



***Synthèse et investigations in-situ de mécanismes de croissance de films
graphène. Applications en électronique (nanocapteurs) et
stockage/production de l'énergie***

Costel Sorin COJOCARU

Costel-Sorin.Cojocaru@polytechnique.edu

Journée de réflexion scientifique
autour du Flagship Graphène
CNRS

18 avril 2013



Centre de Recherche de l'École Polytechnique



- 24 Laboratoires (affiliés CNRS) couvrant la plupart des domaines scientifiques
- >1400 personnes, > 300 doctorants et 250 visiteurs

plusieurs équipes travaillent sur des sujets liés au graphène, les plus actives au

- LPICM (UMR7647) : synthèse et caractérisation, dispositifs
- LSI (UMR 7642) : transport et modélisation, structure électronique, couplage électron-phonon
- PMC (UMR 7643): nanostructuration, matériaux fonctionnels
-

une concertation en cours des efforts sur le centre de recherche en relation avec la Fondation de Coopération Scientifique du Campus Paris Saclay

Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces
LPICM-UMR7647 CNRS-Ecole Polytechnique

Equipe : NanoMaDe (NanoMaterials and Devices)

17-20 personnes (7 permanents) ; 5-6 ETP travaillant sur sujets graphene

(nano)technology platform

state of the art synthesis, processing and characterization systems

Graphene • synthesis

- 1 PECVD system
- 3 d-HW CVD (2 in TRT clean room)
- 1 UHV system : MBE/ IBAD/ FRACVD
- 1 reconfigurable CVD system (PECVD, HWCVD) with in-situ analysis (FENIX)
- dispersions/inks formulation – full bench

• characterization :

- nano-RAMAN, AFM, HRSEM, HRTEM
- in-situ, real-time characterization :*
- angle resolved XPS/AES/REELS, LEED/RHEED, UPS/ARPES/STM (upcoming)
 - Cs corrected TEM (2015)

Devices •

fabrication : clean room access

- 2 fully customizable inkjet bench (Dimatix DMP 2800 50 μ m res) (DMP 3000 5 μ m res -2013)

• characterization:

- 2 environment controlled electrical characterization bench up to 12 microprobes
- electrochemical characterization bench

- étude des mécanismes de croissance des cristaux 2D
(*approche in-situ et temps réel*)

- plateforme FENIX



- capacité à reproduire une très large gamme d'environnements de croissance du CVD à l'épitaxie SiC
- suivi par techniques d'analyse de surface (XPS, AES, LEED, RHEED) et monitoring de la phase gaze
- Nanomax: EquipEX « Tempos »
- CVD avec suivi TEM à résolution atomique



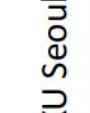
IN SITU GROWTH OF NANO-OBJECTS WITH
ULTIMATE MICROSCOPY AND ANALYSIS.

« NANOMAX »



- méthodes de *synthèse basse température, large surface*, permettant une intégration ascendante *sans transfert*
brevets 2008, 2011

- Applications

- électronique / optoélectronique (souple) RF **THALES** ERC "NanoCARB" NTU Singapore
- nanocapteurs: EquipEX « Sensecity »  **IFSTTAR** ERC "NACRE"  **SENSE-CITY**
Nano-sensors for Cities
design, prototyping and large-scale testing
- énergie (PV, batteries Li-ion, piles à combustible)  **RENAULT**  **PSA PEUGEOT CITROËN**  **SKKU Seoul**

synthèse basse température, large surface, sans transfert

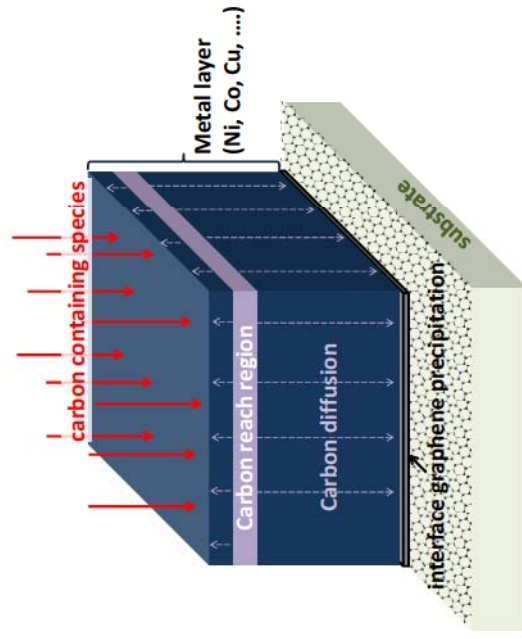
brevets 2008, 2011

CVD classique

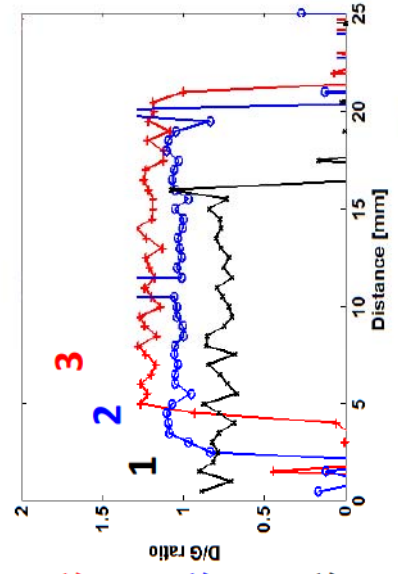
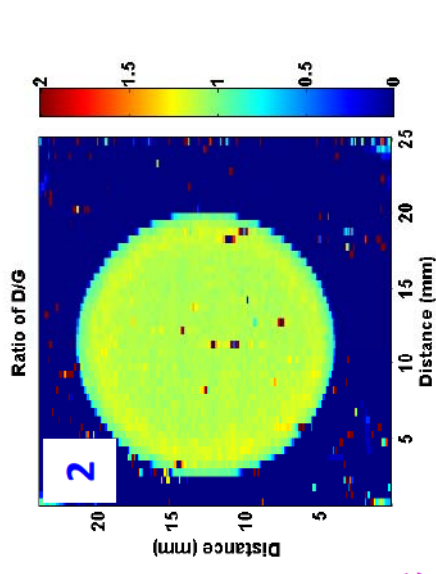
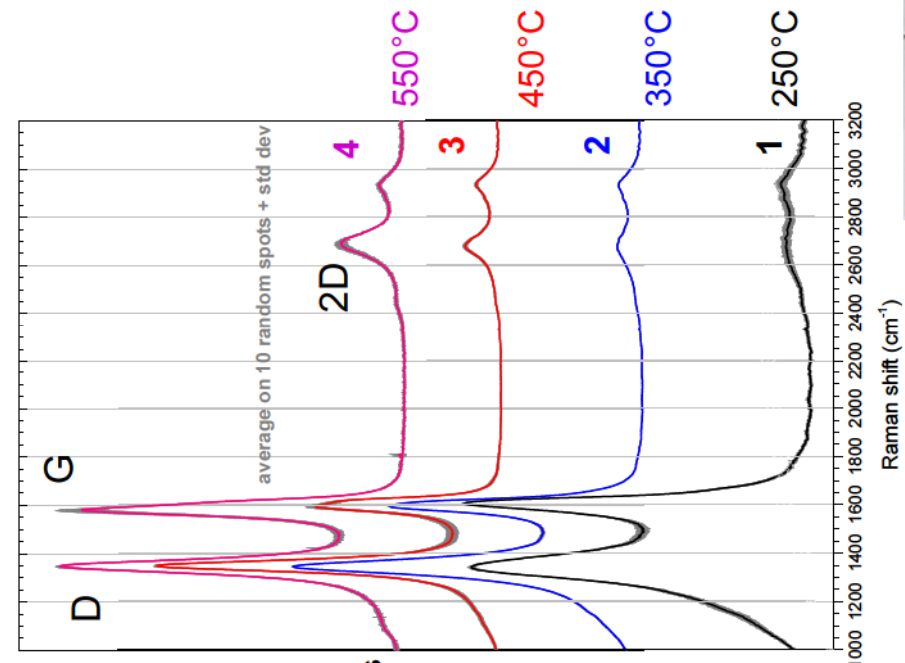
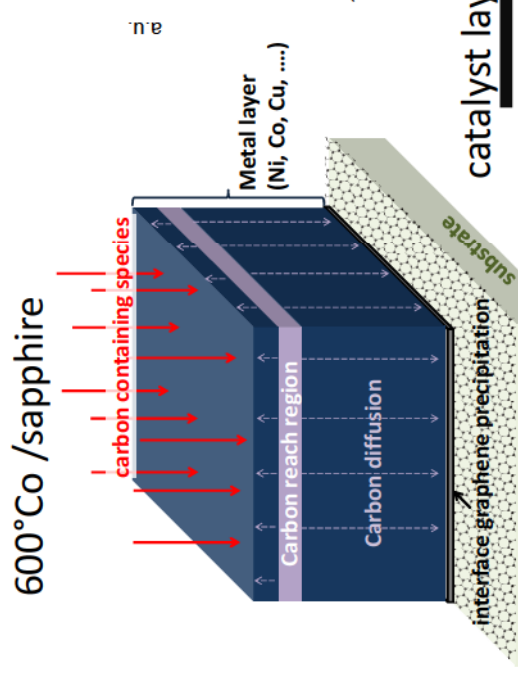
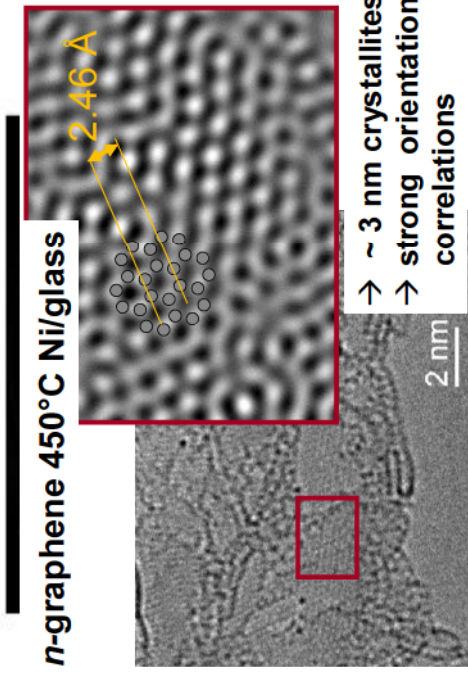
- graphène sur la surface d'un métal (Cu, Ni, Co, Ru...)
- température élevée (1000°C), état de surface et taille de grains critiques

notre approche: croissance à l'interface métal-substrat

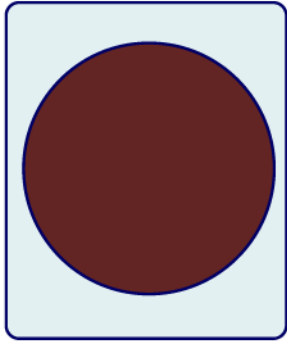
- directement sur substrat final
- localisation et patterning
- basse température
- contrôle de l'épaisseur
- facilitation dopage
- facilité d'intégration (prise de contacts)



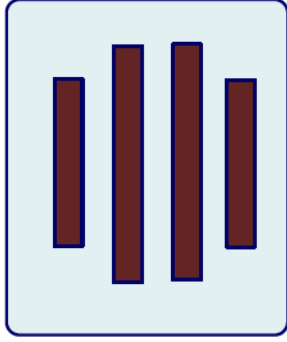
croissance basse température (jusqu'à 250°C), directement sur substrat final sans étape de transfert des couches graphène, avec contrôle de l'épaisseur des couches et capacité de dépôt conforme sur substrats à morphologie complexe



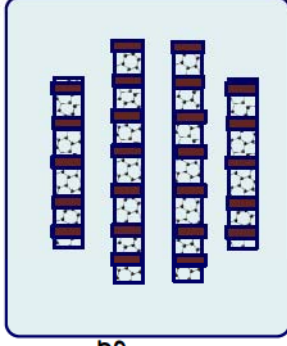
catalyst layer etch



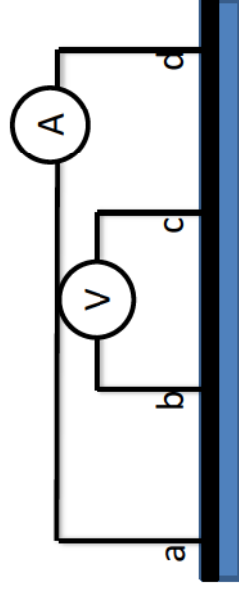
catalyst patterning
 ink-jet printing



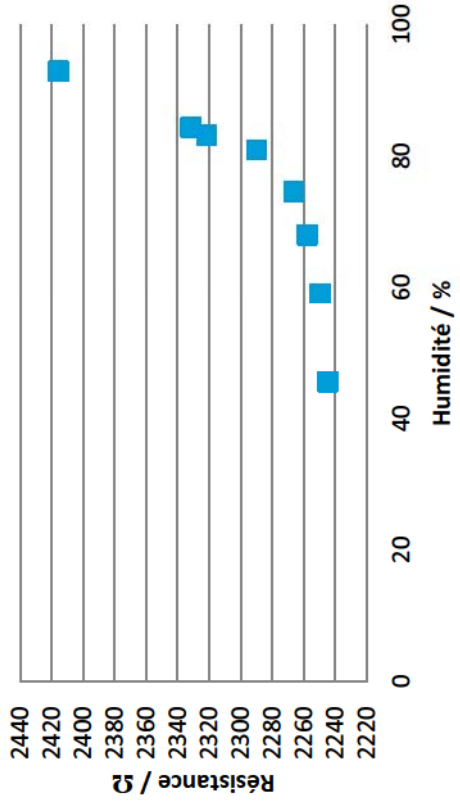
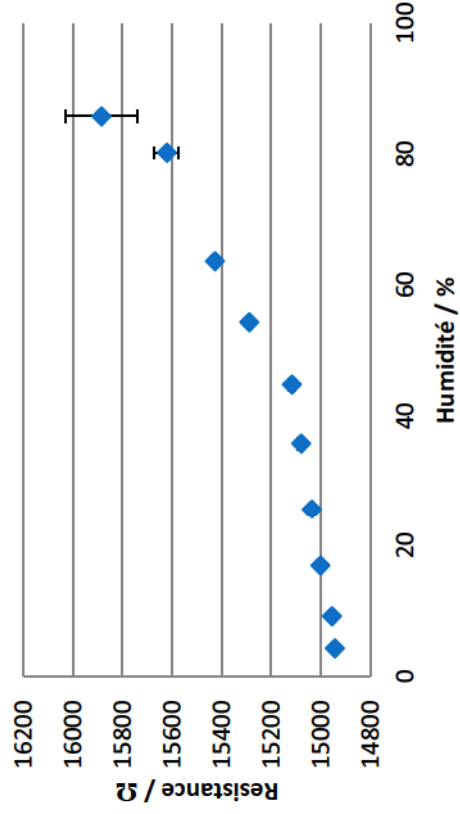
electrodes patterning
 ink-jet printing



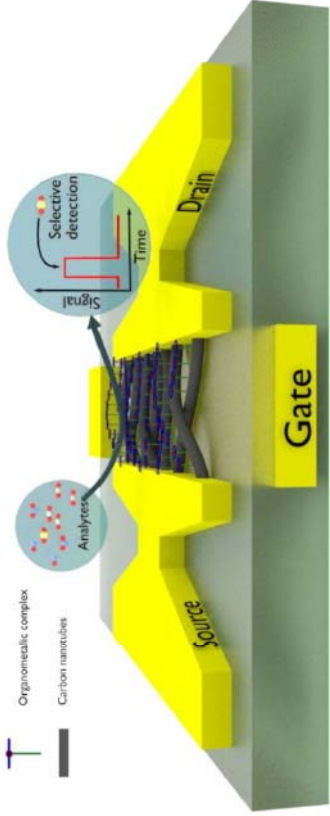
Interface graphene growth
 PECVD



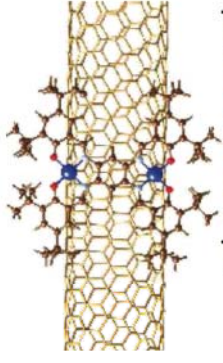
4 probes resistivity
 measurements



- nano-capteurs à base de graphene/CNTs-

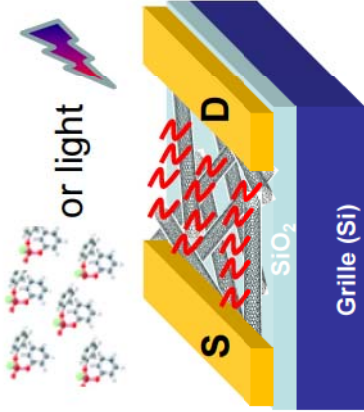
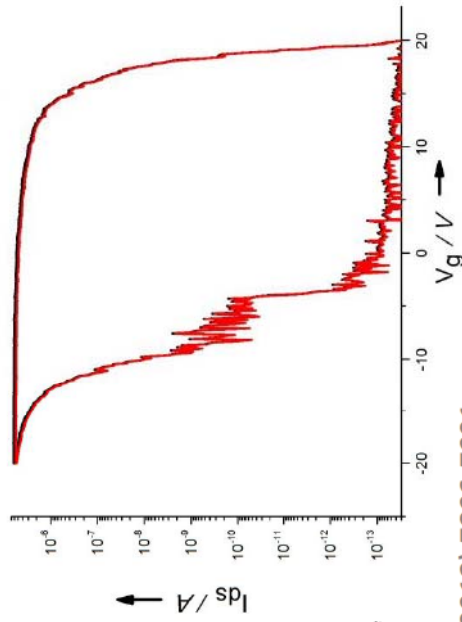
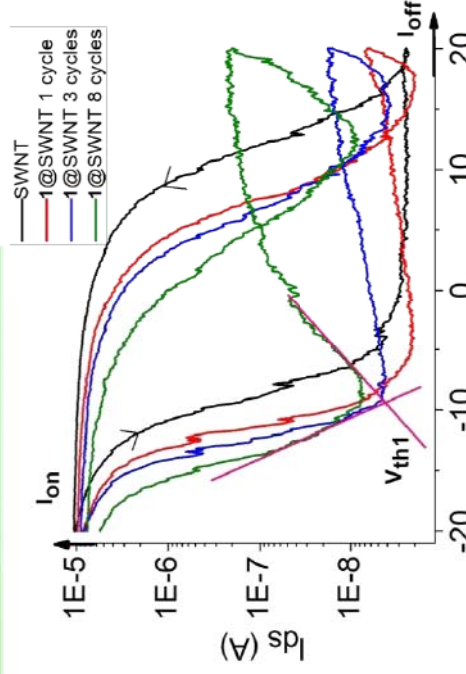


- très sensibles
- mais non sélectives

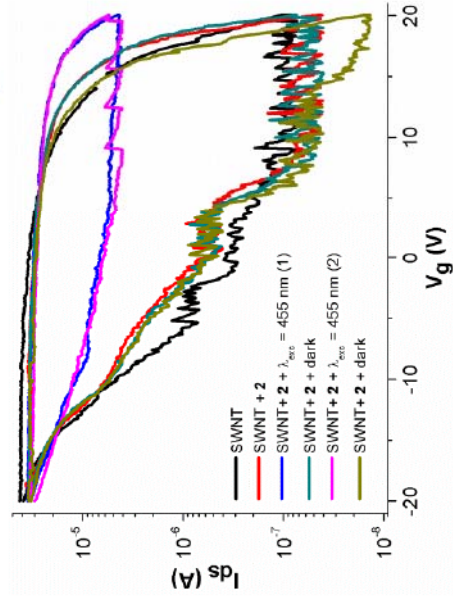


+

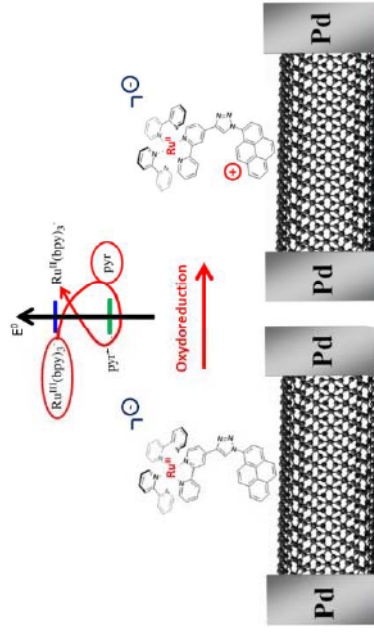
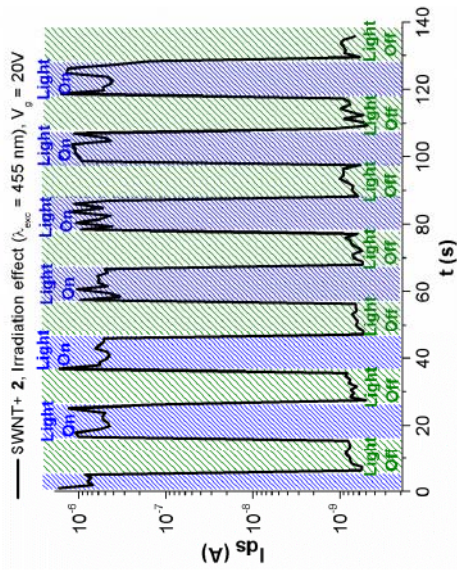
3. fonctionnalisation non-covalente par complexes organométalliques



détection des analytes par les complexes métalliques.



JACS 134/18 (2012) 7896-7901
Chemical Communications 48 (72). (2012) 9071



Nature Communication (2013) submitted

Motivation:

On s'attend, d'ici à 2020, à ce que 90 % de la population française vive dans les villes, soit plus de 58 000 000 de personnes.

La construction d'un espace urbain durable repose sur des données fiables sur:

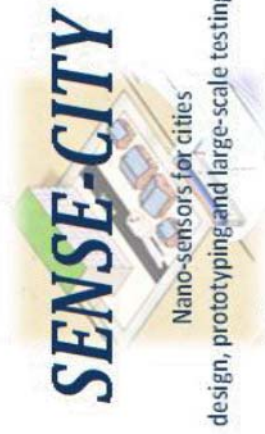
nano-capteurs

- l'efficacité énergétique
- durabilité des infrastructures
- qualité de l'eau, sol et de l'air
- bruit, pollution
- haute sensibilité, réponse rapide
- détection multiparamètre sur une seule puce
- faible consommation énergétique
- bas cout (fabrication a large échèle)
- encombrement réduit

Objectif: élaboration de capteurs a base des nanomateriaux, pour l'instrumentation urbaine:

- capteurs de gaz pour la *détection de polluants dans l'air extérieur ou intérieur* (i.e. COx, NOx, SOx, formaldéhydes)
- capteurs d'humidité, de pH ou thermiques pour des *applications immergées* (suivi et *prévention de la corrosion des ouvrages, l'énergétique du bâtiment*)
- capteurs d'ions spécifiques (chlorures, carbonates etc pour le *suivi de la qualité de l'eau*)
- capteurs de *déformations/vibrations* et nano-composites « sensibles »

Investissements d'avenir EquipEX



- CSTB: validation of sensors for building and indoor air quality (health issues)
- IFSTTAR: validation of sensors for environment, energy performances of buildings, infrastructures



FEMTO-ST: nanostructuration et photonique

Mise en forme spatio-temporelle d'impulsions femtoseconde

Fabrication de nano-structures de graphène par impulsions laser uniques (patterning de très larges surfaces)

Faisceaux femtosecondes microniques (non diffractants, accélérants). Expertise ablation laser

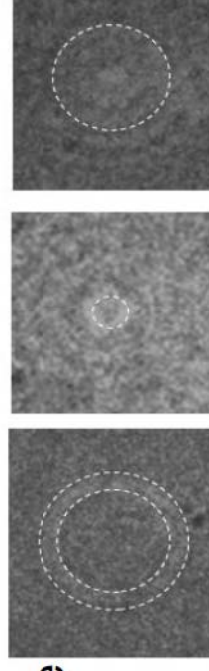
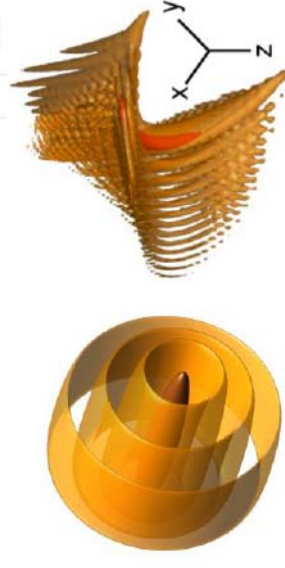
Contrôle et non-linéarités optiques

Etude et contrôle spatio-temporel de régimes transitoires de micro/nanostructures individuelles

Dispositifs photoniques non-linéaires

Compétences FEMTO-ST

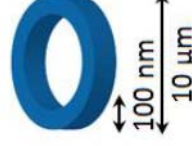
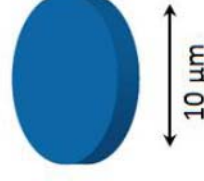
spectroscopie ultrarapide, optique non-linéaire, champ proche, optique ultrarapide,



Micro-disques

Nano-disques

Nano-anneaux



Responsable : Francois COURVOISIER

Équipe: Gravure plasma / Olivier JOUBERT

Les projets menés au LTM sur le graphène et pouvant être intégrés dans le Flagship sont :

- 1) le nettoyage du graphène par des plasmas H₂ (qui permettra de fournir des échantillons de graphène de très bonne qualité électrique à nos partenaires)**
- 2) le patterning contrôlé du graphène par gravure plasma (nanoribbons, nano trous...etc)**
- 3) le dopage par plasma du graphène par des atomes de N, B ou Cl.**