

Table des matières

I.	Introduction aux contacts électriques	25
A.	Le contact	26
1.	Calcul de l'aire de contact.....	26
B.	La résistance de contact.....	28
1.	Résistance de constriction – modèle à un seul passage	29
2.	Modèle à plusieurs passages	30
3.	Présence d'un film	31
C.	Mesure de la résistance de contact et ses dégradations.....	32
1.	Dégradations des connecteurs	32
a)	L'usure mécanique.....	33
b)	Corrosion atmosphérique	34
2.	Oxydation du cuivre	35
a)	Impact de la température	35
b)	Nature du film d'oxyde	37
c)	En conclusion	38
D.	Les revêtements des connecteurs.....	38
1.	Les revêtements métalliques.....	39
a)	L'or	39
b)	L'argent.....	39
c)	Le palladium.....	40
d)	L'étain.....	40
2.	Les revêtements non métalliques et composites	41
a)	Revêtements composites	41
b)	Revêtements non métalliques, les lubrifiants	41
3.	Les revêtements organiques.....	42
4.	Conclusion.....	42
II.	Etat de l'art.....	43

A. Le Graphène	43
1. Les différentes formes du carbone	44
2. Structure électronique du carbone.....	45
3. Structure électronique du graphène.....	46
4. Graphène multi-feuillets	47
B. Synthèse du graphène	48
1. Exfoliation par micro clivage mécanique	48
2. Synthèse par CVD	49
3. Epitaxie	50
4. L'exfoliation par voie liquide	51
a) Caractéristiques d'un solvant	52
b) L'apport énergétique	55
III. Techniques et méthodes.....	59
A. Réalisation des échantillons.....	59
1. Réalisation des suspensions	59
a) Poudre de graphite	59
b) Les solvants	60
c) Ultrasons et reflux.....	61
d) Choix des conditions	62
2. Méthode de dépôts	63
3. Réalisation de film par filtration	66
4. Transfert de film	67
B. Méthodes de caractérisations	68
1. AFM.....	68
2. Résiscope.....	70
a) Principe.....	70
b) Résistance de contact.....	71
c) Résistance locale	71

d)	Méthode PFM.....	74
3.	Raman	75
a)	Vibration (modèle ondulatoire de l'émission Rayleigh et Raman).....	76
b)	Règles de transition	77
c)	Avantages et matériel utilisé	78
4.	XPS (Spectroscopie de photo électrons X)	79
a)	Principe	79
b)	Principe physique	79
c)	Appareillage utilisé	80
5.	Mesures électriques macroscopique	81
IV.	Réalisation de feuillets	85
A.	Introduction.....	85
1.	Choix des substrats	85
2.	Caractérisation des substrats.....	86
a)	Substrats dorés: XPS	86
b)	Substrats dorés: AFM.....	87
B.	Etude des paramètres	91
1.	Les suspensions:.....	91
2.	Impact des méthodes de dépôt sur la suspension 1:	92
a)	Drop casting ou dépôt par goutte	92
b)	Dip coating ou dépôt par trempé	94
c)	Dépôt par spray	97
d)	Conclusions sur les dépôts issus de la suspension 1:.....	99
3.	Impact de la centrifugation sur la suspension 1:	100
a)	Suspension 1 centrifugée :	100
b)	Suspension 1 non centrifugé :	100
c)	Conclusions :	101
4.	Impact de la concentration, de la durée de sonication et des solvants:	102
a)	Suspension 1:	102
b)	Suspension 2:	104

c)	Suspension 3:.....	105
d)	Analyse Raman des suspensions 1,2 et 3:	107
e)	Conclusions :	108
5.	Impact du chauffage:	108
6.	Conclusions:	111
C.	Réalisation de feuillets pour revêtements:	114
1.	Suspension numéro 4:.....	114
a)	Préparation de la suspension :	114
b)	Etude AFM :	115
c)	Etude Raman:	119
2.	Suspension numéro 6:.....	120
a)	Préparation de la suspension :	120
b)	Etude AFM et Raman:	120
3.	Suspension numéro 6.1:.....	125
a)	Préparation de la suspension :	125
b)	Etudes AFM et Raman:	126
4.	Suspension numéro 7:.....	130
a)	Préparation de la suspension :	130
b)	Etudes AFM et Raman:	130
5.	Suspension numéro 8:.....	134
a)	Préparation de la suspension :	134
b)	Etudes AFM et Raman:	134
6.	Conclusions:	137
V.	Réalisation de revêtement.....	138
A.	Les films obtenus par filtration.....	138
1.	Réalisation des films et mise en œuvre des caractérisations	138
a)	Evaluation de l'épaisseur du film :.....	139
b)	Caractérisations électriques :	140
c)	Caractérisations structurales :	142
2.	Caractérisations des films réalisés par filtration des différentes suspensions	145

a)	Film de la suspension 6	146
b)	Film de la suspension 6.1	149
c)	Film de la suspension 8	151
d)	Film de la suspension 7	154
3.	Transfert sur substrats des films obtenus par filtration	157
B.	Essai de réalisation de film par spray industriel	163
1.	Paramétrages	163
2.	Propriétés du dépôt	165
C.	Mise en place de nouvelles méthodes de caractérisations	169
1.	Système Raman/AFM/Réscope	169
D.	Premiers essais de mesures macroscopiques dans un contact modèle	171
1.	Introduction	171
2.	Echantillon et dispositif	171
3.	Principe de la mesure	173
4.	Résultats	175
VI.	Conclusions et perspectives	181

TABLE DES ABREVIATIONS

H ₂ S	sulfure d'hydrogène
SO ₂	dioxyde de soufre
Cl ₂	dichlore
NO _x	oxydes d'azote
CO ₃ ²⁻	carbonate
NH _x	acide nitrique
HCl	acide chloridrique
RCOOH	acide carboxylique
O ₃	ozone
Cu ₂ O	oxyde cuivreux
CuO	oxyde cuivrique
Cu	cuiivre
Cl	chlore
Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	brochantite
Au(CN) ₂	aurocyanure
PTFE	polytetrafluoroéthylène
SiC	carbure de silicium
SAM	self assembled monolayer (monocouche auto assemblée)
CVD	chimical vapor deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
FET	field effect transistor (transistors à effet de champ)
DFT	density function theory
HOPG	highly ordered pyrolytic graphite (graphite pyrolytique hautement orienté)
Co	cobalt
Ir	iridium
Pt	platine
Ni	nickel
RHEED	reflexion high energy electron diffraction
NMP	N-méthyle-2-pyrrolidone
DMF	N,N-diméthyle formamide
KOH	hydroxyde de potassium
H ₂ O	eau
MGF	multi-feuillet de graphène
USI	Ultrasonic System Incorporation
CP-AFM	conducting probes atomic force microscopy
XPS	X ray photoelectron spectrometry
CrPt	chrome platine
PtIr	platine iridium
PtSi	platine silicium
EFM	electron force microscopy
GeePs	laboratoire de génie électrique et électronique de Paris

LMM	Transition Auger
SiO ₂	silice
UVO	ultraviolet ozone
Au	or
C	carbone
O	oxygène
I	iode
S	souffre
LGEP	laboratoire de génie électrique de Paris

NOMENCLATURE

mA	milliampère, unité du courant
mV	millivolt, unité de la tension électrique
F	force d'appui
R_1	rayon d'un conducteur sphérique
E_1	Module d'Young
ν_1	Coefficient de Poisson
a	rayon apparent de l'aire de contact
p_m	pression moyenne de contact
R_q	Rugosité arithmétique
Y	limite élastique en compression
H_B	Dureté Brinell
l	Libre parcours moyen d'un électron
$\vec{E}$	vecteur champ électrique
v	potentiel électrique
$\vec{J}$	vecteur densité de courant
Σ	aire du passage conducteur
ρ	résistivité
R_c	résistance de constriction
R_p	résistance parallèle
n	nombre de spots de contact
b	rayon des spots
ρ_f	résistivité du film
e	épaisseur du film
R_f	résistance du film
R_T	résistance total du film
$\mu\Omega\cdot\text{cm}$	unité de mesure de la résistivité
Ω	Ohm
cm	centimètre
F_T	force tangentielle
μ	coefficient de frottement
F_N	force normale
$^{\circ}\text{C}$	degré Celsius, unité de température
x^n	épaisseur de la couche d'oxyde
k	paramètre dépendant de la température
t	durée
$\text{\AA}$	angström
eV	électronvolt
μm	micromètre
$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	unité de la mobilité électronique
V	volt, unité de la tension électrique

s	seconde, unité de temps
$W\ m^{-1}K^{-1}$	unité de la conduction thermique
W	watt, unité de travail
m	mètre
K	Kelvin, unité de température
TPa	terra Pascal, unité de pression
GPa	giga Pascal
g/cm^3	unité de masse volumique de matière
g	gramme, unité de masse
ι	nombre quantique azimutal
$P_{x,y,z}$	orientation des orbitales moléculaires
M	nombre quantique magnétique
kJ/mol	unité de l'énergie moléculaire
J	joules, unité énergie
mol	mole, unité de la quantité de matière
$R_{\square}$	résistance par carrée (sheet resistance)
$\Omega/\square$	unité de la résistance par carrée
$\Delta H_{mél}$	enthalpie de mélange
Φ_{nt}	fraction volumique de nanotube de carbone
D_{nt}	diamètre des nanotubes
ES_{nt}	énergie de surface des nanotubes
ES_{sol}	énergie de surface de la solution
V	volume
e_g	épaisseur du film de graphène
Φ_g	fraction volumique du graphène
ES_g	énergie de surface du graphène
δ	paramètre de solubilité
$\delta_{D_{sol\ ou\ g}}$	énergie de dispersion entre molécule (solution ou graphène)
$\delta_{P_{sol}}$	énergie de polarisation entre molécule (solution ou graphène)
$\delta_{H_{sol}}$	énergie apporté par les liaisons hydrogènes (solution ou graphène)
$\delta_{mél}$	paramètre de solubilité du mélange
C_g	concentration du graphène
D_g	diamètre d'un patch de graphène supposé discoïde
k	constante de Boltzmann
T	température
mJ/m^2	unité de l'énergie/tension de surface
h	heure
nm	nanomètre
vol	volumique
min	minute
bar	unité de pression
mm	millimètre
ml/min	unité de débit

ml	millilitre
A	courant en ampère
R	résistance
ν_0	fréquence de la raie incidente du Raman
σ_i	fréquences des différentes raies d'émissions en Raman
$h\nu_0$	énergie d'un photon
E_0	niveaux d'énergies
N_{E_1}	population électronique des niveaux d'énergies
E	champ électrique
$E_{0,\text{onde}}$	amplitude de l'onde
m	moment dipolaire
α	polarisabilité
r	distance internucléaire
r_{eq}	distance internucléaire d'équilibre
R_V	moment de transition vibrationnelle
μ_{dip}	moment du dipôle
ψ_v	fonction d'onde associé à l'énergie vibrationnelle
N	nombre d'atome
λ	longueur d'onde en nanomètre
2D	pic du graphène en Raman à 2700 cm^{-1}
E_c	énergie cinétique
E_l	énergie de liaison
ϕ	travail de sortie du spectromètre
Ar^+	ion argon
K_α	énergie d'émission de l'aluminium
kV	kilovolt
ms	milliseconde
I	intensité
K	constante de raideur du cantilever (en N/m)
Dv	différence de set point appliqué (en V)
$\overline{\text{LogR}}$	Log des valeurs moyennes de R
R_{min}	résistance minimum mesurée
R_{max}	résistance maximum mesurée
g/l	unité de concentration
US	ultrasons
2D/G	rapport des intensités entre les pics 2D et G
G	pic Raman du carbone à 1590 cm^{-1}
D	pic Raman du carbone à 1350 cm^{-1}
D/G	rapport des intensités entre les pics D et G
$I_{1/2} 2D$	largeur à mi-hauteur du pic 2D
V_{unit}	volume unitaire d'un patch de graphène
d_c	densité du carbone
m_{unit}	masse unitaire d'un patch de graphène
S_{film}	surface du film de graphène

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail de thèse a été réalisé entre le mois de novembre 2012 et le mois de mars 2016 au sein de l'équipe Contacts Electriques désormais partie prenante du pôle de recherche Phemadic du laboratoire de Génie électrique et électronique de Paris (GeePs), sous la direction de Sophie Noel. Le sujet de cette thèse s'intitule: "Exfoliation du graphène par voie liquide en vue d'application aux contacts électriques".

Un contact électrique est un système permettant le passage d'un courant électrique à travers deux éléments de circuit mécaniquement dissociables. C'est un des éléments principaux des composants électromécaniques, tels que les contacteurs, les relais, les interrupteurs ou les disjoncteurs. Il est aussi et surtout la clé de tous les systèmes de connectique.

Un contact électrique est caractérisé par sa résistance de contact, sa résistance à l'usure, sa résistance à l'oxydation. Pour les contacts électriques bas niveau, les problèmes de fiabilité et de dégradation sont liés aux phénomènes mécaniques (tribologie) à grande échelle (usure) et à petite échelle (fretting) et de vieillissement à l'atmosphère (corrosion, relaxation)).

Au cours de nombreux travaux (dont des thèses [1]–[9], [10]) sur les différents mécanismes de défaillance des contacts électriques, le laboratoire a acquis une expertise reconnue. Parallèlement à la description et à la compréhension des mécanismes de dégradation des surfaces, le laboratoire a étudié des solutions permettant de minimiser ces problèmes afin d'augmenter la fiabilité des dispositifs. Parmi ces solutions, on peut citer la réalisation de revêtements organiques de protection. De tels revêtements doivent posséder des propriétés de conduction, de réduction du frottement et de l'usure ainsi que d'étanchéité par rapport à l'atmosphère, propriétés souvent antinomiques. Ces revêtements organiques peuvent prendre plusieurs formes : films liquides (lubrification en couche mince), films minces greffés, films nano-composites (souvent à base de nanotube de carbone).

Depuis 2004, date de mise en évidence pour la première fois par Novoselov *et al.* [11]–[13] d'une nouvelle structure allotropique du carbone, stable dans les conditions ambiantes, le graphène la communauté scientifique s'est focalisée sur ce matériau aux propriétés électroniques extraordinaires. Il possède une mobilité électronique de l'ordre de $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ce qui est 3 fois plus élevé que les valeurs théoriques obtenues pour des matériaux de remplacement du silicium et 120 fois plus élevée que celles du silicium. Une conductivité thermique de l'ordre de $5000\text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ a été mesurée ce qui est bien supérieur aux matériaux classiques. Des propriétés mécaniques importantes le situent parmi les composés les plus résistants avec un module d'Young de l'ordre de 1.5TPa et une contrainte à la rupture d'environ 40 GPa, valeurs obtenues sur du graphène suspendu. De plus sa transparence (3%

d'absorption par couche de graphène), sa faible densité de 2.25 g/cm^3 en font le matériau le plus prometteur du 21^{ème} siècle.

Il existe de nombreux moyens de produire du graphène. Le plus courant étant le dépôt par CVD qui donne de très bons résultats. Il permet un dépôt homogène sur des surfaces allant du centimètre au mètre. De plus, ce graphène permet d'avoir de très bonnes propriétés électriques [14]. Cependant une autre méthode se révèle prometteuse en coût de production et en qualité de graphène produit. Il s'agit de l'exfoliation du graphène par voie liquide. Les premiers résultats publiés datent de 2008 avec un pic de publication en 2013 [15], [15]–[20].

Au laboratoire, des premiers travaux sur le dépôt de feuillets de graphène à partir de solutions commerciales ont montré le potentiel de ce type de revêtement pour la protection des contacts électriques [21]. Cependant, les feuillets commerciaux étaient souvent oxydés et de très petite taille (centaine de nm de diamètre).

C'est dans ce cadre que ma thèse a débuté en 2012. L'objectif était de réaliser un revêtement à base de graphène pour la protection des contacts électriques. La voie la plus classique pour produire du graphène est la méthode dite de dépôt par CVD qui est assez coûteuse et limitant sur les dimensions des échantillons (bâti sous vide et haute température). Dans ce travail nous avons cherché à produire des feuillets de graphène par voie liquide possédant des propriétés électriques et structurales mieux adaptées à notre application. Nous avons exfolié du carbone dans un solvant à l'aide d'ultrasons pour obtenir des feuillets de graphène en suspension dans la solution. Nous avons montré qu'avec cette méthode il est possible d'obtenir des feuillets de faible épaisseur et en grand nombre, possédant des propriétés électroniques très intéressantes. Par la suite, nous avons réalisé des revêtements à l'aide de différentes méthodes comme le dip-coating, le spray, le spray industriel ou le transfert de film après filtration. Finalement, nous avons montré les premiers résultats obtenus pour des revêtements de contact électrique.

Le plan de cette thèse est organisé en 6 parties:

Le chapitre I est une introduction aux contacts électriques et aux problématiques associées. Nous verrons les différentes méthodes déjà mis en place pour protéger les contacts et quels sont leurs points faibles.

Le chapitre II est un état de l'art concernant le graphène, ses propriétés, les problèmes de production et les performances du graphène obtenu.

Le chapitre III est la partie où nous présentons toutes nos expériences et nos outils de caractérisations. Nous présenterons la réalisation des suspensions de graphène, les méthodes de dépôts que nous avons utilisées ainsi que les différentes méthodes de caractérisation : XPS, Raman, AFM et Résiscope qui ont permis de comprendre et analyser les propriétés du graphène élaboré.

Dans le chapitre IV nous présentons les résultats obtenus quant à la réalisation de différentes suspensions, les paramètres influençant la préparation et comment analyser nos dépôts. Dans

cette partie nous étudions les différents facteurs influençant la forme du feuillet et ces propriétés électriques. Nous montrons que la durée des ultrasons, la nature des solvants utilisés dans la suspension, et le reflux de celle-ci ont un rôle important dans les propriétés du graphène exfolié par voie liquide. Nous comparons les différentes suspensions pour sélectionner les plus prometteuses dans le cadre du prochain chapitre.

Le chapitre V s'attache aux résultats concernant la réalisation d'un revêtement ou d'un film, ainsi que des premiers essais de revêtement dans un contact modèle. Dans ce chapitre nous avons réalisé des revêtements à partir des suspensions grâce à plusieurs méthodes, principalement la filtration de nos suspensions. Nous avons réalisé différentes mesures pour appréhender les différentes propriétés que le film possède en fonction de la préparation des feuillets. Nous finissons en présentant les premiers essais de caractérisation tribologique de contacts sphère/plan revêtus avec deux de nos suspensions.

Pour finir, dans le chapitre VI, nous résumerons et analyserons les résultats présentés dans la thèse, et les perspectives auxquelles peuvent prétendre les revêtements à base de graphène.

I. Introduction aux contacts électriques

L'objectif de ce chapitre est de rappeler les éléments essentiels sur les contacts électriques, en portant une attention particulière aux contacts électriques de bas niveau. Nous rappellerons les connaissances actuelles sur les phénomènes mis en jeu et les techniques qu'il faut mettre en place pour réaliser des mesures fiables.

Nous évoquerons ensuite les principaux phénomènes responsables des dégradations des contacts bas niveau de type connecteur. Nous exposerons les principales solutions aux problèmes de contact électrique et insisterons sur les revêtements de type organique de lubrification.

La majorité du temps, lorsque l'on parle de contact électrique, celui-ci est obtenu en pressant l'un contre l'autre deux solides conducteurs. Dans les paragraphes suivants, il sera question du passage du courant entre deux conducteurs lorsqu'ils sont mis en contact, et de la résistance de contact qui en résulte.

Les phénomènes de passage du courant entre les pièces sont complexes : ils dépendent de la nature des matériaux, du milieu qui les entoure, de la topologie des surfaces [22] [23], [24], de l'état physico-chimique à l'interface [25], etc... comme le montre la figure 1 . Les surfaces jouent un rôle primordial, surtout lorsqu'il s'agit de contacts à bas niveau, c'est-à-dire avec des courants inférieurs à 100 mA et des potentiels de l'ordre de quelques mV.

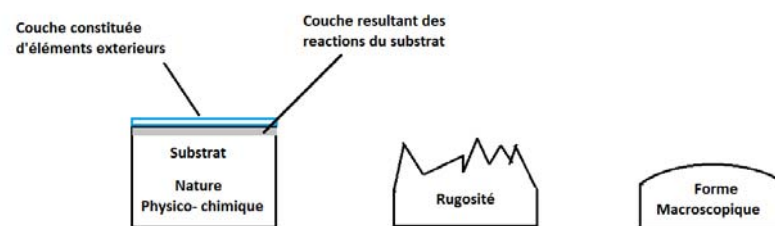


Figure 1: Les principales caractéristiques de la surface initiale d'un contact électrique

En effet le contact s'établit dans une zone qui présente une rugosité et une structure physico-chimique complexe. La surface peut comporter plusieurs couches d'épaisseurs variables, dont la présence et la composition sont étroitement liées à l'histoire de l'échantillon : méthode de fabrication, mise en forme, contamination par exposition à diverses atmosphères, transformation sous l'effet de la température, traitements chimiques. En réalité ces éléments sont difficilement contrôlables. De même, la géométrie et la topologie des surfaces en contact sont importantes et nous nous attacherons au type le plus courant soit le contact sphère/plan.

A. Le contact

Une fois les deux conducteurs assemblés, le courant peut passer d'un côté à l'autre du contact à travers les surfaces mises en commun par les deux conducteurs. Il s'agit de l'aire de contact.

1. Calcul de l'aire de contact

Le modèle le plus simple pour évaluer l'aire de contact consiste à étudier le cas de deux conducteurs sphériques lisses en contact élastique, sous l'action d'une force F ; cela correspond à la théorie de Hertz[26]. Les sphères sont définies par leurs rayons R_1 et R_2 , leurs modules d'Young E_1 et E_2 , et leurs coefficients de Poisson ν_1 et ν_2 . L'aire de contact est un disque de rayon a , tel que:

$$a = \left(\frac{3FR_1 \text{ ou } 2}{4E} \right)^{1/3} \quad (1)$$

Le module élastique E est défini par:

$$\frac{1}{E} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (2)$$

La pression à une distance r du centre du disque est donnée par la relation :

$$p(r) = \frac{3}{2} \frac{F}{\pi a^2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

La pression moyenne de contact p_m vaut :

$$p_m = \frac{F}{\pi a^2} = \frac{2}{3} \left(\frac{6FE^2}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3} \quad (4)$$

Le modèle d'Hertz pour un contact suppose toutefois que les matériaux se déforment de façon purement élastique, et ne prend pas en compte la rugosité de la surface. L'influence de la rugosité a été traitée par Greenwood et Williamson [27] pour un contact sphère/ plan rugueux.

Ils ont supposé que la taille des aspérités est très petite comparée au rayon de la sphère et que la hauteur des aspérités répond à une loi statistique de hauteur quadratique moyenne notée R_q .

Dès que R_q est supérieure à un nanomètre, le contact se répartit sur différents "îlots" et donc l'aire de contact mécanique est inférieure à l'aire de contact apparent. L'aire de contact diverge alors de celle prédite par la loi d'Hertz et est définie par la relation suivante:

$$a^* = a \left(1 + \frac{RR_q}{a^2}\right) \quad (5)$$

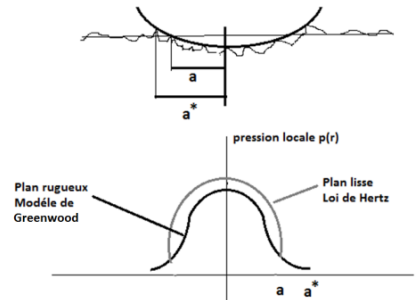


Figure 2: contact sphère / plan rugueux

On peut souligner que l'impact de la rugosité est d'autant plus important que la force appliquée est faible. Ceci est vérifié tant que la pression p_m reste inférieure à la limite élastique en compression Y , caractéristique du matériau le plus mou.

Dans le cas contraire, une partie de la déformation de la sphère est irréversible : le mode de déformation est alors élastoplastique. Johnson a calculé la force exacte F_Y à partir de laquelle le régime de déformation devient élastoplastique (comme le montre la figure 3) [28] :

$$F_Y = 21 \frac{R^2 Y^3}{E^2} \quad (6)$$

A partir d'une valeur limite de p_m , le matériau s'accommode à la force de contrainte de façon irréversible : la déformation est purement plastique.

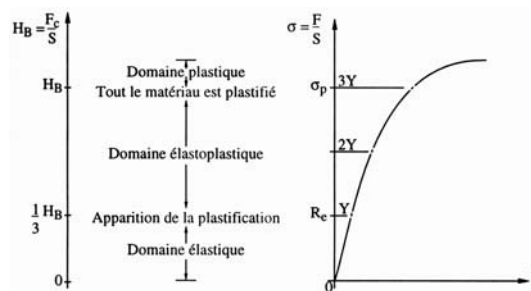


Figure 3: Evolution de la déformation des métaux [25]

Le régime plastique est donc atteint dès que la déformation devient entièrement irréversible, ce qui se produit lorsque p_m est supérieure à $3Y$. On peut définir alors la dureté Brinell (H_B) du matériau comme étant:

$$H_B = \frac{F}{S} = \frac{F}{\pi a^2} \quad (7)$$

L'aire de contact est alors donnée par la formule suivante :

$$a = \left(\frac{F}{\pi H_B} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Comme on vient de le voir, il existe plusieurs types d'aires pour représenter un contact. L'aire ainsi calculée par la théorie d'Hertz suppose que les conducteurs soient constitués de surfaces parfaitement lisses. L'aire calculée par le modèle de Greenwood et Williamson prend en compte la rugosité d'un des deux plans mais qu'en est-il de l'aire de contact électrique?

Le courant électrique ne passe pas par toutes les surfaces en contact mécanique. Cela dépend de la présence ou non d'une couche d'oxyde ou de polluants à la surface, et de son épaisseur. La taille des îlots de contact mécanique et des spots de contact électrique dépend de nombreux paramètres, dont la force appliquée, la forme macroscopique des surfaces, la rugosité, la dureté des matériaux en présence, l'état de surface, etc...

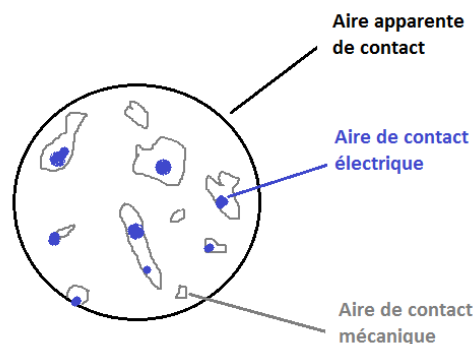


Figure 4: Aires de contact pour un ensemble bille/plan

B. La résistance de contact

Le passage du courant entre deux conducteurs a plutôt lieu à travers un ensemble de petites surfaces de contact électrique. Cette zone restreinte conduit au resserrement, ou constriction, des lignes de courant et est affectée par la présence éventuelle d'un film à l'interface (couche d'oxydes, lubrifiant, ...) ce qui ajoute un terme de résistance additionnel.

1. Résistance de constriction – modèle à un seul passage

Prenons le cas le plus simple de deux électrodes lisses bille/plan, possédant des surfaces parfaitement conductrices. Cela signifie que l'aire du contact mécanique est égale à l'aire du contact électrique.

Si les dimensions du passage électrique sont plus grandes ou plus petites que le libre parcours moyen électronique l , les régimes de transport seront différents. Le libre parcours moyen électronique dans les métaux est de l'ordre de 50nm à température ambiante.

Dans le cas le plus fréquent où le rayon a du spot est plus grand que le libre parcours moyen, la résistance de constriction peut alors être définie par la loi d'Ohm.

Si $a \gg l$, le régime est localement ohmique, ce qui veut dire que l'on peut appliquer la forme locale de la loi d'Ohm en tout point:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}v = \rho \vec{J} \quad (9)$$

$\vec{E}$: vecteur champ électrique

v : potentiel électrique

$\vec{J}$: vecteur densité de courant

On pose $\Sigma = \pi a^2$ comme étant l'aire du passage conducteur, on a alors la résistance de constriction qui peut s'exprimer de la façon suivante, selon la formule classique de Holm [29]:

$$R_c = \frac{\rho}{2a} \approx 0.886 \frac{\rho}{\sqrt{\Sigma}} \quad (10)$$

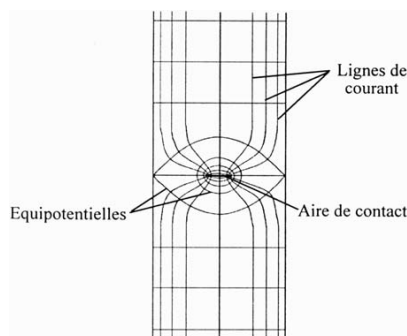


Figure 5: Zone de constriction des lignes de courant [29]

Il a été montré par Nakamura [30], que la valeur R_c dépend uniquement de la surface de contact et non de la géométrie de ce contact.

Dans le cas où $a \ll l$, la forme locale de la loi d'Ohm ne s'applique plus, et le régime de conduction devient balistique. Le passage du courant est alors gouverné par les lois de la thermodynamique statistique, et dans ce cas, chacun des deux éléments de contact doit être considéré comme un réservoir d'électrons, dont la distribution énergétique obéit à la loi de Fermi-Dirac. La résistance s'exprime alors par la formule de Sharvin :

$$R_C = \frac{4 \rho l}{3 \pi a^2} \quad (11)$$

2. Modèle à plusieurs passages

Selon ce modèle, l'aire de contact électrique est inférieure à l'aire de contact mécanique apparente, à cause de la rugosité des surfaces par exemple. Ainsi, le passage de courant entre les deux corps conducteurs s'effectue par des petits îlots de contact.

Si les spots sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas interagir, et en supposant que les surfaces en contact sont parfaitement propres (absence de film d'interface), la résistance globale de contact R_C peut-être modélisée par un ensemble de résistances de constriction R_P en parallèle :

$$\frac{1}{R_C} = \sum_P \frac{1}{R_P} \quad (12)$$

Le calcul exact, tenant compte de l'interaction entre les spots, ne peut en principe pas se faire de façon analytique. Il est cependant possible de formuler des expressions approchées dans certains cas. Holm a calculé dès 1929 [31] la résistance pour un ensemble de n spots de même rayon b , uniformément répartis sur une aire apparente de rayon a :

$$R_C = \frac{\rho}{2a} + \frac{\rho}{2nb} \quad (13)$$

On retrouve dans cette formule un terme correspondant à la résistance des n spots en parallèle, $\frac{\rho}{2nb}$, et un terme d'interaction, $\frac{\rho}{2a}$. De nombreux autres modèles généraux et plus complexes [32] ont été proposés en fonction de leurs géométries [30], [33].

3. Présence d'un film

Il faut prendre en compte que les surfaces sont souvent recouvertes d'un film de contaminant mauvais conducteur, constitué d'oxydes, de films organiques inhomogènes ou même d'un traitement réalisé pour améliorer le contact comme l'utilisation de lubrifiant.

Examinons le cas simple où un film mauvais conducteur, de résistivité ρ_f et d'épaisseur e , sépare les deux éléments de contact, de rayon a . Pour calculer la résistance, on ne considère que les effets de volume et on suppose que ρ_f et e sont invariants en pression. La résistance de contact totale R_T est la somme de la résistance de constriction R_C et de la résistance du film R_f .

Nous faisons l'approximation que le courant passe uniformément dans les îlots conducteurs, ce qui est une bonne approximation comme le montre les travaux de Nakamura sur des anneaux conducteurs. La résistance de contact s'écrit dans ce cas :

$$R_T = R_C + R_f = \frac{\rho}{2a} + \frac{e \rho_f}{\pi a^2} \quad (14)$$

Cette formule est également valable quand il n'y a pas de couche intermédiaire ; il suffit de prendre $e = 0$. L'expression est basée sur l'hypothèse selon laquelle la résistance apportée par la présence d'une couche provient simplement de la conduction à travers cette couche de résistivité ρ_f .

Les lignes de courant, et par conséquent la résistance due à la constriction de ces lignes de courant, dépendent de la géométrie des deux conducteurs en contact. La formule de Holm ne peut donc pas, en toute rigueur, s'appliquer dans les cas réels où les conducteurs sont de dimension finie, sauf cas exceptionnel de géométries particulièrement simples.

Dans le cas où il y a plusieurs passages de courant, on suppose que n îlots de contact de rayon b sont repartis régulièrement dans le rayon a du contact. L'expression devient alors:

$$R_T = \frac{\rho}{2a} + \frac{1}{n} \left[\frac{\rho}{2b} + \frac{e \rho_f}{\pi b^2} \right] \quad (15)$$

Dans certains cas, la résistance du film peut être prépondérante, alors que pour d'autres elle reste négligeable devant celle de constriction. Il est difficile de prévoir la résistance malgré de nombreux travaux réalisés sur le sujet [6], [34]; dans la pratique, la taille, la distribution des îlots, la nature du revêtement et la résistivité des films sont inconnues et les différentes expressions sont difficilement exploitables.

C. Mesure de la résistance de contact et ses dégradations

La résistance de contact est obtenue en mesurant la différence de potentiel aux bornes du contact, à courant imposé. La technique généralement utilisée est la méthode dite « à quatre pointes ». Les points les plus éloignées sont utilisés pour amener le courant et les deux autres points servent à mesurer la tension.

Cette méthode permet de s'affranchir de la résistance des fils de mesure. Le courant de mesure est choisi en fonction de l'application et du dispositif testé. Dans le cas des mesures de bas niveau, un niveau de courant trop important peut générer des tensions élevées et conduire au perçage d'éventuels oxydes d'interface, ce qui a comme effet de modifier le système mesuré et donc les résultats. S'agissant de petits contacts, le courant de test est en tout cas choisi en dessous des 100mA.

Les contacts électriques sont soumis à des conditions sévères et peuvent se dégrader au fil du temps. La dégradation du contact se traduit par une augmentation de la résistance électrique jusqu'à la défaillance du contact. Il y a de nombreux agents responsables des dysfonctionnements d'un contact, et les deux principaux sont : l'usure et la corrosion atmosphérique.

Les propriétés d'un connecteur sont définies par les spécifications industrielles et permettent l'évaluation de la fiabilité des contacts et la stabilité de la résistance de contact. Dans ce chapitre, nous étudierons un connecteur classique à base de cuivre, et les différentes dégradations de ce type de connecteurs. Nous verrons de même les différents procédés d'améliorations existantes.

1. Dégradations des connecteurs

Le matériau de base utilisé pour la conduction du courant électrique est le cuivre. C'est en effet, hormis l'argent, le matériau commun dont la résistivité est la plus faible ($1,724 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 20°C) et dont la conductivité thermique est la meilleure. Il peut être obtenu industriellement avec une grande pureté mais, pour améliorer ses propriétés mécaniques, il est employé sous forme d'alliages, ce qui diminue légèrement sa conductivité électrique. Le cuivre subit de nombreuses modifications de surface d'origines diverses, qui l'amènent souvent à s'oxyder rapidement en présence d'air humide.

a) L'usure mécanique

L'usure mécanique des contacts de connecteurs peut avoir deux origines distinctes.

La première est due aux déplacements relatifs de faible amplitude, de l'ordre de quelques microns ou dizaines de microns, subi par le contact enfiché. En effet, celui-ci est assujéti aux vibrations de son environnement, qui peuvent atteindre plusieurs centaines de hertz, ou par les cycles thermiques responsables de la dilatation ou de la contraction des matériaux du contact. On appelle ce phénomène le fretting.

La seconde est le mouvement de plusieurs millimètres des deux connecteurs lors des cycles d'insertion/extraction.

La tribologie est la discipline qui traite de l'ensemble de ces phénomènes liés au frottement et sont bien connus de la communauté scientifique, comme le montre l'ouvrage très complet publié en 1998 par Zambeli et Vincent [35]. Nous allons commencer par définir la force de frottement, comme étant la force de résistance tangentielle à l'interface entre deux corps et étant notée F_T . En effet, sous l'action d'une force extérieure, un corps tend à se déplacer vers l'autre [36]. A l'aide d'un modèle simple [37], on montre qu'elle est le résultat de la force d'adhésion et d'une force de déformation des aspérités. A ce modèle, Suh [38] a ajouté un terme lié au labourage de la surface la moins dure. La manière la plus évidente de quantifier un essai de frottement est donc de calculer son coefficient de frottement μ , en faisant le rapport de la force tangentielle sur la force normale F_N :

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (16)$$

Ce coefficient dépend de l'ensemble des paramètres d'essai et évolue au cours du temps et donc de l'essai. De manière générale, son évolution permet de qualifier le comportement d'un revêtement. Ces évolutions ont été modélisées par de nombreux scientifiques, tels que Blau [22], qui classe huit types d'évolutions possibles correspondant aux différents phénomènes d'usure que nous allons aborder. D'abord il faut définir l'usure, qui est une perte de matière due aux frottements entre deux surfaces. Ces frottements sont dus à quatre grands mécanismes qui sont : l'adhésion, l'abrasion, la chimie et la fatigue [39].

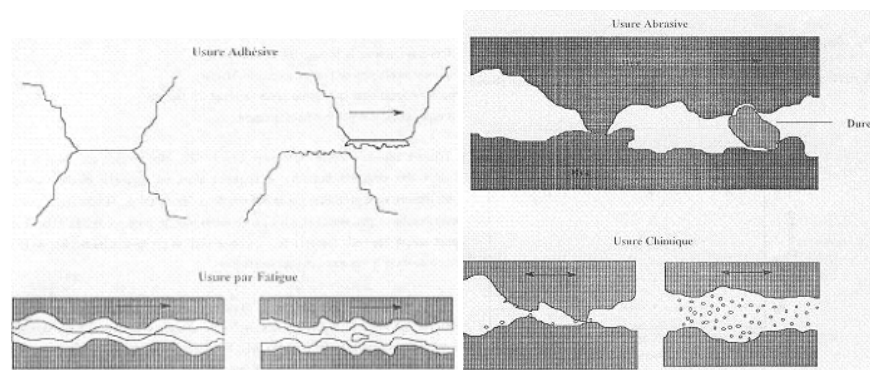


Figure 6: Les différents types d'usure [39]

L'adhésion est l'accroche d'une partie d'un des contacts sur l'autre, ce phénomène est bien décrit par Rigney [40]. L'abrasion est l'action d'une surface dure sur une surface moins dure, qui par le frottement, va enlever de la matière sous l'action d'aspérités dures [41]. La dégradation par fissuration est engendrée par des cycles répétés de charge/décharge, et ce phénomène est appelé : la fatigue [42]. Elle est aussi à l'origine d'un phénomène de délamination [43], qui correspond à la formation de microfissures sous la surface. Ces microfissures ont un impact important en fretting. L'ensemble de ces phénomènes peut être appréhendé avec les courbes de fatigue de Wolher, qui permettent de déterminer la limite de fatigue de chaque matériau avant que celui-ci ne se fissure.

Enfin après avoir vu les différents type d'usure mécanique, il reste à regarder l'usure chimique, qui correspond à la corrosion des surfaces de contact. Cette corrosion peut se présenter sous deux formes: une couche d'oxyde ou des produits de corrosion, qui dépendent de l'agressivité du milieu et de la surface métallique.

b) Corrosion atmosphérique

Selon la composition, les surfaces de contact vont avoir plus ou moins d'interactions avec les constituants présents dans l'atmosphère. Les processus de corrosion sont relativement complexes : ils débutent dès l'instant où la surface entre en contact avec l'air et peuvent se prolonger sur plusieurs années. Leygraf et Graedel [44] recensent dans leur ouvrage l'ensemble de ces processus que nous allons résumer ci-dessous.

La réaction engendrée par l'humidité relative avec le solide est le premier niveau d'interaction de la corrosion. En effet, les surfaces absorbent l'humidité sous forme de couches minces à leurs surfaces. Quand l'humidité relative est inférieure à 25%, ce film représente une monocouche; mais quand l'humidité relative dépasse les 60%, le film atteint 4 ou 5 monocouches.

Une fois ce film mince créé, les gaz et particules présents dans l'atmosphère se solubilisent dans le liquide pour former des acides, entraînant des réactions chimiques et électrochimiques. Ces réactions provoquent la dissolution du métal et produisent un complexe hydraté qui, une fois la saturation atteinte, précipite et coalesce pour former la corrosion.

De nombreux éléments peuvent entrer dans le processus de corrosion, le plus commun étant l'oxygène, mais d'autres gaz ont un potentiel plus destructeur, comme le sulfure d'hydrogène H_2S , le dioxyde de soufre SO_2 , le dichlore Cl_2 ou les oxydes d'azote NO_x . Les acides obtenus à partir de la dissolution de ces gaz forment de nombreux produits de corrosion isolants. On connaît la plupart des interactions entre ces gaz et les matériaux classiquement utilisés pour des applications électroniques. En effet leur corrosion affecte les propriétés, en particulier celles de conduction du courant ce qui est à l'origine de défaillance du contact électrique. Il existe un certain nombre d'études sur l'influence des gaz polluants sur les métaux de la connectique. Ces gaz sont rassemblés dans le tableau suivant [45]:

Corrodant	Ag	Al	Brass	Bronze	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Solder	Steel	Zn	Stone
$\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$	L			L		M	L	M			M	M	
$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	M	L	L	L	M	L	L	L	L	L	L	L	
$\text{NO}_2/\text{NO}_3^-$	N	L	M	M	M	M	M	M	L	M	M	M	L
H_2S	H	L	M	M	H	L	L	L	L	L	L	L	
$\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	L	M	H	H	H	H	H	M	L	M	H	H	H
HCl/Cl^-	M	H	M	M	M	H	M	M	M	M	H	M	L
$\text{RCOOH}/\text{COOH}^-$	L	L	M	M	M	M	M	H	L	L	M	M	
O_3	M	N	M	M	M	M	M	M	L	L	M	M	M

H = high sensitivity, M = moderate sensitivity, L = low sensitivity, N = no sensitivity.
An unfilled location indicates that no experimental assessments are known to have been performed.

Tableau 1: sensibilité des matériaux aux composés atmosphériques corrosifs [44]

De nombreux types de contacts électriques sont en alliage de cuivre recouvert d'une sous couche de nickel et d'une couche d'or ou de métaux nobles. Généralement, cette couche terminale est de faible épaisseur et laisse apparaître les pores de la couche de nickel, qui sont alors sujets à une forte corrosion. Il y a un processus de corrosion bimétallique, dû au couple galvanique entre l'or (site cathodique) et les métaux sous-jacents (site anodique), qui entraîne la réduction de l'oxygène et la dissolution des métaux. Dès lors, il est important de bien comprendre l'oxydation du matériau far de l'électronique : le cuivre.

2. Oxydation du cuivre

a) Impact de la température

L'oxydation du cuivre a fait l'objet de nombreux travaux. En fonction de la température étudiée, tous les types de lois prévus par la théorie de l'oxydation ont été observés : linéaire, cubique, logarithmique. De manière générale, les auteurs s'accordent sur la cinétique aux températures élevées, supérieures à 200 °C. Par contre, des divergences notables sont relevées aux températures basses et modérées, entre -200 et +200 °C, où plusieurs paramètres jouent un rôle essentiel [46]. Les divergences dans ce domaine de température sont liées d'une part à la détermination de l'épaisseur d'oxyde et d'autre part au choix des conditions expérimentales. En effet, le film d'oxyde formé à ces températures est très fin et parfois de nature discontinue, ce qui peut conduire à des erreurs systématiques sur l'estimation de son épaisseur. De plus, la préparation du substrat (pureté du cuivre, état d'écrouissage, état de surface) et la pureté de l'atmosphère oxydante ont une très forte influence sur le taux de croissance de l'oxyde.

Pour répondre à ces divergences, Pinnel *et al.* [47] ont utilisé une approche originale (air “propre” en bouteille), des temps d’oxydation longs (4 à 1000 heures) et des températures entre 50 et 150 °C. Les auteurs ont conclu que la relation la plus générale pour décrire les données cinétiques est :

$$x^n = k \cdot t \quad (17)$$

avec:

- x : épaisseur de la couche d’oxyde ;
- k : paramètre dépendant de la température ;
- t : durée de l’oxydation ;
- n : un coefficient supérieur ou égal à 2.

A partir d’observations expérimentales, ils ont défini des domaines de valeurs pour les paramètres. En ce qui concerne n , à 125 et 150 °C, pour une épaisseur de film de quelques centaines d’angströms, les données suivent parfaitement la loi parabolique ($n = 2$). A 100 °C, pour une épaisseur de film de 10 à 100 Å, $n = 2,5$. Aux températures plus basses, entre 50 et 75 °C, pour une épaisseur de film d’environ 10 Å, n devient grand (supérieur à 3).

Pour k , Pinnel a considéré la dépendance de la vitesse de croissance du film d’oxyde vis-à-vis de la température. Entre 75 et 150 °C, la vitesse dépend clairement de la température ; la croissance du film d’oxyde est un phénomène activé thermiquement, dont l’énergie d’activation vaut environ 1,73 eV. Entre 50 et 75 °C, la réaction semble avoir une faible dépendance vis-à-vis de la température. Ceci semble être la conséquence de la formation initiale très rapide d’un film mince d’oxyde d’environ 10 Å, suivie d’une croissance très lente. Pour Pinnel *et al.* la formation initiale du film d’oxyde est un phénomène athermique, alors que son épaissement ultérieur ne l’est pas.

Pinnel *et al.* ont également montré l’influence, sur la vitesse d’oxydation, d’impuretés dans l’atmosphère oxydante. Ils ont mené une partie des essais en atmosphère propre (air en bouteille) et une autre partie en atmosphère du laboratoire. Ils notent de fortes divergences entre les vitesses d’oxydation mesurées dans les deux atmosphères à des températures inférieures à 100 °C. Le film formé à l’air ambiant est 3 à 8 fois plus épais que celui formé en atmosphère contrôlée. Des analyses de surface par spectroscopie Auger ont révélé la présence d’une quantité notable de carbone et de chlore sur les échantillons oxydés à l’air ambiant. Par contre, à 125 et 150 °C, l’épaisseur des films formés est la même dans les deux environnements. Il est donc possible que du cuivre conservé à l’air ambiant se recouvre d’une couche d’oxyde plus épaisse que les 10 à 15 Å observés en atmosphère contrôlée. Les courbes cinétiques obtenues par Rhodin [48] et par Pinnel *et al.* [47], présentées sur la Figure 7, permettent d’estimer l’épaisseur de la couche d’oxyde formée aux températures basses et modérées (-200 à +150 °C).

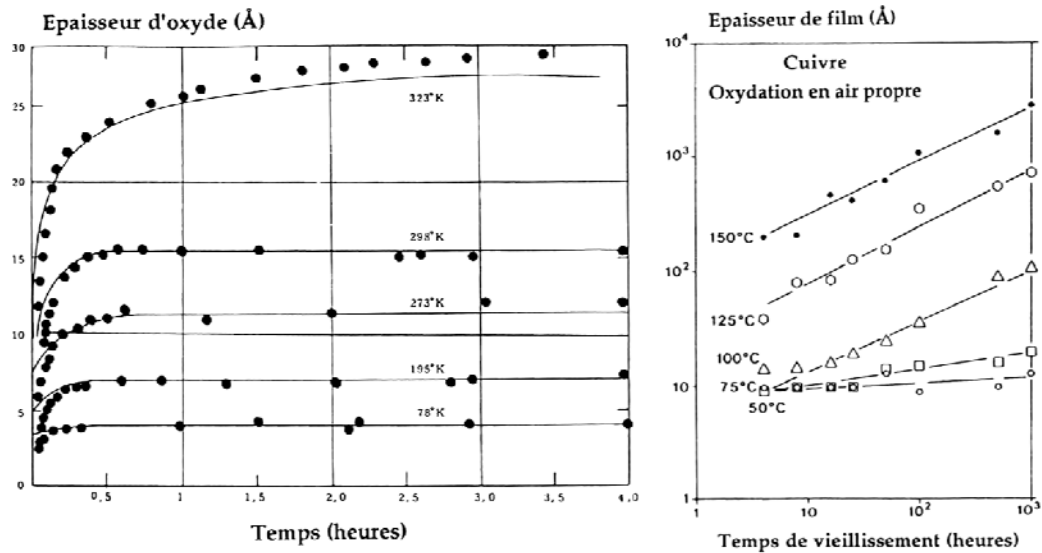


Figure 7: courbe d'oxydation du cuivre en fonction de la température [47], [48]

b) Nature du film d'oxyde

La composition du film d'oxyde dépend des conditions opératoires : température, pression d'oxygène et durée de la réaction. A température modérée, inférieure à 150 °C, et en présence de chlore dans l'atmosphère, il se forme uniquement l'oxyde cuivreux Cu_2O [49]. A partir de 150 °C, le film d'oxydation est composé d'oxyde cuivreux Cu_2O contenant de l'oxyde cuivrique CuO . L'oxyde cuivrique se forme toujours par oxydation de l'oxyde cuivreux et jamais par oxydation directe du métal. La variation de la teneur en CuO avec la durée de l'oxydation dépend également de la température. A basse température, la proportion de CuO augmente continûment avec la température [49]. A plus haute température, cette proportion diminue généralement jusqu'à une valeur constante, qui est fonction de la température. Si la concentration en chlore augmente, d'autres composés peuvent être produits comme le montre la figure 8.

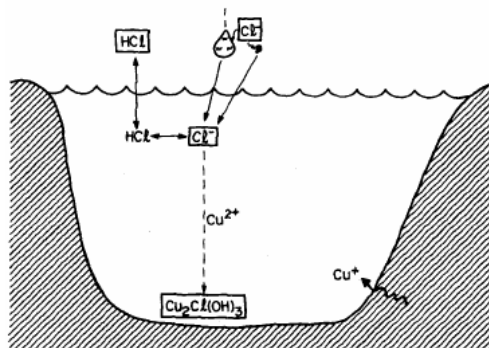


Figure 8: Représentation schématique du processus de corrosion par le chlore [44]

Cependant, ce phénomène est observé seulement lorsqu'aucun gaz polluant (à part le chlore) ne vient se dissoudre dans le film mince d'eau. Car le cuivre est connu pour former une couche de patine lorsqu'il est exposé à l'atmosphère. Mais cette couche de patine est néfaste pour les applications à la connectique. Le composant majeur de cette patine verte est la brochantite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$.

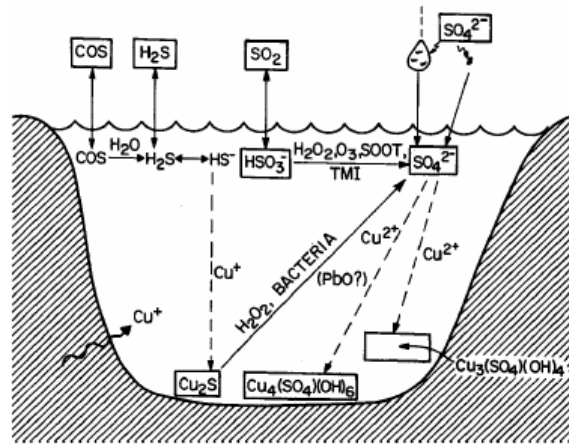


Figure 9: Représentation schématique du processus de corrosion par les sulfates formant la brochantite [44]

Il existe bien sûr d'autres espèces présentes à la surface du cuivre qui peuvent corroder le cuivre ou former des couches passivantes, mais ces autres éléments sont sensibles aux deux cas exposés précédemment, qui ont tendance à être prépondérants.

c) En conclusion

Comme nous l'avons vu dans cette partie, il existe de nombreux mécanismes de détérioration des connectiques, que ce soit par l'usure mécanique, la fatigue des matériaux, l'adhésion ou la corrosion des surfaces. Il existe de nombreuses possibilités de protection qui répondent avec plus ou moins d'efficacité à ces différents problèmes, comme l'utilisation des revêtements métalliques, composites ou organiques.

D. Les revêtements des connecteurs

Les revêtements doivent répondre impérativement à certaines exigences : principalement protéger de la corrosion le substrat en alliage de cuivre et avoir une faible résistivité électrique. Ils peuvent concerner la totalité du connecteur, par exemple lorsqu'il s'agit de lui conférer de meilleures propriétés mécaniques; ou bien ils peuvent se limiter à certaines zones spécifiques, pour une amélioration localisée des performances (par exemple, une meilleure résistance à la

corrosion sur la partie active du contact). Les principaux revêtements se regroupent en trois catégories : les métaux nobles (or, argent et leurs alliages), les platinoïdes (essentiellement les alliages de palladium) et les métaux non nobles (étain et étain-plomb).

1. Les revêtements métalliques

a) L'or

L'or est le métal idéal pour les revêtements des contacts de bas niveau : il réagit très difficilement avec d'autres substances et ne s'oxyde pas. Le seul danger de contamination des surfaces dorées est leur pollution par des graisses ou des poussières environnantes. L'or permet un bon passage du courant même pour de faibles forces de contact, ce qui est très intéressant lorsqu'un nombre important de contacts doit être engagé simultanément.

Dans la pratique, une sous-couche de nickel est déposée entre le substrat cuivreux et le dépôt doré. Son rôle est triple : éviter l'inter diffusion entre l'or et le cuivre, améliorer la résistance à la corrosion du contact et améliorer les propriétés mécaniques de la surface grâce à sa dureté.

La couche d'or est déposée par électrolyse à partir d'un bain d'aurocyanure ($\text{Au}(\text{CN})_2$). L'épaisseur déposée varie selon l'utilisation. Elle va de 0,08 μm (dépôts « flash ») à 1,25 μm (selon la norme MIL aéronautique). Les contrôles après déposition portent sur l'épaisseur et sur la porosité de la couche. En raison du prix élevé de l'or, les revêtements dorés sont utilisés de façon localisée, voire remplacés, dans la mesure du possible, par des revêtements plus économiques [50].

b) L'argent

L'argent a des propriétés similaires à celles de l'or. Cependant, il est attaqué par le sulfure d'hydrogène et le chlore, ce qui le rend inapte à de nombreuses applications. Des contacts argentés pour l'industrie automobile sont proposés par différents fabricants de connecteurs.

c) Le palladium

Le palladium est un matériau intéressant pour les revêtements car il s'oxyde peu ; il est principalement utilisé en alliage avec le nickel. Son principal défaut est son grand pouvoir catalytique, qui conduit à l'encrassement des surfaces par un film de polymère formé à partir des molécules organiques de l'atmosphère environnante. Pour remédier à ce défaut, la couche de palladium est généralement recouverte d'un flash d'or [51].

d) L'étain

L'étain est l'alternative, quand l'utilisation le permet, aux revêtements par les métaux nobles. Les couches étamées s'oxydent sous l'exposition à l'air, mais le film résultant est passivant et fragile, donc la pression locale imposée par le cuivre lors de l'insertion est suffisante pour provoquer un écoulement d'étain par fluage. Cet écoulement a pour effet d'arracher l'oxyde d'étain, et de nettoyer l'interface de contact [52]. Ceci permet d'un côté de protéger le substrat, et de l'autre de laisser passer le courant aux points de contact, même avec une faible force de contact. La situation est schématisée sur la figure 10.

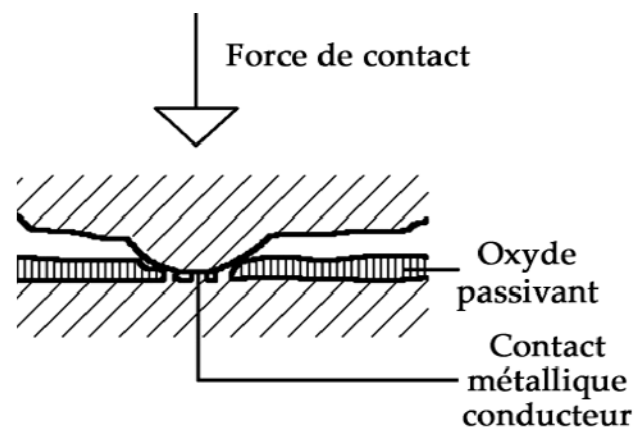


Figure 10: Contact métallique à travers une couche d'oxyde d'étain

Les métaux sont une solution évidente et facile à mettre en place, mais ils ne bloquent en générale qu'une seule des sources d'usure du contact et leur mise en place est coûteuse.

2. Les revêtements non métalliques et composites

a) Revêtements composites

Les revêtements composites à matrice métallique ont un comportement complexe qui est dépendant d'un grand nombre de paramètres. L'un des principaux avantages de cette méthode est la réduction du coefficient de frottement diminuant l'impact des usures mécaniques.

Pour cela, des particules sont ajoutées à la matrice métallique, comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le SiC, le graphite ou encore des capsules contenant des huiles [53]. Cette technique est intéressante car elle atténue grandement les contraintes mécaniques sur le contact, mais offre peu de solutions au problème de corrosion.

b) Revêtements non métalliques, les lubrifiants

Pour protéger le contact des forces de frottement, de l'usure et de l'oxydation, l'utilisation de lubrifiant comme revêtement est efficace. Cependant il ne doit pas empêcher le passage de courant[3].

Pour cela on doit se placer dans les conditions de lubrification limite : cela consiste à recouvrir la surface du lubrifiant, qui doit être chassé en partie de la zone de contact au moment de la fermeture. Néanmoins, il doit recouvrir entièrement le contact à la réouverture de celui-ci.

Pour être efficace le lubrifiant doit posséder un certain nombre de caractéristiques : il doit être peu volatil, avoir une viscosité lui permettant une cicatrisation rapide, être inerte chimiquement, imperméable au gaz et rester stable en température [54]. Il ne doit pas engendrer un surcoût notable.

Il existe un certain nombre de lubrifiants répondant à ces critères comme les polyéthers perfluorés [9] ou les polyphényléthers [55], qui peuvent même aller jusqu'à permettre une certaine conduction en cas de défaillance du contact [56]. Ces lubrifiants permettent de prolonger de façon non négligeable la durée de vie du contact.

Les inconvénients majeurs des lubrifiants sont leur déplétion et leur changement de propriétés physiques avec la température. Les lubrifiants restent toutefois l'une des meilleures solutions à l'heure actuelle.

3. Les revêtements organiques

Il existe plusieurs type de revêtements organiques, mais l'intérêt principal pour ce domaine se situe autour des monocouches auto-assemblées (SAM, de "self assembled monolayer") qui ont fait l'objet de nombreuses publications depuis les années 1980. Ces études ont fait suite à celles menées sur les molécules amphiphiles déposées en monocouches sur l'eau, nommées films de Langmuir [57], puis transférées sur solide, que l'on appelle alors Langmuir-Blodgett [58].

L'auto-assemblage est défini comme la formation spontanée de structures hiérarchiques complexes. Cet assemblage moléculaire est ordonné car le groupement fonctionnel terminal a une affinité particulière avec le substrat (figure11). Le système le plus courant de SAM est l'auto assemblage de thiols sur de l'or.

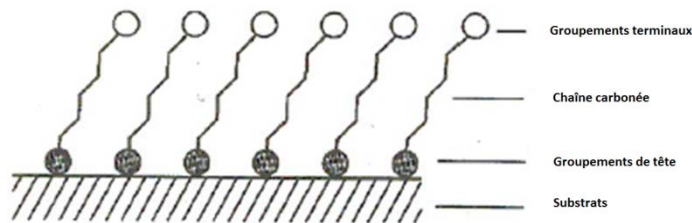


Figure 11: Schéma d'une mono couche auto assemblée

Ces couches peuvent être utilisées pour diverses applications techniques, comme le contrôle du mouillage d'une surface ou le contrôle des propriétés mécaniques à l'aide du groupement terminal de la chaîne carbonée. Elles sont une bonne protection contre la corrosion. Les couches peuvent avoir un rôle de lubrification dans les contacts électriques bas niveau [21], [59], car elles présentent de bonnes propriétés anti-usure et anti-frottement, tout en n'empêchant pas de conserver une résistance de contact plutôt faible [5]–[7], [60]–[62].

4. Conclusion

D'après cette introduction générale, l'établissement d'un contact électrique peut paraître simple, mais il s'agit en réalité d'un phénomène complexe qui dépend de nombreux paramètres et qui peut être fortement influencé, positivement ou négativement, par des éléments externes tels que la température, le milieu environnant, et d'éventuelles sollicitations mécaniques.

De nombreuses solutions ont été mises en place, comme les revêtements métalliques ou l'utilisation de lubrifiant, et de nouvelles voies sont explorées comme les revêtements organiques, mais sans jamais solutionner totalement le problème de fiabilité des contacts électriques. C'est dans ce contexte que l'étude de nouveaux matériaux comme les nanotubes de carbone ou le graphène peuvent apporter des solutions grâce à leurs extraordinaires propriétés [63]–[65].

II. Etat de l'art

A. Le Graphène

La recherche sur les nouveaux matériaux a depuis longtemps été dirigée par la volonté d'améliorer les capacités électroniques, mécaniques et de protection des composés électroniques. La plus part des avancées n'ont pas seulement été bénéfique à l'électronique mais aussi aux autres disciplines scientifiques comme la médecine ou la biologie.

Ces dernières années l'industrie de la microélectronique s'est approchée des limites technologiques du silicium. L'évolution de la technologie des processeurs à base de silicium est décrite par la loi de Moore [66] qui prédit l'augmentation du nombre de transistors et donc la miniaturisation de ceux-ci.

Pour trouver une nouvelle voie à la technologie silicium et répondre aux besoins du marché, il est nécessaire de réaliser des composants plus performants en termes de mobilité des électrons, d'économie d'énergie et de fiabilité. Pour cela au niveau mondiale la recherche se concentre sur de nouvelles architectures de composants [67][68], de nouveaux fonctionnements [69], de nouveaux revêtements ainsi que de nouveaux matériaux [70]–[72] et de nouveaux assemblage et utilisations [73].

Parmi ces nouveaux matériaux, l'étude des matériaux carbonés focalise l'attention des chercheurs depuis une vingtaine d'années. Ceux-ci, composés uniquement de carbone, possèdent des propriétés électroniques intéressantes. Les nanotubes de carbone ont été les premiers à être étudiés et ont révélé des capacités et des propriétés prometteuses[74], [75]. Novoselov *et al.* ont montré pour la première fois en 2004 une nouvelle structure allotropique du carbone, stable dans les conditions ambiantes, le graphène. Ils ont démontré que le graphène possède des propriétés électroniques extraordinaires.

La mobilité électronique est de l'ordre de $200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [76], soit 3 fois plus élevée que les valeurs théoriques obtenues pour des matériaux de remplacement du silicium et 120 fois plus élevée que celles du silicium. La conductivité thermique mesurée est de l'ordre de $5000\text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ [77] valeur bien supérieure aux matériaux classiques. Des propriétés mécaniques importantes le rendant parmi les composés les plus résistants avec un module d'Young de l'ordre de 1.5TPa et une contrainte à la rupture d'environ 40 GPa, valeurs obtenues sur du graphène suspendu [78]. De plus sa transparence (3% d'absorption par couche de graphène), sa faible densité de 2.25 g/cm^3 et sa résistance théorique avoisinant l'ohm[79] le rendent le matériaux le plus prometteur du 21^{ème} siècle . Effectivement son champs d'application n'est pas limité à l'électronique, il s'insère dans toutes les disciplines scientifiques du transistor aux encres et peintures, en passant par des détecteurs, des applications biomédicales comme les membranes ou capsules destinées à véhiculer des produits [80].

Il existe plusieurs méthodes de préparation du graphène que l'on détaillera dans ce chapitre comme l'exfoliation mécanique, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'épitaxie et l'exfoliation par voie liquide. C'est cette dernière qui nous intéressera dans ce travail de thèse. Les innovations technologiques récentes sur l'élaboration de graphène par exfoliation de solvants ont ouvert de nouvelles perspectives en micro et nano électronique. Le graphène, lorsqu'il est composé de quelques monocouches se comporte comme un semi-conducteur et sa structure plane le rend compatible avec les technologies actuelles. Ce travail de thèse présente des premiers résultats sur la faisabilité de l'utilisation de revêtements de type graphène pour les contacts électriques. Dans ce chapitre nous présenterons les propriétés du graphène ainsi que les différentes méthodes de production.

1. Les différentes formes du carbone

Le carbone existe sous trois formes allotropiques stables dans la nature, le diamant, le charbon et le graphite. On les différencie par leurs formes physiques représentatives d'une différence d'arrangement atomique et qui modifie leurs propriétés.

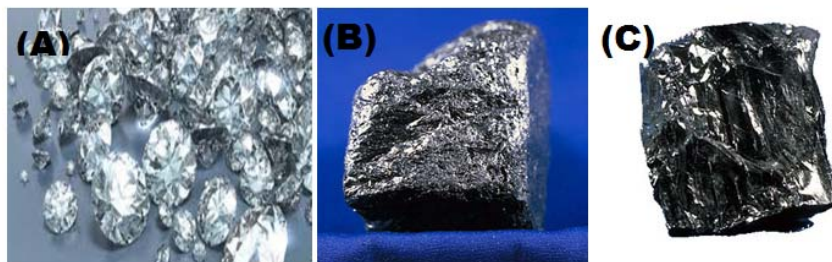


Figure 12 : (A) diamant, (B) graphite et (C) charbon.

Le diamant (figure 12-A) est une forme du carbone connue depuis l'antiquité, qui est métastable dans les conditions de température et de pression normale. L'arrangement tétraédrique des atomes de carbone lui confère une résistance mécanique importante et une bonne conductivité thermique.

Le graphite (figure 12-B) est une forme utilisée depuis l'antiquité et qui correspond à un empilement de plusieurs milliers de couches de graphène. Les liaisons entre chaque empilement, sont des liaisons de Van der Waals et confèrent à la structure une certaine fragilité ce qui lui permet d'être utilisé par exemple comme mine de crayon [81]. Chacune de ces couches sont espacées de 3.4 Å.

Le charbon (figure 12-C) est une forme amorphe du carbone qui est utilisé comme combustible depuis l'antiquité.

Au-delà de ces formes allotropiques du carbone connues depuis l'antiquité, les découvertes récentes du fullerène en 1985 et des nanotubes de carbone en 1991 ont suscité de nombreuses études. En 2004 la découverte du graphène par Novoselov *et al.* a révolutionné la conception du transport électronique dans un cristal monoplan [12], [82]. Il s'avère que le graphène (figure 13-A) est le matériau le plus étudié d'un point de vue théorique, car il est la base de tous les calculs pour le graphite (figure 13-D), les nanotubes de carbone (figure 13-C) [83] et le fullerène (figure 13-B) [84].

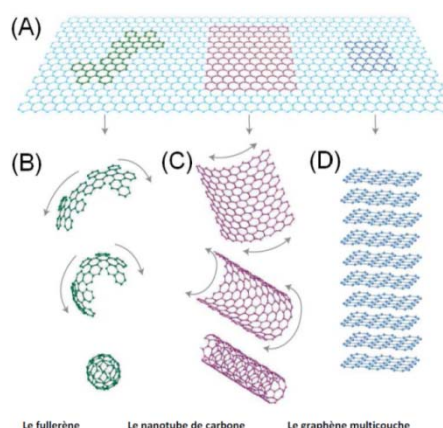


Figure 13 : Illustration de la formation des différents allotropes à partir d'une mono couche de graphite (A). Le fullerène (B), un nanotube de carbone (C) et du graphène multi couche (D).

Les propriétés électriques du graphène, font de lui un candidat pour les applications électroniques, tels les revêtements, les panneaux solaires et des transistors à effet de champ (FET).

2. Structure électronique du carbone

L'atome de carbone contient six charges élémentaires d'électron qui correspondent aux orbitales $1s^2 2s^2 2p^2$. Les orbitales $2s^2$ et $2p^2$ sont les orbitales de valence [85], les plus éloignées du noyau et qui vont servir à créer des liaisons chimiques. Ces liaisons sont importantes car ce sont elles qui donnent les propriétés mécaniques et électriques du matériau. La structure cristallographique du graphène entraîne la présence de liaisons π conjuguées qui permettent une très grande mobilité des porteurs de charge.

Selon la configuration électronique donnée ci-dessus, le carbone possède 4 électrons de valence qui sont dans le même niveau d'énergie. Ce qui différencie la forme géométrique des orbitales est "l" le nombre quantique azimutal [86]. Lorsque $l=0$ l'orbitale est de symétrie sphérique et quand $l=1$ l'orbitale est de symétrie axiale (figure 14).

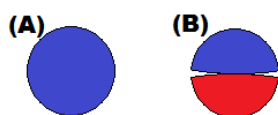


Figure 14 : Illustration des différentes orbitales pour un nombre quantique principale $n=2$, (A) $l=0$ symétrie sphérique des orbitales « s », (B) $l=1$ symétrie axiale des orbitales « p ».

Il y a plusieurs orientations possibles pour l'orbitale « p », qui sont définies par le nombre quantique magnétique « M ». On note les 3 orientations possibles par « p_x », « p_y » et « p_z » (figure 15).

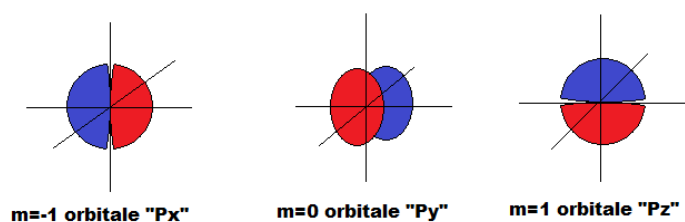


Figure 15 : Schéma des différentes orbitales « P » en perspective.

3. Structure électronique du graphène

Pour cela les deux atomes fournissent une paire d'électron et forment soit une liaison « σ », soit une liaison « π ». La liaison « σ » est le recouvrement de façon axiale des orbitales atomiques de chaque atome qui garde la même orientation qu'à l'origine. Ce sont des liaisons fortement énergétiques ($>348\text{kJ/mol}$) qui rendent le graphène inerte. La répartition des électrons se fait de façon symétrique dans le cylindre formé par les orbitales (Figure 16).

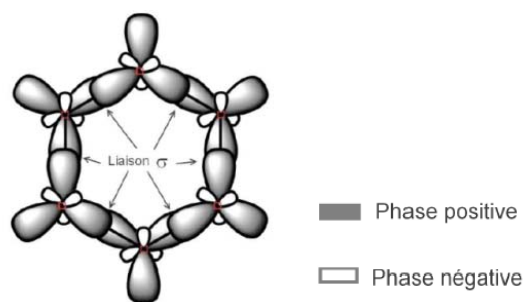


Figure 16 : Illustration des liaisons « σ » dans le graphène.

L'hybridation des deux orbitales atomiques entraîne la formation de quatre nouvelles orbitales sp^2 . Trois des orbitales sont dans le plan XY et forment un angle de 120° entre elles (Figure 16). La dernière liaison est perpendiculaire au plan XY; cette liaison est appelée liaison

« π » (figure 17). C'est cette liaison qui forme les liaisons entre les atomes de carbone pour construire des matériaux comme le graphène, les nanotubes et le fullerène et qui est à l'origine de leurs propriétés. Les liaisons « π », de par leur recouvrement sont moins fortes énergétiquement ($\sim 250 \text{ kJ/mol}$) que des liaisons « σ », ce qui les rend plus faciles à casser. C'est grâce à ce phénomène que le graphène possède des électrons quasiment libres qui lui confèrent ces propriétés électroniques.

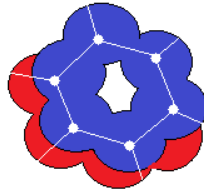


Figure 17 : Liaison « π » dans le graphène.

4. Graphène multi-feuillets

L'observation de monofeuillet de graphène est compliquée, et on observe le plus souvent des multicouches. L'empilement de deux monocouches de graphène nécessite le décalage de la deuxième couche (figure 18-A) pour minimiser l'énergie de couplage. Les atomes des couches supérieures devront être translatés le long du bord de la maille hexagonal. En observant ce paramètre de minimisation de l'énergie de couplage, il existe donc trois positions possibles de la maille hexagonale, A, B et C.

Si la rotation d'un angle quelconque d'une des couches se produit, les interactions avec les autres couches seront modifiées, le feuillet pourra alors se comporter comme un feuillet indépendant ou bien ne rien changer dans la structure. Dans le cadre de multi-feuillets de plus de 3 couches il existe seulement deux empilements possibles, le premier dit de Bernal A-B-A (figure 18-B) et un autre dit rhomboédrique correspondant à un empilement du type A-B-C (figure 18-C).

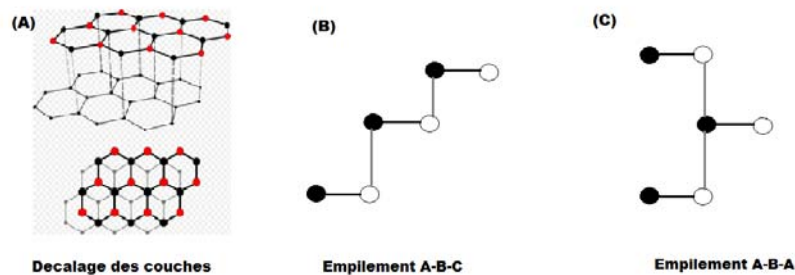


Figure 18 : Illustration de l'empilement des feuillets de graphène [87].

De plus la maille hexagonale existe sous deux formes connues nommée conformation « chaise » et « bateau » (figure 19), ce qui impacte la mobilité des électrons dans la molécule. La configuration « chaise » est moins stable que la conformation « bateau ». La conformation « chaise » a tendance à changer de forme et donc à modifier son moment magnétique, ce qui rend le matériau isolant. Ce phénomène a été rapporté par de nombreux auteurs à l'aide de calcul de DFT (pour density function theory) [88], [89].

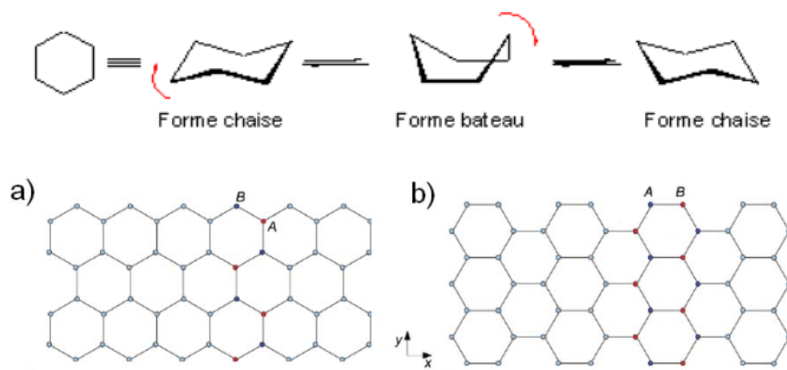


Figure 19 : Les différentes conformations possibles d'une maille hexagonale, et appliquées au graphène [87].

Les défauts d'empilement et les modifications de conformation des feuillets, sont des éléments difficilement incorporables dans les calculs de DFT, ce qui rend difficile les prévisions du comportement électrique et mécanique des multi-feuillets [90]–[92].

B. Synthèse du graphène

1. Exfoliation par micro clivage mécanique

Novoselov *et al.* ont utilisé l'exfoliation par clivage mécanique pour mettre en évidence le graphène en 2004. Ils utilisent un morceau de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) qu'ils posent sur un substrat de silicium. Les forces d'attractions vont arracher des patches de petites tailles de graphène, monocouche ou multicouches. Par la suite on applique le scotch sur le substrat, les patches vont alors se déposer à la surface du substrat [11]. Cette méthode a été développée (figure 20) de façon à rendre ce transfert plus important et sur une plus grande surface à l'aide de scotch. On vient coller le scotch sur l'HOPG et on le décolle; il reste alors une grande plaque opaque collée sur le scotch. On reprend un bout de scotch qu'on vient coller sur le premier, puis on le redécalle pour affiner l'épaisseur de graphène sur le scotch; on répète cette étape autant que nécessaire, puis on colle le scotch avec le graphène sur le substrat et on le transfère.

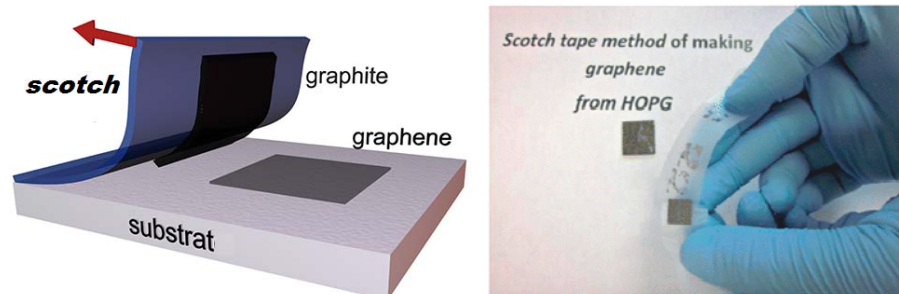


Figure 20 : Schéma du transfert de graphène par micro-clivage mécanique à l'aide de scotch, et photographie de l'étape d'exfoliation mécanique.

L'avantage de cette méthode est évident; elle ne requiert aucun matériel, elle est simple et rapide. La qualité du graphène obtenu dépend de la qualité initiale de l'HOPG utilisé. Elle produit des feuillets de graphène avec très peu de défauts. Une simple méthode optique permet la visualisation de l'échantillon.

Cette approche présente quand même quelques défauts: la surface de graphène transférée est complètement aléatoire, et ne dépasse pas en générale quelques μm^2 . La géométrie de ces feuillets est anarchique et l'épaisseur de ceux-ci peut aller du mono-feuillet à du graphite. Ceci rend ce procédé inutilisable pour l'industrie, mais reste la meilleure méthode de production pour des recherches académiques fondamentales sur les propriétés de graphène. C'est avec des feuillets produits de cette façon que les valeurs de mobilité électronique, conductivité thermique, résistance linéique ou la résistance mécanique d'un mono feuillet ont été obtenues.

2. Synthèse par CVD

La seconde méthode, d'élaboration du graphène, est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un substrat métallique (figure 21). Les métaux permettant la réalisation de cette technique ne sont pas nombreux; il y a le cobalt (Co) [93], l'iridium (Ir) [94], le platine (Pt) [95], le nickel (Ni) [96] et le cuivre (Cu) [97]. Le métal le plus utilisé actuellement pour la qualité du graphène produit, le coût financier et les propriétés mécaniques est le cuivre.

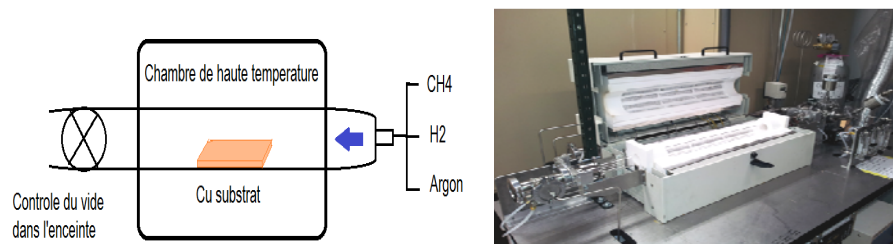


Figure 21 : Schéma et photographie d'une chambre CVD.

Pour synthétiser le graphène, il faut bombarder la surface du cuivre qui est chauffée à haute température, environ 1000°C, à l'aide de gaz d'hydrocarbures qui vont se décomposer à la surface en atomes de carbones simples et un résidu gazeux du à la décomposition du gaz [98]. Plusieurs types de gaz sont utilisés pour cela, mais les plus courants sont le méthane, l'acétylène ou l'éthylène (figure 22).

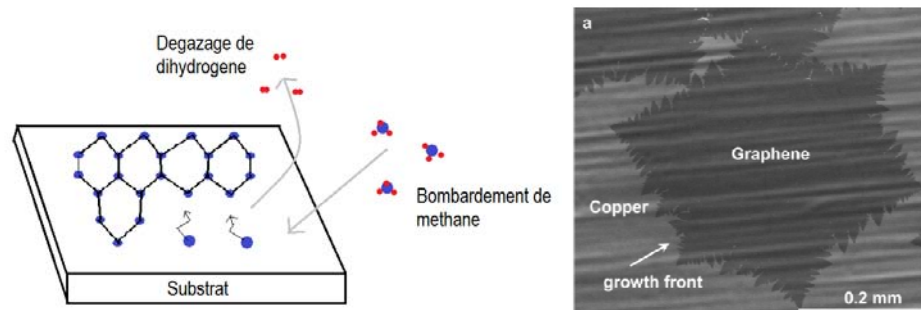


Figure 22 : Principe du dépôt par CVD à l'aide de méthane et image MEB (microscope électronique à balayage) de la croissance par CVD du graphène sur cuivre (image tirée de l'article [98]).

Cette méthode se révèle être peu coûteuse et très reproductible. La surface de graphène réalisée peut être importante, plusieurs dizaines de centimètres carrés comparativement à la méthode de l'exfoliation mécanique. Le paramètre limitant est la taille de la feuille métallique que l'on peut introduire dans l'enceinte sous vide. Les paramètres jouant sur le contrôle de la croissance de couche de graphène sont la pression et la température [99]–[103].

L'inconvénient majeur de cette méthode est le fait que tous les métaux sur lesquels le dépôt par CVD est réalisable n'ont pas d'utilité directe pour l'industrie et qu'il faut donc réaliser un transfert. Les propriétés du graphène avant transfert sont bonnes mais l'étape de transfert a tendance à introduire beaucoup de défauts dans la structure du graphène et à lui faire perdre ses propriétés de conduction. Un autre point est que cette étape fait entrer en jeu l'utilisation de solvants, ce qui augmente le coût de production de ce graphène. Néanmoins, de gros progrès technologiques ont été réalisés ces dernières années: l'équipe de Bae *et al.* en 2010 a réalisée des transferts de graphène à partir d'un dépôt de CVD tout en gardant des propriétés électriques inégalées à l'heure actuelle [14]. Cette équipe a réalisé un film recouvrant de graphène monocouche de 76×76 cm² qui possède une résistance par carré ($R_{\square}$) de 125Ω/□.

3. Epitaxie

Cette troisième méthode consiste à faire chauffer une plaque de carbure de silicium (SiC) à la température de sublimation du silicium dans une enceinte sous ultra vide aux alentours de 1400°C [104], [105]. Le carbone compris dans le carbure migre alors à la surface de la plaque. Sa forme est analysée grâce à une étape appelé RHEED (Reflexion High Energie Electron Diffraction) qui a lieu in situ, qui est une méthode très classique de caractérisation des matériaux cristallins.

L'utilisation du SiC vient de ses propriétés dues à son arrangement et à la différence de température de sublimation entre le carbone et le silicium (figure 23); ceci est la base de cette étape de graphitisation.

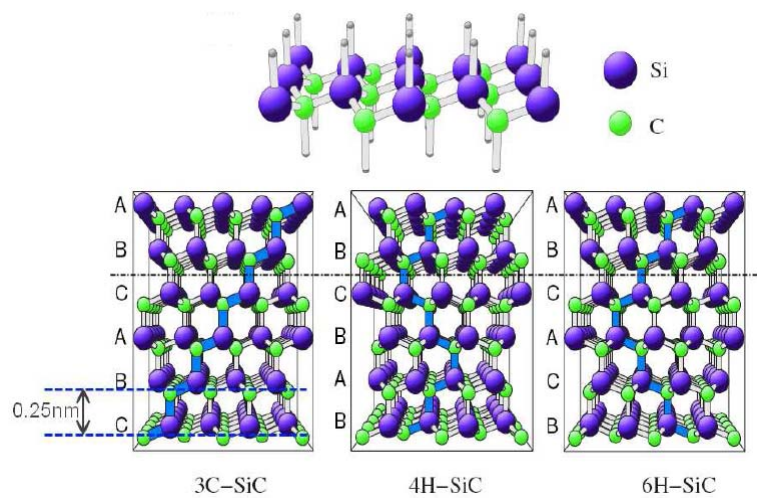


Figure 23 : Illustration des polytypes de SiC les plus couramment utilisés en épitaxie.

Les différentes configurations de chacune des mailles vont engendrer une variation de la durée de l'épitaxie, car les atomes de carbones auront des distances différentes à parcourir; cela jouera donc sur l'épaisseur et le nombre de couche de graphène ainsi réalisées.

Comme la méthode CVD, l'épitaxie possède de nombreux avantages, comme une grande reproductibilité des couches réalisées, ainsi que la possibilité d'obtenir de grandes surfaces [106]. Les paramètres de contrôle sont la maîtrise de la température ainsi que de la durée du chauffage. Le graphène produit par cette méthode est plus homogène que celui obtenues par CVD et est plus couvrant. De plus cette méthode ne nécessite pas forcément de transfert car le carbure de silicium peut être isolant. Par contre, l'inconvénient majeur est le prix très élevé du SiC qui est de l'ordre de 500€ pour 1cm².

4. L'exfoliation par voie liquide

Cette dernière méthode est un véritable vivier de recherche [20], [107]–[113] car celle-ci présente tous les avantages nécessaires à l'utilisation du graphène dans l'industrie: une production massive de graphène, peu coûteuse, facilement stockable et aisément intégrable dans une chaîne en réalisant des dépôts par impression, spray ou autres.

Le principe de l'exfoliation liquide est de partir d'une poudre de graphite que l'on incorpore dans une solution. On apporte ensuite de l'énergie mécanique pour séparer les feuilles de graphène du bloc de graphite. Il faut donc comprendre comment choisir les solvants et l'apport énergétique, avant de pouvoir réaliser des feuillets de graphène en suspension.

a) Caractéristiques d'un solvant

La méthode repose comme pour le clivage micromécanique sur la "faiblesse" des liaisons π du graphène. L'énergie nécessaire pour rompre cette liaison peut être apportée par un solvant. Dans cette situation les principes de la thermodynamique des fluides peuvent être appliqués et expliquer le fonctionnement de l'exfoliation liquide. Cette technique a bénéficié des travaux réalisés sur les nanotubes de carbone par Bergin *et al.* en 2008 [17], qui ont mis en place un modèle thermodynamique concernant l'enthalpie de mélange ($\Delta H_{\text{mél}}$) d'un solide (ici les nanotubes de carbone) dans un liquide:

$$\frac{\Delta H_{\text{mél}}}{V} \approx 4(\sqrt{E_{S_{\text{nt}}}} - \sqrt{E_{S_{\text{sol}}}})^2 \frac{\Phi_{\text{nt}}}{D_{\text{nt}}} \quad (18)$$

Ici Φ_{nt} représente la fraction volumique de nanotubes de carbone dispersés, D_{nt} le diamètre des nanotubes, $E_{S_{\text{nt}}}$ et $E_{S_{\text{sol}}}$ sont les énergies de surface respectivement des nanotubes de carbone et de la solution et V est le volume de la solution. Cette équation montre que l'enthalpie de mélange est fonction de la géométrie (une section cylindrique sous la forme: $\pi D^2/4$) des nanotubes et des énergies de surface de chaque élément présent. Ceci suggère qu'avec un solvant possédant une énergie de surface plus petite que celle des nanotubes, un mélange est réalisable.

Coleman *et al.* en 2010 ont repris la réflexion concernant les nanotubes de carbone en faisant l'hypothèse que ce modèle thermodynamique pouvait s'appliquer au graphène sous la forme suivante [16], [114], [115]:

$$\frac{\Delta H_{\text{mél}}}{V} \approx \frac{2}{e_g} (\sqrt{E_{S_{\text{sol}}}} - \sqrt{E_{S_g}})^2 \Phi_g \quad (19)$$

Les énergies de surface du solvant et du graphène sont notées $E_{S_{\text{sol}}}$ et E_{S_g} , l'épaisseur du graphène est représenté par la grandeur e_g et Φ_g est la fraction volumique du graphène dispersée dans le solvant. Comme pour l'équation (18) l'enthalpie libre de mélange est dépendante des énergies de surface d'un composé envers l'autre, tout ceci est pondéré par la quantité de graphène mis en solution représenté ici par la fraction volumique Φ_g et par la géométrie des feuillets qui ne sont plus des cylindres, mais des rectangles ou parallélépipèdes ce qui change légèrement le paramètre de $\frac{4}{D_{\text{nt}}}$ à $\frac{2}{e_g}$.

Hansen a montré en 1967 [116], [117] que l'énergie de surface est reliée aux trois paramètres de solubilité δ_D qui est l'énergie de dispersion entre molécules, δ_P qui est l'énergie due à la polarisation entre molécules et δ_H qui est l'énergie apportée par les liaisons hydrogène entre molécules. Ces trois paramètres correspondent à la modélisation des interactions trois dimensions de chacune des forces de cohésion ou de répulsion de la molécule. Ces trois paramètres réunis donnent le paramètre de solubilité d'un composé ou d'une molécule, comme le montre l'équation (20).

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (20)$$

Dans le cas du graphène on obtient alors pour le paramètre de solubilité d'un mélange l'équation suivante:

$$\delta_{\text{mél}} = (\delta_{D_{\text{sol}}} - \delta_{D_g}) + (\delta_{P_{\text{sol}}} - \delta_{P_g}) + (\delta_{H_{\text{sol}}} - \delta_{H_g}) \quad (21)$$

Le paramètre de solubilité δ_D correspond à l'énergie de répulsion d'un composé envers les autres et est le même dans tout l'espace autour du graphène, quelle que soit la direction. L'énergie de polarisation δ_P est l'énergie apportée par les hydrogènes δ_H sont des énergies orientées. On peut réécrire l'équation de mélange (18) en prenant en compte le paramètre de solubilité (21) et le fait que les trois paramètres de solubilité sont directement liés à la géométrie du composé sous la forme suivante :

$$\frac{\Delta H_{\text{mél}}}{V} \approx [(\delta_{D_{\text{sol}}} - \delta_{D_g})^2 + \frac{(\delta_{P_{\text{sol}}} - \delta_{P_g})^2}{4} + \frac{(\delta_{H_{\text{sol}}} - \delta_{H_g})^2}{4}] \Phi_g \quad (22)$$

Ces équations nous permettent de sélectionner les solvants ainsi que de déterminer les concentrations de composés possibles.

La concentration est l'un des paramètres majeurs de la thématique des suspensions. En effet la solution doit être assez concentrée pour produire un maximum de feuillets (ce qui est nécessaire pour avoir une grande rentabilité et pouvoir espérer réaliser des dépôt couvrants) tout en essayant de ne pas créer de dynamique négative de recombinaison ou d'amalgame de ces feuillets. En effet lorsque les feuillets sont en suspension, ils peuvent rentrer en contact avec d'autres feuillets et se regrouper dans des structures plus importantes dites de multi-feuillets recombinaison. Si ce phénomène prend de l'ampleur on reforme alors du graphite qui perd tout intérêt comparé au graphène. En utilisant l'équation (19), il est possible de décrire la concentration des feuillets de graphène dans la solution, par l'équation suivante:

$$C_g \propto \exp \left[\frac{\pi D_g^2}{8 E_{S_g} k T} (E_{S_{sol}} - E_{S_g})^2 \right] \quad (23)$$

Ici D_g est le diamètre moyen d'un feuillet de graphène, la concentration de graphène dans la solution est notée C_g , k est la constante de Boltzmann et T la température. L'équation (23) montre que la concentration de graphène que l'on peut atteindre dépend de la différence d'énergie de surface entre le solvant et le graphène multipliée par la température du solvant, la géométrie des feuillets et leur énergie de surface.

Cette équation permet de déterminer l'énergie de surface du graphène à partir de la concentration des feuillets de graphène obtenue. Les expériences réalisées pour déterminer l'énergie de surface du graphène ont données des valeurs de E_{S_g} d'environ 68 mJ/m² [115].

La détermination de l'énergie de surface du graphène montre qu'il est possible de séparer des feuillets par exfoliation liquide de poudre de graphite à l'aide de solvant ayant une énergie de surface comprise entre 20 et 60 mJ/m², avec un optimum de l'ordre de 40mJ/m².

Les solvants les plus étudiés et utilisés [16]–[18], [118] (figure 24 A et B), sont le N-méthyle-2-pyrrolidone (NMP) et le N, N diméthyle formamide (DMF) car ils sont très efficaces pour la séparation des feuillets de carbone. Ils ont des énergies de surface respectives de 40.8 mJ/m² et 37.1 mJ/m².

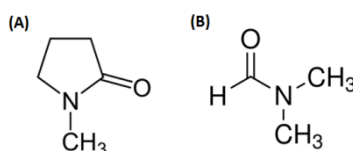


Figure 24: Représentation des molécules de NMP en (A) et de DMF en (B).

L'inconvénient de ces solvants est qu'ils sont peu volatils, cancérigènes, toxiques, et difficile à éliminer de la surface de dépôt. En 2013 Tasis *et al.* [119], [120] ont montré que le mélange de deux solvants, l'un moins efficace comme le toluène avec le NMP ou le DMF pouvait produire le même effet de séparation des feuillets de graphène que le NMP ou le DMF seul. En effet les deux solvants ont un effet cumulatif qui favorise le mouvement des molécules dans le mélange. Le calcul de ces énergies a été fait par l'équipe de Zhou *et al.* en 2011 dans leurs premiers essais de mélange de solvants pour l'exfoliation du graphène en phase liquide. Ils proposent l'équation suivante :

$$\delta_{\text{mélange}} = \sum \Phi_{n_{\text{com}}} * \delta_{n_{\text{comp}}} \quad (24)$$

L'équation (24) nous dit que le paramètre de solubilité d'un mélange est égal à la somme des paramètres de solubilité de chaque composé ($\delta_{n_{comp}}$) multiplié par leurs fractions volumiques ($\Phi_{n_{com}}$). Il est donc possible de réaliser des exfoliations de graphène à partir de solvants moins efficaces, comme le toluène, l'isobutanol, la pyridine... avec un solvant efficace comme le NMP le DMF ou le 1, 2-dichlorobenzène (1, 2 DCB) [121], [122]. La conclusion de Tasis *et al.* est qu'il est quand même nécessaire pour observer une exfoliation efficace, que 60% du volume de la solution soit un solvant efficace (ici le 1, 2 DCB).

b) L'apport énergétique

Pour la séparation des feuillets, le solvant joue un rôle important comme on a pu le voir ci-dessus, mais pour une exfoliation performante il faut apporter de l'énergie à la suspension. La solution proposée pour les nanotubes de carbone est d'appliquer des ultrasons à la solution soit en passant par un bain à ultrasons, soit en passant par une pointe à ultrasons (figure 25) [15], [123].

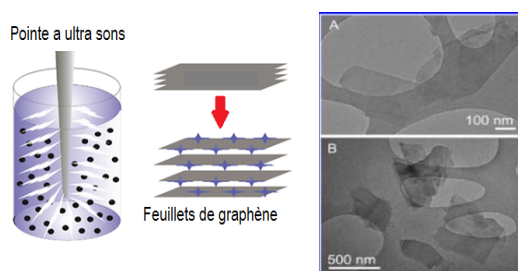


Figure 25 : Représentation d'un bain à ultrasons et d'une pointe à ultrasons et feuillets de graphène produits par ultrasons [59].

En 2010 Coleman *et al.* [15], [16], [18], [19], [115], [124], [125] ont réalisé de nombreuses études et ont rapporté leurs conclusions sur l'exfoliation liquide et les paramètres qui entrent en jeu pour réussir l'exfoliation du graphène. La puissance des ultrasons joue un rôle mineur dans l'exfoliation, le paramètre critique est leur durée. Dans leurs travaux Coleman *et al.* ont fait varier la durée des vibrations entre quelques minutes et plusieurs semaines (plus de 1000h).

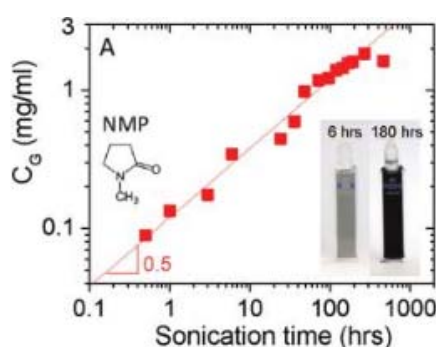


Figure 26 : Impacte de la durée des ultrasons sur la concentration maximale que l'on peut obtenir dans le NMP [115].

La conclusion est qu'il y a exfoliation de feuillets de graphène dès la première minute, mais que plus les ultrasons durent longtemps plus la solution est concentrée en feuillets de graphène. L'exfoliation par voie liquide crée très peu de mono feuillet; il y a une majorité de multi-feuillets et de morceaux de graphite. Pour sélectionner les feuillets les plus fins, une étape de centrifugation est réalisée pour créer un gradient d'épaisseur dans la solution [118]. En effet les feuillets de graphène sont en suspension dans le solvant et finissent par rejoindre le fond de la solution (figure 27).

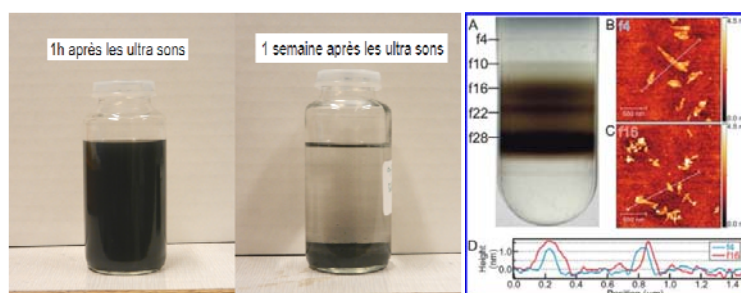


Figure 27 : Suspension de graphène 1h après les ultrasons et 1 semaine après et le gradient de concentration obtenu après centrifugation de la solution pour sélectionner l'épaisseur des feuillets en suspension comme le montre les images AFM (A,B,C) [118]

On obtient alors une répartition des feuillets où les plus petits et les plus fins sont en haut de la solution (le "surnageant") et les plus gros et épais sont en bas de la suspension (le "fond"). Par la suite on prélève le surnageant, qui est la partie claire de la suspension, pour réaliser des dépôts et des analyses. L'avantage de réaliser une centrifugation est l'obtention rapide de feuillets de graphène peu épais. Par contre cela rend la production de feuillet de graphène peu efficace vu que seulement 5% de la poudre de graphite utilisée initialement est récupérée lors de cette étape.

Dans les travaux sur l'exfoliation par voie liquide, les ultrasons fonctionnent efficacement, mais ont tendance à endommager la structure du graphène, en provoquant beaucoup de rupture de liaison π , ce qui entraîne une diminution des propriétés électroniques. Cette augmentation de la résistance par carré vient de la rupture du nuage électronique π et de la disparition de "l'autoroute" pour ces électrons. Dans le cas des ultrasons, la rupture de ces liaisons s'observe surtout en bordure de feuillet. Ces liaisons cassées se lient alors avec les groupements fonctionnels des molécules présentes en solution (figure 28) ce qui rend le graphène moins bon conducteur. Il faut alors ajuster les paramètres (puissance et durée) pour obtenir des feuillets fins mais gardant de bonnes propriétés électriques.

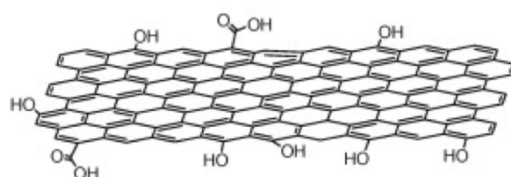


Figure 28 : Fonctionnalisation involontaire des feuillets de graphène lors du traitement aux ultrasons.

Une méthode semblable, basée sur l'oxydation du graphite a été mise au point. Elle permet de réaliser une majorité de mono feuillets de graphène oxydé (Gox; figure 29) [110], [126]–[128]. Le problème est alors que l'oxydation a pour conséquence la rupture des « liaisons π » dans le carbone et la formation de liaisons avec les solvants. La rupture de la « liaison π » est à l'origine des propriétés de conduction du graphène qui sont alors largement dégradées. Les feuillets ont alors perdu toutes les propriétés de mobilité électronique qui les rendaient intéressants. Pour remédier à ce problème les chercheurs ont ajouté une étape de réduction des feuillets oxydés mais le « graphène oxydé réduit » ne récupère pas l'intégralité de ses propriétés. Par conséquent cette méthode de production a été abandonnée pour la production de graphène conducteur mais elle reste très active en ce qui concerne la fonctionnalisation de feuillets de graphène.



Figure 29 : Représentation d'un feuillet de graphène ayant des défauts de structure dus à la création de liaisons en bordure et au cœur du feuillet, image MEB de Gox déposé sur substrat [129].

La dernière méthode d'exfoliation par voie liquide est rapportée par Catheline *et al.* en 2012 [130], qui proposent que l'apport énergétique ne soit pas réalisé par des ultrasons mais plutôt par une ébullition contrôlée de la suspension. Pour cela la poudre de graphite et le solvant sont insérés dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à boule, qui va permettre un reflux de la suspension dans le ballon lors de l'ébullition de la solution (figure 30).

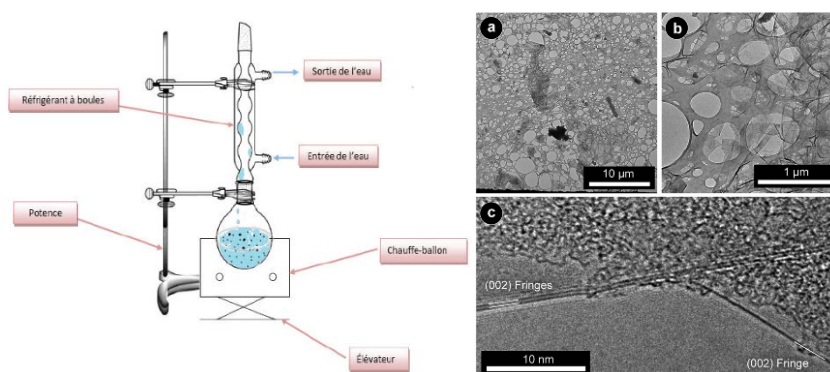


Figure 30 : Montage nécessaire à la réalisation de l'exfoliation par ébullition, et image TEM obtenue de la suspension après dépôt sur un substrat [130].

Le procédé est simple et peu coûteux, il permet une grande production de feuillets. Catheline *et al.* rapportent que l'avantage de cette méthode est la diminution du nombre de défauts apporté aux feuillets lors de l'exfoliation, comparativement aux ultrasons.

L'obtention de feuillets à l'aide d'un mixeur est récent, Coleman *et al.* [131] ont montrés que cette méthode permettait d'obtenir des feuillets de qualité moindre mais en très grande quantité, pour un investissement faible et des conditions de travail facilitées.



Figure 31 : Images d'exfoliation du graphène à l'aide d'un mixeur, et images TEM de feuillets produits par cette méthode [116].

L'ensemble des techniques présentées ci-dessus permet la production en phase liquide de feuillets de graphène ou de graphène multicouches avec des propriétés électroniques intéressantes mais pose un problème de conservation des feuillets en suspension et celui de l'utilisation de surfactant [120], [122], [132], [133]. Nous avons vu que le principal but est d'atteindre une concentration critique de feuillets en évitant que les feuillets se recombinent entre eux. La solution pour garder les feuillets en suspension tout en diminuant les phénomènes de recombinaison est l'utilisation d'un surfactant. Cependant le problème est qu'un surfactant est une longue chaîne polymérique qui par définition est isolante. Ces molécules de surfactant peuvent faire perdre au graphène obtenue ses propriétés électriques.

Le tableau ci-dessous fait une synthèse des différentes caractérisations électriques réalisées par différentes équipes sur des films de graphène. Les mesures sont réalisées soit par une méthode quatre pointes soit par la technique Van der Pauw [14], [20], [118], [134]–[137].

Equipe	Méthode de mesure	Resistance par carré minimale rapportée ($\Omega/\square$)	Type de graphène
Hersam <i>et al.</i>	Quatre pointes	900	Exfoliation liquide
Coleman <i>et al.</i>	Quatre pointes	4 000	Exfoliation liquide
Bae <i>et al.</i>	Quatre pointes	125	Graphène CVD
Byung Hee Hong <i>et al.</i>	Van der Pauw	280	Exfoliation liquide et composite
Takhee Lee <i>et al.</i>	Van der Pauw	620	Graphène CVD
S. Ruoff <i>et al.</i>	Van der Pauw	200	Graphène CVD

Tableau 2: Résultats de différentes équipes en matière de résistance par carré et du type de graphène étudié.

III. Techniques et méthodes

A. Réalisation des échantillons

Dans cette partie nous présenterons la réalisation de nos suspensions de graphène ainsi que les différentes méthodes de dépôt utilisées pour réaliser nos échantillons. Les résultats obtenus sur ces échantillons serviront de base d'étude pour la réalisation de revêtements. Nous commencerons par l'élaboration des suspensions, en décrivant le choix des poudres et celui des solvants ainsi que des différentes conditions expérimentales choisies pour la séparation de feuillets. Par la suite nous présenterons les techniques utilisées pour déposer sur un substrat les feuillets à partir des différentes suspensions.

1. Réalisation des suspensions

Pour la réalisation des suspensions il y a trois paramètres importants à contrôler. Le premier est le choix de la poudre de graphite. Une mauvaise poudre engendrera de mauvais feuillet. Le deuxième paramètre est le choix des solvants, car ce sont eux qui vont permettre de réaliser une suspension. Enfin le dernier paramètre est l'apport énergétique nécessaire pour séparer les feuillets.

a) Poudre de graphite

Il existe de nombreuses poudres de graphite vendues sur le marché: notre choix c'est porté sur la poudre AO-3 de graphène de Graphene Supermarket (Figure 32). Cette poudre de graphène a les caractéristiques suivantes :

- Une poudre d'objet de grande taille latérale (entre 1.5 et 10 μm) et d'une épaisseur environs 12 nm
- Un cout faible (10 euros le gramme)

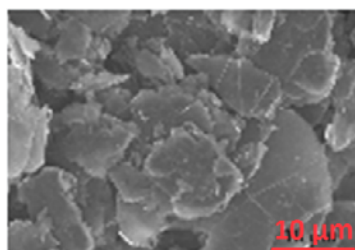


Figure 32 : Poudre de graphite AO-3 Image MEB du site de Graphene Supermarket.

b) Les solvants

Dans le chapitre précédent nous avons vu les spécificités des solvants nécessaires pour l'exfoliation du graphène. La condition principale étant d'avoir un solvant ayant une tension de surface comprise entre 20 et 60 mJ/m², avec un maximum d'efficacité aux alentours de 40 mJ/m². Dans le tableau 3 ci-dessous nous résumons les valeurs des solvants classiques.

NOM	Tension de surface (mJ/m ²)	Dangerosité	Température ébullition (°C)
Benzène	28.9	Toxique et inflammable	80
N,N-diméthyl formamide (DMF)	37.1	Toxique, cancérigène et mutagène	153
N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)	40.8	Toxique, cancérigène, mutagène et combustible	202
Pyridine	38	Toxique et inflammable	115

NOM	Tension de surface (mJ/m ²)	Dangerosité	Température ébullition (°C)
Acétone	25.2	Irritant et inflammable	56
Ethanol	22.1	Inflammable	79
Hydroxyde de potassium (KOH)	60	Corrosif et toxique	1300 (forme solide) ≈ 100 (forme liquide)
Méthanol	22.7	Toxique et inflammable	65
Eau (H ₂ O)	72.8	-	100

Tableau 3: Données concernant les solvants couramment utilisés (en haut) et les solvants choisis pour l'étude (en bas).

Le tableau 3 montre les valeurs des tensions de surface des solvants ainsi que leurs températures d'ébullition et leurs dangers. Il est clair que d'un point de vue logique pour exfolier le graphène dans les meilleures conditions il faut utiliser soit le NMP soit le DMF qui ont tous deux une valeur de tension de surface proche du maximum d'efficacité (40 mJ/m²). Cependant d'un point de vue du choix pour l'élaboration d'un revêtement conducteur ce n'est pas le cas. Ces deux solvants vont contaminer la surface car ils sont difficilement éliminables étant donné qu'ils ont des températures d'ébullitions élevées. Cela rajouterait plus d'étapes à la fabrication du revêtement, comme des retraitements par chauffage sous vide. Ces étapes augmenteraient le coût de fabrication ce qui est néfaste pour un contact électrique. Pour finir le NMP et le DMF sont des produits cancérigènes et très dangereux pour l'environnement; nous avons choisi d'utiliser d'autres solvants moins dangereux et plus facile à mettre en œuvre.

Nous utiliserons plusieurs solvants en fonction des suspensions réalisées :

- Suspension 1 : acétone
- Suspension 2 : acétone et isopropanol
- Suspension 3 : acétone, isopropanol et eau
- Suspension 4 : acétone, isopropanol, eau et méthanol
- Suspension 6 : isopropanol, eau et méthanol
- Suspension 6.1 : isopropanol, eau, méthanol et hydroxyde de potassium (4% vol)
- Suspension 7 : isopropanol et hydroxyde de potassium (33% vol)
- Suspension 8 : isopropanol, eau, méthanol et hydroxyde de potassium (10% vol)

Toutes les suspensions seront présentées dans les chapitres suivant. Elles serviront soit à comprendre les différents mécanismes d'exfoliation soit à réaliser des revêtements.

c) Ultrasons et reflux

Dans le chapitre précédent nous avons vu qu'il fallait fournir de l'énergie à la suspension pour séparer les feuillets. Il y a plusieurs méthodes pour cela :

- Les ultrasons (dans un bain ou avec une pointe)
- L'ébullition

C'est deux techniques permettent l'obtention de feuillets de graphène. La plus connue et la plus étudiée est la méthode des ultrasons (Figure 33). L'avantage des ultrasons est que la puissance de ceux-ci et leur fréquence influence peu voir pas du tout l'exfoliation. Du moment qu'il y a un apport énergétique la majorité des feuillets se sépare. L'inconvénient est la taille des bains à ultrasons; ils sont de petite taille et donc ne permettent pas de traiter une grande quantité de suspension. Ce problème a été réglé par l'utilisation de pointes à ultrasons.

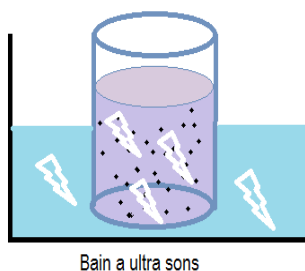


Figure 33 : Représentation d'un bain à ultrasons.

L'ébullition est l'une des voies possible pour la réalisation de graphène (Figure 34); elle présente un avantage majeur, car l'exfoliation des feuillets est réalisée en douceur et permet d'obtenir moins de défaut dans le graphène. Il y a par contre deux problèmes: l'utilisation de certains solvants, comme le NMP ou le DMF, font que la température d'ébullition est plus élevée

ce qui rajoute un cout. De plus cette méthode de fabrication nécessite du matériel et des conditions de fabrication plus importantes que pour les ultrasons ou le mixeur.

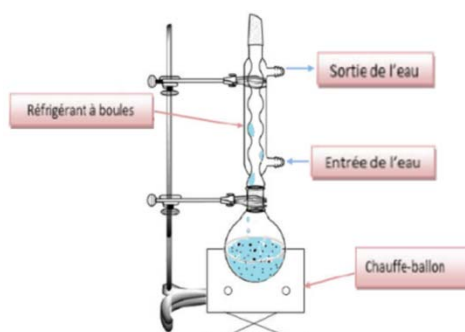


Figure 34 : Montage nécessaire à la réalisation de l'exfoliation par ébullition.

d) Choix des conditions

Ces deux méthodes fonctionnent et donnent des résultats satisfaisants. L'un des problèmes de la réalisation de suspension est d'atteindre un haut niveau de concentration de feuillet pour avoir suffisamment de matière pour réaliser un revêtement. Coleman et al [18], [125] ont montré que plus la durée de l'exfoliation mécanique est longue plus la concentration augmente. Certain des essais publiés ont montré des suspensions sonniquées pendant une semaine, ce qui est très long.

Dans le cadre de cette étude nous sommes passés par deux étapes. Une première où nous avons mis en place le procédé de réalisation de feuillets et où nous avons optimisé les paramètres de réalisation de la suspension. Dans cette partie nous avons utilisé la technique des ultrasons.

- Suspension 1 : 5 h d'ultrasons
- Suspension 2 : 20 h d'ultrasons
- Suspension 3 : 24 h d'ultrasons

Dans un deuxième temps nous avons voulu optimiser la réalisation des feuillets en passant par des ultrasons puis un chauffage à reflux. L'idée était d'exfolier la part la plus importante des feuillets à l'aide des ultrasons et de finir de les séparer par le chauffage. Comme nos suspensions contiennent des solvants très volatils leur température d'ébullition est basse (en général inférieure à 80°C) ce qui évite de trop chauffer.

- Suspension 4 : 30 min d'ultrasons + 30 min de reflux
- Suspension 6 : 30 min d'ultrasons + 1 h de reflux
- Suspension 6.1 : 30 min d'ultrasons + 1 h de reflux
- Suspension 7 : 30 min d'ultrasons + 1 h de reflux
- Suspension 8 : 30 min d'ultrasons + 1 h de reflux

Nous montrerons dans les chapitres 4 et 5 que nous arrivons à produire des feuillets de bonnes qualités, en combinant une étape de sonnication et une autre de reflux avec des temps de réalisation faible.

2. Méthode de dépôts

Nous venons de présenter la fabrication de nos feuillets, nous pouvons regarder maintenant les différentes méthodes utilisées pour déposer nos suspensions. Nous avons utilisé quatre méthodes qui sont:

- le drop casting (dépôt par gouttes)
- le dip coating (dépôt par trempé)
- le spray
- le spray industriel (spray USI)

Les dépôts seront réalisés sur deux types de substrats: soit un substrat doré de la marque Sigma Aldrich référencé 643262-1EA de 100 nm d'or (pureté 99.99%) sur un wafer de silicium, soit un substrat en SiO_2 de la marque Process Specialties Incorporate (PSI) référencé 3062/105203 de 300 nm d'oxyde de silicium sur un wafer de silicium.

Regardons la méthode dite du drop casting, son fonctionnement et ses avantages et inconvénient pour la réalisation d'un dépôt couvrant. La figure 35 illustre très bien les trois étapes du dépôt par gouttes. La première étape consiste à déposer un volume de la suspension sur la surface de notre substrat. Pour déterminer la quantité il y a deux méthodes: soit on dépose des gouttes jusqu'à recouvrement totale de la surface, soit on fixe un volume déterminé de suspension.

La deuxième étape est d'attendre que la goutte s'étale sur toute la surface puis s'évapore. Il y a donc nécessité que les solvants utilisés dans la suspension n'aient pas une température d'ébullition importante et qu'ils s'évaporent facilement. Ces deux critères sont remplis par nos suspensions présentées ci-dessus. En s'évaporant la suspension dépose sur le substrat toutes les particules contenues dans le volume de suspension, et former un film comme le montre la troisième étape.

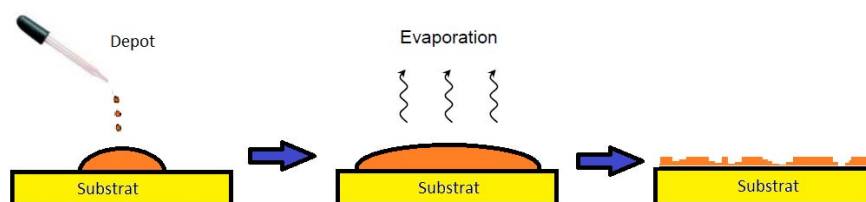


Figure 35: Schéma du principe de fonctionnement du dépôt par goutte.

Cette méthode présente un certain nombre d'intérêts, comme une facilité de mise en place et un matériel peu coûteux; cependant elle présente aussi des inconvénients, comme une difficulté de contrôle de l'épaisseur déposée, un film peu uniforme et une non adéquation de la méthode aux grandes surfaces.

Il existe un autre problème important à cette méthode; il s'agit de l'effet coffee ring qui a fait l'objet de nombreuses publications. Lorsqu'une goutte s'évapore, elle le fait à partir du centre de la goutte ce qui crée un anneau. Le problème est que la matière a une grande tendance à se déposer seulement sur l'anneau car le liquide déplace les objets en suspension du centre de la goutte vers l'extérieure, lors de l'évaporation. Très peu de patches de graphène sont ainsi déposés. Cela pose de grosses difficultés pour obtenir un film et encore plus un film régulier [138]–[140].

La deuxième méthode de dépôt est le dip coating. Nous voyons sur la figure 36 les mécanismes impliqués dans cette méthode. Il s'agit de tremper le substrat dans la suspension puis de le retirer doucement de la suspension. En faisant cela on crée un film d'épaisseur uniforme de la suspension sur les deux faces du substrat. Le mince film s'évapore et dépose les feuillets à la surface.

Cette méthode est intéressante car l'épaisseur de suspension déposée sur le substrat est faible et uniforme, et s'applique très bien aux grandes surfaces. La méthode présente aussi de nombreux défauts, comme le fait qu'elle dépose finalement très peu de matière, qu'elle prend beaucoup de temps à mettre en place et qu'elle recouvre toute la surface immergée.

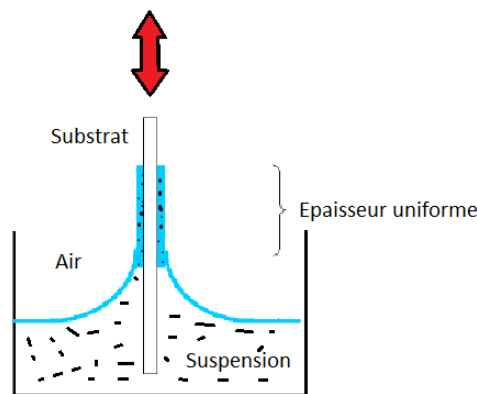


Figure 36: Schéma du principe du dépôt par trempé.

Les troisième et quatrième méthodes sont des sprays. Nous allons regarder comment fonctionne un spray de type aérographe puis expliquer la différence avec un spray industriel sans buse (spray USI). Le principe du spray et de pulvériser une solution sur une surface en utilisant de l'air pulsé (voir figure 37).

Le spray aérographe utilise ce principe. La suspension est déplacée du réservoir vers la tête de spray grâce à un appel d'air du au gaz pulsé qui circule. La suspension est ensuite dispersée sur la surface à l'aide d'une buse qui n'est autre qu'un rétrécissement de section. De nombreux facteurs influencent le dépôt de la suspension, comme : la nature du gaz, le débit du gaz, la

pression du gaz, la hauteur de la buse par rapport à la surface, les solvants, la vitesse de balayage ainsi que le nombre de passage de la buse au-dessus de la surface et la température. Dans notre cas tous les dépôts réalisés par spray (autre que spray USI du chapitre 5) ont été réalisés avec un aérographe AZTEK A470 sous 1.5 bar de pression et une buse de 5 mm de diamètre. Le spray est effectué à 10 cm au-dessus de la surface, à température ambiante. On effectue 10 passages au-dessus de la surface qui dure environ 3 secondes chacun. Le gaz utilisé est de l'azote à 99.999% (Messer). L'inconvénient de cette méthode est que tout est fait manuellement ce qui ne garantit pas la reproductibilité des dépôts. La deuxième difficulté est la buse qui a tendance à froisser et ré-agglomérer les feuillets en suspension. Le rétrécissement de la buse concentre la matière en un même endroit. Les avantages résident dans la facilité de mise en œuvre et le faible coût.

Le spray USI (pour Ultrasonic System Incorporation) fonctionne différemment de l'aérographe. Déjà tout est mécanisé et contrôlé par ordinateur. L'intérêt de cette méthode est l'utilisation d'une plaque vibrante sous ultrasons pour remplacer la buse (figure 37). Le liquide est aspiré comme pour l'aérographe, mais arrive sur une petite plaque soumise à des ultrasons qui vont éjecter des microgouttes de la suspension qui vont être projetées par le gaz sur la surface. Ici aussi de nombreux paramètres contrôlent le dépôt; un certain nombre de paramètres sont les mêmes que pour l'aérographe. Le dépôt va dépendre du nombre de passage de la tête de spray au-dessus de l'échantillon, du sens du passage de la tête de spray, de la vitesse de passage de la tête de spray, de sa hauteur par rapport à l'échantillon, du débit de la suspension, de la vitesse de l'air pulsé et du délai d'attente entre chaque passage. A cela s'ajoutent des paramètres environnementaux comme la pression dans l'enceinte la température de la suspension et la température du substrat (on peut placer l'échantillon sur une plaque chauffante). Dans notre cas nous avons utilisé le spray USI Prism Ultracoat 300 du laboratoire LGP2- INP-Pagora et nous avons réalisé les dépôts à température ambiante et à pression atmosphérique. La hauteur de la tête par rapport au substrat a été fixée à 3 cm, sa vitesse de balayage est de 30mm/s, le débit de 0.5 à 1 ml/min et la vitesse de l'air pulsé est comprise entre 50 et 150 mm/s, le temps d'attente entre chaque passage de la tête de spray est de 45s à 1min et la pression à 2 bars. Ce que nous modifierons lors des essais du chapitre 5 ce sont le nombre de passages (on considère un passage comme un aller-retour de la tête de spray, qui peut se faire soit en X soit en Y soit les deux) qui variera entre 50 et 100. Cette méthode présente de nombreux intérêts car elle permet un contrôle précis de tous les paramètres expérimentaux; par contre elle nécessite de nombreux réglages qui sont très chronophages et le système lui-même est coûteux.

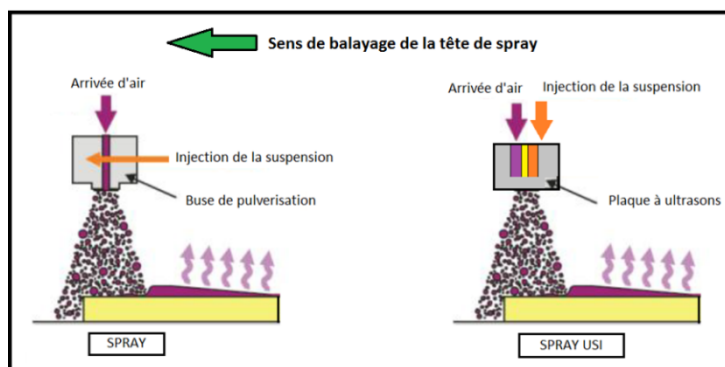


Figure 37: Schéma de fonctionnement d'un spray classique à gauche et d'un spray USI à droite.

3. Réalisation de film par filtration

Nous venons de voir juste ci-dessus les méthodes de dépôt des suspensions sur un substrat; dans cette partie nous verrons une méthode pour réaliser des films sur un filtre. Pour cela nous avons sélectionnés trois filtres ayant des compositions différentes et des paramètres de maille allant de 100 nm à 450 nm. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Filtres	Ø Membrane (mm)	Paramètre de maille (nm)	Composition	Propriétés
PRAT DUMAS France (réf CN047520)	47	200	Cellulose de nitrate	Non soluble
PRAT DUMAS France (réf MCN047545)	47	450	Cellulose d'acétate	Non soluble
MERCK MILLIPORE Ireland (réf VCWP04700)	47	100	Nitrocellulose	Soluble dans l'acétone

Tableau 4: Références et propriétés des filtres utilisés pour réaliser les films par filtration.

Plusieurs filtres ont été utilisés car nous voulions pouvoir réaliser différents tests tels que des mesures électriques dites de Van der Pauw ou bien des transferts de film depuis le filtre vers un autre substrat. Il aurait été intéressant de regarder les propriétés des films en fonction de la taille de la maille mais le travail était trop important et nous n'avons pas pu réaliser une étude complète sur ce sujet.

Les suspensions sont versées dans un Buchner, un entonnoir avec une base ou poser les filtres. Le Buchner est positionné sur une sorte d'erlenmeyer permettant de réaliser un vide à l'aide d'une trompe à eau. Ce système permet d'aspirer le solvant tout en laissant les particules en suspension se déposer sur le filtre. La figure 38 représente l'étape de filtration et montre le film obtenu à la sortie de cette étape.



Figure 38: A gauche schéma d'un Buchner servant à filtrer une suspension de graphène, à droite photo d'un film.

Une fois le film obtenu deux choix s'offrent à nous, soit réaliser des dépôts d'électrode pour une caractérisation électrique du film soit réaliser un transfert du film sur un substrat d'or ou de silicium. Pour l'étape de mesure électrique, il n'est pas nécessaire d'utiliser un filtre soluble plus coûteux. Par contre pour l'étape de transfert il est impératif d'avoir un filtre soluble.

4. Transfert de film

Une fois le film obtenu il est possible de le transférer sur une autre surface, si le filtre utilisé est soluble. La figure 39 montre la procédure à réaliser pour transférer le film. Il faut placer le film sur le substrat dans une enceinte close. Dans cette enceinte nous diffusons de la vapeur d'acétone, ce qui a pour effet de dissoudre le film en nitrate de cellulose. Le film est alors déposé sur le substrat.

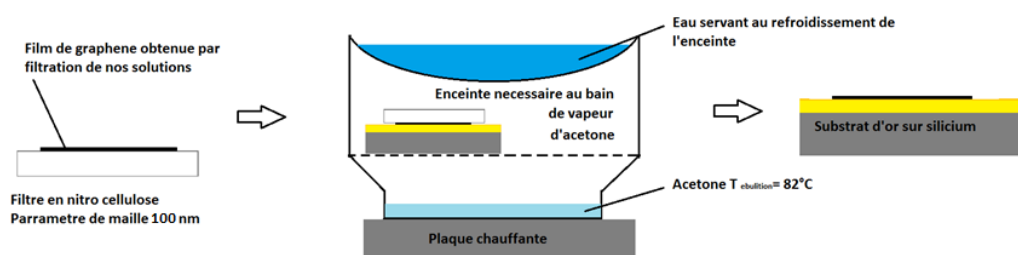


Figure 39: Représentation schématique du transfert de film.

La procédure pour obtenir le filtre est longue et délicate: il faut couper le film à la bonne dimension sans l'abimer. Ensuite il faut placer le substrat et le film l'un sur l'autre dans l'enceinte où ils seront soumis à un premier bain de vapeur d'acétone durant 6 heures. On récupère l'échantillon que l'on rince dans un bécher d'acétone pour enlever les gros résidus du film. Une fois cette étape faite nous remettons l'échantillon dans un bain de vapeur d'acétone pendant 6 heures, pour finir de dissoudre le filtre. L'échantillon est ensuite rincé dans de l'acétone puis dans de l'eau distillée. En général après cette étape le nitrate de cellulose est éliminé et il ne reste que le film sur le substrat. Dans certains cas un troisième bain de vapeur est nécessaire pour éliminer le nitrate de cellulose. On voit sur la figure 40 l'enceinte utilisée pour réaliser nos transferts ainsi que des photos du film transféré sur le substrat.

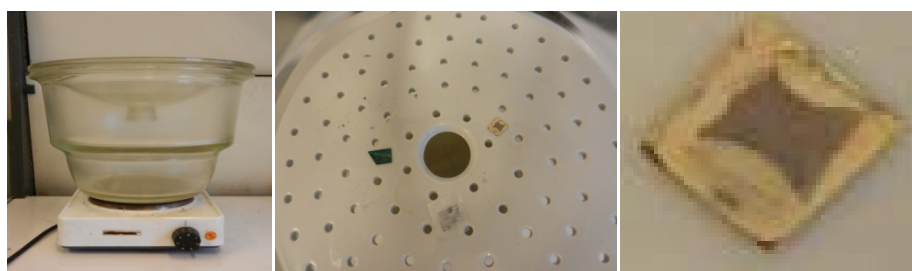


Figure 40: Photo de l'équipement pour réaliser le transfert et des films redéposés soit sur du silicium, du verre ou un substrat doré.

Une fois le transfert réalisé l'échantillon peut être analysé par CP-AFM, Raman et XPS pour connaître les propriétés électriques et structurales du film.

B. Méthodes de caractérisations

Les méthodes de caractérisations sont divisées en deux grandes catégories: une première microscopique qui vont permettre d'obtenir une information sur le comportement local de nos échantillons et une deuxième à l'échelle macroscopique qui nous permettront d'appréhender leurs réponses globales.

1. AFM

Le Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscopy, en anglais, soit AFM) a été créé en 1985 par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber. Il s'agit d'un appareil permettant de cartographier la topographie d'un échantillon avec un capteur. Le capteur prenant la forme d'une pointe qui se déplace sur la surface. La résolution de l'image obtenue, dépend des pointes utilisées et des conditions de travail, mais peut atteindre les dimensions atomiques. Dans la plus part des cas la résolution spatial est de l'ordre du nanomètre.

Comme mentionné ci-dessus, nous utilisons comme capteur une pointe placée à l'extrémité d'un levier (nommé cantilever en anglais), généralement en silicium, qui est maintenu à l'aide du support de pointe. Nous venons balayer la surface de l'échantillon avec la pointe, qui va reproduire toute les déformations de la surface. Dans le cas de notre AFM, c'est la pointe qui va être déplacée sur la surface, pour réaliser cette cartographie. Cet ensemble est couramment appelé le scanner.

Dans le cadre de cette thèse, l'AFM utilisé est un NanoScope IIIa que nous utilisons dans le mode dit de contact: la pointe touche la surface à la manière d'un senseur et le levier subit des mouvements de flexion et de torsion qui correspondent aux variations de hauteur de la surface de l'échantillon (Figure 41). Un faisceau laser émis vers l'extrémité du levier, au-dessus de la pointe, est réfléchi sur un détecteur composé de quatre photodiodes agencées en quadrants. Les mouvements du levier (flexion et torsion) provoquent une variation de l'angle d'incidence du faisceau laser qui va modifier les conditions initiale d'éclairement des photodiodes. L'information de déflexion est donnée par la différence d'éclairement entre les photodiodes du haut et celles du bas, l'information de torsion par la différence d'éclairement entre les photodiodes de gauche et celles de droite.

Dans notre cas, le signal de différence d'éclairement entre les photodiodes du haut et celles du bas est utilisé pour réaliser une boucle d'asservissement maintenant la déflexion du levier à une valeur consigne. Cela consiste donc à ajuster la position verticale du scanner en actionnant l'élément piézoélectrique contrôlant les variations en (Z). Ce mode est couramment appelé: force constante. L'ensemble des mesures réalisées dans ce manuscrit ont été obtenu avec ce mode de travail.

L'image de topographie est alors construite avec les variations de hauteur successives imposées à la pointe. Les dimensions de la zone étudiée vont de quelques centaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. La précision de la mesure dépendra des facteurs environnementaux mais aussi et surtout de la pointe utilisée.

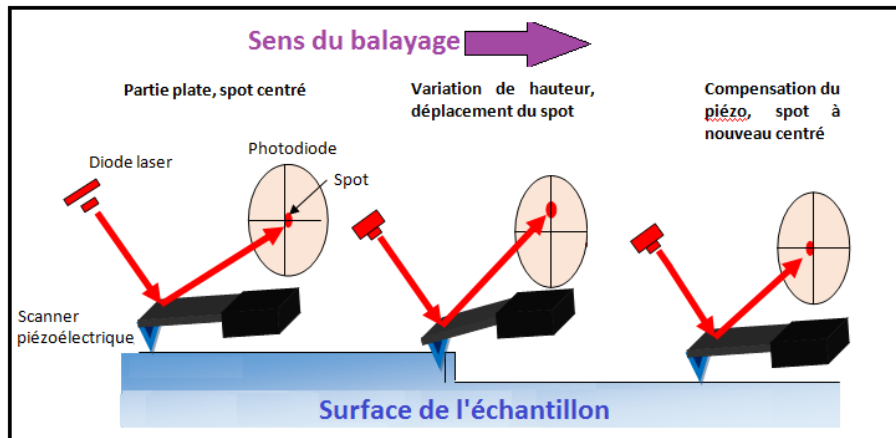


Figure 41: Principe de fonctionnement d'un AFM [141].

La résolution spatiale des mesures est grandement liée à la géométrie de la pointe qui varie sensiblement selon la nature du revêtement. Ainsi, les pointes avec un revêtement à base de platine (Cr-Pt, Pt-Ir-PtSi...) ont un rayon de courbure d'environ une vingtaine de nanomètres tandis que celles avec un revêtement de diamant ont un rayon de courbure pouvant atteindre 150nm.

Pour choisir quel type de pointes utiliser pour imager notre surface il faut prendre en compte principalement ce que l'on veut mesurer (mesure topographique, électrique...), la longévité des pointes, leurs usures et le cout de chacune de ces pointes. Une pointe PtIr (figure 42) a un faible rayon de courbure ce qui permettra d'obtenir une topographie plus fine de notre surface, de plus son prix unitaire est faible (environ 20 euros) et sa résistance électrique est très basse (de l'ordre de 500 Ω) ce qui permettra de mesurer facilement des faibles résistances, cependant elle s'use très vite et au bout de quelques images les valeurs obtenues sont dénaturées que ce soit d'un point de vue électrique ou topographique. Les pointes diamant ont un rayon de courbure important ce qui limitera la finesse des observations, son prix et nettement plus important (de l'ordre de 100 euros l'unité) et sa résistance électrique est plus élevée (de l'ordre de 5 000 à 10 000 Ω) mais sa longévité est vraiment très importante.

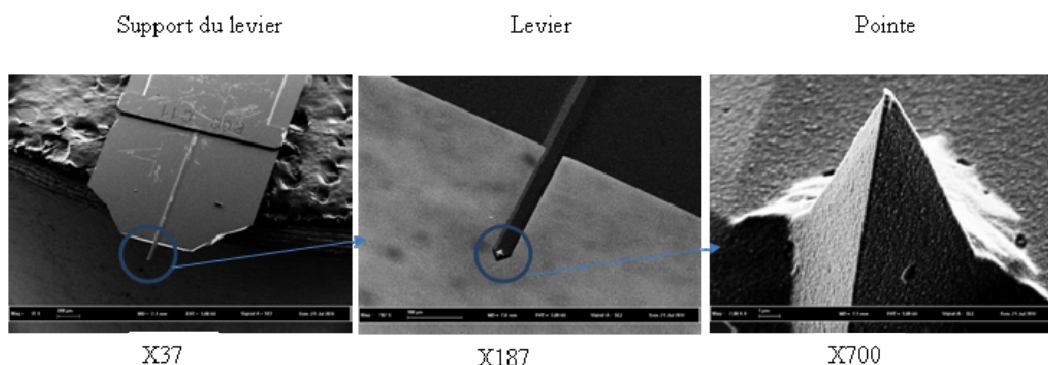


Figure 42: Images par Microscopie Electronique à Balayage (SUPRA 55VP du Laboratoire de Physique des Solides) d'un levier et d'une pointe PtIr [141].

2. Résiscope

Lors de cette thèse, nous allons utiliser un appareil permettant des mesures locales de la résistance ou du courant en mode contact. Le terme générique regroupant ces techniques est "AFM à pointe conductrice" (Conductive Probe AFM, CP-AFM). Le module utilisé et développé par le laboratoire GeePs est nommé Résiscope. Le fonctionnement du module Résiscope est très bien détaillé dans les thèses d'O. Schneegans et d'A. Vecchiola [141], [142]. C'est ce module que nous utiliserons durant tout le manuscrit.

a) Principe

Lors d'une mesure en mode contact, on applique à l'échantillon une polarisation continue (DC) fixe, et on mesure le courant résultant (figure 43). Ce courant est ensuite envoyé au contrôleur de l'AFM qui va au fur et à mesure du balayage construire parallèlement à l'image topographique, une image électrique à partir de la relation $R=U/i$. Le logiciel dédié utilise une échelle de couleurs spécifique pour visualiser les zones plus ou moins conductrices de la surface explorée.

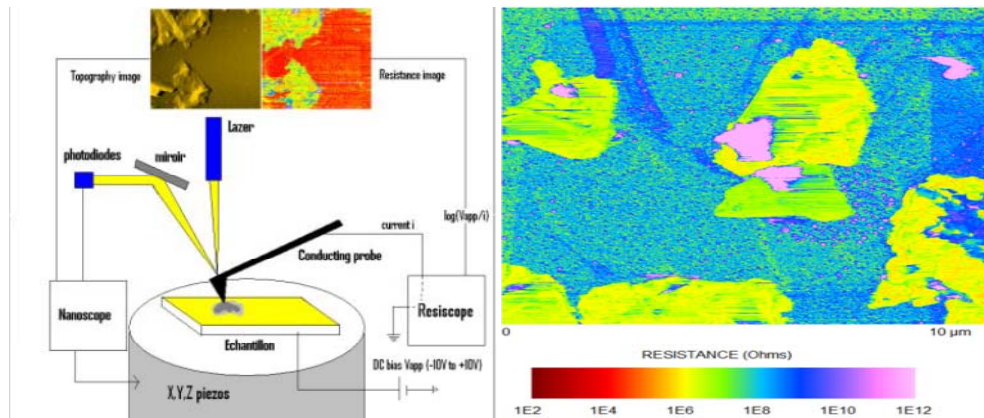


Figure 43: Schéma de principe de l'AFM en mode conducteur, et une image électrique d'une surface de silicium dopé avec des multi-feuillets de graphène déposés dessus obtenue par le Résiscope.

b) Résistance de contact

Nous nous plaçons dans la géométrie modèle sphère/plan (correspondant à la géométrie d'une pointe appliqué à une surface, comme vu dans le chapitre 1), avec une zone de contact circulaire de rayon a . La théorie la plus simple pour estimer la résistance est celle de Maxwell, qui décrit le resserrement des lignes de courant au niveau d'un passage étroit entre deux conducteurs (phénomène de constriction). Selon ce modèle, la résistance de contact s'écrit:

$$R = \frac{\rho}{2a} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{4a} \quad (10)$$

où ρ_1 et ρ_2 représentent les résistivités des matériaux. Toutefois, la théorie de Maxwell suppose que la forme locale de la loi d'Ohm s'applique partout.

En effet la taille du passage (de l'ordre du nanomètre) est bien inférieure au libre parcours moyen λ des électrons, qui est de l'ordre de quelques dizaines de nm pour les métaux. D'autres théories ont été élaborées pour décrire cette situation. La plus utilisée, est celle de Sharvin et conduit à l'expression suivante:

$$R = \frac{4 \rho \lambda}{3 \pi a^2} \quad (11)$$

Cette expression permet de déterminer la résistance de constriction dans un nanocontact. Quels sont les différents termes à prendre en compte pour décrire la résistance locale d'un échantillon mesurée par le Résiscope?

c) Résistance locale

Nous allons essayer de décrire les termes compris dans la valeur de résistance locale mesurée par le Résiscope.

Deux cas de figure se présentent en fonction de la nature de l'échantillon. Celui-ci peut être conducteur ; dans ce cas le contact avec le système de mesure se fait par la face arrière de l'échantillon. Dans le deuxième cas de figure l'échantillon est un film mince déposé sur un substrat isolant (verre ou silicium). Dans ce cas le contact est réalisé entre le circuit de mesure et la zone étudiée, par des plots en laque d'argent sur le bord (conducteur) de l'échantillon (figure 44).

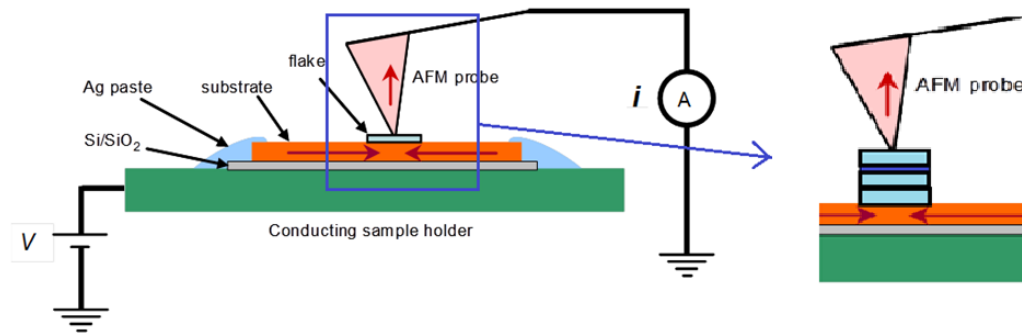


Figure 44: Schéma de principe de l'AFM Résiscope et de mesure de la résistance.

Comme le montre la figure 44, la résistance obtenue par le module Resiscope est une somme de résistance comprenant celle de l'ensemble poutre/pointe, un terme de constriction et des termes correspondant à la résistance de l'objet étudié. La résistance obtenue peut être décrite par l'équation (25) :

$$R_{\text{locale}} = R_{\text{pointe/levier}} + R_{\text{Graphène}} + R_c + R_{\text{interfaces}} \quad (25)$$

Il est très compliqué voire impossible de réussir à connaître l'ensemble des valeurs comprises dans la résistance de l'objet, car celle-ci est composée de nombreuses résistances:

- Résistance pointe/levier $R_{\text{pointe/levier}}$
- Résistance de constriction (calculable avec la formule de Sharvin) R_c
- Résistance du graphène $R_{\text{Graphène}}$
- Résistance des interfaces graphène/graphène et graphène/substrat $R_{\text{interfaces}}$

La résistance la mieux connue est la résistance de la pointe/cantilever qui est de l'ordre de 200 Ω pour une pointe Ptlr neuve et de l'ordre de 5000 Ω pour une pointe diamant neuve. Ces valeurs sont susceptibles de varier, car le revêtement conducteur s'use durant le balayage; ceci peut détériorer l'image topographique et perturber la mesure de la résistance. Il existe plusieurs paramètres, qui entre en jeu pour la mesure par AFM conducteur: le premier étant la surface de contact pointe échantillon (figure 45) et le second étant la contamination de la surface.

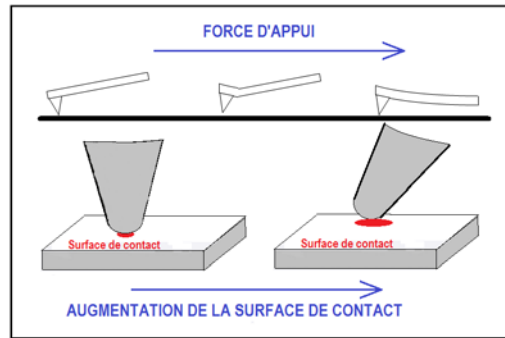


Figure 45 : Schéma de la relation entre force d'appui et surface de contact.

La relation entre la force d'appui et la surface de contact, en statique, est donnée par les lois de la mécanique selon qu'on est en déformation élastique ou plastique (cf. équations 1 et 8): plus la force sera importante plus la taille de contact pointe surface sera importante. Plus la surface de contact est grande plus le courant passe et plus la résistance mesurée est faible.

De plus la figure 45 montre le positionnement du cantilever et de la pointe à faible force d'appui (à gauche figure 45) et grande force d'appui (à droite figure 45). À faible force la pointe se pose à la surface et le cantilever ne se déforme pas ce qui fait que la surface de contact dépend du rayon de courbure de la pointe utilisée. Lors d'une force d'appui importante le cantilever se déforme et engendre une torsion de la pointe qui augmente la surface de contact. Pourquoi ne pas toujours appuyer fort si le contact pointe échantillon est meilleur: c'est que plus on appuie plus la pointe s'abîme. De plus la surface peut alors être modifiée, dégradée; des éléments peu adhérents peuvent être déplacés.

Le second paramètre influençant la mesure est la contamination. Des couches adsorbées à la surface du substrat peuvent se fixer sur la pointe et la rendre isolante ce qui perturbe à la fois l'image électrique et celle topographique. Ceci est exacerbé lors de scan de grande échelle (supérieure à 5 μm). Pour remédier à ce phénomène une grande force d'appui est souvent nécessaire pour percer ces couches isolantes. Nous allons voir comment calculer la force d'appui d'une pointe sur la surface, comme le montre l'équation (26) :

$$F_{\text{appui}} = K \cdot \text{sensibilité appareil} \cdot Dv \quad (26)$$

K étant la constante de raideur du cantilever (en N/m), la sensibilité mesurée de l'appareil étant de 50 nm/V et Dv étant la différence de set point appliqué sur l'échantillon en volt. La constante de raideur est donnée par les fabricants de pointes avec une précision de l'ordre de 10 à 20%. Avec les pointes de notre étude on prendra pour une pointe PtIr, $K = 2 \text{ N/m}$ et pour une pointe diamant de $K = 2,5 \text{ N/m}$. Les pointes utilisées sont de la marque Nanosensors, la référence pour les pointes PtIr est PPP-EFM-10 et celle pour les pointes diamant est CDT-FMR-SPL.

Cette technique de mesures présente deux grands avantages qui sont: d'avoir une mesure locale de la résistance et d'avoir une mesure corrélée à la topographie. Cependant elle présente de nombreux inconvénients concernant la reproductibilité des résultats observés due: à l'utilisation de pointes provenant de différents lots sur des études longues, à l'usure de la pointe, au positionnement des contacts, à l'observation de modification de polarisation et de surface ainsi qu'à la difficulté de trouver des objets et de ne pas les déplacer.

d) Méthode PFM

Au sein du laboratoire GeePs une solution à un certain nombre des inconvénients précédemment cités concernant le Resiscope et l'AFM a été développée. Cette méthode est dite PFM (pulse frequency modulation) ou d'imagerie en contact intermittent ou bien encore du mode force pulsée. Celle-ci permet de diminuer les problèmes d'usure de la pointe, de ne pas modifier la surface, ni déplacer les objets tout en permettant d'avoir accès à une image de résistance locale. Cette méthode a été développée par A. Vecchiola au cours de sa thèse [141].

Le principe est d'appliquer à la boucle d'asservissement contrôlant le mode force constante, une sinusoïdale qui va approcher puis successivement éloigner la pointe de la surface au cours du temps (figure 46). Cette méthode permet d'éviter d'avoir la pointe en permanence en contact avec la surface et donc d'éviter un grand nombre de problèmes. Quelques essais ont été réalisés sur des surfaces de graphène déposées sur un substrat doré.

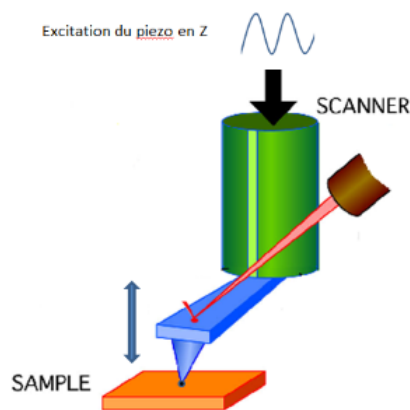


Figure 46: Schéma du principe de fonctionnement du mode force pulsée [141].

3. Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat (figure 47). Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

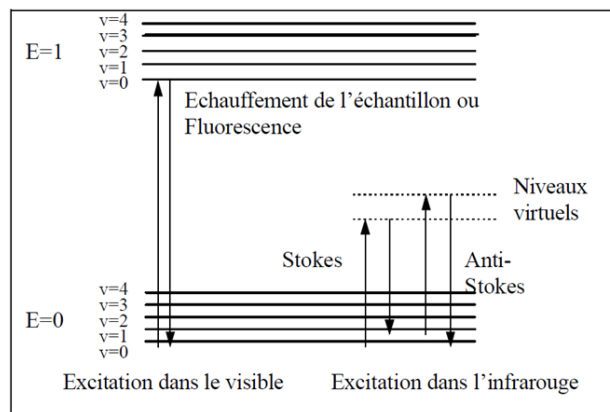


Figure 47: Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.

Lorsqu'on illumine une substance gazeuse, liquide ou solide par une source monochromatique, l'analyse spectrométrique de la lumière diffusée montre que celle-ci contient:

- une raie intense de même fréquence ν_0 que la radiation incidente
- des raies de fréquence σ_i , d'intensité beaucoup plus faible et disposées symétriquement autour du pic principal. On y distingue les raies Anti-Stokes, dont les fréquences correspondantes sont inférieures à σ_0 et les raies Stokes dont les pics sont plus prononcés (pour des fréquences supérieures à σ_0).

Considérons un photon d'énergie $h\nu_0$ rencontrant une molécule ayant deux niveaux d'énergie E_0 et E_1 (on définit $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu_c$). Il y a alors trois cas possibles:

- l'électron repart avec la même énergie (donc la même fréquence), c'est ce que l'on appelle un choc élastique et cela va donner le pic de Rayleigh.

- soit il cède de l'énergie aux molécules pour les porter au niveau énergétique supérieur, ici de E_0 à E_1 et il repart alors avec la fréquence $\nu_0 - \nu_c$ (raies Stokes).

- soit il prélève de l'énergie aux molécules pour les porter à un niveau vibrationnel plus faible, dans notre cas de E_1 à E_0 , et dans ce cas, il repart alors avec la fréquence $\nu_0 + \nu_c$ (raies Anti-Stokes). Dans ces deux cas les chocs sont inélastiques.

Si on suppose le système en équilibre thermique, et que N_{E1} et N_{E0} sont les populations des niveaux E_0 et E_1 alors la répartition de ces populations est définie par la loi de Boltzmann comme suit:

$$\frac{N_{E1}}{N_{E0}} = \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \quad (27)$$

On en déduit que le niveau inférieur est le plus peuplé à température ambiante (300 K), ce qui explique pourquoi la transition Stokes a une plus grande probabilité d'être observée que la transition Anti-Stokes et par conséquent explique aussi l'intensité des pics correspondants.

Les raies Raman peuvent s'expliquer par des transitions énergétiques aussi bien vibrationnelles que rotationnelles. Cependant, dans le cas des liquides et des solides, seules les bandes vibrationnelles sont observées, alors que pour les gaz, ce sont les bandes rotationnelles que l'on observe.

a) Vibration (modèle ondulatoire de l'émission Rayleigh et Raman)

Considérons une onde monochromatique de fréquence ν_0 frappant un échantillon. Le champ électrique de cette onde se met sous la forme:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (28)$$

où E_0 est l'amplitude de l'onde. L'interaction entre le champ électrique et le nuage électronique de l'échantillon va créer un moment dipolaire induit m défini par:

$$m = \alpha E \quad (29)$$

où α est la polarisabilité de l'échantillon. Pour que l'échantillon donne lieu à un effet Raman, la polarisabilité de l'échantillon doit être de la forme:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\delta \alpha}{\delta r} \right) \quad (30)$$

où α_0 est la polarisabilité de l'échantillon à la distance internucléaire d'équilibre r_{eq} , et r la distance internucléaire à tout instant. On a aussi $r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi \nu t)$ où r_m est la séparation nucléaire maximale par rapport à la position d'équilibre.

En substituant les deux dernières relations dans la première en appliquant la formule de trigonométrie $\cos x \cos y = \frac{1}{2} (\cos(x+y) + \cos(x-y))$, et l'on obtient :

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\delta \alpha}{\delta r} \right) \cos[2\pi(\nu_0 - \nu)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\delta \alpha}{\delta r} \right) \cos[2\pi(\nu_0 + \nu)t] \quad (31)$$

Le premier terme de cette équation représente la raie Rayleigh, alors que les deux derniers représentent respectivement les raies Stokes et Anti-Stokes.

b) Règles de transition

Nous pouvons définir le moment de transition d'une molécule diatomique par la formule suivante:

$$R_v = \int \psi_v^* \mu \psi_v r \quad (32)$$

où r est la longueur de la distance internucléaire, ψ_v la fonction d'onde associée à l'énergie vibrationnelle $E_v = h\nu (v + 1/2)$, et μ le moment du dipôle. Pour une molécule homonucléaire, $R=0$. Pour les molécules hétéronucléaires, un développement limité de μ autour du point d'équilibre montre que:

$$R \neq 0 \leftrightarrow \Delta_v = \pm 1 \quad (33)$$

Donc seules les transitions entre deux niveaux énergétiques voisins sont permises. Pour des molécules plus complexes (le résultat précédent est démontré pour des molécules diatomiques), on montre que le nombre de degrés de liberté vibrationnel est de $3N-6$ pour une molécule à N atomes. Cela montre que chaque élément étudié par spectroscopie Raman possède des vibrations propres aux molécules qui le constituent; on peut alors déterminer la composition de la surface observée et son état.

c) Avantages et matériel utilisé

L'utilisation de la spectroscopie Raman s'impose dans l'étude des matériaux car elle permet d'obtenir de nombreuses informations avec facilité. Les caractéristiques de la spectroscopie Raman sont que:

- L'échantillon n'est pas dégradé. La méthode est non-destructive et non intrusive.
- Elle est facile à mettre en œuvre. Le temps de préparation est nul ou quasi nul.
- La nature des échantillons peuvent être: solide, liquide, ou gazeux.
- Elle peut être utilisée pour des matériaux hétérogènes.
- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques.
- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à $10^{-18}m^3$)
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, ou de film)

Le système utilisé dans cette thèse est un système Witec d'imagerie confocale, de spectroscopie Raman et de photoluminescence, qui a été couplé à un AFM et un Résiscope vers la fin de ma thèse, comme le montre la figure 48. Nous avons utilisé un laser d'excitation émettant à $\lambda = 532 \text{ nm}$ et des fibres optiques de diamètre de cœur de $25\mu\text{m}$ pour assurer la confocalité. Le spectromètre assurant l'analyse est muni de deux réseaux:

- 600 traits/mm : résolution spectrale de 3 cm^{-1}
- 1800 traits/mm : résolution spectrale de 1 cm^{-1}

De plus l'appareil est muni d'une plateforme mobile permettant de réaliser des scans en X,Y et en profondeur.

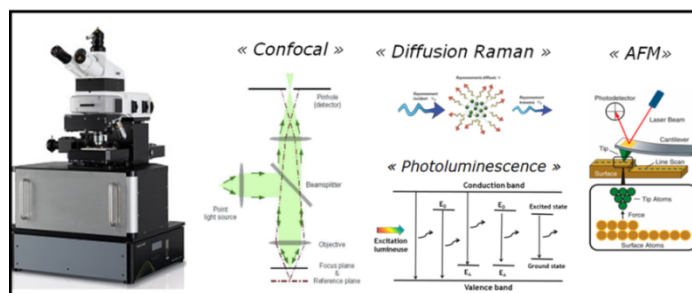


Figure 48: Différents équipements utilisables sur notre spectromètre Raman.

Cette technique analytique appliquée à nos échantillons peut nous renseigner sur la structure chimique des feuillets de graphène (oxydés ou pas), sur leurs épaisseurs (à l'aide de la forme du pic 2D des composés carbonés [143]) et sur leurs "qualités" grâce au pic D correspondant aux "défauts" [13], [15], [144].

4. XPS (Spectroscopie de photo électrons X)

a) Principe

Cette technique consiste à analyser des électrons qui sont émis par un matériau irradié par un flux de photons X provenant d'une anticathode. Le faisceau excitant pénètre le matériau sur plusieurs centaines de nm mais en raison de la faible valeur du libre parcours moyen des électrons dans le matériau seuls les électrons émis depuis les premières couches atomiques seront analysés et donneront des informations sur la composition et la nature des éléments dont ils sont issus. La spectroscopie de photoélectrons constitue donc une méthode d'analyse de surface dont nous allons donner les principes généraux, décrits en détail dans de nombreux ouvrages spécialisés [145]–[147].

b) Principe physique

Le processus de photoémission peut être décrit de la façon suivante : le photon X absorbé par le matériau fournit une énergie supérieure au seuil d'ionisation de l'atome, permettant ainsi de libérer un électron de l'atome (Figure 49). Le photoélectron ainsi émis traverse le matériau et peut subir un certain nombre de chocs inélastiques. Le libre parcours moyen de l'électron entre 2 chocs varie de 0,5 à 5 nm pour un domaine d'énergie compris entre 10 et 1500 eV. Seule l'analyse de ceux arrivant en surface en n'ayant subi aucun choc inélastique est intéressante. En effet l'énergie cinétique E_c de ces électrons est liée à l'énergie de liaison E_l , caractéristique du niveau électronique de l'élément, suivant le principe de conservation de l'énergie par la relation :

$$E_c = h\nu_0 - E_l - \varphi \quad (34)$$

où $h\nu_0$ est l'énergie du photon incident et φ le travail de sortie du spectromètre, c'est la différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de Fermi du spectromètre, ce dernier niveau étant égal à celui de l'échantillon conducteur.

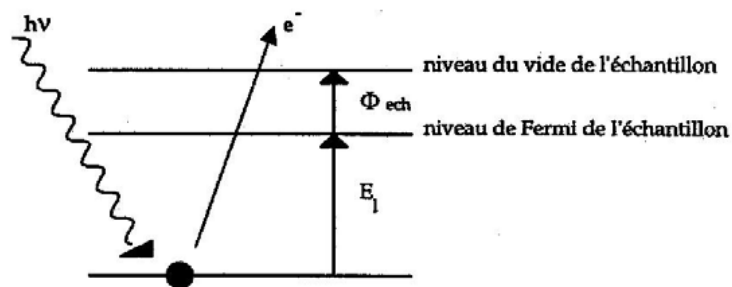


Figure 49: Schéma de principe de l'émission d'un photoélectron.

Les électrons recueillis par le détecteur ayant subi divers chocs inélastiques ainsi que ceux résultant du rayonnement de freinage constituent un fond continu. Les pics caractéristiques des éléments présents dans le matériau analysé ressortent du spectre de fond. L'énergie des niveaux de cœur correspondant à ces pics est sensible à l'environnement chimique de l'atome: ceci se traduit par un déplacement énergétique, appelé déplacement chimique, qui permet d'étudier la forme chimique de l'élément. Ainsi pour des atomes plus électronégatifs entourant l'atome émetteur, le pic sera déplacé vers une énergie de liaison plus grande.

Pour compléter cette analyse élémentaire et moléculaire, une analyse quantitative est réalisée à partir des surfaces des pics représentatifs des éléments présents.

c) Appareillage utilisé

Le système utilisé est une microsonde Versaprobe Phi5000 de Physical Electronics. Les analyses sont faites sous ultra vide (10^{-7} Pa) obtenu par pompage ionique et sublimation de titane.

Les spectres XPS ont été obtenus à l'aide d'une microsonde X monochromatique correspondant à la raie K_{α} de l'aluminium d'énergie égale à 1486.6 eV. Le diamètre du faisceau X est variable, de 10 à 200 μm , correspondant respectivement à une puissance de 1 à 50 W en appliquant une tension de 15 kV. L'analyseur d'électrons est hémisphérique et dispose de 16 channeltrons. L'incidence du faisceau d'électrons est de 45° par rapport à la normale au plan de l'échantillon. Les spectres globaux (représentant l'intégralité de la fenêtre énergétique accessible) ont été obtenus en utilisant une fenêtre énergétique de 187,85 eV, un pas de 0,4 eV et un temps/pas de 20 ms. Ces spectres sont constitués des pics des photoélectrons de cœur et de valence ainsi que des groupes de transitions Auger issus des processus de désexcitation atomique. Les spectres détaillés, réalisés autour des pics caractéristiques de chaque élément détecté, ont été obtenus en utilisant une fenêtre énergétique de 23,5 eV, un pas de 0,1 eV et un temps/pas de 50 ms. Pour compenser les effets de charge observés sur les matériaux isolants, qui pourraient augmenter les énergies de liaison et éventuellement la largeur des pics, un système double de neutralisation de charge est utilisé : un faisceau d'électrons et un faisceau d'ions Ar d'énergie égale à 1 eV et 6 eV respectivement. L'instrument est calibré périodiquement.

sur les pics de cœur $2p_{3/2}$ et de transition LMM d'un échantillon de cuivre, atomiquement propre après abrasion ionique Ar^+ , situés respectivement à 932,7 eV et 918,7 eV.

Les éventuels décapages ont été effectués à l'aide d'un canon à ions Ar opérant sous pompage différentiel et balayant une surface de (2 mm x 2 mm). La tension d'accélération des ions est égale à 2 kV. Dans ces conditions, la vitesse de décapage est de 5,2 nm/min pour des couches de SiO_2 .

Le système d'acquisition des données enregistre le nombre d'électrons en fonction de leur énergie cinétique. Le traitement de ces données est assuré par le logiciel Multipak développé par Ulvac-Phi. L'analyse quantitative XPS se fait par calcul de l'aire du pic, après soustraction du fond continu suivant la méthode de Shirley, pondérée par un coefficient de sensibilité caractéristique de l'orbitale atomique, défini à partir des valeurs des sections efficaces d'ionisation établies par Wagner et Scofield. On obtient ainsi des quantités relatives, par comparaison avec d'autres éléments observés lors de la même analyse. L'analyse moléculaire d'un pic large se fait par recombinaison à l'aide de composantes, à base de fonctions symétriques de type Gaussienne/Lorentzienne, représentatives de liaisons possibles et cohérentes avec les autres éléments détectés.

5. Mesures électriques macroscopique

Il s'est révélé au cours de l'étude bibliographique que l'évaluation des films de graphène / GMF était réalisé selon deux critères. Un premier étant l'épaisseur et un deuxième étant la résistance par carré du film (sheet resistance). Le premier paramètre est particulièrement important pour la transparence du film obtenu dans le cadre de travaux sur des électrodes transparentes. Dans le cadre d'un film conducteur ou d'un revêtement de contact électrique la transparence n'est pas critique. La principale propriété pour les travaux visant à réaliser un film conducteur est une valeur de résistance/carré faible. La référence dans ce domaine reste les travaux de Bae *et al.* qui ont réussi à montrer la faisabilité d'un film transparent de 77 cm par 77 cm possédant une résistance/carré de $125 \Omega/\square$ [14]. Ce résultat est obtenu pour un dépôt de graphène par CVD. En ce qui concerne les films de graphène réalisés par exfoliation liquide la mesure est rendue difficile par la morphologie des films qui ne sont pas couvrants. Les meilleurs résultats obtenus sont présentés par l'équipe de Coleman *et al.* qui ont réalisé des films de quelques centimètres carrés et présentant des résistances de l'ordre de $10^4 \Omega/\square$ [137], [148], [149].

Ces mesures sont réalisées le plus souvent à l'aide de la méthode dite de Van der Pauw [150]–[153]. Cette méthode s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact de forme quelconque dont l'épaisseur d est petite par rapport aux dimensions latérales.

Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique. Dans notre cas on évapore une première couche de 100nm d'épaisseur de chrome qui sert de couche d'accroche entre le film de graphène et l'électrode. L'électrode déposée est en aluminium et fait 500nm d'épaisseur. Ce choix de matériaux d'électrode a été orienté par les travaux décrits dans [154] qui montrent

que pour un contact métal/semi-conducteur pour optimiser la mesure électrique il fallait que le matériau et l'électrode aient la même valeur de travail de sortie. Dans le cas du graphène et du carbone le travail de sortie se situe aux alentours de 4-4.5 eV et celui de l'électrode réalisé avec du chrome et de l'aluminium est de 4.1 eV. Nous avons donc réalisé un masque nous permettant de déposer les électrodes sur nos film obtenu par filtration, comme le montre la figure 50.

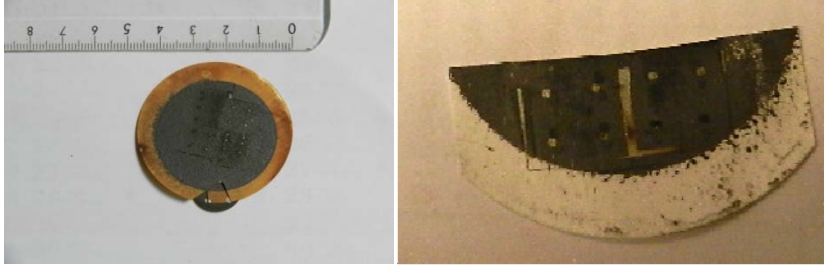


Figure 50: Photos du film et des électrodes déposé dessus.

En appliquant un courant entre deux points consécutifs (1) et (2) et en mesurant la tension entre les deux autres points (3) et (4) on obtient une résistance $R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}}$. Afin d'obtenir une résistance indépendante de la surface et du volume on tourne l'échantillon de façon circulaire pour faire varier les contacts (Figure 501). Nous obtenons alors différentes résistances correspondant à différentes configurations des mesures de tensions et d'imposition des courants.

$$R_A = \frac{V_{4,3}}{I_{1,2}}, R_B = \frac{V_{1,4}}{I_{2,3}} \quad (35)$$

Entre ces deux résistances il existe la relation suivante:

$$\exp\left(-\frac{\pi R_A}{R_{\square}}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_B}{R_{\square}}\right) = 1 \quad (36)$$

où $R_{\square}$ est la résistance/carré ou sheet resistance. On peut donc en déduire la résistance/carrée du matériau en sortant $R_{\square}$ de l'équation (38), nous obtenons alors:

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\text{Log } 2} \frac{R_A + R_B}{2} f \quad (37)$$

Où f est fonction de (R_A/R_B) . Dans le cas général où les résistances mesurées sont symétriques (donc $R_A = R_B = R$) nous pouvons simplifier le calcul de la résistance/carrée en:

$$R_{\square} = \frac{\pi R}{\text{Log } 2} \quad (38)$$

Il ne reste plus qu'à poser les pointes à l'aide d'un support à pointe et microscope de marque Bausch & Lomb (figure 51) et de brancher les pointes électrique à une source Keythley 2450 source meter. Toutes nos mesures ont été obtenues en fixant la valeur de courant à 1 mA.

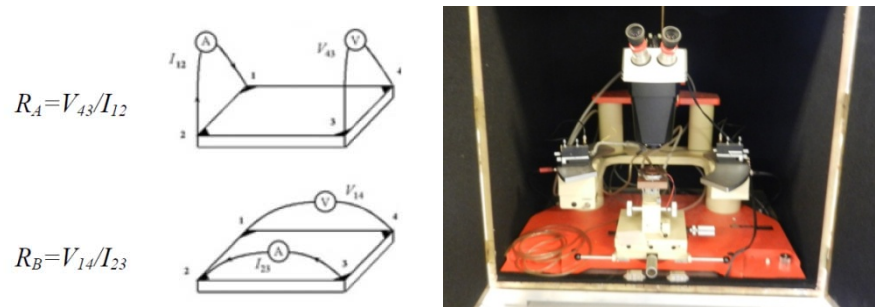


Figure 51: A gauche: schéma de mesure Van der Pauw, à droite: photo de l'installation nécessaire aux mesures.

IV. Réalisation de feuillets

Dans le cadre de cette étude, nous avons dû prendre en compte les conditions spécifique à la réalisation de revêtement, comme l'utilisation de solvant:

- peu cher,
- moins toxique (que le NMP et DMF),
- très volatil (pour diminuer au maximum les problèmes de contamination),
- ayant une tension de surface comprise entre 20 mN/m² et 50 mN/m².

Notre choix s'est donc porté sur deux solvants courants ayant une tension de surface proche, de l'ordre de 25 mN/m² qui sont l'acétone et l'isopropanol.

La première partie de ce chapitre est une étude préliminaire qui va nous permettre de regarder le comportement de nos GMF avec les différents instruments de mesures. La deuxième partie rassemble les résultats de l'étude des paramètres expérimentaux pour l'exfoliation. Cette étape est importante car elle nous permet de mettre en place un protocole de réalisation des feuillets et de leur caractérisation. La dernière partie décrira la mise en œuvre de films à partir de feuillet pour une application aux contacts électriques.

Tout au long de ce chapitre nous allons parler de Graphène Multi-Feuillets (GMF); ces multifeuillets déposés à partir des différentes suspensions auront des épaisseurs comprises entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres. Pour la suite de cette étude et pour faciliter la compréhension, nous parlerons alors de GMF.

A. Introduction

1. Choix des substrats

Pour caractériser les suspensions de graphène réalisées dans notre étude nous serons amenés à déposer les flakes des suspensions sur des substrats pour pouvoir les observer et les analyser. Pour la plupart des techniques de caractérisations il faudra des substrats peu rugueux simples chimiquement, reproductibles et pouvant être éventuellement conducteurs.

Nous avons donc sélectionné deux substrats qui nous permettront de faire l'ensemble des analyses: un substrat en SiO₂ et un autre en or évaporé sur du silicium. Les références de ces deux substrats ont été présentées dans le chapitre 3. Ces substrats seront dimensionnés pour rentrer dans les différents appareils (AFM, XPS, Raman). Ils seront découpés en carré de 1 cm par 1 cm (figure 52).

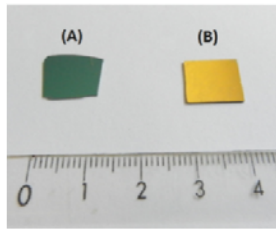


Figure 52: Photo des substrats découpés, (A) de silicium, (B) d'or évaporé sur silicium.

Dans un deuxième temps des substrats industriels seront utilisés. Il s'agit de plaquettes d'alliage cuivreux avec un dépôt d'or galvanique sur une sous couche de nickel. Ces échantillons sont décrits plus en détail dans le paragraphe sur les premiers essais tribologiques (chapitre X).

2. Caractérisation des substrats

Il est nécessaire de préparer la surface du substrat et de réaliser des références avec, l'AFM à pointe conductrice et l'XPS (figure 53). Dans le chapitre 3 nous avons vu le fonctionnement théorique de l'AFM, mais dans cette partie nous allons présenter et commenter les difficultés observées lors de l'utilisation du Résiscopie.

Pour réaliser des observations dans des conditions reproductibles, nous avons mis en place une procédure de nettoyage des substrats afin d'éliminer au maximum la contamination de surface.

a) Substrats dorés: XPS

Les substrats d'or et de silicium ont été nettoyés aux ultrasons dans du méthanol pendant 5 minutes puis séché au diazote (99,98% de pureté). Une fois cette première étape passée le substrat a été soumis 10 minutes aux UVO, puis rincé 10 minutes aux ultrasons dans éthanol. Finalement l'échantillon était séché sous diazote. L'état de la contamination avant et après la procédure de nettoyage a été vérifié par XPS.

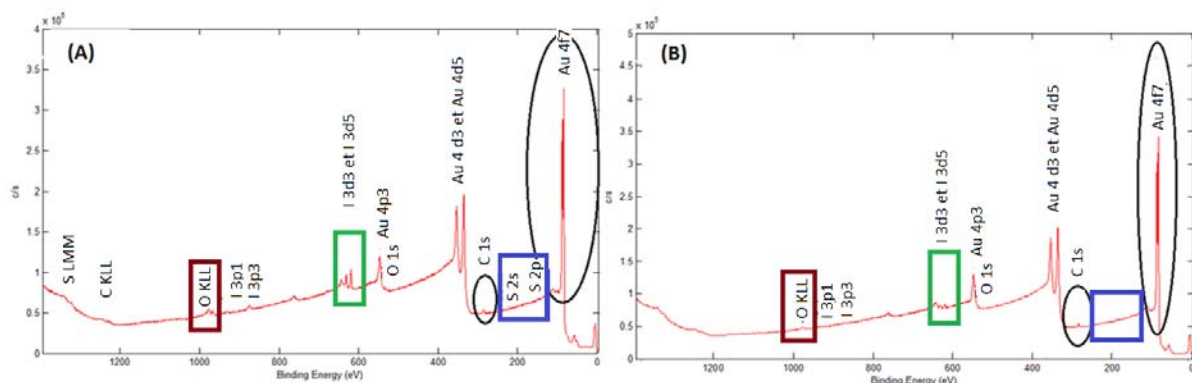


Figure 53: Spectres XPS de la surface du substrat d'or évaporé sur Si, (A) avant nettoyage et (B) après nettoyage. On observe la présence d'oxygène, d'iode et de soufre avant nettoyage.

L'étude XPS (Tableau 5) montre l'effet positif du nettoyage: la proportion d'or observé passe de 64% à 70%. Les spectres montrent que la majorité de la contamination est de la contamination dite "carbone". L'étude de ces spectres XPS montrent l'amélioration de l'état de propreté de la surface mais aussi que la procédure de nettoyage n'est pas totalement efficace.

% atomique	avant nettoyage	après nettoyage
Au (4f)	64	70
C (1s)	25	24
O (1s)	5	4
I (3d5)	3	1
S (2p)	2	0

Tableau 5: Composition de la surface avant et après nettoyage.

b) Substrats dorés: AFM

Même nettoyée la surface dorée comporte une contamination qui va perturber les mesures de topographie ainsi que les mesures électriques réalisées par AFM. Nous allons maintenant observer la surface de l'or avec un AFM Résiscope pour étudier le comportement de celui-ci dans différentes conditions. Avant cela nous allons faire un petit rappel sur le fonctionnement de la mesure électrique.

Pour caractériser nos substrats nous avons donc réalisé un balayage à différentes force d'appui sur la même zone de 1 μm par 1 μm , un balayage à différentes force d'appui. La surface que l'on étudie est un substrat dorée; il s'agit d'or évaporé sur du silicium. La pointe choisie pour ces mesures est une pointe platine avec un revêtement Iridium (PtIr), la surface ayant préalablement suivi le protocole de nettoyage pour avoir le minimum de contamination.

La figure 54 représente les images de résistance électrique obtenues avec le Résiscope. L'image de gauche montre les différentes cartes électriques et celle de droite les histogrammes correspondants à l'ensemble des mesures de chaque carte. Une image électrique est composée de 262 144 points de mesures (512 x 512). Les histogrammes servent à réaliser un travail statistique sur ce grand nombre de mesures. En effet ils permettent de visualiser la répartition des résistances et d'avoir accès à la résistance moyenne ainsi qu'aux valeurs de LogR, de résistance minimale et maximale.

Ces deux outils d'analyse sont très précieux, car ils nous permettent de voir le comportement local de la résistance grâce à la carte et à l'aide de l'histogramme de comprendre plus quantitativement le comportement global avec la résistance moyenne et la distribution des différents points mesurés. L'histogramme peut être obtenu pour l'image entière ou seulement pour une zone sélectionnée.

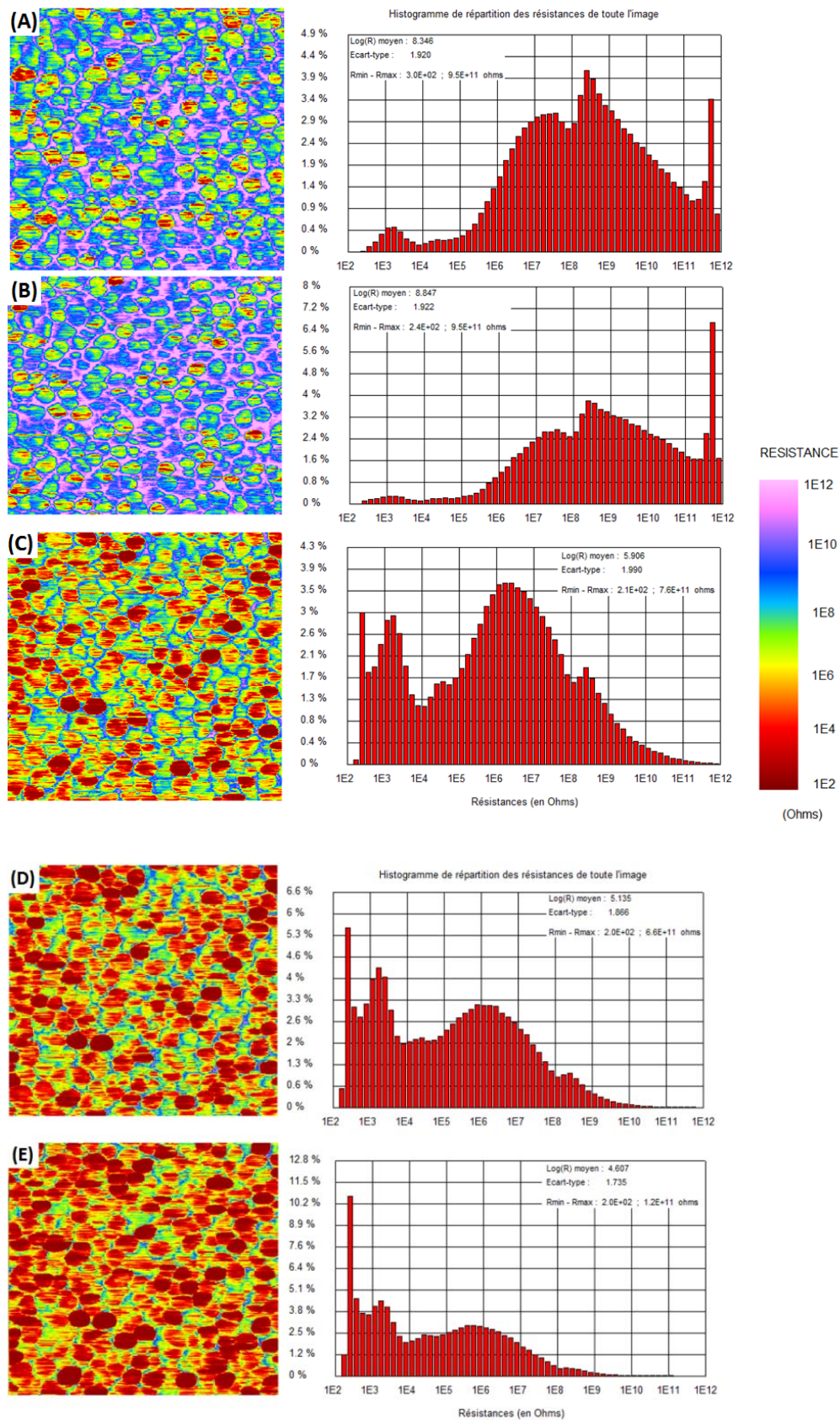


Figure 54: Evolution des cartes électriques d'une même surface d'or évaporé sur silicium obtenues par AFM-Résiscope pour différentes forces appliquées. A gauche carte électrique et à droite histogramme de répartition des résistances. La même zone de $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ est scannée. Pointe PtIr. (A) force d'appui de 10 nN , (B) 20 nN , (C) 30 nN , (D) 40 nN et (E) 50 nN .

La zone scannée par l'AFM dans la figure 54 (A à E) est la même. Sur l'ensemble de ces images nous observons les grains d'or évaporé sur silicium, de formes arrondies.

Nous observons sur les différentes cartes un pavage de forme arrondies correspondant aux grains d'or. Nous voyons que les sommets de ces grains d'or sont plus conducteurs que la base de ceux-ci. Nous constatons aussi que plus la force d'appui est grande plus la proportions des grains conducteurs augmente.

Nous voyons grâce aux histogrammes que pour l'ensemble des différentes forces d'appui, la résistance minimum observée est autours de 200 à 300 Ω , ce qui correspond à la valeur de résistance de la pointe Ptlr. Les valeurs de $\overline{\text{LogR}}$ diminuent quand la force augmente.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant toutes les valeurs de résistance intéressante en fonction de la force d'appui.

Force d'appui (nN)	$\overline{\text{LogR}}$	R_{min} (en Ω)	R_{max} (en Ω)
(image A) 10	8,3	300	$9,5.10^{11}$
(image B) 20	8,8	240	$9,5.10^{11}$
(image C) 30	5,9	210	$7,6.10^{11}$
(image D) 40	5,1	200	$6,6.10^{11}$
(image E) 50	4,6	200	$1,2.10^{11}$

Tableau 6 : Récapitulatif des valeurs de résistance minimum, maximum et moyenne mesurées sur un échantillon d'or à différentes force d'appui pour une pointe Ptlr.

Le premier constat que l'on peut faire en observant la figure 54, c'est que plus on appui avec la pointe sur la surface plus la résistance baisse. Cela est confirmé dans le Tableau 6 ou le $\overline{\text{LogR}}$ diminue avec la force d'appui. On passe de $\overline{\text{LogR}} = 8,3$ pour une force d'appui de 10 nN à $\overline{\text{LogR}} = 4,6$ pour une force d'appui de 50 nN. Cette diminution est aussi observable pour les valeurs de résistances minimums et maximums.

En repartant de la formule de la résistance de constriction (équation 26), nous pouvons lier la force d'appui avec la surface de contact entre la pointe et l'échantillon [155]:

$$R = \frac{4 \rho l}{3 \pi a^2} \quad (11)$$

$$a = \left(\frac{3 F R_p}{4 E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

$$\text{avec, } \frac{1}{E^*} = \frac{1-v_1^2}{E_1} - \frac{1-v_2^2}{E_2} \quad (2)$$

Où a est le rayon de contact, F la force appliquée, R_p le rayon de courbure de la pointe, E le module d'Young et v le coefficient de poisson des matériaux. Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les différentes valeurs et le rayon de contact associé.

Pour estimer la résistance de constriction, on se met dans le cas d'un modèle sphère/plan (11) en supposant que le contact est élastique, il ne nous reste plus qu'à estimer le rayon de contact des pointes en fonction de la force d'appui. Nous avons rassemblés les valeurs nécessaires à ces calculs et les valeurs calculées de a dans le tableau ci-dessous.

	E en (GPa)	Rp (en nm)	ν	a (en nm), pour F=10nN	a (en nm), pour F=50nN	a (en nm), pour F=100nN
Pointe PtIr	528	25	0.26	≈ 1	≈ 1.5	≈ 2
Pointe diamant	1000	100	0.1	≈ 2	≈ 3	≈ 4
Surface d'or	78	/	0.42	/	/	/

Tableau 7: Valeurs nécessaires au calcul du rayon de contact entre une pointe et une surface dorée.

On peut conclure que plus la force d'appui de la pointe est forte plus la surface du contact est importante et plus la résistance de constriction diminue et plus la résistance mesurée est faible. On peut estimer la valeur de la résistance de constriction avec l'équation (10) pour une pointe PtIr pour les différentes forces d'appui. On obtient une valeur de résistance de $R_c \approx 11 \Omega$, pour $F = 10 \text{ nN}$, $R_c \approx 7 \Omega$, pour $F = 50 \text{ nN}$ et $R_c \approx 5 \Omega$, pour $F = 100 \text{ nN}$. Si on compare ces valeurs à celles rapportées dans le tableau 6, on constate que le terme prépondérant est la résistance pointe/levier ($R_{\min}$) mais que d'autres composantes telles que la contamination contribuent aussi aux valeurs locales mesurées car la valeur moyenne $\overline{\text{LogR}}$ varie de 4.6 à 8.3

En utilisant une force d'appui pointe/surface élevée on peut s'affranchir des phénomènes de contamination mais une détérioration du contact, en particulier de la pointe, est possible. Les différents phénomènes qui peuvent survenir sont :

- usure de la pointe
- déformation de la surface
- contamination de la pointe
- déplacement des objets sur la surface

Dans les essais reportés figure 54 peu de problèmes d'usure et de contamination de la pointe ont été observés du fait de la surface réduite du balayage (scans $1 \mu\text{m}$ par $1 \mu\text{m}$). Ceux-ci peuvent être importants lorsque la surface balayée est grande. En conclusion pour réaliser des mesures sur différents échantillons il faudra trouver à chaque fois un compromis entre la dimension de la zone balayée et la force appliquée afin d'obtenir les cartes topographiques et électriques les meilleures. En général la force d'appui maximale appliquée dépassera rarement 100 nN .

B. Etude des paramètres

Nous avons vu dans le chapitre 2, que les paramètres pour réaliser une suspension, ont été très étudiés. L'une des études les plus complètes est proposée par Coleman *et al.* [20], [124] et montre l'effet de ces différents paramètres. Nous avons donc commencé par regarder le comportement de nos suspensions en utilisant des paramètres de durée des ultrasons et de centrifugation des suspensions ayant des valeurs proches de celles étudiées par Coleman *et al.*

1. Les suspensions:

Les premiers essais décrits dans ce paragraphe avait pour but d'orienter le choix de protocole d'élaboration des suspensions. Nous allons présenter ces 3 suspensions dont l'étude a permis d'avancer sur la connaissance des paramètres suivants:

- Durée des ultrasons
- Durée de chauffage
- Choix des solvants et mélanges
- Concentration des feuillets
- Méthodes de dépôt
- Mis en place d'une procédure de caractérisation

Toutes les suspensions réalisées dans cette étude ont été faites à partir de la poudre commerciale AO-3 de graphène (Graphene Supermarket) à laquelle un certain volume de solvant est ajouté.

La suspension 1 est une suspension de graphène dans de l'acétone à une concentration de 2.5 g/L. La durée des ultrasons pour séparer les feuillets a été de 5 heures. Par la suite la solution est passée 30 minutes dans une centrifugeuse à 500 rotations par minutes et on ne conserve que le surnageant.

La suspension 2 est une suspension dans de l'acétone et de l'isopropanol (4:1) avec une concentration de 10 g/L. La durée des ultrasons était de 20 heures.

La suspension 3 a été préparée dans de l'acétone et de l'isopropanol et de l'eau (5:5:2) avec une concentration de 8 g/L. La durée des ultrasons était de 24 heures et la solution a été chauffée 1 minute à 60°C.

	Concentration (g/L)	Solvants	Durée US (en h)	Chauffage	Centrifugation
Suspension 1	2.5	Acétone	5	Non	30 min à 500 rpm
Suspension 2	10	Acétone / isopropanol	20	Non	Non
Suspension 3	8	Acétone / isopropanol / eau	24	1 min à 60°C	Non

Tableau 8: Récapitulatif des caractéristiques et des paramètres utilisés pour l'exfoliation des suspensions 1, 2 et 3.

Ces suspensions ont permis d'observer différents comportements en fonction des solvants choisis, de la durée des ultrasons, du chauffage et de la centrifugation. Pour être sûrs de l'impact de chacun de ces éléments, nous avons fait varier un ou plusieurs paramètres pour mettre en évidence l'impact positif ou négatif de ceux-ci.

Nous avons commencé par regarder l'impact de la méthode de dépôt en utilisant la suspension 1 afin d'évaluer l'effet de la méthode sur la morphologie (forme et épaisseur) et sur les propriétés électriques microscopiques des feuillets déposés.

2. Impact des méthodes de dépôt sur la suspension 1:

La première étape à réaliser pour étudier une suspension était de déposer des feuillets individuels sur un substrat. Nous avons essayé plusieurs méthodes de dépôt. Dans ce paragraphe, nous avons donc cherché à voir quelles méthodes pouvaient être les plus intéressantes pour réaliser un dépôt permettant de bonnes observations. Les images présentées ci-dessous sont issues de la réalisation de 5 suspensions différentes. Il y a eu 14 échantillons mesurés à l'AFM Résiscope et 332 cartographies réalisées. De plus, 15 spectres Raman ont été réalisés.

a) Drop casting ou dépôt par goutte

Le drop casting, dont le principe a été développé dans le chapitre 3, consiste à déposer sur une surface plusieurs gouttes de la suspension jusqu'à recouvrement total de la surface, puis à laisser évaporer la solution. Nous avons donc réalisé dans cette étude préliminaire plusieurs dépôts avec la suspension 1 pour voir si le mécanisme de dépôt était répétable et reproductible. Les substrats utilisés sont des échantillons d'or de 1 cm par 1 cm. Un grand nombre de cartographies a été réalisé et la Figure 55 est représentative de l'ensemble des mesures. Elle est réalisée sur une surface de 20 μm par 20 μm avec une pointe PtIr et une force d'appui de 10 nN.

La Figure 55(A) montre la topographie de l'échantillon et la forme des feuillets déposés. Nous observons beaucoup d'éléments différents comme des petits patches de dimension inférieure à 1 μm et des patches plus imposants de l'ordre de quelques microns. La figure montre que

beaucoup de ces patchs se sont regroupés et que l'épaisseur des amas peut dépasser 2 μm (maximum de l'échelle de hauteur). La Figure 55 (B) représente la carte électrique réalisée à partir de l'ensemble des résistances locales mesurées avec l'AFM Résiscope. On observe deux types de zones: un premier type de zone où les valeurs de résistances mesurées sont $R < 10^{12} \Omega$ et un deuxième où les résistances sont plus élevées que la capacité de mesure de l'appareil ($R \geq 10^{12} \Omega$). Les zones plus « conductrices » correspondent au substrat doré alors que les zones « isolantes » correspondent aux dépôts. Les Figure 55 (C et E) montrent des profils topographiques extraits de la carte (A). L'épaisseur minimum de feuillets et amas de feuillets est de 75 nm et que la majorité des amas a une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres. La Figure 55 (D) représente le profil de résistance associé au profil topographique de l'image Figure 55 (C). Nous y voyons que les valeurs de résistances sur la partie correspondant à l'or sont élevées et varient beaucoup $10^4 \leq R \leq 10^{11} \Omega$. On observe aussi que la plupart des feuillets ou amas de feuillets déposés ont des valeurs de résistance non mesurables.

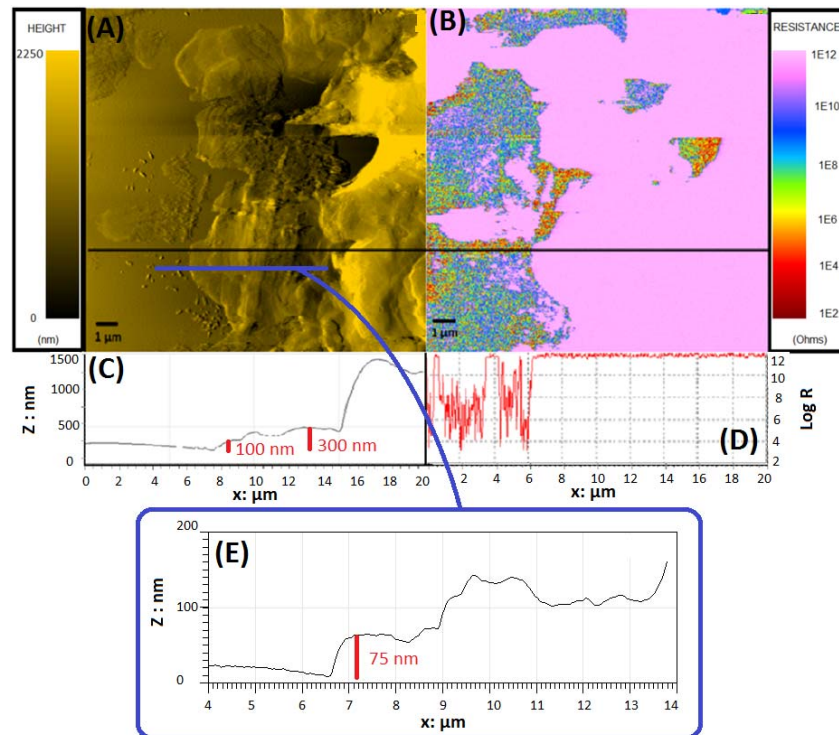


Figure 55: Cartes topographique et électrique d'un dépôt par drop casting de la suspension 1 sur un substrat d'or; pointe PtIr à une force de 10 nN (A) image topographique. (B) image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne.

L'image de topographie de 20 μm x 20 μm de la Figure 55 (A) montre qu'avec cette méthode on dépose beaucoup de matière. Cependant l'inconvénient majeur semble être la recombinaison des feuillets comme nous le voyons sur le profil Figure 55 (C). Ce phénomène dépend du mouillage de la suspension sur la surface au moment du dépôt ainsi que des phénomènes de

démouillage lors de l'évaporation du solvant. Lors de l'évaporation de la suspension sur le substrat, la goutte déposée va former une couche mince qui va se réduire jusqu'à former des zones indépendantes sèches ou mouillées. Les feuillets se concentrent dans ces zones où le solvant se rassemble et finissent par se déposer au même endroit. L'image topographique (A) montre qu'une grande partie de la surface est recouverte, environ 70%. Pour évaluer le taux de recouvrement observé on fait sur chaque cartographie le rapport entre la surface avec un dépôt et la surface totale scannée. Les valeurs données dans ce chapitre correspondent aux valeurs moyennes observées sur l'ensemble des scans concernant une suspension.

La Figure 56 représente l'histogramme des valeurs de résistance représentées sur la carte Figure 55 (B). Cet histogramme nous renseigne sur la distribution des valeurs de résistance et donne la valeur moyenne de la résistance sur la zone balayée ou sur une zone choisie. On voit que 70% des valeurs mesurées sont supérieures à $5 \cdot 10^{11} \Omega$. A partir de l'image électrique du profil de résistance Figure 55 (B et D) et l'histogramme des résistances Figure 56, nous mettons en évidence deux zones de conduction différentes. Une première où la résistance est élevée mais mesurable $\overline{\text{LogR}} = 8.3$ qui correspond à l'or avec une contamination résiduelle et une deuxième isolante qui correspond aux dépôts dont la résistance est supérieure à $10^{12} \Omega$.

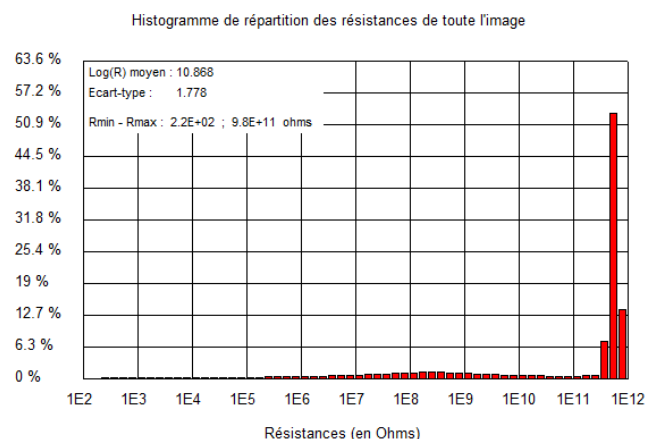


Figure 56: Histogramme des valeurs des résistances correspondant à la carte électrique de la Figure 55 (B).

b) Dip coating ou dépôt par trempé

Le dip coating comme vu dans le chapitre précédent consiste à immerger une surface dans une suspension, puis de remonter précautionneusement le substrat immergé pour que les particules en suspension se déposent à la surface. Nous avons donc réalisé plusieurs échantillons pour voir si le mécanisme de dépôt était répétable et reproductible. Cela nous a conduit à réaliser de nombreux balayage et l'image 57 ci-dessous est représentative de l'ensemble des observations.

La Figure 57 (A) montre la topographie de l'échantillon et la forme des feuillets déposés. Nous observons peu de matière qui a été déposée. Il y a des petits patches de dimension inférieure à 500 nanomètres et un groupe de feuillets plus imposant de presque 10µm de large. L'image topographique et le profil de hauteur Figure 57 (A et C) montrent que ce groupe provient de la réagglomération de plusieurs patches. L'épaisseur de cet amas est de 100 nanomètres au minimum et presque 500 nm au maximum. La carte électrique de la Figure 57 (B) montre deux zones, une première plutôt conductrice correspondant à l'or et une seconde où les valeurs de résistance sont très élevées et qui correspond aux feuillets déposés. La Figure 57 (D) montre le profil de résistance associé au profil de hauteur de l'image 57 (C). Nous y voyons que les valeurs des résistance sur la partie correspondant à l'or sont élevées et fluctuantes $10^4 \leq R \leq 10^{11} \Omega$ et que sur l'amas elles sont supérieures à $\geq 10^{12} \Omega$.

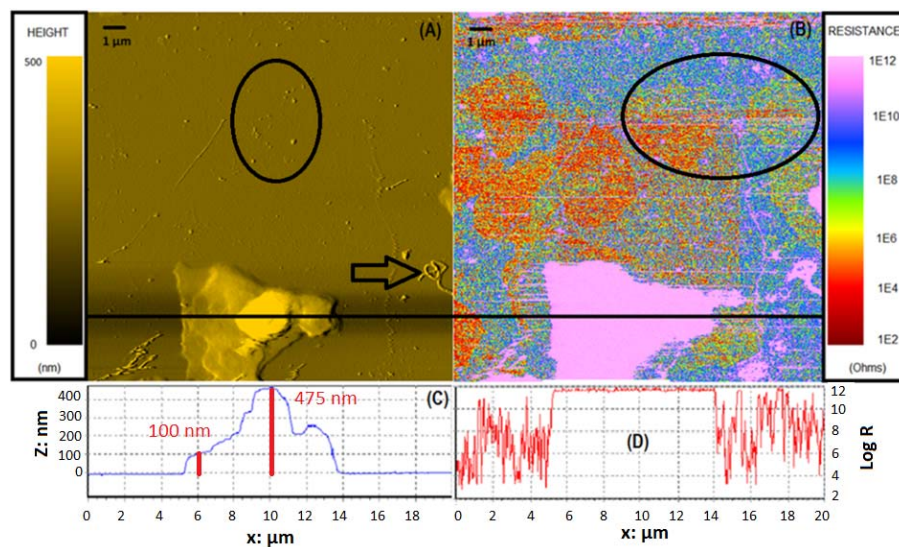


Figure 57: Cartes topographique et électrique d'un dépôt par dip coating de la suspension 1 sur un substrat d'or évaporé; pointe PtIr à une force de 10 nN (A) image topographique. (B) image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait au niveau de la ligne.

La carte topographique Figure 57 (A) montre deux types d'objets, certains de très petite taille et d'autres de grande taille. Il y a peu de feuillets déposés par la méthode de dip coating comparativement à celle de drop casting.

Les GMF ainsi déposés peuvent être très petits, de diamètre inférieur à quelques dizaines de nanomètre Figure 57 (A) ou la Figure 58. Le taux de recouvrement est de l'ordre de 15% sur cette image, bien inférieur au 70% du drop casting. L'étude du profil Figure 57 (C) montre un grand amas de GMF qui fait environ 8 µm de large et sur lequel on peut voir que plusieurs couches de feuillets sont venues se déposer. Comme pour le drop casting l'épaisseur minimale est de l'ordre de 100 nm et les amas de GMF atteignent plus de 400 nm d'épaisseur.

On voit sur la carte des résistances Figure 57 (B) des formes récurrentes discoïdes de couleur rouge ou verte sur l'or qui correspondent à des zones de résistances plus faibles qu'ailleurs.

On peut émettre comme hypothèse que le mouillage de l'échantillon n'a pas été uniforme. Lors du dépôt des microgouttes apparaissent à la surface qui vont soit localement nettoyer la surface soit déposer de la contamination comme le montre la flèche Figure 57 (A). L'image Résiscope Figure 57 (B) nous montre que les GMF obtenus à partir de la suspension 1 ont une résistance élevée supérieure à la valeur de saturation de l'appareil.

L'uniformité du dépôt et la contamination de la surface ne sont pas maîtrisés dans le cas des dépôts par dip coating et drop casting.

Nous avons réalisé un balayage sur ces petits feuillets pour mieux les définir. La Figure 58 (A) montre deux petits patchs déposés sur la zone de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. Le profil de hauteur (C) montre que l'épaisseur de ces objets est de 10 nm. L'image de résistance Figure 58 (B) montre que la résistance de ces objets est très élevée $R \geq 10^{12}\ \Omega$. Néanmoins c'est toute la surface qui présente des valeurs élevées de résistance dues à des problèmes de contamination.

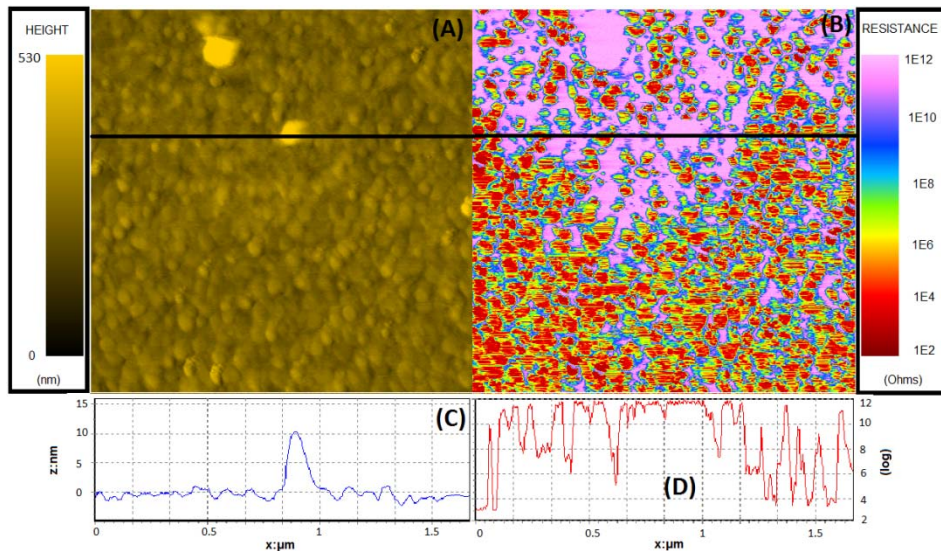


Figure 58: Cartes topographique et électrique d'un dépôt par dip coating de la suspension 1 sur un substrat d'or; pointe Ptlr à une force de 10 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil tracé de la topographie et profil de résistance extrait au niveau de la ligne.

La Figure 59 représente l'histogramme des résistances correspondant à la Figure 58 (B). Cet histogramme nous renseigne sur la valeur moyenne de la résistance de l'or. Nous observons trois zones dans l'histogramme, une première dont la résistance moyenne est faible ($\overline{\text{Log}R} = 3.5$) correspond aux sommets des grains d'or, une seconde qui correspond aux différentes parties des grains d'or dont la résistance est comprise entre $10^6 \leq R \leq 10^9\ \Omega$, et une dernière zone où la résistance moyenne est importante, supérieure à $10^{12}\ \Omega$, correspondant au graphène et aux différentes contaminations.

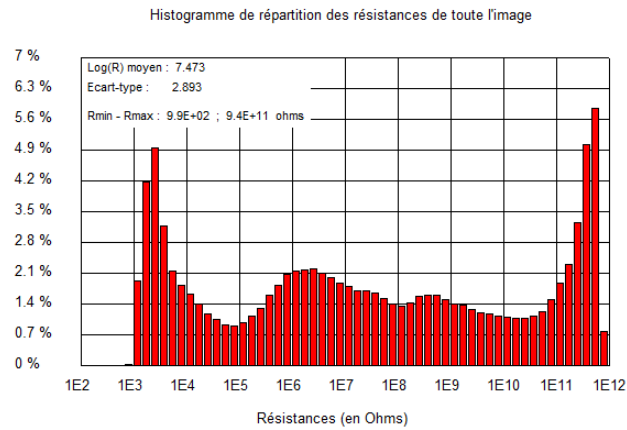


Figure 59: Histogramme des valeurs des résistances correspondant à la surface d'or de la Figure 58 (B).

c) Dépôt par spray

Le dépôt par spray consiste à propulser à l'aide d'un flux de gaz une suspension sur une surface. Cette technique est utilisée pour déposer des feuillets à partir de la suspension 1. De nombreux balayages ont été réalisés et le résultat présenté ci-après représente le comportement le plus fréquemment observé. Il est important de signaler que différents essais ont été réalisés et qu'il s'agissait des premiers essais de spray de graphène; les dépôts et les mesures ont été difficiles à réaliser à cause du choix des paramètres et des problèmes de caractérisations.

Les cartographies suivantes ont été réalisées avec une pointe diamant avec une force d'appuie plus élevée que précédemment.

La Figure 60 (A) montre un large patch de GMF et dans le coin en haut à gauche des petits feuillets. L'image de résistance Figure 60 (B) montre que ces patches ont une résistance très élevée à $R \geq 10^{12} \Omega$. Sur le profil topographique (C) on voit que l'épaisseur minimum de l'amas est de 75 nm et que l'épaisseur maximum est de l'ordre de 200 nm.

Le profil de résistance (D) montre que la résistance de l'or est faible, aux alentours de $\overline{\text{Log}R} = 4$, avec peu de perturbations et que la résistance mesurée au niveau des feuillets est supérieur à $R \geq 10^{12} \Omega$.

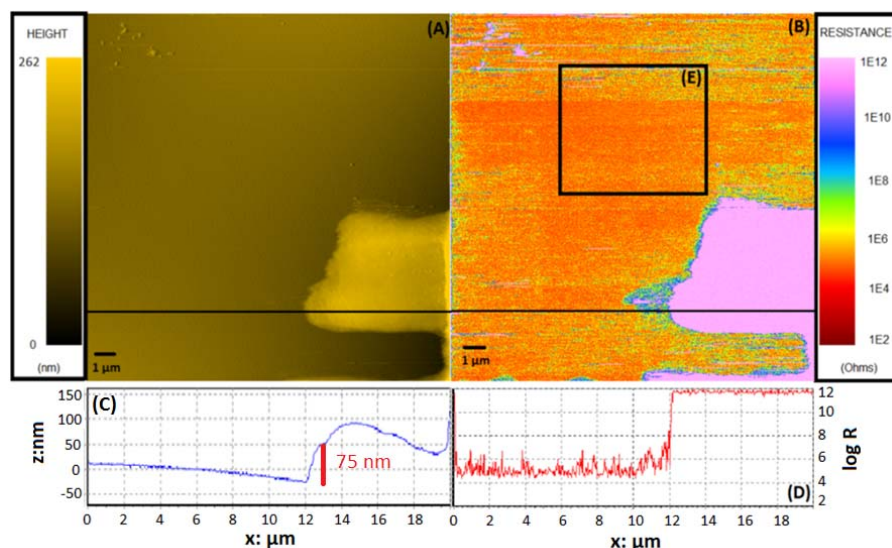


Figure 60: Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 1 sur un substrat d'or; pointe diamant à une force de 75 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait au niveau de la ligne.

On observe que l'or a une faible résistance moyenne. Il faut prendre en compte que le type de pointe a changé par rapport aux images précédentes effectuées avec une pointe PtIr alors qu'ici il s'agit d'une pointe diamant. De plus la faible valeur de résistance de la surface d'or peut être due à la force d'appui un peu plus importante que dans les deux premiers cas. Il y a moins de variations de la résistance sur l'or car le rayon de courbure des pointes de diamant est plus grand que celui des pointes PtIr; une pointe diamant ne permet pas de mesurer la contamination retenue entre les grains d'or.

La Figure 61 montre la distribution des résistances mesurées sur la surface de l'or. Nous observons un pic principal aux alentours de $8.10^4 \Omega$. La valeur moyenne de la résistance sur l'or est $\overline{\log R} = 5,1$ avec des valeurs minimum et maximum de la résistance de $R_{min} = 2.10^4 \Omega$ et $R_{max} = 9.10^{11} \Omega$. La valeur minimum mesurée est proche de la résistance la plus basse que l'on puisse atteindre avec une pointe diamant. Cette résistance est de l'ordre de quelques milliers d'ohms avec une pointe neuve.

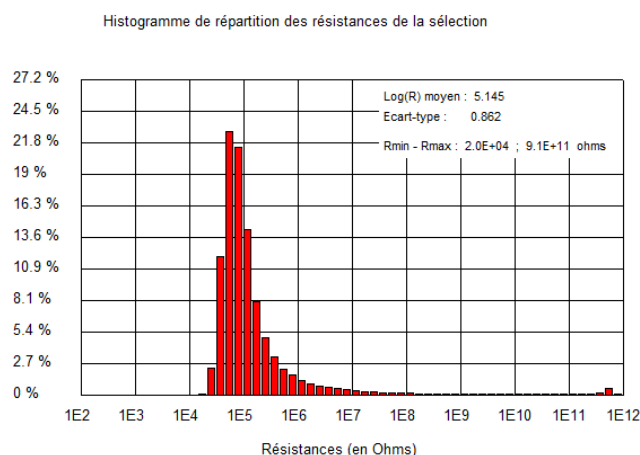


Figure 61: Histogramme des valeurs des résistances correspondant à la carte électrique (E) de la Figure 60.

Les mesures électriques correspondant au graphène déposé sont supérieures à $10^{12} \Omega$. Il y a une moins grande contamination de la surface observée que pour le dip coating et le drop casting, ce qui est un des grands atouts de cette méthode de dépôt.

Durant le dépôt par drop casting on dépose une goutte (voire plusieurs gouttes) sur la surface que l'on laisse évaporer: cette opération prend un certain temps (environ 10 minutes) durant lequel la surface et la solution sont exposées à l'air. L'opération de trempé de l'échantillon dans le procédé de dip coating ne dure que quelques secondes durant lesquelles la surface est en contact avec l'air. Durant le dépôt par spray la suspension est propulsée sur la surface à l'air ambiant mais l'évaporation du solvant est quasi instantanée. Ces différences de durée d'exposition à l'air peuvent participer à la différence de contamination durant les trois procédés de dépôt.

d) Conclusions sur les dépôts issus de la suspension 1:

Ces essais préliminaires ont été réalisés sur un très grand nombre d'échantillons. Les dépôts observés comportent des objets de trois types: 60% de tous les objets observés sont de petite dimension inférieure à $1\mu\text{m}^2$ et ont une épaisseur de moins de 100nm, 35% des objets observés ont une surface comprise entre 10 et $50 \mu\text{m}^2$ et une épaisseur allant jusqu'à 300 nm et finalement 5% des feuillets observés ont une surface supérieure à $100\mu\text{m}^2$ et des épaisseurs pouvant atteindre 2 micron. Dans tous les cas on observe une superposition plus ou moins importante des feuillets exfoliés dans la suspension.

Le point important qui ressort des différents essais est que pour les différents procédés la résistance des dépôts est la même: elle reste supérieure à la valeur mesurable par l'AFM-Resiscope.

Nous avons vu par contre que la méthode de dépôt jouait un rôle sur la morphologie des patches. Par drop casting on dépose beaucoup de matière, mais de manière aléatoire, par spray on dépose moins mais de façon régulière et par dip coating on dépose peu de matière et de façon irrégulière. De plus les observations pour la méthode de drop casting mettent en évidence une plus grande contamination de la surface qu'avec les deux autres méthodes.

Les méthodes de drop casting et de spray sont très intéressantes et perfectibles. C'est pour cette raison que nous continuerons avec ces deux techniques afin de pouvoir observer et caractériser les feuillets issus de l'exfoliation dans différentes conditions.

3. Impact de la centrifugation sur la suspension 1:

a) Suspension 1 centrifugée :

La suspension 1 est préparée en ajoutant la poudre de graphite dans de l'acétone et par sonnication pendant 5 h. La suspension préparée a une concentration de 2,5 g/L et est centrifugée 30 min à 500 rotations par minutes.

L'étape de centrifugation des suspensions crée un gradient de masse au sein de la suspension; en prélevant le surnageant on espère accéder aux feuillets les plus fins. Nous allons regarder si l'utilisation de la centrifugation influence la topographie et les valeurs de résistance des feuillets de graphène obtenu à partir de la suspension 1.

La Figure 60 synthétise les résultats d'observation sur le dépôt par spray de la suspension 1 après centrifugation, nous allons les comparer à ceux obtenus par spray de la suspension 1 sans étape de centrifugation.

b) Suspension 1 non centrifugé :

La Figure 62 regroupe les images correspondant à la suspension 1 non centrifugée. La figure 62(A) montre de nombreux objets dont certains sont isolés et d'autres sont regroupés en amas. On observe en haut à gauche un patch isolé et dans le coin en haut à droite il y a un amas de patches de différentes tailles. Au centre de l'image se trouve un patch isolé. L'observation du profil de hauteur Figure 62 (C) montre une dimension de quelques microns de diamètre et d'une épaisseur de 20 nm. Une seconde image centrée sur le patch du milieu donne plus de détails. Nous voyons que l'épaisseur peut même descendre en dessous des 20 nm à certains endroits du patch.

La Figure 62 (B) montre pour la première fois une réponse électrique au niveau du dépôt. Le profil de résistance Figure 62 (D) montre une valeur de $\overline{\text{Log}R}$ autour de 4 pour le substrat doré avec de grandes fluctuations. La distribution des valeurs de résistance est extraite sur une zone représentative du substrat et sur un patch. Nous allons regarder la répartition des résistances données dans la figure 63. Cependant il est déjà intéressant de noter que la résistance sur le feuillet est plus importante que celle mesurée pour l'or. De plus le profil électrique est beaucoup plus marqué à cause du bruit de fond sur l'image. Le bruit sur la Figure 62 (D) est beaucoup plus important que sur la Figure 60 (D). Ce phénomène est sûrement dû à la distribution statistique de la rugosité et à la présence d'une grande quantité de matière déposée à la surface du substrat.

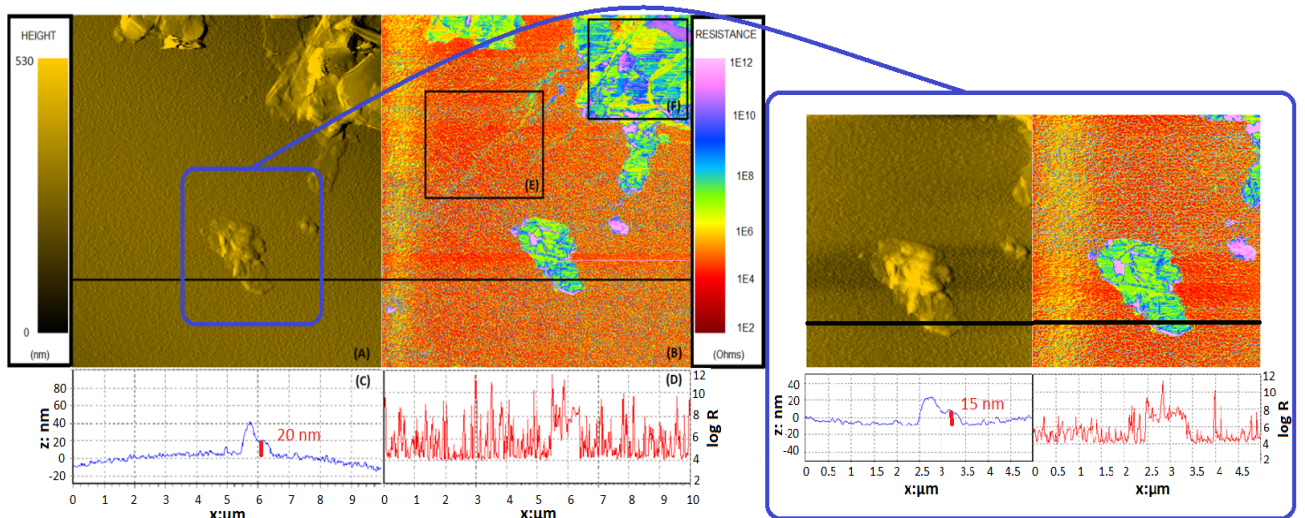


Figure 62: Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 1 sur un substrat d'or; pointe diamant à une force de 75 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait au niveau de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

Sur les histogrammes de la Figure 63 nous regardons la répartition de la résistance pointe / or et pointe / GMF. La résistance moyenne est $\overline{\text{LogR}} = 5,1$ pour l'or ce qui est équivalent aux mesures obtenues sur l'échantillon précédent (figure 62 et 63) pour le patch elle est de $\overline{\text{LogR}} = 7,6$. La valeur mesurée la plus basse est $R_{\min} = 10^5 \Omega$.

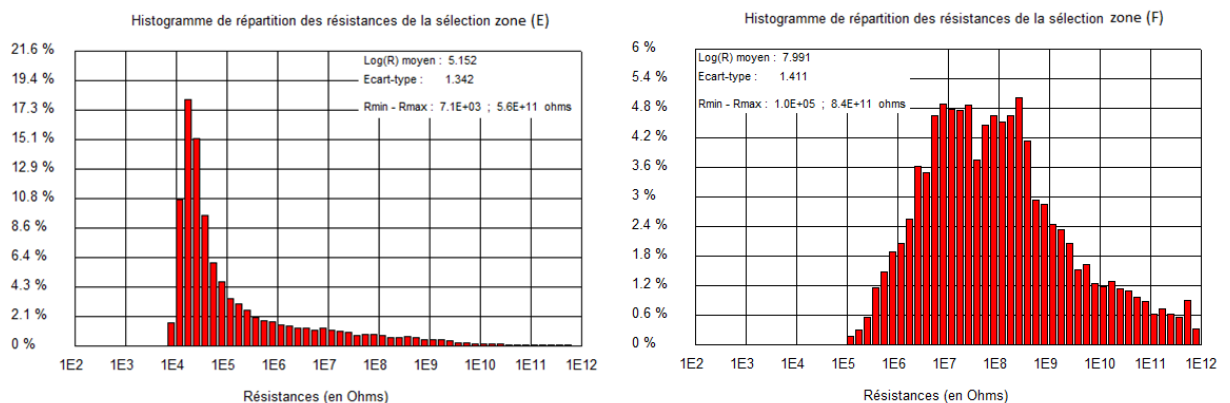


Figure 63: Histogramme des valeurs des résistances correspondant à la surface d'or de la Figure 62 (E) et aux feuillets de graphène Figure 62 (F).

c) Conclusions :

Lorsque l'on utilise la centrifugation on sépare les feuillets par masse et par surface. En haut de la suspension (le surnageant) on trouve les feuillets les plus petits et plus légers. Dans notre

cas les feuillets observés ne sont pas très fins mais ils sont plutôt homogènes en épaisseur. Sur ces feuillets les mesures de résistance réalisées ont montré des valeurs plus grandes que les capacités de mesure du système. Pour les feuillets de la suspension non centrifugée on mesure des valeurs beaucoup plus basses. On observe alors qu'il y a une forte dispersion des épaisseurs des objets déposés.

Les feuillets exfoliés dans le bain d'ultrason peuvent se reagglomérer. Ce phénomène dépend beaucoup de la nature du solvant notamment de sa polarité. Lors de la centrifugation les feuillets se réassocient avec probablement une interface de solvant résiduel. Pour ce type de feuillets déposés sur le substrat la mesure à l'AFM Résicope va donner des valeurs très élevées du fait du mauvais passage du courant entre les feuillets.

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur le tri des feuillets exfoliés en phase liquide et leur sélection pour ne conserver que les feuillets de peu de monocouches. En général pour obtenir des feuillets aussi fins il faut avoir soumis la suspension à des durées assez longues d'ultrasons qui ont pour effet d'affiner les feuillets mais aussi de diminuer drastiquement leur taille. Citons par exemple les travaux de Coleman et al. sur l'exfoliation liquide de feuillet de graphène et sur la manière de sélectionner par centrifugation afin d'obtenir des feuillets comportant de 1 à 5 couches et présentant beaucoup de défaut [115], [124]. Nous avons choisi dans notre étude de ne pas centrifuger les suspensions.

4. Impact de la concentration, de la durée de sonication et des solvants:

Dans cette partie plusieurs paramètres ont été examinés comme la concentration en graphite dans la solution, la durée des ultrasons et la nature des solvants. On a cherché à caractériser la topologie des feuillets et leurs propriétés électriques. Pour cela nous allons comparer les résultats obtenus pour les suspensions 1, 2 et 3.

a) Suspension 1:

La suspension 1 a une concentration de 2.5 g/L dans l'acétone et a subi 5 h d'ultrasons pour être préparée, sans étape de centrifugation. La suspension a été déposée par spray sur un substrat d'or.

La Figure 64 représente une autre image que la Figure 62. Les résultats sont similaires:

On peut voir sur la carte topographique Figure 64 (A) la présence de GMF qui se sont superposés à certains endroits pour former un amas. La surface recouverte par les feuillets est inférieure à 10% ce qui est plutôt faible. La superposition des feuillets est limitée et l'épaisseur des amas de GMF ne dépasse pas les 500 nm. Sur le profil Figure 64 (C) on observe l'épaisseur d'un GMF à deux niveaux, l'un à 35 nm et l'autre à 40 nm. La Figure 64 (B) montre que la

résistance de l'or est plutôt uniforme. Les GMF déposés sont caractérisés par 3 niveaux de résistance: $\text{Log}R=7$, que l'on voit sur le profil Figure 64 (D); $\text{Log}R=10$, comme indiqué par la flèche bleu sur l'image Figure 64 (B) et $\text{Log}R=12$ (flèche verte).

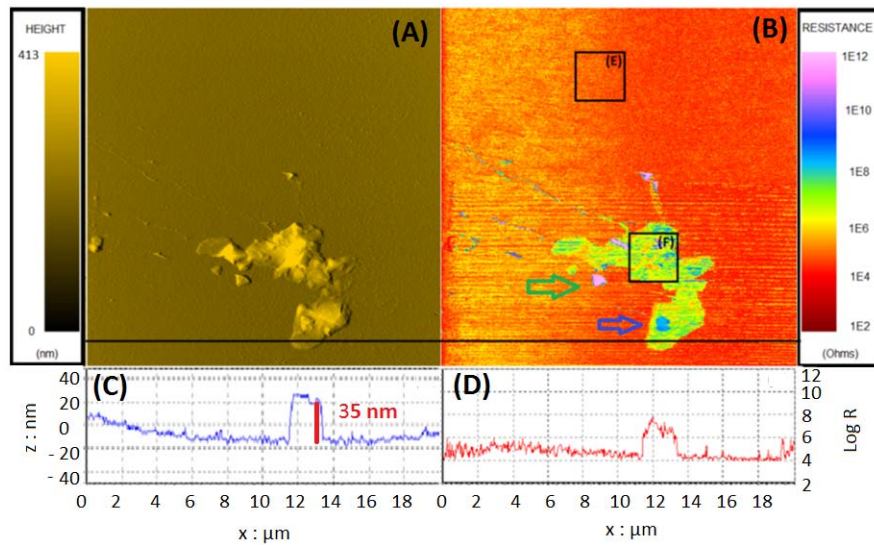


Figure 64: Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 1 sur un substrat d'or; pointe diamant à une force de 75 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

Lorsqu'on étudie la répartition des résistances mesurées sur l'or Figure 65 on voit une distribution dont la valeur moyenne est $\overline{\text{Log}R}=4,7$ avec une résistance minimum $R_{\min}=1,2 \cdot 10^4 \Omega$ et un $R_{\max}=2 \cdot 10^6 \Omega$. Le faible écart entre la résistance minimum et maximum de l'or traduit d'un état de surface peu contaminé et uniforme; en effet le signal électrique de la Figure 64 (D) est peu bruité. La valeur moyenne est en accord avec les précédentes mesures réalisées avec une pointe diamant. Si on étudie la répartition sur le GMF on observe l'allure d'une gaussienne dont la résistance moyenne est de $\overline{\text{Log}R}=6,6$. On a par contre une grande gamme de mesure étalée entre $R_{\min}=1,2 \cdot 10^4 \Omega$ et un $R_{\max}=10^{12} \Omega$.

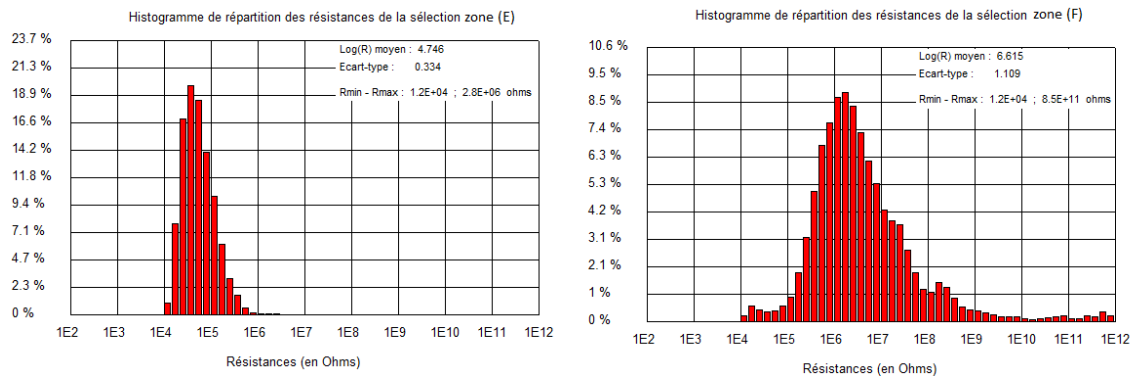


Figure 65 Histogramme des valeurs des résistances correspondant à la surface d'or de la Figure 64 (E) et aux feuillets de graphène Figure 64 (F).

b) Suspension 2:

La suspension 2 a une concentration de 10 g/L dans de l'acétone et l'isopropanol et sa préparation a nécessité 20 h d'ultrasons. L'ensemble a ensuite été déposé par spray sur un substrat d'or. Les images présentées ci-dessous sont issues de la réalisation de 2 suspensions différentes. Il y a eu 4 échantillons mesurés à l'AFM Résiscope et 140 cartographies réalisées. De plus 15 spectres Raman ont été réalisés.

Nous observons sur la Figure 66 (A) deux groupes de GMF, un dans l'angle en haut à droite et un amas de forme arrondi au centre de l'image. Nous voyons que les feuillets de GMF se sont regroupés dans des petits amas. En effet nous voyons que l'amas au centre est composé de plusieurs patches d'une trentaine de nanomètres d'épaisseur Figure 66 profil (C). L'épaisseur maximum des amas de GMF dépasse 500 nm par endroit. Les patches recouvrent environ 15% de la surface ce qui est un peu plus que la suspension 1, alors qu'on a quadruplé la concentration de la suspension. L'image électrique (B) permet de voir que la surface de l'or est conductrice comme précédemment. De manière générale le profil (D) est plus bruité que sur le précédent échantillon. Les valeurs de résistances mesurées sur les feuillets et amas sont plus importantes qu'avec la suspension 1. En effet pour la suspension 1 le profil de résistance montrait une valeur aux alentours de $\text{Log } R = 7$ alors que pour la suspension 2 le profil nous donne une valeur aux alentours de $\text{Log } R = 9$. Nous allons vérifier cette observation avec les mesures de distribution de résistance Figure 66.

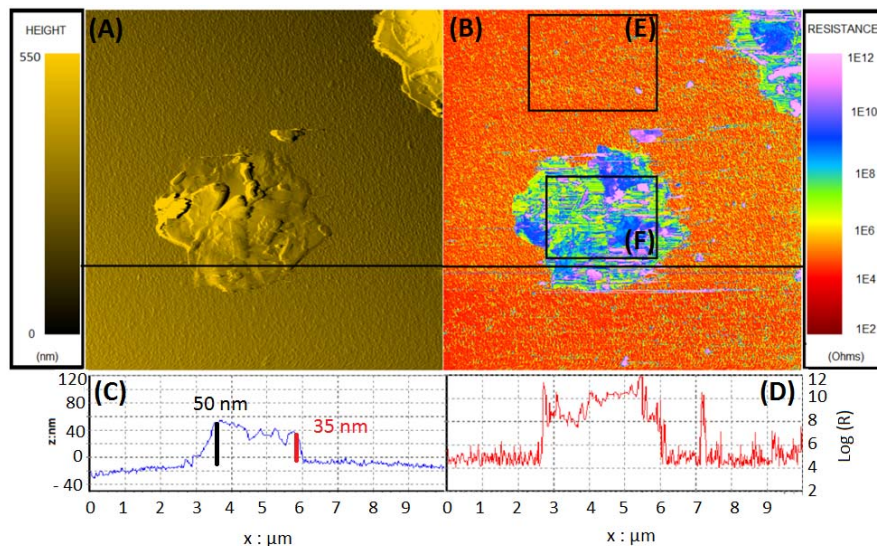


Figure 66: Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 2 sur un substrat d'or; pointe diamant à une force de 25 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait au niveau de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

L'histogramme (Figure 67) des résistances de l'or montre la présence d'un pic à $5.10^4 \Omega$ et d'un épaulement correspondant à de la contamination à $5.10^6 \Omega$. Malgré une force d'appui inférieure à l'image de la suspension 1 (75 nN avant, ici 25 nN) nous constatons que la résistance

moyenne de l'or est quasiment équivalente avec $\overline{\text{Log}R} = 4,9$. Cependant la différence de résistance moyenne pour les GMF est marquée ($\overline{\text{Log}R} = 8,3$). On a quadruplé la quantité de matière de la suspension 2 comparativement à la suspension 1, mais l'augmentation du taux de recouvrement a à peine augmenté. Comme on vient de l'observer, l'épaisseur des amas a quant à elle augmenté. On peut donc dire que l'augmentation de la concentration entraîne la formation d'amas plus importants mettant en jeu des résistances pointe/échantillon plus élevées, mais n'augmente que de très peu la surface recouverte.

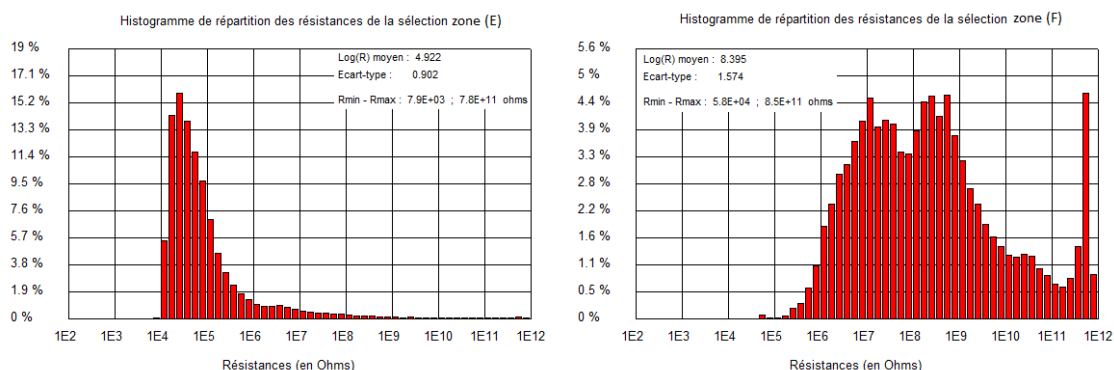


Figure 67: Histogramme des valeurs des résistances correspondant à la surface d'or de la Figure 66 (E) et aux feuillets de graphène Figure 66 (F).

c) Suspension 3:

La suspension 3 a une concentration de 8 g/L dans de l'acétone et l'isopropanol et eau et a subi 24 h d'ultrasons ainsi qu'un chauffage d'une minute à 60°C. L'ensemble a ensuite été déposé par spray sur un substrat d'or. Les images présentées ci-dessous sont issues de la réalisation de 3 suspensions différentes. Il y a eu 5 échantillons mesurés à l'AFM Résiscope et 238 cartographies réalisées. De plus 21 spectres Raman ont été réalisés.

Nous observons sur la Figure 68 (A) la présence de plusieurs GMF de quelques microns et des amas de GMF de plus de 5 μm de longueur. Sur le profil de hauteur de la Figure 68(C) on observe un patch individuel d'une vingtaine de nanomètre d'épaisseur et un amas d'une hauteur moyenne de 40 nm mais qui semble s'être replié et dont les bords culminent à plus de 150 nm. Nous observons certains feuillets ayant des épaisseurs inférieures à 10 nm (Figure 68 encadré bleu). La surface recouverte par les feuillets est de 13%.

L'augmentation de matière dans la suspension a plutôt tendance à favoriser la formation d'amas de GMF que d'augmenter la surface recouverte. L'image électrique Figure 68(B) et le profil électrique Figure 68(D) sont très bruités.

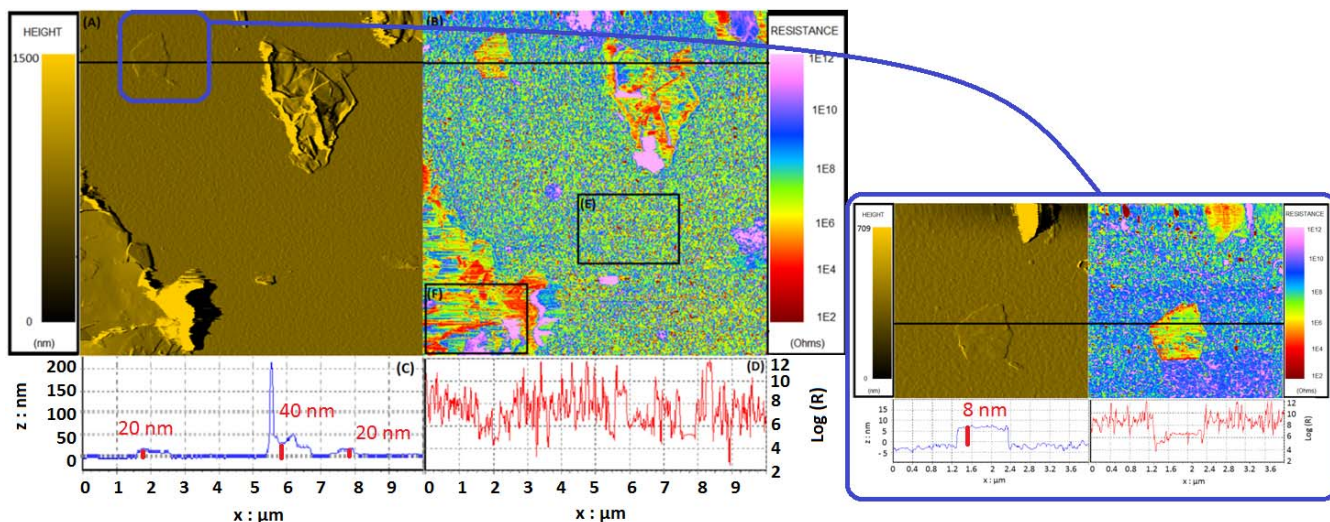


Figure 68: Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 3 sur un substrat d'or; pointe PtIr à une force de 30 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

Cela est dû à l'utilisation d'une pointe PtIr qui permet de mesurer des valeurs plus basses de résistance (quelques centaines d'ohms).

Les statistiques sur les mesures de résistance ont été réalisées sur des zones correspondant au substrat doré (E) et au GMF (zone F). Pour l'or on voit sur la Figure 69 (zone E) que la répartition a changé et que la valeur moyenne de la résistance est de $\overline{\text{Log}R} = 7,4$. Par contre la résistance moyenne du graphène (zone F) est $\overline{\text{Log}R} = 6,8$. On observe que cette valeur est plus basse que la valeur moyenne de l'or.

Cette différence de valeur de résistance mesurée peut s'expliquer en partie par la pointe utilisée lors de la mesure. En effet le rayon de courbure de la pointe diamant est plus important que celle d'une pointe PtIr (Tableau 7). La pointe PtIr ayant un rayon de courbure 4 fois inférieure à la pointe diamant, celle-ci est plus sensible aux variations topographiques et à la contamination. Notons que l'or à un $R_{\min} = 190 \Omega$ alors que le graphène est à $R_{\min} = 2\,700 \Omega$.

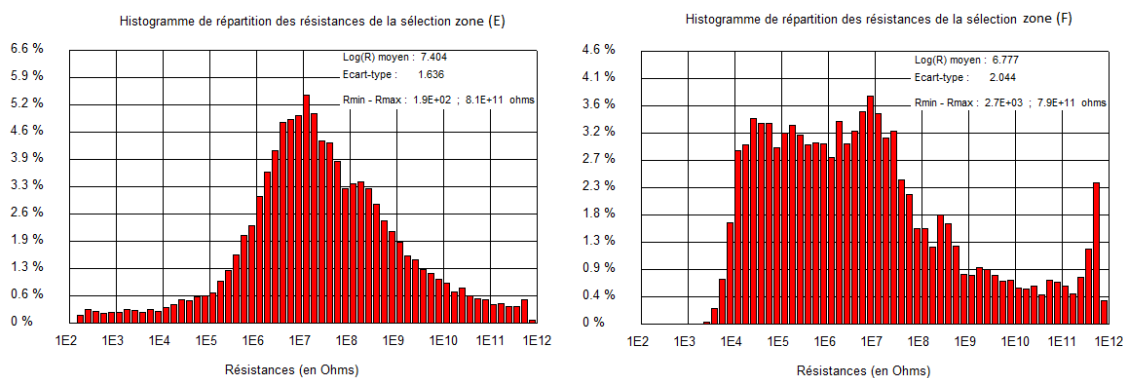


Figure 69: Histogramme de répartition des résistances, sur la surface d'or de la Figure 68 (E) et aux feuillets de graphène Figure 68 (F).

d) Analyse Raman des suspensions 1,2 et 3:

Pour compléter les résultats obtenus en AFM, des analyses Raman ont été réalisées pour mieux comprendre la structure de nos feuillets. Il y a 3 pics importants pour l'étude Raman du carbone, comme le montre la Figure 70. Le premier pic est aux alentours de 1350 cm^{-1} et il correspond aux défauts (de structure ou d'empilement, on l'appelle pic D), le deuxième pic est à 1590 cm^{-1} celui-ci est le pic caractéristique du carbone (pic G) et le dernier pic, le pic 2D varie selon la forme de carbone observée. Si le matériau est du graphite de type HOPG le pic sera aux alentours de 2720 cm^{-1} , si c'est une monocouche de graphène le pic sera à 2690 cm^{-1} . Dans le cas du graphite et du graphène multicouches il y aura la présence de plusieurs composantes pour le pic 2D.

A partir des spectres de la Figure 70 et des hauteurs des pics D et G on a calculé le rapport D/G qui permet de caractériser la quantité de défauts dans le matériau. On observe que les défauts augmentent entre les suspensions 1 et 3, comme le montre le Tableau 9. On peut attribuer ce phénomène à l'augmentation de la durée des ultrasons et la formation d'amas de GMF. Le pic de structure (2D) à 2700 cm^{-1} a au moins deux composantes ce qui est caractéristique du graphène multifeuillet.

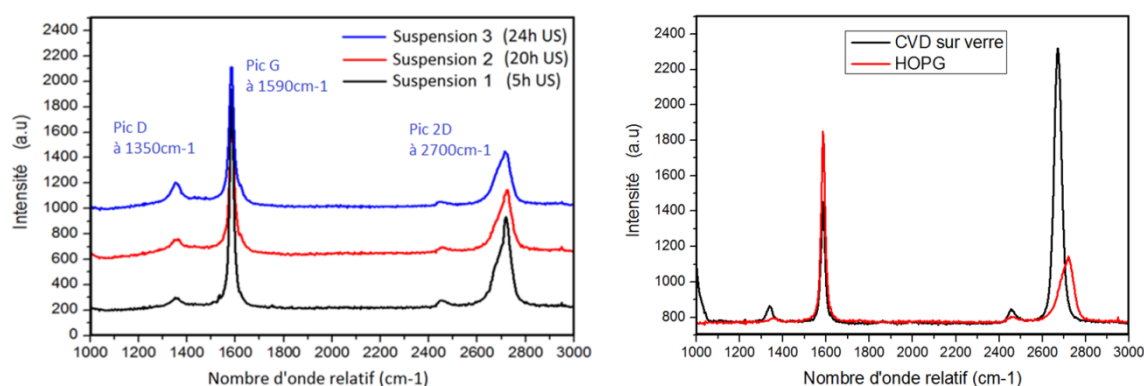


Figure 70: Spectre Raman réalisé à une puissance de 1.6 mW et à $\lambda = 532\text{ nm}$ pour le laser. Suspension 1 en noir, suspension 2 en rouge et suspension 3 en bleu à gauche, puis références mesurées sur du graphène CVD et de l'HOPG à droite.

Il est difficile d'obtenir une conclusion ferme de l'observation de ces spectres quant à la nature et au nombre de feuillets observés. Ferrari *et al.* ont publié de nombreux travaux recensant la taille des pics et leur largeur à mi-hauteur en fonction du nombre de couches de graphène [13], [144]. Ils montrent que le rapport 2D/G pour des composés multicouches est de l'ordre de 0,3 et que la largeur à mi-hauteur du pic 2D pour les GMF est de l'ordre de 60 cm^{-1} .

	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Suspension 1	200	300	1800	800	65	0,06	0,38
Suspension 2	650	780	1900	1100	70	0,09	0,36
Suspension 3	1000	1200	2100	1400	71	0,18	0,36

Tableau 9 : Données caractéristiques des spectres Raman de la Figure 70 pour les suspensions 1, 2 et 3: et rapports d'intensité des défauts D/G et de forme 2D/G de carbone calculés à partir des intensités des pics. (Intensités: ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u.a, $I_{1/2}2D$ en cm^{-1}).

e) Conclusions :

En couplant les informations de ce paragraphe on s'aperçoit que l'augmentation de la durée des ultrasons n'est pas une bonne idée car elle a tendance à augmenter les défauts ce qui pourrait dégrader les propriétés électriques sur des feuillets.

Nous avons observé qu'en utilisant un mélange de solvants pour réaliser la suspension nous observons des GMF plus fins.

On a vu que l'augmentation de la concentration ne causait pas une augmentation du taux de recouvrement, mais principalement une augmentation de l'épaisseur des amas de GMF observés.

En conclusions il vaut mieux diminuer la durée des ultrasons, avoir plusieurs solvants dans la suspension et une concentration plus faible, pour observer des feuillets dans les meilleures conditions possibles.

5. Impact du chauffage:

Dans ce paragraphe nous allons étudier l'influence du chauffage par reflux sur la dynamique de séparation des feuillets en complément des ultrasons. On a vu dans le chapitre 2 que la principale technique d'exfoliation des feuillets était réalisée par ultrasons, pour faire vibrer les feuillets entre eux jusqu'à séparation. L'ébullition a des propriétés de séparation prouvée sur les nanotubes de carbone. En effet la formation de bulles de gaz va se faire à la surface des feuillets et engendrer une contrainte mécanique importante à leur surface. Celle-ci est due à la présence d'une phase solide, liquide et gazeuse au même endroit. L'avantage de cette méthode est que la séparation des feuillets va être plus douce et donc engendrer moins de défauts de structure.

Différentes conditions de chauffage vont être mises en œuvre pour l'exfoliation des feuillets. Dans un premier temps la suspension 3 est chauffée une minute à 60°C. Elle a été déposée par spray sur une surface d'or. La Figure 71 est une autre image correspondant à l'échantillon de la Figure 68. La figure (A) montre la présence de patchs et d'amas répartis sur toute la zone balayée. Il y a deux types d'objets: des grands de plus de 5 μm^2 et des petits inférieurs à 1 μm^2 . Le profil en hauteur de la Figure 71 montre un patch de 20 nm d'épaisseur dont les bords

remontent légèrement. On observe sur l'image (A) qu'il y a formation d'amas de GMF pouvant atteindre plus de 1 μm d'épaisseur. On observe la présence de petits objets à la surface qui sont déplacés par la pointe lors du balayage. Le profil électrique (D) montre que les valeurs de résistance se situent autour de $\text{Log}R = 6$ alors que la surface de l'or est plutôt de l'ordre de $\text{Log}R = 7$. Nous remarquons de plus qu'il y a des objets qui se sont déplacés au cours du scan. Il y a une longue trainée qui part de l'amas central et va jusqu'en haut et un objet à la gauche de ce même amas qui présente les caractéristiques d'objets déplacés: leur image topographique est incomplète et floue et leur valeur de résistance très importante. Tout ceci peut perturber la mesure que ce soit dans l'environnement proche de l'objet ou sur le scan entier. Ce phénomène fait parti des difficultés expérimentales à surmonter.

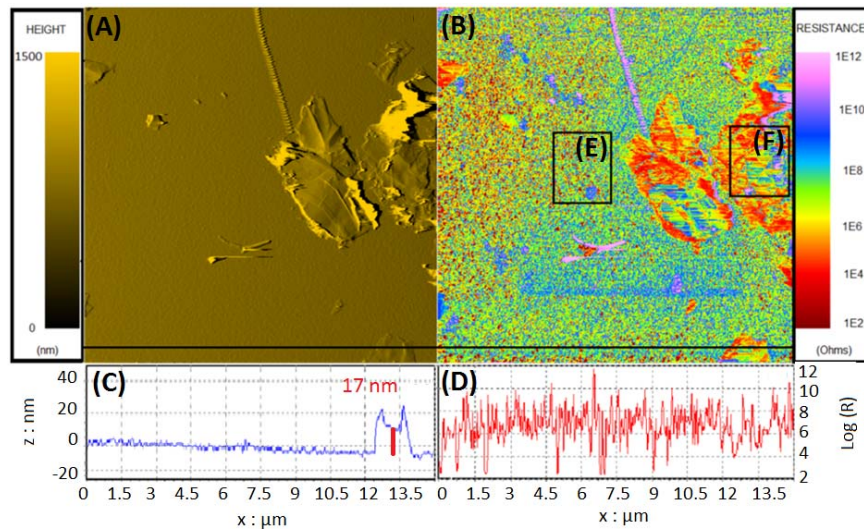


Figure 71: Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 3 chauffé une minute à 60°C sur un substrat d'or; pointe Ptlr à une force de 50nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

L'histogramme de gauche de la Figure 72, représente la répartition des résistances mesurées sur l'or (zone E) et sur un amas (zone F). Dans le cas de l'or la valeur moyenne observée est de $\overline{\text{Log}R} = 6,7$ avec un $R_{\min} = 250 \Omega$ et un $R_{\max} = 6,7 \cdot 10^{11} \Omega$. Pour les GMF les valeurs minimum et maximum de la résistance sont similaires à celle de l'or; en revanche la résistance moyenne est plus basse $\overline{\text{Log}R} = 6,3$.

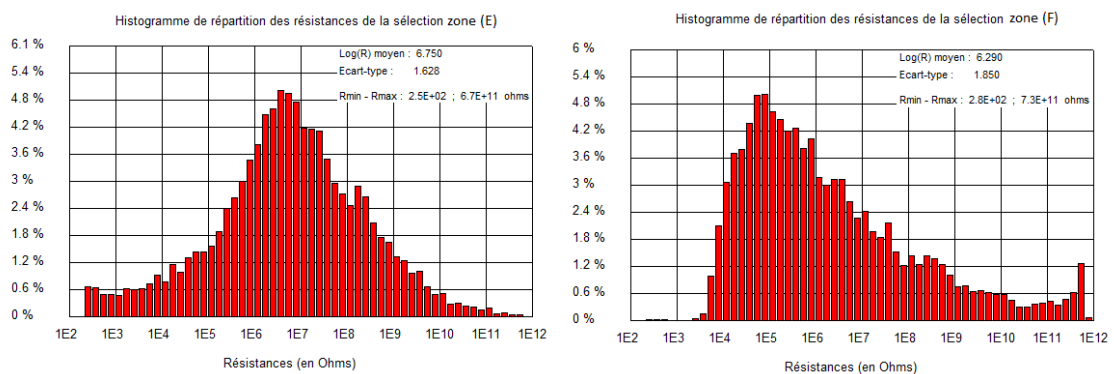


Figure 72: Histogramme de répartition des résistances, à la surface d'or de la Figure 71 (E) et aux feuillets de graphène Figure 71 (F).

Après avoir chauffé la même suspension 30 min à reflux celle-ci est déposée par spray sur le substrat doré. La Figure 73 est représentative des images AFM obtenues pour ces conditions d'exfoliation. La Figure 73 (A) montre un patch de grande taille (surface supérieure à $15 \mu\text{m}^2$); on voit aussi que des petits feuillets se sont déposés sur le patch. Cela est mis en évidence sur le profil de hauteur de la Figure 73 (C) où l'on voit que l'épaisseur du patch est d'une vingtaine de nanomètre et la présence d'autres patches plus petits. On distingue sur la carte électrique (B) le substrat et un grand feuillet. Les histogrammes extraits de ces cartes Figure 74 donnent les valeurs moyennes des résistances sur des zones choisies. Sur la zone (E) correspondant au substrat doré on a $\text{Log}R = 8$ et $\text{Log}R = 5.8$ sur la zone (F) correspondant au feuillet.

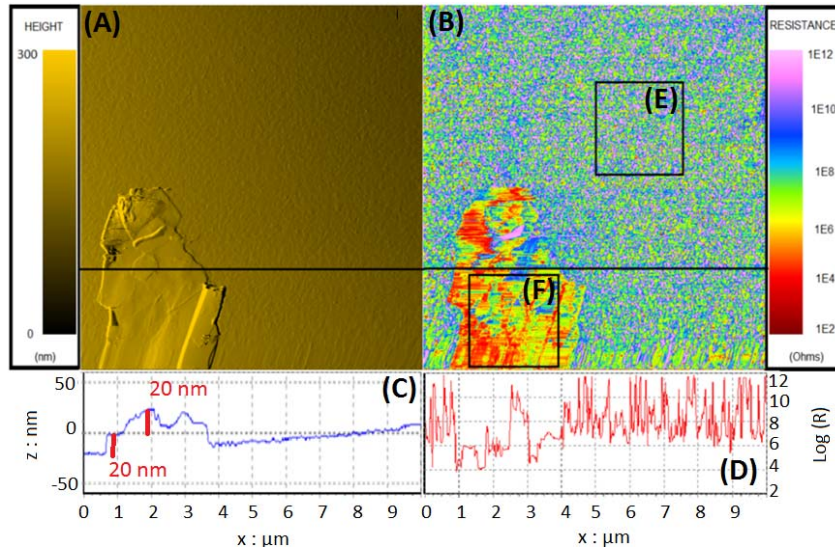


Figure 73: Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 3 avec 30 min d'ébullition à reflux sur un substrat d'or; pointe PtIr à une force de 50nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

L'histogramme de l'or Figure 74 donne un $R_{\min} = 280 \Omega$ et un $R_{\max} = 7.10^{11} \Omega$. Pour les patches les valeurs minimum et maximum de résistance sont $R_{\min} = 2\,700 \Omega$ et $R_{\max} = 2.10^{11} \Omega$. La valeur de la résistance moyenne est plus basse avec $\overline{\text{Log}R} = 5,8$ que pour le substrat doré et la même que pour la suspension 3 sans chauffage.

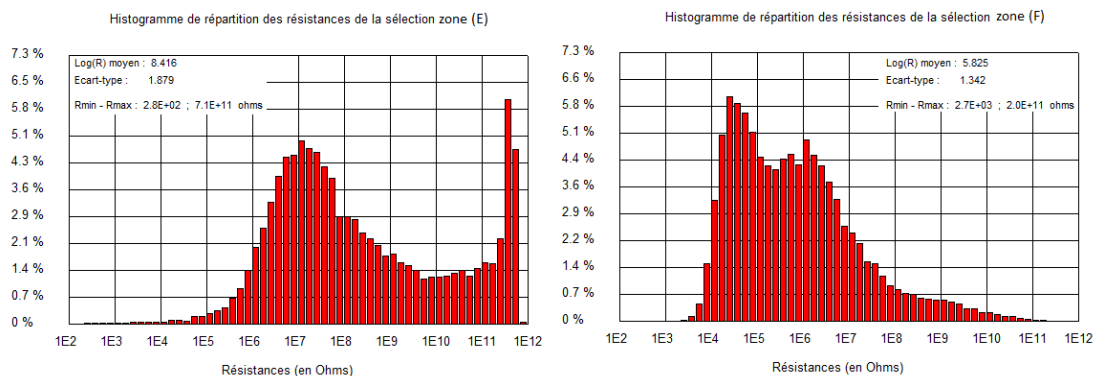


Figure 74: Histogrammes de répartition des résistances, à la surface d'or de la Figure 73 (E) et aux feuillets de graphène Figure 73 (F).

On voit que le chauffage a permis une meilleure exfoliation des feuillets : on n'observe plus de petits patches qui se déplacent sous la pointe et comme on peut le voir dans le Tableau 10 ci-dessous; une diminution de la résistance moyenne des patches est observée.

	Chauffé 1 min à 60°C	Chauffé (30 min à reflux)
R_{min} GMF	280 Ω	2700 Ω
R_{max} GMF	7,3.10 ¹¹ Ω	2.10 ¹¹ Ω
$\overline{LogR}$ GMF	6,3	5,8
Epaisseur bloc de GMF	20 nm	20 nm
Epaisseur maximum de GMF	1,5 μ m	300 nm

Tableau 10 : Récapitulatif des résistances et épaisseurs de GMF, avec et sans chauffage de la suspension.

6. Conclusions:

Dans la première partie de ce chapitre nous avons pu explorer les différents paramètres influençant l'exfoliation de multi-feuillets de graphène. Nous allons les résumer dans cette partie.

Nous avons vu l'impact de la méthode de dépôt en comparant trois techniques, le drop casting, le dip coating et le spray. Cette étude a été réalisée avec la suspension 1 et nous avons rassemblé l'ensemble des données dans le tableau ci-dessous.

Feuille GMF	Epaisseur min (nm)	Epaisseur max (nm)	$\overline{LogR}$	Recouvrement (%)	Contrôle du dépôt
Drop coating	100	2000	12	70	Non
Dip coating	100	500	12	15	Non
Spray	75	125	12	10	Oui

Tableau 11 : Récapitulatif des caractéristiques de feuillets de la suspension 1 déposés par différentes méthodes.

Ces résultats montrent que la méthode de dépôt n'impacte pas la valeur de la résistance mesurée sur les feuillets de la suspension 1. Par contre elle influence énormément la topographie des dépôts et le taux de recouvrement de la surface. En effet entre les différentes méthodes on peut passer de quelques dizaines de nanomètre à plusieurs centaines de nanomètre d'épaisseur.

L'application que nous souhaitons mettre en œuvre étant la réalisation d'un revêtement de protection on va rechercher un fort taux de recouvrement, des feuillets de qualité et principalement une méthode de dépôt que l'on pourra optimiser. Pour l'ensemble des raisons résumées dans ce tableau la méthode que l'on préférera par la suite est le dépôt par spray qui permet un contrôle et un perfectionnement du dépôt et l'obtention de feuillets d'épaisseur plus faible.

Par la suite nous avons regardé l'impact de la centrifugation habituellement utilisée pour sélectionner les feuillets les plus fins. Cette étude a été faite sur la suspension 1 et a montré que l'étape de centrifugation augmentait la résistance des feuillets.

Deux conclusions importantes ressortent du Tableau 12: la première concerne la taille des feuillets et la deuxième leur résistance. L'épaisseur des feuillets ou amas de feuillets varie selon que la suspension a été centrifugée ou non. On observe que l'épaisseur des feuillets individuels est la même dans les deux cas (aux alentours de 20-30 nm) mais que c'est l'épaisseur des amas est différente. On voit que lorsqu'il y a centrifugation la résistance mesurée au niveau des GMF est importante ($\overline{\text{LogR}} \geq 12$) alors que sans cette étape la résistance est plus basse de l'ordre de $\overline{\text{LogR}} \approx 7.5$. Nous avons donc choisi de ne plus centrifuger les suspensions dans la suite de nos travaux.

GMF	Centrifugé	Non centrifugé
Epaisseur min (nm)	100	20
Epaisseur max (nm)	270	500
$\overline{\text{LogR}}$	12	7,6
$R_{\min} (\Omega)$	-	10 000
$R_{\max} (\Omega)$	-	8.10^{11}

Tableau 12 : Récapitulatif des caractéristiques électriques avec et sans étape de centrifugation de la suspension 1 (les mesures ont été réalisé à l'aide d'une pointe diamant).

Nous avons ensuite regardé l'influence de la durée des ultrasons, de la nature des solvants et de la concentration en graphite sur la suspension. Pour cela nous avons travaillé avec les suspensions 1, 2 et 3.

Nous voyons dans le Tableau 13, que plus la concentration augmente plus le taux de recouvrement augmente, mais aussi l'épaisseur des amas de GMF. Plus la concentration de la suspension est élevée plus la résistance moyenne des GMF est élevée. Dans le but de mettre en œuvre un revêtement de faible épaisseur et présentant une faible résistance nous choisissons de diminuer la concentration initiale en graphite de façon à pouvoir observer des objets plus fins et plus conducteurs.

Concentration (g/L)	2.5 (suspension 1)	8 (suspension 3)	10 (suspension 2)
Epaisseur min (nm)	35	40	50
Epaisseur max (nm)	400	1000	500
Type de pointe	diamant	PtIr	diamant
$\overline{\text{LogR}}$	6,6	6,8	8,3
Recouvrement (%)	10	13	15

Tableau 13 : Récapitulatif des caractéristiques des suspensions en fonction de la concentration en graphite.

Du Tableau 14 il est clair que plus les ultrasons durent longtemps plus l'épaisseur des amas de GMF augmente. La taille des feuillets de GMF ne varie pas; elle est aux alentours de la vingtaine de nanomètres mais en revanche l'augmentation du nombre de feuillets exfoliés dans

la suspension fait augmenter l'épaisseur des amas ou agrégats. Pour la suite de nos essais nous utiliserons donc une durée de sonication plus faible.

Durée des US (h)	5 (suspension 1)	20 (suspension 2)	24 (suspension 3)
Solvants	acétone	Acétone/ isopropanol	Acétone/ isopropanol /eau
Epaisseur min (nm)	20	20	25
Epaisseur max (nm)	400	500	1000

Tableau 14 : Récapitulatif des caractéristiques morphologiques des feuillets et dépôts en fonction de la durée des ultrasons.

Nous avons aussi regardé comment se comportait la suspension quand on utilisait un mélange de plusieurs solvants (Tableau 15). Dans ce cas les conclusions sont moins évidentes. En effet en réalisant l'exfoliation dans plusieurs solvants la résistance moyenne des feuillets a augmenté. On suppose (car la suspension 3 a une tension de surface plus importante que les deux première) que si on rapporte l'utilisation de plusieurs solvants à la tension de surface de la suspension, on peut voir que pour des tensions de surface élevées, la résistance moyenne est plus basse. Il est cependant compliqué de tirer des conclusions de ces essais car beaucoup de paramètres varient, et pas seulement la tension de surface.

	Suspension1	Suspension 2	Suspension 3
solvants	Acétone	Acétone/ isopropanol (4/1)	Acétone/ isopropanol /eau (5/5/2)
Pointes	diamant	diamant	PtIr
$\overline{\text{LogR}}$	6,6	8,3	6,8
$R_{\min}$ (Ω)	12 000	58 000	2 700
$R_{\max}$ (Ω)	$8,5 \cdot 10^{11}$	$8,5 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{11}$
Tension de surface	25,2 mJ/m ²	24,9 mJ/m ²	31.8 mJ/m ²

Tableau 15 : Récapitulatif des caractéristiques électriques pour les différents solvants utilisés pour l'exfoliation.

Pour finir nous avons regardé l'impact du chauffage à reflux de la suspension 3; le Tableau 16 résume les résultats.

Nous voyons bien que le chauffage a permis de diminuer l'épaisseur des amas de GMF et de diminuer leurs résistances. Dans la suite une étape de chauffage par reflux sera essentielle. Nous avons donc vu l'ensemble des paramètres influant sur la réalisation des feuillets et avons optimisé ces différents paramètres afin d'obtenir des GMF de bonne taille, épaisseur et de faible résistance.

	Chauffé 1 min à 60°C	Chauffé (30 min à reflux)
$R_{\min}$ GMF	280 Ω	2700 Ω
$R_{\max}$ GMF	$7,3 \cdot 10^{11}$ Ω	$2 \cdot 10^{11}$ Ω
$\overline{\text{LogR}}$ GMF	6.3	5.8
Epaisseur des feuillets de GMF	20 nm	20 nm
Epaisseur maximum des amas de GMF	1,5 μm	300 nm

Tableau 16 : Récapitulatif des caractéristiques électriques et morphologiques des feuillets ou amas de feuillets en fonction du chauffage de la suspension 3.

C. Réalisation de feuillets pour revêtements:

Une fois les différents paramètres d'élaboration des multi-feuillets maîtrisés, la réalisation de suspension pour la production de GMF de revêtement a été étudiée. Rappelons ici les propriétés qui doivent caractériser les multi-feuillets et leur mode de dépôt en vue de la réalisation d'un revêtement de contact électrique:

- une faible résistance électrique
- une méthode de dépôt impliquant une faible contamination de surface

Dans cette partie du chapitre nous allons présenter l'ensemble des suspensions que nous avons étudiées dans le but d'élaborer un nouveau revêtement. Pour cela de nouvelles suspensions seront utilisées avec une durée de reflux et d'ultrasons optimisées. Nous allons présenter les résultats relatifs aux cinq solutions présentées dans le Tableau 17.

	Concentration (g/L)	Solvants	Durée US (en min)	Chauffage à reflux (en h)	Centrifugation
Suspension 4	0.8	Acétone / isopropanol/ méthanol/ eau	30	0.5	Non
Suspension 6	1	Méthanol / isopropanol/ eau	30	1	Non
Suspension 6.1	1	Méthanol / isopropanol/ eau/ KOH	30	1	Non
Suspension 7	1	isopropanol/ KOH	30	1	Non
Suspension 8	0.1	Méthanol / isopropanol/ eau/ KOH	30	1	Non

Tableau 17: Récapitulatif des différentes caractéristiques des suspensions 4, 6, 6.1, 7 et 8.

1. Suspension numéro 4:

a) Préparation de la suspension :

Nous avons vu l'effet bénéfique de l'ajout de plusieurs solvants dans la suspension, donc pour la suspension 4 nous avons utilisés 50 ml d'acétone, 50 ml d'isopropanol, 20 ml d'eau et 5 ml de méthanol. La tension de surface du mélange est alors de 31.5 mJ/m². On utilise une concentration en graphite de 0.8 g/L. La suspension passe 30 min aux ultrasons et 30 min à ébullition sous reflux, pour séparer les feuillets. Les images présentées ci-dessous sont issues de la réalisation de 3 suspensions différentes. Il y a eu 5 échantillons mesurés à l'AFM Résiscope et 143 cartographies réalisées. De plus 39 spectres Raman ont été réalisés.

b) Etude AFM :

Dans ce paragraphe nous allons présenter les résultats obtenus pour la suspension 4 après avoir réalisé des dépôts par spray sur les substrats dorés pour l'observation à l'AFM. Plusieurs images seront réalisées de façon à bien décrire tous les types de feuillets déposés.

La Figure 75 montre les images réalisées avec une pointe PtIr et une faible force d'appui (50 nN). Elle met en évidence la présence de feuillets de taille moyenne très lisses. On peut voir la superposition de feuillets lors du dépôt par spray. On voit bien le feuillet replié sur lequel c'est déposé un autre feuillet de forme triangulaire (Figure 75 (A) flèche noire). Ce feuillet triangulaire est en partie sur le substrat doré et en partie sur le premier feuillet. On visualise bien sur la carte électrique et la carte topographique les différents patches et leurs superpositions. La carte topographique et le profil de hauteur nous donnent l'épaisseur des différents patches qui va de moins de 10 nm, Figure 75 (A et C, ovale noir) à une centaine de nanomètres.

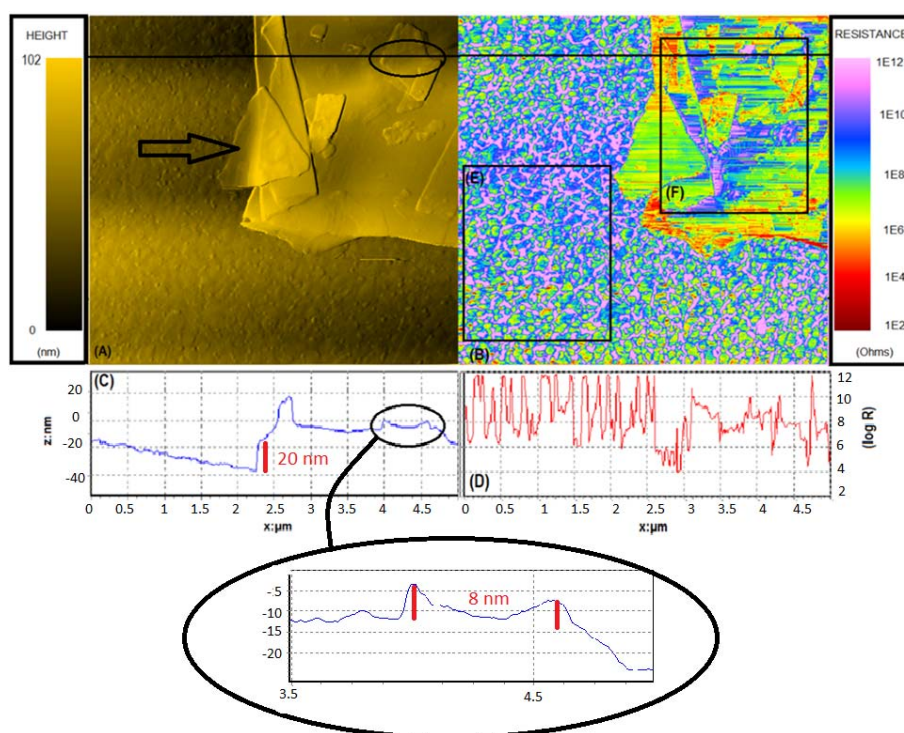


Figure 75 : Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 4 sur un substrat d'or; pointe PtIr à une force de 50 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

Pour comprendre le comportement électrique de notre échantillon on va s'intéresser aux histogrammes de répartition des résistances mesurées et représentés Figure 76. La résistance moyenne calculée dans la zone (E) pour le substrat doré est de $\overline{\text{Log}R} = 9.2$. Cette valeur est plus élevée que lorsqu'on utilise une pointe diamant à 50 nN. Elle met en évidence une contamination de la surface un peu plus importante mais les mesures ont quand même donnée

une résistance minimum de $R_{\min} = 370 \Omega$. On voit que la résistance moyenne des feuillets est bien inférieure à celle de l'or ($\overline{\text{LogR}} = 7,4$); la résistance minimum est alors de $R_{\min} = 4\,500 \Omega$.

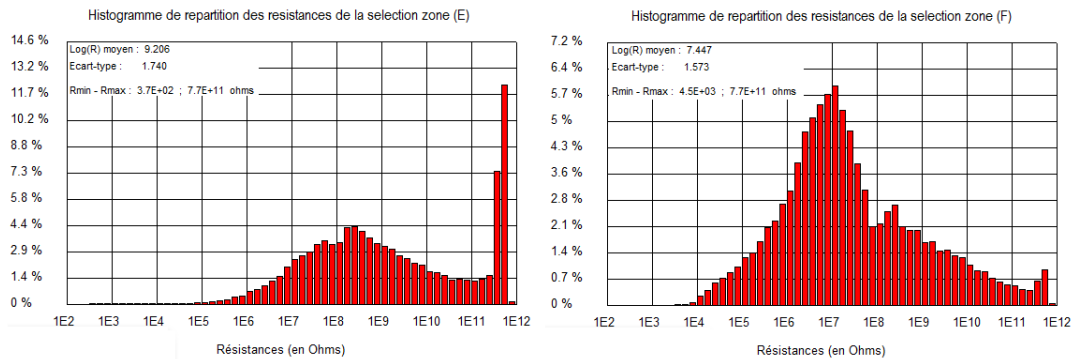


Figure 76 : Histogrammes de répartition des résistances, à la surface d'or de la Figure 75 (E) et aux feuillets de graphène Figure 75 (F).

La Figure 77 a été réalisée sur le même échantillon à un autre endroit sur une zone plus grande et avec une force d'appui plus grande (100 nN). Elle montre (comme la Figure 75) des feuillets lisses ayant une épaisseur inférieure à 20 nm de l'ordre de 10 nm dans le cercle noir Figure 77 (A et C). Des amas se sont formés lors du dépôt par exemple et ont une épaisseur de 200 nm. Sur la carte électrique il est facile de discerner les multi-feuillets du substrat doré. Les feuillets sont plus conducteurs (rouge dans l'échelle des résistances) et l'or est plus résistif (vert dans l'échelle des résistances).

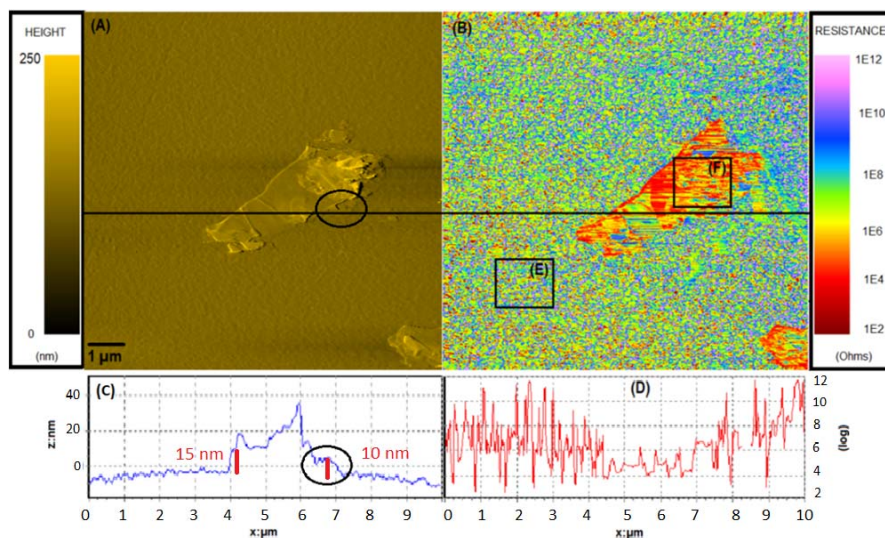


Figure 77 : Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 4 sur un substrat d'or; pointe PtIr à une force de 100 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

La Figure 78 représente les histogrammes pour la zone dorée et la zone correspondant aux multi-feuillets. Les multi-feuillets ont une résistance moyenne inférieure à celle de l'or. En effet

l'or à une résistance moyenne de $\overline{\text{Log}R} = 7,3$ et une résistance minimum de $R_{\min} = 250 \Omega$ équivalent aux valeurs de la Figure 76, alors que la pointe appui deux fois plus fort qu'avant. Par contre la résistance moyenne des multi-feuillets a diminué: avec $\overline{\text{Log}R} = 5,6$ et $R_{\min} = 2100 \Omega$.

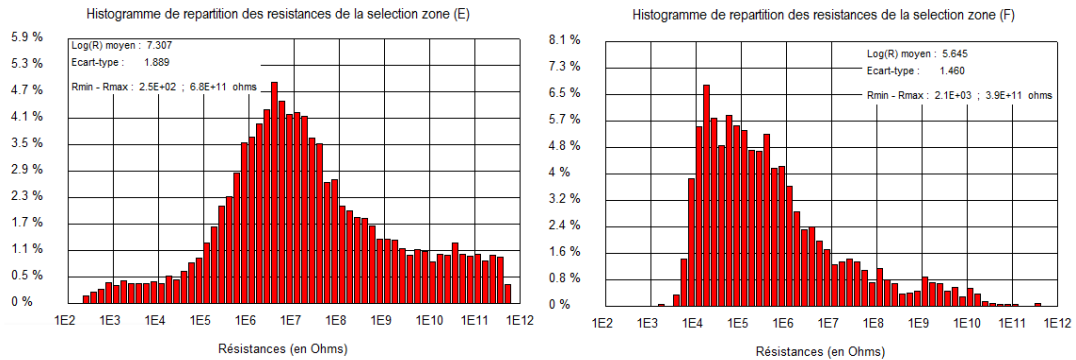


Figure 78 : Histogrammes de répartition des résistances, à la surface d'or de la Figure 77 (E) et aux feuillets de graphène Figure 77 (F).

La Figure 79 a été réalisée sur une zone plus grande ($15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$) avec une pointe diamant et une force d'appui de 150 nN. On observe des objets de différentes formes et tailles qui présentent des propriétés électriques différentes. Un premier type d'objet correspond à ceux des figures précédentes : des feuillets larges et avec une résistance de l'ordre de $\text{Log}R = 5.5$. Un deuxième type d'objets correspond à des feuillets qui commencent à s'enrouler sur eux-mêmes et qui ont une résistance d'environ $\text{Log}R = 10$ (voir la flèche bleu Figure 79 (A et B)) et enfin des objets ayant pris la forme de patatoïde de résistance très supérieur à $\text{Log}R = 12$ (voir la flèche rose Figure 79 (A et B)) .

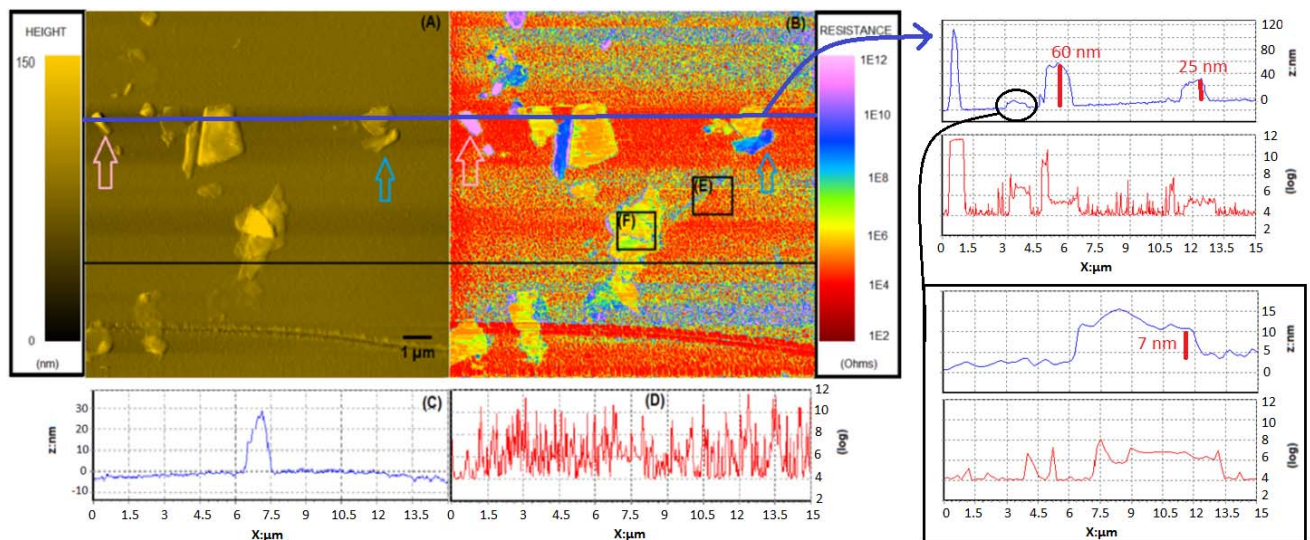


Figure 79 : Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 4 sur un substrat d'or; pointe diamant à une force de 150 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne noire. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

La Figure 80 est l'histogramme des résistances correspondant à la Figure 79. La résistance moyenne de l'or à diminuer (pointe diamant) $\overline{\text{LogR}}=6$ et $R_{\min} = 7\,300\,\Omega$. On constate que la résistance moyenne des GMF a légèrement augmenté pour atteindre $\overline{\text{LogR}}=6.3$. On peut résumer les observations faites dans le Tableau 18 :

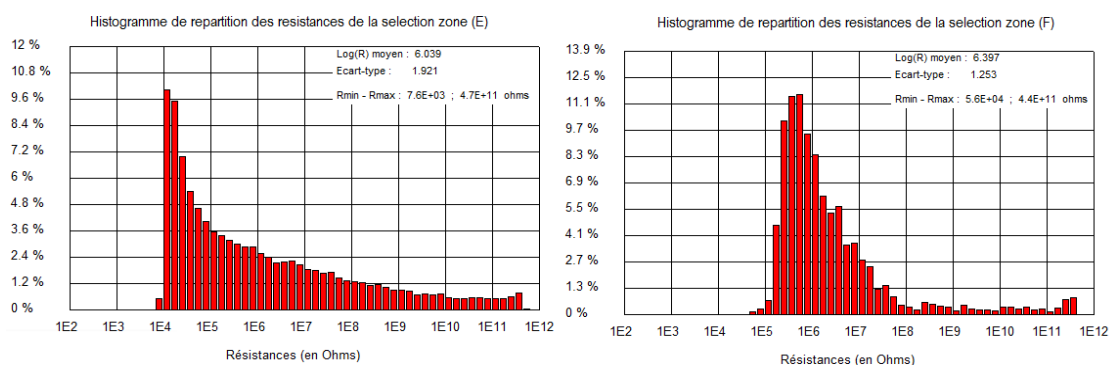


Figure 80 : Histogrammes de répartition des résistances, sur la surface d'or de la Figure 79 (E) et des feuillets de graphène Figure 79 (F).

Le Tableau 18 montre plusieurs points. On voit que les valeurs de résistances minimum sur l'or correspondent à la résistance des pointes et ne varient pas avec la force d'appui. Les valeurs de résistance minimum sur les feuillets diminuent avec la force d'appui pour un même type de pointe, et la résistance minimum sur les feuillets dépend de la force d'appui et du type de pointe, donc de la pression appliquée sur les feuillets.

On observe que la résistance moyenne sur l'or dépend de la force d'appui et du type de pointe utilisée, il en est de même pour la résistance moyenne mesurée sur les feuillets. On voit qu'avec une pointe Ptlr la résistance moyenne sur les feuillets est plus faible que la résistance moyenne de l'or.

Type de pointe	Ptlr	Ptlr	Diamant
Force d'appui	50 mN	100 mN	150 mN
Epaisseur min (nm)	20	20	15
Epaisseur max (nm)	100	200	150
$R_{\min}$ or (Ω)	320	250	7300
LogR or	9.2	7.3	6
$R_{\min}$ GMF (Ω)	4500	2100	55000
LogR GMF	7.4	5.6	6.3

Tableau 18 : Récapitulatif des mesures pour la suspension 4: pointe Ptlr force d'appui de 50 et 100 nN et pointe diamant force d'appui 150 nN.

Pour compléter l'analyse de la suspension 4 nous avons réalisé une étude Raman pour mieux comprendre la structure des feuillets.

c) Etude Raman:

La suspension 4 est déposée par spray sur des surfaces de SiO_2 afin de s'affranchir de la luminescence due à l'or. La Figure 81 présente les deux types de spectres caractéristiques observés lors des mesures de la suspension 4. De nombreux spectres ont été enregistrés à des endroits différents correspondant à différents feuillets ou groupe de feuillets. La Figure 81 représente deux spectres typiques.

Les spectres montrent la présence de petits pics de défauts. Un premier pic est à 1350 cm^{-1} et un deuxième à 1450 cm^{-1} . Le premier pic est caractéristique des défauts de structure et d'alignement de la maille alors que le second est rapporté dans la littérature comme étant dû à des effets de dopage ou des superpositions de mailles avec des angles différents [156]–[159].

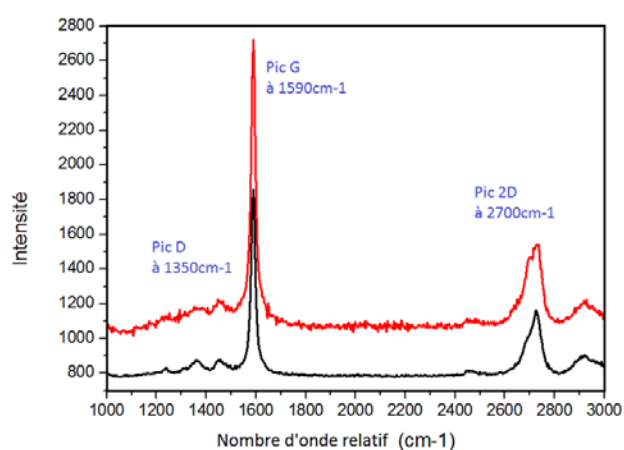


Figure 81 : Spectres Raman réalisés à une puissance de 1.6 mW et à $\lambda = 532\text{ nm}$ pour le laser, de la suspension 4 déposé par spray sur un substrat de SiO_2 .

La Figure 81 montre que les pics G n'ont pas d'épaule et le que les pics 2D semblent avoir au moins 2 composantes. Le Tableau 19 montre que la suspension malgré la présence de dopage et de défauts de structure, ne présente qu'un faible rapport de défaut (D/G) de 0,10 (moyenne sur l'ensemble de nos mesures). La valeurs des rapport 2D/G (forme du carbone) et la largeur à mi-hauteur du pic 2D correspondent à des multi-feuillets.

Suspension 4	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Noir	790	872	1069	350	70	0,08	0,33
Rouge	1090	128	1631	427	72	0,08	0,26
Moyenne spectres non exposés ici	-	-	-	-	71	0,10	0,30

Tableau 19 : Données des spectres Raman de la Figure 81. La moyenne des spectres étant calculée avec l'ensemble des mesures réalisées sur cette suspension. (Intensités: ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u.a, $I_{1/2}2D$ en cm^{-1}).

2. Suspension numéro 6:

a) Préparation de la suspension :

Nous venons de voir le comportement de la suspension 4, qui produit des feuillets plutôt fins avec une épaisseur de l'ordre de 20 nm mais peuvent se recombinaient sur quelques centaines de nanomètres. Nous allons essayer de voir si on peut améliorer encore le procédé d'exfoliation afin d'obtenir des feuillets encore plus fins et moins résistifs.

Après l'étude de la suspension 4, nous avons évolué la façon de faire en retirant l'acétone et en augmentant la durée du reflux. Pour la suspension 6, ou nous avons utilisés 50 ml d'isopropanol, 50 ml d'eau et 50 ml de méthanol, la tension de surface du mélange est de 39.3 mJ/m² et nous avons pris une concentration de graphite de 1 g/L. La suspension reste 30 min aux ultrasons et 60 min à ébullition sous reflux, pour séparer les feuillets.

Les images présentées ci-dessous sont issues de la réalisation de 4 suspensions différentes. Il y a eu 6 échantillons mesurés à l'AFM Résiscope et 163 cartographies réalisées. De plus 41 spectres Raman ont été réalisés.

b) Etude AFM et Raman:

Ce paragraphe reporte les propriétés morphologiques, structurales et électriques de dépôts réalisés à partir de la suspension 6. La Figure 82 montre les images AFM obtenues avec une pointe PtIr et une force d'appui de 50 nN. On observe un grand feuillet plat avec la superposition de feuillets plus petits. De plus, comme dans la Figure 79 représentant les images de feuillets déposés à partir de la suspension 4, on voit des problèmes de connexion électrique entre feuillets. On voit que le feuillet en contact direct avec la surface d'or a une résistance plus faible que certains feuillets déposés par-dessus.

La Figure 82 montre plusieurs points:

on a réussi à diminuer l'épaisseur d'une grande partie des feuillets à 10 nm,

un bon contact entre un feuillet lisse et le substrat doré à pour conséquence une faible valeur de résistance,

le dépôt par spray cause l'empilement de différents feuillets sur la surface,

la qualité du contact entre feuillets, notamment la présence de résidus de solvant entre feuillets va causer une élévation de la résistance.

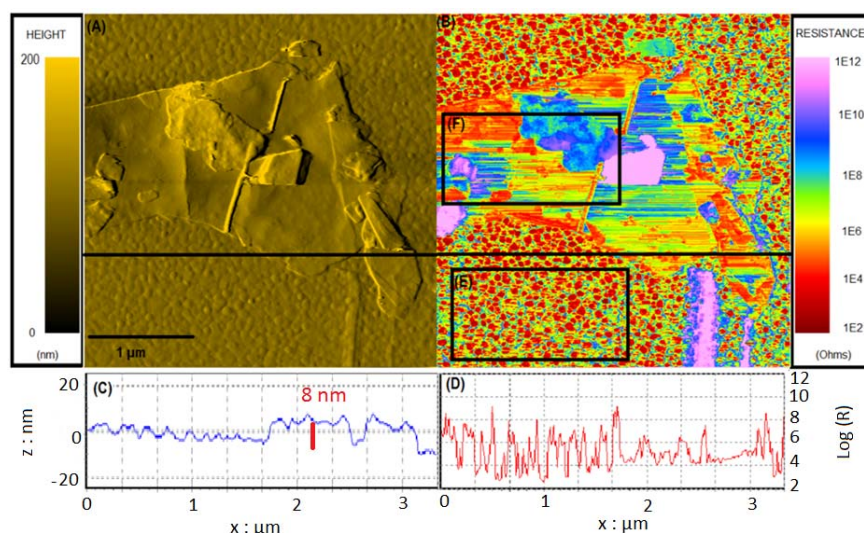


Figure 82 : Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 6 sur un substrat d'or; pointe PtIr à une force de 50 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait au niveau de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

La Figure 83 représente les histogrammes et nous donne la résistance moyenne de l'or qui est de $\overline{\text{Log}R} = 5,6$ avec une résistance minimum de $R_{\min} = 250 \Omega$. La valeur moyenne de la résistance sur la zone (F) correspondant aux feuillets $\overline{\text{Log}R} = 7$ et la résistance minimale de $R_{\min} = 5\,600 \Omega$. Cependant on voit bien sur la Figure 83 zone F qu'il y a plusieurs pics qui correspondent aux différentes zones de couleur observées sur la Figure 82 (B). On observe que la partie supérieure gauche du feuillet donne une résistance peu élevée (entre 10^4 et $10^5 \Omega$) car le feuillet est sans doute en bon contact avec le substrat doré. On peut observer un tel bon contact à plusieurs autres endroits. On peut voir aussi après le cylindre une zone de mauvais contact, du solvant ayant peut-être été piégé. Les feuillets superposés peuvent être en bon contact comme en bas à droite ou en très mauvais contact comme au centre. La connexion entre les feuillets influence donc fortement les valeurs de résistance mesurées.

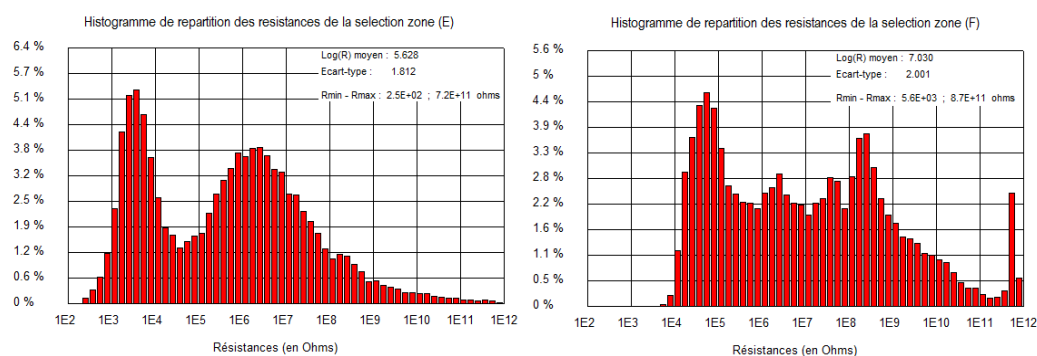


Figure 83 : Histogrammes de répartition des résistances, à la surface d'or de la Figure 82 (E) et aux feuillets de graphène Figure 82 (F).

La Figure 84 représente une autre image de feuillet issu de la suspension 6. On y voit plusieurs feuillets dont un très fin (environs 10nm) qui est peu visible sur l'image topographique mais très bien identifié sur l'image électrique. Les profils de hauteur et de résistance montrent plusieurs points :

On y voit plusieurs groupes de GMF qui ont une épaisseur allant de 8 nm à presque 200 nm pour les amas de GMF. Il est intéressant de voir que sur le grand GMF une pliure (G) c'est formée au milieu du patch lors du dépôt et que cela joue sur la résistance mesurée du multi-feuillets Figure 84 (A, C et D). En effet d'un côté la résistance est de $\text{Log}R = 6$ et de l'autre $\text{Log}R = 5,3$ avec un saut de résistance sur la pliure elle-même ($\text{Log}R = 6,5$). Cette figure montre bien le lien qu'il y a entre les capacités électriques du graphène et les défauts de positionnement des feuillets sur la surface.

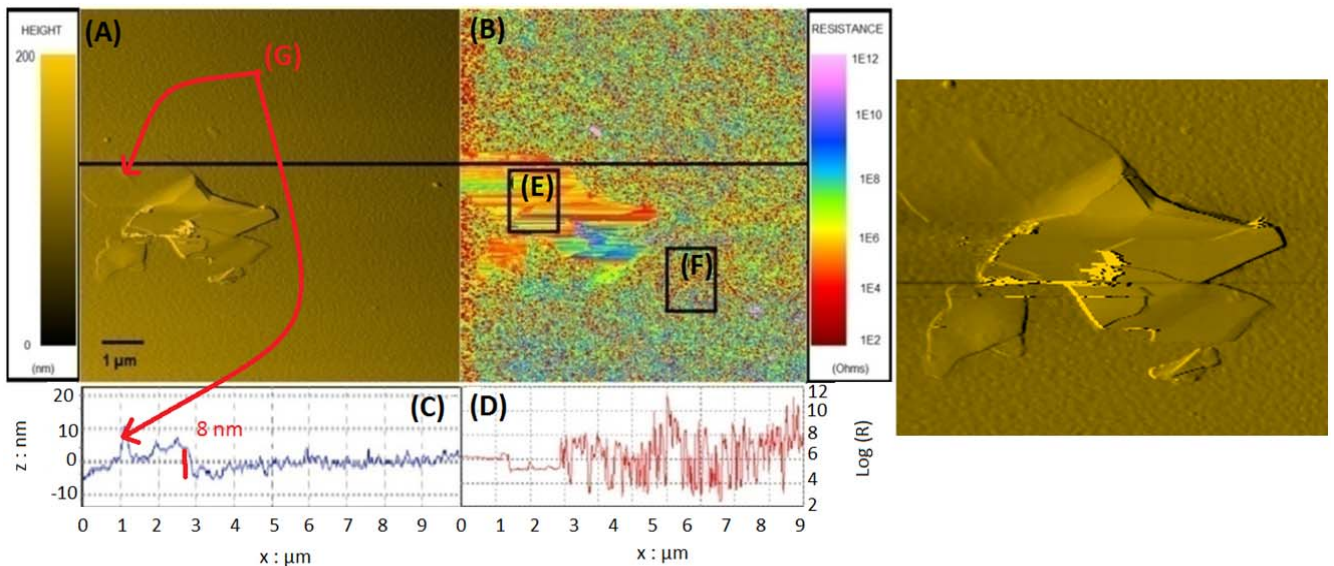


Figure 84 : Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 6 sur un substrat d'or; pointe PtIr à une force de 70 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène. (G) pliure d'un feuillet de GMF.

La Figure 85 nous donne la résistance moyenne de l'or sur la zone (E) qui est de $\overline{\text{Log}R} = 6.6$ avec une résistance minimum de $R_{\min} = 260 \Omega$ et la résistance moyenne sur la zone (F) correspondant au feuillet est de $\overline{\text{Log}R} = 5.6$. Celle-ci est donc moins élevée que celle de l'or. La résistance minimale sur le feuillet est de $R_{\min} = 1700 \Omega$.

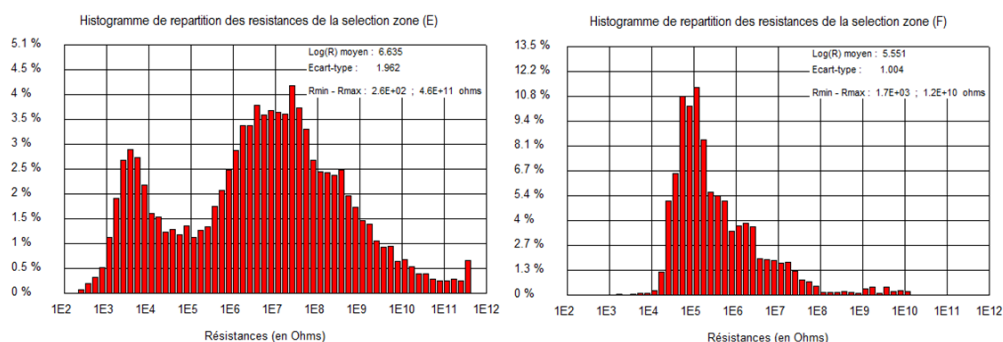


Figure 85 : Histogrammes de répartition des résistances, sur la surface d'or de la Figure 84 (E) et des feuillets de graphène Figure 84 (F).

Les spectres Raman obtenus sur les feuillets exfoliés à partir de la suspension 6 sont représentés sur la Figure 86. Parmi les nombreux spectres réalisés sur la surface, 3 représentatifs sont montrés. On peut observer trois comportements différents principalement au niveau du pic des défauts. En effet la courbe noir de la Figure 86 ne présente pas un pic clairement défini mais plutôt un épaulement dont le maximum se situe bien à 1350 cm^{-1} . Le pic D sur la courbe rouge est bien défini et le pic de la courbe bleu est intermédiaire. Des pics de défaut étalés de la sorte ont été enregistré par d'autres équipe et correspondent à des effets de dopages.

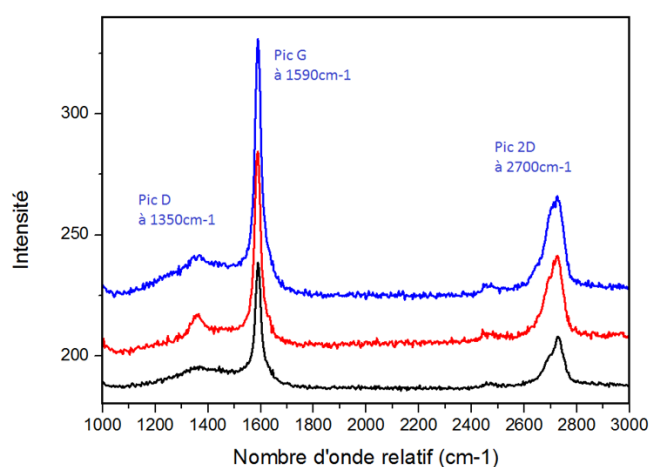


Figure 86 : Spectres Raman réalisé à une puissance de 1.6 mW et à $\lambda = 532\text{ nm}$ pour le laser à différents endroits sur des feuillets déposés par spray de la suspension 6 sur un substrat SiO_2 .

Le Tableau 20 regroupe les valeurs des rapports D/G et 2D/G calculés à partir des intensités des pics ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic 2D. La forme en épaulement de certains pics D rends la comparaison difficile. Cependant on voit bien que la quantité de défauts est faible avec un rapport D/G moyen sur tous les essais de 0.19. Le rapport 2D/G indique que nous observons du graphène multi feuillets et la largeur à mi-hauteur du pic 2D semblerait indiquer un nombre de couche de graphène de l'ordre d'une dizaine de feuillets, ou tout du moins que nos patchs se comporte comme tel.

Suspension 6	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Noir	185	193	236	206	62	0.15	0.41
Rouge	200	212	280	236	73	0.15	0.45
Bleu	220	235	325	260	76	0.14	0.38
Moyenne spectres	-	-	-	-	66	0.19	0.39

Tableau 20 : Données des spectres Raman de la Figure 86. La moyenne des spectres étant calculée avec l'ensemble des mesures réalisées sur cette suspension. (Intensités: ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u.a, $I_{1/2}2D$ en cm^{-1}).

Si on compare les résultats obtenus pour la suspension 4 et 6 à l'aide du Tableau 21 ci-dessous, il est clair que la suspension 6 est plus intéressante en termes de finesse des GMF. On voit que la résistance moyenne mesurée sur les feuillets de la suspension 6 est légèrement plus élevée que celle mesurée sur les feuillets issus de la suspension 4.

Moyenne des échantillons	Suspension 6	Suspension 4
Epaisseur min (nm)	8	10
Epaisseur max (nm)	200	200
R_{min} or (Ω)	260	250
LogR or	6.1	7.3
R_{min} GMF (Ω)	1700	2100
LogR GMF	6	5.6

Tableau 21: Comparaison des valeurs obtenues pour les différentes suspensions avec des images réalisées avec une pointe PtIr a une force de 50 nN. Les valeurs de LogR or et GMF données dans ce tableau correspondent à la moyenne des valeurs obtenues pour une suspension donnée sur les images présentées dans le manuscrit.

Durant l'étude de cette suspension nous avons pu réaliser des essais avec un nouveau système en développement durant la thèse de A; Vecchiola (PFM). La méthode utilisée consiste à faire osciller la pointe pour ne la laisser qu'en contact intermittent (PFM). Le but étant de diminuer les phénomènes d'usure mécanique et de déplacement d'objets. La figure 87 présente l'image topographique et électrique d'un même patch en PFM et en mode contact classique. La figure 87 (A) montre clairement une superposition de feuillets de différentes tailles et formes. L'image est nette, alors que pour la figure 87 (B) on retrouve les même feuillets, avec des déformations et des mouvements engendrés par le mode contact. Les images (C et D) montrent la même images, cependant les valeurs de résistance mesurées en mode PFM sont beaucoup plus élevées. La méthode présente un grand intérêt du point de vue de la non modification de surface. Cependant le contact électrique étant moins bon et moins long, les cartes électriques sont moins exploitable facilement qu'avec le mode contact. Le mode PFM est actuellement toujours en cours de développement notamment pour la résolution du problème de mesures électriques.

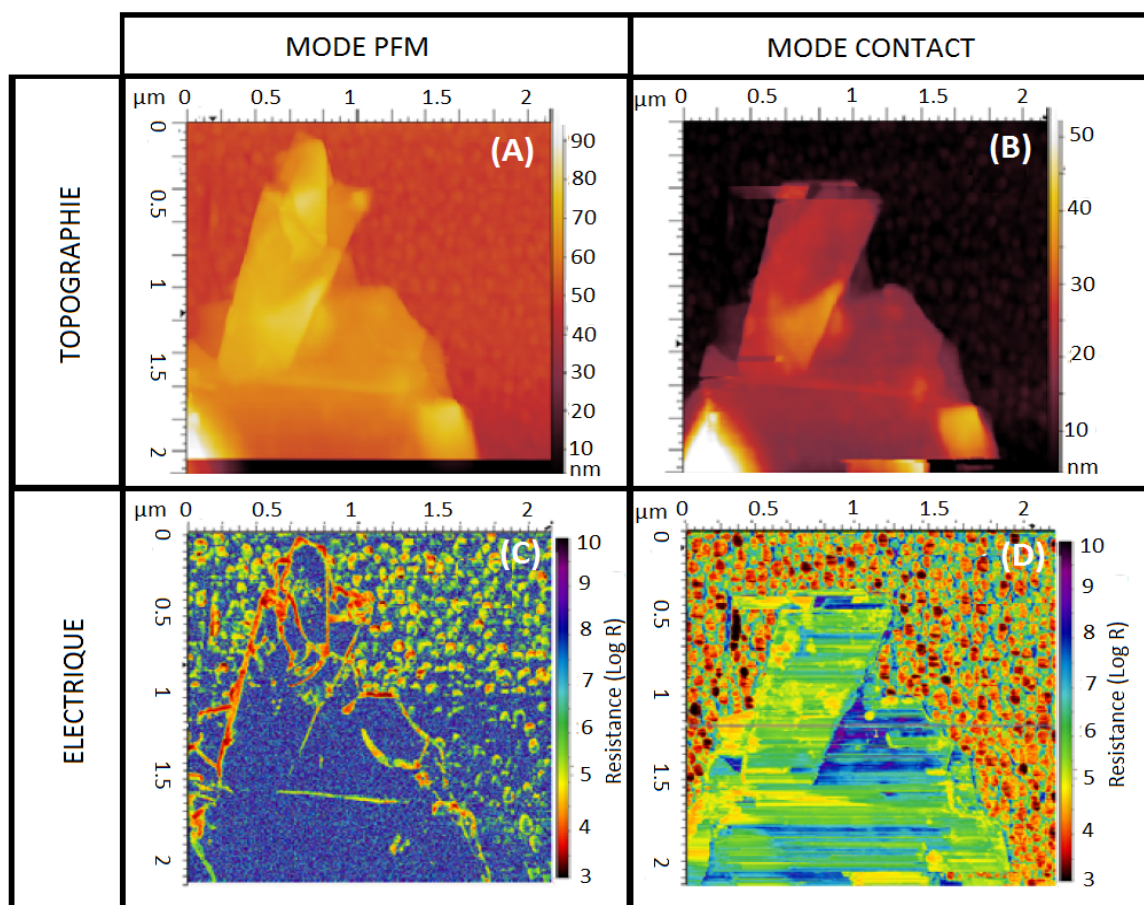


Figure 87: : Comparaison entre le mode PFM et le mode contact d'un patch de graphène de la suspension 6 déposé par spray sur une surface d'or. Image réalisé avec une pointe PtIr à 150 nN, et pour le mode PFM avec une fréquence de 1148 Hz. (A) topographie du patch en mode PFM, (B) topographie du patch en mode contact; (C) image électrique obtenue en mode PFM, et (D) l'image électrique obtenue en mode contact

3. Suspension numéro 6.1:

a) Préparation de la suspension :

Nous venons de comparer deux suspensions, et voir que les défauts de structures (comme la pliure vue à la Figure 84) dans le graphène engendrent des augmentations de la résistance mesurée. Les mesures Raman ont donné un rapport de défaut de l'ordre de 15%; nous avons donc voulu essayé de diminuer la quantité de défauts dans nos feuillets. Pour cela nous avons utilisé du KOH dans la suspension.

Les images présentées ci-dessous sont issus de la réalisation de 5 suspensions différentes. Il y a eu 5 échantillons mesurés à l'AFM Résiscope et 223 cartographies réalisées. De plus 32 spectres Raman ont été réalisés.

Une faible quantité de KOH a été ajoutée à la suspension 6 afin de réaliser la suspension 6.1. Nous avons utilisés 50 ml d'isopropanol, 50 ml d'eau, 50 ml de méthanol et 5 ml de KOH. La tension de surface du mélange est alors de 39.8 mJ/m^2 ; une concentration de graphite de 1 g/L est ajoutée aux solvants et la suspension subie ensuite 30 min d'ultrasons et 60 min d'ébullition sous reflux.

b) Etudes AFM et Raman:

Dans ce paragraphe nous allons présenter les résultats obtenus pour la suspension 6.1. Les premières observations faites à l'AFM avec une pointe diamant sont représentées sur la Figure 88 qui montre un grand amas central de feuillets ainsi que deux autres patches juste à côté. On remarque que l'image topographique a été difficile à réaliser à cause de sauts dus sans doute au déplacement d'objets. Les trois formes de dépôts de la figure sont représentatives des patches issus de la suspension 6.1 que nous avons observé. Les feuillets ou amas de feuillets ont une épaisseur comprise entre 30 et 300 nm. L'image de résistance fait apparaître deux zones clairement définies: l'une est le substrat doré avec une résistance faible et l'autre est constituée par les feuillets.

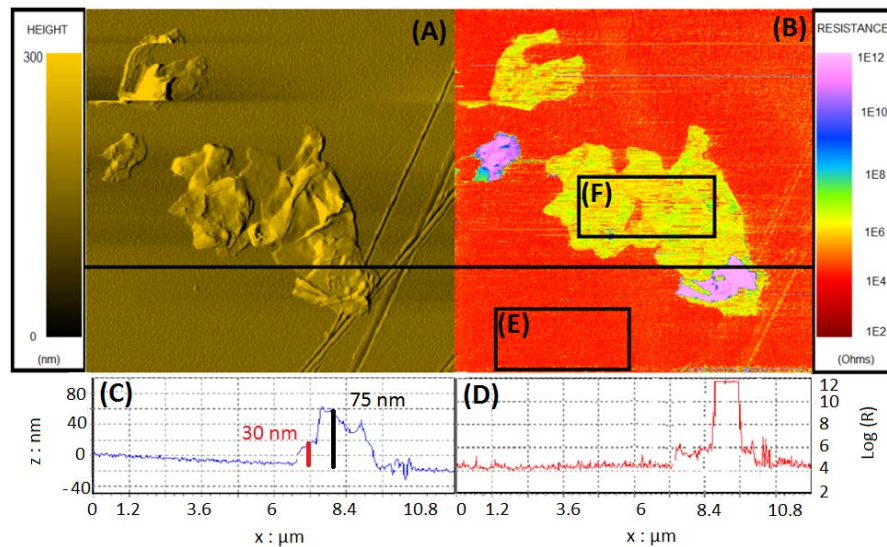


Figure 88 : Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 6.1 sur un substrat d'or; pointe diamant à une force de 50 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

La répartition des valeurs de résistances représentée sur les histogrammes de la Figure 89, montre une résistance moyenne de l'or (zone E) de $\overline{\text{Log}R} = 4,3$ avec une résistance minimum de $R_{\min} = 10^4 \Omega$ et une résistance moyenne des feuillets (zone F) de $\overline{\text{Log}R} = 5,8$ avec une résistance minimum de $R_{\min} = 1,2 \cdot 10^4 \Omega$.

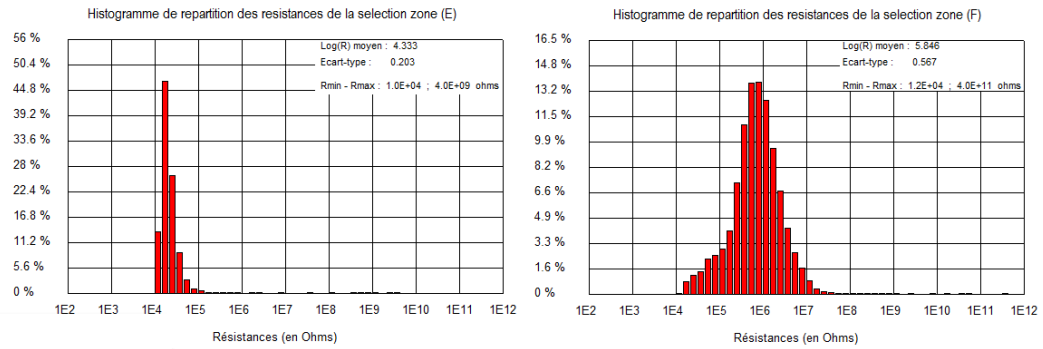


Figure 89 : Histogrammes de répartition des résistances, à la surface d'or de la Figure 88 (E) et aux feuillets de graphène Figure 88 (F).

Les images enregistrées sur $3.5\mu\text{m} \times 3.5\mu\text{m}$ représentées Figure 90 montrent des feuillets de faible épaisseur sous lesquels on peut observer la rugosité des grains d'or. Les valeurs de résistance électrique sont plutôt uniformes : on ne voit pas de domaines de couleurs différentes sur l'image (A).

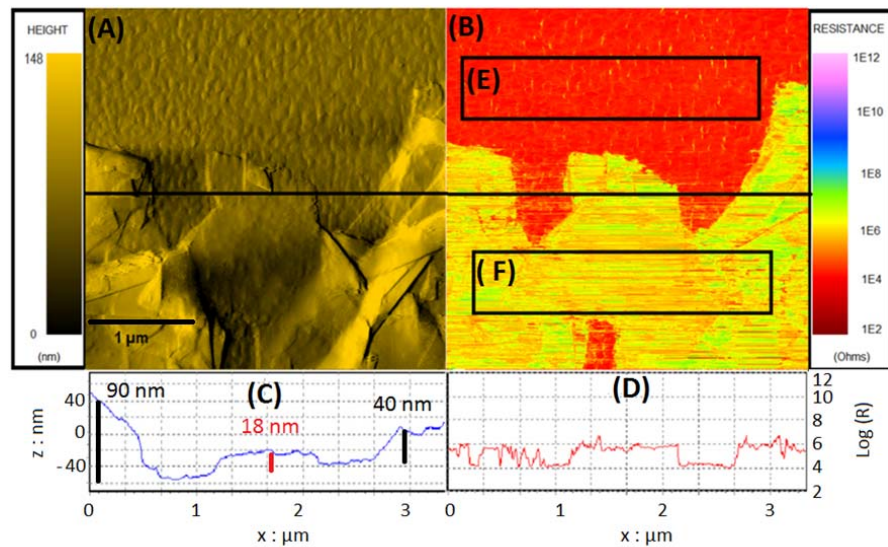


Figure 90 : Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 6.1 sur un substrat d'or; pointe diamant à une force de 50 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

Les valeurs de résistance moyenne et minimum reportées dans la Figure 91 de l'or et des feuillets sont les mêmes que sur la figure précédente (Figure 89). La résistance moyenne de l'or est de $\overline{\text{Log}R} = 4,3$ et sa résistance minimum est de $R_{\min} = 9700 \Omega$. Pour les feuillets la résistance moyenne est de $\overline{\text{Log}R} = 5,8$ et la résistance minimum de $R_{\min} = 1.2 \cdot 10^4 \Omega$.

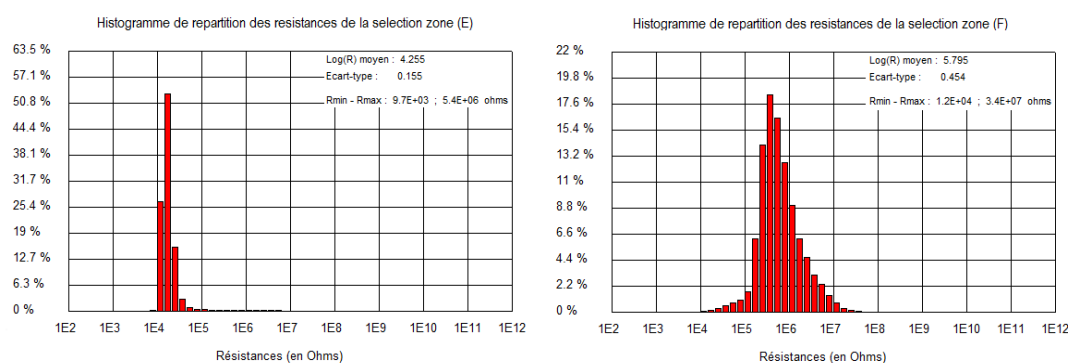


Figure 91 : Histogrammes de répartition des résistances, à la surface d'or de la Figure 90 (E) et aux feuillets de graphène Figure 90 (F).

La Figure 92 montre les spectres Raman obtenus lors d'analyses sur les feuillets déposés par spray de la suspension 6.1; trois courbes caractéristiques ont représentées. Les différentes formes des pics de défaut (D) sont les mêmes que pour la suspension 6. On observe soit un petit pic bien résolu correspondant à des défauts de structure (courbes rouge et noire de la Figure 92) soit un large pic comportant plusieurs composantes du à divers défauts de maille (courbe bleu).

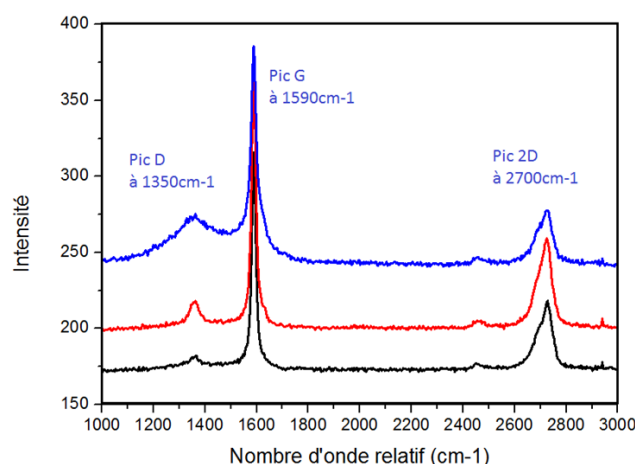


Figure 92: Spectres Raman réalisés à une puissance de 1.6 mW et à $\lambda = 532$ nm pour le laser à différents endroits sur des feuillets déposés par spray de la suspension 6.1 sur un substrat SiO_2 .

On voit dans le Tableau 22 que les feuillets exfoliés à partir de la suspension 6.1 présentent peu de défauts; sur l'ensemble des spectres on a en moyenne $D/G=0,14$. Le rapport 2D/G indique que nous observons du graphène multi-feuillets et la largeur à mi-hauteur du pic 2D semble indiquer un nombre de couche de graphène de l'ordre d'une dizaine de feuillets. Ce rapport est plus faible que pour les feuillets de la suspension 6. En conclusion il semble que la modification de la solution de solvant introduite pour la suspension 6.1 soit bénéfique.

Suspension 6	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Noir	167	177	308	213	66	0,07	0,33
Rouge	187	203	365	246	63	0,09	0,33
Bleu	227	258	370	263	70	0,22	0,25
Moyenne spectres	-	-	-	-	66	0,14	0,33

Tableau 22: Données des spectres Raman de la Figure 92. La moyenne des spectres étant calculée avec l'ensemble des mesures réalisées sur cette suspension. (Intensités: ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u.a, $I_{1/2}2D$ en cm^{-1}).

Dans le Tableau 23 nous avons rassemblé les valeurs caractéristiques obtenues sur les feuillets exfoliés à partir des suspensions 6 et 6.1. On enregistre moins de défauts sur les feuillets exfoliés avec la suspension 6.1; la résistance moyenne mesurée sur les feuillets est du même ordre de grandeur ($\overline{LogR} = 5.8$ à 6). Nous n'avons pas pu faire de mesure avec une pointe PtIr sur les feuillets de la suspension 6.1 ; peut-être les valeurs électriques mesurées auraient-elles été plus faible.

Moyenne des échantillons	Suspension 6 (pointe PtIr)	Suspension 6.1 (pointe diamant)
Epaisseur min (nm)	8	18
Epaisseur max (nm)	200	200
R_{min} or (Ω)	260	9000
LogR or	6.1	4.3
R_{min} GMF (Ω)	1700	12000
LogR GMF	6	5.8
$I_{1/2}2D$	66	66
D/G	0.19	0.14
2D/G	0.39	0.33

Tableau 23: Comparaison des différentes caractéristiques morphologiques, électriques et structurales obtenues sur les feuillets exfoliés à partir des suspensions 6 et 6.1.

Les valeurs des rapports D/G montreraient bien qu'en moyenne les défauts diminuent avec l'ajout de KOH sans dégrader la qualité de l'exfoliation puisque les largeurs à mi-hauteur sont du même ordre de grandeur.

4. Suspension numéro 7:

a) Préparation de la suspension :

Nous venons d'observer l'effet du KOH sur l'exfoliation des feuillets. Les premiers essais ont été fait avec une petite quantité de KOH ajoutée à la solution (suspension 6.1) et dans ce paragraphe nous allons augmenter cette quantité.

La suspension 7 comporte 50 ml d'isopropanol, 50 ml d'eau et 50 ml de KOH. La tension de surface du mélange est alors de 51.7 mJ/m^2 ; le graphite est ajouté avec une concentration de 1 g/L. La suspension est soumise à 30 min d'ultrasons et 60 min d'ébullition sous reflux pour séparer les feuillets.

Les images présentées ci-dessous sont issus de la réalisation de 2 suspensions différentes. Il y a eu 3 échantillons mesurés à l'AFM Résiscope et 91 cartographies réalisées. De plus 19 spectres Raman ont été réalisés.

b) Etudes AFM et Raman:

Dans ce paragraphe nous allons présenter les résultats obtenus sur les feuillets déposés par spray de la suspension 7. Les images de la Figure 93 ont été obtenues avec une pointe PtIr à une force d'appui de 50 nN. Les images présentées ci-dessous sont représentatives des deux comportements observés durant les scans effectués sur les différents échantillons.

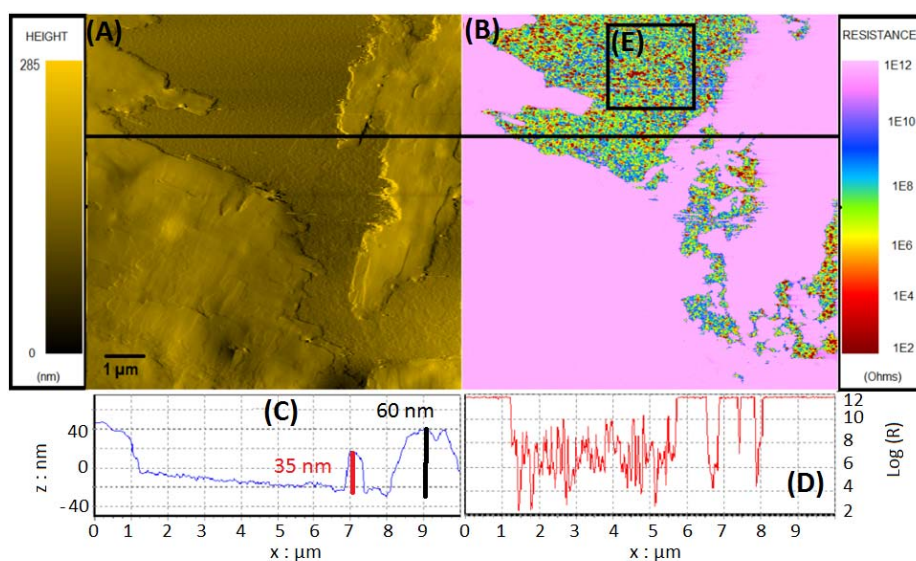


Figure 93 : Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 7 sur un substrat d'or; pointe PtIr à une force de 50 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphite.

On observe de grands feuillets sur plusieurs dizaines de micron ayant des épaisseurs d'une quarantaine de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Ce qui ressort de l'image électrique est que le système ne mesure plus de signal sur surface correspondant aux feuillets. Les valeurs de résistances mesurées par le Résiscope sont supérieures à $10^{12} \Omega$. La Figure 94 montre que les valeurs de résistance mesurées sur l'or sont très supérieures aux valeurs habituelles avec une résistance moyenne de $\overline{\text{Log}R}=6,7$. Alors que la valeur de résistances minimum est correcte (220 Ω). Cela indique que la présence de KOH en grande quantité dans la suspension (33% vol) a participé à la contamination de la surface dorée.

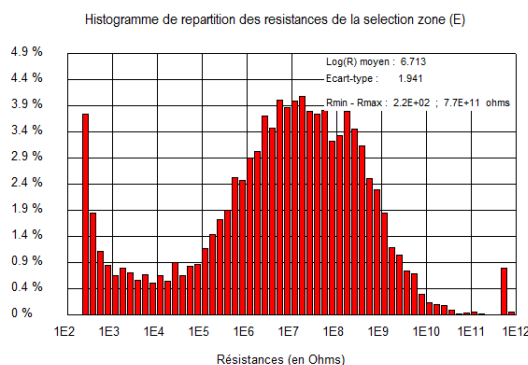


Figure 94 : Histogrammes de répartition des résistances, sur la surface d'or de la Figure 93 (E).

L'autre moitié du temps on obtient un comportement classique avec des GMF plus fins et conducteurs.

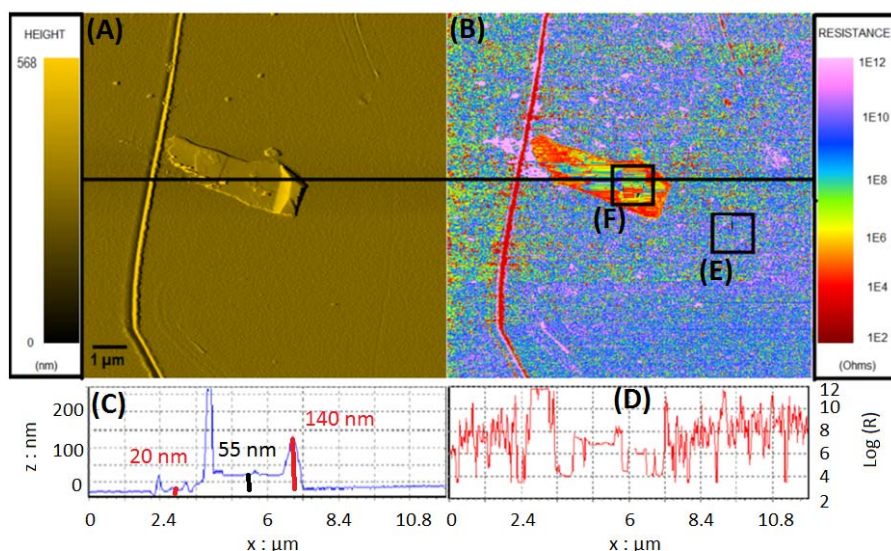


Figure 95 : Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 7 sur un substrat d'or; pointe PtIr à une force de 30 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène.

On voit sur la Figure 95, la présence de GMF, avec de nouveaux des bords repliés qui augmentent la hauteur des feuillets. Si on voit que l'épaisseur minimale est de l'ordre de 40 nm on voit que les bords peuvent remonter jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. On voit que la surface de l'or est plus contaminée comme pour l'image précédente, la résistance moyenne étant plus importante que pour les autres suspensions. La Figure 96 nous donne les différentes valeurs concernant la suspension 7. L'or a une résistance moyenne de $\overline{\text{Log}R} = 8,9$ et une résistance minimum de $R_{\min} = 2\,500\ \Omega$. Pour les GMF la résistance moyenne est de $\overline{\text{Log}R} = 6,3$ et la résistance minimale mesurée est de $R_{\min} = 6\,800\ \Omega$.

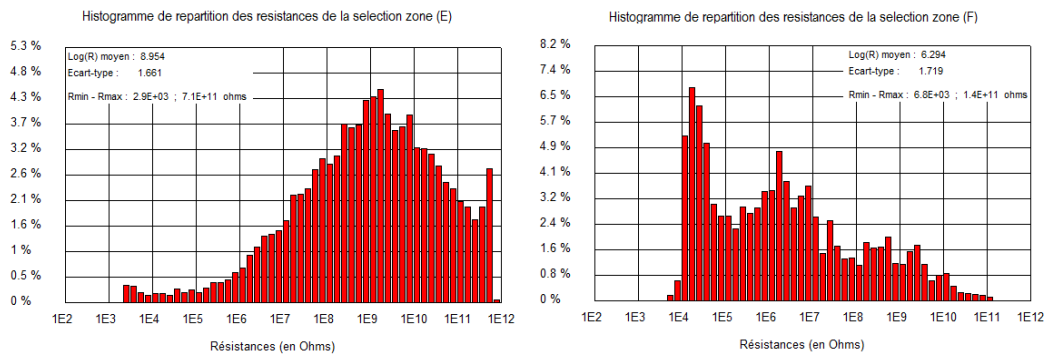


Figure 96 : Histogrammes de répartition des résistances, à la surface d'or de la Figure 95 (E) et aux feuillets de graphène Figure 95 (F).

Les spectres Raman obtenus sur les feuillets exfoliés avec la suspension 7 présentent les mêmes caractéristiques que les spectres précédents. On peut observer cependant que le pic des défauts est moins important et un élargissement du pic 2D.

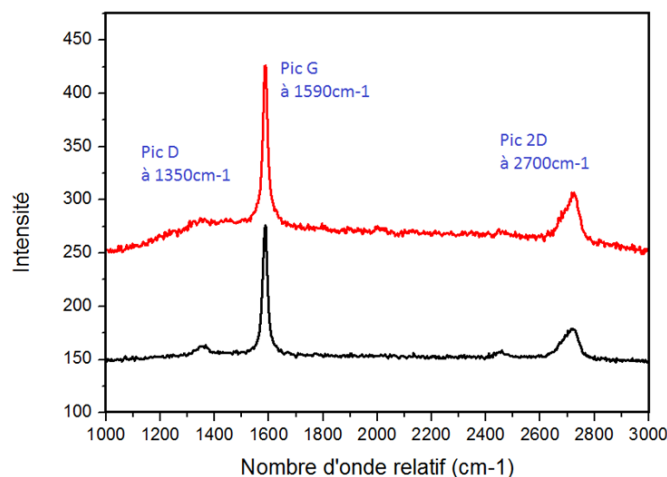


Figure 97 : Spectres Raman réalisés à une puissance de 1.6 mW et à $\lambda = 532\text{ nm}$ pour le laser à différents endroits sur des feuillets déposés par spray de la suspension 7 sur un substrat SiO_2 .

On voit dans le Tableau 24 que la suspension 7 a moins de défauts, que les suspensions 6 et 6.1 ; en moyenne on obtient un rapport D/G de 0.08. Le rapport 2D/G indique que nous observons du graphène multi-feuillets et la largeur à mi-hauteur du pic 2D révèle un nombre de couche de graphène plus important que précédemment de l'ordre d'une vingtaine de feuillets. Par contre le rapport 2D/G étant plus petit on s'éloigne du signal du graphène et du comportement de multi feuillets pour lequel la valeur du rapport 2D/G est usuellement de 0.3. Les spectres Raman ne donnent pas d'explication aux valeurs élevées de résistance mesurées sur les feuillets. On peut émettre l'hypothèse que l'action du KOH a eu pour effet d'intercaler du solvant entre les feuillets qui une fois déposées sur le substrat présentent une résistance élevée. En conclusion trop de KOH est néfaste dans le procédé recherché.

Suspension 7	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Noir	151	161	272	178	74	0,08	0,22
Rouge	269	281	425	306	68	0,08	0,23
Moyenne spectres	-	-	-	-	70	0,08	0,22

Tableau 24: Données des spectres Raman de la Figure 97. La moyenne des spectres étant calculé avec l'ensemble des mesures réalisé sur cette suspension. (Intensité de ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u.a, $I_{1/2}2D$ en cm^{-1}).

Dans le Tableau 25 nous avons rassemblé les caractéristiques des feuillets obtenus par exfoliation dans les suspensions 6.1 et 7. Seul le rapport D/G est amélioré ; on peut faire l'hypothèse que c'est parce que les feuillets sont plus grands et qu'il y a donc moins d'effets de bords.

Moyenne des échantillons	Suspension 6.1 (pointe diamant)	Suspension 7 (pointe Ptlr)
Epaisseur min (nm)	10	40
Epaisseur max (nm)	200	500
R_{min} or (Ω)	9000	220
LogR or	4,3	6.7
R_{min} GMF (Ω)	12000	-
LogR GMF	5,8	-
$I_{1/2}2D$	66	70
D/G	0,14	0,08
2D/G	0,33	0,22

Tableau 25: Comparaison des valeurs obtenues pour les suspensions 6.1 et 7.

5. Suspension numéro 8:

a) Préparation de la suspension :

Nous avons vu que l'ajout de KOH aux solvants de la suspension permet de diminuer la quantité de défaut des feuillets. On voit que cette amélioration n'a pas dégradé les propriétés électriques de la suspension 6.1 par rapport à la suspension 6. Nous avons alors ajouté une plus grande quantité de KOH dans la suspension afin de voir si nous pouvions continuer à améliorer les propriétés des feuillets. Nous avons finalement vu qu'avec un ajout important de KOH la suspension 7 voit ses propriétés électriques fortement dégradées. Partant de ce constat nous avons envisagé qu'un ajout modéré de KOH pourrait rétablir les propriétés électriques observées pour les suspensions 6 et 6.1.

La suspension 8 comporte donc 60 ml d'isopropanol, 60 ml d'eau, 60 ml de méthanol et 20 ml de KOH. La tension de surface du mélange est alors de 41.3 mJ/m^2 ; le graphite est ajouté avec une concentration de 1 g/L. La suspension est soumise à 30 min d'ultrasons et 60 min d'ébullition sous reflux pour séparer les feuillets. Les images présentées ci-dessous sont issues de la réalisation de 2 suspensions différentes. Il y a eu 4 échantillons mesurés à l'AFM Résiscope et 89 cartographies réalisées. De plus 26 spectres Raman ont été réalisés.

b) Etudes AFM et Raman:

Dans ce paragraphe nous allons présenter les résultats obtenus sur les feuillets déposés par spray de la suspension 8 sur un substrat d'or; pointe PtIr à une force d'appuie de 50 nN. Les images de la Figure 98 ont été obtenues avec une pointe PtIr et une force d'appuie de 50 nN. Les images présentées ci-dessous sont représentative des deux comportements observés durant les scans effectués sur les différents échantillons.

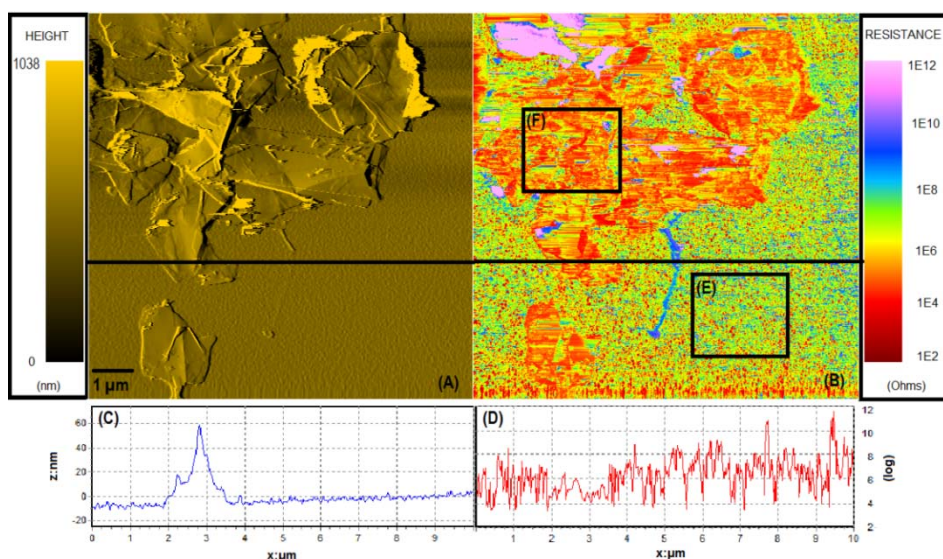


Figure 98 : Cartes topographique et électrique d'un dépôt par spray de la suspension 8 sur un substrat d'or; pointe PtIr à une force de 50 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène

Lors de différentes mesures effectuées la moitié du temps le comportement des GMF observés correspondaient à la Figure 98. On observe de nombreux GMF ayant une résistance basse avec des épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres et des amas ayant une épaisseur d'un micron. Les histogrammes de répartition des résistances (Figure 99) nous montrent que l'or a une résistance moyenne de $\overline{\text{Log}R}=6,5$ et une résistance minimale mesurée de $R_{\min} = 2\,600\,\Omega$. Les GMF quant à eux présentent une résistance moyenne de $\overline{\text{Log}R}=5,4$ et une résistance minimale mesurée de $R_{\min} = 6\,600\,\Omega$.

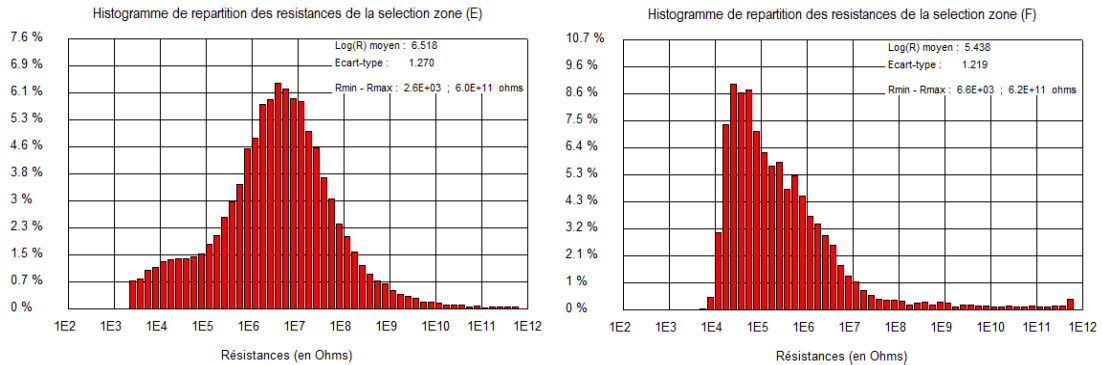


Figure 99 : Histogrammes de répartition des résistances, à la surface d'or de la Figure 98 (E) et aux feuillets de graphène Figure 98 (F)

La Figure 100 montre les spectres Raman obtenus pour la suspension 8. Les spectres présentent peu ou pas de défauts. Les rares défauts observables sont dus à des défauts de structures. On voit un rétrécissement du pic 2D comparé à la suspension 7, que l'on est revenu sur un comportement de GMF plus fins.

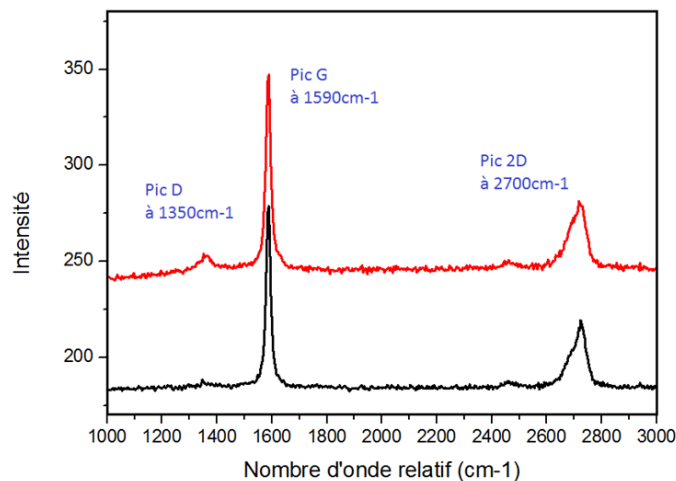


Figure 100: Spectres Raman réalisés à une puissance de 1.6 mW et à $\lambda = 532\text{ nm}$ pour le laser à différents endroits sur des feuillets déposés par spray de la suspension 8 sur un substrat SiO_2 .

On voit dans le Tableau 26 que la suspension 8 a moins de défauts, que les autres suspensions, en moyenne 0.06. Le rapport 2D/G indique que nous observons du graphène multi feuillets et la largeur à mi-hauteur du pic 2D révèle un nombre de couche de graphène plus faible, de l'ordre d'une dizaine de feuillets. Nous avons donc du GMF de bonne qualité.

Suspension 8	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Noir	176	180	271	212	57	0,04	0,37
Rouge	240	248	342	275	66	0,08	0,35
Moyenne spectres	-	-	-	-	63	0,06	0,36

Tableau 26: Données des spectres Raman de la Figure 100 (Intensité de ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u.a, $I_{1/2}2D$ en cm^{-1}).

Dans le Tableau 27 nous avons rassemblé les valeurs des suspensions 6.1, 7 et 8 qui contiennent du KOH. On voit que la suspension 8 est plus performante dans la réalisation des feuillets que les autres suspensions testées vu que l'on a réussi à obtenir des feuillets de faible épaisseur. Cependant cette suspension comme la suspension 7 a montré sa capacité à se ré-agglomérée pour donner des ensembles plus épais et plus résistifs.

Moyenne des échantillons	Suspension 6.1 (pointe diamant)	Suspension 7 (pointe Ptlr)	Suspension 8 (pointe Ptlr)
Epaisseur min (nm)	10	40	5
Epaisseur max (nm)	200	500	1000
R_{min} or (Ω)	9000	220	2 600
LogR or	4,3	6.7	5,4
R_{min} GMF (Ω)	12000	6500	6000
LogR GMF	5,8	6,5-12	5,4-6,8
$I_{1/2}2D$	66	70	63
D/G	0,14	0,08	0,06
2D/G	0,33	0,22	0,36

Tableau 27: Comparaison des valeurs obtenues pour les suspensions 6.1, 7 et 8.

On confirme que l'ajout modéré de KOH dans la suspension réduit les défauts et améliore la résistance des GMF. En effet avec le rapport D/G on montre bien qu'en moyenne on a fait baisser les défauts de 0.14 à 0.06, entre la suspension 6.1 et 8. Mais il est évident qu'avec 10 pourcent volumique de KOH dans la suspension on est à la limite de passer à une augmentation de la résistance et de l'épaisseur des GMF comme pour la suspension 7.

6. Conclusions:

Les résultats présentés ci-dessus montrent les évolutions obtenues sur l'exfoliation et la caractérisation des GMF. Dans le cadre de l'obtention de feuillets peu résistifs et de faible épaisseur, l'étude s'est construite en deux parties, une première consistant à réaliser des GMF répondant aux cahiers des charges et une deuxième partie pour une application aux contacts électrique soit comme revêtement soit comme lubrifiant.

La première chose importante est qu'il a été possible de fabriquer des GMF de faible épaisseur par exfoliation liquide avec des solvants moins polluant et couteux que du DMF ou du NMP.

Le deuxième point important est que les patches de GMF présentent de bonnes propriétés électriques.

L'ensemble des valeurs importantes sont rassemblées dans le Tableau 28 ci-dessous. Nous avons réussi à montrer qu'il était possible d'améliorer les propriétés intrinsèques du GMF grâce à la méthode de production. On a aussi démontré l'utilité du KOH dans la méthode d'élaboration des GMF ainsi que la quantité à utiliser pour obtenir un optimum de la résistance.

Moyenne des échantillons	Suspension 4 (pointe Ptlr)	Suspension 6 (pointe Ptlr)	Suspension 6.1 (pointe diamant)	Suspension 7 (pointe Ptlr)	Suspension 8 (pointe Ptlr)
% KOH solution	-	-	5	33	10
Epaisseur min (nm)	15	8	10	40	5
Epaisseur max (nm)	200	200	200	500	1000
R_{min} or (Ω)	250	260	9000	220	2 600
LogR or	7,5	6,1	4,3	6.7	5.4
R_{min} GMF (Ω)	2600	1700	12000	6500	6000
LogR GMF	6,4	6	5,8	6,5-12	5,4-6,8
$I_{1/2}2D$	71	66	66	70	63
D/G	0,10	0,19	0,14	0,08	0,06
2D/G	0,30	0,39	0,33	0,22	0,36

Tableau 28: Comparaison des valeurs obtenues pour l'ensemble des suspensions

Sur ces cinq suspensions testées, seule les suspensions 6, 6.1 et 8 sont intéressantes car elles ont donné une résistance moyenne comprise entre $5 \leq \overline{\text{LogR}} \leq 6$ lors des mesures par AFM Résiscope. Les patches de GMF présentent une faible épaisseur, de quelques nanomètres par endroit. Nous concentrerons la suite sur l'étude de ces suspensions mais nous conserverons les autres comme référence de comparaison.

V. Réalisation de revêtement

Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'il était possible d'obtenir des feuillets de faible épaisseur et possédant des propriétés électriques intéressantes. L'étape suivante consiste à étudier les propriétés de films réalisés à partir des suspensions.

De nombreuses techniques de dépôt existent comme cela a été évoqué dans le chapitre 3. Nous avons sélectionné deux techniques en particulier qui nous semblaient présenter de bons résultats.

La première technique pour réaliser un film est la technique de filtration sous vide de nos suspensions à travers un filtre en polymère ayant un paramètre de maille connu de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

La seconde méthode est celle du spray industriel qui permet de maîtriser un grand nombre de paramètres du dépôt. L'avantage de cette méthode est qu'elle est perfectible et intégrable dans une chaîne de production.

Dans les deux cas, nous avons réalisé de nombreuses caractérisations afin de comprendre comment sont réalisés le dépôt, les propriétés électriques du revêtement ainsi que l'agencement de l'ensemble des feuillets sur la surface pour former un revêtement.

A. Les films obtenus par filtration

1. Réalisation des films et mise en œuvre des caractérisations

La réalisation d'un film par filtration nécessite de sélectionner le bon polymère qui ne soit pas sensible à un des solvants ou à leur combinaison (comme l'acétone). Il faut ensuite sélectionner la taille des mailles du polymère (de 100 nm à 2 μ m) qui va influencer la taille et l'épaisseur des objets qui vont constituer le film. Il a été montré dans la bibliographie que de nombreuses équipes utilisent cette technique. Dans ces travaux les films ainsi réalisés sont évalués à partir de deux critères principaux : la valeur de la résistance / carrée et l'épaisseur.

L'épaisseur renseigne sur le nombre d'empilements de patches de GMF, leurs comportements électriques ainsi que sur la transparence du revêtement (important dans le cas d'électrode transparente).

La résistance/carrée quant à elle, renseigne sur les propriétés électriques du revêtement et son utilisation possible dans différentes technologies.

Nous avons réalisé des films par filtration de différentes suspensions à travers différents types de filtres (Figure 101).

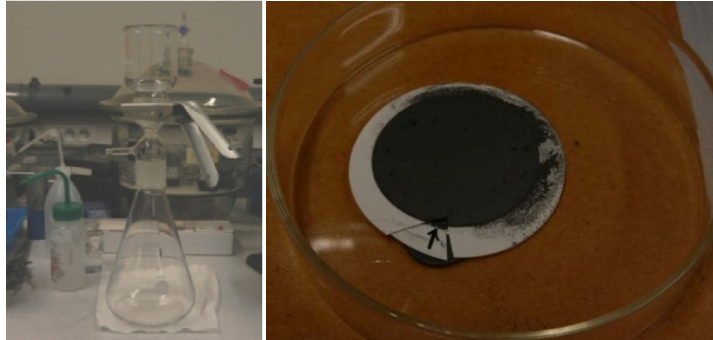


Figure 101: à gauche, l'installation nécessaire pour réaliser la filtration. A droite, le film obtenu après la filtration.

a) Evaluation de l'épaisseur du film :

On peut estimer l'épaisseur du film créé à partir de la valeur de la concentration de la suspension et en considérant la géométrie "moyenne" des feuillets. La Figure 102 nous montre le mécanisme de dépôt des GMF sur le filtre, et la représentation « modèle » d'un feuillet.

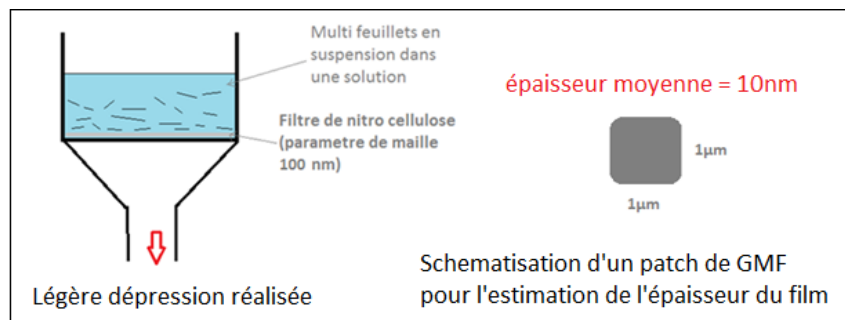


Figure 102: Mécanisme du dépôt lors de la filtration et schématisation d'un feuillet

Si on suppose que la géométrie des feuillets est parallélépipédique avec les dimensions notées dans la Figure 102 on peut évaluer le volume unitaire d'un feuillet ($v_{\text{unit}} = 10^{-14} \text{ cm}^3$). Si on multiplie ce volume par la densité du carbone ($d_c = 2 \text{ g/cm}^3$) on obtient la masse d'un feuillet ($m_{\text{unit}} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ g}$). On connaît la masse de poudre de graphite mis dans la suspension. Si on la divise par la masse d'un feuillet on obtient le nombre de feuillets dans la suspension. On connaît la surface du film ($S_{\text{film}} = 12.6 \text{ cm}^2$) et celle d'un feuillet, on peut donc déterminer le nombre de feuillets nécessaires pour recouvrir entièrement le filtre. Il suffit ensuite de connaître

le nombre de couches de GMF réalisable et on obtient une épaisseur approximative du film. Il ne s'agit que d'une approximation pour obtenir l'épaisseur de film souhaitée.

Nous avons tenté de mesurer l'épaisseur du film par un profilomètre optique: on observe que l'épaisseur d'un même film est variable de plusieurs centaines de nanomètres. L'épaisseur des films réalisés ainsi varie de 400 nm à près de 2 μm .

Pour évaluer la qualité des films obtenus nous avons réalisé une caractérisation électrique physico-chimique et structurale des films. La première étude a été faite par AFM comme dans le chapitre précédent.

b) Caractérisations électriques :

Après filtration et séchage les filtres peuvent être découpés pour observation à l'AFM. Quatre points de laque d'argent sont déposés au bord de l'échantillon afin de servir d'électrode et de le relier au circuit de mesure électrique, le filtre support étant isolant. La Figure 103 regroupe les images obtenues par AFM Résiscope sur un filtre réalisé à partir de la suspension 4 avec une pointe PtIr et une force d'appui de 50 nN. La Figure 103 (A) montre un relief très perturbé avec des variations de hauteur de plusieurs microns. Cependant on voit clairement tous les blocs qui constituent le film. Ces blocs sont encore plus visibles sur la Figure 103 (B) qui montre la résistance électrique locale: on peut observer des zones avec des valeurs de résistance très différentes. L'étude du profil de hauteur (C) montre la très grande inhomogénéité du dépôt. Le profil de résistance (D) met en évidence une certaine conduction entre les feuillets.

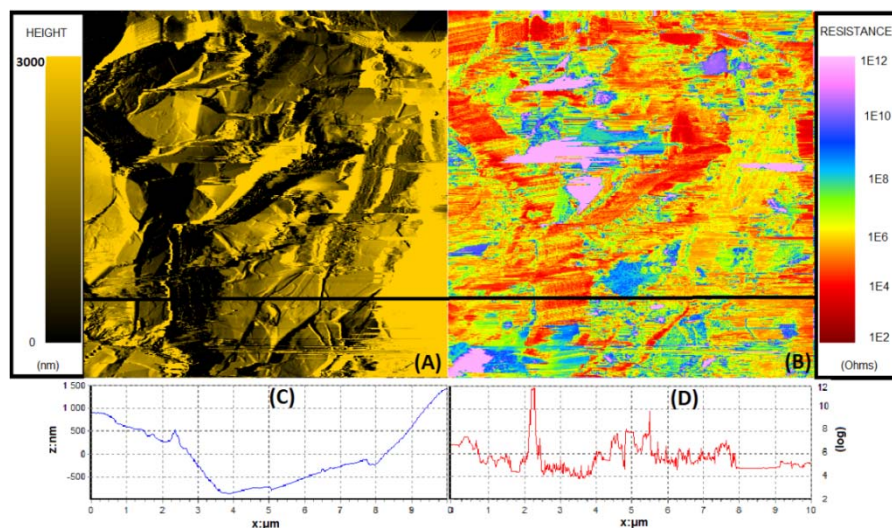


Figure 103: Cartes topographique et électrique d'un film de la suspension 4; pointe PtIr à une force de 50 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) Profil de la topographie et de résistance extrait de la ligne.

La Figure 104 représente l'histogramme de répartition des résistances mesurées sur le film. La résistance moyenne calculée sur la surface balayée est de $\overline{\text{Log}R} = 6.2$. Si certains amas ont une résistance supérieure à $10^{12} \Omega$ on enregistre néanmoins une valeur de $R_{\min} = 1\ 100 \Omega$. Cette valeur est inférieure à celle mesurée sur les feuillets individuels déposés sur or ce qui peut montrer l'influence de la pression due à la superposition des feuillets.

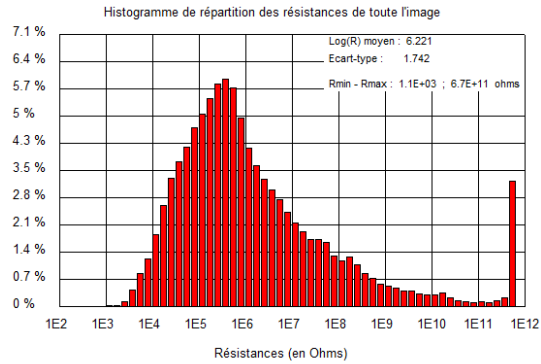


Figure 104: Histogramme de répartition des résistances du filtre de la Figure 103.

Nous avons regardé le même film avec une pointe plus souple en CrPt (constante de raideur de 0.2 N/m contre 2 N/m) à un autre endroit de l'échantillon car la manipulation pour changer la pointe nécessite de démonter l'appareil, qui peut alors se déplacer de plusieurs centaines de microns. La Figure 105 montre la topographie (A) et la résistance du film (B). On voit qu'il y a une légère amélioration de l'image topographique mais on observe toujours des perturbations.

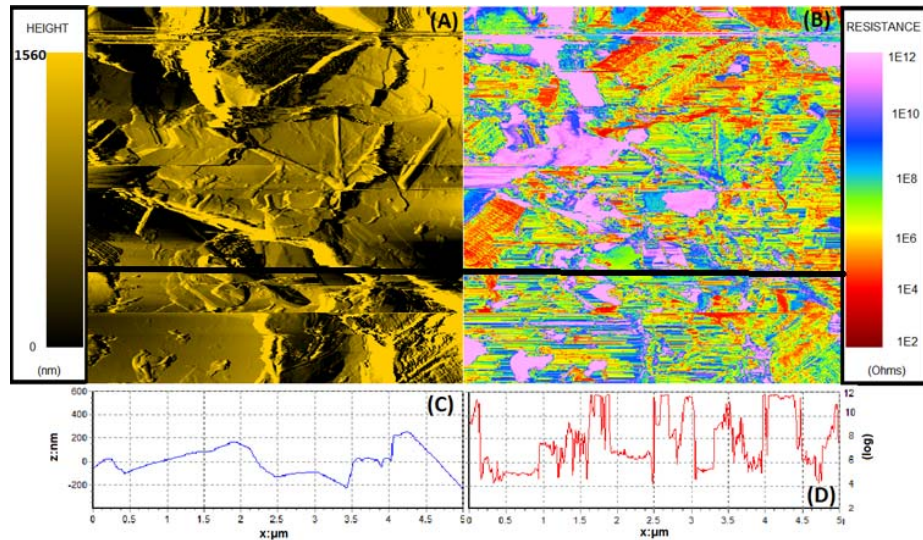


Figure 105: Cartes topographique et électrique d'un filtre de la suspension 4; pointe CrPt à une force de 1 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) Profil de la topographie et de résistance extrait de la ligne.

La Figure 106 montre que la résistance moyenne a augmenté à $\overline{\text{Log}R} = 7.5$ et que le minimum a aussi augmenté à $R_{\min} = 4\,500\ \Omega$. Ceci confirme l'influence de la force d'appuie sur la connectivité des feuillets.

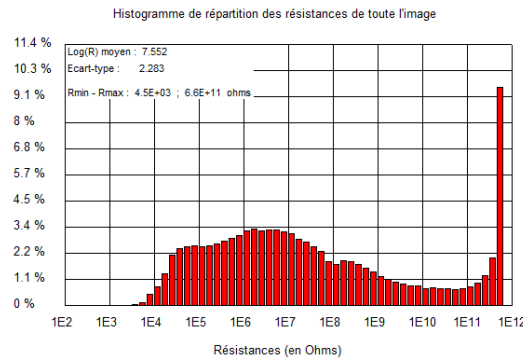


Figure 106: Histogramme de répartition des résistances du filtre de la Figure 105.

La caractérisation de ce type de film à l'échelle macroscopique sera ensuite réalisée par la méthode de Van der Pauw, qui a été présentée dans le chapitre 3 et permet d'obtenir la résistance/carrée.

c) Caractérisations structurales :

Les propriétés structurales des films sont étudiées par spectroscopie Raman. La Figure 107 présente les spectres obtenus pour la suspension 4 déposé par spray et pour le film réalisé par filtration de cette même suspension. On observe plusieurs différences entre les deux spectres :

- Le pic D des défauts est plus important pour le film fait par filtration et de plus sa forme est différente : un épaulement lie les pics D et G.

On a vu dans le chapitre 2 [13], [90], [91], [160], [161] que la superposition de feuillets avec des angles différents engendrait une augmentation des défauts. On peut supposer que ce phénomène est en grande partie responsable de l'augmentation de la quantité de défauts observée.

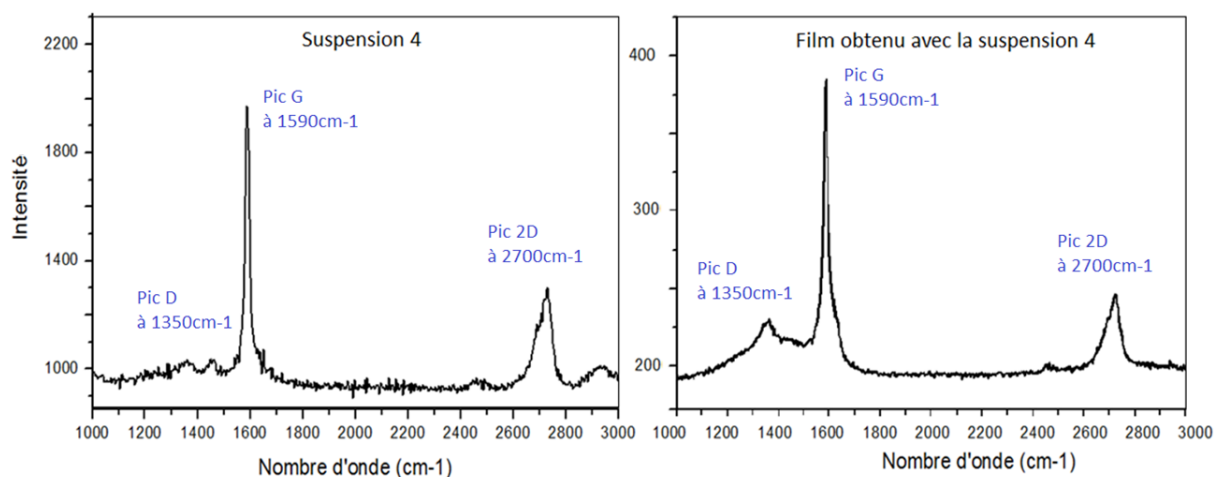


Figure 107: Spectres Raman réalisés à une puissance de 1.6 mW et à $\lambda = 532$ nm pour le laser, de la suspension 4 déposée par spray sur un substrat de SiO_2 à gauche et d'un film obtenu par filtration à droite.

Les valeurs caractéristiques des spectres Raman de la suspension 4 et de son film ont été reportées dans le tableau 29 afin de pouvoir mieux analyser les spectres. On voit que les rapports de largeur du pic 2D et d'intensité du pic 2D sont les mêmes. Comme on a pu l'observer sur les spectres, il y a bien une augmentation des défauts. On peut conclure qu'il n'y a pas de variation de structure de nos GMF mais une augmentation des défauts due à l'empilement de patchs et l'augmentation du nombre de bords.

Suspension 4	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Suspension	950	1030	1980	1340	65	0,08	0,38
Film	195	230	385	260	68	0,20	0,37

Tableau 29: Données tirées des spectres Raman Figure 107 de la suspension 4 pour un patch et son film (Intensités: ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u.a, $I_{1/2}2D$ en cm^{-1}).

Le filtre seul a été analysé pour référence ; la Figure 108 présente le spectre du filtre de nitrocellulose. On voit qu'il n'y a aucun pic en commun entre le filtre et les feuillets.

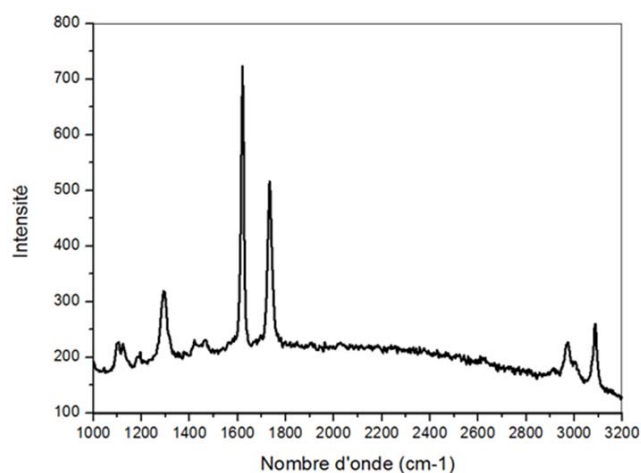


Figure 108: Spectre Raman du filtre en nitrocellulose utilisé pour obtenir un film.

Pour réaliser les mesures électriques avec la méthode Van der Pauw de nos films des électrodes ont été déposées par évaporation sous vide (Figure 109). Lors du dépôt le film subit une élévation de la température à environs 200°C sous un vide de l'ordre de 10^{-5} bar pendant plusieurs heures.

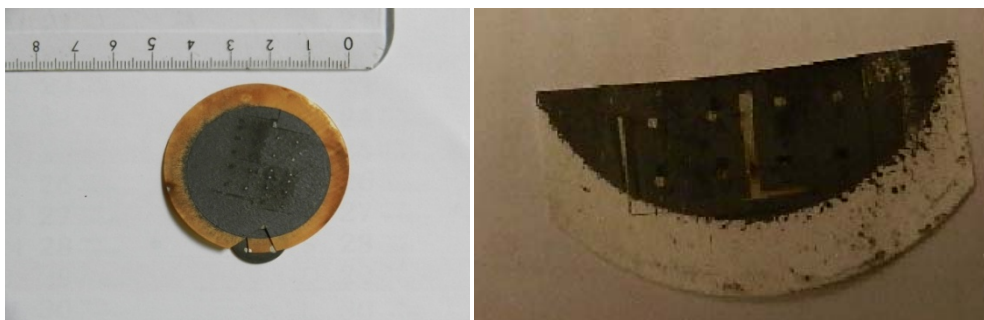


Figure 109: Photo des films après un dépôt d'électrodes.

Ces conditions sont proches d'un traitement thermique ou d'un traitement sous vide, qui sont les traitements utilisés pour améliorer les propriétés des matériaux. Nous avons donc étudié le comportement Raman des films réalisés par filtration avant et après dépôt des électrodes, comme le montre la Figure 110. Ici le cas étudié est la suspension 8, mais les essais ont été réalisés sur plusieurs suspensions différentes.

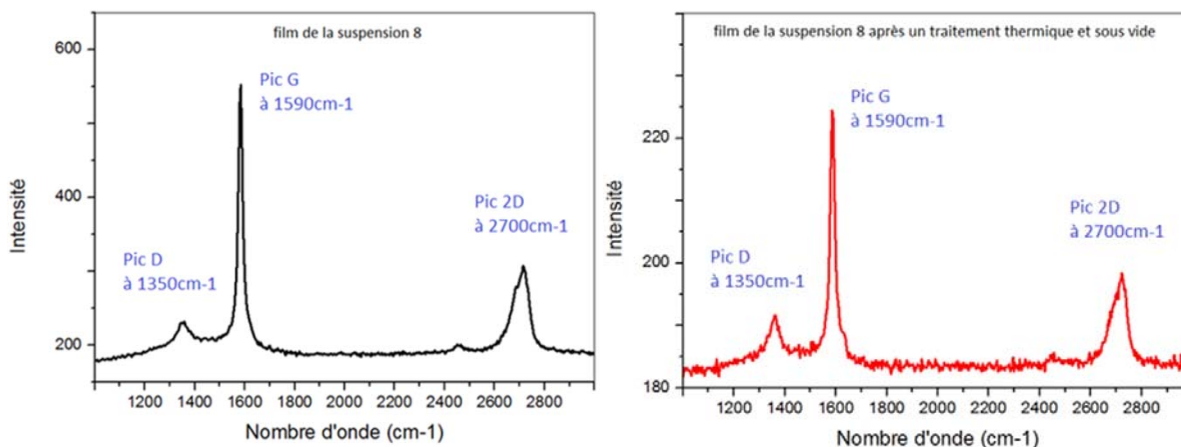


Figure 110: Spectres Raman réalisés à une puissance de 1.6 mW et à $\lambda = 532$ nm pour le laser, d'un film de la suspension 8 en noir et du même film après un traitement thermique à 200°C sous vide en rouge.

On observe que les spectres de la Figure 110 sont assez semblables. Le pic des défauts à 1350 cm^{-1} a une forme similaire. Il semble que sur le pic G du film on observe le pic D' des défauts. Le pic 2D à 2700 cm^{-1} est identique pour les deux échantillons. Le Tableau 30 permet d'analyser les

résultats plus finement. On voit que le rapport 2D/G est quasiment le même et qu'il y a une légère augmentation des défauts visibles sur le rapport D/G. Les valeurs des largeurs à mi-hauteur du pic 2D sont identiques ce qui signifie que le dépôt d'électrode sous vide n'a pas modifié le film.

Suspension 8	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Avant	200	240	550	310	65	0,12	0,32
Après évaporation	183	192	229	199	65	0,18	0,34

Tableau 30: Données tirées des spectres Raman Figure 110 de la suspension 8 avant et après dépôt d'électrodes (Intensités: ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u.a, $I_{1/2}2D$ en cm^{-1}).

Les suspensions 4 et 8 nous ont permis de calibrer nos caractérisations. Nous allons utiliser le protocole de mesure pour caractériser les suspensions 6, 6.1, 7 et 8 à l'aide des spectroscopies Raman, XPS et des mesures électriques.

2. Caractérisations des films réalisés par filtration des différentes suspensions

Dans le chapitre précédent, nous avons pris le parti de présenter les suspensions dans l'ordre de réalisation. Dans ce chapitre nous allons les traiter en fonction de leur composition chimique (et donc de leur pH). En effet les caractérisations de nos films vont être tournées vers les propriétés chimiques du film. Nous utiliserons les spectroscopies Raman et XPS pour mettre en évidence les différences entre les films. Le Tableau 31 résume les propriétés des quatre suspensions que nous traiterons dans cette partie.

	Concentration (g/L)	Solvants	pH de la suspension	Pourcentage de KOH dans la suspension (%)
Suspension 6	1	Méthanol / isopropanol/ eau	6	0
Suspension 6.1	1	Méthanol / isopropanol/ eau/ KOH	10	5
Suspension 8	0.1	Méthanol / isopropanol/ eau/ KOH	12	10
Suspension 7	1	isopropanol/ KOH	14	33

Tableau 31: Récapitulatif des caractéristiques des suspensions, 6, 6.1, 7 et 8.

a) Film de la suspension 6

La Figure 111 montre les spectres Raman obtenus pour le spray de la suspension 6 et pour le film obtenu par filtration de cette même suspension. En rouge nous voyons la courbe de la suspension 6 qui présente un pic de défaut à 1350 cm^{-1} , un pic G à 1590 cm^{-1} sans accotement et un pic 2D important.

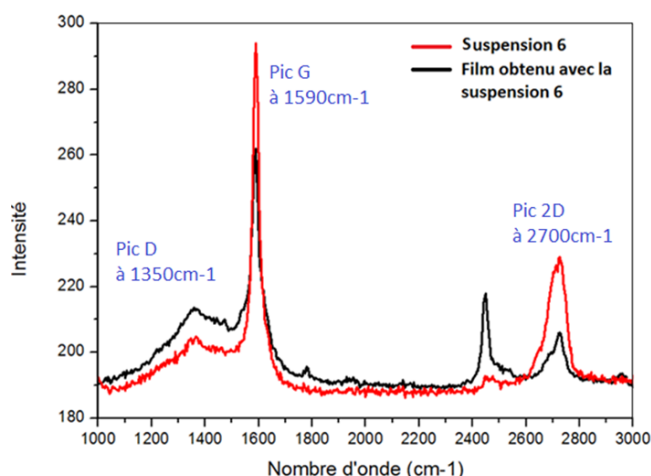


Figure 111: Spectres Raman réalisés à une puissance de 1.6 mW et à $\lambda = 532\text{ nm}$ pour le laser de la suspension 6 déposée par spray sur un substrat de SiO_2 et du film obtenu par filtration de la même suspension.

La courbe noire quant à elle présente un certain nombre de différences: le pic D est plus important alors qu'en parallèle les pics G et 2D ont diminué. De plus la résonance du pic D+G aux alentours des 2450 cm^{-1} est très importante. Ce phénomène peut arriver s'il y a des différences d'orientation à la surface, ce qui est sûrement le cas pour le film réalisé par filtration.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 32 les données des spectres Raman de la Figure 111 pour pouvoir les comparer. La largeur à mi-hauteur du pic 2D a légèrement varié mais se trouve toujours dans la gamme des multi-feuillets de graphène. Cependant, le rapport des défauts a plus que doublé et l'intensité du signal 2D/G a fortement diminué. Cela correspondant bien à un film de feuillets empilés sans orientation.

Suspension 6	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2} 2D$	D/G	2D/G
Suspension	190	205	295	230	62	0.14	0.37
Film	185	212	262	207	66	0.35	0.29

Tableau 32: Données caractéristiques des spectres Raman Figure 111 de la suspension 6 pour des patches et un film (Intensité de ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u.a, $I_{1/2} 2D$ en cm^{-1}).

Nous avons réalisé une analyse XPS des films réalisés à partir de la filtration de la suspension 6. Celle-ci a mis en évidence la présence de carbone et d'oxygène. Nous voyons sur la Figure 112 le spectre de "l'oxygène 1s" à gauche et celui du "carbone 1s" à droite. La recomposition d'un pic à l'aide de gaussiennes ou de Lorentziennes permet de déterminer toutes les composantes de l'élément et de les attribuer à une espèce chimique voire même aux types de liaison qu'elles réalisent.

Pour l'oxygène, nous observons que le pic peut être reconstitué à l'aide de trois gaussiennes, ce qui signifie que l'oxygène présent sur le film possède trois formes distinctes. Dans le cas du carbone, nous voyons qu'il est reconstitué à l'aide de six gaussiennes, même si sur la Figure 112 seulement cinq sont clairement visibles.

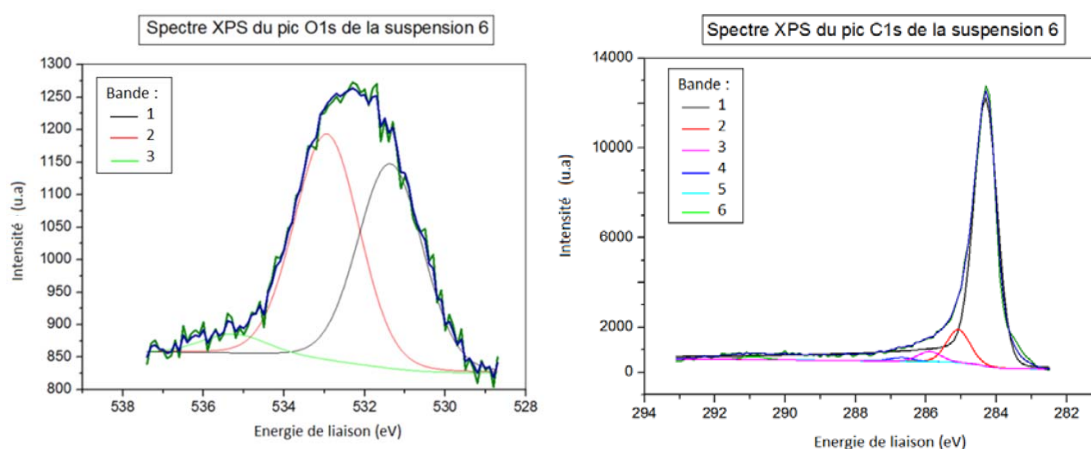


Figure 112: Pics XPS de la suspension 6, à gauche pic O 1s et à droite pic C 1s. (pics obtenus avec compensation de charge).

Le Tableau 33 rassemble toutes les données des composantes qui constituent les pics du carbone et de l'oxygène. Les énergies de liaison des différents types de composantes sont répertoriées dans de nombreux ouvrages [147], [162]. Il est admis que le pic du carbone qui ressort à une énergie de 284.3 eV correspond au carbone dit sp². Cette forme de carbone correspond aux liaisons présentes dans le graphite et le graphène, alors que le pic à 285,1 eV correspond au carbone sp³. On voit donc clairement que la composante majoritaire sur le film (87%) est le pic correspondant au carbone sp² des feuillets. Cependant nous observons qu'il y a aussi une part du carbone présent qui est liée à des oxygènes. Ils sont principalement dus à la contamination atmosphérique ou à des traces de solvants piégés.

Elément chimique et pic	Composante	Energie de liaison (eV)	Correspondance chimique	Aire (%)	Largeur pic	Présence de l'élément (%)
Carbone C 1s	1	284.31	C sp2	87.3	0.8	95
	2	285.08	C sp3	8.4		
	3	285.90	C-OH	2.6		
	4	286.69	C=O	0.90		
	5	289.20	COOH	0.05		
	6	290.90	Résonnance	0.8		
Oxygène O 1s	1	531.37	C=O aromatique	45.4	1.9	4
	2	532.94	C=O aliphatique	50.2		
	3	535.26	H ₂ O	4.4		

Tableau 33: Récapitulatif des composantes des spectres XPS de la Figure 112 de la suspension 6.

La conclusion de l'analyse Raman et XPS est que le film est bien constitué de feuillets de type graphène non oxydé avec peu de défauts.

La méthode de van der Pauw s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact de forme quelconque dont l'épaisseur d est petite par rapport aux dimensions latérales. Quatre contacts métalliques sont déposés de façon symétrique au bord de l'échantillon. En appliquant un courant entre deux points consécutifs (1 et 2) et en mesurant une tension entre les deux autres points (3 et 4) on obtient une résistance $R_A = V_{34}/I_{12}$. A fin obtenir une valeur précise de la résistance par carré de l'échantillon on mesure aussi, par une simple rotation cyclique, les résistances $R_B = V_{41}/I_{23}$. La résistance par carré est donnée par:

$$R/\square = \frac{\pi}{\log 2} \frac{R_A + R_B}{2} f \quad (39)$$

Le Tableau 34 résume les résultats de mesures faites sur un grand nombre de films de la suspension 6. La valeur de la résistance par carré du film de la suspension 6 est de $R_{\square} = 18 \pm 15 \Omega/\square$. Ce résultat est très inférieur à la référence publiée par Coleman *et al.* pour du graphène obtenu par exfoliation liquide. La résistance/carrée est même plus faible que la référence publiée par Bae *et al.* qui est de $125 \Omega/\square$ [14].

Suspension 6	
Résistance/carré moyenne en $\Omega/\square$	18
Nombre de filtres mesurés	6
Ecart type en $(\Omega/\square)$	15

Tableau 34: Mesures de résistance par carré $R_{\square}$ pour les films obtenus par filtration de la suspension 6.

Les conditions de préparation de la suspension 6 donnent des feuillets de bonne qualité (peu de défauts) qui peuvent former un film par filtration sous vide. Ce film à une résistance par carré remarquablement faible.

b) Film de la suspension 6.1

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'à l'échelle des patches, il y avait eu une légère amélioration entre les suspensions 6 et 6,1. Nous allons donc regarder si la suspension 6,1 se comporte aussi bien que la suspension 6 voire mieux.

La Figure 113 montre deux spectres Raman: le spectre rouge correspond aux feuillets déposés par spray de la suspension 6,1 et le spectre noir correspond au film réalisé par filtration de cette même suspension. Les deux spectres semblent identiques. On note cependant sur le spectre correspondant au films un élargissement notable du pic D.

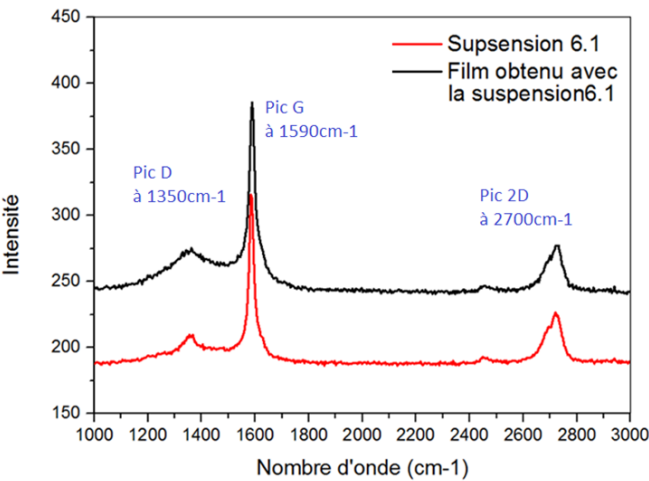


Figure 113: Spectres Raman réalisés à une puissance de 1.6mW et à $\lambda = 532$ nm pour le laser, de la suspension 6.1 déposée par spray sur un substrat de SiO_2 et du film obtenu par filtration de la même suspension.

Les valeurs caractéristiques des spectres de la Figure 113 sont rassemblées dans le Tableau 35. la largeur à mi-hauteur du pic 2D a légèrement augmenté ainsi que la valeur du rapport D/G. Le rapport 2D/G a quant à lui légèrement diminué.

Suspension 6.1	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2} 2D$	D/G	2D/G
Suspension	190	210	320	232	61	0,15	0,32
Film	245	280	390	291	65	0,22	0,30

Tableau 35: Données tirées des spectres Raman Figure 113 de la suspension 6,1 pour des patches et un film (Intensité de ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u. a , $I_{1/2} 2D$ en cm^{-1}).

La Figure 114 montre les résultats de l'analyse XPS du film destinée à vérifier sa composition chimique. La recomposition du pic 1s de l'oxygène met en évidence la présence de trois composantes, comme le pic de l'oxygène du film de la suspension 6. Cependant, la troisième composante ne se situe pas à la même énergie mais vers 533 eV au lieu de 535 eV pour la suspension 6. Cela signifie qu'il y a eu un changement de nature chimique. Dans le cas du carbone, la forme n'a pas changé et les pics sont situés aux mêmes énergies. Il y a une différence principale avec la suspension 6, c'est l'apparition de trace de potassium dans le spectre, qui sort sous forme de doublet aux alentours de 293 et 295 eV.

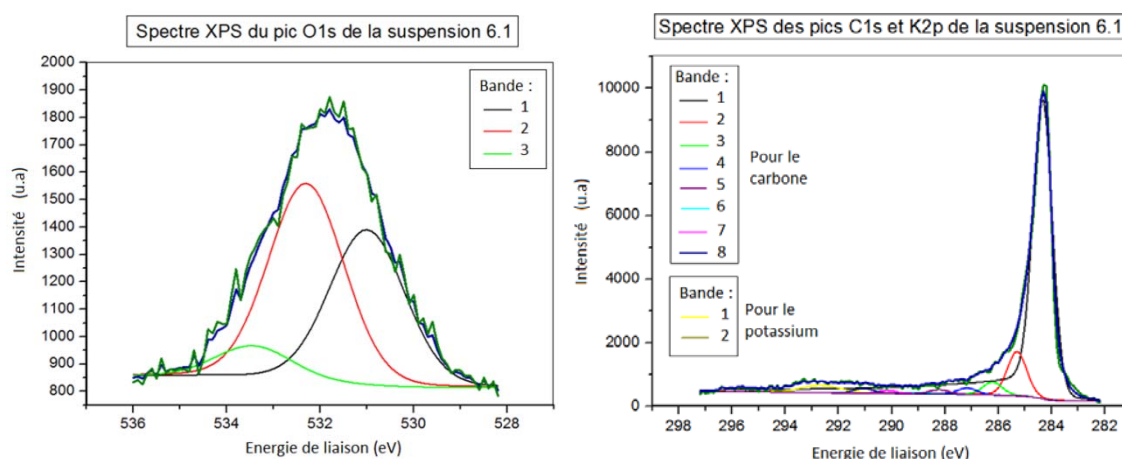


Figure 114: Spectres XPS de la suspension 6.1: à gauche pic O 1s et à droite pic C 1s et K 2p. (spectres obtenus avec compensation de charge)

Le Tableau 36 récapitule toutes les composantes des spectres de la Figure 114 et leurs correspondances chimiques. On voit qu'un plus grand nombre de composantes est nécessaire pour recomposer le pic C1s. Ces composantes correspondent à différents types "d'oxydation" du carbone. En effet nous avons une augmentation des liaisons C-O de différents types. Ce phénomène se retrouve aussi sur le pic de l'oxygène qui montre une augmentation de la présence d'oxygène dans le film (environ 10%). De plus, le troisième pic recomposant l'oxygène correspond aux liaisons de type carbonate COO.

Cette évolution du film de la suspension 6,1 par rapport au film de la suspension 6 peut être expliquée par la présence dans la suspension 6,1 de KOH. Nous retrouvons dans l'analyse XPS la présence de potassium, mais nous avons vu que le KOH interagissait avec les feuillets. Il s'adsorbe à la surface du film formant des liaisons anioniques et peut même interagir au point de créer des liaisons covalentes donnant différents oxydes comme des carbonates [100], [163], [164].

Elément chimique et pic	Bande	Energie de liaison (eV)	Correspondance chimique	Aire (%)	Largeur pic	Présence de l'élément (%)
Carbone C 1s	1	284.34	C sp ²	83.6	0.8	88
	2	285.30	C sp ³	9.5		
	3	286.22	C-OH	2.7		
	4	287.17	C=O	1.35		
	5	288.23	COOH	0.9		
	6	289.12	COCO	0.35		
	7	290.17	COCOOH	0.6		
	8	291.06	Résonnance	1		
Potassium K 2p	1	292.67	K 2p _{3/2}	65.7	1.9	1.6
	2	295.40	K 2p _{1/2}	34.3		
Oxygène O 1s	1	531	C=O aromatique	45.4	1.9	9.7
	2	532.4	C=O aliphatique	50.2		
	3	533.4	C-OH	4.4		

Tableau 36: Récapitulatif des composantes des spectres XPS de la Figure 114 de la suspension 6,1.

Le Tableau 37 donne le résultat des essais de mesure de résistance par la méthode Van der Pauw. Nous voyons que la résistance/carré du film de la suspension 6,1 est $R_{\square} = 540 \pm 150 \Omega/\square$. Cette valeur est plus élevée que celle mesurée sur le filtre de la suspension 6, alors que les mesures électriques effectuées par AFM Résiscope donnaient environs la même valeur de 2000 Ω dans les deux cas. Ce qui change c'est la composition chimique des deux films. Lorsque qu'on enregistre la présence de potassium et d'oxygène en plus grande quantité peut être les feuillets ne peuvent-ils pas s'empiler aussi bien ce qui donne une moins bonne connectivité entre feuillets et donc une résistance par carré supérieure.

Suspension 6.1	
Résistance/carré moyenne en $\Omega/\square$	540
Nombre de filtres mesurés	3
Ecart type en ($\Omega/\square$)	150

Tableau 37: Mesures des résistances par carré $R_{\square}$ pour les films obtenus par filtration de la suspension 6,1.

c) Film de la suspension 8

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la suspension 8 pouvait présenter des GMF de très faible épaisseur comme de gros amalgames. En ce qui concerne la résistance électrique, à l'échelle d'un patch, les suspensions 8, 6 et 6,1 étaient proches.

La Figure 115 montre les spectres Raman de la suspension 8 déposée par spray et du film réalisé par filtration. Nous observons que les spectres rouge et noir présentent peu de défauts et le pic 2D a la même forme sur les deux spectres.

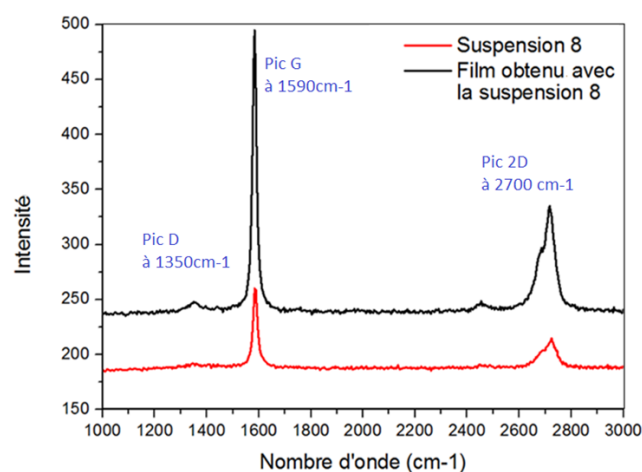


Figure 115: Spectres Raman réalisés à une puissance de 1.6mW et à $\lambda = 532$ nm pour le laser, de la suspension 8 déposée par spray sur un substrat de SiO_2 et du film obtenu par filtration de la même suspension.

Le Tableau 38 décrit les valeurs observées sur les spectres Raman de la Figure 115 et permet de comparer les différents rapports d'intensité. Nous voyons que les différents rapports sont identiques seule la largeur à mi-hauteur du pic 2D augmente.

Suspension 8	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Suspension	175	180	271	212	57	0,04	0,37
Film	237	250	495	332	66	0,05	0,37

Tableau 38: Données tirées des spectres Raman Figure 115 de la suspension 8 pour des patches et un film (Intensité de ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u. a , $I_{1/2}2D$ en cm^{-1}).

La Figure 116 montre les spectres XPS des pics de cœur de l'oxygène, du potassium et du carbone du film obtenu par filtration de la suspension 8. Le pic 1s de l'oxygène est composé de 3 gaussiennes comme pour la suspension 6,1. De même, le pic 1s du carbone est composé par 8 gaussiennes et le potassium par un doublet correspondant à $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. La différence notable est l'augmentation visible sur les spectres de l'intensité du doublet du potassium.

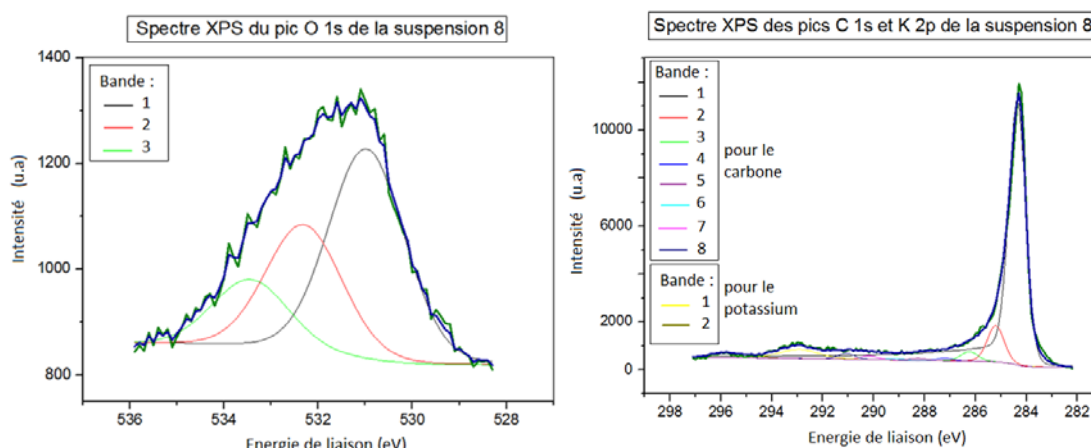


Figure 116: Spectres XPS de la suspension 8, à gauche pic O 1s et à droite pic C 1s et K 2p (spectres obtenus avec compensation de charge)

Le tableau 39 récapitule toutes les composantes des pics C1s, O1s et K2p. Si nous le comparons au Tableau 36 du film filtré à partir de la suspension 6,1 nous avons quasiment les mêmes données. Il y a une légère augmentation du potassium à noter ainsi que de certaines composantes de carbone oxydé, mais une diminution de l'oxygène.

Élément chimique et pic	Bande	Energie de liaison (eV)	Correspondance chimique	Aire (%)	Largeur pic	Présence de l'élément (%)
Carbone C 1s	1	284.36	C sp ²	85	0.8	92
	2	285.21	C sp ³	9		
	3	286.24	C-OH	2.3		
	4	287.19	C=O	0.6		
	5	288.25	COOH	0.4		
	6	289.14	COCO	0.3		
	7	290.19	COCOOH	0.9		
	8	291.08	Résonnance	1.5		
Potassium K 2p	1	292.93	K 2p _{3/2}	65.8	1.9	2
	2	295.66	K 2p _{1/2}	34.2		
Oxygène O 1s	1	531.37	C=O aromatique	60.9	1.9	5
	2	532.94	C=O aliphatique	38.3		
	3	535.26	H ₂ O	0.8		

Tableau 39: Récapitulatif des composantes des spectres XPS de la Figure 116 de la suspension 8.

Le Tableau 40 donne la résistance/carré du film de la suspension 8. Cette résistance est de $R_{\square} = 920 \pm 800 \, \Omega/\square$. Cette valeur est plus élevée que pour le film de la suspension 6.1 : augmenter la concentration de KOH pour l'exfoliation a pour conséquence d'augmenter la résistance par carré du film.

Suspension 8	
Résistance/carré moyenne en $\Omega/\square$	920
Nombre de filtres mesurés	4
Ecart type en ($\Omega/\square$)	700

Tableau 40: Mesures des résistances par carré $R_{\square}$ pour les films obtenus par filtration de la suspension 8.

d) Film de la suspension 7

La suspension 7 a présenté les plus mauvais résultats dans le chapitre 4. En effet la résistance mesurée par AFM sur les feuillets avait augmenté. On a pu observer une grande variété dans l'épaisseur des feuillets déposés.

La Figure 117 montre les spectres Raman du film fait par filtration et des feuillets déposés par spray de la suspension 7. Plusieurs variations entre ces spectres et ceux des précédentes suspensions peuvent être observées. Les courbes rouge et noir présentent des pics D d'intensité très différentes. En effet il y a beaucoup plus de défauts sur le spectre du film que sur celui des feuillets. Cela se conçoit facilement: lorsque l'on sonde un patch unique, les défauts de groupe n'existent pas; mais lorsqu'on vient sonder des groupes où la dispersion des tailles est si importante, la présence de défauts et de bords augmente. A cause de l'augmentation du pic D de défaut un épaulement apparaît sur le pic G. Ce pic à 1610 cm^{-1} est le pic D'.

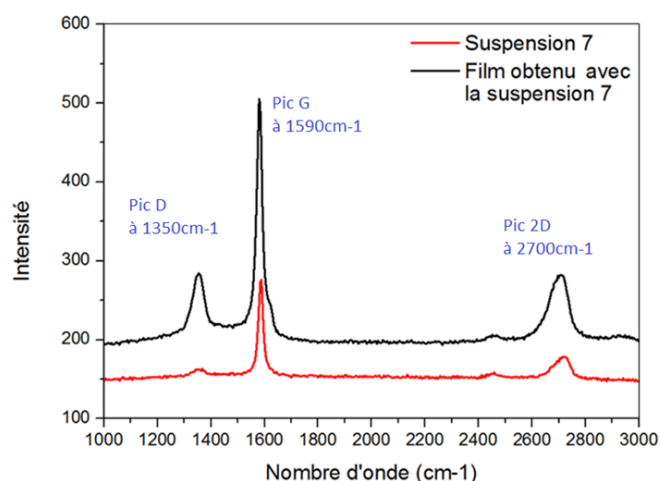


Figure 117: Spectres Raman réalisés à une puissance de 1.6mW et à $\lambda = 532\text{ nm}$ pour le laser, de la suspension 7 déposée par spray sur un substrat de SiO_2 et du film obtenu par filtration de la même suspension.

Le Tableau 41 récapitule les caractéristiques et rapports extraits des spectres de la Figure 117. Les résultats confirment l'augmentation des défauts, qui passent de 9% pour la suspension à

quasiment 30% sur le film. La largeur à mi-hauteur du pic 2D ainsi que l'intensité du pic 2D sont du même ordre de grandeur.

Suspension 7	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Rouge	150	161	275	193	66	0,09	0,22
Noir	197	290	509	290	68	0,29	0,24

Tableau 41: : Données tirées des spectres Raman Figure 117 de la suspension 7 pour des patches et un film (Intensités: ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u. a , $I_{1/2}2D$ en cm^{-1}).

La Figure 118 montre les spectres XPS obtenus pour le film de la suspension 7. On voit que le pic O 1s de l'oxygène comporte 4 composantes, ce qui change des trois derniers films étudiés. De plus, on voit que la composante majoritaire a une énergie de liaison de 530.5 eV et peut être attribué à C=O ou COO. Pour le pic C 1s du carbone, la composante principale est à 286.2 eV et correspond à C=O. On observe que le doublet du potassium est plus intense que le pic C1s.

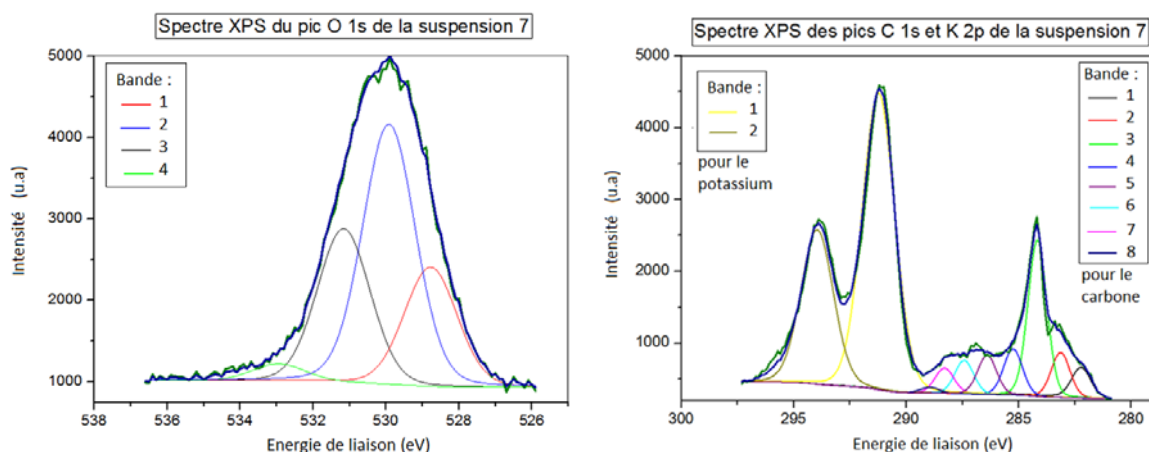


Figure 118: Spectres XPS de la suspension 7, à gauche pic O 1s et à droite pic C 1s et K 2p (spectres obtenus avec compensation de charge)

Le Tableau 42 présente les différentes caractéristiques des spectres XPS de la suspension 7. On voit que le pourcentage total de carbone du film est passé à 37% alors que pour les trois suspensions précédentes ils étaient aux alentours de 90%. De plus, le pic majoritaire correspond maintenant à des C=O et le carbone sp², marque du graphène a diminué à seulement 10% alors qu'il était d'environ 85%. De plus le pourcentage d'oxygène est passé à presque 40%. Il y a une forte augmentation des carbonates sur le film. On peut remarquer que le film s'est chargé pendant l'analyse et qu'il y a un décalage des énergies de liaison. Le décalage présent sur tous les éléments est de 1.7eV; c'est le résultat du phénomène de charge et de la compensation par le canon à électron et le canon à ion du système VersaProbe.

Elément chimique et pic	Bande	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Correspondance chimique	Aire (%)	Largeur pic	Présence de l'élément (%)
Carbone C 1s	1	282.23	284.3	C sp ²	10.2	1	37
	2	283.14	285.2	C sp ³	11.5		
	3	284.17	286.2	C-OH	40.0		
	4	285.25	287.3	C=O	11.8		
	5	286.41	288.5	COOH	10		
	6	287.42	289.5	COCO	8.5		
	7	288.30	290.2	COCOOH	6.5		
	8	288.95	291	Résonnance	1.5		
Potassium K 2p	1	291.23	292.9	K 2p _{3/2}	65.8	1.9	20
	2	293.96	295.6	K 2p _{1/2}	34.2		
Oxygène O 1s	1	529.20	531.3	C=O aromatique	41.9	1.9	40
	2	530.50	532.6	C=O aliphatique	46.4		
	3	531.74	533.8	C-OH	10.4		
	4	533.60	535.7	H ₂ O	1.5		

Tableau 42: Récapitulatif des composantes des spectres XPS de la Figure 118 de la suspension 7.

On voit bien sur la Figure 119 que l'environnement chimique a changé entre la suspension 7 et les autres. La suspension 7 a une couleur marron alors que les autres suspensions ont une couleur noire.

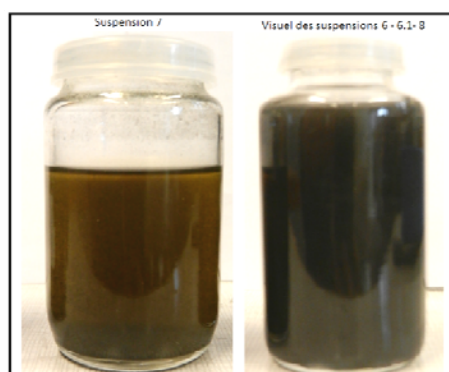


Figure 119: Photo de la suspension 7 à gauche; à droite photo de la suspension 6 (même aspect pour les suspensions 6,1 et 8).

Le Tableau 43 montre les résultats de mesure de résistance par carré sur les différents films de la suspension 7. On voit que la résistance/carré est de $R_{\square} = 1200 \pm 1000 \Omega/\square$. Il y a une forte dispersion entre les mesures. En effet on observe aussi une dispersion d'épaisseur des films ; celle-ci peut engendrer beaucoup de différence de connectivité entre les feuillets.

Suspension 7	
Résistance/carré moyenne en $\Omega/\square$	1200
Nombre de filtres mesurés	5
Ecart type en ($\Omega/\square$)	1000

Tableau 43: Mesures des résistances/carré $R_{\square}$ obtenues pour les films obtenus par filtration de la suspension 7.

Le Tableau 44 résume les valeurs des résistances électriques mesurées ainsi que différents paramètres caractérisant l'exfoliation des suspensions (quantité de KOH, pH de la suspension).

	% vol de KOH dans la suspension	pH de la suspension	$R_{\square}$ moyenne en ($\Omega/\square$)
Suspension 6	0	6	18
Suspension 6,1	5	10	540
Suspension 8	10	12	920
Suspension 7	33	14	1200

Tableau 44: Résumé des résistances par carré des différents films et des paramètres des suspensions.

La présence de KOH en faible quantité parmi les solvants utilisés pour l'exfoliation a pour conséquence de diminuer la quantité de défauts des feuillets et de diminuer l'épaisseur des feuillets. Cependant en augmentant ce pourcentage on a pu voir qu'une réaction d'oxydation des cycles carbonés avait lieu et que le carbone perdait son caractère sp^2 ; le film réalisé par filtration présentant alors une résistance par carré bien supérieure.

En conclusions la suspension qui a permis d'obtenir la résistance la plus faible est la suspension 6. Celle-ci a une résistance/carré plus faible que la référence publiée par Bae *et al.* en 2013 [14]. La résistance/carré publiée était de $125 \Omega/\square$, alors que nous venons de montrer qu'il est possible d'obtenir une résistance/carré de $15 \Omega/\square$. Les films obtenus par filtration des suspension 6.1, 8 et 7 donnent des résistances/carré inférieures aux résistances publiées par les équipes travaillant sur le graphène exfolié.

3. Transfert sur substrats des films obtenus par filtration

Une fois que l'on connaît les propriétés et caractéristique de nos films, il a fallu trouver un moyen de les utiliser ou de les déposer sur une surface choisie. L'une des méthodes mise en oeuvre est le transfert du film par dissolution du filtre.

La Figure 120 rappelle la méthode décrite dans le chapitre 3, déposer le film issu de la filtration des suspensions sur un substrat. Lors de la filtration le film se dépose sur le filtre. Nous avons sélectionné un type de filtre en nitrocellulose capable de se dissoudre dans l'acétone. L'ensemble film/filtre est déposé sur le substrat choisi pour le transfert puis on place l'ensemble dans une enceinte dans laquelle on diffuse de la vapeur d'acétone. Celle-ci dissout le filtre et laisse le film en place sur le substrat.

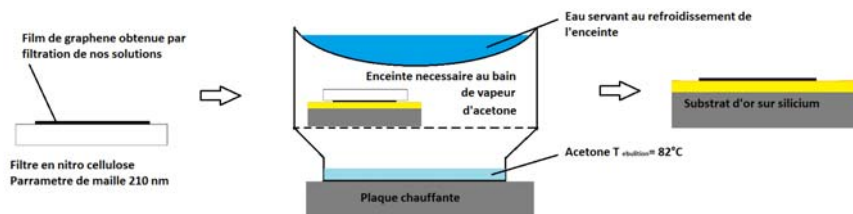


Figure 120: Schéma des étapes du transfert de film.

Une fois le film transféré nous cherchons à le caractériser. La Figure 121 représente les images AFM réalisées avec une pointe PtIr et une force d'appui de 50 nN. On voit clairement sur l'image 121 la présence de GMF à la surface de notre échantillon. L'image AFM montre un amas de feuillets de plusieurs microns de large dont l'épaisseur peut atteindre 2 microns. De plus nous observons que le transfert n'est pas couvrant. L'image électrique montre qu'il y a une contamination forte de la surface dorée alors que la résistance au niveau des feuillets est faible.

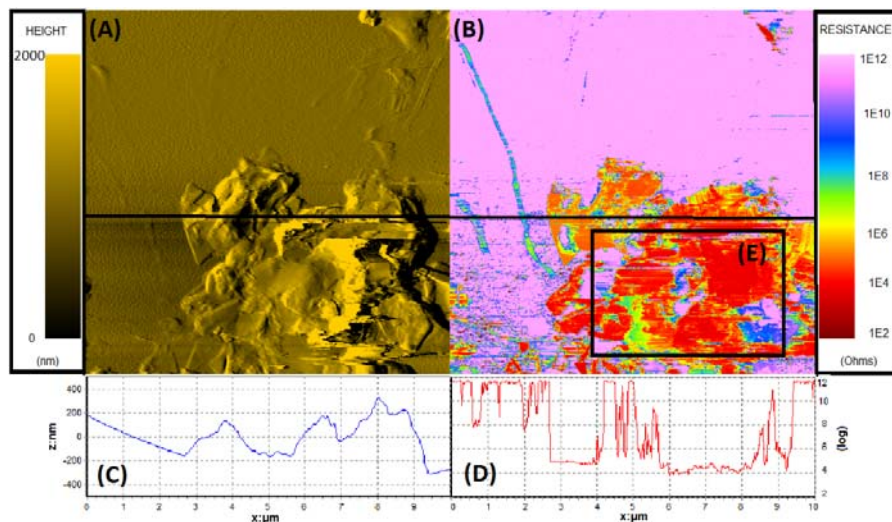


Figure 121: Cartes topographique et électrique zone peu dense sur un substrat après transfert de film de la suspension 8; pointe PtIr à une force de 50 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance.

La Figure 122 correspond à l'histogramme des valeurs mesurées dans la zone (E) correspondant aux feuillets. Nous voyons que la résistance moyenne est de $\overline{\text{Log}R} = 6$ et que le minimum mesuré est de $R_{\min} = 320 \Omega$. On peut comparer ces résultats à ceux obtenus dans le chapitre 4. Les patches de GMF avaient une résistance moyenne de $\overline{\text{Log}R} \approx 6$, ce qui est similaire à ce qui est observé Figure 122. Cependant nous ne pouvons pas comparer les résistances minimum car ce n'était pas le même type de pointe. On peut conclure que le transfert du film dans les zones peu denses n'a pas modifié les propriétés des feuillets, ce qui est positif, par contre une forte contamination est présente sur le substrat.

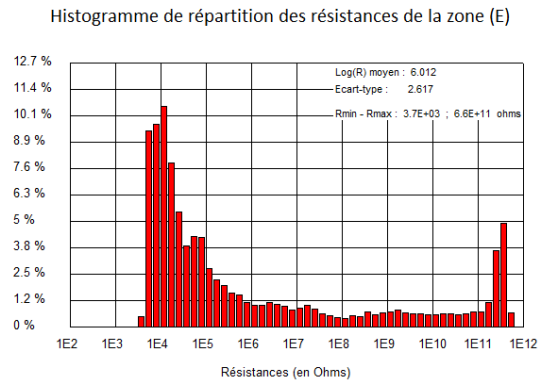


Figure 122: Histogramme de répartition des résistances du transfert de la Figure 121 zone (E).

Nous avons vu ci-dessus une zone peu dense du transfert, ou une grande partie du film a été enlevée en même temps que le filtre. Dans la Figure 123 nous observons une zone dite dense ou le film est resté sur la surface. Nous voyons un peu le substrat doré dans l'angle en bas à gauche, qui nous permet de mesurer l'épaisseur du film et de montrer avec l'image (B) que le substrat reste contaminé. Autant sur la Figure 121 quasiment tous les feuillets étaient conducteurs, autant sur la Figure 123, la plus part des feuillets sont aussi isolants. ce qui montre que même les GMF sont contaminés.

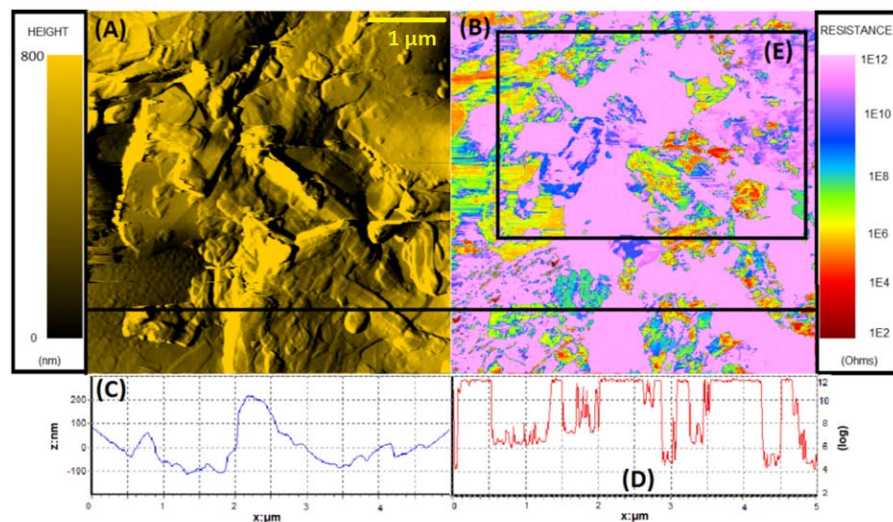


Figure 123: Cartes topographique et électrique zone dense sur un transfert de film de la suspension 8; pointe PtIr à une force de 50 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance.

Lorsque l'on regarde l'histogramme de la Figure 124 qui correspond aux résistances de la zone (E) de l'image 123, on voit que la résistance moyenne a augmenté par rapport à la zone peu dense. En effet la résistance moyenne est de $\overline{\text{LogR}} = 9.8$ avec une résistance minimum de $R_{\min} = 1200 \Omega$. Dans le chapitre 4 nous avons déjà vu qu'il y avait une différence de résistance entre des patchs isolés et des gros amas. Pour des amas la résistance moyenne était de $\overline{\text{LogR}} \approx 7$. On comprend dans le cas de la zone dense, avec une contamination importante que la résistance moyenne augmente.

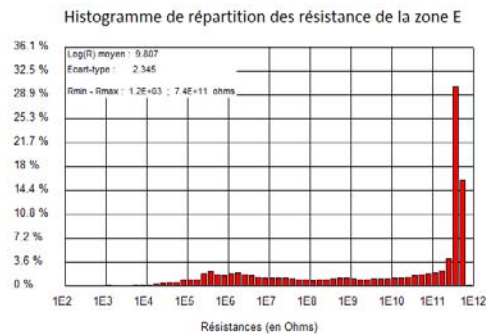


Figure 124: Histogramme de répartition des résistances du transfert de la Figure 123 zone (E).

Nous avons mesuré les propriétés électriques d'un film transféré sur un substrat doré et avons montré la contamination du substrat voir des feuillets. La Figure 125 montre les spectres Raman de la suspension 8 (en rouge), du film de la suspension 8 (en noir) et du transfert du film (en vert). Nous voyons tout de suite qu'il n'y a pas de variation sur les pics G et 2D. Par contre on remarque à côté du pic D de défaut des pics attribuables au filtre en nitrocellulose. Nous voyons que la contamination observée en AFM est constituée par des résidus de dissolution du filtre lors de l'étape de transfert.

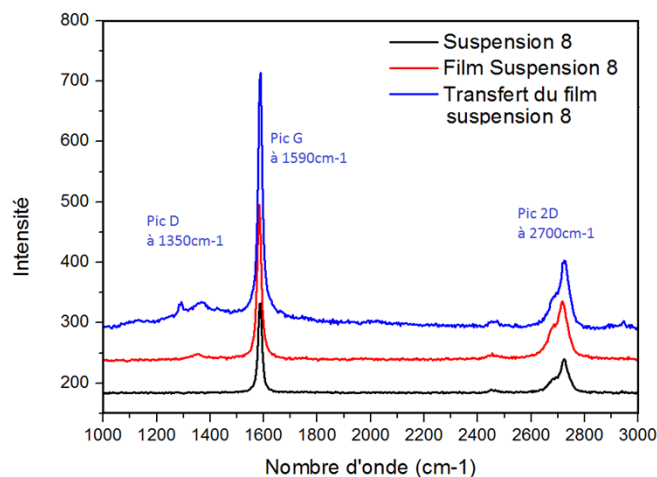


Figure 125: Spectres Raman réalisés à une puissance de 1.6 mW et à $\lambda = 532$ nm pour le laser, de la suspension 8 déposé par spray sur un substrat de SiO_2 , d'un film obtenu après filtration et du transfert de ce film sur un substrat de SiO_2 .

Les caractéristiques des spectres Raman de la Figure 125 sont rassemblées sur le Tableau 45. On voit qu'entre le film sur le filtre et le film transféré on a perdu en qualité du feuillet ; le rapport 2D/G varie de 0.37 à 0.33.

Suspension 8	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Suspension	57	0,04	0,37
Film	66	0,05	0,37
Transfert	66	0.06	0.33

Tableau 45: Récapitulatif des différents rapports Raman tirés de la Figure 125 pour la suspension 8, son film et son transfert.

La composition chimique du film transféré est analysée par XPS le faisceau est localisé sur un groupe de feuillet. On voit Figure 126 que le spectre du carbone 1s n'est plus le même que pour le film. En effet pour le film la composante majoritaire du pic C 1s correspondait au carbone sp² alors que pour le film transféré il y a trois pics principaux de surfaces équivalentes. Le carbone sp² représentait 85 % du carbone alors qu'après transfert il ne représente plus que 30%. Cela est dû à l'étape de dissolution sous atmosphère d'acétone qui dure deux fois huit heures et pendant laquelle se dépose une contamination certaine.

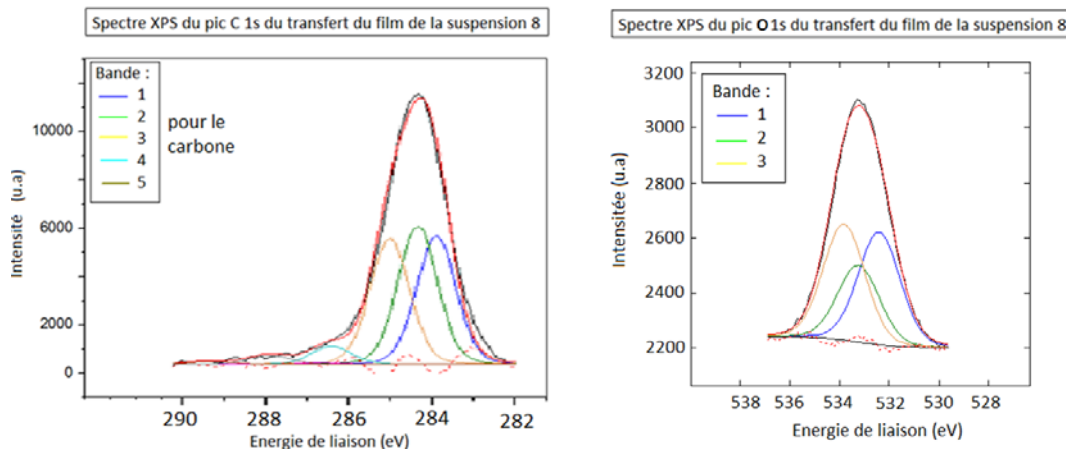


Figure 126: Spectre XPS du transfert du film de la suspension 8, à gauche pic C 1s et K 2p et à droite pic O 1s (spectres obtenus avec compensation de charge)

Le Tableau 46 récapitule les différentes composantes du pic C 1s du carbone. Il met en évidence une première chose évidente, c'est un changement d'environnement chimique qui provoque un déplacement des pics ainsi qu'un élargissement de ceux-ci, preuve d'interactions chimiques différentes. La seconde conclusion est la présence de contamination par le filtre dissous.

Elément chimique et pic	Bande	Energie de liaison (eV)	Correspondance chimique	Aire (%)	Largeur pic	Présence de l'élément (%)
Carbone C 1s	1	284.5	C sp2	30.4	1	92
	2	285	C sp3	32.7		
	3	285.5	C-OH	29.8		
	4	286.8	C=O	4.5		
	5	288.1	COOH	2.5		
Oxygène O 1s	1	532.6	C=O aromatique	30.4	1.9	7
	2	533.6	C=O aliphatique	32.7		
	3	534	C-OH	29.8		

Tableau 46: Récapitulatif des composantes du spectre XPS de la Figure 126 du transfert de film de la suspension 8.

Malgré le fait que nous n'avons pas réussi à avoir un revêtement couvrant avec cette méthode, nous avons réussi à atteindre un seuil de percolation qui nous a permis par la méthode de Van der Pauw de mesurer la résistance/carré du film transféré. Le tableau 47 compare les valeurs obtenues pour les films de la suspension 8 et les transferts du film de la suspension 8. Nous voyons que la résistance/carré moyenne est passé de 920 $\Omega/\square$ pour le film à 67200 $\Omega/\square$.

	Suspension 8	Transfert suspension 8
Résistance/carré moyenne en $\Omega/\square$	920	67 200
Nombre de filtres mesurés	4	2
Ecart type En ($\Omega/\square$)	800	12 000

Tableau 47: Comparaison des mesures de résistances/carré $R_{\square}$ obtenues pour le film et le transfert de la suspension 8.

Nous pouvons donc dire que cette méthode est très difficile à mettre en œuvre et qu'un très grand nombre d'ajustements serait nécessaire avant d'envisager une application.

B. Essai de réalisation de film par spray industriel

Le spray industriel que nous avons utilisé est le spray USI Prism ultra Coat 300. La Figure 127 montre l'appareil de spray USI à gauche, ainsi que la tête de spray en train de déposer une de nos suspensions sur un substrat doré à droite.



Figure 127: Appareil de spray industriel: à gauche spray USI et à droite la tête de spray.

Cette méthode de dépôt est très performante et permet le contrôle de nombreux paramètres qui jouent sur le dépôt. Elle est largement utilisée dans le domaine des revêtements et "substrats intelligents". Nous présentons ici les premiers essais réalisés avec les suspensions 6 et 6.1. Le premier but était d'évaluer la faisabilité du procédé et de faire des dépôts de références pour la caractérisation sur or évaporé pour les études à l'AFM et sur silicium pour les études structurales. Dans un deuxième temps nous avons aussi réalisé des dépôts sur substrats industriels de type coupons d'alliage cuivreux doré afin de mener les premières études sur le comportement électrique et tribologique des dépôts.

1. Paramétrages

La machine de spray USI possède un grand nombre de paramètres qui vont déterminer les caractéristiques du dépôt. Ces paramètres sont : le nombre de passage de la tête de spray au-dessus de l'échantillon, le sens du passage de la tête de spray, sa vitesse de passage, sa hauteur par rapport à l'échantillon, le débit de la suspension, la vitesse de l'air pulsé et le délai d'attente

entre chaque passage. A cela s'ajoute des paramètres environnementaux comme la pression dans l'enceinte la température de la suspension et la température du substrat (lorsque la machine est équipée d'un porte échantillon chauffant). De plus le rôle de ces paramètres est affecté par la nature de la suspension et la nature du substrat (mouillage des solvants en fonction de la surface et de la thermodynamique général de l'ensemble).

Nous présentons ici l'étude faites sur le nombre de passage de la tête de spray en fonction du substrat. La Figure 128 présente des images réalisées au microscope (X10) d'un dépôt de la suspension 6.1 sur des substrats de silicium (SiO_2) et d'or. La ligne du dessus présente les dépôts de la suspension sur la surface de silicium avec un nombre de passage variant de 50 à 100 (aller-retour), alors que la ligne du dessous correspond aux mêmes dépôts sur une surface dorée. Les paramètres utilisés ici sont une hauteur de tête par rapport au substrat de 3 cm, une vitesse de balayage de 30mm/s, un débit de 0.8ml/min (pour 50 passages) et 0.7ml/min (pour les autres), une vitesse de l'air pulsé de 150 mm/s, un temps d'attente entre chaque passage de la tête de spray de 45s (pour 50 passages) et de 1min (pour les autres) et une pression du gaz de 2 bars.

Nous voyons dans le cas du dépôt sur silicium que des structures se sont mises en place sur de grande zones, et que plus il y a de passages plus la structures est importante. Elle recouvre toute la surface après 100 passages. Les dépôts sur la surface dorée n'ont pas le même aspect. On observe une forte dispersion de la suspension et quelques lieux d'agglomérations des feuillets ou amas, mais aucune structure. Plus le nombre de passage augmente plus il y a d'agglomérat. C'est seulement à partir de 80 passages que des structures commencent à apparaître sans toutefois recouvrir toute la surface.

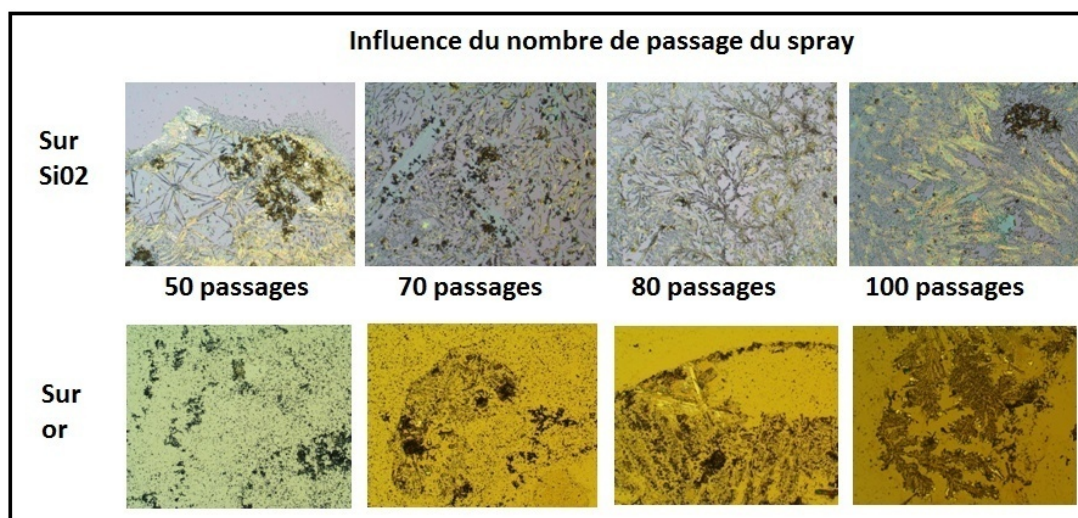


Figure 128: Observations en microscopie de dépôts de la suspension 6.1 sur des surfaces en silicium et dorée en fonction du nombre de passages de la tête de spray.

Il n'a pas été évident de savoir à partir de combien de passage on pouvait espérer avoir une percolation de nos suspension. Les tests pour le déterminer ont commencé avec un seul passage. Nous avons estimé d'après les images prise au microscope que ce seuil serait atteint pour au moins 50 passages.

2. Propriétés du dépôt

Maintenant que nous avons pu déterminer les paramètres de dépôt, nous allons étudier un échantillon sur lequel un dépôt de la suspension a été fait avec 100 passages de la tête de spray. La Figure 129 présente des images prises au microscope optique qui montre bien le réseau de patch constitué à la surface du substrat.

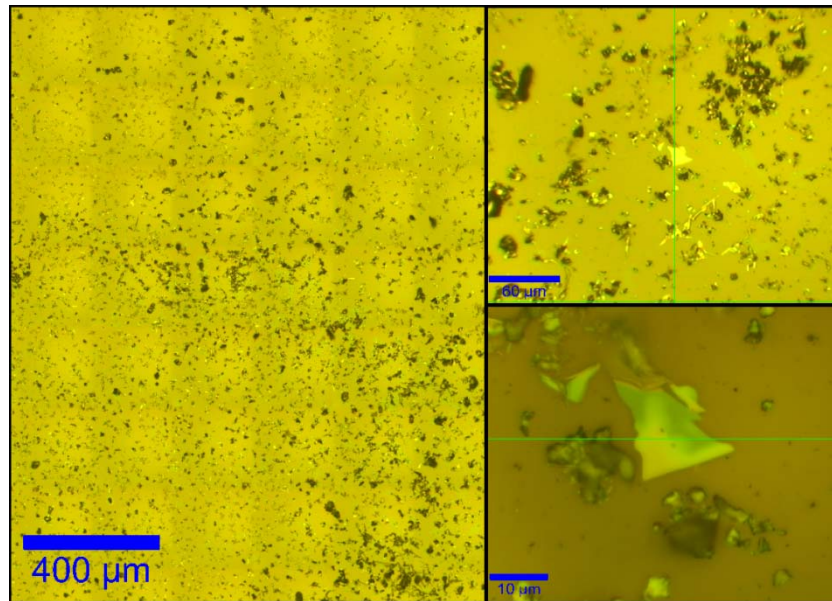


Figure 129: Image optique de la surface d'un substrat en silicium après un dépôt de la suspension 6.1 par spray et 100 passages de la tête de spray.

L'image optique montre qu'il y a sur la surface des amas des structures de plusieurs centaines de micromètres. La Figure 130 rassemble les images AFM-Réscope réalisées sur un dépôt de la suspension 6.1 sur un substrat doré avec une pointe diamant et une force d'appui de 50nN. On observe de nombreux feuillets ou amas de feuillets typiquement de deux types. Le premier type correspond à des petits patches arrondis et peu épais, et le second correspond à des grands patches de forme plutôt rectangulaire. La carte électrique (B) montre que la quasi-totalité des petits patches est isolante ainsi qu'environ la moitié des grands patches. Les images de la Figure 130 ont une dimension de 20μm x 20μm et donnent une bonne vue d'ensemble; cependant les zones de feuillet où la résistance est plus faible sont trop petites pour pouvoir extraire des histogrammes de valeurs des résistances.

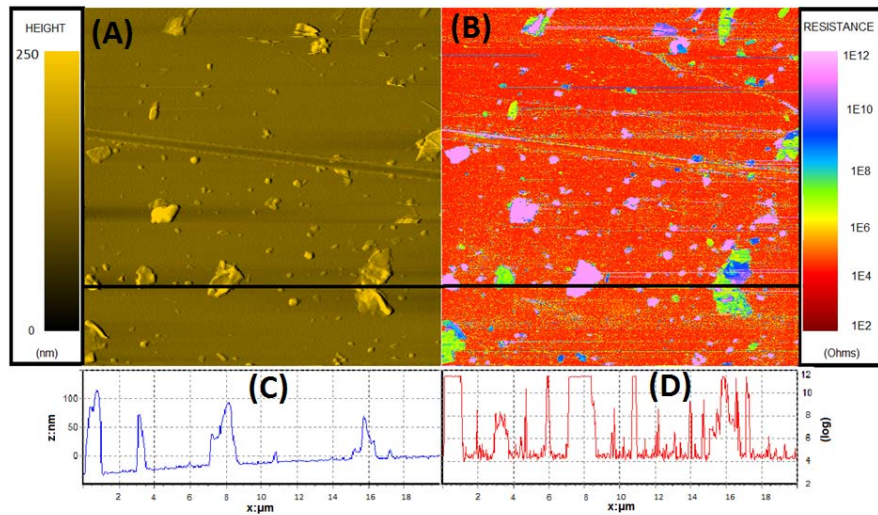


Figure 130: Cartes topographique et électrique d'un dépôt réalisé par spray USI (100 passages de la suspension 6.1); pointe diamant à une force de 30 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne.

La Figure 131 sonde une surface de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ et fait bien ressortir le phénomène décrit ci-dessus. On observe des feuillets ou amas de feuillets avec une résistance très élevée et avec une résistance plus faible. La distribution des résistances sur la zone (E) de la surface de l'or et sur la zone (F) d'un amas de feuillets est représentée sur la Figure 132.

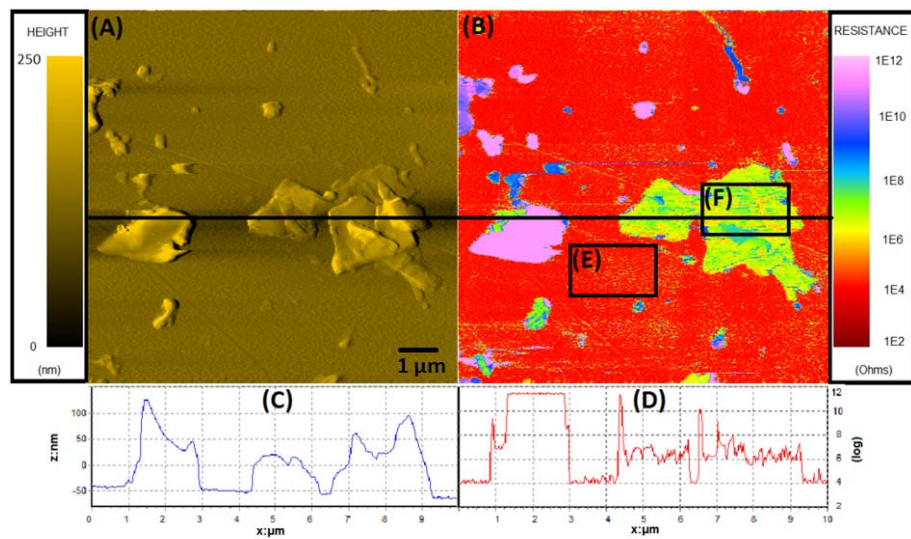


Figure 131: Cartes topographique et électrique d'un dépôt réalisé par spray USI (100 passages de la suspension 6.1); pointe diamant à une force de 30 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profil de la topographie et profil de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène

On voit sur la Figure 132 qui correspondent aux résistances de la zone (E et F) de l'image 131 que la résistance moyenne de l'or est de $\overline{\text{LogR}} = 4.3$ avec une résistance minimum de $R_{\min} = 9\ 400\ \Omega$. Pour l'amas de feuillets la résistance moyenne est de $\overline{\text{LogR}} = 6.5$ et la résistance minimum est de $R_{\min} = 14\ 000\ \Omega$. Nous avons vu dans le chapitre 4 que la résistance moyenne

sur les feuillets pour la suspension 6.1 était $\overline{\text{LogR}} \approx 5.8$ avec un $R_{\min} = 12000 \Omega$. Les mesures ont été faites avec des pointes diamant dans les deux cas, à 30 nN pour le dépôt par spray USI et 50 nN pour le dépôt par aérographe (chapitre 4). On peut conclure qu'il n'y a pas de contamination de la surface dorée et que les valeurs de résistance pour les amas de feuillet sont équivalentes compte tenu de la différence de force d'appui. La Figure 131 montre que certains feuillets sont en meilleur contact que d'autre ; le feuillet de gauche (dans les profils de hauteur et de résistance) semble en mauvais contact avec le substrat et on observe que la résistance est $>10^{12} \Omega$.

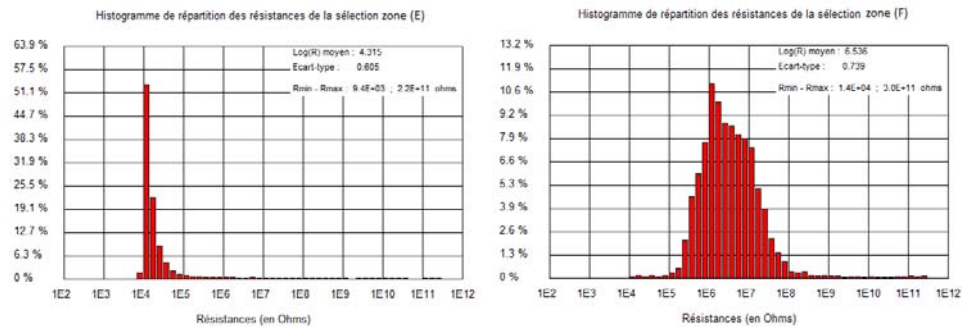


Figure 132: Histogramme de répartition des résistances du dépôt par spray USI de la Figure 131 zone (E et F).

Les deux précédentes images AFM ont été prises dans des zones où il y avait très peu de matière déposée, cependant nous avons parlé de structure plus importante de plusieurs micromètres de long. La Figure 133 montre une de ces zones. Nous voyons en bordure de la structure la surface de l'or sur laquelle est déposé des petit patchs qui se comportent exactement comme décrit ci-dessus. Ce qui nous intéresse c'est l'empilement de patch a l'origine des amas. Nous observons que cette ensemble une épaisseur d'au moins 300 nm et que l'épaisseur cumulé maximum atteint les 2 microns.

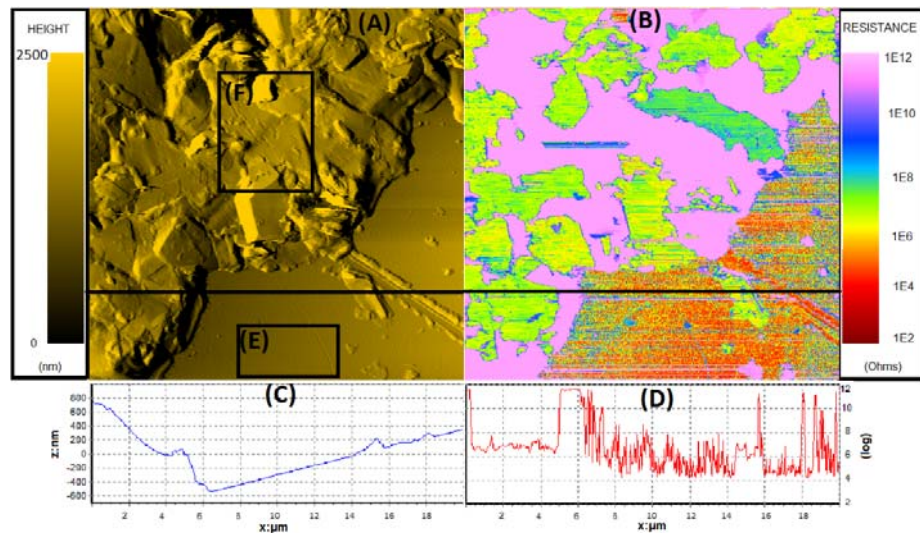


Figure 133: Cartes topographique et électrique d'un film de la suspension 6.1 réalisé par spray USI; pointe diamant à une force de 30 nN (A) image topographique. (B) Image de la résistance locale de la surface. (C) et (D) profils de la topographie et de résistance extrait de la ligne. (E) zone d'étude de la résistance de l'or. (F) zone d'étude de la résistance du graphène

La Figure 134 représente la répartition des résistances sur l'or et sur les amas. Nous voyons que la résistance moyenne de l'or est plus importante ici que sur les autres images. La résistance moyenne est de $\overline{\text{LogR}} \approx 6,1$ avec une résistance minimum de $R_{\min} = 13\,000\ \Omega$. Ce qui est le plus intéressant c'est la résistance des amas. Sur le profil de résistance on voit qu'il y a deux types de valeurs de résistance, une première qui conduit ayant une résistance aux alentours de $\text{LogR} \approx 6.5$ et une seconde isolante à $\text{LogR} \approx 12$. La cartographie des zones peu denses (fig 130 et 131) montre aussi des feuillets plutôt conducteur ($\text{LogR} \approx 6$) et plus isolant. Cet histogramme de la zone F figure 133 nous donne donc la valeur moyenne de l'ensemble des patches de GMF déposés par le spray USI. La résistance moyenne est de $\overline{\text{LogR}} = 9.5$ avec une résistance minimum de $R_{\min} = 64\,000\ \Omega$.

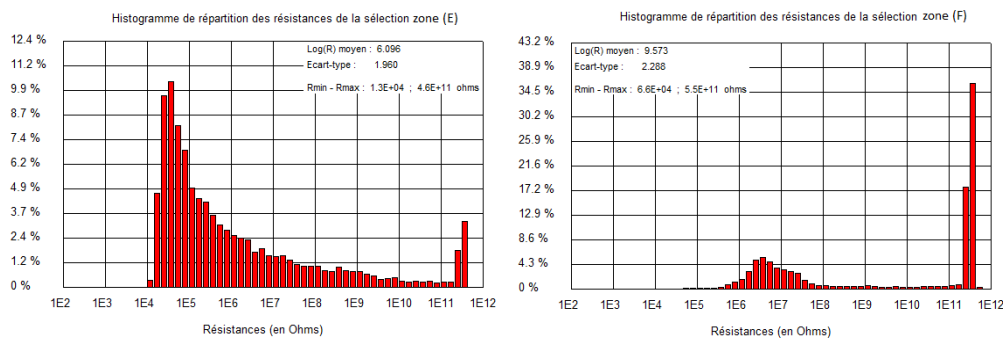


Figure 134: Histogramme de répartition des résistances du dépôt par spray USI de la Figure 133 zone (E et F).

La méthode de dépôt par spray USI est différente d'un spray classique. En effet le spray USI ne possède pas de buse mais une petite plaque qui vibre grâce à des ultrasons et qui fragmente la suspension en petites gouttelettes pour les déposer. La question que l'on peut se poser est celle de la dégradation éventuelle de la structure des feuillets lors du dépôt. La Figure 135 compare les spectres Raman de la suspension 6.1. Nous voyons le spectre Raman obtenu après un dépôt par spray USI sur une surface de SiO_2 . Les pics sont clairement définis. On observe un pic D de défauts fin et un accotement sur le pic G à $1600\ \text{cm}^{-1}$ correspondant au pic D'.

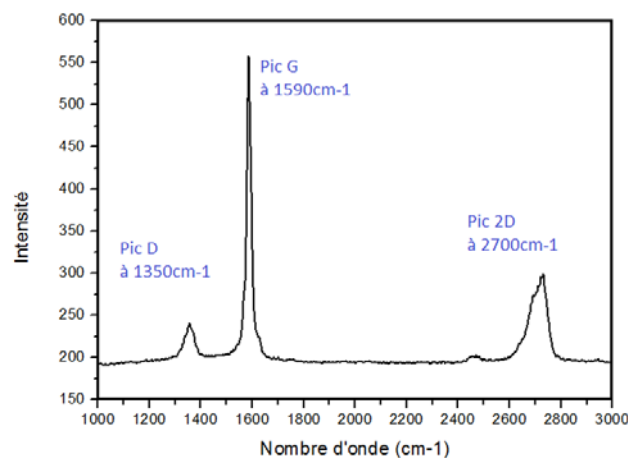


Figure 135: Spectre Raman réalisé à une puissance de 1.6 mW et à $\lambda = 532\ \text{nm}$ pour le laser, de la suspension 6.1 déposée par spray USI sur un substrat de SiO_2 .

Il faut comparer les résultats obtenus pour le spray USI avec ceux d'un spray classique de la suspension 6. Le tableau rassemble les valeurs obtenues pour la suspension 6.1 dans les deux cas. Nous voyons que la largeur à mi-hauteur a légèrement augmenté et que le rapport 2D/G a un peu diminué. Cependant nous constatons aussi que les défauts n'ont pas augmenté au contraire ils ont légèrement diminué.

Suspension 6.1	Ligne de base	Pic D	Pic G	Pic 2D	$I_{1/2}2D$	D/G	2D/G
Spray USI	190	240	560	310	68	0.13	0.32
Moyenne spectres par spray	-	-	-	-	66	0.14	0.33

Tableau 48: Récapitulatif des données Raman de la suspension 6.1 déposé par spray et déposé par spray USI (Intensité de ligne de base, pic D, pic G et pic 2D en u. a , $I_{1/2}2D$ en cm^{-1}).

Nous pouvons dire que le spray USI n'endommage pas plus les feuillets que l'aérographe classique, du point de vu des analyse Raman. Cependant on peut noter que les résistances mesurées par CP AFM sont plus élevées dans ce cas là.

C. Mise en place de nouvelles méthodes de caractérisations

1. Système Raman/AFM/Réscope

Une plateforme AFM-Réscope est combinée au microscope optique du Raman : ceci nous permet d'avoir une image optique, une cartographie Raman et des images d'AFM et de résistance au même endroit de l'échantillon. La Figure 136 illustre un essai de mesure sur le même dépôt. On y voit en (A) l'image optique d'un grand patch de la suspension 6.1 déposé par spray USI, en (B) la cartographie Raman du feuillet effectuée sur le pic a du silicium, puis en (C et D) les cartes Raman effectuées sur les pics G et 2D du graphène. On voit l'image topographique relevé par l'AFM en (E) et en (F) le profil de hauteur qui indique une épaisseur du feuillet d'une vingtaine de nanomètres.

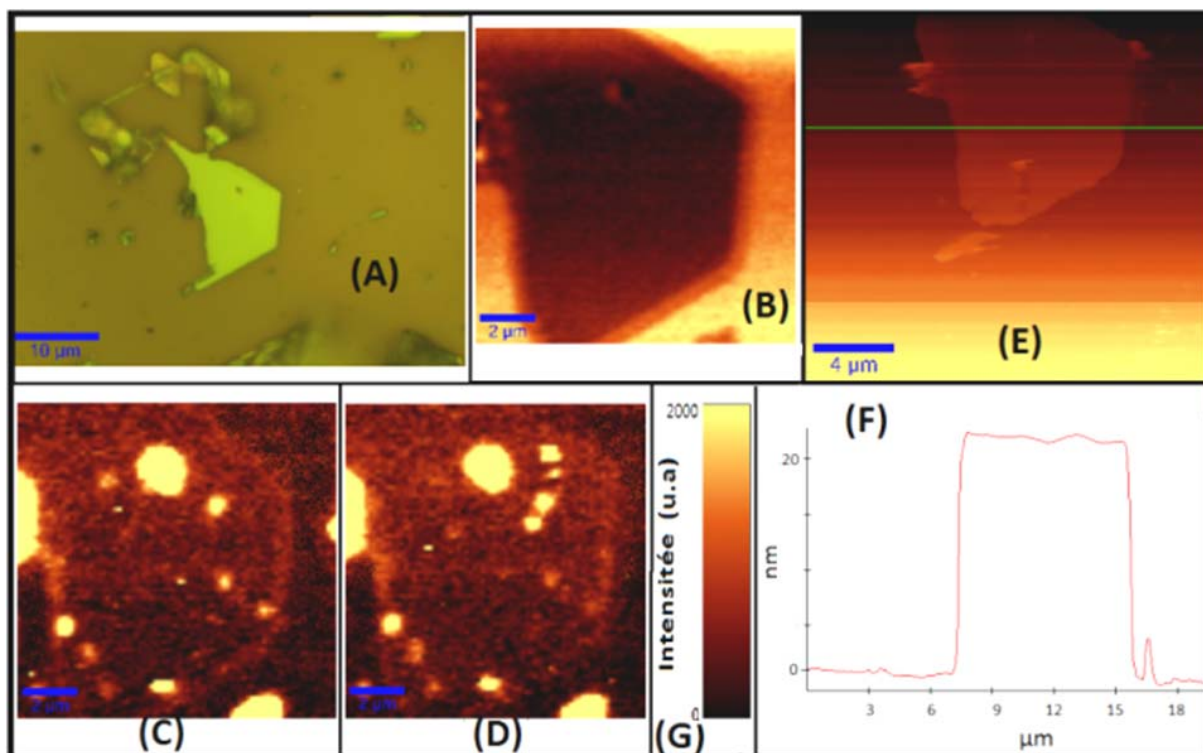


Figure 136: Image réalisée grâce à la nouvelle plateforme Raman-AFM-Réscope développé au laboratoire. (A) image optique, (B) cartographie Raman du pic du silicium, (C) cartographie du pic D des GMF, (D) cartographie du pic 2D des GMF, (E) Image topographique par AFM et (F) profil tirée de l'image (E).

A terme le module Réscope doit être installé et rendu fonctionnel afin de pouvoir avoir des images électriques et structurales d'un même endroit d'un échantillon. A ce jour des problèmes d'alignement persistent et nous n'avons pas réussi à obtenir d'images corrélées.

D. Premiers essais de mesures macroscopiques dans un contact modèle

1. Introduction

Pour les premiers essais correspondants à une application du graphène [165]–[167] à la connectique nous avons utilisé un contact modèle de type sphère plan (Figure 137) dont les caractéristiques sont proches de certaines applications (connectique dorée bas niveau).

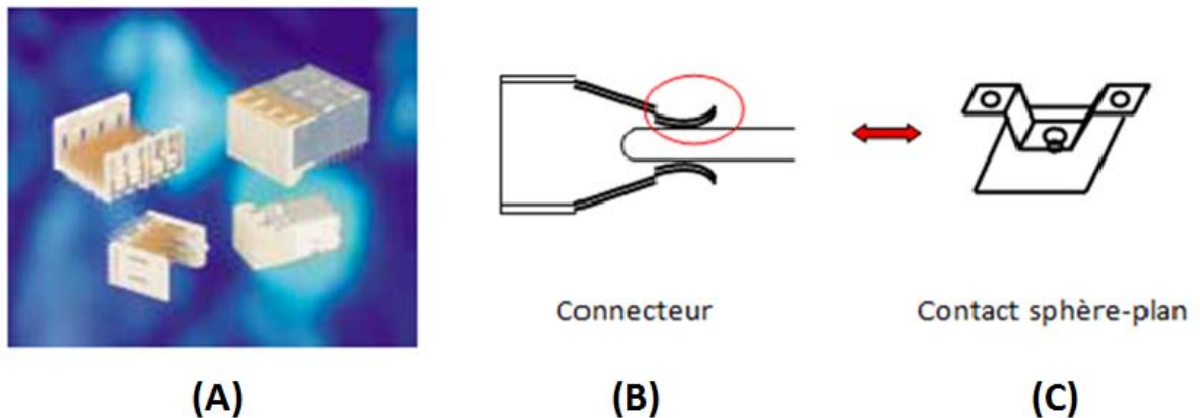


Figure 137: A) Exemple de boîtier de connecteur doré (48 contacts élémentaires), B) contact élémentaire clip/languette, C) contact modèle pion/plan.

2. Echantillon et dispositif

Des contacts modèles de type sphère plan ont été mis en œuvre pour les premiers essais macroscopiques.

Le contact est constitué d'une partie plane et d'une partie bombée. Le substrat (0.3mm d'épaisseur) est en alliage cuivreux CuSn4 avec une sous couche de nickel (2 μ m) et une couche finale dorée (0.8 μ m), toutes deux réalisées par galvanolastie par un fournisseur de revêtement de la connectique. Les plaquettes de type plan font 20mmx20mm. La partie bombée simulant la sphère est réalisée par emboutissage d'une plaquette de même nature que le plan. Le rayon de courbure est de 1.3 mm (Figure 138).

La rugosité de ces plaquette est plus élevée que celle des échantillons d'or évaporé de l'étude : Ra= 20 mesuré par profilomètre optique Wyko. On observe des traces de laminage du

substrat et des aspérités. La composition chimique de la surface est composée d'or à 41%, de contamination carbone à 41%, d'oxygène et d'azote pour 6% chacun et 4% de cuivre et 2 % de chlore.

Le premier essai le plus représentatif pour évaluer un revêtement destiné à la connectique consiste à mesurer l'évolution des valeurs de résistance de contact R_c et du coefficient de frottement μ au cours d'essais de déplacements cycliques millimétriques simulant les manœuvres d'insertion et d'extraction des connecteurs. Pour cela on dispose d'un banc de frottement instrumenté réalisé au LGEP (tribomètre).

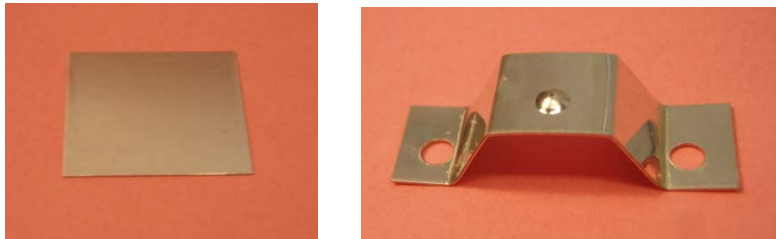


Figure 138: Contact sphère plan modèle. a) plan, b) pion

Le tribomètre utilisé pour les essais est représenté ci-dessous.

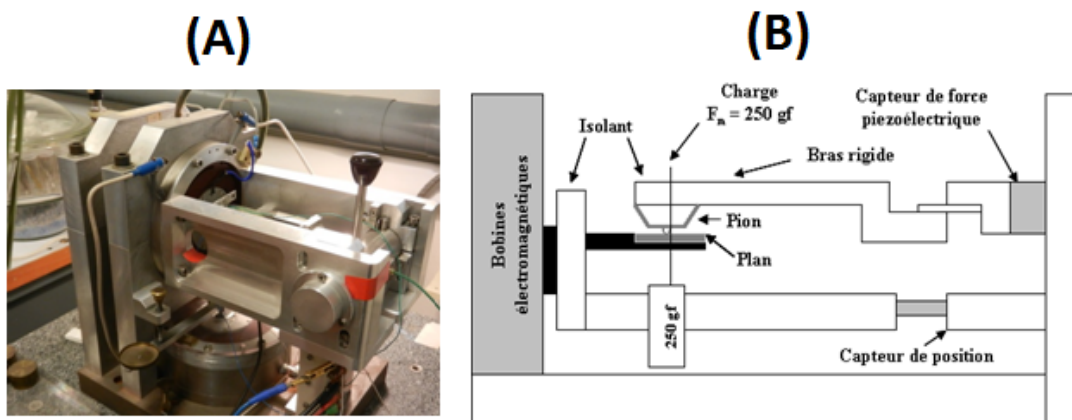


Figure 139: A) Tribomètre, B) schéma de principe d'un tribomètre

Ce dispositif permet d'effectuer des cycles de frottement asservis en position et en vitesse, au cours desquels des mesures électriques, de forces et de déplacements sont réalisées. L'ensemble du dispositif est piloté par un logiciel via un bus IEEE. Les paramètres contrôlés dans ce dispositif sont les suivants :

- La force normale,
- Le nombre de cycles,
- L'amplitude et la vitesse de déplacement,
- L'intensité du courant imposée aux bornes du contact.

Les conditions expérimentales que nous avons choisies sont typiques de la connectique dorée. Elles sont reportées dans le Tableau 49.

Paramètres	Conditions expérimentales
Force normale (gf)	250
Déplacement (mm)	1
Vitesse de déplacement (mm.s^{-1})	0.5
Courant (mA)	10

Tableau 49 : Conditions expérimentales pour les tests de frottement

La force normale est appliquée par l'intermédiaire d'une masse pendante de 250 gf. Compte-tenu de la valeur du rayon de courbure de la sphère de contact, cette charge est caractéristique de la pression appliquée par la lame du contact femelle de certains connecteurs sur le contact mâle ($P=0.8-1$ GPa).

Les cycles de frottement macroscopique sont effectués à une vitesse constante de 0,5 mm/s et une amplitude de 1 mm. Le nombre de cycles est fixé à 300. Le déplacement du plan est assuré par un dispositif électromagnétique de deux bobines coaxiales parcourues par des courants électriques continus de mêmes signes ou de signes opposés suivant le sens du déplacement. L'amplitude du déplacement est contrôlée par un capteur de déplacement optique. Un courant de +/- 10 mA est appliqué aux bornes du contact avec une alimentation Keithley 228. Une fois le courant appliqué, la tension aux bornes du contact est mesurée par l'intermédiaire d'un voltmètre Keithley 181 et la résistance de contact en est déduite (loi d'ohm $U = RI$). L'inversion du courant permet d'éliminer les forces électromotrices parasites principalement dues aux variations de température de la salle. Une limite de tension est imposée à 200 mV.

3. Principe de la mesure

Le déroulement d'un cycle de frottement est représenté ci-dessous ;

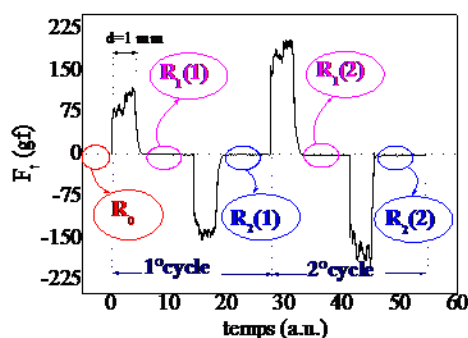


Figure 140 : Déroulement d'un cycle de frottement macroscopique et mesures électriques.

Lorsque le pion et le plan sont mis en contact, la tension aux bornes du contact est mesurée par un dispositif 4 fils en mode statique, avant le déplacement. La moyenne de dix mesures de tension est prise en compte. La résistance de contact initiale (R_0) est ainsi déterminée. Ensuite, le pion se déplace de 1 mm. Au cours de ce déplacement, un capteur de force piézo-électrique permet de mesurer la force de frottement tangentielle instantanée F_t . La valeur de F_t retenue correspond à la moyenne des 1200 mesures de forces de frottement tangentielle réalisées pour chaque cycle. Le pion s'arrête à une extrémité de la trace, la résistance de contact est mesurée ($R_1(1)$). Le plan se déplace de nouveau de 1 mm et une nouvelle mesure de la résistance de contact s'effectue ($R_1(2)$). Ces opérations sont répétées pour les n cycles. L'évolution de la résistance de contact au cours du temps est donc caractérisée par deux courbes correspondant aux valeurs enregistrées aux deux extrémités du déplacement de la trace de frottement. $R_1(n)$, $R_2(n)$.

Pour chaque cycle à partir de la mesure de la force tangentielle, on détermine le coefficient de frottement moyen μ_{moy} :

$$\mu_{\text{moy}} = \frac{1}{F_N} \sum_{i=1}^{1200} \frac{F_t(i)}{1200} \quad (40)$$

ceci permet de suivre l'évolution de μ en fonction du nombre de cycles.

Plusieurs suspensions ont été déposées par le spray USI dans les mêmes conditions que précédemment sur les plans dorés (par galvanoplastie) afin d'étudier les propriétés électriques et tribologiques. La taille des plans étant assez grande (20mmx20mm) nous n'avons pas utilisé les méthodes de dépôt par goutte ou trempé du chapitre IV qui auraient donné des revêtements trop peu reproductibles. Il a donc été envisagé de mettre en place des dépôts par filtration/transfert et par spray. Du fait des difficultés rencontrées lors de l'étape de transfert décrites au chapitre V A 3 nous avons uniquement étudié les propriétés de dépôts réalisés par le spray industriel décrit au chapitre 5. Deux suspensions ont été sélectionnées, la suspension 6 et la suspension 6.1 ; elles ont été déposées par spray industriel dans les mêmes conditions que précédemment.

Pour la suspension 6 on compare 80 passages et 100 passages.

4. Résultats

La première observation concerne l'aspect des dépôts. Du fait de la taille différente et de la rugosité différente des échantillons d'or évaporé du chapitre 4 et d'or galvanique de ces essais, l'aspect des dépôts est différent. Sur les échantillons galvaniques il semble que moins de matière soit déposée par spray de la suspension 6 et plus de matière par spray de la suspension 6.1. Ceci n'avait pas été mis en évidence sur les dépôts réalisés sur or évaporé.

La Figure 141 regroupe l'évolution des valeurs des résistances de contact et des coefficients de frottement pour

- l'échantillon témoin d'or galvanique
- l'échantillon avec le spray de la suspension 6
- l'échantillon avec le spray de la suspension 6.1

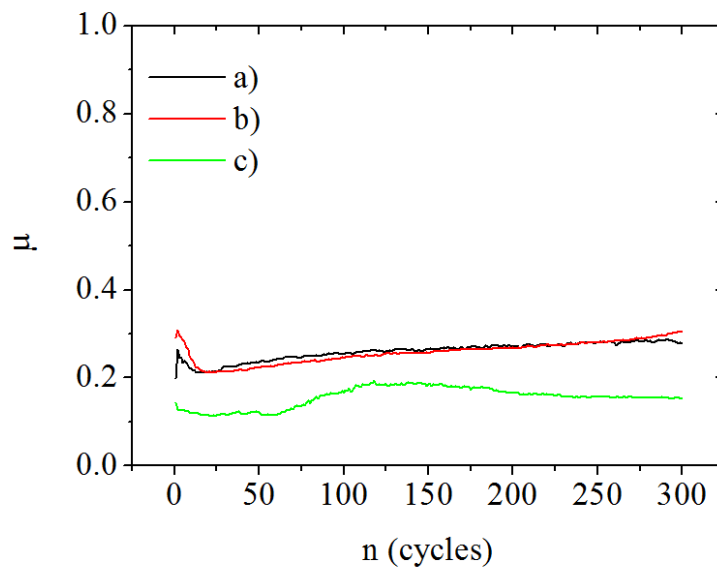


Figure 141: Evolution du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycles; plan doré tel quel (a), plan revêtu par spray industriel de la suspension 6 (b) et de la suspension 6.1 (c).

On observe sur la Figure 142 un comportement très différent pour la suspension 6 et la suspension 6.1. Le tableau 50 rassemble différentes valeurs calculées à partir des courbes expérimentales. Pour la suspension 6 le coefficient de frottement moyen sur 300 cycles est équivalent à celui pour l'or seul ($\mu_{\text{moy}300\text{cycles}}=0.26$). Seule la valeur de μ sur le premier cycle diffère, avec $\mu(1)=0.20$ pour l'or et $\mu(1)=0.29$ pour le dépôt suspension 6. Les valeurs de résistance pour ces deux échantillons sont équivalentes R_0 et $R_{\text{moy}300\text{cycles}}$ sont à peu près égales.

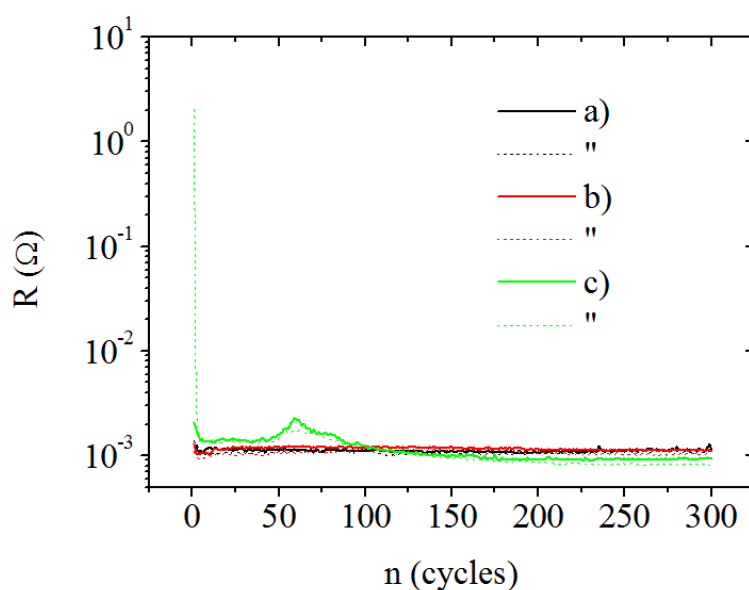


Figure 142: Evolution des résistances de contact en fonction du nombre de cycles; plan doré tel quel (a), plan revêtu par spray industriel de la suspension 6 (b) et de la suspension 6.1(c).

Le revêtement réalisé à partir de la suspension 6.1 a un comportement tribologique très différent des deux autres: $\mu(1)=0.14$ et $\mu_{\text{moy300cycles}}=0.16$. Le frottement maximum a lieu au bout d'environ 120 cycles. Après ce maximum μ diminue et après 300 cycles μ a pour valeur 0.16 soit la moitié de la valeur pour l'or seul ou pour la suspension 6.

	Au	Suspension 6 (80p)	Suspension 6.1 (80p)	Suspension 6 (100p)
$\mu(1)$	0.20	0.29	0.14	0.27
$\mu_{\text{moy300cycles}}$	0.26	0.26	0.16	0.21
$\mu_{\text{min300cycles}}$	0.20	0.21	0.11	0.19
$\mu_{\text{max300cycles}}$	0.28	0.31	0.19	0.28
$R_0 (\Omega)$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	9.3 ohms	$1.3 \cdot 10^{-3}$
$R_{1\text{moy300cycles}} (\Omega)$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$R_{1\text{min300cycles}} (\Omega)$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$R_{1\text{max300cycles}} (\Omega)$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
$R_{2\text{moy300cycles}} (\Omega)$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
$R_{2\text{min300cycles}} (\Omega)$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
$R_{2\text{max300cycles}} (\Omega)$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$

Tableau 50: Différentes valeurs des coefficients de frottement et de résistances $\mu(1)$, $\mu_{\text{moy300 cycles}}$, $\mu_{\text{min300cycles}}$, $\mu_{\text{max300cycles}}$, R_0 , $R_{1\text{moy300cycles}}$, $R_{1\text{min300cycles}}$, $R_{1\text{max300cycles}}$, $R_{2\text{moy300cycles}}$, $R_{2\text{min300cycles}}$, $R_{2\text{max300cycles}}$ pour l'or de référence, le spray de la suspension 6 (80 p), de la suspension 6.1 (80 p) et de la suspension 6 (100p).

Les valeurs des résistances sont elles aussi très différentes. Pour la suspension 6.1 R_0 valeur de la résistance en statique égal 9.3 Ω soit 10^4 fois plus que l'or seul. Cette valeurs très élevées

diminue très fortement après le premier cycle de frottement, les valeurs de R se situent alors entre $0.9 \text{ m}\Omega$ et $2.3 \text{ m}\Omega$. On observe un pic de valeur, $2.3 \text{ m}\Omega$ autour de 60 cycles de frottement. Cet événement est corrélé à l'augmentation de coefficient de frottement. La figure montre aussi qu'un régime d'usure douce et de stabilité des valeurs de résistance à lieu à partir d'environ 200 cycles.

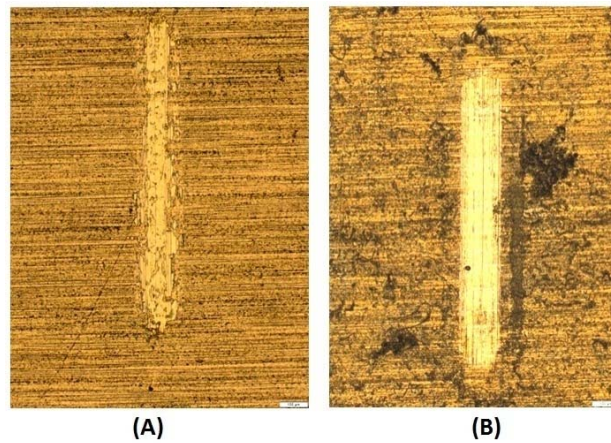


Figure 143: Traces d'usure après 300 cycles (A) suspension 6 (80 p), (B) suspension 6.1 (80p).

L'observation des traces de frottement permet de voir qu'une plus grande quantité de matière est déposée sur le substrat avec le spray de la suspension 6.1. C'est sans doute la raison principale du très bon comportement en frottement de cette suspension et des valeurs de résistance en statique élevées. La surface n'étant pas uniformément recouverte deux essais différents sont reproduits ci-dessous afin de confirmer la tendance.

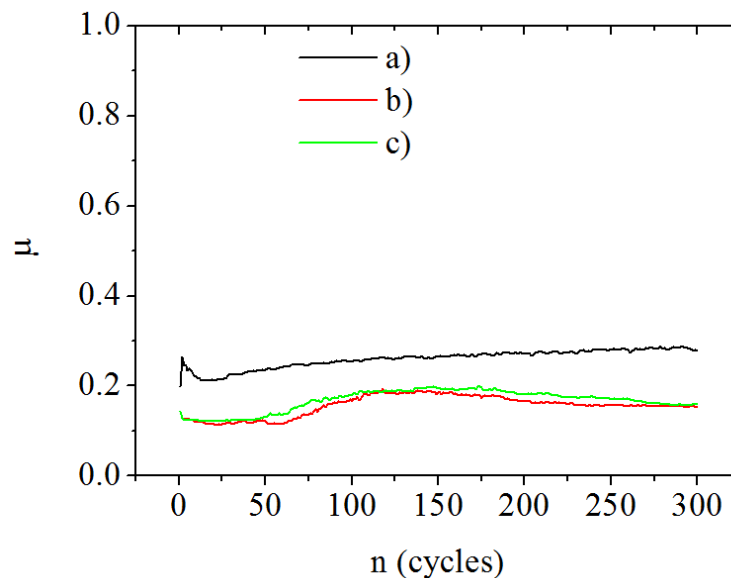


Figure 144: Evolution du coefficient de frottement moyen en fonction du nombre de cycles; plan doré tel quel (a), plan revêtu par spray industriel de la suspension 6.1 b) et c) deux essais.

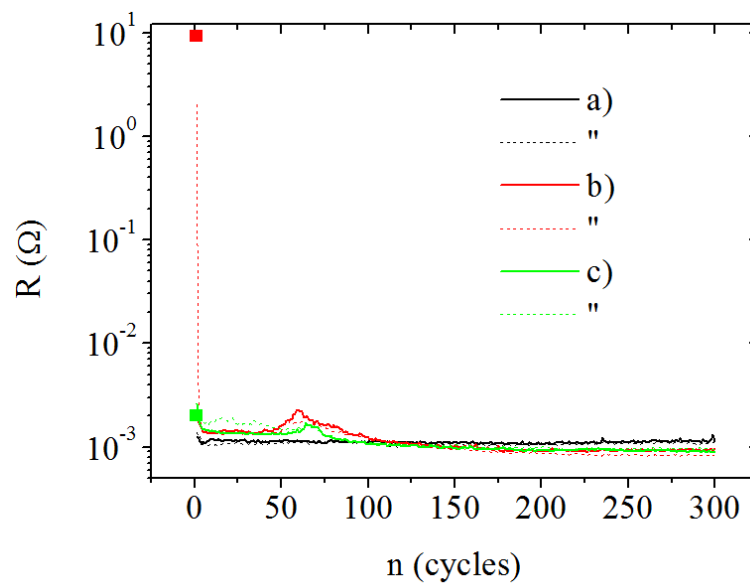


Figure 145: Evolution des résistances de contact en fonction du nombre de cycles; plan doré tel quel (a); plan revêtu par spray industriel de la suspension 6.1 b) et c) deux essais.

Des valeurs très différentes de la résistance en statique R_0 peuvent être mesurées du fait de la distribution irrégulière d'amas de particules.

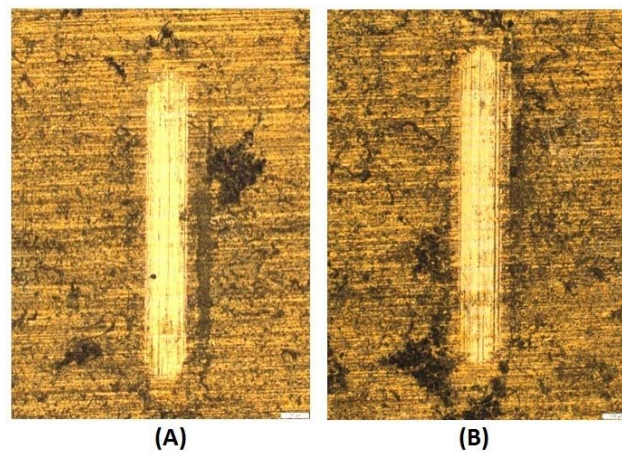


Figure 146: A et B) Traces d'usure après 300 cycles suspension 6.1 (80 p) à deux endroits différents.

Malgré cela les comportements tribologiques et électriques en frottement sont identiques. De ce fait on peut conclure que le revêtement réalisé par spray de la suspension 6.1 n'est pas fiable pour une application à la connectique.

Les Figure 147 et 148 montrent les résultats obtenus en augmentant le nombre de passages lors du spray de la suspension 6 avec lequel des valeurs faibles de R_0 sont mesurées. La Figure 147 a) montre que l'évolution du coefficient de frottement est le même pour les deux dépôts.

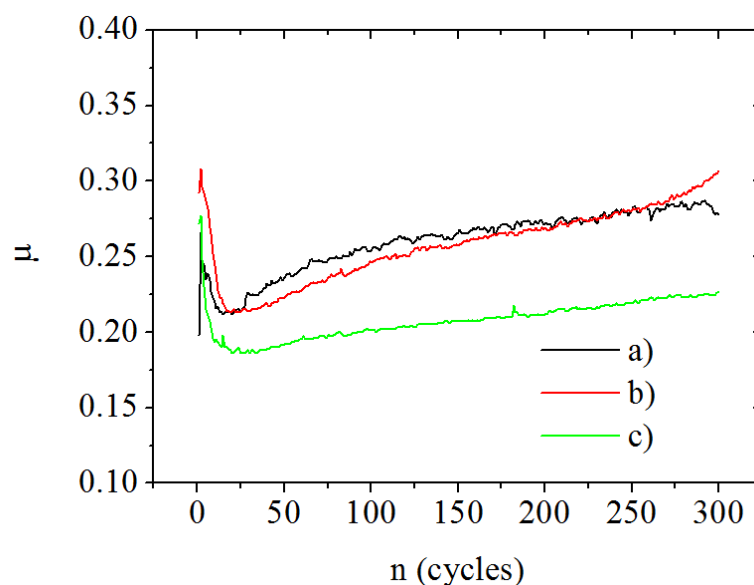


Figure 147: Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles; plan doré tel quel a) plan revêtu par spray industriel de la suspension 6 80 passages b) et 100 passages c).

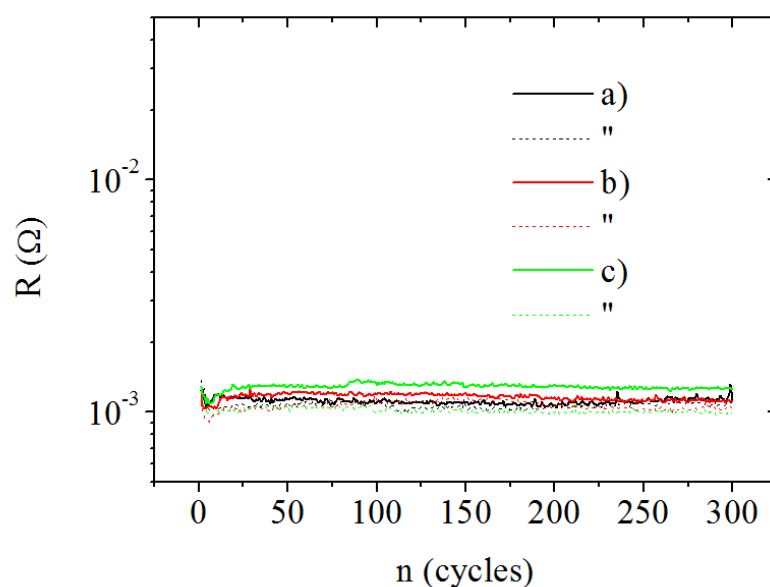


Figure 148: Evolution des résistances de contact en fonction du nombre de cycles; plan doré tel quel a) plan revêtu par spray industriel de la suspension 6 80 passages b) et 100 passages c).

Pour les dépôts à 80 passages, après une vingtaine de cycles le comportement est équivalent à celui de l'or de référence. Avec le spray à 100 passages μ croît très lentement après le

minimum enregistré vers 25 cycles. Ce minimum est plus bas ($\mu_{\min}=0.19$ au lieu de 0.21) et la cinétique d'augmentation de μ est bien plus lente. Le comportement électrique est très satisfaisant avec $R_0=1.1 \text{ m}\Omega$ pour 80 passages et $R_0=1.3 \text{ m}\Omega$ pour 100 passages. Le gain sur le comportement en frottement ne se fait pas au détriment des propriétés électriques du fait d'une meilleure homogénéité des blocs déposés.

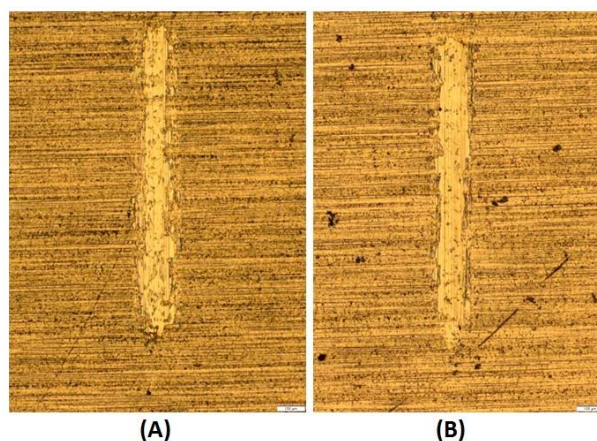


Figure 149: Traces d'usure après 300 cycles (A) suspension 6 (80 p), (B) suspension 6 (100p).

L'intérêt d'un revêtement pour un contact électrique et de faire baisser le coefficient de frottement des contacts entre eux pour diminuer l'usure mécanique des pièces tout en n'augmentant pas la résistance électrique du contact.

Nous avons présenté dans cette partie les résultats obtenus pour 3 essais, deux avec la suspension 6, un a 80 passages et l'autre a 100 passages et le dernier avec la suspension 6.1 avec 80 passages. Nous avons rassemblé les différentes mesures dans le tableau 51.

	Au	Suspension 6 (80p)	Suspension 6.1 (80p)	Suspension 6 (100p)
$\mu(1)$	0.20	0.29	0.14	0.27
$\mu_{\text{moy}300\text{cycles}}$	0.26	0.26	0.16	0.21
$R_0 (\Omega)$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	9.3 ohms	$1.3 \cdot 10^{-3}$
$R_{1\text{moy}300\text{cycles}} (\Omega)$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$R_{2\text{moy}300\text{cycles}} (\Omega)$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$

Tableau 51: Récapitulatif des valeurs initiales et moyennes obtenus pour les différents essais.

On voit bien que la suspension 6 avec 80 passages présente peu d'intérêt car le coefficient de frottement après 300 cycles est le même et la résistance moyenne aussi. Par contre la suspension 6.1 avec 80 passage montre une diminution de près de 50% du frottement mais aussi une augmentation de la résistance électrique. La suspension 6 avec 100 passages est très prometteuse car on observe une diminution du frottement après 300 cycles d'environ 20%, tout en conservant les mêmes valeurs de résistances. On voit donc que le graphène est un excellent candidat pour un revêtement électrique, ce qui justifie l'intérêt récent de nombreux groupes de recherche dans ce domaine[168]–[173].

VI. Conclusions et perspectives

Nous avons vu dans le premier chapitre qu'il existe de nombreux mécanismes de détérioration des connecteurs, que ce soit par l'usure mécanique, la fatigue des matériaux, l'adhésion ou la corrosion des surfaces. Il existe de nombreuses possibilités de protection qui répondent avec plus ou moins d'efficacité à ces différents problèmes, comme l'utilisation des revêtements métalliques, composites ou organiques.

Ce chapitre a mis en évidence les capacités du graphène et son potentiel comme candidat pour des revêtements de contact électrique. Nous avons ensuite vu comment produire celui-ci et les différentes difficultés de production du graphène en fonction des différentes méthodes comme le dépôt par CVD ou dans notre cas en passant par l'exfoliation liquide.

Le chapitre 4 nous a permis de comprendre l'influence de certains paramètres sur la morphologie des feuillets obtenus ainsi que sur leurs propriétés électriques. Nous allons récapituler ci-contre tous les résultats obtenus concernant la réalisation de feuillets et leurs propriétés.

Nous pouvons déjà conclure sur la faisabilité d'obtenir des feuillets de faible épaisseur par exfoliation liquide à l'aide de solvants comme l'acétone, l'isopropanol ou de l'eau. Nous avons pu observer sur l'ensemble de nos échantillons des feuillets ayant des dimensions en x et y allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Leurs épaisseurs quant à elle pouvaient varier du nanomètre à quelques dizaines de nanomètres.

Nous avons montré que quel que soit la méthode de dépôt utilisée (dip coating drop casting spray ou évaporation) nous avons été confrontés à des effets de nos feuillets. Ceux-ci se réagglomèrent en patches ayant des épaisseurs allant du nanomètre au micron. Par drop casting on dépose beaucoup de matière, mais de manière aléatoire, par spray on dépose moins d'objets mais de façon régulière et par dip coating on dépose peu de matière et de façon irrégulière. De plus les observations pour la méthode de drop casting mettent en évidence une plus grande contamination de la surface que les deux autres méthodes.

Feuille GMF	Epaisseur min (nm)	Epaisseur max (nm)	$\overline{LogR}$	Recouvrement (%)	Contrôle du dépôt
Drop coating	100	2000	12	70	Non
Dip coating	100	500	12	15	Non
Spray	75	125	12	10	Oui

Tableau 52 : Récapitulatif des caractéristiques de feuillets de la suspension 1 déposés par différentes méthodes.

Nous avons montré que l'utilisation de la centrifugation des suspension pour trier les feuillets par taille n'était pas utile. En effet le point important qui ressort des différents essais est que avec l'utilisation de la centrifugation la résistance des dépôts mesurée par CP-AFM est la même: elle reste supérieure à la valeur mesurable par l'AFM-Resiscope (supérieure à $10^{12}\Omega$).

GMF	Centrifugé	Non centrifugé
Epaisseur min (nm)	100	20
Epaisseur max (nm)	270	500
$\overline{\text{Log}R}$	12	7,6
$R_{\min} (\Omega)$	-	10 000
$R_{\max} (\Omega)$	-	8.10^{11}

Tableau 53: Récapitulatif des caractéristiques électriques avec et sans étape de centrifugation de la suspension 1 (les mesures ont été réalisées à l'aide d'une pointe diamant).

Nous avons montré que l'utilisation de combinaison de solvants influençait les dimensions des feuillets ainsi que la façon dont ils se comportaient électriquement. En utilisant plusieurs solvants dans le mélange pour réaliser la suspension, nous avons pu observer des GMF fins.

	Epaisseur min (nm)	Epaisseur max (nm)	$\overline{\text{Log}R}$	R min(Ω)
Suspension 1 acétone	35	500	7	10^5
Suspension 2 Acétone isopropanol	35	500	8	6.10^4
Suspension 3 Acétone isopropanol eau	8	1500	6.7	3.10^3

Tableau 54: Récapitulatif des caractéristiques électriques en fonction des solvants présents dans les suspensions (les mesures ont été réalisées à l'aide d'une pointe diamant).

Nous avons vu qu'augmenter le temps de sonnication des suspensions ne permettait pas de diminuer l'épaisseur des feuillets. Nous avons vu aussi que l'exfoliation par reflux de la suspension fonctionnait. En couplant les informations de ce paragraphe on s'aperçoit que l'augmentation de la durée des ultrasons n'est pas une bonne idée car elle a tendance à augmenter les défauts, ce qui dégrade les propriétés électriques sur des feuillets.

	Chauffé 1 min à 60°C	Chauffé (30 min à reflux)
$R_{\min}$ GMF	280 Ω	2700 Ω
$R_{\max}$ GMF	$7,3.10^{11}$ Ω	2.10^{11} Ω
$\overline{\text{Log}R}$ GMF	6,3	5,8
Epaisseur bloc de GMF	20 nm	20 nm
Epaisseur maximum de GMF	1,5 μm	300 nm

Tableau 55: : Récapitulatif des caractéristiques électriques et morphologiques des feuillets ou amas de feuillets en fonction du chauffage de la suspension 3.

On a vu que l'augmentation de la concentration ne causait pas une augmentation du taux de recouvrement, mais principalement une augmentation de l'épaisseur des amas de GMF observés.

Concentration (g/L)	2.5 (suspension 1)	8 (suspension 3)	10 (suspension 2)
Epaisseur min (nm)	35	40	50
Epaisseur max (nm)	400	1000	500
Type de pointe	diamant	PtIr	diamant
$\overline{LogR}$	6,6	6,8	8,3

Tableau 56: Récapitulatif des caractéristiques électriques et morphologiques des feuillets ou amas de feuillets en fonction de la concentration des suspensions.

Il est clair que plus les ultrasons durent longtemps plus l'épaisseur des amas de GMF augmente. La taille des feuillets de GMF ne varie pas; elle est aux alentours de la vingtaine de nanomètres mais en revanche l'augmentation du nombre de feuillets exfoliés dans la suspension fait augmenter l'épaisseur des amas ou agrégats.

Durée des US (h)	5 (suspension 1)	20 (suspension 2)	24 (suspension 3)
Solvants	acétone	Acétone/ isopropanol	Acétone/ isopropanol /eau
Epaisseur min (nm)	20	20	25
Epaisseur max (nm)	400	500	1000

Tableau 57 : Récapitulatif des caractéristiques morphologiques des feuillets et dépôts en fonction de la durée des ultrasons.

Ces résultats nous ont permis de déterminer les paramètres utiles à la réalisation des feuillets de graphène. Il vaut mieux diminuer la durée des ultrasons, avoir plusieurs solvants dans la suspension et une faible concentration, pour observer des feuillets dans les meilleures conditions possibles. Nous pouvons donc tirer deux conclusions de la première partie du chapitre 4:

La première chose importante est qu'il a été possible de fabriquer des GMF de faible épaisseur par exfoliation liquide avec des solvants moins polluant et coûteux que du DMF ou du NMP.

Le deuxième point important est que les patches de GMF présentent de bonnes propriétés électriques.

Dans la suite du chapitre 4 nous avons présenté 5 suspensions que nous avons réalisées pouvant potentiellement donner des feuillets de graphène. Les voici résumées dans le tableau suivant l'ensemble des données recueillies à l'aide du CP AFM et du Raman:

Moyenne des échantillons	Suspension 4 (pointe PtIr)	Suspension 6 (pointe PtIr)	Suspension 6.1 (pointe diamant)	Suspension 7 (pointe PtIr)	Suspension 8 (pointe PtIr)
solvants	Acétone Isopropanol Eau Méthanol	Isopropanol Eau Méthanol	KOH Isopropanol Eau Méthanol	KOH Isopropanol	KOH Isopropanol Eau Méthanol
% KOH solution	-	-	5	33	10
Epaisseur min (nm)	15	8	10	40	5
Epaisseur max (nm)	200	200	200	500	1000
R_{min} or (Ω)	250	260	9000	220	2 600
LogR or	7,5	6,1	4,3	7,1	5,4
R_{min} GMF (Ω)	2600	1700	12000	6500	6000
LogR GMF	6,4	6	5,8	6,5-12	5,4-6,8
I_{1/2}2D	71	66	66	70	63
D/G	0,10	0,19	0,14	0,8	0,06
2D/G	0,30	0,39	0,33	0,22	0,36

Tableau 58: Comparaison des valeurs obtenues pour l'ensemble des suspensions

Nous avons réussi à montrer qu'il était possible d'améliorer les propriétés intrinsèques du GMF grâce à sa méthode de production. On a aussi démontré l'utilité du KOH dans la méthode de production des GMF et en quelle quantité l'utiliser pour obtenir un optimum de la résistance.

Sur ces 5 suspensions testées, seule les suspensions 6, 6.1 et 8 sont intéressantes dans le cadre d'un revêtement, car les mesures électriques microscopiques réalisées par AFM Résiscope donnent une résistance moyenne comprise entre $5 \leq \overline{\text{LogR}} \leq 6$. Les patches de GMF présentent une faible épaisseur, de quelques nanomètres par endroit.

Le chapitre 5 nous a permis de rassembler tous les essais de film et de revêtement réalisé par filtration de nos suspensions. Dans cette partie du travail nos caractérisations se sont reposées sur les mesures XPS et 4 pointes de type Van der Pauw.

Le tableau 58 résume les valeurs des résistances électriques mesurées ainsi que les différents paramètres caractérisant l'exfoliation des suspensions (quantité de KOH, pH de la suspension).

	% vol de KOH dans la suspension	pH de la suspension	R _s moyenne en (Ω/□)
Suspension 6	0	6	18
Suspension 6,1	5	10	540
Suspension 8	10	12	920
Suspension 7	33	14	1200

Tableau 59: Résumé des résistances par carré des différents films et des paramètres des suspensions.

La présence de KOH en faible quantité parmi les solvants utilisés pour l'exfoliation a pour conséquence de diminuer la quantité de défauts des feuillets et de diminuer l'épaisseur des feuillets comme vu dans le tableau 10. Cependant en augmentant ce pourcentage on a pu voir qu'une réaction d'oxydation des cycles carbonés avait lieu et que le carbone perdait son caractère sp^2 ; le film réalisé par filtration présente alors une résistance par carré bien supérieure.

En conclusions la suspension 6 a une résistance/carré plus faible que la référence publiée par Bae *et al.* en 2013 [14]. La résistance/carré publiée était de $125 \Omega/\square$, alors que nous venons de montrer qu'il est possible d'obtenir une résistance/carré de $15 \Omega/\square$. Les films obtenus par filtration des suspension 6.1, 8 et 7 donnent des résistances/carré inférieures aux résistances publiées par les équipes travaillant sur le graphène exfolié.

Malgré le fait que nous n'avons pas réussi à avoir un revêtement couvrant par la méthode du transfert de film, nous avons réussi à atteindre un seuil de percolation qui nous a permis par la méthode de Van der Pauw de mesurer la résistance/carré du transfert. Le tableau 12 compare les valeurs obtenues pour les films de la suspension 8 et les transferts du film de la suspension 8. Nous voyons que la résistance/carré moyenne est passée de $920 \Omega/\square$ pour le film à $67200 \Omega/\square$ pour le transfert.

	Suspension 8	Transfert suspension 8
Résistance/carré moyenne en $\Omega/\square$	920	67 200
Nombre de filtres mesurés	4	2
Ecart type En ($\Omega/\square$)	800	12 000

Tableau 60: Comparaison des mesures de résistance/carré $R_{\square}$ obtenues pour le film et le transfert de la suspension 8.

Nous pouvons donc dire que cette méthode est très difficile à mettre en œuvre et qu'un très grand nombre d'ajustements serait nécessaire avant d'envisager une application.

Par la suite nous avons essayé une nouvelle méthode de dépôt, le spray industrielle (USI). Si nous comparons les résultats obtenus pour le spray USI avec ceux d'un spray classique de la suspension 6.1. Dans les deux cas il n'a pas été possible de réaliser un film uniforme à la surface de nos échantillons. L'étude Raman concernant ces deux méthodes montre qu'il y a très peu de variation structurel du graphène. Cette méthode a quand même permis de recouvrir une plus grande surface de l'échantillon, ce qui laisse penser qu'avec une étude approfondie il sera possible de réaliser un revêtement uniforme.

Pour terminer le chapitre 5 nous avons réalisé des dépôts sur des substrats simulant des contacts électriques pour tester leurs capacités en tant que revêtement pour la connectique. Pour les dépôts à 80 passages, après une vingtaine de cycles le comportement est équivalent à celui de l'or de référence. Avec le spray à 100 passages μ croît très lentement après le minimum

enregistré vers 25 cycles. Ce minimum est légèrement plus bas ($\mu_{\min}=0.19$ au lieu de 0.21 pour 80 passages) en revanche la cinétique d'augmentation de μ est bien plus lente. Le comportement électrique est très satisfaisant avec $R_0=1.1 \text{ m}\Omega$ pour 80 passages et $R_0=1.3 \text{ m}\Omega$ pour 100 passages. Le gain sur le comportement en frottement ne se fait pas au détriment des propriétés électriques du fait d'une meilleure homogénéité des blocs déposés de la suspension 6.

L'observation des traces de frottement permet de voir qu'une plus grande quantité de matière est déposée sur le substrat avec le spray de la suspension 6.1 qu'avec la suspension 6. C'est sans doute la raison principale du très bon comportement en frottement de cette suspension et des valeurs de résistance en statique élevées. La surface n'étant pas uniformément recouverte deux essais différents sont reproduits ci-dessous afin de confirmer la tendance.

Nous avons donc montré qu'un revêtement réalisé à partir de la suspension 6 et 6.1 permettait d'améliorer le coefficient de frottement du contact électrique (diminuant donc les dégradations mécaniques de celui-ci) tout en augmentant pas les valeurs de résistance du contact.

En conclusion, lors de ce travail nous avons réalisé des feuillets de graphène en partant de solvants moins nocifs et coûteux que le NMP ou le DMF. nous avons réalisé pour la première fois des images électriques de feuillets de graphène. Nous avons montré qu'il était possible d'optimiser les propriétés des feuillets de graphène en jouant sur leur méthode de production ainsi que sur les solvants servant à l'exfoliation. Par la suite nous avons réalisé des films de plusieurs centimètres carrés ayant des résistances par carré plus faibles que les résultats présentés dans la littérature concernant le graphène obtenu par exfoliation liquide. Nous avons même obtenu avec la suspension 6 d'isopropanol, eau et méthanol des valeurs bien inférieures à la référence publiée par Bae et al. Nous avons réalisé des revêtements que nous avons pu tester avec un tribomètre et avons montré qu'avec un revêtement à base de graphène le contact électrique était préservé grâce à une forte diminution du coefficient de frottement et que la résistance électrique quant à elle n'était pas dégradée.

Cependant il y a un certain nombre de points intéressants pouvant donner suite à des approfondissements, comme réaliser une vraie étude sur la réalisation de revêtement par spray ultrasonique ou encore sur l'amélioration du transfert de film obtenu par filtration. Il est certainement encore possible d'améliorer les propriétés des feuillets de graphène en optimisant encore le procédé ou en explorant de nouveaux solvants.

- [1] I. Gillet-Torloting, « Contribution à l'étude des raccordements électriques utilisés dans l'industrie automobile. Influence de l'étamage des brins conducteurs. », Thèse Doctorat, Paris 6, France, 1991.
- [2] C. Le Gall, « Etude des phénomènes de dégradation dans les contacts électriques bas niveau soumis à des micro-vibrations. », Thèse de doctorat, Paris 6, France, 1995.
- [3] P. Newton, « Caractérisation physico-chimique, tribologique et électrique de films minces de polyacrylonitrile pyrolysées en vue de leur application comme revêtement terminal de connecteurs électriques bas-niveau », Thèse Doctorat, Paris 6, France, 1995.
- [4] C. Poulain, « Etude et modélisation des contacts électriques bas niveau des contacteurs électromagnétiques en régime statique et dynamique. », Thèse de doctorat, Paris 6, France, 1996.
- [5] S. Guessab, « Etude de films de polyacrylonitrile post-traités en vue d'une utilisation comme revêtements de contacts électriques bas-niveau », Thèse Doctorat, Paris 6, France, 1998.
- [6] L. Tristani., « Fiabilisation des connecteurs électriques soumis à des micro vibrations. » Thèse de doctorat de l'Université Paris XI, 2000.
- [7] D. Alamarguy, « Etude de couches moléculaires organiques pour la protection des contacts électriques bas niveau », Thèse Doctorat, Université Paris 11, 2004.
- [8] R. Belakhdar, « Etude des mécanismes de fretting dans les contacts électriques bas-niveau étamés », Thèse Doctorat, Université de Paris-Sud, France, 2009.
- [9] S. Correia, « Etude des propriétés électriques, tribologiques et physico-chimiques de revêtements étamés pour des applications en connectique automobile », 2009.
- [10] alessandro Benedetto, « Grafting of organic thin films to act as dry boundary lubricants for the protection of electrical contacts », PARIS 11, ORSAY, 2008.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669, oct. 2004.
- [12] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, et A. K. Geim, « Two-dimensional atomic crystals », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, n° 30, p. 10451-10453, juill. 2005.
- [13] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, et A. K. Geim, « Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, n° 18, p. 187401, oct. 2006.
- [14] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, et S. Iijima, « Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, n° 8, p. 574-578, août 2010.
- [15] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, et J. N. Coleman, « High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 9, p. 563-568, sept. 2008.

- [16] J. N. Coleman, « Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, n° 23, p. 3680-3695, 2009.
- [17] S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, N. P. P. Niraj, Z.-T. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, et J. N. Coleman, « Towards Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents », *Adv. Mater.*, vol. 20, n° 10, p. 1876-1881, 2008.
- [18] U. Khan, H. Porwal, A. O'Neill, K. Nawaz, P. May, et J. N. Coleman, « Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration », *Langmuir*, vol. 27, n° 15, p. 9077-9082, 2011.
- [19] R. J. Smith, P. J. King, C. Wirtz, G. S. Duesberg, et J. N. Coleman, « Lateral size selection of surfactant-stabilised graphene flakes using size exclusion chromatography », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 531, p. 169-172, avr. 2012.
- [20] K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B. M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, et J. N. Coleman, « Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids », *Nat. Mater.*, vol. 13, n° 6, p. 624-630, juin 2014.
- [21] S. Noël, L. Baraton, D. Alamarguy, A. Jaffre, P. Viel, S. Palacin, et F. Hauquier, « Graphene Films for Corrosion Protection of Gold Coated Cuprous Substrates in View of an Application to Electrical Contacts », in *2012 IEEE 58th Holm Conference on Electrical Contacts (Holm)*, 2012, p. 1-7.
- [22] P. J. Blau, « A model for run – in and other transitions in sliding friction », *Journal of tribology*, p. 537-544., 1987.
- [23] C. Y. Poon et B. Bhushan, « Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler », *Wear*, vol. 190, n° 1, p. 76-88, nov. 1995.
- [24] A. Majumdar et B. Bhushan, « Role of Fractal Geometry in Roughness Characterization and Contact Mechanics of Surfaces », *J. Tribol.*, vol. 112, n° 2, p. 205-216, avr. 1990.
- [25] L. Féchant, *Le contact électrique. Phénomènes physiques et matériaux*. Hermes science publication, 1996.
- [26] H. Hertz, « Ueber die Berührung fester elastischer Körper/ A propos du corps élastique solide tactile », p. 156-171, 2009-1882.
- [27] J. A. Greenwood et J. B. P. Williamson, « Contact of Nominally Flat Surfaces », *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 295, n° 1442, p. 300-319, déc. 1966.
- [28] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [29] P. G. Slade, *Electrical Contacts: Principles and Applications, Second Edition*. CRC Press, 2013.
- [30] M. Nakamura, « Computer simulation for the constriction resistance depending on the form of conducting spots », *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. Part A*, vol. 18, n° 2, p. 382-384, juin 1995.

- [31] R. Holm, « Über metallische kontaktwiderstände/Electric contact Handbook », - *Wiss. Veröff Siemens Werken* 7, p. 87, 1958-1929.
- [32] L. Boyer, S. Noel, et F. Houzé, « Constriction resistance of a multispot contact : an improved analytical expression. », *IEEE Trans CPMT*, n° 14, p. 134-136, 1991.
- [33] J. A. Greenwood, « Constriction resistance and the real area of contact », *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 17, p. 1621-1632, 1966.
- [34] M. Nakamura, « Constriction resistance of conducting spots by the boundary element method », *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.*, vol. 16, n° 3, p. 339-343, mai 1993.
- [35] G. zambelli, *Matériaux et contacts : une approche tribologique*, Technique de l'ingénieur. 1998.
- [36] « ASTM ». Norme G 40-90 A., 1990.
- [37] B. Bhushan, *Introduction to Tribology*. John Wiley & Sons, 2002.
- [38] N.-P. Suh, *Tribophysics*, Prentice Hall. MIT, 1986.
- [39] K. Holmberg et A. Matthews, *Coating Tribology*, Tribology Series, 28 Editor. 1994.
- [40] D. A. Rigney, L. H. Chen, M. G. S. Naylor, et A. R. Rosenfield, « Wear processes in sliding systems », *Wear*, vol. 100, n° 1-3, p. 195-219, déc. 1984.
- [41] OCDE, « Frottement, usure et lubrification », . Organisation pour la Coopération et le Développement Economique, 1969.
- [42] G. Pomey et H. P. Lieurade, « Essais de fatigue », *Technique de l'ingénieur*, p. M 130-131.
- [43] N. P. Suh, « The delamination theory of wear », *Wear*, vol. 25, n° 1, p. 111-124, juill. 1973.
- [44] T. E. Graedel et C. Leygraf, « Atmospheric Corrosion. », *Electrochemical Society Series, Wiley Interscience*, 2000.
- [45] P. Eriksson, C. Carlsson, et I. Odnevall Wallinder, « Transactions on Components and Packaging », *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, p. 99, 2001.
- [46] J. Bernard, *L'oxydation des métaux II*, vol. Gauthier-Villars, Paris. 1964.
- [47] M. Pinnel, H. Tompkins, et D. Heath, « J. Vac. Sci. Technol. 16(2) », vol. 16 (2), p. 161, 1979.
- [48] T. N. Rhodin, « Low Temperature Oxidation of Copper. I. Physical Mechanism1a », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, n° 11, p. 5102-5106, nov. 1950.
- [49] F. Bouillon, « Sur l'oxydation sèche du cuivre et de ses alliages II.-Etude de l'oxydation isotherme du cuivre pur », *Bull. Sociétés Chim. Belg.*, vol. 60, n° 9-10, p. 451-458, janv. 1951.
- [50] B. Perrin et J. Simon, « 2nd International Conference on Connectors. La Ferté Bernard », p. 147, 1999.
- [51] M. Antler, « Survey of Contact Fretting in Electrical Connectors », vol. CHMT 8, n° 1, p. 87-104, 1985.

- [52] M. Braunovic et He, « Effect of Lubrication on the Contact Resistance Behavior of Tin-Plated Electrical », *Proc. of the 18th ICEC*, p. 359-369., 1994.
- [53] A. Sato et C. Mehrabian, « Metall. Trans. », *Metall. Trans.*, p. 443-451, 1976.
- [54] S. Noel, L. Boyer, et F. Houze, « Electrical and tribological properties of lubricated nickel coating for low level connectors. », *Proc. 16th ICEC, Loughborough, UK*, 1992.
- [55] M. Antler, « Contact Fretting of Electronic Connectors », *IEICE TRANS ELECTRON*, 1999.
- [56] M. Antler, N. Aukland, H. Hardee, et A. Wehr, « Recovery of severely degraded tin-lead plated connector contacts due to fretting corrosion », in , *Proceedings of the Forty-Third IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*, 1997, p. 20-32.
- [57] I. Langmuir, « Trans. Faraday Soc. 15 », 1920, p. 62.
- [58] K. Blodgett, « Phys. Rev. 51 », 1937, vol. 51, p. 964.
- [59] S. Noel, D. Alamarguy, F. Hauquier, F. Houze, P. Viel, et S. Palacin, « Electrical Conduction Properties of Molecular Ultrathin Layers in a Nanocontact », in *2010 Proceedings of the 56th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*, 2010, p. 1-7.
- [60] J. Scherer, M. R. Vog, et R. J. Behm, « J Langmuir 13 », p. 7045, 1997.
- [61] S. Noël, F. Houze, L. Boyer, Z. Mekhalif, R. Caudano, et J Delhalle, « Self assembled monolayers of alkanethiols on nickel surfaces for low level electrical contact application », présenté à 43th Holm Conference on Electrical Contact, Philadelphia, USA, 1999.
- [62] S. Guessab, L. Boyer, F. Houzé, S. Noël, et O. Schneegans, « Influence of temperature and pressure on the static contact resistance of vacuum heat-treated polyacrylonitrile films », *Synth. Met.*, vol. 118, n° 1-3, p. 121-132, mars 2001.
- [63] F. Hauquier, D. Alamarguy, P. Viel, S. Noël, A. Filoramo, V. Huc, F. Houzé, et S. Palacin, « Conductive-probe AFM characterization of graphene sheets bonded to gold surfaces », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, n° 7, p. 2920-2926, janv. 2012.
- [64] K. Dalla Francesca, S. Noel, A. Vecchiola, F. Houze, P. Chrtien, D. Alamarguy, et A. Jaffre, « Electrical characterization of graphene-like films at microscopic and macroscopic scale », in *IEEE 60th Holm Conference on Electrical Contacts (Holm)*, 2014, p. 1-8.
- [65] sophie Noël, « Developments in functional surfaces for electrical contacts », présenté à 59th Holm conference, Newport, USA, 2013.
- [66] G. Moore, « Cramming more components onto integrated circuits », 1998.
- [67] H. Takato, K. Sunouchi, N. Okabe, A. Nitayama, K. Hieda, F. Horiguchi, et F. Masuoka, « High performance CMOS surrounding gate transistor (SGT) for ultra high density LSIs », in *Electron Devices Meeting, 1988. IEDM '88. Technical Digest., International*, 1988, p. 222-225.
- [68] F. Balestra, S. Cristoloveanu, M. Benachir, J. Brini, et T. Elewa, « Double-gate silicon-on-insulator transistor with volume inversion: A new device with greatly enhanced performance », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 8, n° 9, p. 410-412, sept. 1987.
- [69] I. Appelbaum, B. Huang, et D. J. Monsma, « Electronic measurement and control of spin transport in silicon », *Nature*, vol. 447, n° 7142, p. 295-298, mai 2007.

- [70] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, et M. S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, 2001.
- [71] D. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. Wiley-IEEE Press, 2006.
- [72] F. Schwierz, « Graphene transistors », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, n° 7, p. 487-496, juill. 2010.
- [73] E. Quesnel, F. Roux, F. Emieux, P. Faucherand, E. Kymakis, George Volonakis, F. Giustino, B. Martín-García, I. Moreels, S. A. Gürsel, A. B. Yurtcan, V. D. Noto, A. Talyzin, I. Baburin, D. Tranca, G. Seifert, Luigi Crema, G. Speranza, V. Tozzini, P. Bondavalli, G. Pognon, C. Botas, Daniel Carriazo, G. Singh, T. Rojo, G. Kim, W. Yu, C. P. Grey, et V. Pellegrini, « Graphene-based technologies for energy applications, challenges and perspectives », *2D Mater.*, vol. 2, n° 3, p. 30204, 2015.
- [74] M. S. Fuhrer, B. M. Kim, T. Dürkop, et T. Brintlinger, « High-Mobility Nanotube Transistor Memory », *Nano Lett.*, vol. 2, n° 7, p. 755-759, 2002.
- [75] J.-M. Bethoux, H. Happy, A. Siligaris, G. Dambrine, J. Borghetti, V. Derycke, et J.-P. Bourgoin, « Active properties of carbon nanotube field-effect transistors deduced from S parameters measurements », *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 5, n° 4, p. 335-342, juill. 2006.
- [76] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, et H. L. Stormer, « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Commun.*, vol. 146, n° 9-10, p. 351-355, juin 2008.
- [77] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et C. N. Lau, « Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 3, p. 902-907, 2008.
- [78] I. Ovid'ko, « Mechanical properties of graphene », *Advanced Materials*, 2013.
- [79] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, et M. S. Fuhrer, « Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂ », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 4, p. 206-209, avr. 2008.
- [80] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, et K. Kim, « A roadmap for graphene », *Nature*, vol. 490, n° 7419, p. 192-200, oct. 2012.
- [81] A. K. Geim et I. V. Grigorieva, « Van der Waals heterostructures », *Nature*, vol. 499, n° 7459, p. 419-425, juill. 2013.
- [82] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, et P. Kim, « Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene », *Nature*, vol. 438, n° 7065, p. 201-204, nov. 2005.
- [83] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, p. 56-58, 1991.
- [84] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, et R. E. Smalley, « C₆₀: Buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, n° 6042, p. 162-163, nov. 1985.
- [85] S. N. F. Mott et H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*. Courier Corporation, 1958.
- [86] E. Schrodinger, *Memoires sur la mecanique ondulatoire*, Librairie Felix Alcan. Paris, 1988.
- [87] M. Freitag, « Graphene: Trilayers unravelled », *Nat. Phys.*, vol. 7, n° 8, p. 596-597, août 2011.

- [88] O. V. Yazyev et M. I. Katsnelson, « Magnetic Correlations at Graphene Edges: Basis for Novel Spintronics Devices », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 4, p. 47209, janv. 2008.
- [89] A. V. Rozhkov, G. Giavaras, Y. P. Bliokh, V. Freilikher, et F. Nori, « Electronic properties of mesoscopic graphene structures: Charge confinement and control of spin and charge transport », *Phys. Rep.*, vol. 503, n° 2–3, p. 77–114, juin 2011.
- [90] M. Aoki et H. Amawashi, « Dependence of band structures on stacking and field in layered graphene », *Solid State Commun.*, vol. 142, n° 3, p. 123–127, avr. 2007.
- [91] F. Guinea, A. H. Castro Neto, et N. M. R. Peres, « Electronic states and Landau levels in graphene stacks », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 24, p. 245426, juin 2006.
- [92] M. Koshino et E. McCann, « Gate-induced interlayer asymmetry in ABA-stacked trilayer graphene », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 12, p. 125443, mars 2009.
- [93] J. Vaari, J. Lahtinen, et P. Hautojärvi, « The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001) », *Catal. Lett.*, vol. 44, n° 1–2, p. 43–49, mars 1997.
- [94] N. R. Gall', E. V. Rut'kov, et A. Y. Tontegode, « Interaction of silver atoms with iridium and with a two-dimensional graphite film on iridium: Adsorption, desorption, and dissolution », *Phys. Solid State*, vol. 46, n° 2, p. 371–377, févr. 2004.
- [95] D. E. Starr, E. M. Pazhetnov, A. I. Stadnichenko, A. I. Boronin, et S. K. Shaikhutdinov, « Carbon films grown on Pt(1 1 1) as supports for model gold catalysts », *Surf. Sci.*, vol. 600, n° 13, p. 2688–2695, juill. 2006.
- [96] H. H. Madden, J. Küppers, et G. Ertl, « Interaction of carbon monoxide with (110) nickel surfaces », *J. Chem. Phys.*, vol. 58, n° 8, p. 3401–3410, avr. 1973.
- [97] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, et R. S. Ruoff, « Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils », *Science*, vol. 324, n° 5932, p. 1312–1314, mai 2009.
- [98] L. P. Biró et P. Lambin, « Grain boundaries in graphene grown by chemical vapor deposition », *New J. Phys.*, vol. 15, n° 3, p. 35024, mars 2013.
- [99] S. Santangelo, G. Messina, A. Malara, N. Lisi, T. Dikonimos, A. Capasso, L. Ortolani, V. Morandi, et G. Faggio, « Taguchi optimized synthesis of graphene films by copper catalyzed ethanol decomposition », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 41, p. 73–78, janv. 2014.
- [100] A. Siokou, F. Ravani, S. Karakalos, O. Frank, M. Kalbac, et C. Galiotis, « Surface refinement and electronic properties of graphene layers grown on copper substrate: An XPS, UPS and EELS study », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 23, p. 9785–9790, sept. 2011.
- [101] P. J. Wessely et U. Schwalke, « Insitu CCVD grown bilayer graphene transistors for applications in nanoelectronics », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 291, p. 83–86, févr. 2014.
- [102] H. Ueta, M. Saida, C. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki, et S. Yamamoto, « Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(1 1 1) by a supersonic methane beam », *Surf. Sci.*, vol. 560, n° 1–3, p. 183–190, juill. 2004.

- [103] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, et J. Kong, « Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 1, p. 30-35, 2008.
- [104] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, et W. A. de Heer, « Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 52, p. 19912-19916, déc. 2004.
- [105] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, et W. A. de Heer, « Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene », *Science*, vol. 312, n° 5777, p. 1191-1196, mai 2006.
- [106] V. Ramachandran, M. F. Brady, A. R. Smith, R. M. Feenstra, et D. W. Greve, « Preparation of atomically flat surfaces on silicon carbide using hydrogen etching », *J. Electron. Mater.*, vol. 27, n° 4, p. 308-312, avr. 1998.
- [107] Y. Wei et Z. Sun, « Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, n° 5-6, p. 311-321, oct. 2015.
- [108] K. Parvez, S. Yang, X. Feng, et K. Müllen, « Exfoliation of graphene via wet chemical routes », *Synth. Met.*, vol. 210, Part A, p. 123-132, déc. 2015.
- [109] A. Hadi, J. Karimi-Sabet, S. M. A. Moosavian, et S. Ghorbanian, « Optimization of graphene production by exfoliation of graphite in supercritical ethanol: A response surface methodology approach », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 107, p. 92-105, janv. 2016.
- [110] Y. Jin, M. Jia, M. Zhang, et Q. Wen, « Preparation of stable aqueous dispersion of graphene nanosheets and their electrochemical capacitive properties », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 264, p. 787-793, janv. 2013.
- [111] N. Song, J. Jia, W. Wang, Y. Gao, Y. Zhao, et Y. Chen, « Green production of pristine graphene using fluid dynamic force in supercritical CO₂ », *Chem. Eng. J.*, vol. 298, p. 198-205, août 2016.
- [112] S.-L. Zhang, Z. Zhang, et W.-C. Yang, « High-yield exfoliation of graphene using ternary-solvent strategy for detecting volatile organic compounds », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, Part A, p. 323-328, janv. 2016.
- [113] Y. Cao, G. Li, et X. Li, « Graphene/layered double hydroxide nanocomposite: Properties, synthesis, and applications », *Chem. Eng. J.*, vol. 292, p. 207-223, mai 2016.
- [114] J. N. Coleman, U. Khan, et Y. K. Gun'ko, « Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 6, p. 689-706, 2006.
- [115] J. N. Coleman, « Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene », *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, n° 1, p. 14-22, 2012.
- [116] C. M. Hansen, « The three-dimensional solubility parameter - key to paint component affinities: solvents, plasticizers, polymers, and resins. II. Dyes, emulsifiers, mutual solubility and compatibility, and pigments. III. Independent calculation of the parameter components », *J. Paint Technol.*, vol. 39, n° 511, p. 505-510, 1967.

- [117] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*. CRC Press, 2007.
- [118] A. A. Green et M. C. Hersam, « Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 12, p. 4031-4036, 2009.
- [119] D. Tasis, K. Papagelis, P. Spiliopoulos, et C. Galiotis, « Efficient exfoliation of graphene sheets in binary solvents », *Mater. Lett.*, vol. 94, p. 47-50, mars 2013.
- [120] A. Nikolakopoulou, D. Tasis, L. Sygellou, et P. Lianos, « Dispersion of graphene in organic solvents and their use for improving efficiency of dye- and quantum dot-sensitized solar cells », *Electrochimica Acta*, vol. 139, p. 54-60, sept. 2014.
- [121] K.-G. Zhou, N.-N. Mao, H.-X. Wang, Y. Peng, et H.-L. Zhang, « A Mixed-Solvent Strategy for Efficient Exfoliation of Inorganic Graphene Analogues », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, n° 46, p. 10839-10842, 2011.
- [122] M. Yi, Z. Shen, X. Zhang, et S. Ma, « Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen solubility parameters », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 2, p. 25301, janv. 2013.
- [123] A. Ciesielski et P. Samorì, « Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n° 1, p. 381-398, déc. 2013.
- [124] U. Khan, A. O'Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz, et J. N. Coleman, « Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation », *Carbon*, vol. 50, n° 2, p. 470-475, févr. 2012.
- [125] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, et J. N. Coleman, « High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene », *Small*, vol. 6, n° 7, p. 864-871, 2010.
- [126] M. Cano, U. Khan, T. Sainsbury, A. O'Neill, Z. Wang, I. T. McGovern, W. K. Maser, A. M. Benito, et J. N. Coleman, « Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains », *Carbon*, vol. 52, p. 363-371, févr. 2013.
- [127] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, et R. B. Kaner, « A Chemical Route to Graphene for Device Applications », *Nano Lett.*, vol. 7, n° 11, p. 3394-3398, 2007.
- [128] H. Y. Mao, Y. H. Lu, J. D. Lin, S. Zhong, A. T. S. Wee, et W. Chen, « Manipulating the electronic and chemical properties of graphene via molecular functionalization », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 88, n° 2, p. 132-159, mai 2013.
- [129] « Graphos », *société de production de graphène oxidé*. .
- [130] A. Catheline, L. Ortolani, V. Morandi, M. Melle-Franco, C. Drummond, C. Zakri, et A. Pénicaud, « Solutions of fully exfoliated individual graphene flakes in low boiling point solvents », *Soft Matter*, vol. 8, n° 30, p. 7882-7887, juill. 2012.
- [131] M. Yi et Z. Shen, « Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene », *Carbon*, vol. 78, p. 622-626, nov. 2014.
- [132] N.-W. Pu, C.-A. Wang, Y.-M. Liu, Y. Sung, D.-S. Wang, et M.-D. Ger, « Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 43, n° 1, p. 140-146, janv. 2012.

- [133] N. Behabtu, J. R. Lomeda, M. J. Green, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, D. V. Kosynkin, D. Tsentelovich, A. N. G. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J. M. Tour, et M. Pasquali, « Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, n° 6, p. 406-411, juin 2010.
- [134] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, et B. H. Hong, « Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes », *Nature*, vol. 457, n° 7230, p. 706-710, févr. 2009.
- [135] G. Jo, M. Choe, C.-Y. Cho, J. H. Kim, W. Park, S. Lee, W.-K. Hong, Tae-Wook Kim, S.-J. Park, B. H. Hong, Y. H. Kahng, et T. Lee, « Large-scale patterned multi-layer graphene films as transparent conducting electrodes for GaN light-emitting diodes », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 17, p. 175201, 2010.
- [136] W. Cai, Y. Zhu, X. Li, R. D. Piner, et R. S. Ruoff, « Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 12, p. 123115, sept. 2009.
- [137] S. De, P. J. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. M. Doherty, Y. Hernandez, G. S. Duesberg, et J. N. Coleman, « Flexible, Transparent, Conducting Films of Randomly Stacked Graphene from Surfactant-Stabilized, Oxide-Free Graphene Dispersions », *Small*, vol. 6, n° 3, p. 458-464, févr. 2010.
- [138] L. Zhang, H. Liu, Y. Zhao, X. Sun, Y. Wen, Y. Guo, X. Gao, C. Di, G. Yu, et Y. Liu, « Inkjet Printing High-Resolution, Large-Area Graphene Patterns by Coffee-Ring Lithography », *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 3, p. 436-440, janv. 2012.
- [139] C.-J. Shih, A. Vijayaraghavan, R. Krishnan, R. Sharma, J.-H. Han, M.-H. Ham, Z. Jin, S. Lin, G. L. C. Paulus, N. F. Reuel, Q. H. Wang, D. Blankschtein, et M. S. Strano, « Bi- and trilayer graphene solutions », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, n° 7, p. 439-445, juill. 2011.
- [140] M. Layani, M. Gruchko, O. Milo, I. Balberg, D. Azulay, et S. Magdassi, « Transparent Conductive Coatings by Printing Coffee Ring Arrays Obtained at Room Temperature », *ACS Nano*, vol. 3, n° 11, p. 3537-3542, nov. 2009.
- [141] A. Vecchiola, « Développement d'une imagerie de résistance électrique locale par AFM à pointe conductrice en mode contact intermittent », Paris 11, 2015.
- [142] O. Schneegans, « Développement d'une technique d'imagerie de résistance électrique locale à l'aide d'un microscope à force atomique à pointe conductrice », Thèse Doctorat, Paris 6, 1998.
- [143] S. S. Nanda, M. J. Kim, K. S. Yeom, S. S. A. An, H. Ju, et D. K. Yi, « Raman spectrum of graphene with its versatile future perspectives », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 80, p. 125-131, juin 2016.
- [144] A. C. Ferrari, « Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects », *Solid State Commun.*, vol. 143, n° 1-2, p. 47-57, juill. 2007.
- [145] D. Briggs et M. . Seah, « Practical surface analysis », *J. Wiley and sons*, 1983.
- [146] D. David et R. Caplan, « Methodes usuelles de caractérisation des surfaces », Paris, p. 48.
- [147] G. Hollinger, « Spectroscopie de photoélectrons : XPS, ESCA, UPS. », p. 2625, 1986.

- [148] U. Khan, I. O'Connor, Y. K. Gun'ko, et J. N. Coleman, « The preparation of hybrid films of carbon nanotubes and nano-graphite/graphene with excellent mechanical and electrical properties », *Carbon*, vol. 48, n° 10, p. 2825-2830, août 2010.
- [149] S. De et J. N. Coleman, « Are there fundamental limitations on the sheet resistance and transmittance of thin graphene films? », *ACS Nano*, vol. 4, n° 5, p. 2713-2720, mai 2010.
- [150] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, et T. Seyller, « Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide », *Nat. Mater.*, vol. 8, n° 3, p. 203-207, mars 2009.
- [151] J. Lu, H. Zhang, W. Shi, Z. Wang, Y. Zheng, T. Zhang, N. Wang, Z. Tang, et P. Sheng, « Graphene Magnetoresistance Device in van der Pauw Geometry », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 7, p. 2973-2977, juill. 2011.
- [152] A. S. Mayorov, R. V. Gorbachev, S. V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L. A. Ponomarenko, P. Blake, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, et A. K. Geim, « Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 6, p. 2396-2399, juin 2011.
- [153] W. Chen, L. Yan, et P. R. Bangal, « Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves », *Carbon*, vol. 48, n° 4, p. 1146-1152, avr. 2010.
- [154] T. Baghdadli, S. Ould Saad Hamady, S. Gautier, J. Martin, M. Bouchaour, N. Maloufi, P. Miska, B. Benyoucef, et A. Ougazzaden, « Optimisation des contacts Métal/Semi-conducteur et caractérisation électrique de matériaux grand gap à base de nitrure de gallium », *Journal of electron devices*, p. 101-103, 2007.
- [155] O. Schneegans, F. Houze, R. Meyer, et L. Boyer, « Study of the local electrical properties of metal surfaces using an AFM with a conducting probe », *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. Part A*, vol. 21, n° 1, p. 76-81, mars 1998.
- [156] H. Ajlani, R. Othmen, A. Cavanna, A. Madouri, et M. Oueslati, « Raman spectroscopy study of annealed incommensurate graphene bilayer on SiO₂ substrate », *Superlattices Microstruct.*, vol. 90, p. 96-106, févr. 2016.
- [157] J.-L. Song et X. Wang, « Effect of incorporation of reduced graphene oxide on ZnO-based dye-sensitized solar cells », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 81, p. 14-18, juill. 2016.
- [158] H. Shan, X. Li, Y. Cui, D. Xiong, B. Yan, D. Li, A. Lushington, et X. Sun, « Sulfur/Nitrogen Dual-doped Porous Graphene Aerogels Enhancing Anode Performance of Lithium Ion Batteries », *Electrochimica Acta*, vol. 205, p. 188-197, juill. 2016.
- [159] I. Childres, L. Jauregui, W. Park, H. Cao, et Y. Chen, « Raman_Spectroscopy_of_Graphene_and related materials », in *Raman spectroscopy of graphene*, p. 20.
- [160] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, « Raman spectroscopy in graphene », *Phys. Rep.*, vol. 473, n° 5-6, p. 51-87, avr. 2009.

- [161] C. Cong, T. Yu, K. Sato, J. Shang, R. Saito, G. F. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, « Raman Characterization of ABA- and ABC-Stacked Trilayer Graphene », *ACS Nano*, vol. 5, n° 11, p. 8760-8768, nov. 2011.
- [162] C. D. Wagner, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1979.
- [163] J. Díaz-Terán, D. M. Nevskaja, J. L. G. Fierro, A. J. López-Peinado, et A. Jerez, « Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 60, n° 1-3, p. 173-181, juin 2003.
- [164] Y. C. G. Kwan, G. M. Ng, et C. H. A. Huan, « Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum », *Thin Solid Films*, vol. 590, p. 40-48, sept. 2015.
- [165] W. Wang, Q. Peng, Y. Dai, Z. Qian, et S. Liu, « Distinctive nanofriction of graphene coated copper foil », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 117, p. 406-411, mai 2016.
- [166] P. Fan, L. Wang, J. Yang, F. Chen, et M. Zhong, « Graphene/poly(vinylidene fluoride) composites with high dielectric constant and low percolation threshold », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 36, p. 365702, sept. 2012.
- [167] C. Yang, X. Hou, Z. Li, X. Li, L. Yu, et Z. Zhang, « Preparation of surface-modified lanthanum fluoride-graphene oxide nanohybrids and evaluation of their tribological properties as lubricant additive in liquid paraffin », *Appl. Surf. Sci.*
- [168] E. J. Sandoz-Rosado, O. A. Tertuliano, et E. J. Terrell, « An atomistic study of the abrasive wear and failure of graphene sheets when used as a solid lubricant and a comparison to diamond-like-carbon coatings », *Carbon*, vol. 50, n° 11, p. 4078-4084, sept. 2012.
- [169] E. Sandoz-Rosado, Y. Gao, A. Navratil, J. Hone, E. J. Terrell, et R. Martens, « Reducing contact resistance of macro-scale separable electrical contacts with single-layer graphene coatings », in *2014 IEEE 60th Holm Conference on Electrical Contacts (Holm)*, 2014, p. 1-5.
- [170] D. Berman, A. Erdemir, et A. V. Sumant, « Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces », *Carbon*, vol. 54, p. 454-459, avr. 2013.
- [171] D. Berman, A. Erdemir, et A. V. Sumant, « Graphene: a new emerging lubricant », *Mater. Today*, vol. 17, n° 1, p. 31-42, janv. 2014.
- [172] D. Berman, A. Erdemir, et A. V. Sumant, « Graphene as a protective coating and superior lubricant for electrical contacts », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, n° 23, p. 231907, déc. 2014.
- [173] F. Mao, U. Wiklund, A. M. Andersson, et U. Jansson, « Graphene as a lubricant on Ag for electrical contact applications », *J. Mater. Sci.*, vol. 50, n° 19, p. 6518-6525, juill. 2015.

PUBLICATIONS DURANT LA THESE

CONFERENCES AVEC ACTES

- 06/2016** Soft ultrasonic exfoliation of multilayer graphen for an application to electrical contact, **K. Dalla Francesca**, S. Noel, D. Brunel, F.Houzé, P. Chrétien A.Jaffré, D. Almarguy, 28th ICEC International conference on electrical contact, Edinburg, UK, pp xx-yy , Acts of 28th ICEC
- 10/2014** Electrical characterization of graphene like films at microscopic and macroscopic scale, **K. Dalla Francesca**, S. Noel, A.Vecchiola, F. Houzé, D. Almarguy, A.Jaffré, 60th IEEE HOLM Conference on Electrical Contacts, Nouvelle Orleans, USA, pp xx-yy , Acts of 60th IEEE Holm conference on electrical contacts

COMMUNICATIONS AVEC ACTES

- 05/2014** *Morphological and electrical characterizations of graphene exfoliated by liquid way"*, **K. Dalla Francesca**, S. Noel, F. Houzé, A. Vecchiola, A. Jaffré 4th graphene 2014, Toulouse, France
- 03/2014** Caractérisations morphologique et électrique de graphène déposé par voie liquide, **K. Dalla Francesca**, S. Noel, F. Houzé, D. Almarguy, A. Jaffré Forum des Microscopies à sonde locale, Montauban, France
- 04/2013** Dépôt de graphene par voie liquide et caractérisations morphologique et électrique, **K. Dalla Francesca**, S. Noel, F. Houzé, D. Almarguy, A. Jaffré GDR-I GNT 2013, Lorient, France

Soft ultrasonic exfoliation of multilayer graphene for an application to electrical contacts

K. Dalla Francesca*, S. Noël*, D. Brunel*✉,

F. Houzé* P. Chrétien*, A. Jaffre*, D. Alamarguy*

*GeePs, UMR 8507 CNRS-CentraleSupélec, Univ. Paris-Sud,
UPMC, Paris-Saclay, 11 rue Joliot-Curie,
91190 Gif-sur-Yvette, France
sophie.noel@supelec.fr

*L2E, Université Pierre et Marie Curie-Sorbonne
Universités, Campus Jussieu, Paris, France

Abstract— Graphene has been extensively studied for many years mainly for electronic devices because of its outstanding conduction properties. Much work has also been devoted to nanocomposite fabrication where the graphene flakes are mixed to a matrix to confer improved mechanical properties. In both cases the properties of the flakes have a major role on the properties of the films. In a first study we have investigated the nano scale electrical properties of graphene flakes obtained from different exfoliation processes varying the solvents and the ultrasonic treatments. The work presented here describes two different methods to build films from these flakes: vacuum filtration and spraying. In the former case a transfer process was established. The structural, chemical and electrical properties of such films are investigated and analyzed; the possible applications to electrical contacts are then discussed.

Keywords—graphene; liquid exfoliation; electrical contact

I. Introduction

For many years investigations have been performed in the field of materials so that protecting layers could improve the behaviors of low level electrical contacts. Lately carbon materials such as carbon nanotubes and graphene have been shown to be potentially promising materials because of their outstanding electric and mechanical properties [1, 2]. Because of their particular shape carbon nanotubes are mostly used as fillers or reinforcement material in nanocomposites [3]. Graphene has the advantage of being a surface material. Thus much work has been and still is performed on the processes of fabrication, either from Chemical Vapor Deposition (CVD) or from liquid exfoliation [4]. CVD allows a “bottom-up” process for the fabrication of large area graphene mostly of monolayer structure. The main problem is the transfer of this graphene onto substrates [5]. Liquid exfoliation techniques have been extensively investigated [6-9] and the ink-printing applications have maintained interest in the field [10].

In this work we have investigated exfoliation processes to obtain defect free flakes of graphene that would display low values of resistance either by Conducting Probe Atomic Force Microscopy (CP-AFM) characterization or sheet resistance

measurements. Methods to build a film on a substrate from these flakes were then investigated.

II. Samples and experimental set-ups

A. Liquid phase exfoliation of graphene

Graphite from Graphene Supermarket type AO3 was used. Different solvents were selected first alone then in mixtures in order to adjust the surface tension of the solution [6, 11, 12].

Centrifugation (500 rpm) was performed to try to sort the flakes obtained by sonication in solvents. Flakes thus prepared showed high values of resistance that could not be measured with the CP-AFM ($R > 10^{12} \Omega$). It was observed [13] that without centrifugation the flakes displayed measurable values of resistance with the same device. Thus unlike in many studies no centrifugation was used in the study.

Ultrasonic (US) exfoliation was performed for various durations varying from 30 min to 24 h. It was found that increasing the duration of the ultrasounds did not have a direct effect on the thickness of the flakes but caused an increase of the defects. Defects in graphene can be measured by calculating the intensity ratio of the D peak (defect peak) over the G peak (carbon peak) in Raman spectra. Increasing the US duration also caused an increase in the mean tip/surface resistance measured by CP-AFM. A short ultrasound treatment of 1 hour was then chosen for the exfoliation.

A heat treatment at the reflux temperature of the solvent mixture was added to the exfoliation process [14]. The duration varied from 30 min to 3 h. It was found that a short duration of 1 h allowed decreasing the defect ratio (defined above) as well as increasing the form factor $2D/G$ which is the intensity ratio of the 2D peak to the G peak in the Raman spectra and gives information on the number and quality of layers.

Table 1 sums up the solutions we used to investigate the two main processes for the formation of a film described in

Part C. The substrates considered for the study as well as the techniques for flakes deposition are presented in Part B.

TABLE I. SOLVENTS AND EXFOLIATION CONDITIONS

	Solvents	γ mN/m	Exp. conditions
S 6	Isopropanol 50 ml, methanol 50 ml, H ₂ O 50 ml	48.8	30 min us 60 min T reflux
S 6.1	Isopropanol 50 ml, methanol 50 ml, H ₂ O 50 ml, KOH 5 ml	49.0	30 min us 60 min T reflux
S 8	Isopropanol 60 ml, methanol 60 ml, H ₂ O 60 ml, KOH 20 ml	49.8x	30 min us 60 min T reflux

B. Defining a way to characterize the flakes and deposition technique

In order to evaluate the various suspensions made with different experimental conditions of exfoliation flakes had to be deposited on a substrate. The deposited flakes could be individual or aggregated. Three techniques were used to deposit flakes and characterize them: a drop casting one, a dipping one and spraying with an airbrush (nozzle diameter 5mm). Substrates were 100 nm gold (evaporated on silicon from Sigma Aldrich) for electrical characterizations and SiO₂ for structural Raman characterizations. The method giving the most homogeneous deposits was the airbrush spraying [13].

The properties of the flakes obtained in different conditions were assessed.

C. Formation of films

1) Vacuum filtration and transfer

Vacuum filtration was performed by pouring a given volume of solution (10 ml) on a filter with a small depression [6]. The filters were purchased from Prat Dumas France (cellulose acetate, diameter 47 mm, pore diameter 450 nm); these filters were not soluble in most solvents. A second type with the same diameter from Merck Millipore in nitrocellulose (pore diameter 100 nm), soluble in acetone was used for the transfer of the flakes from suspension 8 onto substrates.

After drying a few hours the flakes formed a compact film on the filter that could be characterized with various techniques.

A further step was to try to transfer the flakes on a metallic substrate. The filters with the flakes were deposited on gold substrate and treated in acetone vapor at 60° for several hours and for three runs. The dissolution of the filter was checked by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) performed on the remaining flakes; the structure was analyzed by Raman.

2) Spraying

A special spraying system (USI Prism) was used with the aim of building a controllable film on the substrate. Its main characteristic is to be nozzle-less and to use an ultrasonic spray head technology. The head can be scanned over the

sample for repeated runs in order to form a covering film; many parameters have to be chosen such as the speed of the spraying head, its distance to the surface, the flow rate of the suspension, the air pressure and the drying time between runs.

D. Characterization techniques

The techniques used to investigate morphology, structure, composition and electrical properties of the flakes and of the films are described here.

1) Morphology: AFM

AFM was used to observe the topography of the flakes and their degree of agglomeration. An AFM equipment (D.I. MultiMode / Nanoscope III) fitted with a special home-made amplification and conversion device, called Résiscopie (referred to as CP-AFM) was used in order to acquire simultaneously topographic and electrical images of the surfaces.

2) Structure: Raman

2D Raman scattering images and Raman spectra were collected at room temperature, using a WiTec alpha 300 R confocal Raman microscope with a UHTS300 spectrometer and a DV401A CCD detector. The laser beam spot size was around 500 nm. The films were illuminated using a frequency doubled Nd:YAG Laser at 532 nm and Raman signal was collected in a backscattering geometry.

3) Composition: XPS

The chemical composition was analyzed with a PHI 5000 Versaprobe multitechnique XPS microprobe comprising a monochromated Al K_α source and the Multipack software for quantitative analysis.

4) Electrical properties: microscopic and macroscopic

Electrical maps of the surfaces were measured with the CP AFM using either PtIr or CrPt coated tips (radius $\approx$ 25 nm) or doped diamond coated tips (radius $\approx$ 150 nm). The intrinsic resistance of the probes was about 250 Ω for the metal tips and about 5 k Ω for the diamond ones.

Macroscopic electrical properties were measured with the Van der Pauw method. Sheet resistance values were measured for the vacuum filtration films. No measurements were obtained for the films sprayed on SiO₂. (airbrush and ultrasonic spraying techniques).

III. Results and discussion

Firstly flakes identified as conducting with the CP AFM allowed the selection of an exfoliation process.

Secondly films were formed by vacuum filtration and transfer or by spraying with repeated runs. Evaluation of these techniques is described.

A. Exfoliation in various conditions

1) Study of the flakes deposited by spraying with an aerograph.

Fig1. shows the topography and the electrical map of graphene flakes from suspension 6 sprayed on gold. The electrical map is built from the current flowing through the conducting tip/surface nanocontact measured by the Cp-AFM. The height scale in nm is on the left and contact resistance scale in Ω is on the right. The flakes can be observed to have a minimum height of about 8 nm. Statistics on resistance values distribution can be calculated either from the 262144 values of the whole image or from specific areas selected to compare properties of various zones, as shown in Fig.2. The most interesting values are the mean value of the tip/surface resistance expressed in decimal log, which we will refer to as $\langle \text{LogR} \rangle$, and the minimum value of the resistance $R_{\min}$. In Fig.2, for the graphene flakes $\langle \text{LogR} \rangle = 6$ and $R_{\min} = 5.6 \cdot 10^3 \Omega$. This last value has to be compared to the $R_{\min}$ value for the gold substrate which is 250Ω (using a PtIr coated tip).

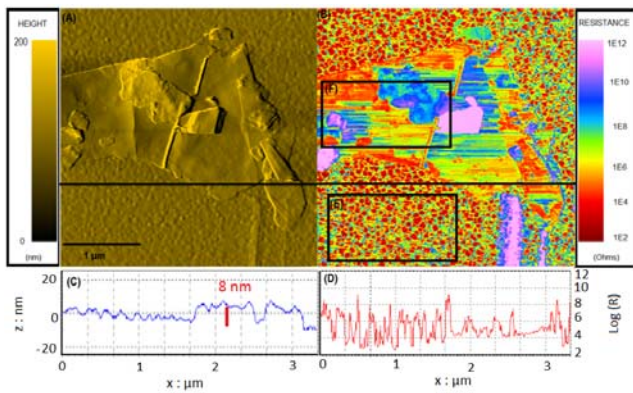


Fig. 1. (A) Topographic and (B) electric images of flakes exfoliated from suspension 6. PtIr tip, 50 nN. (C) and (D) are profiles extracted from the images along the black horizontal line.

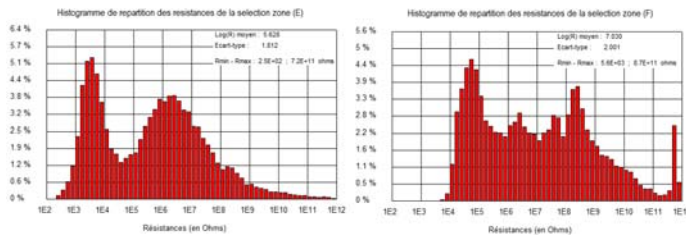


Fig. 2. Histograms from two selected areas of Fig. 1. Left: on gold substrate, right: on the graphene flakes.

The structure of the graphene is characterized by Raman spectroscopy in Fig.3. The D peak corresponds to defects, the G peak to the sp^2 carbon and the 2D peak gives informations on the thickness, number of layers and stacking. The spectra were recorded at three different locations and are representative of the numerous spectra recorded at various locations (more than 10). They show three different behaviours of the D peaks corresponding to defects. These are: almost no defect, a small narrow peak and a broad peak. This latter case corresponds to multiple orientations of the flakes.

The intensity ratios D/G and 2D/G indicate the amount of defects in the material and the quality of the graphene. The width at mid height of the 2D peak is also a characteristic of the graphene; it is indicative since the 2D peak in this work showed 2 major components as is expected for multilayer graphene. In Fig.3 $D/G=0.15$, $2D/G=0.41$ and $I=70.3 \text{ cm}^{-1}$. The D/G value is very low indicating very few defects. This value can be higher than 1 in case of defective oxidized graphene for example. The 2D/G ratio has a value typical of multilayer graphene. High values of this ratio indicate good quality graphene with $2D/G=2.1$ for single layer CVD [9].

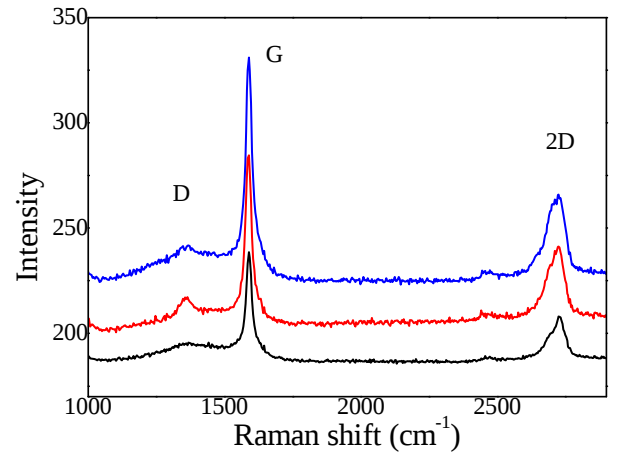


Fig. 3. Raman spectra of the flakes from suspension 6 measured at 3 different locations.

The next suspension investigated involved exfoliation in a solution with the addition of KOH (suspension 6.1). Fig.4 shows a typical CP-AFM topographic and electric maps of the resulting flakes.

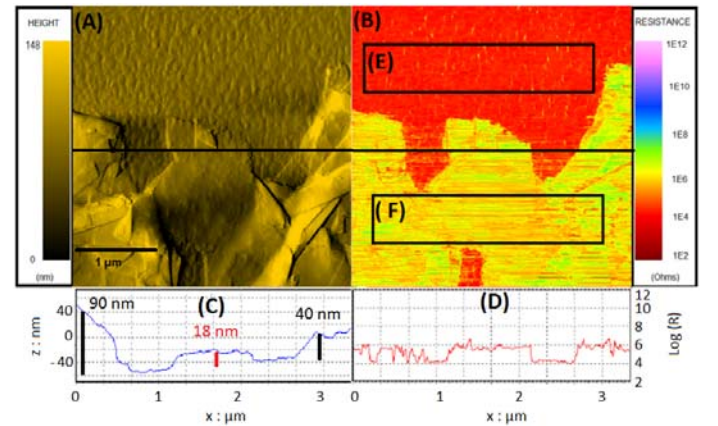


Fig. 4. (A) Topographic and (B) electric images of flakes exfoliated from suspension 6.1. Diamond tip, 50 nN. (C) and (D) are profiles extracted from the image along the black horizontal line.

The minimum value of the resistance for the gold substrate is $R_{\min} = 9.7 \cdot 10^3 \Omega$ and it is $R_{\min} = 1.2 \cdot 10^4 \Omega$ for the graphene flakes. Assuming the tip resistance is in series with the

spreading resistance in the material, the contribution of the graphene to the resistance is 2.5 k Ω . This value is comparable to the value of 5.6 k Ω for suspension 6 with a PtIr tip taking into account the difference in contact radii with an estimate with Hertz and Sharvin laws. The $\langle \text{LogR} \rangle$ value is 5.8 for the graphene flakes.

The Raman spectra recorded at various locations on the sprayed surface gave the same three characteristic behaviors as in Fig.3 for suspension 6 exfoliated graphene. The characteristic values were:

$$D/G=0.13, 2D/G=0.30 \text{ and } I=66.3 \text{ cm}^{-1}.$$

The amount of KOH was increased in suspension 8; it gave the following results:

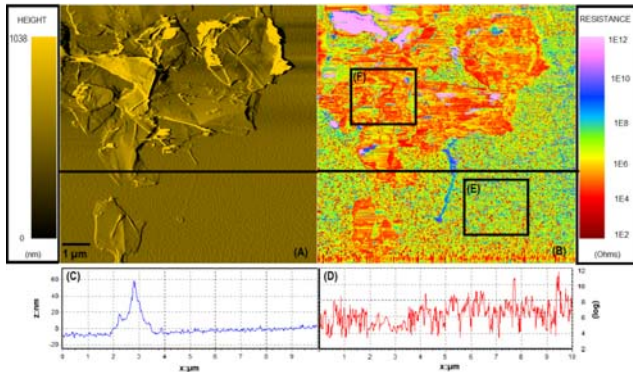


Fig. 5. (A) Topographic and (B) electric images of flakes exfoliated from suspension 8. PtIr tip, 50nN. (C) and (D) are profiles extracted from the image along the black horizontal line.

The minimum resistance value for the graphene flakes is $R_{\min}=6.6 \cdot 10^3 \Omega$ with $\langle \text{LogR} \rangle=5.4$.

The Raman spectra at various locations displayed only two behaviors: almost no D peak or a narrow small D peak. The characteristic values were:

$$D/G=0.06, 2D/G=0.36 \text{ and } I=61.5.$$

The topography of the flakes in Fig. 5 shows that they are thin (10 nm) but can agglomerate. The minimum resistance is in the order of magnitude of $10^3 \Omega$ but the mean value of the resistance $\langle \text{LogR} \rangle$ is lower than for the other exfoliations.

B. Vacuum filtration

Vacuum filtration was performed with the above suspensions.

1) Films on filter from suspension 6 and 6.1

Fig.6 shows the CP-AFM images of the films formed by filtration of suspension 6. The flakes are on the filter which is highly insulating and the current flows from the tip to the measuring device thanks to 2 electrodes on the side of the sample. The minimum value of the resistance is $R_{\min}=2.2 \cdot 10^3 \Omega$ with $\langle \text{LogR} \rangle=5.8$. This is a very interesting result since this

measure includes multiple interflake junctions. We show here that the interflake junctions do not necessarily cause an increase in the measured resistance.

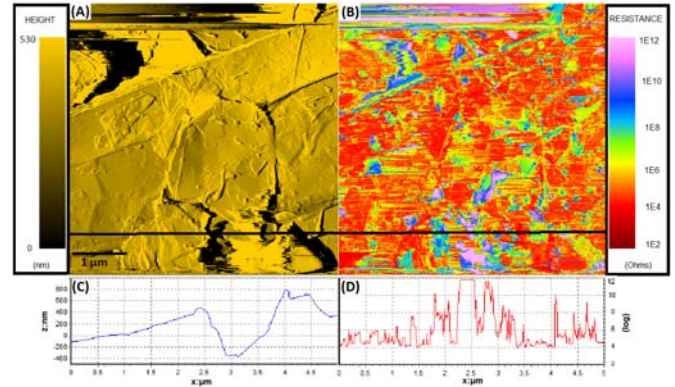


Fig. 6. (A) Topographic and (B) electric images of films formed by filtration of suspension 6. CrPt tip, 50nN. (C) and (D) are profiles extracted from the image along the black horizontal line.

Van der Pauw measurements performed on these samples gave an average value of sheet resistance of $R_s=18 \Omega/\square$. This value is very low for graphene films and particularly for liquid phase exfoliated graphene. The lowest value reported for graphene films on a substrate is $40 \Omega/\square$ (p-type doped films) [15] and for liquid phase graphene it is in the range of k $\Omega/\square$ [16,17]. The Raman spectra measured on the sample showed the same behaviors as for the individual flakes with $D/G=0.35$, $2D/G=0.29$ and $I=66 \text{ cm}^{-1}$. The amount of defects was higher, probably because of an increased number of edges as has been reported in literature. Note that the ratio $2D/G$ is smaller than for flakes indicating that the “quality” of graphene is less good. The chemical nature of the surface was investigated by XPS. The spectra showed mainly carbon (95% at) with a small amount of oxygen (4% at). The carbon C1s peak could be fitted with various components and mainly with one at 284.3 eV corresponding to sp^2 carbon in graphene and one at 285.1 eV corresponding to sp^3 carbon. From the composition data two characteristic values can be extracted: the ratio of carbon over oxygen C/O and the ratio of sp^2 carbon, as in graphene, over sp^3 carbon. Here $C/O=23.7$ and $C\text{sp}^2/C\text{sp}^3=10.4$.

For the filter obtained by filtration of suspension 6.1 the sheet resistance was $R_s=540 \Omega/\square$, which is a higher value than with filters from suspension 6. Raman measurement gave the values $D/G=0.22$, $2D/G=0.30$ and $I=65 \text{ cm}^{-1}$ attesting few defects. Chemical composition gave $C/O=9.0$ and $C\text{sp}^2/C\text{sp}^3=8.8$. This shows that there is more oxygen and that fewer carbon atoms have sp^2 hybridization as in graphene.

KOH in suspension 6.1 could cause some oxidation of the carbon.

The filters made from suspension 8 which contained more KOH were investigated. The sheet resistance was measured to have a mean value of $R_s=920 \Omega/\square$. The Raman spectra performed at several locations showed very similar peaks with $D/G=0.05$, $2D/G=0.37$ and $I=66 \text{ cm}^{-1}$. Note the very low

value of the defect ratio. XPS gave $C/O=18.4$ and $Csp^2/Csp^3=9.4$.

Both filters obtained by filtration of the suspensions with KOH gave higher sheet resistance values which could be correlated to the higher contents of oxygen.

2) Transfer of the film

The films formed by filtration of suspension 8 were transferred onto substrates by dissolving the filters. The substrate for the CP AFM characterization was gold and SiO_2 for the Raman measurements.

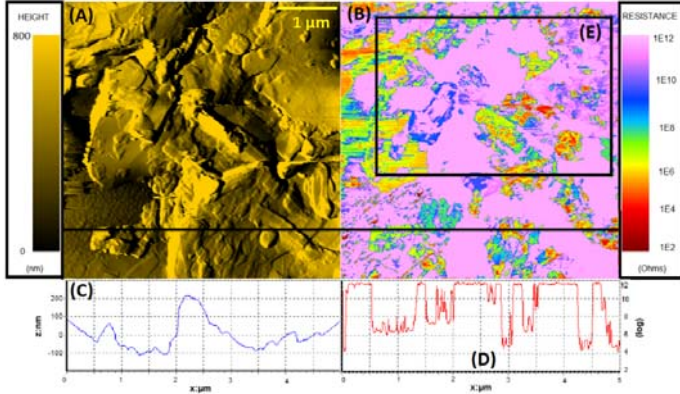


Fig. 7. (A) Topographic and (B) electric images of the film formed by filtration of suspension 8 and transferred on a gold substrate. PtIr tip, 50nN. (C) and (D) are profiles extracted from the image along the black horizontal line.

Fig. 7 shows that the minimum resistance value for the graphene flakes remaining on the surface is $R_{min}=1.2 \cdot 10^3 \Omega$ with $\langle \text{LogR} \rangle=9.8$. This indicates that the process gives some transferred graphene but that contamination remains on the surface. The Raman spectra attest of the quality of the transferred flakes: $D/G=0.06$, $2D/G=0.33$ and $I=66 \text{ cm}^{-1}$. On the other hand surface analysis showed that there was a rather small quantity of oxygen with $C/O=9.9$ but that a large quantity of carbon was not of sp^2 hybridization with $Csp^2/Csp^3=0.9$. The sheet resistance measurements gave $R_s=67 \cdot 10^3 \Omega$ attesting of the presence of remaining carbon from the filter.

This transfer method could be interesting if much more efficient dissolution of the filters could be realized. The positive result is that the process of dissolving the filter does not seem to damage the graphene structure.

3) Ultrasonic spray

Flakes exfoliated in suspension 6.1 were sprayed on the substrates with the PRISM system using the following parameters: sample to head distance: 30 mm, speed of the head: 30 mm/s, flow rate: 1 ml/min, waiting time between scans: 45s. speed of the air spray: 150 mm/s

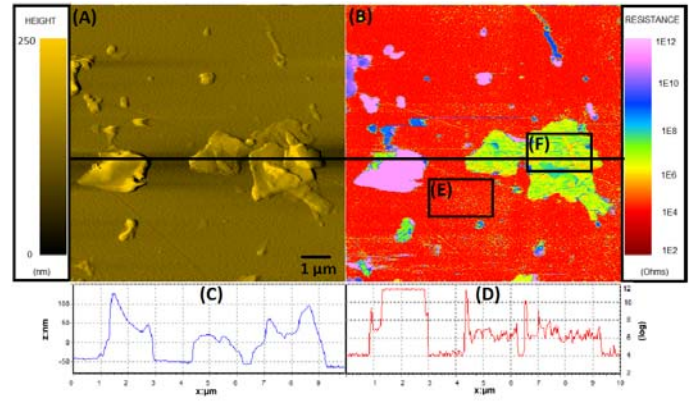


Fig. 8. (A) Topographic and (E) electric images of the film formed by ultrasonic spraying of suspension 6.1. Diamond tip, 30 nN. (C) and (D) are profiles extracted from the image along the black horizontal line.

The aspects of the surfaces sprayed with the ultrasonic system were much more uniform than by the airbrush technique. Fig. 8 shows the topography and the resistance of the flakes. Some gave resistance values above the detection limit while others displayed lower values. The minimum value of the resistance for the flakes was $R_{min}=1.4 \cdot 10^4 \Omega$ with a mean value of $\langle \text{LogR} \rangle=6.5$. The values measured for the airbrush sprayed flakes were $R_{min}=1.2 \cdot 10^4 \Omega$ and $\langle \text{LogR} \rangle=5.8$. The ultrasonic deposition process deposited flakes displaying slightly higher resistance values when measured by CP-AFM. We think this could be due to solvent trapping at the interface.

The Raman spectra recorded at various locations revealed well defined narrow D peaks. The characteristic values were: $D/G=0.13$, $2D/G=0.32$ and $I=68 \text{ cm}^{-1}$. These values are equivalent to those for the airbrush flakes. This implies that the quality of the flakes is the same but with the ultrasonic spray in the chosen experimental conditions (100 scans) some groups of flakes are thicker and can trap solvent.

These preliminary results show that the ultrasonic spraying could provide an interesting method to deposit films, after more adjustments of the experimental conditions are made

iv. Conclusion

Graphene flakes purchased from the various manufacturers do not always show sufficient electrical properties. Investigations on the exfoliation conditions giving good electrical properties were led. Mixtures of solvents involving methanol, isopropanol and water were shown to allow exfoliation of graphene-like flakes. The addition of KOH was observed to give thinner flakes. Short ultrasound treatment and short temperature treatment at solvents reflux could give satisfactory exfoliation. Such graphene flakes were shown to have very few defects and their conduction as measured by CP-AFM was shown to be good. Two different processes for the formation of films with these flakes were investigated.

Both were shown to deserve much more adjustments but main results can be described and can be summarized below.

- Vacuum filtration of a suspension over a proper filter allows sheet resistance values to be measured and values as low as $18 \Omega/\square$ have been found. A process for the transfer of the filtered flakes from the acetate filters to a given substrate was investigated and showed that the elimination of all the filter by dissolution in hot acetone was difficult; nevertheless no degrade the graphene flakes was observed.

- A nozzle-less ultrasonic spraying device was used in order to deposit a uniform and compact graphene film on substrates.

In view of these results an application to electrical contacts can be considered if progresses were made in the process for the transfer of filtration build films or in the surface coverage by spraying.

Acknowledgement

The authors wish to thank D. Chaussy for the use of the USI PRISM system at LGP2-PAGORA Grenoble.

References

- [1] A. Loyd, J. Hemond, R. Martens, "A Preliminary Investigation of Graphite, Graphene and Carbon Nanotubes (CNT's) as Solid State Lubricants", 57th IEEE Holm Conference, Minneapolis, USA, p.1-9, Sept. 2011.
- [2] S. Noël, L. Baraton, D. Alamarguy, A. Jaffre, F. Hauquier, P. Viel, S. Palacin, "Graphene films for corrosion protection of gold coated cuprous substrates in view of an application to electrical contacts", 58th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts, Portland, p.121-127, USA, 2012.
- [3] J. N. Coleman, U. Khan, Y.K. Gun'ko, "Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes", *Advanced Mater.*, Vol. 18, No 6, P. 689-706, March 2006.
- [4] E. Quesnel, "Graphene-based technologies for energy applications, challenges and perspectives", *2D Mater.*, 2, 030204, p.116, 2015.
- [5] L. G. P. Martins, "Direct transfer of graphene onto flexible substrates", *PNAS*, 110, (44), p.17762-17769, 2012.
- [6] J. N. Coleman, "Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene", *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, No 1, p. 14-22, 2012.
- [7] A. Green, M. C. Hersam, "Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation", *Nano Lett.*, Vol. 9, No 12, p. 4031-4036, 2009.
- [8] U. Khan, H. Porwal, A. O'Neill, K. Nawaz, P. May, J. N. Coleman, "Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration", *Langmuir*, Vol. 27, No 15, p.9077-9082, 2011.
- [9] K. R. Paton, "Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids", *Nat. Mater.*, Vol. 13, No 6, p.624-630, June 2014.
- [10] F. Torrisi, "Ink-printed graphene electronics", *ACS Nano*, Vol.6, No. 4, p.2992-3006, 2012.
- [11] D. Tasis, K. Papagelis, P. Spiliopoulos, C. Galiotis, "Efficient exfoliation of graphene sheets in binary solvents", *Mater. Lett.*, Vol. 94, p.47-50, March 2013.
- [12] K. G. Zhou, N.-N. Mao, H.-X. Wang, Y. Peng, H.-L. Zhang, "A Mixed-Solvent Strategy for Efficient Exfoliation of Inorganic Graphene Analogues", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 50, No 46, p.10839-10842, 2011.

- [13] K. Dalla Francesca, "Liquid exfoliation of graphene in view of an application to electrical contacts", Université Paris-Saclay, in preparation.
- [14] A. Catheline, "Solutions of fully exfoliated individual graphene flakes in low boiling point solvents", *Soft Matter*, Vol. 8, No 30, p.7882-7887, Jul. 2012.
- [15] S. Bae, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 5, No. 8, p.574-578, Jun. 2010.
- [16] S. De, "Flexible transparent conducting films of randomly stacked graphene from surfactant-stabilized oxide free graphene dispersions", *Small*, Vol. 6, p. 458-464, 2010.
- [17] A. A. Pirzadeh, "Electrical transport in "few-layer graphene" film prepared by the hot-spray technique: the effect of the thermal treatment", *Jour. Phys. Chem. C*, Vol. 118, No 2, p.873-880, 2014.

Electrical characterization of graphene-like films at microscopic and macroscopic scale

K. Dalla Francesca, S. Noël, A. Vecchiola, F. Houzé, P. Chrétien, D. Alamarguy, A. Jaffré
Laboratoire de Génie Electrique de Paris, UMR CNRS- Supélec, 8507, UPMC and Paris-Sud Universities,
11 rue Joliot Curie. 91190, Gif sur Yvette, France

Abstract- Graphene has recently been shown to be an outstanding material: among its astonishing properties are the carrier mobility at room temperature ($200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) and the Young modulus (1.5 TPa). Graphene is a one-atom thick two-dimensional carbon crystal and has been first produced by mechanical exfoliation to obtain high purity defect-free sheets. Chemical vapour deposition (CVD) is a promising method producing larger areas of graphene but the process of transfer and deposition is not mastered. Finally much work has been done on graphene oxide (GO) for applications ranging from electronics to sensors. In this work we describe recent work on a method of production of graphene flakes based on liquid exfoliation and spraying. The challenge is to produce a nanometric uniform and covering film by tuning the spraying process.

For many electronics applications a high quality junction between the graphene and the metallic contact is crucial. Hence the aim of our study is fabricating a film from the overlapping of graphene flakes with sufficient conducting properties. The factors that determine the contact resistance are, as yet, unclear. In this work we try to bring some light on the transport mechanisms involved in graphene metal junctions. Experimental measurements are performed both with a conductive probe Atomic Force microscope (AFM) and a Van der Pauw type method. Various types of graphene films are deposited on gold or silicon substrates and investigated. Various contact resistance contributions are discussed and assumptions are made to analyse quantitatively the results.

Keywords-components; *Graphene, spray, electrical properties, contact resistance, friction.*

I INTRODUCTION

This work relates the first results of a study aimed at finding a process for the fabrication of graphene or graphene-like coatings for electrical engineering applications.

While mechanical exfoliation of graphite [1] gives defect-free graphene crystals, the method is difficult to transpose to a reliable scalable process. Chemical vapour deposition (CVD) can also give good quality large films [2] but requires a specific and expensive set-up as well as the transfer of the film onto the final substrate. Another route investigated by several teams is the deposition of graphene

oxide followed by reduction in order to restore good electrical properties to the layer [3].

The lack of an easy process of deposition of large area graphene films strongly delays the numerous potential applications. Exfoliation of graphite in liquids and the formation of suspensions has been reported by several groups the aim being to be able to process a transparent conductive films (TCE) mainly for photovoltaic applications [4-6]. For an application to connecting devices there is no need for transparency and therefore tuning the exfoliation and the deposition processes should be easier: the challenge is to obtain a covering film with a sufficient conductivity. Earlier work on graphite devices has shown the potential of such material and the complexity of the mechanisms involved [7]. Graphite can be considered as composed of graphene layers; there is a whole range of materials from mono and bilayer graphene, to few-layer graphene, multi layer graphene and finally graphite platelets.

Here we show the first results on the electrical properties of graphene-like films obtained from various suspensions. It is shown that the exfoliation conditions govern the morphology of the flakes and their electrical properties. Such films could act as anti corrosion and anti friction coatings for electrical contact applications

II. SAMPLES AND EXPERIMENTAL SET-UPS

A. Samples

The substrates used in this study were made of silicon with a 100 nm coating of sputtered gold (Sigma Aldrich). The graphene films were deposited on these substrates. HOPG, CVD Graphene (purchased from GraphenePlatform) and ITO films on glass were also studied as reference samples.

B. Graphene films

Various graphene suspensions were fabricated by sonication of graphite powder AO3 grade purchased from Graphene Supermarket. Chosen quantities of powder were filtered and mixed in various solvents for sonication. During the exfoliation process the energy required to exfoliate

graphene is balanced by the solvent-graphene interaction for solvents whose surface energies match that of graphene. Solvents with different surface tensions were chosen (Table 1). The first solvent investigated was pure acetone; we then investigated the influence of mixing several solvents as reported in the literature [8].

TABLE 1: SUMMARY OF THE SOLVENTS USED

	Solvent	γ (mN/m)
S1	acetone	25.2
S2	acetone 40 ml, isopropanol 10 ml	24.9
S3	acetone 25 ml, isopropanol 25 ml, H ₂ O 10 ml	36.5
S4	acetone 50 ml, isopropanol 50 ml, H ₂ O 10 ml, methanol 5 ml	36.5
S5	isopropanol 50 ml, H ₂ O 50 ml, methanol 50 ml	48.8
S6	KOH 120ml, isopropanol 180 ml	38.2



Figure 1: Suspension of graphene-like flakes

Various parameters were investigated such as the duration of the sonication period, centrifugation and heat treatment of the suspension. Suspensions are known to be polymorphic and composed of flakes of various sizes and thicknesses. Some authors use a centrifugation process to sort the flakes by number of layers, the thickest sinking at the bottom of the suspension. Here most of the films were deposited by spraying suspensions without centrifugation. The suspensions were checked to be stable for several months. Before deposition they are shaken for homogenization.

TABLE 2: SONICATION DURATION AND TEMPERATURE TREATMENT PER SOLVENTS

	Sonication duration	Temperature
S1	5 h	23°C
S2	20 h	23°C
S3	24 h	1 min 60°C
S4	30 min	30 min reflux T
S5	30 min	60 min reflux T
S6	30 min	60 min reflux T

The suspensions were sprayed on the substrates under investigation in order to characterize the size of the flakes, their density and their average height. Spraying was made with a dedicated airbrush device without additional treatment. The structural and electrical properties of the flakes were

investigated, the results of these characterizations allowed improving the process to obtain better properties. In a second step covering films composed of overlapping flakes were made. The vacuum filtration technique has been successfully developed with single-walled nanotubes. It has also been used by several authors to produce reproducible uniform thin films [3, 4, 8]. Vacuum filtration of the graphene suspensions was performed through a commercial nitrate cellulose membrane with an average pore size of 200 nm. As the suspension is filtered through the membrane, the liquid is able to pass through the pores but the sheets become logged. The process is self regulating and a rather good control of the film thickness is obtained by varying either the concentration of sheets in the suspension or the filtration volume. Ultimately the flakes on the membrane can be transferred on any substrate by dissolving the membrane in a solvent. The van der Waals interactions give rise to sufficiently strong cohesive forces within the film and between the flakes and the substrate to obtain a well adherent uniform film; the thicknesses can be evaluated by AFM, profilometry and Raman. For comparison CVD graphene samples and HOPG graphite were investigated as well.

C. Experimental set-ups and means of characterization

a) Morphology and structure

An Atomic Force Microscope (D.I. Multimode Nanoscope IIIa) fitted with a customized amplification and conversion device, called Resiscope was used in order to acquire simultaneously topography and local resistance images of the surfaces. The structure of the exfoliated flakes was also characterized by Raman using a WiTec alpha 300 R confocal Raman microscope. The results are not shown here but it was checked that the various steps of the exfoliation process did not increase the proportion of defects in the films.

b) Electrical microscopic characterization

Atomic scale phenomena can be conveniently investigated by means of AFM. While electrical transport phenomena have mostly been investigated by the Scanning Tunneling Microscopy techniques, conducting probe AFM (CP-AFM) has also been used by several authors. In this work commercial conducting {tip-lever} systems made out of n-doped monocrystalline silicon with two different coatings were used. The first one was a thin layer of conductive (p-doped) diamond. According to the tip manufacturer (Brucker) the dimensions of the one-legged lever (length 220 μ m, width 28 μ m, thickness 4 μ m) lead to a stiffness value of about 2 N/m. The tip radius is about 20 nm. The second type of layer used was a thin layer of conductive platinum/iridium alloy (deposited on the silicon tip); the normal stiffness was also given to be about 2 N/m. The tip radius is about 150 nm. The surface under investigation was scanned in contact mode at a constant force, with a given bias voltage U applied to the sample; the tip/sample resistance R was calculated as the ratio of U/i with i the measured current; this gave simultaneous topographic images and local resistance images. Such double

images can be acquired with different values of the normal force (from 10 to 300 nN). The measured currents range from 10^{-12} A to 10^{-3} A. The measurements were performed under ambient conditions.

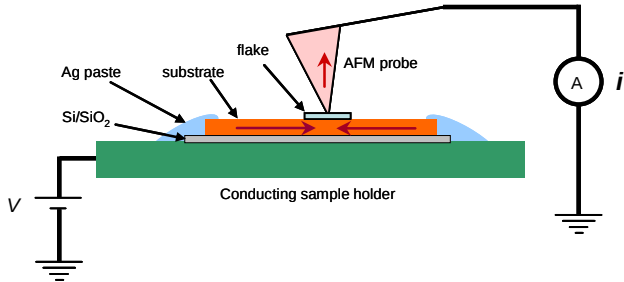


Figure 2: Schematic view of the sample and tip arrangement on the CP-AFM.

Because some samples can be damaged by scanning or modified by the displacement of loose particle, a new mode has recently been under investigation in our Lab. It aims at recording topographic and electrical images in intermittent contact mode. Thanks to a Pulsed Forced Mode (PFM) apparatus from Witec, a sine modulation is applied to the z piezo device so that the probe and the sample are intermittently brought into contact while the tip is scanned across the sample.

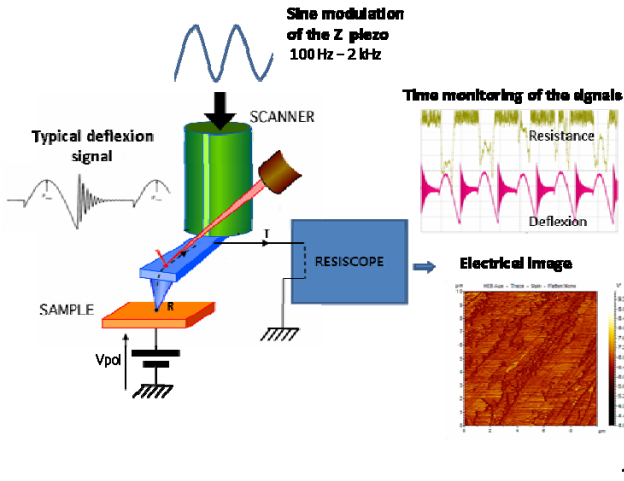


Figure 3: Schematic view of the PFM-Resiscope association for local resistance measurements in intermittent contact mode.

This almost eliminates the shear forces during imaging thus minimizing damage. The operating frequency can be chosen between 90 Hz and 2000 Hz. A feedback loop controls the maximum force on the tip for each individual cycle and a synchronization device allows the acquisition of the current signal at the optimum moment and processing the electrical data which are used to build the image.

c) Electrical macroscopic characterization of coatings

The sheet resistance of the films obtained by vacuum filtration was measured by a Van der Pauw method. Four small ohmic contacts were placed on the periphery (at the

corners) of the layer. According to how the terminals are arranged for current injection and voltage measurement, two characteristic resistances can be measured: R_A and R_B which are related through the Van der Pauw equation:

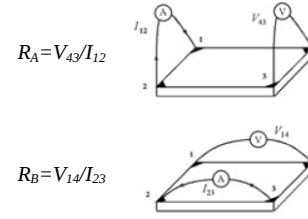


Figure 4: Schematic of the van der Pauw configuration

$$\exp\left(-\frac{\pi R_A}{R_s}\right) + \exp\left(-\frac{\pi R_B}{R_s}\right) = 1$$

where $R_A = \frac{V_{4,3}}{I_{1,2}}$, $R_B = \frac{V_{1,4}}{I_{2,3}}$, and R_s is the sheet resistance.

The bulk resistivity can be obtained from: $\rho = R_s d$ with d the layer thickness. In the general case

$$R_s = \frac{\pi}{\text{Log}2} \frac{R_A + R_B}{2} f$$

where f is a function of (R_A/R_B) [9]

$$\text{for } R_A = R_B = R \quad R_s = \frac{\pi R}{\text{Log}2}$$

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Mechanical exfoliation

Figure 5 shows the CP-AFM topography and resistance images of flakes obtained by mechanical exfoliation of graphite [11]. Because the flakes are immobilized on an adhesive surface, large flat flakes of graphene are observed. The thickness is very small (3 nm see Figure 6). Part of the flake is barely visible on the topography image but perfectly visualized on the resistance one. The thickness of a sheet of monolayer graphene should be 0.34 nm but because of functional groups, defects and adsorbed molecules it can reach 1 nm. Figure 5 shows flakes composed of very few graphene layers. The average tip/surface resistance is around $10^7 \Omega$.

The measured resistance R_{meas} comprises the intrinsic resistance of the AFM tip R_{tip} , the constriction or spreading resistance between the tip and the surface R_c , the inter-flakes resistance R_{intf} the resistance between the flake and the substrate R_{ad} and the sample holder (usually Ag paste) R_{back} .

$$R_{\text{meas}} \sim R_{\text{tip}} + R_c + R_{\text{intf}} + R_{\text{ad}} + R_{\text{back}}$$

R_{tip} is known; it is about 300 Ω for the PtIr tips and 5000 Ω for diamond tips. R_c can be calculated by the Sharvin formula

if $a < l$ or the Maxwell one for $a > l$, with a the radius of contact (supposed discoid) between the tip and the surface and l the mean free path of the electrons. R_{intf} takes into account the resistance between flakes: this contribution can be very different according to the preparation process. Here for a mechanical exfoliation process it is negligible. R_{ad} represents the resistance between the flakes and the substrate and is negligible here. Many calibration measurements have shown that R_{back} is also negligible.

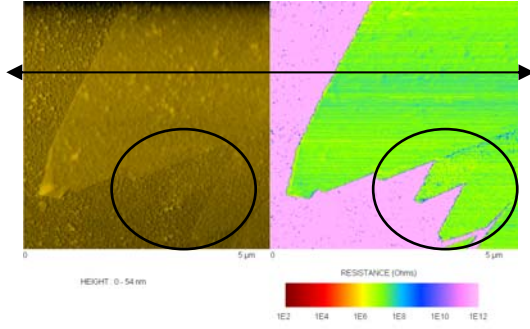


Figure 5: Topography (left) and resistance (right) images of immobilized graphene sheets on Au substrate with adhesive primer (diamond tip, 10 nN).

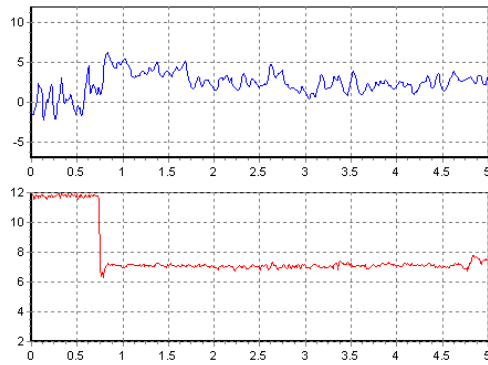


Figure 6: Profiles extracted from Fig. 5. Top: topography x : μm , z : nm . Bottom tip/surface resistance x : μm , z , LogR . Immobilized graphene sheets on Au substrate with primer (diamond tip, 10 nN).

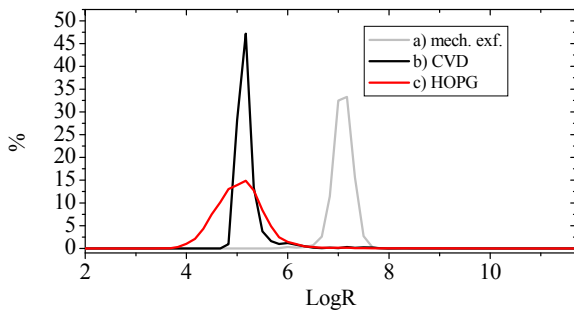


Figure 7: Envelop of the distribution of the R values on a scanned image (the number of points for a whole image is $n=512 \times 512$; note that reduced zones can be chosen, involving fewer points). y : proportion in % at a given value of R values in a given interval (10 per decade typically), x : LogR . a) Mechanically exfoliated graphene from Figure 5 right, b) CVD graphene from Figure 8 right, c) HOPG from Figure 9 right.

For the mechanically exfoliated graphene R is difficult to describe by elementary resistances but it is interesting to note in Figure 7 how narrow the distribution of R is.

TABLE 3: MEAN VALUE OF LogR , σ , MAXIMUM AND MINIMUM VALUES OF R FOR SELECTED ZONES OF FIGURE 5.

mech.exf.	substrate	flake
$\overline{\text{LogR}}$	-	7.2
σ	-	0.2
$R_{\text{min}} (\Omega)$	-	$7.4 \cdot 10^5$
$R_{\text{max}} (\Omega)$	-	$1.1 \cdot 10^8$

B. CVD graphene

CVD graphene samples were analysed by CP AFM in order to have a reference for the measured resistance. Figure 8 shows the topography and resistance images. Transferring CVD graphene grown on Cu substrates to silicon substrate is delicate and the AFM shows that some contamination from the process remains on the surface. The topographic image shows the graphene grains due to the growth process. The average resistance is between $10^5 \Omega$ and $10^6 \Omega$. The distribution of values (taken in a non contaminated grain) shown in Figure 7 b) is very narrow.

For a diamond tip (150 nm radius) calculating R from the Sharvin formula can give values ranging from $R=478$ to $R=4.7 \cdot 10^4$ according to the value of resistivity taken (see Table 4). The measured values are much higher than these probably because of contamination of the film. Note that the minimum value measured is in good agreement with the high value of resistance $R=4.7 \cdot 10^4$.

TABLE 4: MECHANICAL AND ELECTRICAL PARAMETERS FOR THE VARIOUS MATERIALS (E YOUNG'S MODULUS, ν POISSON RATIO, ρ RESISTIVITY AND λ ELECTRON MEAN FREE PATH).

	E (GPa)	ν	ρ (Ω)	λ
Diamond ¹	1140	0.07	$4 \cdot 10^{-5}$	40 nm
PtIr ²			$23.5 \cdot 10^{-8}$	
Au sputtered ³	80	0.44	$4.3 \cdot 10^{-8}$	36 nm
Si doped ⁴	130	0.28	$1.2 \cdot 10^{-5}$	1 to 80 nm
Graphite ⁵	1000	0.165	$40 \cdot 10^{-8}$ en // $1.5 \cdot 10^{-3}$ en $\perp$	235 nm
Graphene ⁶	1000	0.165	$3 \cdot 10^{-8}$ $3 \cdot 10^{-6}$	150 nm to 1 μm
ITO ⁷	116	0.28	10^{-5}	3 nm

^{1,2} from [11], ³ from [12], ⁴ from manufacturer, ⁵ from [13, 14], ⁶ from [15, 16, 17], ⁷ from manufacturer and value of λ as for RuO_2 from [18]

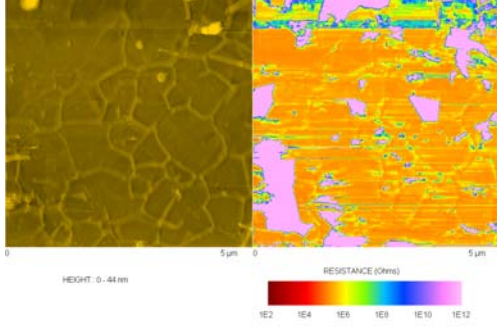


Figure 8: Topography (left) and resistance (right) images of CVD graphene (diamond tip, 100 nN).

TABLE 5: MEAN VALUE OF $\overline{\text{LogR}}$, σ , MAXIMUM AND MINIMUM VALUES OF R FOR SELECTED ZONES OF FIGURE 8.

CVD	flakes	flake in grain
$\overline{\text{LogR}}$	6.397	5.8
σ	2.259	1.1
$R_{\min} (\Omega)$	$6.9 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^5$
$R_{\max} (\Omega)$	$9.5 \cdot 10^{11}$	$8.3 \cdot 10^{11}$

C. Graphite

A block of HOPG was cleaved and scanned by AFM. Figure 9 shows the particular pattern of terraces from the cleaving. The average resistance is just above $10^5 \Omega$; the distribution of values in Figure 7 c) can be observed to be much broader. The Sharvin formula gives values of R ranging from $R = 10^4 \Omega$ to $R=10^3 \Omega$ according to the value of the mean free path λ . The minimum measured value $3.1 \cdot 10^3$ is in good agreement.

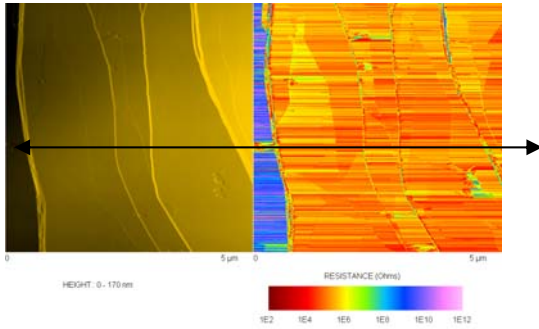


Figure 9: Topography (left) and resistance (right) images of immobilized graphene sheets on substrate (PtIr tip, 50 nN).

The profiles extracted in Figure 10 show very thin steps or higher ones. The corresponding electrical values display large variations difficult to analyze considering the very large anisotropy of graphite.

TABLE 6: MEAN VALUE OF $\overline{\text{LogR}}$, σ , MAXIMUM AND MINIMUM VALUES OF R FOR SELECTED ZONES OF FIGURE 9.

GRAPHITE	substrate	surface
$\overline{\text{LogR}}$	-	5.2
σ	-	0.5
$R_{\min} (\Omega)$	-	$3.1 \cdot 10^3$
$R_{\max} (\Omega)$	-	$2.0 \cdot 10^{11}$

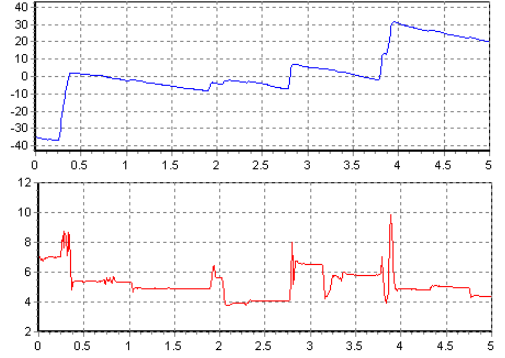


Figure 10: Profiles extracted from Fig. 9: top topography x: μm , z: nm; Bottom tip/surface resistance: x: μm , z: LogR . HOPG (PtIr tip, 50 nN).

D. Sprayed suspension of graphene-like flakes obtained by liquid exfoliation.

Figure 11 shows the CP-AFM images of graphite exfoliated in suspension 1, submitted to centrifugation 30 min at 500 rpm and sprayed on the gold substrate. Flakes are very small ($0.3 \mu\text{m}$ large) and thick (50 nm). The tip/surface resistance was around $10^{12} \Omega$. This high value probably includes high contributions of the inter-flakes resistance R_{intf} and of the flake/substrate one R_{ad} . During centrifugation, flakes agglomerate with trapped solvent between the sheets.

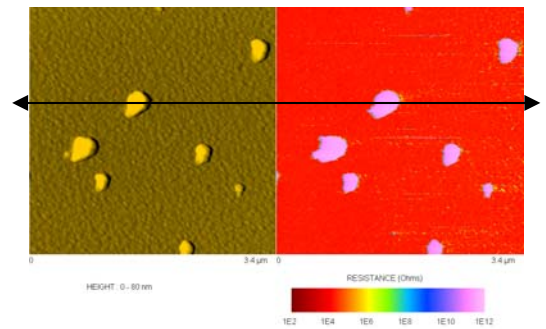


Figure 11: Topography (left) and resistance (right) images of sprayed flakes from suspension 1 S1 on Au substrate (diamond tip, 10 nN).

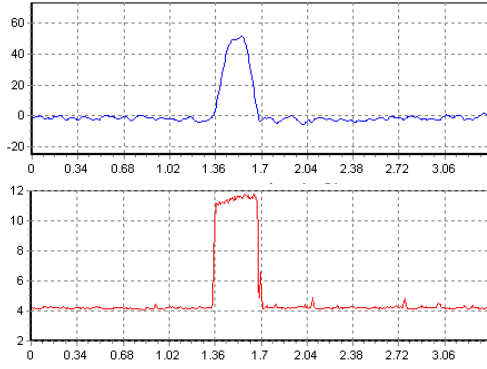


Figure 12: Profiles extracted from Fig. 11: top topography $x: \mu\text{m}$, $z: \text{nm}$; Bottom tip/surface resistance: $x: \mu\text{m}$; $z: \text{LogR}$. Sprayed flakes S1 (diamond tip, 10 nN).

Spraying in softer conditions greatly improved the deposition process. Larger flakes with better conducting properties were observed as shown in Figure 13 on the CP-AFM images.

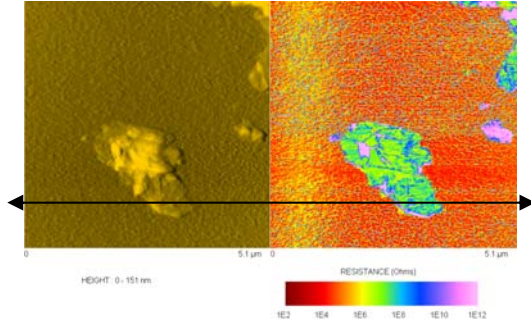


Figure 13: Topography (left) and resistance (right) images of flakes sprayed with another process from S1 on Au substrate (diamond tip, 50 nN).

It is interesting to note that the flake comprises thin parts (10 nm at some locations on Figure 14) and thicker ones probably due to agglomeration of individual flakes and crumpling during the spray. Creased flakes establish poor contact and an increase in R_{intf} and R_{ad} occurs.

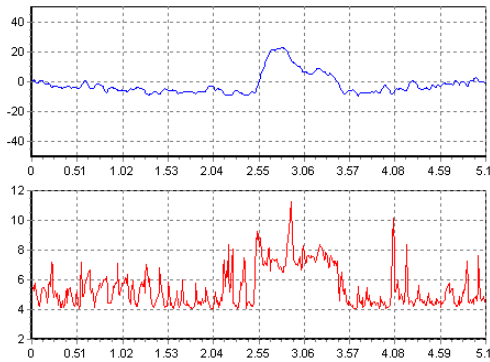


Figure 14: Profiles extracted from Fig. 13: top topography $x: \mu\text{m}$, $z: \text{nm}$; Bottom tip/surface resistance: $x: \mu\text{m}$; $z: \text{LogR}$. Sprayed flakes from S1 (diamond tip, 10 nN).

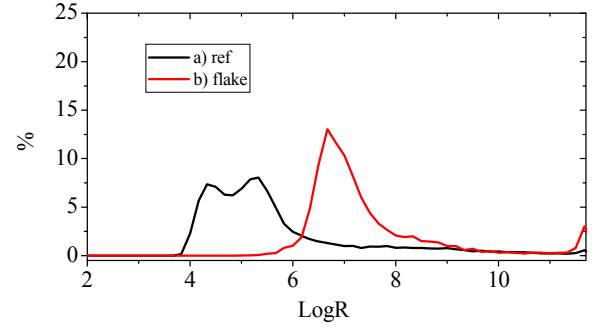


Figure 15: Envelop of the distribution of the R values on a scanned image. $x: \text{LogR}$. Sprayed flake from S1 shown Figure 13 right. a) scan on the Au substrate, b) scan on the flake

The average resistance on the flake is between $10^7 \Omega$ and $10^8 \Omega$, as shown on Figure 14. The distributions of resistance of Figure 15 shows that the resistances values for the flake are higher than the gold substrate one.

TABLE 7: MEAN VALUE OF LOGR, σ , MAXIMUM AND MINIMUM VALUES OF R FOR SELECTED ZONES OF FIGURE 13.

S1	substrate	flake
$\overline{\text{LogR}}$	5.78	7.6
σ	1.655	1.3
$R_{\text{min}} (\Omega)$	$9.4 \cdot 10^3$	$7.4 \cdot 10^5$
$R_{\text{max}} (\Omega)$	$8.2 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^8$

Further improvement was brought by mixing two solvent (S2). Large flakes (1.5 μm in Figure 17) of thickness about 10 nm are observed. The surface of the Au substrate probably has a few nm of contamination. The characteristic resistance value of the Au substrate is higher than $10^8 \Omega$ with a very broad distribution of values. It can be observed that the distribution for the flake is much narrower and the mean resistance for graphene is ten times lower ($10^7 \Omega$) than for the substrate. The Au grains can be seen on the topography image of Figure 16. The graphene flake is connected to Au through the top of the asperities and the current flows uniformly in the flake thus giving a narrow distribution.

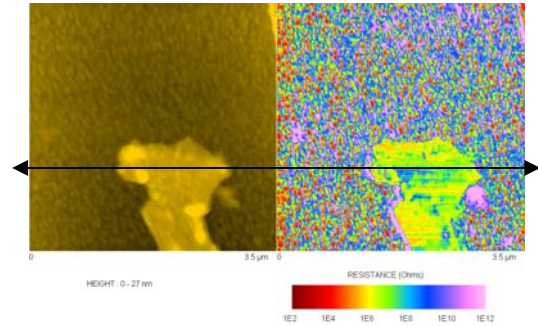


Figure 16: Topography (left) and resistance (right) images of flake sprayed from S2 on gold substrate (diamond tip, 50 nN).

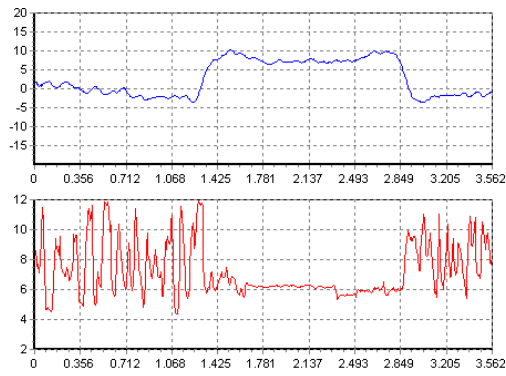


Figure 17: Profiles extracted from Fig. 16: top topography: x: μm , z: nm. Bottom tip/surface resistance x: μm ; z LogR.. Sprayed flakes S2 (diamond tip, 50 nN).

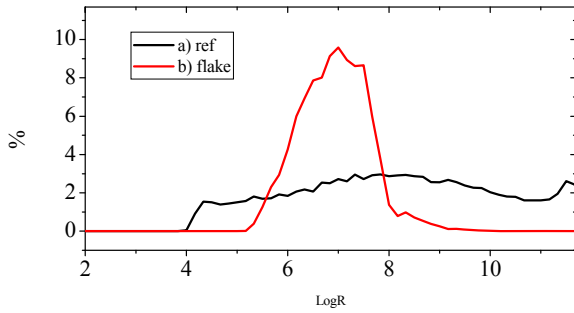


Figure 18: Same as Figure 15 for the typical flake from S2 shown in Figure 16.

TABLE 8: MEAN VALUE OF LOGR, σ , MAXIMUM AND MINIMUM VALUES OF R FOR SELECTED ZONES OF FIGURE 16.

SOL2	substrate	flake
$\overline{\text{LogR}}$	8.235	7.1
σ	1.983	0.8
$R_{\min} (\Omega)$	$1.4 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5$
$R_{\max} (\Omega)$	$8.5 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^{10}$

E. Sprayed suspension of graphene-like flakes obtained by liquid exfoliation at reflux temperature.

Suspension 3 has the same composition as suspension 2 but heating was added to the process. The effect was to increase the exfoliation process. After spaying on the gold substrate thinner flakes with less agglomeration are obtained.

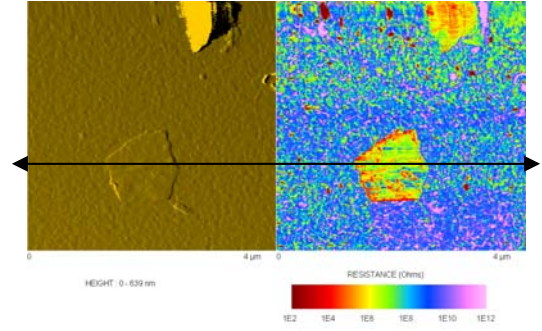


Figure 19: Topography (left) and electric (right) images of flakes from S3 on Au substrate (PtIr tip, 30 nN).

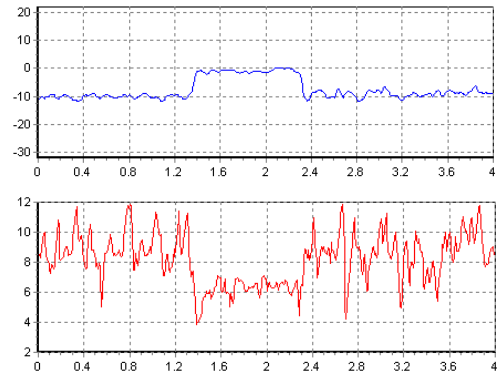


Figure 20: Profiles extracted from Fig. 19: top topography: x: μm , z: nm; Bottom tip/surface resistance x: μm ; z LogR. Sprayed flakes from S3 (PtIr tip, 30 nN).

The height and resistance profiles of Figure 20 show a very flat flake of less than 10 nm thick and larger than 1 μm . The resistance values do not vary much during the scanning and are about $10^6 \Omega$. Figure 21 shows the distributions of R values for the Au substrate and the flat flake. It can be seen that the mean value of R for the flake is much lower than that of the substrate.

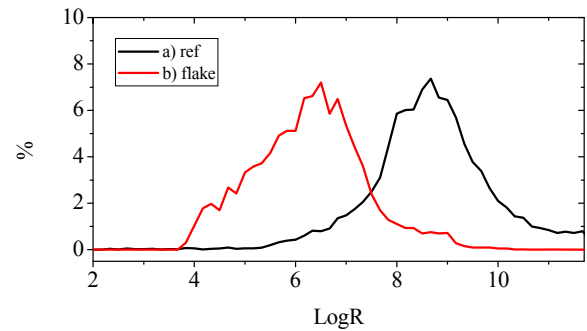


Figure 21: Same as Figure 15 for a typical flake from S3 shown in Figure 19.

TABLE 9: MEAN VALUE OF LogR , σ , MAXIMUM AND MINIMUM VALUES OF R FOR SELECTED ZONES OF FIGURE 19.

S3	substrate	flake
$\overline{\text{LogR}}$	8.693	6.4
σ	1.262	1.1
$R_{\min} (\Omega)$	$6.7 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^3$
$R_{\max} (\Omega)$	$9.9 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^{11}$

The suspensions were then heated for longer periods and the effect on the properties of the flakes was investigated. A typical CP-AFM result for suspension 4 is shown in Figure 22. Large flakes are observed. The resistance image shows a conducting zone and an insulating one.

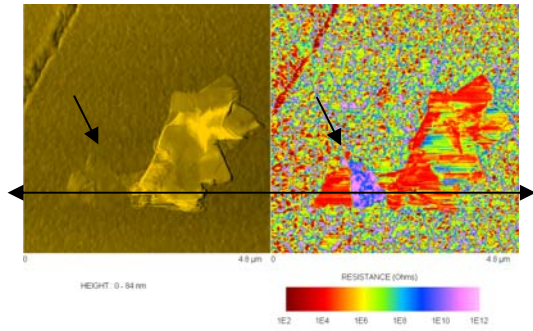


Figure 22: Topography (left) and resistance (right) images of flakes from S4 on Au substrate (PtIr tip, 100 nN). The arrow shows a loose fragment.

Figure 23 shows that the flake has a length over 2 μm . It is rather thin (10 μm) at some location but some agglomeration of other flakes is observed. This involves inter-flake resistances that can reach high values when the flakes are loosely connected. This could be caused by remaining molecules of solvent. This is very well observed in Figure 22 and 23 where a very thin ($\sim\text{nm}$) extra flake displays a high resistance value ($10^{11} \Omega$).

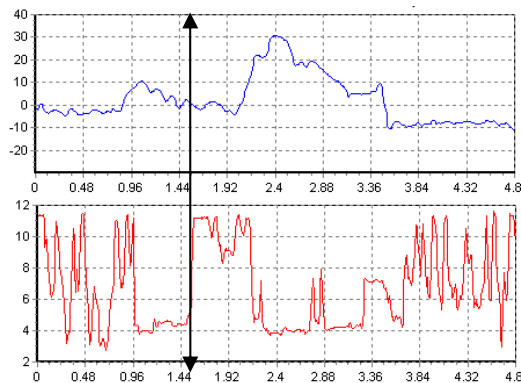


Figure 23: Profiles extracted from Fig. 19: top topography $x: \mu\text{m}$, $z: \text{nm}$; Bottom tip/surface resistance $x: \mu\text{m}$; $z: \text{LogR}$. Sprayed flakes from S4 (PtIr tip, 100 nN).

The distributions of resistance values for the gold substrate, the conducting part of the flake and the top fragment are shown on Figure 24. The minimum value of R measured on the flake is very low: $\sim 5 \cdot 10^3 \Omega$ as seen in table 10. Note that the resistance values of the conducting part of the flake are lower than the values on the gold substrate.

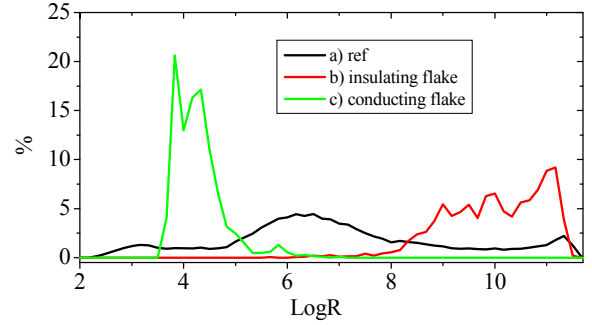


Figure 24: Same as Figure 15 for a typical flake from S4 shown in Figure 22.

TABLE 10: MEAN VALUE OF LogR , σ , MAXIMUM AND MINIMUM VALUES OF R FOR SELECTED ZONES OF FIGURE 22.

S4	substrate	flake
$\overline{\text{LogR}}$	6.837	4.5
σ	2.129	0.4
$R_{\min} (\Omega)$	$2.7 \cdot 10^2$	$5.5 \cdot 10^3$
$R_{\max} (\Omega)$	$5.8 \cdot 10^{11}$	$4.7 \cdot 10^6$

Another illustration of the inter-flake resistance is given in Figure 25. The bottom flake is very conducting. The observation of the topography image shows that the flake is folded and that a fragment lies on top of the edge. The folding is very well shown on the profile Figure 26. The top fragment connects the top of flake to the substrate but the inter-flake resistance is high because of trapped remaining solvent molecules.

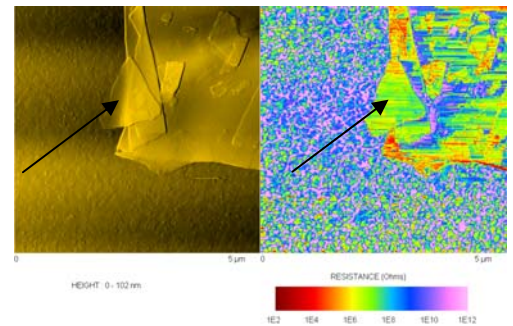


Figure 25: Topography (left) and resistance (right) images of flakes from S4 on Au substrate (PtIr tip, 50 nN). The arrow shows the top fragment.

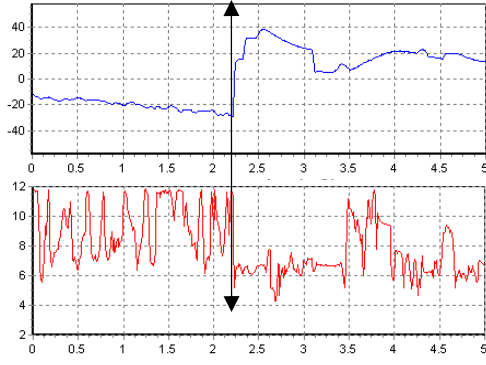


Figure 26: Profiles extracted from Fig. 25: top topography: x: μm , z: nm; Bottom tip/surface resistance x: μm ; z LogR. Sprayed flakes from S4 (PtIr tip, 50 nN).

TABLE 11: MEAN VALUE OF LOGR, σ , MAXIMUM AND MINIMUM VALUES OF R FOR SELECTED ZONES OF FIGURE 25.

S4	substrate	flake
$\overline{\text{LogR}}$	9.254	6.9
σ	1.710	0.4
$R_{\min} (\Omega)$	$4.4 \cdot 10^2$	$4.1 \cdot 10^4$
$R_{\max} (\Omega)$	$7.7 \cdot 10^{11}$	$1.9 \cdot 10^8$

The images shown here were obtained after many experiments because of the difficulty to obtain clean images. Loose flakes with poor contact with the substrate or bottom flakes can be dragged by the AFM tip. It is well that gold surfaces are contaminated very quickly by carbonaceous species from the atmosphere; thus the normal load for some of the images had to be increased (from 10 nN to 100 nN for some experiments). This increased the experimental difficulties due to friction.

To overcome this problem the PFM mode was used and we show here the first results obtained with graphene-like material. Figure 27 compares the images obtained for suspension 5 in PFM and in contact mode. In both cases a topography and a resistance image were acquired. The topography image of the flake in figure 27 b) shows numerous blurs due to the dragging of fragments of graphene by the tip. The PFM image appears to be sharp with no modification of topography during the scan. As expected the intermittent mode is a great improvement; the electrical images are quite different in both modes.

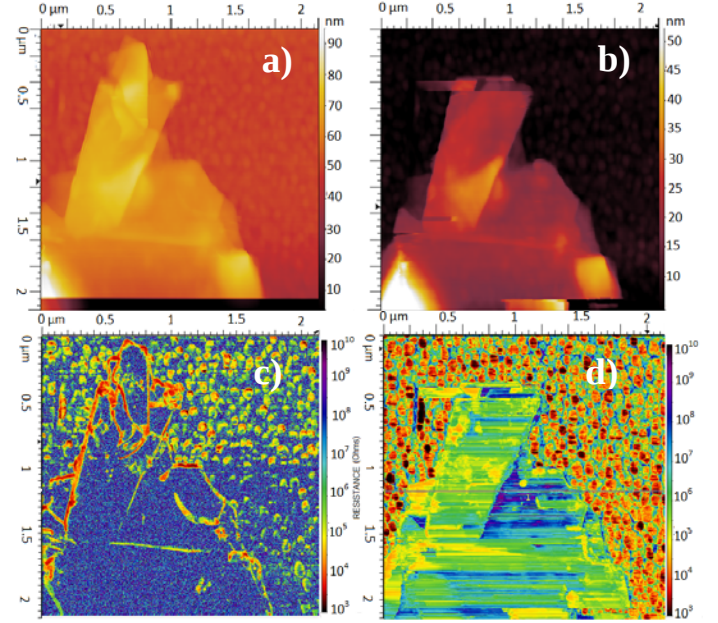


Figure 27: Comparison of the images obtained with the PFM mode (1148 Hz) and the contact mode for flakes sprayed from S5 on Au substrate. PtIr tip, 150 nN.

a) topography image in PFM mode, b) Topography image in contact mode
c) resistance image in PFM mode, d) resistance image in contact mode.

The gold surface shows a higher resistance in the PFM mode ($\overline{\text{LogR}}=9$, $R_{\min}=2 \cdot 10^3 \Omega$ and $R_{\max}=10^{11} \Omega$ in the upper right corner of the image) as compared to the contact mode ($\overline{\text{LogR}}=5$, $R_{\min}=546 \Omega$ and $R_{\max}=10^{10} \Omega$, in the same upper right corner); nevertheless the same patterns (grains) can be observed. The resistance image of the flake in the contact mode shows more details linked to the topography: the upper part of the flake is folded and is more conducting than the lower part. The values measured in the PFM mode are $\overline{\text{LogR}}=9.8$, $R_{\min}=10^5 \Omega$ and $R_{\max}=10^{11} \Omega$, in the lower part of the flake) as compared to $\overline{\text{LogR}}=6$, $R_{\min}=10^4 \Omega$ and $R_{\max}=5 \cdot 10^{10} \Omega$ in the contact mode. In the PFM mode all the measured R values seem to be the same on the flake: this could be due to the fact that the intermittent force is not enough to flatten the flake on the grains of gold.

F. Electrical characterisation of the coatings obtained by filtration.

Vacuum filtration was performed on several suspensions. The main issue investigated was the inter-flake conduction and the continuity achieved by overlapping flakes. The membranes (insulating) with the flakes were cut and scanned in PFM mode.

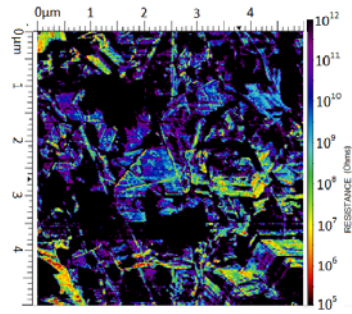


Figure 28: Resistance image in PFM mode of the vacuum filtration film obtained with S6, frequency 2000 Hz, PtIr tip 75 nN force. The scanned zone is 5μx5μm.

The image in figure 28 clearly shows that there are connexions between the flakes allowing the current to flow from the CP-AFM tip to the side of the sample. The intermittent mode ensures that there is no fragment swept during the scanning that would give a fake resistance image. This is a very encouraging result.

Finally macroscopic measurements were done with a van der Pauw technique. The results are summarized in table 12. Reference samples of ITO were measured and the sheet resistance value found was 198 Ω/□ in agreement with the supplier. The CVD sample showed a sheet resistance of 1200 Ω/□ which is higher than values in other work, the best one being 280 Ω/□ as reported in [2]; this can be explained by the fact that we did not do any heat treatment to eliminate contamination. The values for the filtered membranes obtained with suspension 5 and 6 are 2 Ω/□ and 395 Ω/□ respectively. These values are very low and promising. Their difference in value is certainly linked to the difference in the quantity of suspension filtered and of flakes. Future work will concentrate on quantifying the quantities and thicknesses of the filtered membranes. Also a process to transfer the layer on metallic substrates has to be confirmed in order to test the layers in contact-like configuration.

TABLE 12: MEAN VALUE OF THE SHEET RESISTANCE FOR GRAPHENE CVD AND FOR VARIOUS GRAPHENE COATINGS.

	ITO	CVD	Filter S5	Filter S6
Rs (Ω/□)	198	1200	2	395

IV. CONCLUSION

Graphene is a much studied material with outstanding properties for many applications in electronics. The main problem to solve is finding a reliable, easy, large area deposition process. A large study on the exfoliation and deposition process of graphene from liquid suspensions has been set. We have investigated the properties of sprayed graphene flakes in view of applications to electrical contacts for which anti corrosion, anti friction and good conduction are necessary. The electrical properties of individual flakes

have been investigated at a microscopic level with the CP-AFM technique, the AFM tip acting as an asperity in a real contact interface. A process of exfoliation has given flakes with very low resistivity. A vacuum filtration technique allowed to make covering films for which a sheet resistance value as low as 2 Ω/□ was measured. Finally the first topography and resistance images performed in intermittent contact mode are shown. This PFM mode allows the acquisition of topography and resistance images without degradation of the surfaces.

REFERENCES

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhanh, S. V. Dubonos, I. V. Grigoviera, A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", Science, vol. 306, no. 5696, pp. 666-9, Oct. 2004.
- [2] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J. H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijimal, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", Nat. Nanotechnol., vol. 5, no. 8, pp. 574-578, Jun. 2010.
- [3] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material", Nature nanotechnology, vol. 3, no. 5, pp. 270-4, May 2008.
- [4] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Nraj, G. Duesberg, S. Krishnamurphy, R. Goodhue, J. Hutchinson, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", Nat. Nanotechnol. 3, pp. 563-8, 2008.
- [5] J. N. Coleman, "Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene", Adv. Funct. Mater. 19, pp. 3680-3695, 2009.
- [6] A. O'Neill, U. Khan, P. N. Nirmalraj, et al. "Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents", J. Phys. Chem. C, 115, 5422-5428, 2011.
- [7] Y. Zhang ; J. P. Small, W. V. Pontius, P. Kim, "Fabrication and electric field dependant transport measurements of mesoscopic graphite devices", App. Phys. Lett, 86, 073104, 2005.
- [8] S. Wang, Y. Geng, Q. Zheng, J.-K. Kim, "Fabrication of highly conducting and transparent graphene films", Carbon, 48, 1815-1823, 2010.
- [9] L. J. van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape", Philips research reports, 13, pp1-9, 1958.
- [10] F. Hauquier, D. Alamarguy, P. Viel, S. Noël, A. Filoramo, V. Huc, F. Houzé, "Conductive-probe AFM characterization of graphene sheets bonded to gold surfaces", Applied Surface Science, 258(7), pp. 2920-2926, 2012.
- [11] M. Dominiczak, L. Otubo, D. Alamarguy, F. Houzé, S. Volz, S. Noël, J. Bai, "Estimation of the nanotube intrinsic resistance across the tip-carbon nanotube-metal substrate junction by Atomic Force Microscopy", Nanoscale Res Lett., 6(1), pp. 335-345, 2011.
- [12] M. B. Read, J. H. Lang, A. H. Slocum, R. Martens, "Contact resistance in flat thin films", Proc. 56th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts", pp. 300-306, Orlando, USA, Oct. 2009.
- [13] G. H. Kinchin, "The electrical properties of graphite", Proc. Royal Soc. A, Vol. 217, N°128, pp9-26, 1953.
- [14] D. D. L. Chung, "Review graphite", Journ. Mat. Sci. 37, pp1-15, 2002.
- [15] P. Nirmalraj, T. Lutz, S. Kumar, G. S. Duesberg, J. J. Boland, "Nanoscale mapping of electrical resistivity and connectivity in graphene strips and network", Nano Lett, 11, pp. 16-22, 2011.
- [16] A. Green, M. Hersam, "Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation", Nano Letters, 9, No. 12, pp. 4031-4036, 2009.
- [17] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, "Production, properties and potential of graphene", Carbon, Vol. 48, issue 8, pp. 2127-2150, July. 2010.
- [18] M. Walker, C. Nordquist, D. Czaplewski, G. Patrizi, N. McGruer, J. Krim, "Impact of in situ oxygen plasma cleaning on the resistance of Ru and Au-Ru based rf microelectromechanical system contacts in vacuum", Jour. of Appl. Phys., 107, pp. 084509- 1-7, 2010.

