygène [20].

Afin de pouvoir éliminer les résidus de PMMA, la littérature nous informe que plusieurs modifications de cette méthode ont été apportées. Une d'entre elles consiste à modifier la couche de PMMA en appliquant une deuxième couche de PMMA liquide, ce qui semble permettre d'éliminer le PMMA plus en profondeur et donne au final un graphène ayant moins de fissures ou de déchirures. L'application de cette deuxième couche aide également à l'adhésion de la surface du substrat cible et permet d'éviter la tendance naturelle du graphène à suivre la surface du métal sous-jacent. Toutefois, de petits écarts entre le graphène et la surface du substrat apparaissent lors de la gravure, donnant des régions non attachées qui se brisent facilement ou se fissurent lors de la dissolution du PMMA. Ce problème survient pendant durcissement induit par le séchage par recuit à 180°C, car le graphène n'arrive pas à

se détendre lorsque le PMMA est dissout. Après avoir placé l'empilement de PMMA/graphène sur le substrat ciblé, il est utile d'ajouter une quantité appropriée de solution de PMMA liquide sur la couche de PMMA durcie, ce qui dissout partiellement ou totalement le PMMA préenduit. La re-dissolution du PMMA tend à relâcher mécaniquement le graphène sous-jacent et conduit à un meilleur contact avec le substrat. Cette méthode permet donc d'améliorer la voie du PMMA de manière significative sur de grandes surfaces ; le graphène produit de cette façon a montré des performances intéressantes comme électrodes conductrices transparentes, mais la méthode ne s'applique que pour les substrats plats [21, 22].

Des améliorations de cette technique ont été élaborées avec l'aide d'un traitement thermique appliqué après le transfert du graphène sur le substrat désiré, mais avant d'avoir enlevé le PMMA. Ce traitement permet d'aplatir l'échantillon sur le substrat, ainsi que d'éliminer les déchirures et fonctionne aussi bien pour les substrats plats que perforés. Pour recueillir l'échantillon, Suk *et coll.* ont enlevé lors du transfert l'eau à l'aide d'une seringue et ensuite placé le graphène sur le substrat avec une aiguille [21]. Le substrat est incliné pour aider le film de PMMA/graphène à s'étaler sur le substrat d'un côté pendant que le niveau d'eau est abaissé. Ensuite, le PMMA peut être dissous dans l'acétone, mais comme nous avons déjà mentionné, les résidus de polymère demeurent à la surface. Pour s'en débarrasser, ils ont appliqué un recuit supplémentaire à 400°C dans une atmosphère d'argon et d'hydrogène pendant une heure. Dans le cas d'utilisation des substrats perforés, ils ont observé une rupture du graphène par la tension superficielle lors du séchage à l'air, mais un séchage supercritique avec l'hexaméthylidisilazane (HMDS) comme solution de déshydratation a permis de régler ce problème. Pour les membranes d'une taille petite, l'évaporation est rapide et la faible tension superficielle empêche effectivement les membranes de se rompre. La méthode demeure toutefois laborieuse quoique la couche de graphène présente peu de résidus de PMMA.

Les autres techniques pour éliminer les résidus de PMMA se basent sur le processus de nettoyage RCA (un acronyme pour la compagnie « Radio Corporation of America ») modifié ou sur l'élimination mécanique des résidus à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Cependant, ces techniques impliquent une chimie humide compliquée ou se limitent au nettoyage d'une zone locale. Her *et coll.* ont montré que le nettoyage dans l'acide acétique

glacial enlève mieux le PMMA que l'acétone et la surface de graphène est également plus propre. Dans cette méthode, l'échantillon avec PMMA est placé pendant 4 heures dans l'acide acétique glacial et nettoyé ensuite avec une solution aqueuse de méthanol (1 : 1 par volume). Les auteurs ont montré par microscopie AFM une différence entre cette méthode et celle par dissolution dans l'acétone; cette modification au protocole permet de produire un graphène de plus grande pureté [23].

L'autre méthode qui applique la modification de nettoyage RCA a été présentée par Liang *et coll.* [18]. Ils ont montré que, pendant l'étape de la gravure de cuivre dans la solution aqueuse de nitrate de fer, chlorure de fer ou d'ammonium persulfate, les films de graphène résultants ont tendance à être contaminés par des particules d'oxydes métalliques. Celles-ci ne semblent pas s'éliminer par un simple lavage dans l'eau, donnant une contamination métallique piégée à l'interface graphène/substrat qui ne peut pas être nettoyée lors d'un traitement subséquent. Ils ont expliqué que les contaminants piégés agissent en tant que centres de diffusion et dégradent les performances des dispositifs contenant le graphène contaminé. Ils ont appelé la méthode « RCA modifiée », car elle combine un processus efficace de nettoyage des métaux et un contrôle de l'hydrophilie des substrats cibles. Comparé aux approches traditionnelles, ce procédé permet de diminuer la contamination et la formation de fissures. La modification apportée s'appuie sur la méthode traditionnelle du RCA pour nettoyer les gaufres de silicium avant l'étape de lithographie, mais lorsqu'appliquée au transfert du graphène, elle est adaptée avec les étapes suivantes (voir figure 2) : la première étape dénommée SC-2 est un nettoyage dans la solution de 20:1:1 de H₂O/H₂O₂/HCl, qui a pour but d'enlever les résidus de métal après la gravure de cuivre suivi d'un rinçage dans l'eau désionisée (DI). Dans une étape subséquente appelée SC-1, l'échantillon est transféré dans une solution de 20:1:1 de H₂O/H₂O₂/NH₄OH suivi d'un rinçage dans l'eau désionisée (DI). Les auteurs expliquent que les résidus de Cu sont efficacement éliminés par ce processus; cependant, la température de cette gravure et la concentration de la solution doivent être bien contrôlées. Par exemple, les concentrations et les températures plus basses ralentissent les réactions chimiques et diminuent « l'efficacité de nettoyage », ce qui permet de mieux préserver l'empilement PMMA/graphène contre les dommages mécaniques ou les déchirures. Toutefois, ce nettoyage plus froid prend plus de temps.

Grâce aux divers essais, Liang *et coll.* ont trouvé que leur méthode est plus efficace à la température ambiante avec un trempage pendant 15 minutes dans des solutions 20:1:1 [18]. Les auteurs ont aussi démontré que le transfert sur un substrat hydrophile permet d'étaler mieux le film sur la surface. Ceci fait en sorte que le produit transféré comporte moins de fissures et est plus uniforme. Ils ont également démontré qu'une brève immersion dans l'acide fluorhydrique (HF) (50:1 de DI/HF) rend la surface plus hydrophile en augmentant la densité des groupes hydroxyles (OH) sur la surface de l'oxyde de silice (SiO₂) de la gaufre de silicium. Ils ont aussi démontré que pour éliminer la production de fissures et rides, il faut recuire l'échantillon à 150°C pendant 15 minutes avant d'enlever le PMMA dans acétone. En fait, la gravure de cuivre ne change en rien la morphologie du film de graphène qui réplique celle de la surface de cuivre. Sans ce recuit, le graphène ne repose pas à plat sur la surface. Le recuit permet toutefois à ce que l'échantillon devienne plus plat et il élimine également l'eau qui a été piégée entre le film de graphène et le substrat pendant le transfert. Finalement, ils ont déterminé qu'un recuit après la gravure du PMMA pendant 10 minutes dans la température 200°C permet d'augmenter le contact entre le film de graphène et la surface de substrat.

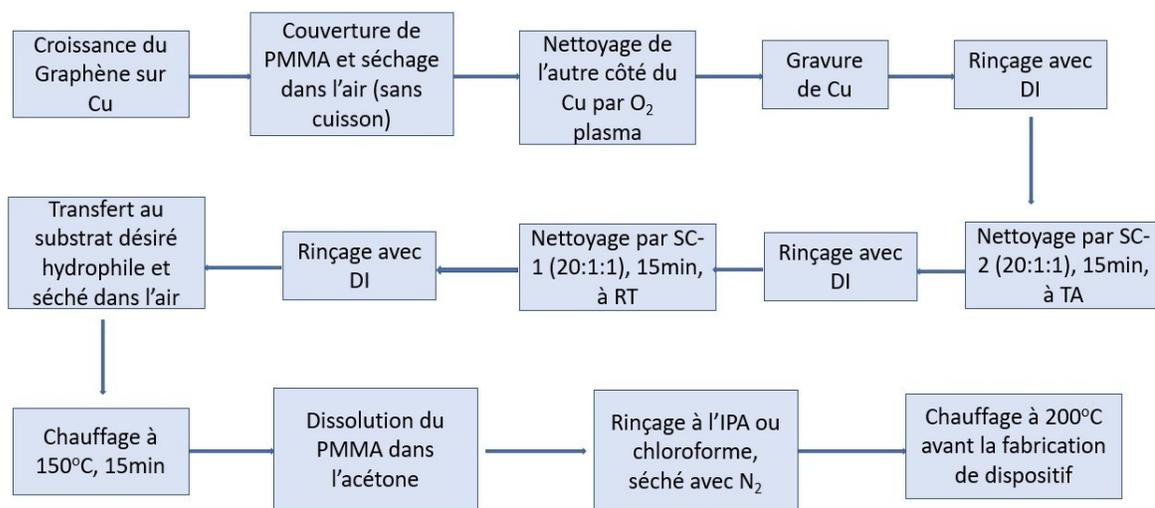


Figure 2. La méthode de transfert avec la méthode «RCA modifiée ». Adapté avec permission de [18]. Copyright © 2011, American Chemical Society.

2.2.2. Transfert en utilisant les tampons en élastomère – voie sèche

Suk *et coll.* [21] ont présenté une méthode de transfert sec qui utilise un cadre élastomère de PDMS. Un grand avantage de cette méthode est qu'elle peut être appliquée aussi bien pour des substrats plats ou perforés que pour des substrats avec des puits fermés. Ces derniers ont la possibilité de piéger du liquide dans les puits et rendent donc les transferts plus difficiles, ce qui nécessite un transfert par la voie sèche. La première étape consiste à couvrir le graphène par une couche de PMMA que l'on laisse sécher dans l'air. Ensuite, l'échantillon est pressé sur sa surface du cadre de PDMS et ce « stack » est ensuite placé dans la solution pour graver le cuivre (par exemple : persulfate d'ammonium qui est meilleur que les solutions avec du fer qui laissent de certaines contaminations de l'oxyde de fer). Le « stack » est ensuite rincé dans l'eau et transféré sur le substrat désiré. Avant d'enlever le PDMS, il est nécessaire de chauffer l'échantillon pour l'aplanir sur la surface du nouveau substrat et d'augmenter ainsi son adhésion (comme indiqué sur les vues agrandies de la figure 3) à une température au-dessus de la T_g (transition vitreuse) de PMMA. Après chauffage, l'adhérence du graphène est suffisamment forte sur le substrat pour décoller le bloc de PDMS sans délaminer le film de PMMA/graphène. Enfin, le PMMA est éliminé thermiquement dans un four à 350°C avec Ar (~500 sccm) et H₂ (~500 sccm) pendant environ 2 heures, sans l'utilisation de solvant. Cette technique de transfert sec est reproductible. Tout le processus est présenté dans la figure 3. Dans le cas de puits moins profonds, il est conseillé de changer les paramètres de réchauffement pour une température plus basse, mais d'une durée de chauffage plus longue [21]. Ce procédé de transfert à sec s'avère très utile pour la fabrication d'électrodes et de dispositifs de graphène à grande échelle, sans le processus de lithographie supplémentaire [24]. Cette méthode peut appliquer deux polymères : le PMMA et le PDMS.

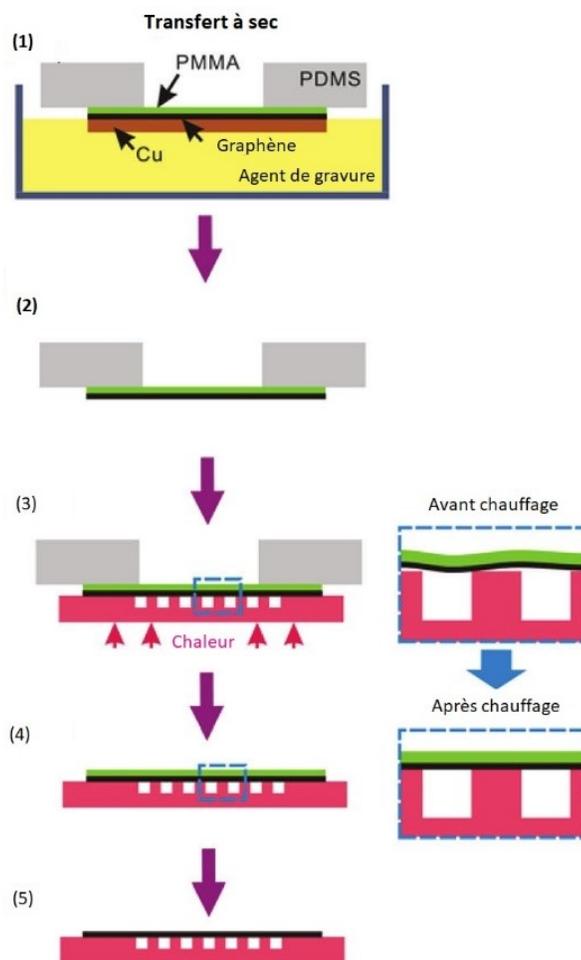


Figure 3. Schéma d'étapes de transfert à sec en utilisant le cadre de PDMS. Adapté avec permission de [21]. Copyright © 2011, American Chemical Society.

L'autre méthode qui utilise le tampon de PDMS est basée sur le même principe que celui décrit ci-dessus. C'est-à-dire que le tampon est placé sur la surface de graphène après la croissance de celui-ci. Après la gravure de métal et le rinçage, il est ensuite pressé sur le substrat cible et retiré doucement. La couche de graphène est libérée sur le substrat par estampage. Cette méthode est limitée par son applicabilité à certains substrats plats et aux surfaces hydrophiles [19], mais elle peut être aussi utilisée pour les substrats flexibles comme le PET (le poly(téréphtalate d'éthylène)). Cette méthode est utile seulement dans le cas où l'adhésion entre le substrat et le graphène est plus forte que celle avec le PDMS. L'avantage est que les propriétés de graphène ne se changent pas [25].

2.2.3. Transfert en utilisant une bande adhésive de libération thermique – voie sèche

Une autre méthode est un transfert sec qui comme une feuille de support mécanique, applique une bande adhésive de libération thermique (de l'anglais : thermal release tape, le sigle : TRT). Elle est assez populaire, mais exige une température élevée pour libérer le graphène. Cette température étant souvent proche de celle de transition vitreuse (T_g) des substrats polymères, le chauffage induit un stress thermique considérable sur le graphène [19]. Malgré ce défaut, la méthode peut être utilisée pour recevoir le graphène de grande surface, quoiqu'elle laisse des résidus de colle de la bande adhésive. Cette contamination est difficile à nettoyer et influence la performance des dispositifs de graphène [18].

2.2.4. Transfert en utilisant la paraffine – voie humide

Récemment, Leong *et coll.* [26] ont présenté le transfert en utilisant la paraffine comme support pour le graphène. Leur méthode est très similaire à celle avec le PMMA. Les étapes sont les mêmes, mais la paraffine est enlevée dans une solution d'hexane. Les auteurs ont confirmé que le transfert assisté par la paraffine réduit considérablement la contamination et les rides dans le graphène par rapport au PMMA. De plus, ce graphène a des niveaux de dopage et de déformation quasi-intrinsèques. Pour diminuer les rides dans le graphène, les auteurs ont utilisé l'expansion thermique de la paraffine pendant 1 heure dans l'eau désionisée à une température de 40°C. Avec l'expansion thermique, il semble que la paraffine est étirée grâce aux contraintes de traction, ce qui diminue les rides dans le film de graphène.

2.2.5. Transfert par la délamination électrochimique – voie sèche

La méthode développée par Wang *et coll.* [27] évite le support mécanique en polymère et il n'y a donc pas de risque de contamination. Dans cette méthode, du polyimide (PI) est déposé par « spin-coating » directement sur le graphène sur le cuivre. Ensuite, l'échantillon est délaminé électro-chimiquement du cuivre, ce qui permet le transfert du graphène sur le substrat de PI (voir les étapes de délamination à la figure 4). Les auteurs ont obtenu des films

complets de graphène avec des densités réduites de rides en comparaison avec la méthode de PMMA. Le PI est un bon substrat pour l'électronique plastique et sert de support pour le graphène pendant le délaminage. La limitation de cette méthode est qu'elle n'est possible que pour certains substrats ; elle ne peut pas être utilisée, par exemple, pour les substrats rigides. C'est pour cela que son application est limitée à l'électronique plastique. Pour le processus de délamination, une cellule électrolytique est composée de PI/graphène/Cu en tant que cathode et d'une maille en platine (Pt) en tant qu'anode. Ils ont choisi la solution aqueuse de sulfate de sodium (Na_2SO_4) 0,5 M comme électrolyte, car celui-ci ne grave pas le cuivre et la délamination se produit alors sans une attaque de la feuille de cuivre. Une tension continue de 15 V est appliquée aux électrodes de la cellule, l'eau subit une électrolyse et forme des bulles d'hydrogène à la cathode, ce qui active la séparation du substrat de cuivre de l'empilement de graphène/PI. Dans cette méthode, l'isolation du cuivre est plus rapide que dans le cas de la méthode traditionnelle où le cuivre est dissout dans l'agent de gravure. En plus, le cuivre reste dans ce cas intact et peut être réutilisé. En recouvrant le substrat de chaque côté de cuivre, on peut recevoir deux films de graphène simultanément pendant le procès de délamination. Le graphène reçu par cette méthode ne montre ni rides et ni fissures, car le PI déposé par « spin-coating » est en contact intime avec le graphène. De plus, le transfert de charge entre le graphène et le PI augmente la force d'adhésion, ce qui préserve l'intégrité du graphène après le délaminage électrochimique.

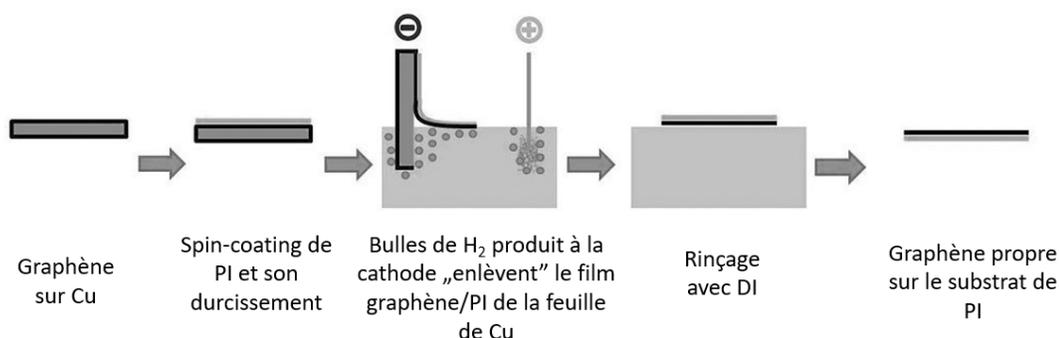


Figure 4. Schéma du délaminage direct du graphène sur un substrat de polyimide. Adapté avec permission de [27]. Copyright © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Une variation de cette méthode appelé transfert par bulles repose sur un procès électrochimique qui évoque le même principe que celui décrite ci-dessus. La différence est que l'on utilise une couche de protection de PMMA ou de polycarbonate et que le substrat de croissance constitue la cathode placée dans l'électrolyte où se trouve une anode. Dépendant de l'électrolyte utilisé, il y a formation de bulles d'hydrogène ou d'oxygène, ce qui causent la délamination de graphène couvert par le polymère. On peut alors transférer le tout sur le substrat désiré. Cette méthode est très simple, mais comme dans la méthode avec le PMMA, elle présente le désavantage de laisser une présence de résidus organiques [28, 29].

2.2.6. Transfert en utilisant le poly (carbonate de bisphénol A) (PC) – voie humide

Une méthode alternative utilise le poly(carbonate de bisphénol A) (PC) en guise de support pour le graphène [17]. L'avantage est que le PC peut être éliminé par des solvants organiques sans nécessité de recuit supplémentaire, rendant ainsi possible un transfert propre. Les démarches sont pareilles à celle de la méthode avec le PMMA : la première étape c'est la croissance de graphène CVD sur le cuivre, ensuite le graphène est couvert par le PC : environ 1,5 μm d'épaisseur, puis le cuivre est gravé dans la solution aqueuse de chlorure ferrique (0,03 g/ml). Le film de graphène couvert par le PC est ensuite transféré sur la gaufre de silicium et la couche de PC peut alors être enlevée complètement dans le chloroforme. L'ajout de benzène peut permettre de contrôler la volatilité du chloroforme et éviter l'endommagement de graphène. Une dissolution rapide du film de PC dans le chloroforme pur peut perturber la feuille de graphène et provoquer des déchirures ; on applique alors une transition graduelle à partir de différentes concentrations de chloroforme tamponné à l'acétone, ce qui permet d'éviter les éventuels dommages au graphène pendant le transfert. Le gros avantage de cette méthode est qu'il est possible d'enlever le polymère sans le traitement à température élevée et que le procédé avec le solvant est suffisant pour produire un graphène sans trop de résidus.

2.2.7. Transfert assisté par ruban adhésif – voie humide

Cette méthode de transfert utilise un ruban adhésif comme support mécanique pour le graphène CVD selon des étapes très similaires à celles avec le PMMA [19]. Après la gravure de cuivre et le nettoyage dans l'eau ultrapure, le graphène est transféré sur un substrat qui a été auparavant exposé au plasma oxygène en vue d'augmenter l'adhésion au graphène. Après le transfert, le graphène recouvert du ruban adhésif est stocké dans les conditions déshydratées pendant 5 heures et la bande est ensuite détachée. La figure 5 présente les étapes de cette procédure. Cette méthode peut être appliquée pour différents substrats aussi bien souples que rigides comme le papier, le polyéthylène téréphtalate, le verre plat et courbé ou la gaufre de silicium. Les auteurs ont montré que le graphène reçu est plus propre, continu, plus uniforme, moins dopé et possède une qualité supérieure en comparaison à celui obtenu avec le PMMA. La spectroscopie Raman montre aussi que la qualité de graphène d'un ruban adhésif est meilleure : il n'a pas de défauts représentés par la bande D, qui est présente après le transfert avec le PMMA. Le spectre Raman montre aussi un décalage vers le bleu, ce qui prouve la présence de résidus de polymère causant un dopage p. Dans le tableau 1, nous présentons la comparaison de longueur d'onde des pics de graphène reçu par ces deux méthodes. Les images AFM, présentées par les auteurs ont aussi démontré une meilleure qualité morphologique du graphène provenant du ruban adhésif (figure 6), contrairement à celui de PMMA qui possède des microfissures et des défauts.

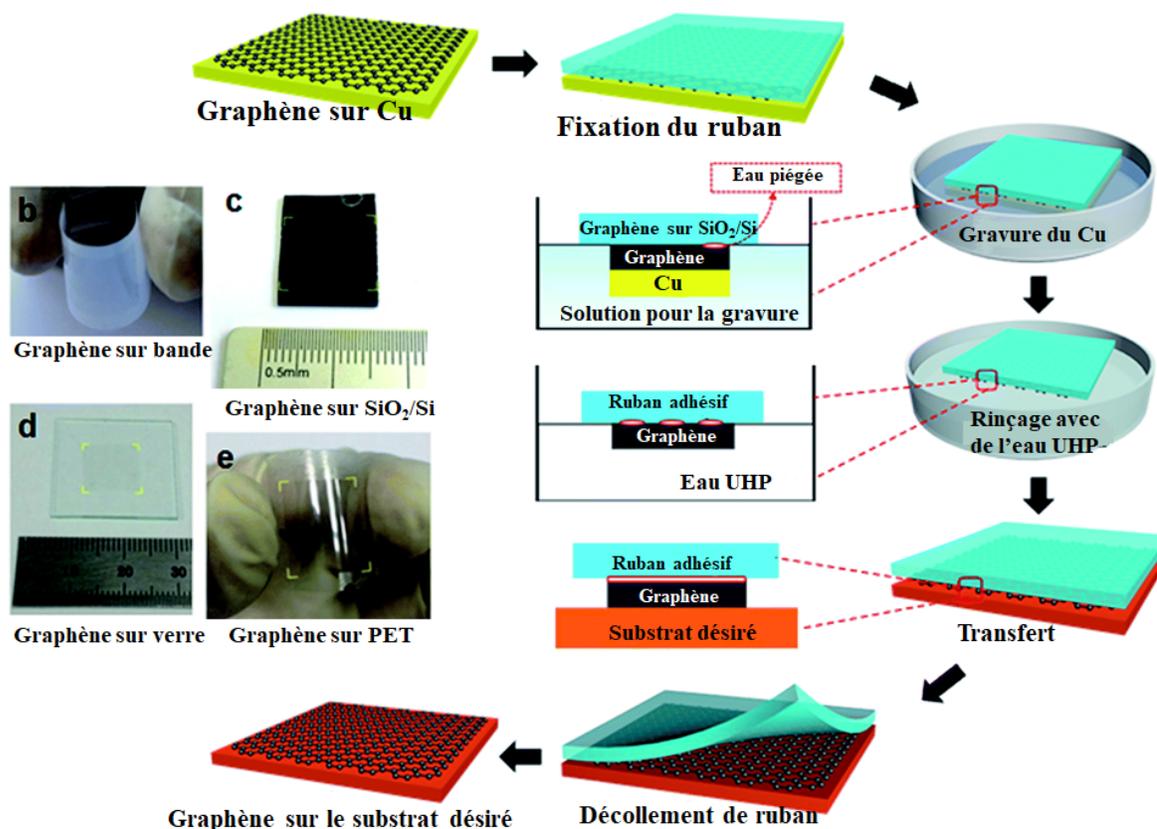


Figure 5. a) Présentation schématique de transfert du graphène de cuivre sur le substrat désiré par ruban adhésif. Photos du graphène transféré sur b) ruban adhésif, c) SiO₂/Si, d) verre, et e) PET. Adapté avec permission de [19]. Copyright © 2017 Creative Commons Attribution License.

Tableau 1. Longueur d'ondes de pics de la spectroscopie Raman du graphène reçu par la méthode avec le PMMA et le ruban adhésif [19].

Type de transfert de graphène	D-band [cm ⁻¹]	G-band [cm ⁻¹]	2D-band [cm ⁻¹]
Ruban de scotch	-	1 581.9	2 652.6
PMMA	1 338,2	1 588.7	2 698.9

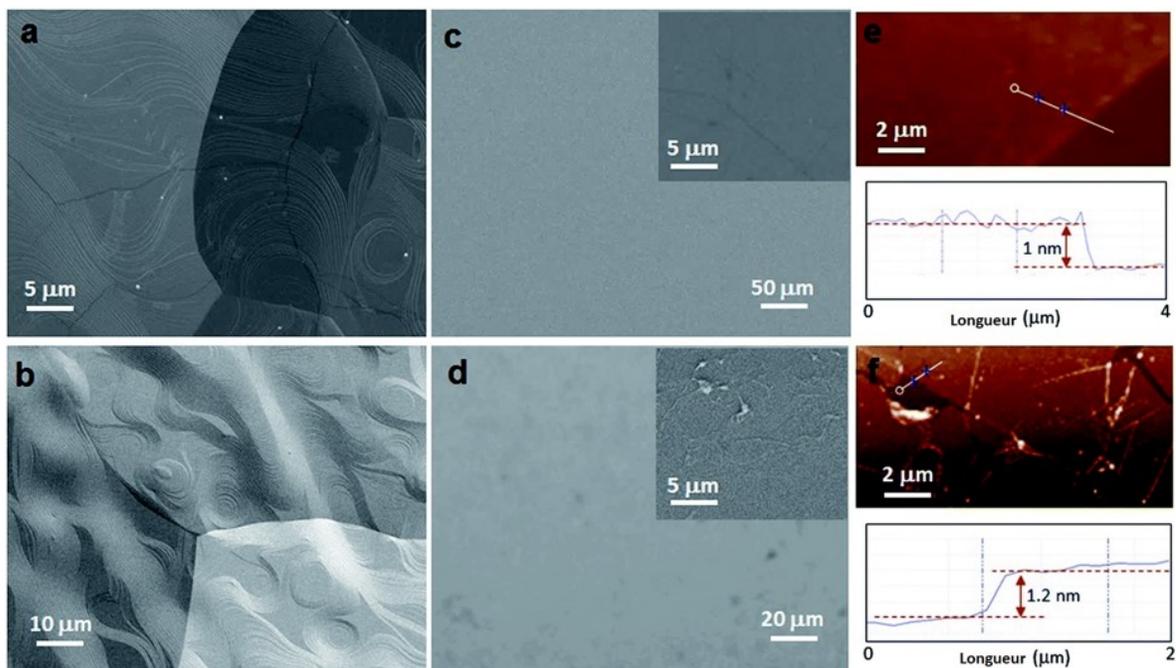


Figure 6. a) MEB et b) image électronique de CVD-graphène sur une feuille de cuivre, montrant la continuité et les étapes périodiques du graphène. (c, d) Images MEB avec des grossissements faible et élevé (encarts) du graphène transféré par le ruban adhésif et le PMMA, respectivement. (e) image AFM du graphène transféré par la méthode du ruban adhésif montrant un film de graphène propre d'une épaisseur de 1 nm. (f) Image AFM du graphène transféré par le PMMA montrant un film de graphène avec quelques défauts et une épaisseur de 1,2 nm. Reproduit de [19]. Copyright © 2017 Creative Commons Attribution License.

2.2.8. Transfert par la méthode « roll-to-roll » – voie humide

Bae *et coll.* ont présenté une méthode de transfert appelé : « roll-to-roll » qui est rentable et rapide [30]. Cette méthode est divisée en trois étapes principales (voir figure 7). La première étape est l'adhésion de supports en polymères mince revêtue d'une couche adhésive au graphène qui se trouve sur la feuille de cuivre par pressage entre deux rouleaux. Si l'adhésion de graphène se fait en utilisant la bande adhésive de libération thermique, le

détachement se fait à température élevée, dépendamment de la bande entre 90°C - 120°C. La deuxième étape est la gravure des couches de cuivre par réaction électrochimique dans une solution aqueuse de persulfate d'ammonium (0,1 M) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. La dernière étape est la libération des couches de graphène qui sont transférées du support en polymère sur un substrat ciblé en éliminant la force adhésive qui maintient les films de graphène. Avec cette méthode, on peut transférer les surfaces très larges.

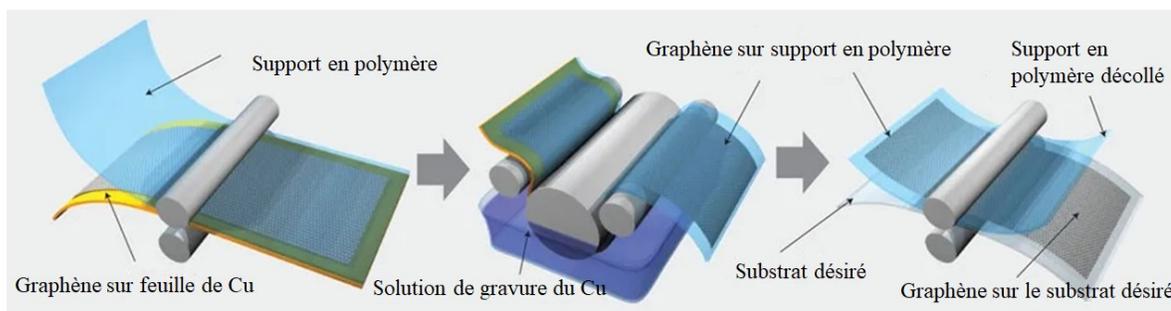


Figure 7. Le schéma de la méthode de transfert : « roll-to-roll ». Adapté avec permission de [30]. Copyright © 2010, Springer Nature.

2.2.9. Le transfert par la méthode sans polymère – voie humide

On recense deux méthodes sans polymère comportent deux approches: l'utilisation d'un cadre rigide et l'application biphasé liquide/liquide [31, 32].

Lin *et coll.* ont présenté une méthode avec un support de transfert d'un cadre rigide en graphite [31]. Les films de graphène transférés par cette méthode sans polymère présentent une conductance électrique élevée et une excellente transmittance optique. En effet, cette méthode n'exige pas de traitement intensif, de solvant ou de recuit thermique pour éliminer les résidus de polymère. Ces traitements introduisent des contraintes thermiques et endommagent le graphène en modifiant les propriétés électroniques et les structures de bande. La figure 8 illustre le montage expérimental utilisé selon cette méthode pour la préparation de monocouche de graphène pouvant être appliquée sur un substrat quelconque. Dans la solution aqueuse de gravure, on ajoute de l'alcool isopropylique (IPA) pour contrôler la tension superficielle. La première étape est la gravure de cuivre dans une solution composée

d'IPA et d'une solution de persulfate d'ammonium (0,1 M) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) dans le ratio 1:10. Tout le processus se fait à l'intérieur d'un support en graphite mince (figure 9) de 2 cm de diamètre qui a été soigneusement placé sur la surface de l'agent de gravure. Le contact entre la solution et l'air sert de zone de confinement pour la monocouche de graphène et empêche le graphène de se fixer au bord du support. Une fois que le cuivre est gravé, le film de graphène monocouche flotte à la surface de la solution. À l'aide d'une seringue vide et d'une seringue contenant un mélange d'eau désionisée et de solution d'IPA, la solution de gravure est éliminée et remplacée par la nouvelle solution. Pour contrôler la tension superficielle du graphène dans la solution, le pompage et remplissage sont faits avec la même vitesse de 0,3 ml/min. Une fois que la solution de gravure est totalement remplacée par le mélange d'eau et d'alcool isopropylique, le substrat est placé juste en dessous du graphène en suspension dans la solution. La solution est ensuite retirée avec la seringue pour abaisser le graphène sur le substrat. L'échantillon est chauffé à 60°C dans de l'azote pendant 10 minutes pour sécher les feuilles de graphène. Comme la méthode exige l'utilisation d'un cadre rigide, son application pour le transfert de graphène à grande échelle est donc assez limité [19].

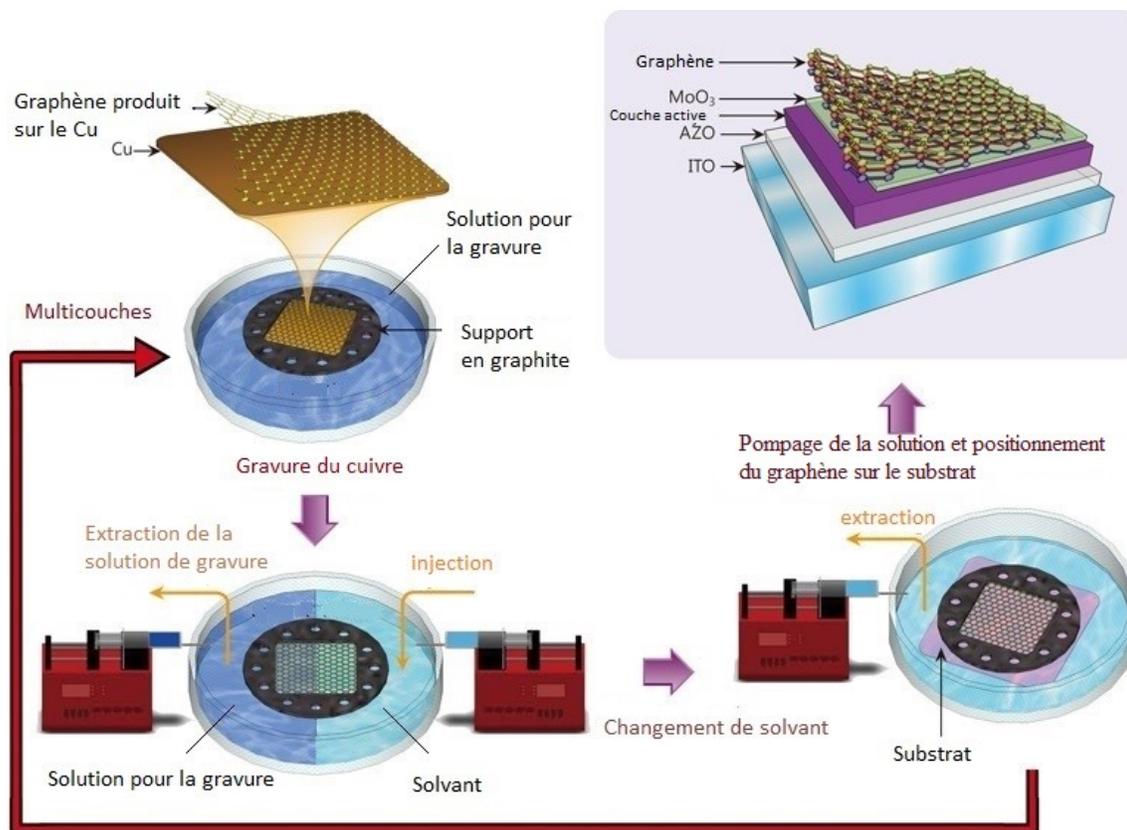


Figure 8. Schéma de la méthode sans polymère avec le cadre rigide. Adapté avec permission de [31]. Copyright © 2014, American Chemical Society.

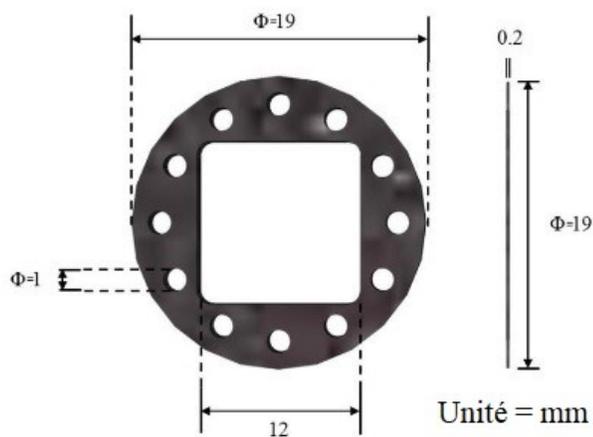


Figure 9. Le schéma du supporte en graphite. Adapté avec permission de [31]. Copyright © 2014, American Chemical Society.

Le transfert sans polymère présenté par Zhang *et coll.* [32] applique un procédé selon une configuration biphasique : organique/aqueuse, ce qui permet d'éviter l'utilisation de matériaux polymères et d'un support rigide. Les étapes de ce transfert sont présentées dans la figure 10. Après la croissance de graphène, un polissage mécanique est appliqué pour enlever le graphène crû à l'arrière de l'échantillon de cuivre. Le graphène/Cu est ensuite placé dans la solution de persulfate d'ammonium (0,1 M) qui grave le cuivre. À ce stade, une couche d'hexane non polaire est doucement ajoutée goutte à goutte à la surface de la solution de gravure à l'aide d'une seringue de sorte que l'échantillon graphène/Cu est piégé à l'interface biphasique organique/aqueuse résultante avec la face exposée du graphène hydrophobe et ayant un contact uniquement avec l'hexane. La feuille de cuivre est quant-à-elle exposée à la solution de gravure. Cette approche utilise l'hexane qui est inerte, non polaire, de faibles viscosités et qui repose sur une couche de solution aqueuse de l'agent de gravure pour stabiliser et protéger la feuille de graphène libre sans aucun support. La gravure prend environ 12 heures, après quoi il reste que le film de graphène piégé à l'interface. Les auteurs mentionnent que la tension superficielle pour l'interface hexane/eau est inférieure à celle de l'interface air/eau, ce qui empêche la couche d'eau de séparer la feuille de graphène, comme ce serait le cas si la couche non polaire (hexane) n'était pas présente. Ensuite, le graphène est transféré à l'aide d'un substrat Si/SiO₂ vers une seconde interface hexane/eau pour effectuer un rinçage et il est finalement transféré directement au substrat désiré pour être séché à la température ambiante. L'avantage de cette méthode est qu'elle peut s'adapter pour les substrats tridimensionnels, comme par exemple par une pointe de microscopie à force atomique (AFM) pour imagerie conductrice ou une grille de microscopie électronique à transmission (TEM). Pour ce mémoire, on note également l'avantage que le graphène n'est pas contaminé par un polymère. Par ces travaux, les auteurs ont prouvé que la méthode donne une monocouche de graphène de bonne qualité et avec peu de défauts sur sa surface (faible bande D).

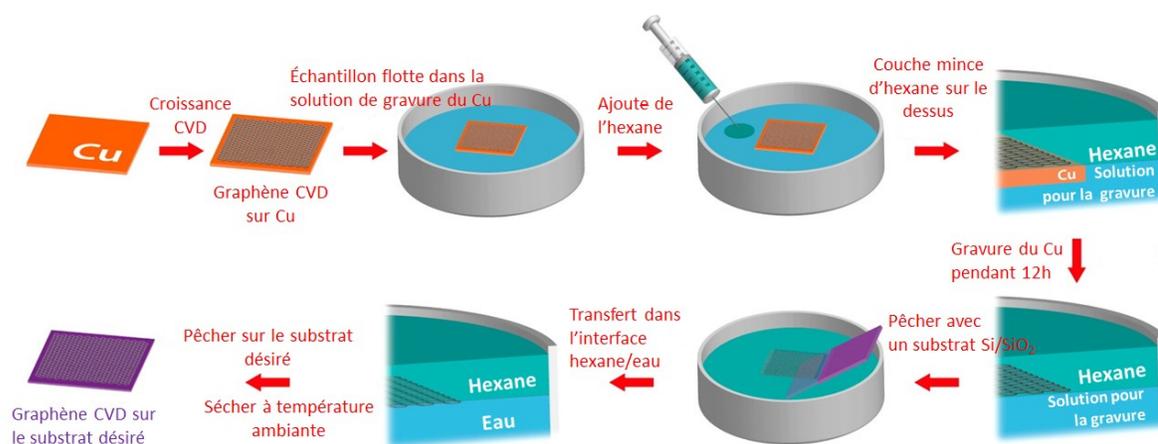


Figure 10. Le schéma du transfert de graphène CVD sans polymère – en utilisant un procédé sur solution biphasique organique (hexane)/aqueuse solution. Adapté avec permission de [32]. Copyright © 2016, American Chemical Society.

Une autre méthode qui n'utilise pas de support du polymère a été présentée par *Regan et coll.* [33]. Cette méthode utilise la tension superficielle et l'évaporation pour amener le graphène sur le cuivre en contact intime avec un substrat ciblé. Elle se fait en réalisant simultanément la liaison graphène/substrat ciblé et en fournissant un support en graphène rigide au substrat lors de la gravure ultérieure de cuivre. Ce type de transfert direct est plus propre et plus doux que les méthodes à base de polymères, ce qui le rend idéal pour la fabrication de nombreux dispositifs optiques, chimiques et électroniques utilisant de grandes feuilles de graphène uniformes. Un support rigide est nécessaire pour empêcher la destruction du film de graphène atomiquement mince lors de la gravure de cuivre. Dans cette méthode, ce support est fourni par le substrat ciblé. Les auteurs ont utilisé pour cela une grille de TEM et soulignent que la méthode s'applique pour plusieurs types de substrats. Pour lier le graphène et le substrat, celui-ci est placé sur le graphène sur cuivre et une goutte d'isopropanol (IPA) est doucement déposée dessus pour mouiller à la fois le substrat et le film de graphène sous-jacent. Lorsque l'IPA s'évapore, la tension superficielle attire le graphène et le substrat dans un contact intime. Pour obtenir une forte adhésion, la tension de surface par évaporation doit être suffisamment forte pour déformer légèrement la feuille de cuivre ou le substrat ciblé. Il faut toutefois être prudent avec cette méthode lors du choix de

la feuille de cuivre et de l'épaisseur d'un substrat ciblé. La gravure de cuivre se fait dans la solution et l'échantillon est ensuite rincé dans l'eau désionisée, puis dans l'IPA.

2.2.10. Transfert en utilisant le film de l'or – voie humide

Dans littérature, on trouve plusieurs approches pour assurer un transfert propre, sans résidus organiques, et dans certains cas avec une diminution de fissures dans le graphène CVD. Une des plus intéressantes est le transfert en appliquant le film d'or comme support mécanique. Cette méthode permet d'éviter la contamination de graphène par les résidus organiques comme c'est le cas d'utilisation avec le PMMA. L'or est un matériau inorganique permettant une bonne sélectivité de gravure vis-à-vis du cuivre, le catalyseur pour la croissance CVD. La méthode proposée par Choi *et coll.* consiste à déposer un film d'or de 10 nm par l'évaporation thermique sur la surface du graphène juste après la croissance CVD du graphène sur le cuivre [6]. Le cuivre est gravé dans la solution de chlorure de fer (III) (FeCl_3) ou dans persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) [16] et le feuillet Au/graphène est ensuite nettoyé par la méthode RCA modifié [18] décrite dans le point 2.2.1. de ce chapitre. Finalement, le transfert sur la gaufre de Si/SiO₂ (300 nm) est fait en solution suivi de la gravure d'or dans la solution de gravure diluée. En comparant les images de microscope optique entre le graphène transféré avec l'or, les auteurs ont montré un graphène plus propre que lorsque transféré avec le PMMA. Il présente également moins des fissures (voir figure 11) et le spectre Raman présente une ligne de base légèrement plus faible et une bande G légèrement décalée (dopage p), ce que confirme la présence/absence de PMMA (voir figure 12). Ils ont finalement confirmé ce résultat par la méthode XPS. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de recevoir le graphène de bonne qualité sans résidu organique.

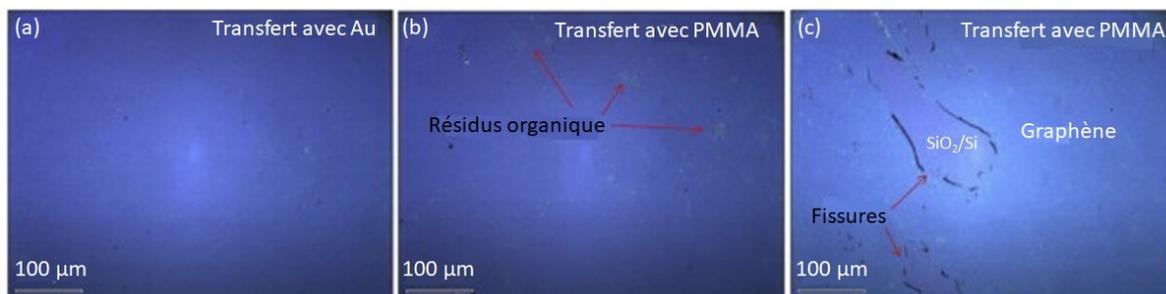


Figure 11. Images optiques du graphène transféré avec un support d'or a) et avec un transfert avec du PMMA b) et c). Adapté avec permission de [6]. Copyright © 2014 Elsevier B.V.

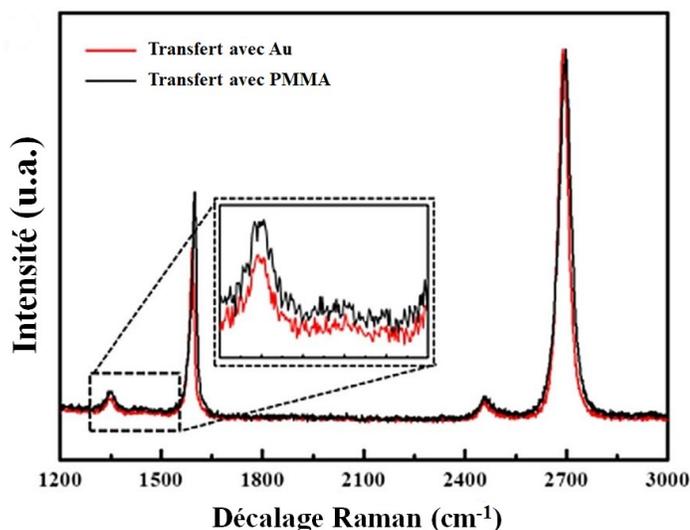


Figure 12. Spectre Raman du graphène de transfert par la méthode avec l'or (rouge) et PMMA (noir). Adapté avec permission de [6]. Copyright © 2014 Elsevier B.V.

Hsu *et coll.* ont effectué des essais de transfert sur substrats de verre avec la méthode de l'or, mais en utilisant un film de 30 nm d'or déposé par l'évaporation thermique [16]. Ils notent que la pulvérisation (angl. sputtering) de l'or endommage le graphène [34]. L'échantillon après le transfert a été recuit sur une plaque chauffante à 150°C pendant 2 heures, puis immergé dans une solution de gravure de l'or de 10 à 20 min (mélange aqueux d'iode et d'iodure de potassium), suivi d'un rinçage dans l'eau désionisée. Selon les auteurs, cette méthode semble produire moins de défauts et donne un graphène plus propre qu'avec

le PMMA. Cette méthode est également convenable pour les substrats organiques, car la gravure de l'or se fait dans la solution aqueuse.

2.3 Gravure de l'or

Grâce à sa configuration électronique (orbitale 5d complètement occupé), l'or est un métal noble ayant une très faible réactivité chimique, ce qui le rend résistant à l'oxydation [35]. Grâce à ses propriétés de conductivité électrique et thermique élevées, il est très souvent utilisé dans la production de dispositifs électroniques. Les méthodes de gravure sont donc nombreuses et importantes pour l'industrie. Parmi les méthodes utilisées, il y a les méthodes sèches, qui sont essentiellement un mélange de méthodes physiques et chimiques, et les méthodes humides, qui sont uniquement chimiques. Parmi les méthodes sèches, la plus courante est la gravure par ions réactifs (RIE). Le plasma réactif contient les gaz réactifs qui produisent les radicaux et ions qui participent à enlever le métal. Simultanément, le plasma produit des espèces ioniques pouvant briser les liaisons chimiques. Dans cette méthode, il est important d'assurer une protection physique des matériaux qui ne doivent pas être gravés. L'avantage est qu'une gravure anisotrope est possible, mais la méthode RIE est coûteuse et l'or ne peut pas être récupéré après la gravure. Elle est utilisée le plus souvent dans la microfabrication, où la précision est nécessaire [36].

Pour les méthodes humides, on distingue les méthodes aqueuses et non aqueuses. L'avantage de ces procédés chimiques est que l'or peut être récupéré des solutions de gravure, par exemple à travers un procédé de calcination [37]. Dépendant de la méthode choisie, les méthodes humides sont moins chères et elles sont aussi plus respectueuses de l'environnement. Toutefois, ces méthodes sont isotropes, ce qui peut limiter son utilisation [36].

Une solution de gravure de l'or doit contenir des oxydants très forts pouvant séparer un électron non apparié de l'orbitale de valence de l'or et des ligands pouvant entraîner la dissolution de l'or et formation de complexes stables d'Au (I) [35, 36].

Dans la figure 13, nous présentons un caractère électrochimique du processus de gravure de l'or conformément à la théorie de *Wagner et Traud*, où des réactions d'oxydo-réductions se passent simultanément à la surface d'un métal ; pour ce cas, la gravure est une

réaction d'oxydation. Dans le cas d'une réaction anodique, l'Au métal est oxydé en Au^+ à l'interface métal-solution et forme un complexe avec le ligand (L^-). Dans le cas du processus cathodique, les électrons générés sont consommés par la réaction anodique. S'il n'y a pas de potentiel ou courant externe, le système adoptera un potentiel d'équilibre où les vitesses des deux réactions sont égales.

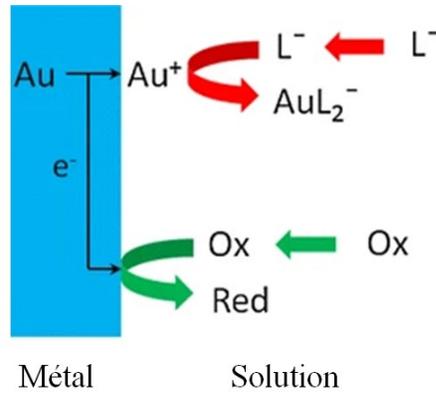


Figure 13. Le mécanisme de la gravure d'or par la voie humide. L^- et Ox représentent respectivement le ligand et l'oxydant. Reproduit de [36]. Copyright © 2014 Creative Commons Attribution License.

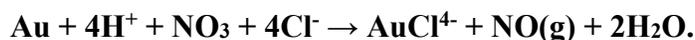
2.3.1 Gravure de l'or par les solutions aqueuses

Les méthodes humides en solutions aqueuse sont le plus souvent utilisées. Elles peuvent être utiliser pour graver le film de l'or d'épaisseur d'environ 100 μm et la vitesse de gravure dépend de la concentration, de la température et de l'agitation. Parmi de les méthodes aqueuse, on peut distinguer les procédés suivants [35, 36] :

- Solution aqueuse d'un mélange KI/I₂ : est très efficace pour graver l'or et elle est non-toxique. Pendant la gravure se forme le mono-iodure d'or selon la réaction suivante : **$2\text{Au} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{AuI}$** .

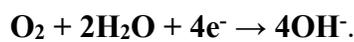
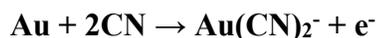
La solubilité de ce composé est augmentée grâce à l'addition de l'iodure de potassium KI.

- Eau régale : il s'agit d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentrés dans une proportion de 3 : 1. La réaction de la gravure d'or par ce réactif se présente par la réaction suivante:



Des radicaux de Cl se forment dans cette solution, ce qui permet de dissoudre l'or en formant le complexe d'acide tétrachloraurique : HAuCl_4 . Cette mixture se décompose dans le temps en formant deux gaz : l'oxyde nitrique et le chlore et la vitesse de gravure diminue.

- Solution aqueuse de cyanure de potassium (ou de sodium) : cette solution présente une très bonne vitesse de gravure, mais elle est rarement utilisée à cause de sa grande toxicité. L'or forme dans cette solution un complexe, le $[\text{Au}(\text{CN})_2]$, en présence d'un oxydant comme l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène ou le $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Cette réaction est faite en environnement alcalin pour éviter la formation de gaz HCN. Elle se présente de façon suivante :



Le tableau 2 présente une comparaison de la vitesse de gravure pour chaque mélange. Parmi ces méthodes la solution d'iode et d'iodure potassium est très rapide et non toxique.

Tableau 2. Les taux de gravure de l'or par les solutions aqueuses [35, 36].

Nom de la mixture aqueuse	Taux de gravure [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Conditions
Mixture KI/I ₂ /H ₂ O [4g/1g/40ml]	1	RT
Mixture HCl/HNO ₃ [3/1]	10 (peut être augmenté par le chauffage)	RT
Mixture: 0,4 M K ₃ Fe(CN) ₆ , 0,2M KCN et 0,1M KOH	0,06	-

2.3.2 Gravure de l'or dans les solutions non aqueuses

Parce que les méthodes aqueuses ont rencontré quelques limitations, il existe aussi des méthodes dites non aqueuses, mais ces procédés sont moins connus. Elles se basent sur des solvants organiques comme: le tétrahydrofurane (THF), l'acétone, N,N-diméthylformamide (DMF) ou la pyridine. Par exemple, un mélange de chlorure de thionyle (SOCl_2) dans la pyridine avec un ratio 3 :1 appelé : « eau régale organique » permet de dissoudre l'or et le produit principal de la réaction est du AuCl_4^- . Dans le cas de THF, le produit principal de dissolution de l'or, est le complexe Au(III) plan carré. Une méthode alternative avec l'acétone est moins toxique et coûteuse, car elle produit principalement le complexe Au-dithiocarbamate d'iode. L'avantage de ces méthodes non aqueuses est de produire des surfaces gravées qui sont plus propres et uniforme que celles obtenus avec les méthodes aqueuses. Dans le tableau 3 nous comparons les méthodes de gravure de l'or dans les solutions non aqueuses [36-38].

Tableau 3. Les taux de gravure de l'or par les solutions non aqueuses [36].

Nom de l'oxydant	Taux de gravure [$\mu\text{m}/\text{min}$]	Solvant	Conditions
$\text{Me}_2\text{dazd}^*\text{2IBr}$	0,03	THF	RT
$\text{Et}_4\text{TDS}/\text{I}_2$	0,05	Acétone	RT
SOCl_2	0,05	Pyridine	RT

2.4 Effet du recuit sur le graphène

Le recuit thermique c'est une étape essentielle pour le transfert de graphène et peut survenir avant ou après le transfert. Par exemple, un traitement thermique sous vide à une température supérieure à 300°C est nécessaire pour éliminer les résidus de la résine, comme le PMMA, laissés sur les surfaces de graphène après le nettoyage par des solvants comme l'acétone. Cependant, Cheng *et coll.* ont constaté que le recuit à haute température met également le graphène en contact proche avec des substrats de silicium et induit un meilleur couplage avec le substrat, ce qui conduit à un dopage et à une dégradation des mobilités dans

les dispositifs en graphène [39]. Les résidus de résines peuvent également agir comme centres de diffusion et dégrader les propriétés de transport dans le graphène monocouche, car tous les atomes sont exposés aux impuretés extrinsèques. Ainsi, un traitement chimique au chloroforme par voie humide s'est imposé et le résultat s'est avéré efficace afin de restaurer les propriétés intrinsèques et améliorer les performances électriques des dispositifs au graphène. Quant au traitement à température plus élevée, les auteurs ont montré qu'un recuit à 400°C ne produit pas les défauts. En comparant le spectre Raman avant le recuit et après, la bande D à environ 1350 cm^{-1} demeure inchangée, ce qui signifie qu'un recuit sous vide jusqu'à 500°C permet de préserver la structure sp^2 du graphène. En revanche, la bande G et 2D montrent des déplacements vers le bleu, ce qui est due aux contraintes de compression et à un dopage du graphène (figure 14) [39, 40]. Finalement, un recuit à 500°C apporte plus de contamination associé au carbone amorphe provenant de la décomposition du PMMA [8].

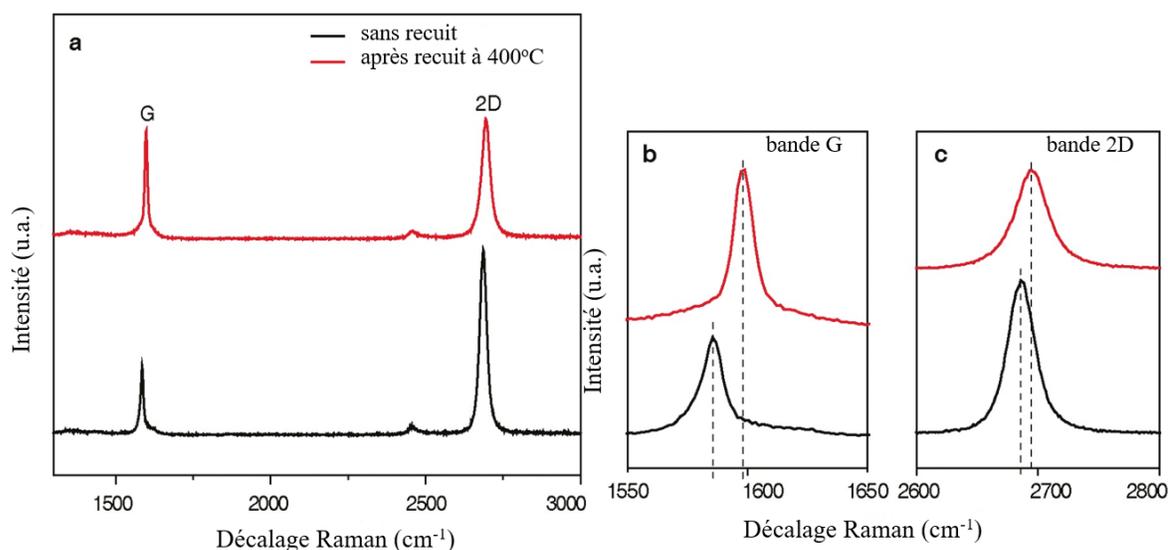


Figure 14. Raman spectre de graphène sans recuit (noir) et après recuit à 400°C, 3h, sous vide a) ensemble de spectres b) agrandissement de la bande G et c) agrandissement de la bande 2D. Adapté avec permission de [39]. Copyright © 2011, American Chemical Society.

3. MÉTHODOLOGIE

Dans ce chapitre, nous présentons les étapes du transfert du graphène sur une gaufre de silicium oxydée en utilisant un film d'or comme support mécanique. Le film est déposé par deux méthodes : i) évaporation thermique et ii) faisceau d'électrons. Ensuite, les méthodes utilisées pour analyser les propriétés du graphène sont présentées, soit la microscopie optique, la spectroscopie Raman et la microscopie de forces atomiques (AFM).

3.1 La croissance CVD du graphène

La croissance du graphène n'étant pas d'objet de ce mémoire, nous allons seulement limiter cette présentation aux étapes essentielles et les conditions pour la croissance du graphène CVD. À partir d'un protocole modifié dans nos laboratoires par S. Choubak *et coll.* [41] la méthode de croissance CVD permet de produire une monocouche de graphène de haute qualité sur des surface de l'ordre du centimètre [42]. Les étapes, les matériaux et les appareils utilisés pour la croissance CVD du graphène sur Cu sont les suivants :

- 1) Feuille de cuivre (Alfa Aesar, pureté 99,8%, épaisseur 0,025 mm) d'une grandeur d'une lame de microscope en quartz (environ 2 cm de côté);
- 2) Nettoyage de la feuille de cuivre en trois étapes :
 - L'acide acétique (1 M, essai 99,7%, Fischer Chemical) pour 10 minutes à 60°C pour enlever l'oxyde de la surface de cuivre;
 - L'acétone (Essai 99,5%, Fisher Chemical) pour 10 minutes à 60°C;
 - IPA (Essai 99,5%, Fisher Chemical) pour 10 minutes à la température ambiante et ensuite séché par jet d'azote;
- 3) Déposition du Cu sur une lame en quartz et introduction dans un tube en quartz d'un four à trois zones (Lindberg/Blue M, Tube Furnance) fermé;
- 4) Vide et chauffage dans un four : une fois un vide d'au moins $1 \cdot 10^{-7}$ torr est atteint, on introduit l'hydrogène (H_2 , Praxair, UHP Grade: 5, $O_2 < 1$ ppm, pression partielle: 50 mTorr) et on chauffe le four à 1000°C; à cette température pendant 30 minutes, on délivre le dioxyde de carbone (CO_2 , Praxair, Anaérobique, Grade: 4 ; 99,99% pureté) pendant 20 secondes pour brûler le carbone résiduel de la surface de cuivre;

- 5) Croissance du graphène : le méthane (CH_4 , Air Liquid, RES Grade : 5N, $\text{O}_2 < 15\text{ppm}$, pression partielle : 450 mTorr) est ensuite introduit pour un temps de croissance de 10 minutes en total.

Cette méthode permet de produire du graphène de grande qualité sur le substrat de cuivre. Le graphène se retrouve sur les deux côtés du cuivre.

3.2 Le transfert du graphène sur le substrat de gaufre de silicium

Après la croissance du graphène par la méthode CVD, le graphène se forme directement sur la feuille de cuivre et il faut alors le transférer avant d'être utilisé dans différentes applications. Dans notre cas, nous utilisons un substrat de silicium couvert par une couche de dioxyde de silicium (Si/SiO_2) d'environ 290nm (Addison Engineering INC, Grade : premier, orientation : [100], épaisseur: $625 \pm 25 \mu\text{m}$, résistivité: $< 0,004 \Omega\text{-cm}$, 290 nm \pm 5% oxyde thermique). La procédure de nettoyage des gaufres de silicium est la suivantes [43, 44] : le substrat est soniqué pendant 15 minutes dans l'acétone (Essai 99,5%, Fisher Chemical), ce qui permet d'enlever les huiles et autres résidus organiques. Dans le but d'enlever les contaminants apolaires et les traces de l'acétone, le substrat est soniqué pendant 15 minutes dans l'alcool isopropylique (IPA) (Essai 99,5%, Fisher Chemical). Il est ensuite séché par jet d'azote puis nettoyé pendant 20 minutes dans la solution de piranha pour enlever toutes les autres impuretés organiques de la surface. La solution de piranha est un mélange d'acide sulfurique concentré (Essai 99,5%, Fisher Chemical) et de peroxyde d'hydrogène (Essai 30 à 32%, Fisher Chemical) dans une proportion en volume de 3 pour 1. Le substrat est rincé trois fois dans l'eau Milli-Q, puis séché par un jet d'azote. La solution piranha améliore la propriété hydrophile de la surface de la gaufre et la propreté de la surface permet au graphène de mieux s'étaler sur la surface du substrat. Les étapes de transfert du graphène sont les suivantes :

- 1) La première étape de transfert compte sur la couverture de graphène par un film pour sa protection. Comme support de graphène, nous utilisons le film d'or (d'épaisseur de 10 nm, 20 nm et 50 nm) et le support mécanique est déposé par deux méthodes : par évaporation thermique et par faisceau d'électrons (e-beam). Des échantillons

préparés par la méthode de transfert au PMMA sont réalisés en parallèle et servent à comparer les résultats.

- 2) Le graphène qui se trouve du côté opposé (celle retournée vers le bas dans le four CVD) est de piètre qualité et doit être retiré, car il bloque la gravure chimique du Cu (étape 3). Il est retiré par une gravure par ions réactifs (RIE) dans l'oxygène O₂ avec les paramètres suivants: temps: 30 s, pression: 125 mTorr et puissance: 50 W.
- 3) La dissolution du cuivre dans un pétri se fait dans une solution de persulfate d'ammonium (APS, (NH₄)₂S₂O₈, 0,1 M ; 98+%, Acros Organics) selon la réaction : $\text{Cu} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- 4) Le transfert du graphène est ensuite réalisé en plaçant le film dans un cristalliseur rempli par l'eau Milli-Q. On le transfère encore une fois le film dans une boîte de Petri rempli par l'eau Milli-Q, ce qui permet de bien rincer la surface de graphène de possible solution APS résiduelle.
- 5) Le transfert final sur le substrat désiré se fait à la dernière étape.

Les transferts selon les étapes mentionné ci-dessus sont illustrées à la figure 15.

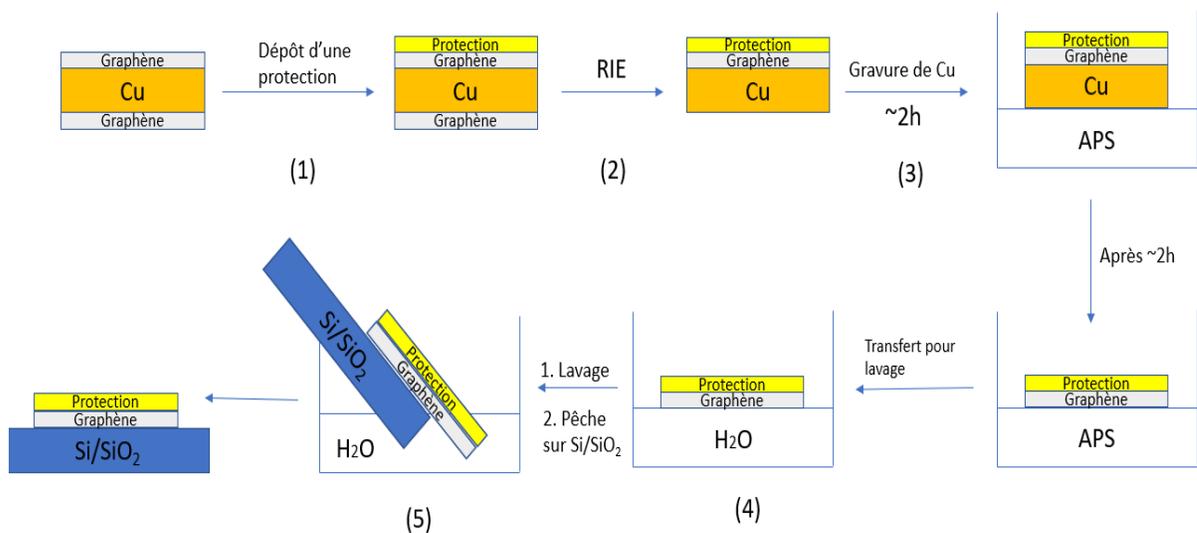


Figure 15. Les étapes de transfert. Les couches de protection utilisées sont l'or et le PMMA.

Pour augmenter l'adhésion du graphène, il a été nécessaire de rendre la surface de la gaufre plus hydrophobe, ce qui est réalisé avec le HMDS. Le rôle de HMDS est d'améliorer le mouillage et l'adhérence [45].

3.2.1 Le transfert du graphène avec le film de l'or

Le transfert décrit ici est appliqué pour un film d'or en tant que support pour le graphène. Dans ce but, nous avons utilisé deux méthodes de dépôt d'or: i) évaporation thermique avec deux épaisseurs d'un film (20 nm et 50 nm) et ii) par e-beam (ou faisceau d'électrons) à des épaisseurs de 10 nm, 20 nm et 50 nm. L'évaporation e-beam s'est fait sous un vide de base de $8 \cdot 10^{-6}$ Torr et un Z ratio de 0,38 dans un appareil Thermionics. Ensuite nous avons procédé selon les étapes 2 à 5 (section 3.2) pour transférer le graphène couvert par l'or sur la gaufre de silicium. Les paramètres appliqués pour ces dépositions d'or sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4. Les paramètres utilisés pour la déposition de film d'or sur le graphène.

Déposition d'or	Vitesse de déposition [Å/s]:	Densité [g/cm ³]
E-beam	1	19,3
Évaporation thermique		

Dans le cas de PMMA, la gravure du masque de protection polymérique se fait directement dans l'acétone. Pour l'or, nous avons procédé avec les premiers échantillons de même façon que le PMMA, c.-à-d. sans recuit, puis avec recuit 40 minutes à une température de 120°C sous vide. Malheureusement, l'adhésion entre le graphène couvert par l'or n'était pas suffisante et il a été possible de constater que de l'eau demeure piégée à l'interface. Pour augmenter l'adhésion, nous avons alors procédé à une série de recuits/cuissons des échantillons à différents températures sous vide ou à l'air selon différents temps. Tous les paramètres explorés sont présentés dans le tableau 5. Chaque processus de recuit a été fait

dans un four de purification Lindberg de marque Quantronix, System 2500, avec un système de pompage turbomoléculaire (Pfeiffer) permettant un vide entre 10^{-5} et 10^{-7} Torr.

Tableau 5. Les paramètres appliqués durant le processus de recuit et de cuisson des échantillons sur la gaufre de silicium.

Température [°C]	Temps [min]	Sous vide
120	40	Oui
120	120	Oui
150	30	Oui
150	120	Oui
150	300	Oui
150	300	Non
150	Nuit ~17h	Oui
150	Nuit ~17h	Non
200	30	Oui
250	30	Oui
350	15	Oui
370	15	Oui
500	15	Oui

Finalement, la dernière étape du transfert est une gravure de l'or en solution. Nous avons exploré certaines des solutions réactives énumérées dans les sections 2.3.1 et 2.3.2 du présent mémoire.

Dans le chapitre 4, nous discuterons des résultats avec ces solutions sur nos échantillons désignées par Si/SiO₂/Gr/Au. Pour la solution d'iode et d'iodure de potassium (KI/I₂/H₂O), nous avons essayé de balayer différentes concentrations importantes. La solution aqueuse d'iodure de potassium et d'iode : KI/I₂/H₂O dans le ratio 4g/1g/40ml est dénommée pour ce présent mémoire « la solution normale », ce qui permet d'éviter les répétitions. Dans le tableau 6, nous présentons toutes les concentrations des solutions utilisées

pour graver l'or de la surface d'un graphène. Nous avons mené toutes nos expériences à la température ambiante.

Tableau 6. Les solutions aqueuses et non-aqueuses testées pour la gravure d'or sur graphène.

Solution de gravure de Au	Concentrations	Température
KI/I ₂ /H ₂ O	4g/1g/40ml	RT
KI/I ₂ /H ₂ O	0,5g/1,125g/80ml	RT
KI/I ₂ /H ₂ O	0,5g/1,125g/90ml	RT
KI/I ₂ /H ₂ O	0,5g/1,125g/70ml	RT
KI/I ₂ /H ₂ O	10,5g/4g/ 35,5ml	RT
HCl/HNO ₃	3ml/1ml	RT
SOCl ₂ /DMF	1ml/20ml	RT
SOCl ₂ /pyridine	3ml/1ml	RT
Et ₄ TDS/I ₂ /Acétone	1g/4g/210ml	RT

3.2.2 Méthode de transfert du graphène avec le PMMA

Le transfert décrit ici est appliqué avec un film du PMMA servant de support pour le graphène. Comme décrit à la section 2.2.1., cette méthode est bien connue et il existe d'ailleurs plusieurs de façons pour procéder avec le PMMA. Pour nos travaux, nous utilisons du PMMA (Micro Chem) de 4% masse volumique, dissout dans du chlorobenzène. Environ 20 gouttes sont déposées par « spin-coating » à une vitesse de 3000 rmp pendant une minute, ce qui donne une couche d'environ 300 nm. Ensuite, le transfert se fait selon la procédure ci-dessus décrit à la section 3.2, étapes de 2 à 5. Pour enlever le PMMA, l'échantillon est immergé pendant 15 min dans l'acétone à température ambiante, puis rincé dans l'IPA sans séchage et finalement recuit à 120°C pour 1h sous vide. Ce dernier recuit permet d'enlever l'eau, mais nous avons déterminé que cette dernière étape n'est pas nécessaire, car il n'y a

pas de différence si le recuit du graphène est fait après la gravure du PMMA. Dans le cas présent, nous avons procédé avec cette méthode afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus avec un film d'or.

3.3 La caractérisation des échantillons

La caractérisation des échantillons est faite par la microscopie optique, la spectroscopie Raman, par microscopie AFM et par microscopie MEB. Nous présentons dans cette section les détails pertinents pour ces techniques.

3.3.1 Caractérisation par microscopie optique

À l'aide d'un microscope optique, nous pouvons vérifier la qualité du graphène crû et transféré, notamment la présence de trous, fractures, plis ou de résidus d'or, de Cu ou de PMMA. Le microscope utilisé dans ce but est : BA 310 Met Motic. avec un objectif : 5x – LM PLAN, 5x/0.13, $\infty/0$ WD20.3, 50x/0.55, LM PLAN, $\infty/0$ WD8.4.

3.3.2 Caractérisation par la spectroscopie de Raman

La qualité du graphène transféré sur la gaufre de silicium oxydé peut être vérifiée par la spectroscopie Raman et l'analyse a été fondamentale pendant notre recherche. Avec la spectroscopie Raman, il est possible de déterminer la qualité, le dopage, ainsi que le nombre de couches dans le graphène [46].

Le spectre Raman du graphène est composé de trois modes principaux appelées : D, G et 2D (parfois aussi appelé G'). Ces modes surviennent en raison de vibrations du réseau cristallin. La figure 16 présente un spectre Raman typique de graphène, où on voit clairement ces trois modes. La position des pics se trouvent autour des longueurs d'onde de 1350 cm^{-1} pour le mode D, de 1580 cm^{-1} pour le mode G autour et de 2700 cm^{-1} pour le mode 2D. Les positions des pics D et 2D changent dépendamment de la longueur d'onde de laser utilisé, car il s'agit de mode Raman du deuxième ordre. Il est donc important d'utiliser le même laser

lorsque l'on veut comparer des spectres. La bande G, représente la configuration plane de carbone sp^2 qui constitue le graphène. Ce mode provient des vibrations latérales et transverses des atomes de carbone. La position et la forme du mode G peuvent transmettre des informations sur le nombre de couches dans le graphène ainsi que le dopage des couches. Dans le cas d'augmentation de l'épaisseur ou d'un dopage, cette bande se déplace vers une énergie plus haute ou basse dépendant du changement. Sa forme nous donne aussi des informations, en exemple, la présence d'un épaulement à ce pic G, nommé D' dans la figure 16, indique la présence de défauts liés à des changements dans l'hybridation du carbone du réseau de sp^2 vers sp^3 , ce qui est lié au dommages de la structure de graphène. L'autre pic très important est le mode 2D. Ce pic correspond à l'harmonique de deuxième ordre de la bande D, une bande généralement très forte, même en l'absence de la bande D. Ce mode est également utilisé dans la détermination du nombre de couches dans le graphène et permet également de différencier par l'usage de ratios le dopage et le stress dans la couche. Par exemple, il devient plus large avec le nombre de couche, car il y a plus de composantes dans la vibration. On peut aussi déterminer plus quantitativement le nombre de couche avec le ratio entre l'intensité du mode 2D et G. Le dernier mode est le mode D, qui fait souvent référence aux mode défaut. Ce mode n'apparaît pas toujours, car il est lié à la présence de défauts : plus il y a de défauts plus son intensité est grande. Il est donc associé au désordre de la couche de graphène [46-48].

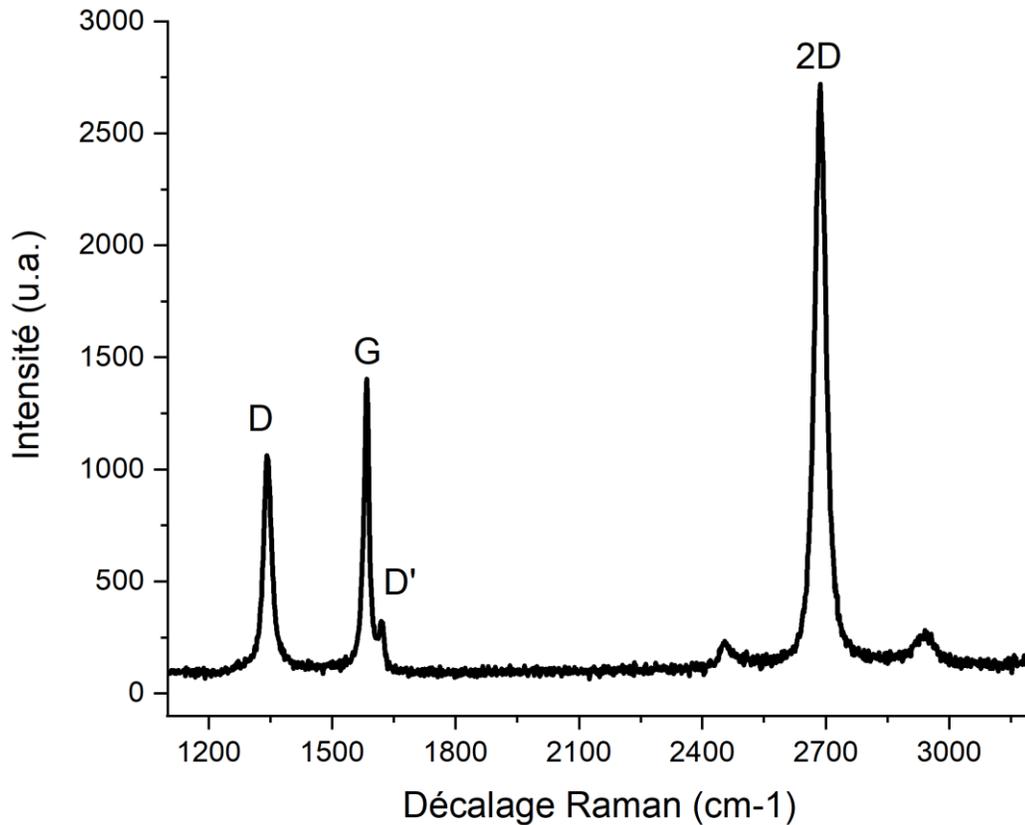


Figure 16. Les pics caractéristiques dans le spectre Raman de graphène.

Au cours de cette recherche, nous avons mesuré les échantillons de graphène avec le système Raman Renishaw InVia. La raie laser est d'une longueur d'onde de 514 nm. Pour focaliser le laser, nous avons utilisé un objectif de 50x. Toutes nos mesures ont été mesurées avec un temps d'acquisition de 30 secondes, environ $25 \times 10^{-3} \text{ W}/\mu\text{m}^2$. Le logiciel de l'appareil est WiRe.

3.3.3 Caractérisation par l'AFM

La topographie de la surface de graphène transféré est réalisée avec l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) de Digital Instrument, Dimension 3100 en mode contact intermittent (angl. *mode tapping*) et le logiciel Nanoscope V613r1. Avec l'AFM et grâce aux mesures du changement de hauteur de la surface, il est possible de voir les plis dans la couche et de résoudre les résidus de PMMA ou d'or. La figure 17 présente une image AFM typique

du graphène CVD après transfert sur une gaufre de silicium oxydé. Malgré la confirmation Raman qu'il s'agit bien d'une monocouche, la hauteur du film mesurée est plus grande (~27 nm) que celle d'une monocouche de graphène 0,35 nm, ce qui peut être expliqué par l'absorption des molécules à la surface ou entre le graphène et l'oxyde de silicium [49]. Nous avons analysé les images et mesuré la hauteur d'un film dans le logiciel : NanoScope Analysis.

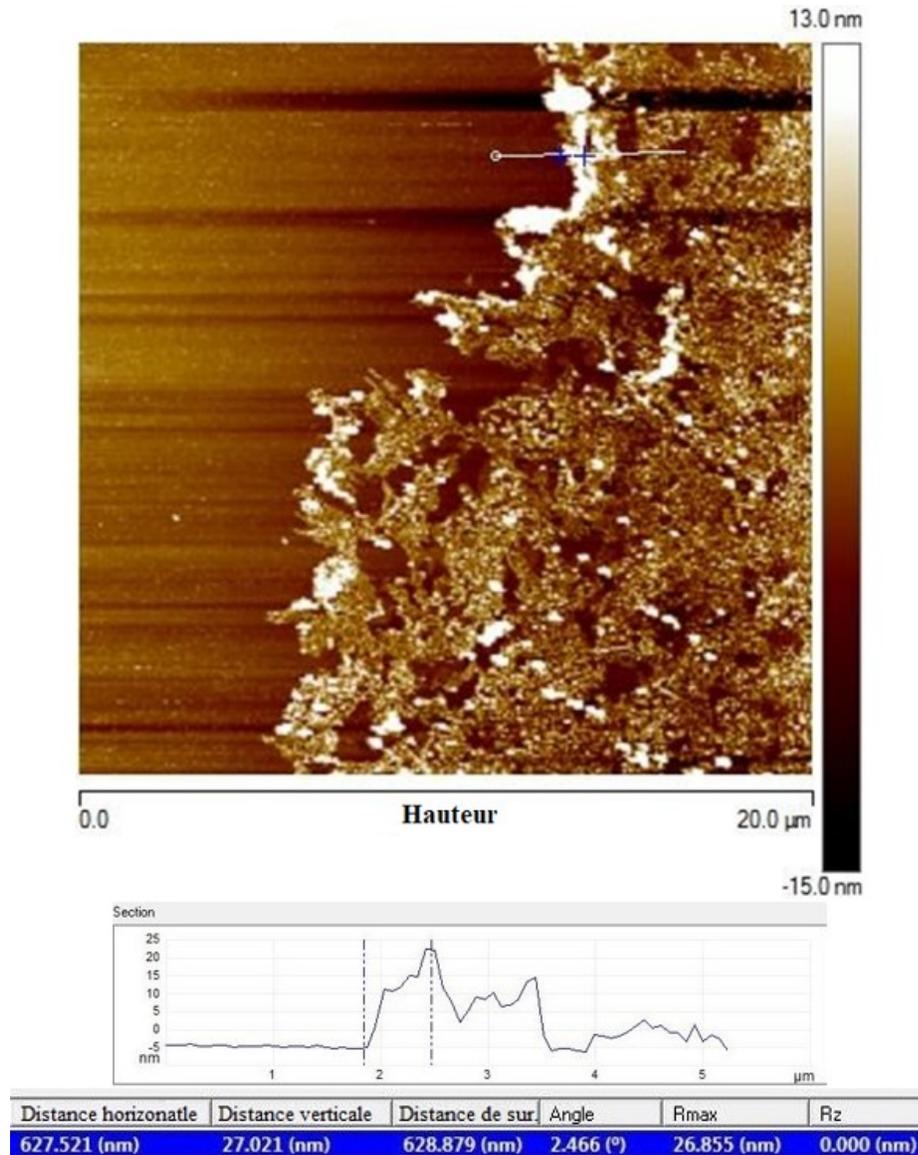


Figure 17. Une image d'AFM du graphène CVD transféré sur la gaufre de silicium. Nous pouvons voir les plis et les résidus de l'or.

3.3.4 Caractérisation par MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) donne la possibilité d'imager la surface du graphène et offre de bon contraste avec l'or à une échelle nanométrique. Pendant nos recherches, nous avons vérifié l'état générale des échantillons avec l'appareil FIB DualBeam TMnStrata 235.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre étude ainsi que les différentes conditions appliquées pour transférer le graphène à partir d'une couche d'or. Ensuite, nous comparons ces résultats avec ceux obtenus dans les mêmes conditions mais cette fois en utilisant du PMMA. Ce chapitre discute également des problématiques rencontrées pendant cette recherche.

4.1 Transfert du graphène avec film d'or

Comme décrit précédemment, l'hypothèse de ce mémoire est qu'une couche d'or peut servir comme support pour transférer le graphène du cuivre flexible vers un substrat comme une gaufre de silicium oxydée. Le processus de transfert a été appliqué avec différentes épaisseurs de couches d'or (50, 20 et 10 nm) et le transfert s'est avéré assez facile avec ces épaisseurs. Cependant, l'échantillon couvert par 10 nm est plus fragile et se casse plus facilement lors des manipulations en solution. Nous avons également rencontré d'autres problèmes liés à la faible adhésion entre le graphène couvert par le film d'or et la gaufre de silicium. Afin d'augmenter l'adhésion du film avant la gravure de l'or, nous avons testé sur plusieurs échantillons des recuits à différentes températures, sous vide et à l'air. Nous avons également essayé la gaufre de silicium couverte par le HMDS. Cette solution a rendu la surface un peu plus hydrophobe mais n'a pas résolu notre problème.

Après l'optimisation de toutes étapes, les échantillons après la gravure de l'or apparaissent uniformes et intacts à l'œil nu ou sous microscope. La figure 18 présente des images d'un échantillon de graphène transféré sur du Si/SiO₂ et couvert par un film de l'or d'une épaisseur de 50 nm et le même échantillon après la gravure de l'or. Il s'agit d'un des principaux résultats de ce mémoire.

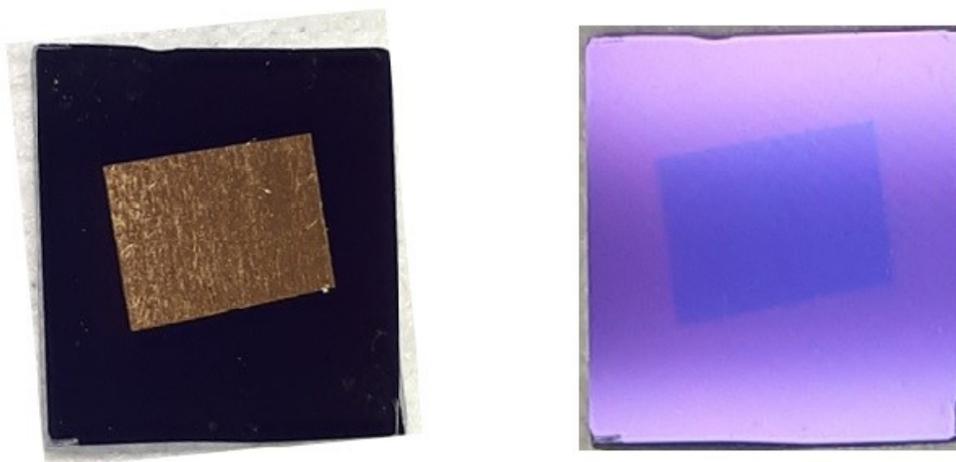


Figure 18. Graphène sur la gaufre de silicium : à gauche, avec une couche de 50nm d'or, et à droite, le même échantillon après la gravure de l'or.

4.1.1 Comparaison du graphène reçu avec un film d'or déposé par évaporation thermique et par e-beam

Des analyses Raman de plusieurs couches de graphène transférées ont montré que la déposition de l'or sur la surface de graphène par un faisceau d'électrons (e-beam) induit des dommages dans la couche. En effet, les spectres Raman présentent une bande D dans tous les échantillons de graphène transféré avec l'or déposé par e-beam avec différents épaisseurs (10, 20 et 50 nm). Comme présenté dans la section 3.3.2, une bande D forte démontre la présence de défauts dans notre couche de graphène. Les défauts peuvent être causés par le processus de transfert qui compose de plusieurs étapes. Toutefois nos expériences ont montré que la bande D devient plus petite ou inexistante lorsque les films d'or sont déposés par évaporation thermique. Ce résultat est présenté à la figure 19 par une comparaison des spectres de Raman de deux échantillons de graphène obtenus après une gravure de l'or. La couche d'or du premier échantillon a été déposée par l'évaporation thermique alors que celle du deuxième échantillon a été déposée par e-beam. Lorsque normalisés avec la bande G, le spectre montre que le ratio entre l'intensité des bandes 2D/G est d'environ 2 et 3. Dans la littérature, il est admis que lorsque ce ratio est supérieur à 1, il s'agit bien d'une monocouche [50-52]. La bande D, qui est proportionnelle aux défauts, est très petite pour les deux

échantillons, ce qui indique la présence de graphène de bonnes qualités. Toutefois, le graphène obtenu avec de l'or e-beam possède un mode D plus fort. Cela est confirmé par le ratio entre l'intensité de bande D et G (I_D/I_G), qui est de 0,17 pour l'évaporation thermique et de 0,27 pour le e-beam. Ce résultat sur le dommage par le e-beam est cohérent avec la conclusion de *Teweldebrhan* et *Baladin* que des dommages sont induits à la surface du graphène après une irradiation avec un faisceau d'électrons [53]. *Ravi et coll.* ont également démontré que l'or déposé par la pulvérisation cathodique cause l'apparition de défauts dans la structure de graphène [54]. Pour nos expériences, nous n'avons pas utilisé la pulvérisation cathodique, mais les dommages causés par les faisceaux d'électrons ont été évidents. Nous avons donc adopté une évaporation thermique pour la suite de notre étude.

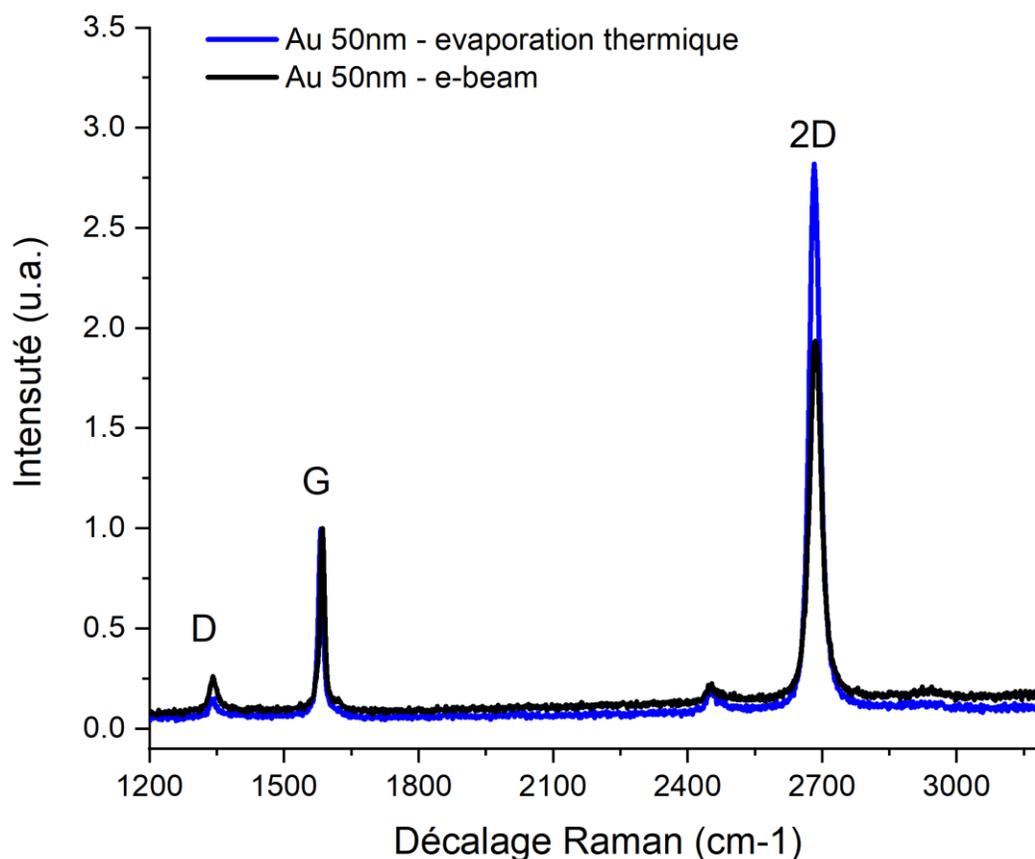


Figure 19. Normalisation de spectre Raman du graphène provenant du transfert avec une couche d'or déposé par évaporation thermique (bleu) et par e-beam (noir).

Nos expériences ont aussi montré que le graphène provenant d'un film d'or de 10 nm déposé par e-beam est beaucoup plus endommagé que celui de 20 et 50 nm. Pour cela, nous avons comparé à la figure 20 les spectres Raman du graphène après la gravure de l'or pour du graphène couvert par un film d'or e-beam d'épaisseur de 10 nm et 20 nm. Les deux échantillons avant la gravure ont été recuits sous vide, pendant 40 minutes à une température de 120°C. Ils ont ensuite été gravés dans « la solution normale » d'iodure de potassium et d'iode. Ce spectre Raman montre que, dans le cas de film d'or de 10 nm, l'intensité de la bande D est beaucoup plus forte. En effet, le ratio entre les bandes D/G est de 0,76 pour le graphène provenant de l'or de 10 nm d'épaisseur et il est seulement de 0,14 pour le film de 20 nm d'or, ce qui signifie que cet échantillon de graphène possède plus de défauts. Les défauts dans la structure de graphène sont confirmés aussi par la division à la base de la bande G (D' dans le spectre), comme décrit dans la section 3.3.2 de ce mémoire. Le ratio entre la bande 2D et G de ces deux échantillons confirme que nous avons toujours des monocouches de graphène.

Ces résultats montrent donc qu'un transfert du graphène est possible avec cette couche très mince (10 nm) de protection, mais le graphène semble encore exposé aux dégradations. Nous pensons que le problème provient de l'étape de gravure à l'envers du Cu par RIE. Étant donné qu'il y a un bombardement d'ions dans le plasma RIE qui expose et endommage le graphène, la couche d'or de 10 nm serait incomplète. Cependant, il est difficile d'observer ces défauts par AFM dû à leurs dimensions nanoscopiques. Cette tendance diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'or. Nous pouvons donc conclure qu'il est donc préférable d'utiliser un film d'or plus épais, par exemple 50 nm.

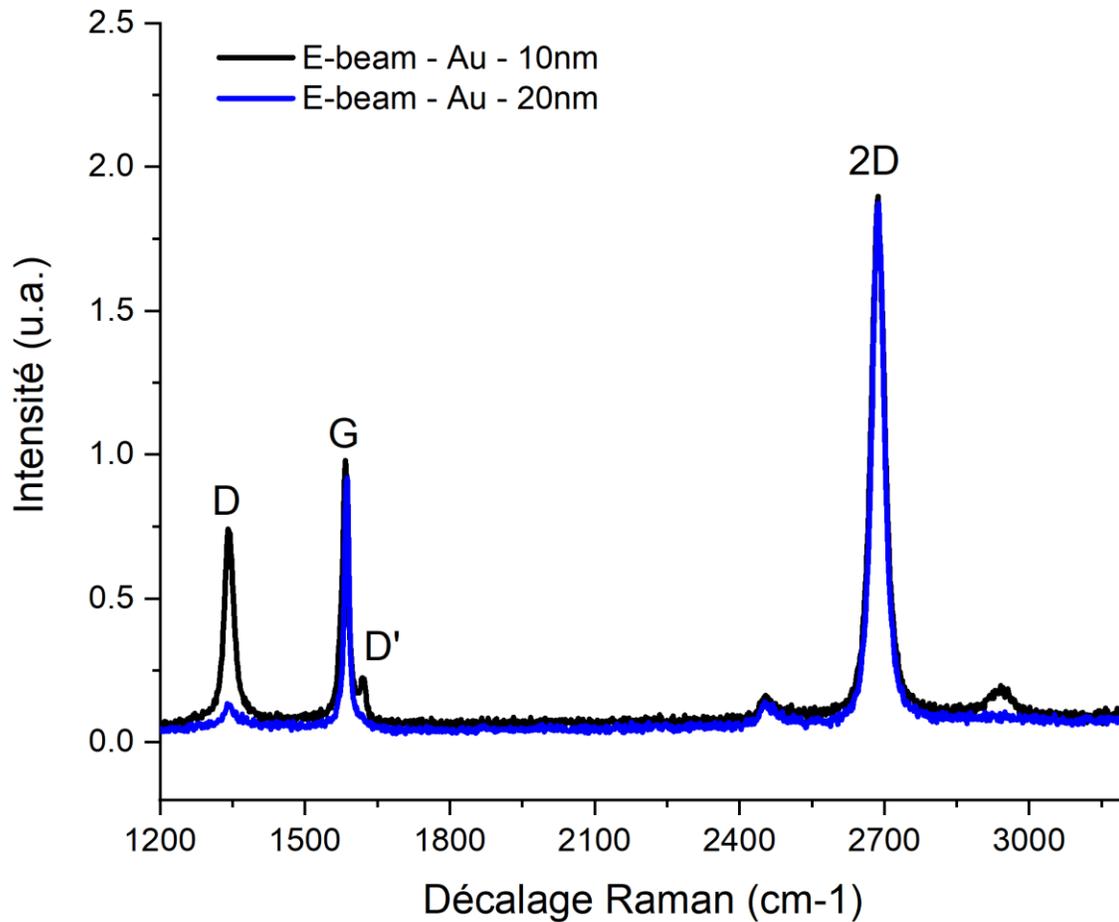


Figure 20. Comparaison des spectres Raman du graphène reçu par transfert avec l'or déposé par e-beam de 10 nm (noir) et de 20 nm (bleu).

4.1.2 Comparaison des résultats de la gravure dans différentes concentrations de solution

Pendant nos expériences, nous nous sommes concentrés sur la solution aqueuse d'iode de potassium et d'iode. Cette solution a déjà été utilisée pour graver l'or par Oznuleur et *coll.*, qui ont confirmé son efficacité [55]. Toutefois, nos premières expériences ont montré que cette solution enlève plutôt notre graphène de la surface avant de pouvoir graver l'or. Nous avons donc essayé la même solution, mais plus diluée. Comme présentés dans le tableau 7 avec mention de la concentration, du temps de gravure et la qualité visuelle du graphène, les

résultats sont nettement meilleurs. Nos expériences ont montré que la solution plus diluée agit plus lentement pendant la gravure de l'or. L'échantillon doit rester plus longtemps en contact avec la solution, ce qui semble apporter plus de dommages. À cause de l'accumulation de l'eau entre la surface de la gaufre et le graphène couvert par l'or, elle devient plus difficile à éliminer. Nous présentons à la figure 21 un exemple d'image en microscope optique d'un échantillon après la gravure dans la « solution normale » et dans la solution diluée. Les images montrent que dans le deuxième cas le graphène possède plus de trous. Ces résultats nous permettent de constater que même une eau pure peut causer des dommages à notre échantillon lorsque l'adhésion n'est pas suffisante.

Tableau 7. Solutions aqueuses de gravure selon différentes concentrations et leurs effets sur la gravure de l'or.

Solution	Concentration	Temps de la gravure d'Or 50nm	Qualité du graphène*
KI/I ₂ /H ₂ O	4g/1g/40ml	De 15 s à 1 min	Bonne - uniformité
KI/I ₂ /H ₂ O	0,5g/1,125g/80ml	1h 20 min	Médiocre – présence de trous
KI/I ₂ /H ₂ O	0,5g/1,125g/90ml	1h 40 min	Médiocre – présence de trous
KI/I ₂ /H ₂ O	0,5g/1,125g/70ml	1h 10 min	Médiocre – présence de trous
KI/I ₂ /H ₂ O	10,5g/4g/35,5ml	3 s	Graphène détaché

* qualité visuelle du graphène en termes d'uniformité d'une couche

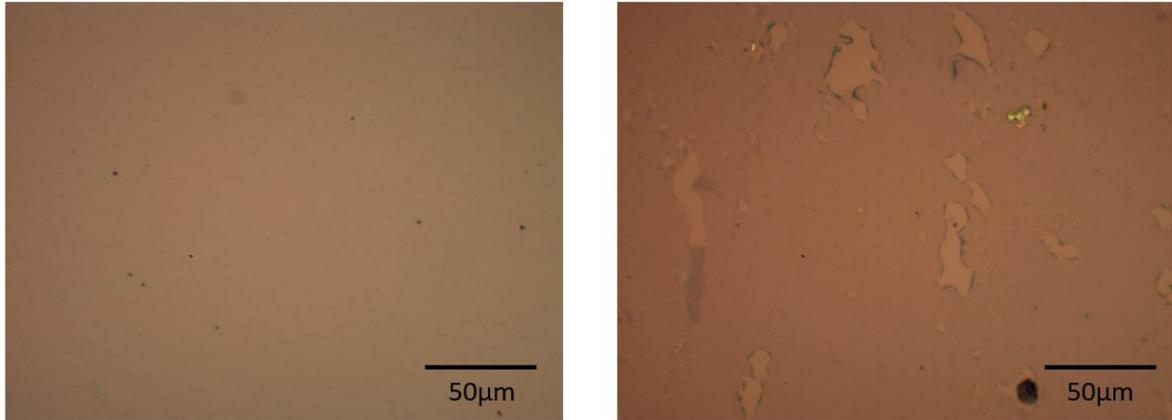


Figure 21. Comparaison des images optiques des gravure de l'or. Gauche : graphène provenant de la solution normale d'iodure de potassium. Droite : graphène provenant de la solution diluée d'iodure de potassium.

Lorsque l'échantillon est plongé dans l'eau, il y a des molécules piégées entre l'échantillon et la surface de la gaufre de silicium. Ces impuretés sont habituellement éliminées par le traitement thermique sous vide ou dans l'atmosphère inerte [56]. Étant donné l'aspect très rigide du film d'or, l'eau est emprisonnée. Une température plus élevée que pour les transferts avec polymère est nécessaire pour la dégager lors du traitement thermique. Pour cette raison, l'adhésion n'est pas assez forte et l'infiltration de l'eau cause des dommages à l'échantillon; les morceaux qui ne sont pas bien adhérent se cassent et s'enlèvent de notre film, produisant des trous visibles à l'œil nu ou sous microscope.

4.1.3 Influence du recuit sur l'échantillon

Pour éliminer l'eau piégée entre la gaufre et notre échantillon, nous avons procédé à un recuit avant la gravure d'or à une température de 120°C et plus. Les températures appliquées et le temps de recuit pour ses essais sont présentés au tableau 5 (chapitre 3). Les meilleurs résultats que nous avons obtenus proviennent de l'échantillon recuit à une température de

350°C, pendant 15 minutes, sous vide. Après ce recuit, le temps de gravure de l'or de 50 nm prend environ 15 seconds. Le défaut de cette méthode est qu'après ce processus, il est très difficile d'enlever l'or au complet. Après 15 seconds, la plupart de l'or est enlevé, mais on note que de petits morceaux du film sont encore présents. Étant donné que la dégradation du graphène avec une exposition trop longue dans la solution est problématique, il serait aussi préférable de faire le recuit de l'échantillon à une température de 120°C pendant une heure, puis de continuer le processus de la gravure. Dans le cas d'un recuit à une température plus basse, la gravure de l'or est plus facile et l'or s'enlève au complet. Toutefois, le graphène possède plus de trous ou les échantillons se détachent pendant le processus de la gravure de l'or. Éviter le recuit des échantillons est impossible, car le graphène se détache et ne laisse que de petits morceaux. Ces résultats nous ont convaincu que le traitement thermique est nécessaire.

La figure 22 présente les spectres Raman de couches de graphène transférées dont un a été obtenu sans recuit (avant gravure) et un second après un recuit à 350°C. Ces spectres sont réalisés sur différents zones montrant du graphène (parfois des morceaux). On constate que les spectres ne présentent que peu ou pas de différences avec ces recuits, notamment l'élargissement de la bande G. L'étude de l'influence du recuit n'étant pas le but de ce mémoire, ces spectres montrent toutefois que le recuit n'a pas ou peu d'influence sur le graphène transféré : l'intensité du mode D est similaire et notre échantillon est toujours une monocouche. L'avantage du recuit est qu'à température plus haute, le graphène adhère plus fortement sur la gaufre de silicium oxydé, ce qui explique que l'eau est complètement enlevée. Toutefois, cette étape entraîne une gravure plus difficile de l'or. Dans la figure 23, nous présentons des images MEB de graphène après la gravure de l'or avec recuit à 350°C. Ces images confirment la présence de résidus du métal. Comme nous avons mentionné auparavant, il n'est pas possible d'enlever l'or au complet après ce recuit [57]. La même tendance est présentée sur l'image AFM de la figure 24. L'épaisseur du film d'or avant la gravure était de 50 nm alors que l'épaisseur d'une monocouche de graphène est 0,35 nm. Après avoir gravé l'or, nos mesures montrent des hauteurs de 100 nm. Cette morphologie est causée par plusieurs facteurs comme les fissures de graphène, les impuretés qui proviennent du processus de transfert ou de gravure qui n'est pas uniforme. Ces impuretés ont donc pu s'accumuler.

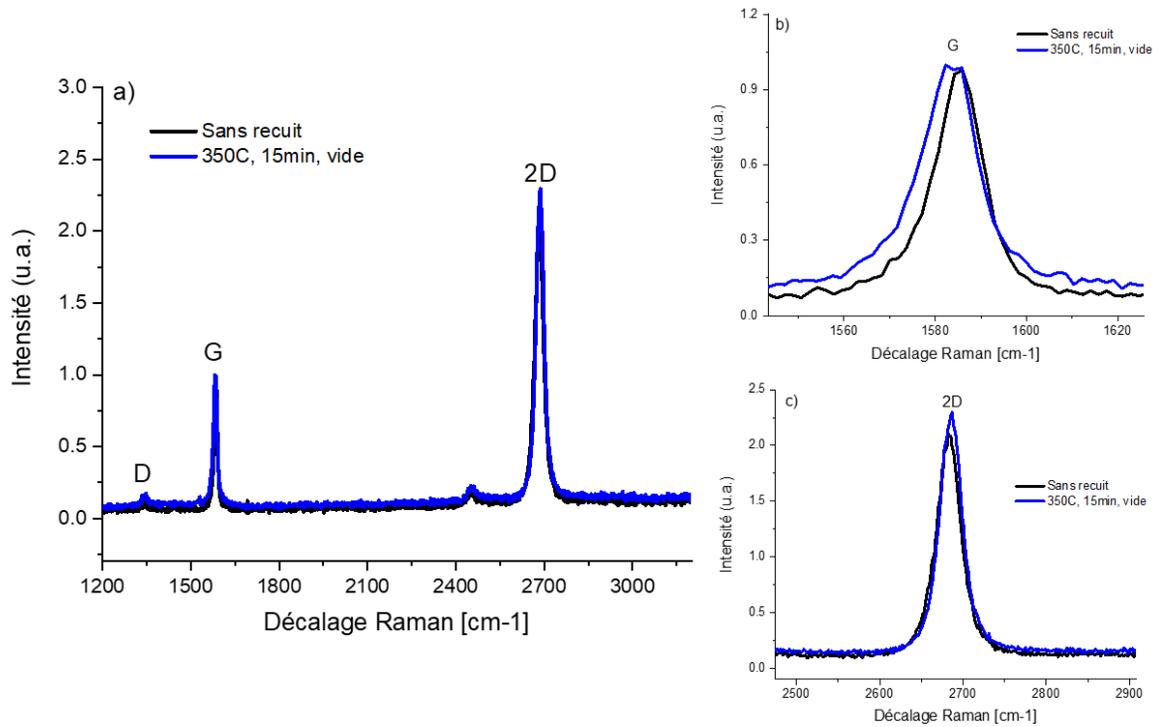


Figure 22. Spectre Raman du graphène transféré avec un film d'or de 50 nm. a) Comparaison des spectres du graphène transféré sans recuit (avant la gravure) et avec recuit à une température de 350°C pendant 15 minutes sous vide. b) Zooms de l'élargissement de la bande G (haut) et c) élargissement de la bande 2D (bas).

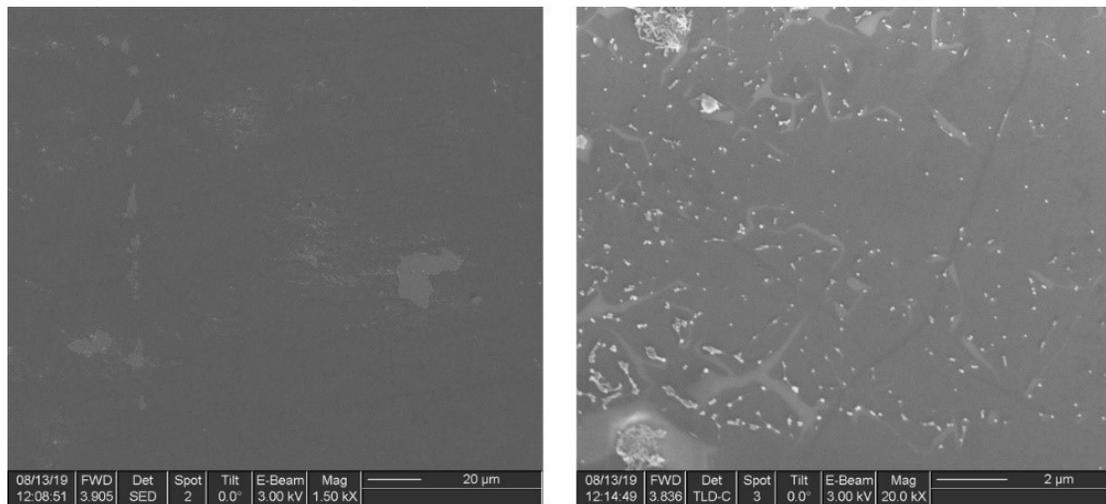


Figure 23. Micrographie électronique du graphène après la gravure d'or à deux grossissements.

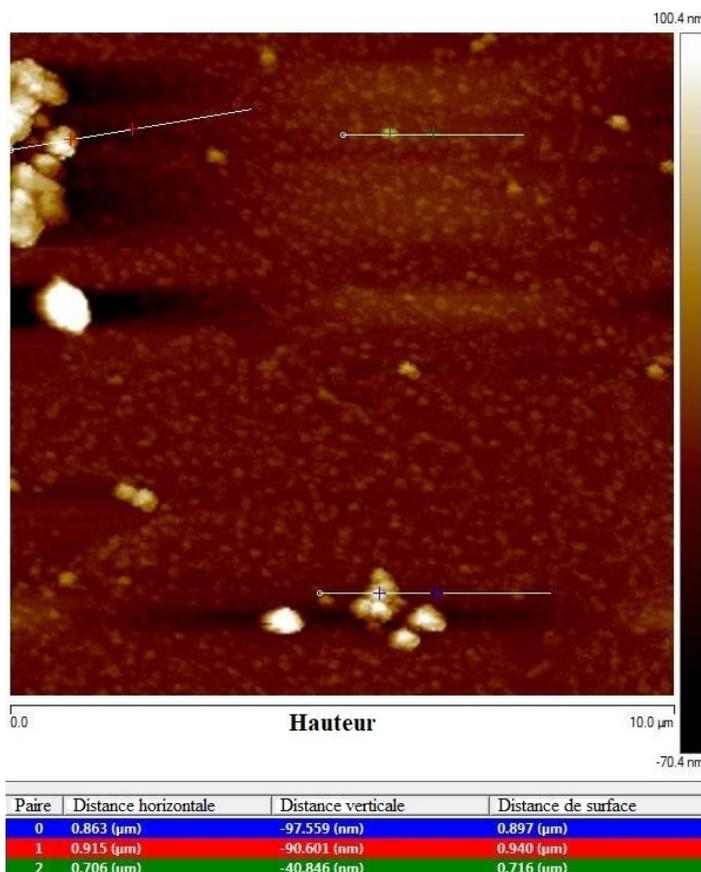


Figure 24. Image et mesures des hauteurs en AFM du graphène après recuit à 350 °C et gravure de l'or.

Comme nous avons mentionné ci-dessus à partir des spectres Raman, un recuit à une température de 350°C ne change pas la structure du graphène. On a alors fait des essais à plus haute température et les résultats des spectres Raman de graphène recuit avec l'or à une température de 500°C pendant 15 minutes sous vide sont présentés à la figure 25. Cette figure montre également les images optiques des zones mesurées. Les places plus claires correspondent au graphène d'apparence normale alors que les places plus foncées sont du graphène déjà changé en carbone amorphe. Les résultats montrent que ce recuit à 500°C change dramatiquement le graphène dans certaines zones. Ce changement n'est plus homogène et il y a des zones de graphène et d'autre avec du carbone amorphe, mis en évidence par une bande large vers 1300 cm^{-1} . Il est possible dans notre cas que des impuretés

dans notre système de recuit sont attirés par le film d'or et réagissent, à cette température avec le graphène en changeant sa structure. De toute évidence, un recuit à 500 °C est trop haut.

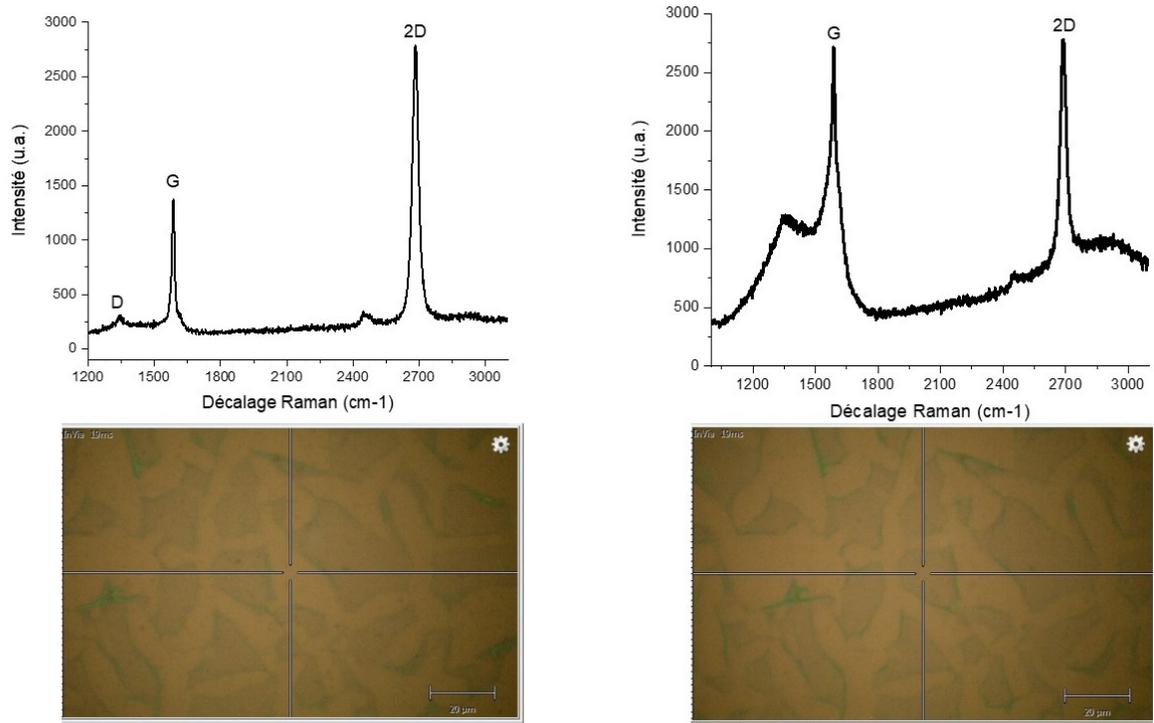


Figure 25. Spectres Raman du graphène dans deux zones différentes après transfert avec l'or avec recuit avant la gravure de l'or à une température de 500°C pendant 15 minutes sous vide. Le spectre gauche, correspondre aux zones claires du graphène (points plus clairs sur l'image optique en bas). Le spectre droit correspond au point plus foncé sur l'image optique en bas.

4.1.4 Gravure de l'or : solutions aqueuses versus non-aqueuses

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'eau pure cause des dommages à nos échantillons de graphène couvert par l'or. C'est pourquoi dans nos expériences, nous avons essayé diverses solutions de gravure, aqueuses et non aqueuses. Le tableau 6 (chapitre 3) présente toutes les solutions aqueuses et non aqueuses de gravure de l'or que nous avons essayées afin d'améliorer l'étape de gravure du film d'or de la surface de graphène.

Parmi les solutions aqueuses, nous avons essayé des solutions d'iodure de potassium et d'iode. Nous avons constaté que les meilleurs échantillons étaient réalisés avec une solution de : $KI/I_2/H_2O$ dans les proportions 4g/1g/40ml. Dans le cas de la solution d'eau régale, le graphène s'est décollé de la surface de la gaufre de silicium.

En raison du problème avec l'adhésion du graphène couvert par l'or à la gaufre de silicium en présence d'eau, nous avons exploré la gravure de l'or dans des solutions organiques. Parmi les solutions non aqueuses présenté par Green [36], nous avons essayé celles à base de chlorure de thionyle (tableau 6) et du mélange d'iode et de disulfure de tétraéthylthiurame dans l'acétone. Les solutions de chlorure de thionyle étaient trop concentrées et nos échantillons ont été détruits. Dans le cas de la mixture d'iode et de disulfure de tétraéthylthiurame dans l'acétone, l'or est gravé efficacement sans enlever le graphène de la surface. Toutefois, cette méthode entraîne un changement dans la structure de graphène. Dans le spectre Raman présenté dans la figure 26, on voit ce changement à travers l'augmentation de la bande D. Le disulfure utilisé est soluble dans l'acétone, mais malgré un long nettoyage dans ce solvant le spectre du graphène fonctionnalisé n'a pas changé. La présence d'impuretés montre donc que cette approche ne représente pas une bonne solution pour graver l'or tout en gardant les propriétés du graphène. La gravure de l'or dans cette solution prend juste quelques secondes.

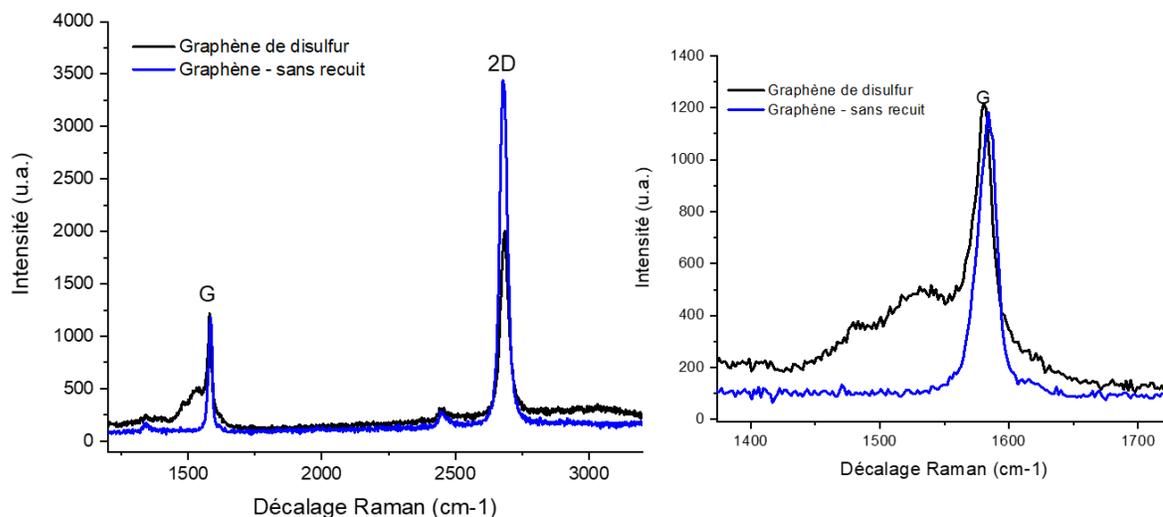


Figure 26. Comparaison des spectres Raman du graphène provenant de la gravure de l'or dans la mixture d'iode et de disulfure de tétraéthylthiurame dans l'acétone (la ligne noire) et de la gravure dans la solution aqueuse d'iode et d'iodure de potassium sans recuit préalable (la ligne bleue). À droite, nous présentons l'élargissement de la bande G.

4.2 Transfert du graphène avec le PMMA

Le transfert le plus souvent utilisé est le transfert de graphène à l'aide d'un PMMA et il est donc intéressant de faire une comparaison avec cette approche. Cette méthode est efficace, simple et un peu coûteuse; cependant il est difficile d'enlever complètement le PMMA.

4.3 Comparaison de transfert avec l'or et avec le PMMA

La comparaison entre le graphène provenant d'un transfert avec du PMMA et notre méthode optimisée avec un film d'or est présentée à la figure 28. Les spectres Raman confirment la bonne qualité de notre graphène par un transfert avec le PMMA (la bande D n'apparaît pas ou elle est petite) et confirme par la forme des pics G et 2D et le ratio de 2D/G que le graphène est une monocouche. Le transfert du graphène couvert par le PMMA est donc comparable avec celui obtenu avec un film d'or. Comme avantage du film d'or, il est nécessaire de mentionner que, pendant la procédure de pêche, le graphène couvert d'or est

beaucoup plus visible que celui couvert par le PMMA, ce que nous présentons à la figure 27. Dans le cas de graphène couvert par PMMA (l'image à droite), le rond rouge montre un échantillon qui n'est que difficilement visible.

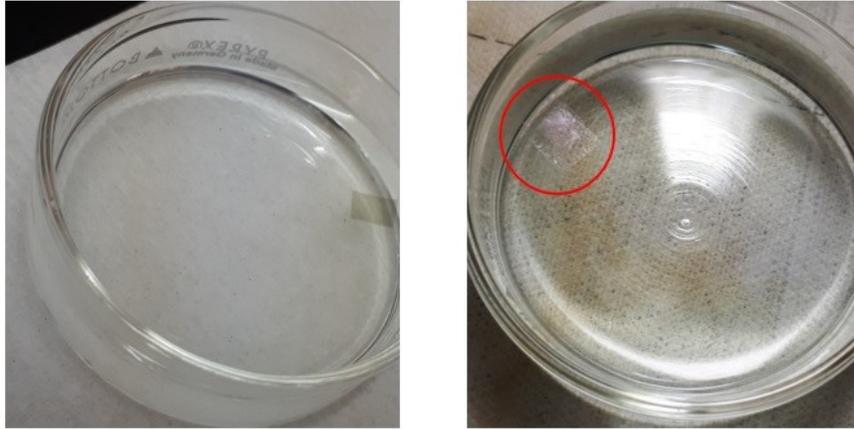


Figure 27. Images du graphène après la gravure du cuivre dans la solution de repêchage. Gauche : le graphène couvert par le film d'or de 10 nm. Droite : le graphène couvert par du PMMA d'environ 300 nm.

Comme le PMMA est simplement enlevé avec de l'acétone, il n'est pas nécessaire de recuire l'échantillon au préalable. Les spectres Raman du graphène provenant des deux voies de transfert : 50 nm de film d'or et 300 nm de PMMA présentent dans les deux cas un graphène uniforme sur la surface. La bande D est très petite et le ratio entre les bandes 2D et G est de 2.11 pour les deux cas, ce qui démontre que nos échantillons de graphène sont des monocouches de bonne qualité.

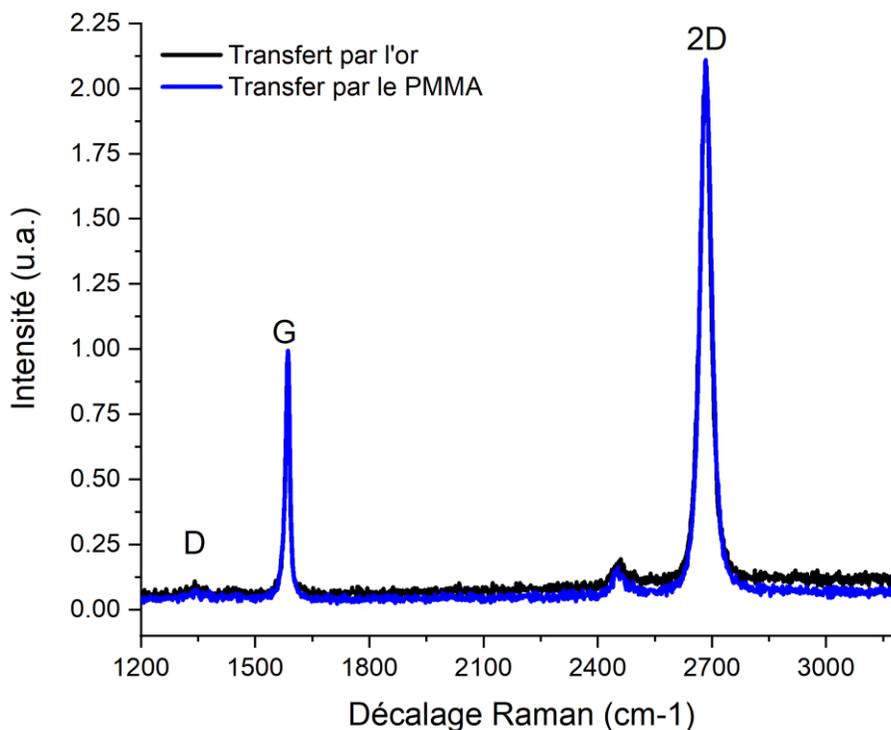


Figure 28. Spectres Raman du graphène après transfert sur Si/SiO₂ et après le retrait du film provenant du transfert par un film d'or de 50 nm (la ligne noire) et un film de PMMA de 300 nm (la ligne bleue).

La figure 29 présente des images AFM pour ces deux échantillons. Comme nous l'avons déjà mentionné, il est difficile d'enlever l'or complètement. Les images AFM confirment que même s'il y a des résidus de métal sur le graphène, les échantillons provenant du transfert de l'or sont plus propres que ceux provenant du transfert du PMMA. Dans le cas de l'or, en dehors de l'accumulation de résidus d'or après la gravure, on peut distinguer que la surface de graphène est propre entre les résidus et beaucoup moins d'amas de résidus nanométriques. Étant donné que le transfert avec l'or n'implique pas d'exposition à un polymère, les résidus dans la surface de graphène sont constitués d'or. La photoémission permet identifier la nature chimique des résidus, mais ce n'était pas l'objet de cette recherche alors elle n'a pas été utilisée comme méthode d'analyse. Malgré la présence de résidus d'or, il est possible de conclure que la méthode de transfert développée dans ce mémoire est

efficace pour le transfert de graphène sans défaut tout en ne laissant pas de résidus polymériques.

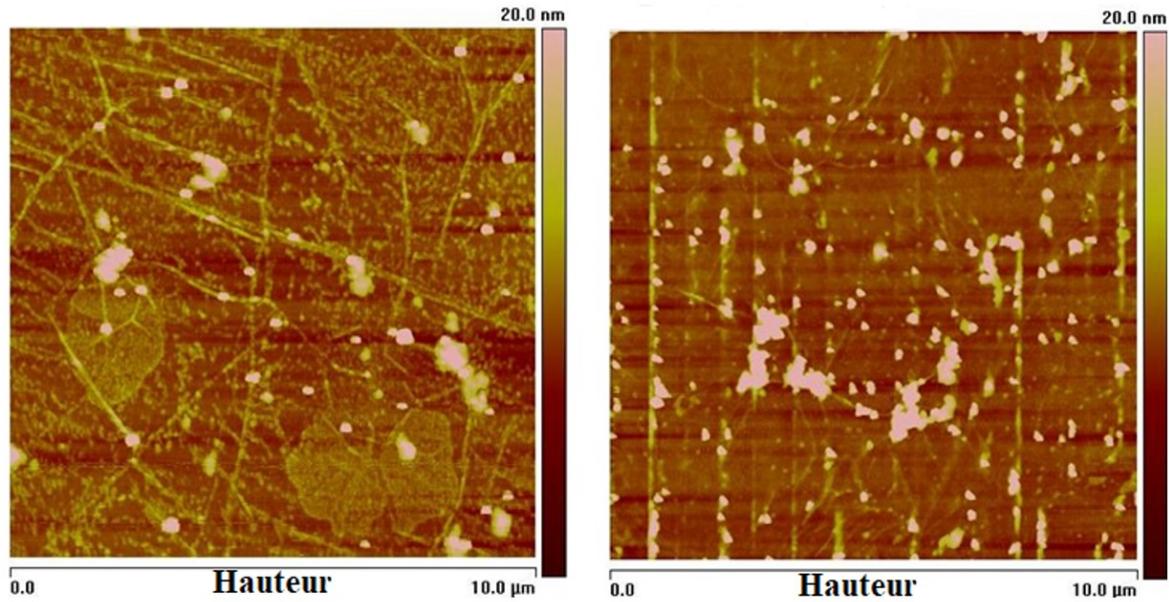


Figure 29. Images AFM de graphène produit par le transfert avec le PMMA à gauche, et avec un film d'or à droite.

5. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous présentons les conclusions issues de nos résultats et les éventuelles perspectives des méthodes présentées dans ce mémoire.

Les conclusions et constatations de cette recherche sont les suivantes :

- 1) Le transfert du graphène CVD en utilisant l'or comme support mécanique pour le graphène est une méthode alternative efficace pour transférer du graphène sans résidus organiques sur un autre substrat.
- 2) Un recuit des échantillons, à haute température permet d'augmenter l'adhésion de la couche et facilite le transfert. Cependant, il est ensuite plus difficile d'enlever l'or complètement par l'étape de gravure. Le temps utilisé pour graver l'or doit être écourté, car il endommage l'échantillon. Dépendamment de l'échantillon, il faut tout au plus entre 15 seconds et 1 minute. La méthode la plus efficace est de refaire un second recuit juste après une première gravure afin d'augmenter l'adhésion mais à une température plus basse, soit de 120°C pendant une heure sous vide, et ensuite répéter la procédure pour graver l'or. Pour appliquer la température plus basse, il est nécessaire de prolonger les temps de recuit.
- 3) Dans le cas du PMMA, le recuit à basse température (au-dessous de 200°C) est suffisant pour éliminer l'eau piégée entre le graphène et la gaufre de silicium oxydé. Dans le cas de l'or, cette étape est plus complexe à cause du stress causé par l'or qui diminue l'adhésion et rends plus difficile le processus d'élimination de l'eau. De plus, toutes les solutions de gravure de l'or sont très fortement oxydantes et cela entraîne un détachement des échantillons de la surface de gaufre lorsque ceux-ci ont une faible adhésion, ce qui endommage le graphène.
- 4) Une longue durée de stockage (environ trois mois) des échantillons de graphène couvert par l'or, dans un dessiccateur augmente l'adhésion.

En perspective, nos travaux ont démontré qu'il est possible de réaliser les transferts par cette méthode avec l'or, mais que nous n'avons pas encore atteint les conditions optimales qui laisse un graphène exempt de toute contamination organique ou métallique. Il semble donc qu'une approche optimisée devrait permettre d'augmenter encore plus l'adhésion du

graphène et ceci nécessite une solution efficace pour retirer l'eau de transfert piégée entre le graphène et la gaufre de silicium oxydé. Par ailleurs, la solution de gravure du disulfure est efficace pour la gravure, mais il entraîne une fonctionnalisation du graphène qui change la structure de graphène avec une bande amorphe. Il serait donc intéressant d'explorer plus en détail cette voie de fonctionnalisation qui semble simple et efficace afin d'activer la réactivité du graphène.

6. BIBLIOGRAPHIE

1. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-9.
2. Lupina, G., et al., *Residual metallic contamination of transferred chemical vapor deposited graphene*. ACS Nano, 2015. **9**(5): p. 4776-85.
3. Zaretski, A.V. and D.J. Lipomi, *Processes for non-destructive transfer of graphene: widening the bottleneck for industrial scale production*. Nanoscale, 2015. **7**(22): p. 9963-9.
4. Li, R., et al., *Determination of PMMA Residues on a Chemical-Vapor-Deposited Monolayer of Graphene by Neutron Reflection and Atomic Force Microscopy*. Langmuir, 2018. **34**(5): p. 1827-1833.
5. Son, B.H., et al., *Electron beam induced removal of PMMA layer used for graphene transfer*. Sci Rep, 2017. **7**(1): p. 18058.
6. Choi, J., et al., *Enhanced performance of graphene by using gold film for transfer and masking process*. Current Applied Physics, 2014. **14**(8): p. 1045-1050.
7. Leong, W.S., C.T. Nai, and J.T. Thong, *What does annealing do to metal-graphene contacts?* Nano Lett, 2014. **14**(7): p. 3840-7.
8. Ahn, Y., et al., *Thermal annealing of graphene to remove polymer residues*. Materials Express, 2016. **6**(1): p. 69-76.
9. Smedowski, L. *Graphene – methods of manufacturing and its application and properties*. 2013; Available from: www.researchgate.net/publication/281816720_Grafen_-_metody_otrzymywania_a_zastosowanie_i_wlasciwosci
10. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nat Mater, 2007. **6**(3): p. 183-91.
11. Świercz, R., *Graphene - directions of development, application*. Mechanik, 2015(12): p. 979/67-979/70.
12. Amiri, A., et al., *A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges*. FlatChem, 2018. **8**: p. 40-71.
13. Choi, W., et al., *Influence of removing PMMA residues on surface of CVD graphene using a contact-mode atomic force microscope*. RSC Advances, 2017. **7**(12): p. 6943-6949.
14. Lee, H.C., et al., *Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene*. RSC Advances, 2017. **7**(26): p. 15644-15693.
15. Liu, Z., Lin, L., Ren, H., Sun, X., *Chapter 2 - CVD Synthesis of Graphene*. 2017.
16. Hsu, C.L., et al., *Layer-by-layer graphene/TCNQ stacked films as conducting anodes for organic solar cells*. ACS Nano, 2012. **6**(6): p. 5031-9.
17. Lin, Y.C., et al., *Clean transfer of graphene for isolation and suspension*. ACS Nano, 2011. **5**(3): p. 2362-8.
18. Liang, X., et al., *Toward clean and crackless transfer of graphene*. ACS Nano, 2011. **5**(11): p. 9144-53.

19. Zhu, H., et al., *Direct transfer of graphene and application in low-voltage hybrid transistors*. RSC Advances, 2017. **7**(4): p. 2172-2179.
20. Wang, X., et al., *Direct Observation of Poly(Methyl Methacrylate) Removal from a Graphene Surface*. Chemistry of Materials, 2017. **29**(5): p. 2033-2039.
21. Suk, J.W., et al., *Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates*. ACS Nano, 2011. **5**(9): p. 6916-24.
22. Li, X., et al., *Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes*. Nano Lett, 2009. **9**(12): p. 4359-63.
23. Her, M., R. Beams, and L. Novotny, *Graphene transfer with reduced residue*. Physics Letters A, 2013. **377**(21-22): p. 1455-1458.
24. Kim, K.S., et al., *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. Nature, 2009. **457**(7230): p. 706-10.
25. Lee, Y., et al., *Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films*. Nano Lett, 2010. **10**(2): p. 490-3.
26. Leong, W.S., et al., *Paraffin-enabled graphene transfer*. Nat Commun, 2019. **10**(1): p. 867.
27. Wang, X., et al., *Direct delamination of graphene for high-performance plastic electronics*. Small, 2014. **10**(4): p. 694-8.
28. Leclercq, J., Sveshtarov, P., *The Transfer of Graphene: A Review*. Bulg. J. Phys., 2016.
29. Gorantla, S., et al., *A universal transfer route for graphene*. Nanoscale, 2014. **6**(2): p. 889-96.
30. Bae, S., et al., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nat Nanotechnol, 2010. **5**(8): p. 574-8.
31. Lin, W.H., et al., *A direct and polymer-free method for transferring graphene grown by chemical vapor deposition to any substrate*. ACS Nano, 2014. **8**(2): p. 1784-91.
32. Zhang, G., et al., *Versatile Polymer-Free Graphene Transfer Method and Applications*. ACS Appl Mater Interfaces, 2016. **8**(12): p. 8008-16.
33. Regan, W., et al., *A direct transfer of layer-area graphene*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(11).
34. Dimiev, A., et al., *Layer-by-layer removal of graphene for device patterning*. Science, 2011. **331**(6021): p. 1168-72.
35. *Gold Etching*. Available from: www.microchemicals.eu/technical_information/gold_etching.pdf.
36. Green, T.A., *Gold etching for microfabrication*. Gold Bulletin, 2014. **47**(3): p. 205-216.
37. Lin, W., et al., *"Organic aqua regia"--powerful liquids for dissolving noble metals*. Angew Chem Int Ed Engl, 2010. **49**(43): p. 7929-32.
38. Serpe, A., et al., *Effective one-step gold dissolution using environmentally friendly low-cost reagents*. Chemistry, 2013. **19**(31): p. 10111-4.
39. Cheng, Z., et al., *Toward intrinsic graphene surfaces: a systematic study on thermal annealing and wet-chemical treatment of SiO₂-supported graphene devices*. Nano Lett, 2011. **11**(2): p. 767-71.
40. Lin, Y.C., et al., *Graphene annealing: how clean can it be?* Nano Lett, 2012. **12**(1): p. 414-9.
41. 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.

42. Li, X., et al., *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. Science, 2009. **324**(5932): p. 1312-4.
43. *Cleaning Procedures for Silicon Wafers*. Available from: www.inrf.uci.edu/wordpress/wp-content/uploads/sop-wet-silicon-solvent-clean.pdf.
44. *Substrate preparation*. Available from: www.microchemicals.com/technical_information/substrate_cleaning_adhesion_photoresist.pdf.
45. *HMDS*. Available from: www.microchemicals.com/products/adhesion_promotion/hmnds.html.
46. Hodkiewicz, J., *Characterizing Graphene with Raman Spectroscopy*, T.F. Scintific, Editor.
47. Malard, L.M., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. **473**(5-6): p. 51-87.
48. Beams, R., L. Gustavo Cancado, and L. Novotny, *Raman characterization of defects and dopants in graphene*. J Phys Condens Matter, 2015. **27**(8): p. 083002.
49. Zhao, S., et al., *Photochemical oxidation of CVD-grown single layer graphene*. Nanotechnology, 2012. **23**(35): p. 355703.
50. Ferrari, A.C., et al., *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. Phys Rev Lett, 2006. **97**(18): p. 187401.
51. Reina, A., et al., *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*. Nano Letters, 2009. **9**(1): p. 30-35.
52. Tu, Z., et al., *Controllable growth of 1–7 layers of graphene by chemical vapour deposition*. Carbon, 2014. **73**: p. 252-258.
53. Teweldebrhan, D. and A.A. Balandin, *Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(1).
54. Biroju, R.K. and P.K. Giri, *Defect Enhanced Efficient Physical Functionalization of Graphene with Gold Nanoparticles Probed by Resonance Raman Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(25): p. 13833-13843.
55. Ozguluer, T., et al., *Synthesis of graphene on gold*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(18).
56. Melios, C., et al., *Effects of humidity on the electronic properties of graphene prepared by chemical vapour deposition*. Carbon, 2016. **103**: p. 273-280.
57. Tynkova, A., et al., *Interdiffusion in Au(120 nm)/Ni(70 nm) thin films at the low-temperature annealing in the different atmospheres*. Vacuum, 2013. **87**: p. 69-74.