



**HAL**  
open science

## Initiation aux matériaux 2D: fabrication, caractérisation, manipulation

Soukaina Ben Salk, Emiliano Pallecchi, Virginie Hoel, Henri Happy

### ► To cite this version:

Soukaina Ben Salk, Emiliano Pallecchi, Virginie Hoel, Henri Happy. Initiation aux matériaux 2D: fabrication, caractérisation, manipulation. 13ème Colloque Enseignement des Technologies et des Sciences de l'Information et des Systèmes, CETSIS 2018, Oct 2018, Fès, Maroc. pp.47-50. hal-03340623

**HAL Id: hal-03340623**

**<https://hal.science/hal-03340623>**

Submitted on 10 Sep 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Initiation aux matériaux 2D : fabrication, caractérisation, manipulation

Soukaina BEN SALK, Emiliano PALLECCHI, Virginie HOEL, Henri HAPPY Henri.happy@univ-lille.fr

Pôle CNFM de Lille – Université de Lille - Bât. P3 – Cité Scientifique -59652 Villeneuve d'Ascq

**RESUME :** Le graphène en particulier, et les matériaux 2D en général, sont une nouvelle filière de matériaux aux propriétés physiques très intéressantes. Leurs propriétés électroniques, thermiques et mécaniques en font des matériaux de choix pour de nombreuses applications, dans les domaines aussi divers et variés que les technologies de l'information et de la communication, la santé, l'énergie, le transport. Compte tenu des potentialités de ces matériaux, de nombreux grands programmes de recherche se sont développés au niveau international, pour étudier ces matériaux, et bénéficier des innovations qui en découleraient pour le développement de nouveaux emplois et de nouvelles richesses.

Sur le plan de la formation, avec le soutien du GIP CNFM et de l'IDEFI FINMINA obtenu par le réseau du CNFM, le pôle CNFM de Lille s'est doté de nouveaux équipements qui permettent d'explorer, d'analyser, et de fabriquer des composants et systèmes avec ces matériaux 2D. Il s'agit notamment d'un four de croissance de graphène, d'un spectromètre Raman permettant de caractériser les matériaux 2D, du développement d'un système de transfert du graphène sur un matériau hôte. Cette communication va présenter la méthodologie mise en place, pour sensibiliser les étudiants sur ces nouveaux matériaux, en s'appuyant sur ces nouveaux équipements, qui viennent compléter les équipements d'analyses du pôle de formation.

Cet aspect de « formation pratique » bénéficie des résultats découlant des travaux de recherche, et aussi de l'environnement du pôle de formation, qui dispose d'outils de nano-caractérisation tels que des microscopes en champ proche (AFM – Atomic Force Microscopy, STM-Scanning Tunneling Microscopy), et des outils de fabrication de composants de la microélectronique.

Le travail présenté ici montre l'approche qui a été mise au point pour sensibiliser nos étudiants à la manipulation de ces matériaux, et au développement des nouvelles applications qui peuvent en découler.

**Mots clés :** matériaux 2D, graphène, croissance, transfert de matériaux 2D, Spectroscopie Raman.

## 1 INTRODUCTION

Isolé pour la première fois en 2004 à partir du graphite par André Geim et Constantin Novoselov [1], le graphène se présente sous la forme d'un matériau bidimensionnel constitué d'une monocouche de carbone Fig 1.

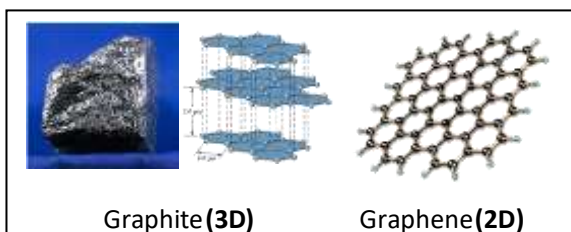


Fig. 1 : Illustration d'une monocouche de graphène 2D isolée à partir du graphite (matériau 3D) constitué de plans de graphène, sans liaison de covalence entre elles

Un matériau bidimensionnel (2D) se caractérise par le fait que toutes les liaisons de covalences sont orientées dans le même plan, et ne présente pas de liaison de covalence dans un plan perpendiculaire. Ces matériaux 2D ont des propriétés physiques particulières, et c'est la démonstration de ces propriétés qui a permis à A. Geim

et K. Novoselov d'obtenir le prix Nobel de physique en 2010.

Depuis sa découverte en 2004, le graphène a suscité un engouement auprès des chercheurs, car il s'est avéré être un matériau de choix pour mener de nombreuses études. En effet le graphène, du point de vue théorique, est un système électronique bidimensionnel parfait. Il n'est composé que d'une seule couche d'atomes de carbone disposés dans un réseau en nid d'abeille, la dynamique des porteurs de charge est donc nécessairement confinée dans un système extrêmement fin. Les études menées sur ce matériau ont permis de mettre en évidence ses propriétés particulières en termes de transport électronique, de propriétés optiques, de propriétés mécaniques, thermiques, chimiques.

A titre d'illustration, la mobilité intrinsèque du graphène peut atteindre une valeur de l'ordre de  $2.10^5$  cm<sup>2</sup>/Vs à température ambiante.[2, 3]. Ce qui en fait un matériau de choix pour l'électronique rapide.

Le graphène est un matériau léger, pesant seulement environ 0,77 milligrammes par mètre carré. De par son épaisseur, il est flexible et assez transparent. La transparence d'un film de graphène de 2 nm d'épaisseur est de 95%, et reste supérieure à 70% pour un film de 10 nm d'épaisseur [4]. Le graphène peut être utilisé par

exemple pour la fabrication des électrodes transparentes, pour des applications dans le domaine de la récupération d'énergie. Le graphène est un matériau très résistant, qui présente un module de Young entre 0.5 et 1 TPa [5]. Il présente ainsi un intérêt pour le renforcement des matériaux composites [6] ou pour la réalisation de capteurs extrêmement sensibles. En se basant sur les différentes propriétés du graphène, la Fig. 2 illustre les grands domaines d'applications du graphène, qui touche de nombreux secteurs industriels.

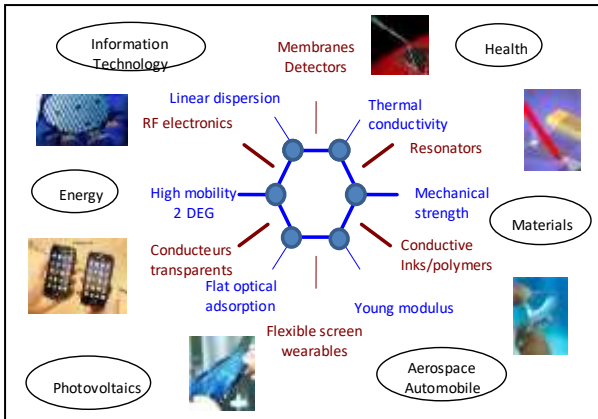


Fig 2 : Illustration des propriétés du graphène, des applications qui en découlent, ainsi que les grands secteurs pouvant être impactés par ce nouveau matériau.

Compte tenu du potentiel de ce matériau, il est important de commencer à sensibiliser les étudiants sur la maîtrise et la compréhension de ces nouveaux matériaux. Le travail entrepris à cet effet va de la croissance du matériau aux applications dans le domaine de la micro-électronique.

## 2 CROISSANCE DU GRAPHENE

Depuis la découverte du graphène par exfoliation mécanique, plusieurs techniques ont été mises au point pour synthétiser des matériaux de grande surface [7-8]. Parmi ces différentes techniques, pour nos besoins, nous avons opté pour la croissance par CVD (Chemical Vapor Deposition) sur feuillet de cuivre. Le principe de base consiste à introduire dans un four adapté (illustration sur la Figure 3) un précurseur ce carbone sous forme gazeuse tel que le méthane ( $\text{CH}_4$ ), un gaz neutre tel que l'argon ( $\text{Ar}$ ) pour équilibrer la pression de croissance, et un gaz

(Fig. 4). Il s'agit de type NanoCVD de faible volume, facile à manipuler, et pouvant accueillir des substrats de cuivre de dimension maximale 2cmx3cm.



actif tel que l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) pour réguler la vitesse de croissance.

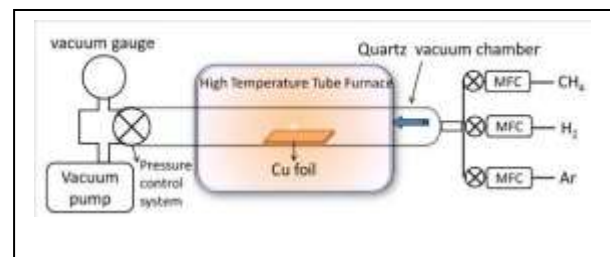
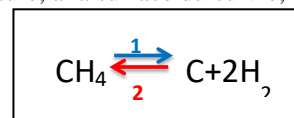


Fig 3 : Principe du four de croissance du graphène par CVD

La réaction chimique mise en place sous l'effet de la température, à la surface du cuivre, est du type



L'optimisation des paramètres de croissance, réalisé dans le cadre du stage de master de M. Daoudi AMINE (2017) sur le four de croissance dédié à la formation

Fig 4 : Photo du four de croissance du graphène du pôle CNFM de Lille

### 3 CARACTERISATION DU GRAPHENE APRES CROISSANCE

L'une des méthodes de caractérisation du graphène la plus couramment utilisée est la spectroscopie Raman. C'est une méthode rapide et non destructive, très utilisée pour déterminer les propriétés structurales des matériaux à base de carbone [9-10]. Les différents pics du graphène renseignent notamment sur la qualité du matériau, le nombre de couche de graphène, la nature de ses contraintes, ... Dans le cadre de ce TP, nous avons acquis un spectromètre de marque Horiba Xplora équipé d'un kit laser 532 nm.

Cet équipement, illustré sur la Figure 5, permet d'obtenir le spectre Raman du graphène synthétisé sur cuivre.



Fig 5 : Spectromètre Raman de type Horiba Xplora disponible pour la caractérisation non destructive du graphène.

La figure 6-a-b montre le spectre Raman mesuré sur la couche de graphène, sur 2 zones différentes. L'axe Y représente une unité arbitraire de l'intensité du signal Raman. On retrouve sur ces courbes les résonances typiques du graphène, avec un pic D autour  $1300\text{ cm}^{-1}$  de qui caractérise le taux de défaut dans le matériau, un pic G autour de  $1500\text{ cm}^{-1}$  et un pic 2D autour de  $2700\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la couche de graphène. Le ratio des intensités des pics  $I_{2D}/I_G$  donne une estimation du nombre de couches dans la zone d'étude. Ainsi pour  $I_{2D}/I_G > 1$ , on a une monocouche de graphène (Fig. 6a), tandis que pour  $I_{2D}/I_G < 1$  on s'oriente vers des multicouches (Fig 6-b). Ici il s'agit d'un bicouche de graphène.

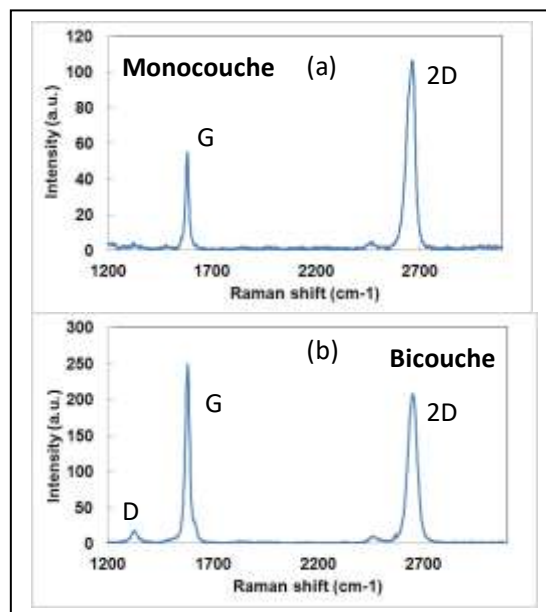


Fig 6 : Spectres Raman du graphène sur cuivre dans 2 zones différentes représentant une monocouche ou un bicouche.

La croissance du graphène est effectuée sur un substrat métallique. Il est donc nécessaire, si l'on souhaite utiliser la couche de graphène, le transférer sur un substrat adapté à l'application visée. La méthode de transfert est décrite dans le paragraphe suivant.

### 4 TRANSFERT DU GRAPHENE SUR UN SUBSTRAT HOTE.

La méthode de transfert décrite ici a été mise au point par Mille Soukaina BEN SALK, dans le cadre de son stage de master en 2016, et qui poursuit sa thèse dans notre groupe de recherche. Pour effectuer un transfert rapide, dans la durée d'une séance de TP, nous avons choisi de mettre au point la technique de transfert par électrochimie, dont le principe est illustré sur la figure 7.

Un courant continu (CC) est appliqué entre l'électrode polymère/G/Cu et une autre électrode comme le platine ou le carbone vitreux dans une cellule électrolytique. Les solutions d'électrolyte comprennent les sels de sodium ou de potassium tels que NaOH, KOH, NaCl, KCl, etc. Une tension négative est alors appliquée sur la feuille de Cu, ce qui provoque la génération de bulles d' $\text{H}_2$  à l'interface Cu-graphène en raison du procédé de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}$  :

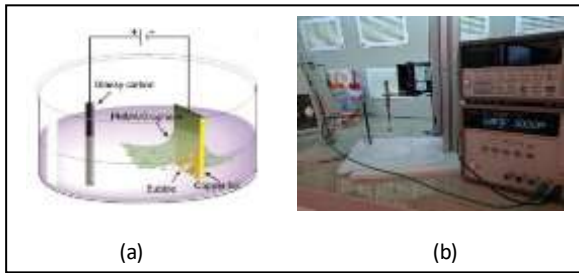
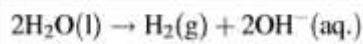


Fig 7 : Principe du transfert par électrochimie (a), et dispositif expérimental développé (b).

Les bulles de  $\text{H}_2$  aident à séparer le graphène de la surface Cu, d'où la dénomination transfert du graphène en utilisant les bulles. Pour une surface de  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ , la durée du décollement du graphène du cuivre est de moins de 5 mn.

#### 4.1 Procédure de transfert

Toute la procédure de transfert est décrite sur la figure 8. En effet, après la croissance du graphène sur cuivre, on recouvre ce dernier par une couche de résine de type PMMA. Cette résine permet en effet de localiser le graphène dans la solution de transfert, de manière à récupérer la couche par la suite.

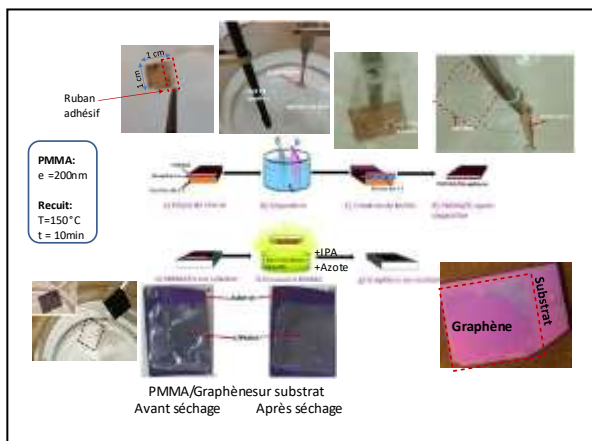


Fig 8 : Procédure de transfert du graphène sur un substrat hôte.

L'ensemble PMMA/graphène est décollé du cuivre en utilisant la solution électrolytique décrite précédemment. Ce bicouche PMMA/graphène flotte à la surface de la solution et peut être récupéré sur un substrat hôte. Dans ce cas de figure, un substrat silicium est utilisé. Des traitements de surface permettent de réduire le piégeage de bulles d'eau entre le silicium et le graphène. Après une étape de séchage, on peut éliminer la résine à la surface du graphène.

La caractérisation Raman de la couche illustrée sur la Figure 9 montre le spectre Raman avec un pic D à  $1354\text{ cm}^{-1}$ , un pic G à  $1584\text{ cm}^{-1}$  et un pic 2D à  $2703\text{ cm}^{-1}$ .

L'augmentation du pic D traduit une augmentation des défauts après transfert du graphène, par rapport à l'état initial.

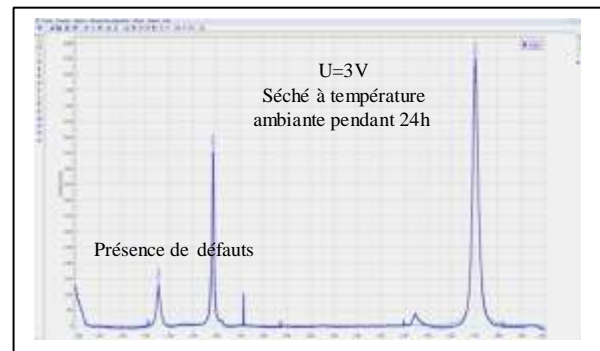


Fig 9 : Spectre Raman du graphène obtenu par croissance CVD sur cuivre, après transfert sur substrat silicium.

## 5 CONCLUSION

Cette présentation explique la méthodologie mise en place pour sensibiliser les étudiants sur la croissance, la manipulation et la caractérisation du graphène. La méthode développée ici s'applique non seulement au graphène, mais également à de nombreux autres matériaux 2D. En effet depuis la découverte du graphène, de nombreux matériaux lamellaires ont été découverts. C'est le cas notamment des matériaux de type dichalcogéniures, qui présentent des nouvelles propriétés complémentaires du graphène (matériaux semiconducteurs, isolants, magnétiques, ...). De plus la possibilité de fabriquer des hétérostructures de ces matériaux a augmenté les possibilités d'application des matériaux 2D.

Lors de la présentation de ce travail développé grâce aux stages des étudiants de master 2, nous présenterons sous forme vidéo les différentes étapes décrites ci dessus.

## Bibliographie

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004.
- [2] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 1, pp. 016 6021–016 602-4, Jan. 2008.
- [3] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9/10, pp. 351–355, Jun. 2008.
- [4] Wang X, Zhi L, Mullen K. « Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells ». *Nano Letters* 2008;8(1):323–7.
- [5] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. « Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene ». *Science* 2008;321(5887):385–8.

- [6] Cai D, Yusoh K, Song M. ; « The mechanical properties and morphology of a graphite oxide nanoplatelet/polyurethane composite ». *Nanotechnology* 2009;20(8):085712.
- [7] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphenebased nanoelectronics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 52, pp. 19 912–19 916, Dec. 2004.
- [8] Caterina Soldano, Ather Mahmood I, Erik Dujardin, "Production, properties and potential of graphene"; *CARBON* 48 (2010), pp. 2127–2150
- [9] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Jorio A, Souza Filho AG, Pimenta MA, Saito R. « *Single nanotube Raman spectroscopy* ». *Accounts Chem Res* 2002;35(12):1070–8.
- [10] Ferrari AC, Meyer JC, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, et al. ; « Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers ». *Phys Rev Lett* 2006;97(18):187401.
- [11] Youngbin Lee, Sukang Bae, Houk Jang, Sukjae Jang, Shou-En Zhu, Sung Hyun Sim, Young Il Song, Byung Hee Hong, Jong-Hyun Ahn, "Wafer scale synthesis and transfer of graphene layer"; *Nano Lett.* 10 490-493 (2010), DOI: 10.1021/nl903272n