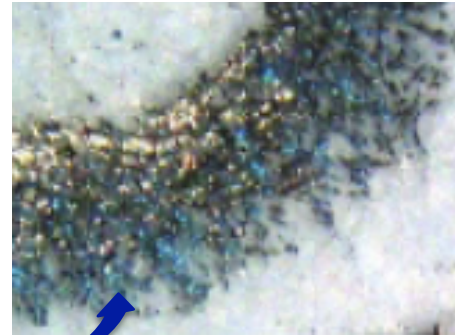


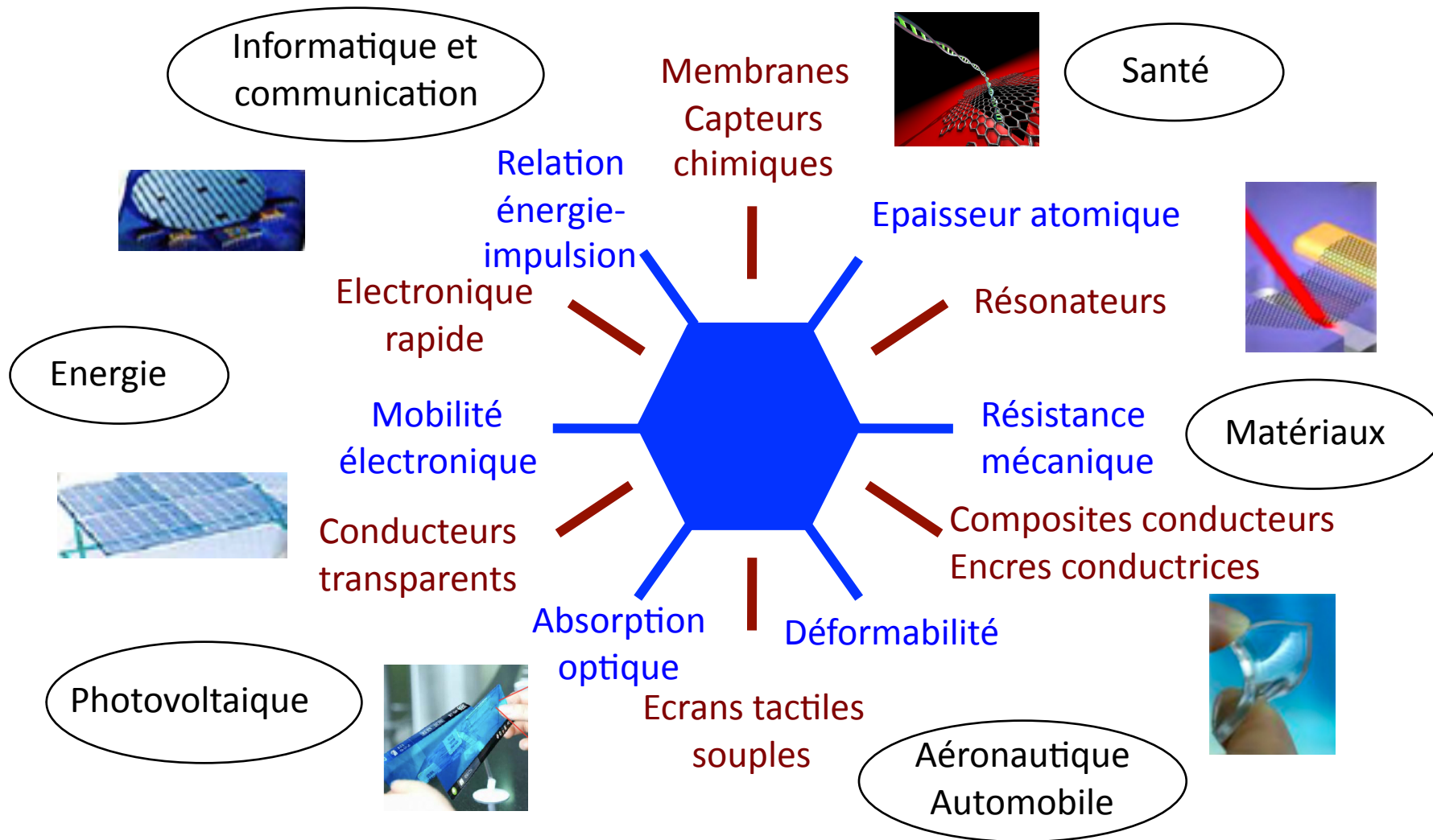
GRAPHENE FLAGSHIP



Le futur est dans une trace de crayon noir

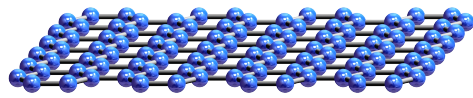


Des propriétés aux applications

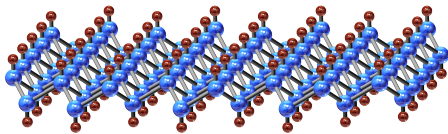
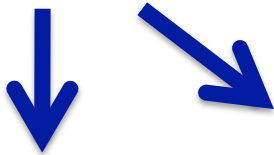


Un nouveau paradigme

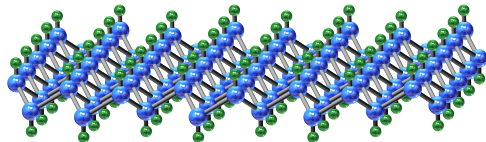
les matériaux d'épaisseur atomique



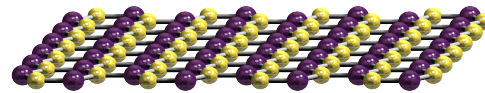
Graphene



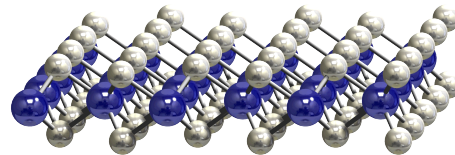
Graphane



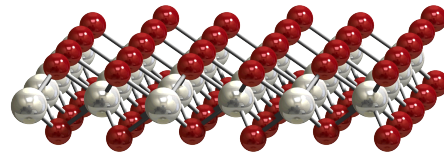
Fluorographene



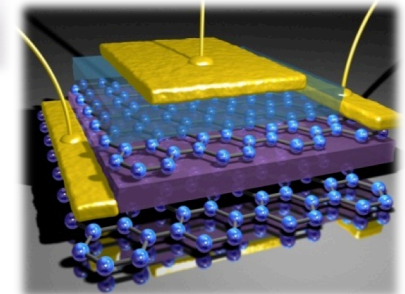
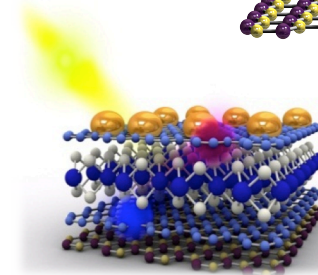
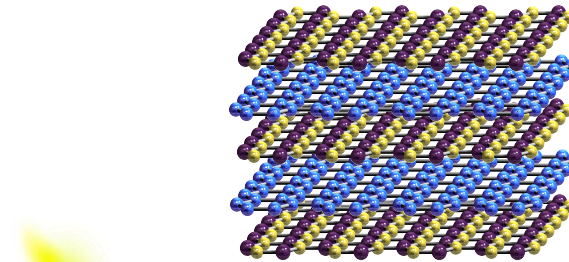
Boron Nitride



MoS₂



WS₂



Grande variété de matériaux et de propriétés

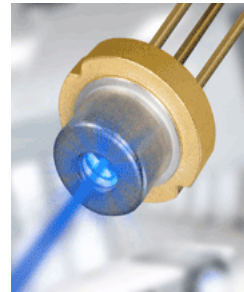
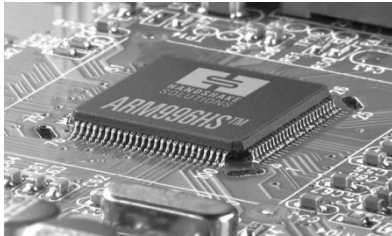


Des possibilités infinies de combinaisons pour des dispositifs aux multiples fonctionnalités

Le graphène: une rupture technologique

Notre civilisation technologique utilise peu de matériaux!

Electronique:
silicium



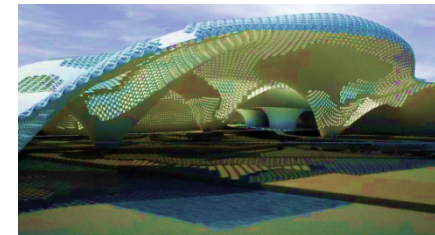
heterostructures



Construction:
acier



plastiques



Aéronautique:
aluminium



composites



**Nous avons besoin de plus, avec davantage de propriétés
(André Geim)**

Le projet Phare Graphene



Graphene, the future
in a pencil trace

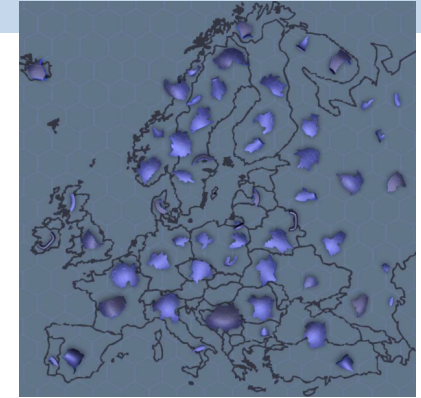
- **Mission:**

” Concrétiser le potentiel du graphène pour révolutionner de multiples industries :
électronique flexible, portable et transparente – calcul haute performance
énergie – santé”

- Réaliser une rupture technologique par rapport à l'état de l'art
 - Mettre l'Europe au coeur du processus, avec un retour sur investissement en termes d'innovation technologique et d'exploitation économique
 - Répondre au manque d'intégration vertical en Europe vis-à-vis de l'Asie”
-

Le FLAGSHIP GRAPHENE :

- Coordonner l'effort de recherche Européen et résoudre le problème de fragmentation
- Créer les synergies garantes d'une plus grande efficacité



Amener le graphène depuis le laboratoire vers le monde industriel, en associant acteurs académiques et industrie :

- Feuille de route intégrant recherche, stratégie de développement technologique et de production
- Chaîne industrielle couplant élaboration de matériaux – fabrication de composants – intégration de systèmes



Challenges

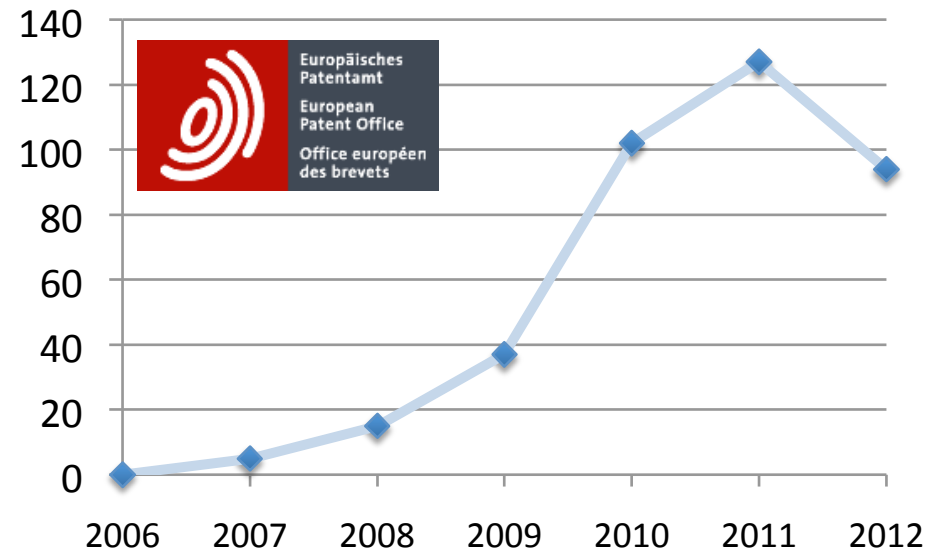
- **Brevet : activité mondiale 2011**

Chine	2200
USA	1700
S-Korea	1100
EU	150

- **Articles scientifiques, fév. 2012**

USA	3261 art	104000 cit
EU	2861 art	97000 cit
China	2613 art	25000 cit
...		
DE	760 art	19000 cit
UK	513 art	31200 cit
FR	436 art	12300 cit

- **Office Européen des brevets**



- 35 pré-projets déposés en novembre 2010
- Présélection de 6 projets dont graphène, mars 2011
- Préparation du projet à 10 ans: avril 2011 – octobre 2012:
rapports et réunions d'étape (septembre 2011, novembre 2011, avril 2012, juillet 2012...)
- Soumission du projet global : octobre 2012
avec un volet budgété par la CE pour une phase de 30 mois: CP-CSA
CP-CSA= Collaborative Project – Coordinated Supported Actions
- Audition par la CE: décembre 2012
- Proclamation des résultats : 28 janvier 2013

Montage du projet Graphène

- Le projet graphène:

Coordinateur: J. Kinaret (Chalmers, Suède)



Consortium Pilote:

K. Novoselov, (U. Manchester, GB)
V. Falko (U. Lancaster, GB)
A. Ferrari (U. Cambridge, GB)
S. Roche (ICN, Barcelona, Spain)
V. Palermo (CNR, Italie)
D. Neumaier (AMO, Allemagne)
A. Helman (ESF, France)

Ensemble de 25 contacts nationaux
(A. Loiseau pour la France)

Conseil scientifique:

A. Geim U. Manchester, GB)
A. Fert (U. Orsay, France)
P. Guinea (CSIC, Madrid, Spain)
K. von Klitzing (MPI Stuttgart,
Allemagne)
T. Ryhanen (Nokia, Finlande)
L. Colombo (U. Texas, USA),
B. Hee Hong (Seoul Nat. U., Corée)

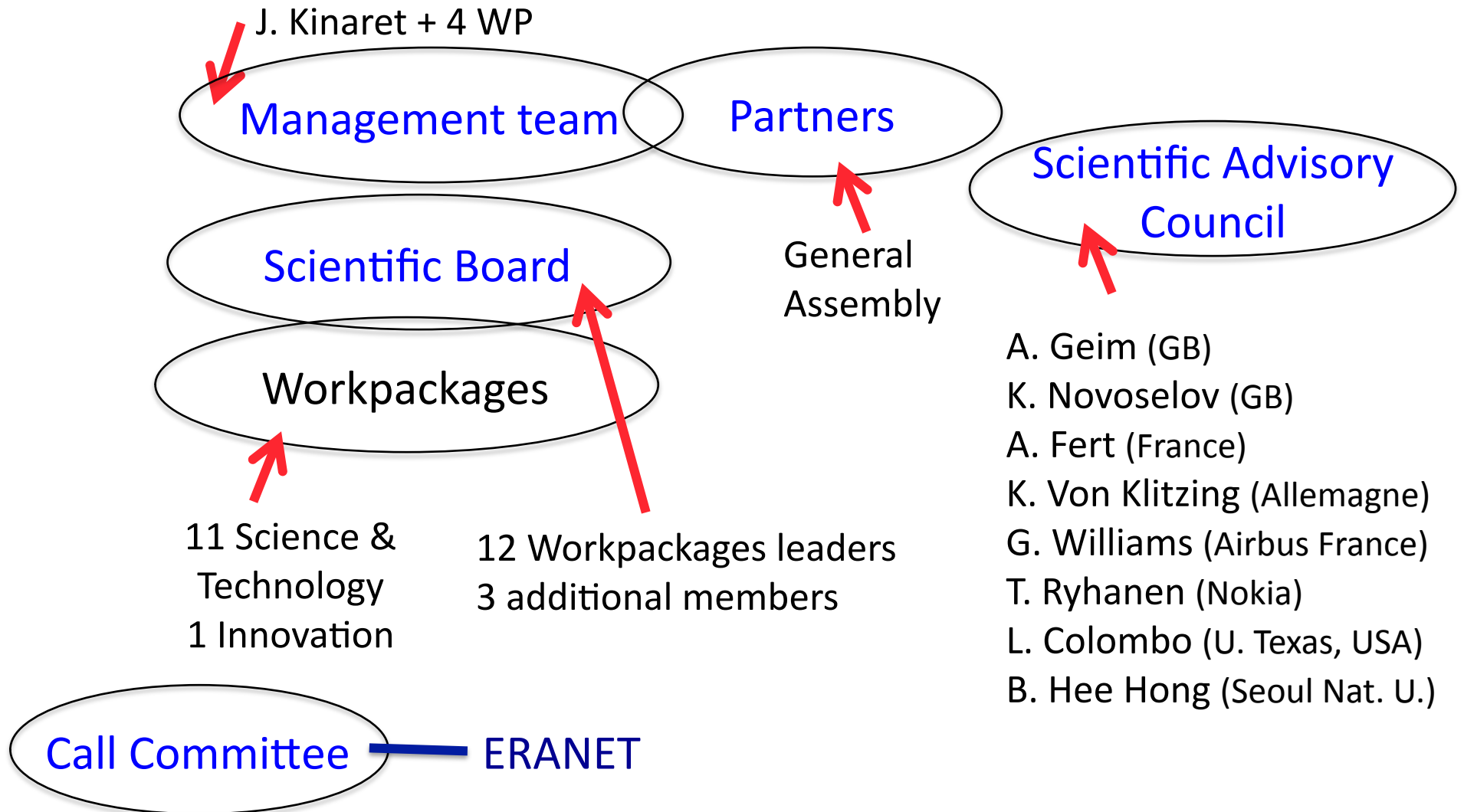
Montage du projet Graphène

- **Recensement des efforts de recherche en Europe**
équipes, projets, financement, infrastructures: contacts nationaux
- **Etablissement d'une feuille de route (Roadmap) Graphène**
 - Rassemblement de propositions individuelles
 - Organisation par le consortium pilote du projet de colloques thématiques
 - Textes de synthèse rédigés au niveau national par des états membres
 - Publication d'une synthèse octobre 2012 par le consortium pilote
- **Montage du volet CP-CSA**
 - Définition des Workpackages et choix de leurs coordinateurs par le C Pilote
 - Sélection par le consortium pilote et les WP leaders des groupes partenaires

Etat actuel du Flagship

- Cofinancement Union Européenne et états membres (100 M€ / an pendant 10 ans)
 - volet entièrement financé par l'UE
 - volet cofinancé UE et états membres: ERANET
- Deux Phases temporelles
 - Phase de lancement @ FP7 : Octobre 2013 – Mars 2016 (30 mois)
 - Phase de maturité @ H2020 : nouveau call, nouveau consortium, nouvelle gouvernance
- Phase de lancement @ FP7
 - **Collaborative project – coordinated support action' CP-CSA**
 - Projet entièrement financé par l'UE: 74 M€
 - Contrat et DoW en cours de négociation avec la CE
 - 'Research core' pour la seconde phase
 - **Volet ERANET**
 - coordination par l'ANR
 - implication de x agences européennes
 - projet déposé cette semaine: actions nationales et transnationales

Collaborative project – coordinated support action' CP-CSA



Coordination des WP

WP	WP leader	WP deputy
Materials	M. Garcia Hernandez, CSIC (ESP)	J. Coleman, TCD (IRE)
Health & Environment	M. Prato, U. Trieste (ITA)	A. Bianco, CNRS (FRA)
Fundamental graphene science	V. Falko, U Lancaster (UK)	A. Morpurgo, U. Geneva (SUI)
High frequency electronics	D. Neumaier, AMO GmbH (GER)	H. Zirath, Chalmers (SWE)
Optoelectronics	A. Ferrari, U Cambridge (UK)	F. Koppens, ICFO (ESP)
Spintronics	B. van Wees, U Groningen (NED)	S. Roche, ICN (ESP)
Sensors	H. van der Zant, TU Delft (NED)	
Flexible electronics	J. Kivioja, NOKIA (UK)	L. Occhipinti, STM (ITA)
Energy	E. Quesnel, CEA (FRA)	V. Pellegrini, CNR (ITA)
Nanocomposites	V. Palermo, CNR (ITA)	X. Feng, MPG Mainz (GER)
Production	M. Heuken, Aixtron (GER)	
Innovation	H. Rhedin, Chalmers Industrial Technology (SWE)	
Dissemination	E. Novoselova, Chalmers (SWE)	N. Walter, ESF (FRA)
Management	J. Kinaret, Chalmers (SWE)	T. Löfwander, Chalmers (SWE)
Administrative support	A. Hofling, Chalmers (SWE)	
Future research activities	J. Kinaret, Chalmers (SWE)	

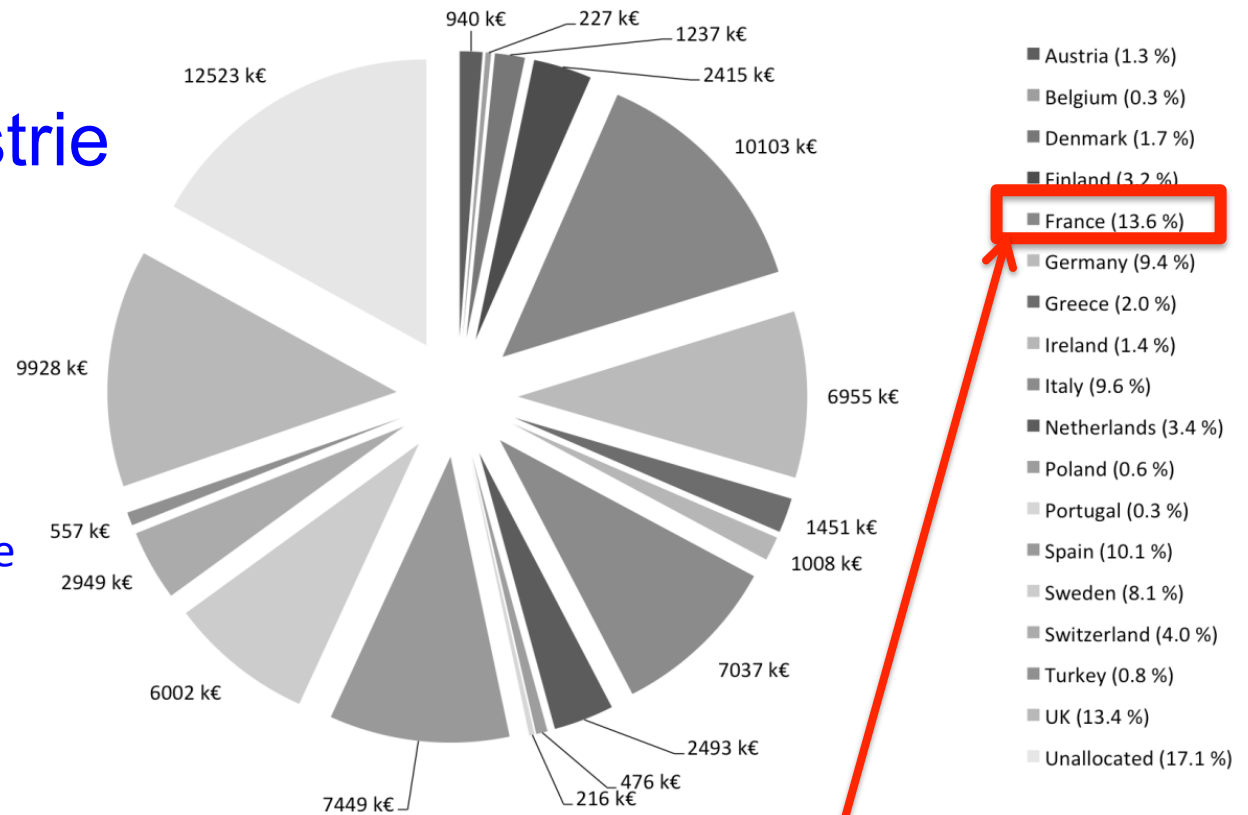
Science & Technology

Management

- Implication des partenaires français dans tous les programmes
- Implication dans le pilotage des WP 2, 9 et 13

Académie + Industrie

- 74 entités légales
 - 136 responsables
 - 126 groupes de recherche
 - 17 pays
- Budget: 74 M€
 - 44% aux organismes académiques,
 - 24% à des instituts de recherche
 - 14% à des partenaires industriels;



15 groupes de laboratoires

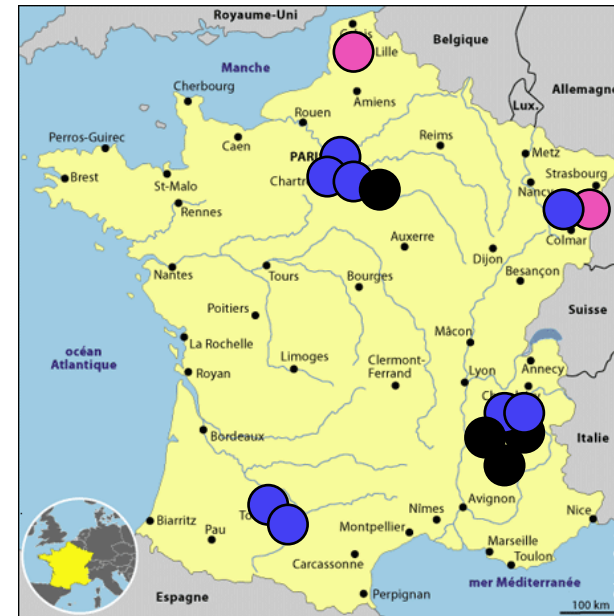
17 % réservé pour de nouveaux groupes via un 'open call'

- Réserve de 9 M€ pour l'intégration de nouveaux partenaires au CP-CSA
 - Renforcement thématique des WP
 - Intégrer des équipes d'institutions ou de pays non encore impliqués
 - Budget pour 25 - 30 groupes de recherche soit environ 2 par WP
- Déroulement prévisionnel
 - Mise en place par l'ESF pour le CP-CSA
 - Lancement d'un appel à projets public en novembre 2013 pour 10 semaines
 - Evaluation par des comités de referees externes, 1 comité par WP: Fev- avril 2014
 - Classement et Sélection Avril –mai 2014
- Contour thématique
 - 1 thème blanc
 - 1 thème par Science and Technology WP et 1 thème pour un WP Management
 - thèmes décidés par le Scientific Board sur proposition du SAC et du SB
- Eligibilité
 - **La CE exclut de l'appel à projet les partenaires au sens entités légales déjà intégrés**

La France dans le Projet

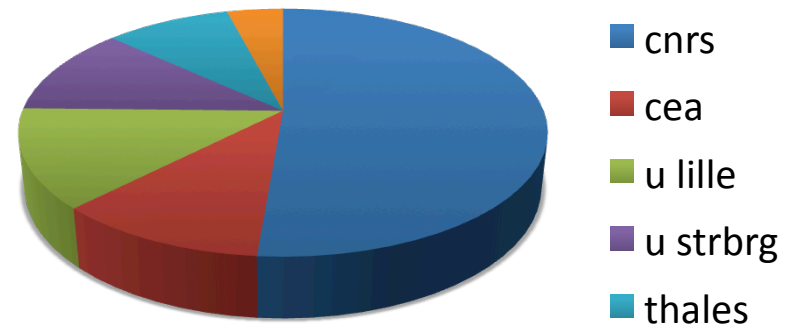
- Le premier partenaire du consortium bénéficiaire de 14,4 % du budget de la Phase de lancement
- 15 Laboratoires du CNRS, Universités, CEA, Onera et Thales
- 30 Responsables scientifiques
- Entités légales ('Beneficiaries'):

CNRS,
CEA,
Universités de Lille et de Strasbourg,
THALES



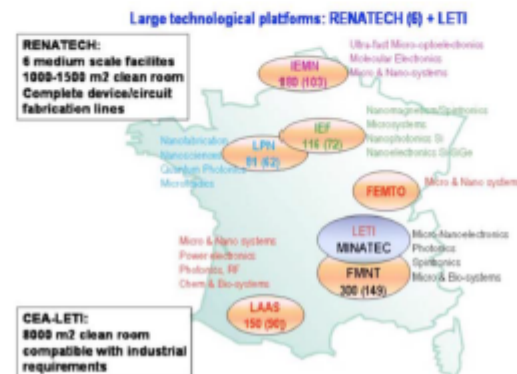
- 2 Contributions: 1^{ère} volet : EU : 30 mois : 74 M€ (CP-CSA)
2^{ème} volet : EU & états : ERANET (actions nationales et transnationales)
- EU : 54 M€ pour les 74 premiers partenaires
17% = 9.2M€ pour de nouveaux partenaires
- 14% France (1^{er} partenaire) = 6.38 M€

CNRS	[3.10 M€ / 468 p.m.]
CEA	[1.22 M€ / 101 p.m.]
U. Lille	[0.57 M€ / 118 p.m.]
U. Strasbourg	[0.75 M€ / 105 p.m.]
Thales TRT	[0.74 M€ / 83 p.m.]



Structuration

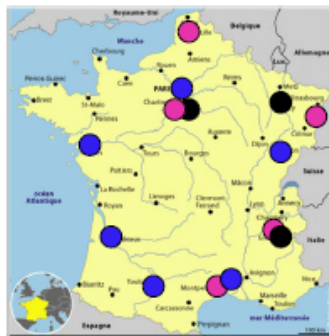
- Groupements de recherche nationaux :
 - Graphene & nanotubes [A. Loiseau]
 - Physique quantique et mésosocopique [G. Montambaux, B. Plaçais]
 - Fondations Nanoscience [A. Fontaine]
- Réseaux sciences et technologie : C'nano, Renatech, METSA
- National facilities: LNCMI, SOLEIL, LETI, ...



Compétences

- Compétences distribuées, synergie organismes, établissements, entreprises

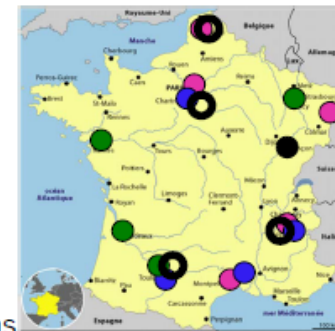
Synthesis



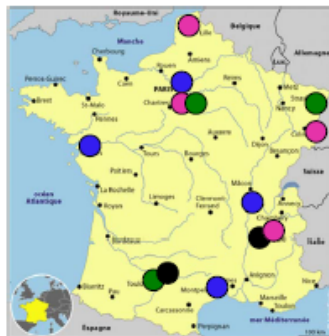
- exfoliated graphene
- graphene on SiC
- CVD graphene

- Quantum transport
- Electronic/spin devices
- NEMS
- Chemical manipulation
- National technology platforms

Towards devices



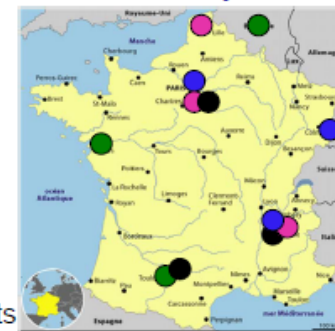
Structure, properties

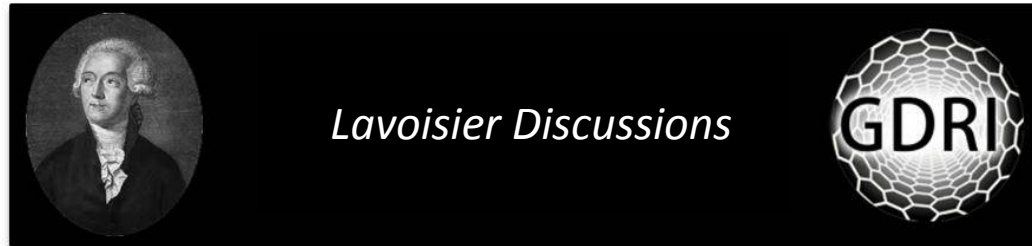


- optical spectroscopies
- STM, electronic spectroscopies
- magneto-spectroscopies
- TEM/STEM with correctors

- Spectroscopies
- Growth
- Transport
- chemistry and defects

Theory





-<http://www.graphene-nanotubes.org>

- **Un outil pour:**

- une réflexion stratégique au niveau national
- élaborer la contribution en France à la Roadmap du Flagship
- anticiper sur les développements futurs

- **En pratique:**

- Reflexion coordonnée par les GDR 'graphene-Nanotubes' et 'physique mésoscopique' qui rassemblent plus de 70 laboratoires
- Tenue d'une série de colloques 'les Discussions Lavoisier' en 2011
- Format: 24h00 de midi jour n à midi jour n+1, 50 participants dans un centre de séminaire
- Rédaction de documents de synthèse

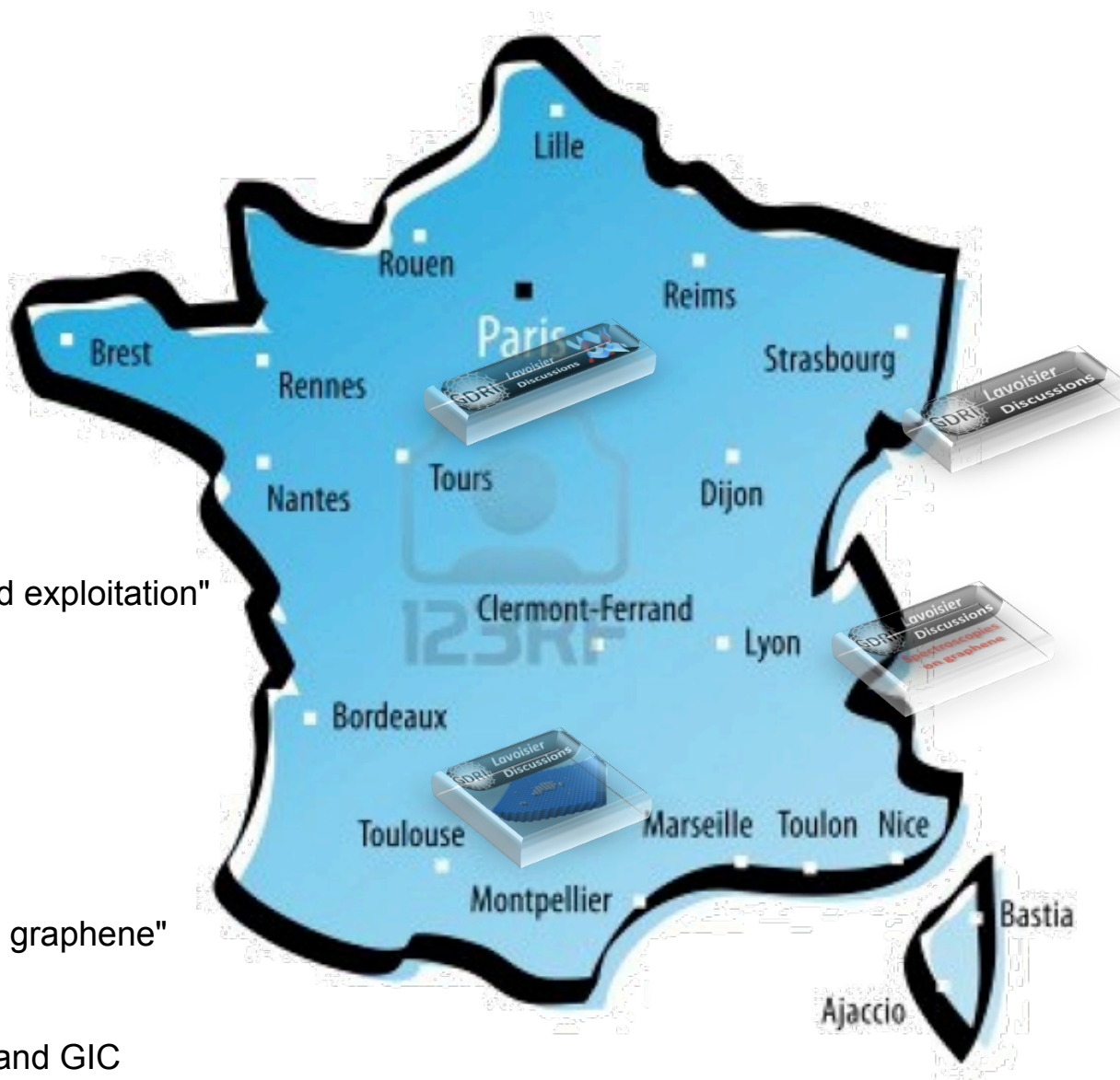
2011 Program

- "Hybrid Graphene"
(12-13 October, Mulhouse);
- "Mesoscopic transport in Graphene"
(18-19 October 2011, Orsay);
- "Dirac Matter"
(19-20 October 2011, Orsay);
- "Graphene on Metals: CVD growth and exploitation"
(26-27 October 2011, Toulouse);
- "Spectroscopies of Graphene"
(8-9 December 2011, Grenoble).

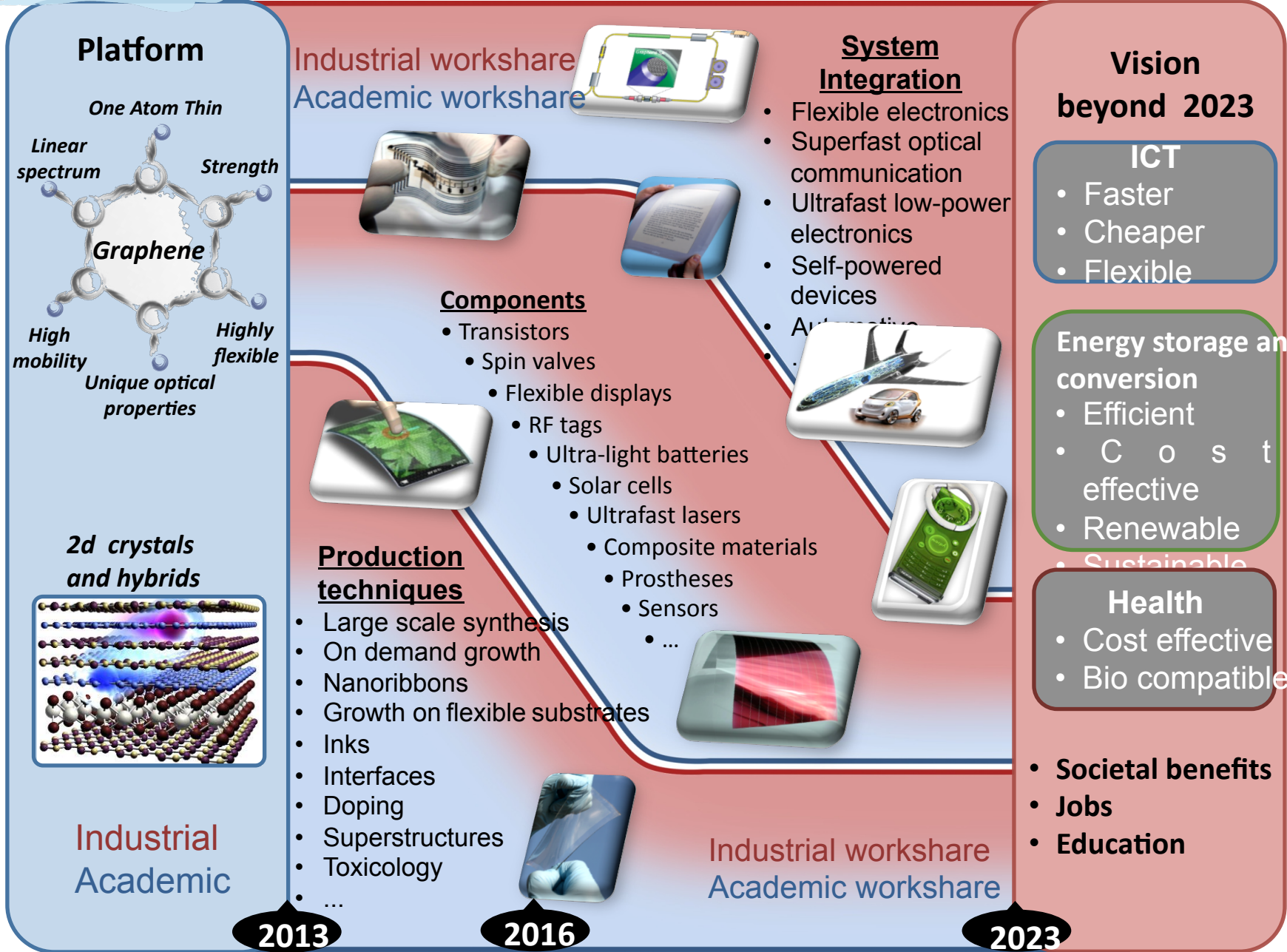
2013 Program

- "Chemistry of graphene. Chemistry on graphene"
(21-22 January, Dourdan);
- " Charge Transfer in hybrid graphene and GIC
Nancy novembre

2014 - 2016 Program in preparation



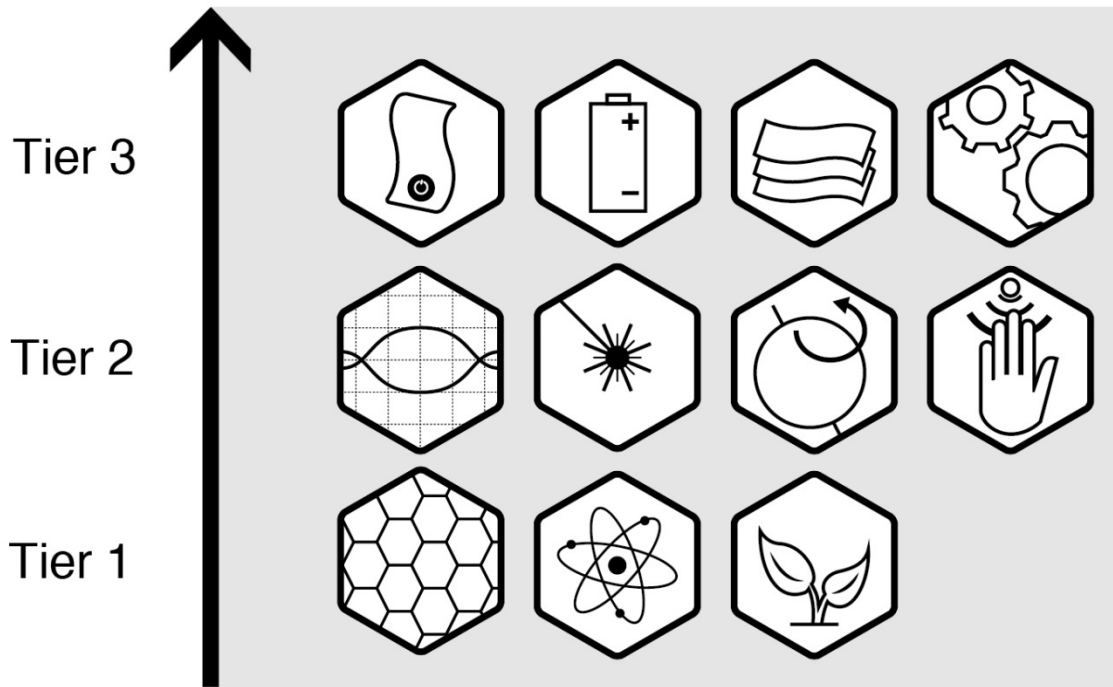
Feuille de route, octobre 2012



11 Programmes de travail

Science et Technologie

increasing maturity
and company involvement



WP1 Materials



WP2 Health & Environment



WP3 Fundamental science of graphene
and 2D materials beyond graphene



WP4 High Frequency Electronics



WP5 Optoelectronics



WP6 Spintronics



WP7 Sensors



WP8 Flexible Electronics



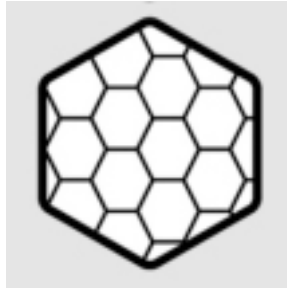
WP9 Energy Applications



WP10 Nanocomposites



WP11 Production



Coordinateur: Mar Garcia Hernandez (CSIC, Spain)

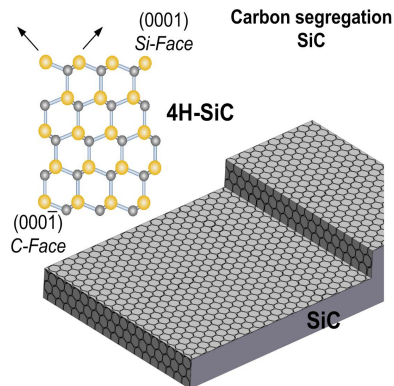
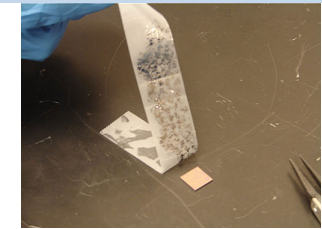
Co-coordonateur: J. Coleman (Trinity College Dublin)

- **Groupes Membres:**

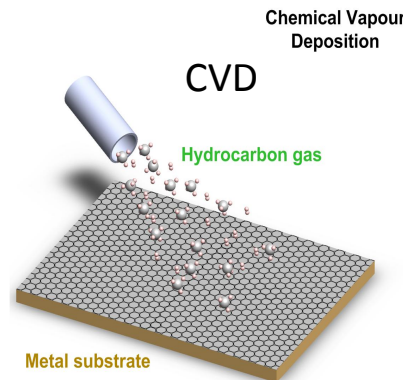
- Institut Néel (Grenoble, France) – C. Berger/A. Thaleb
- LEM (Chatillon, France) – A. Loiseau
- UZH (Zurich, Suisse) – Th. Greber
- FAU (Erlangen, Allemagne) - A. Hirsch
- TUC (Chemnitz, Allemagne) - Th. Seyller
- MPI (Mainz, Allemagne) – K. Müllen
- ITME (Warsaw, Pologne) - W. Strupinski
- UCAM (Cambridge, GB) - A. Ferrari
- LIU (Linköping, Suède) - R. Yakimova
- NAC (IIT, Italy) – L. Manna
- SKU/RU (Nijmegen, Pays Bas) – M. Kastnelson



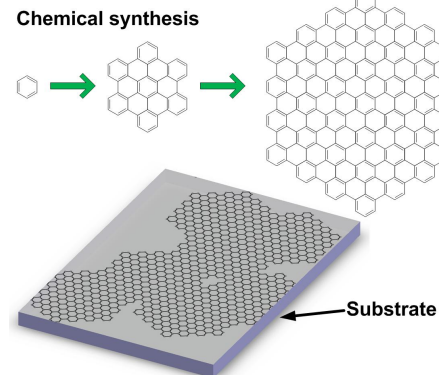
- La technique d'exfoliation mécanique est simple et
- Le graphène obtenu par cette technique est un matériau surdoué mais....
- La technique d'exfoliation est limitée... et inadaptée aux applications
- De nombreuses techniques ont vu le jour



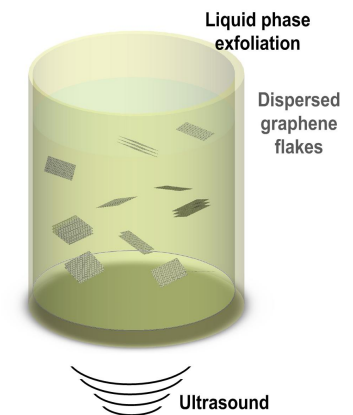
Ségrégation et croissance épitaxiée sur SiC



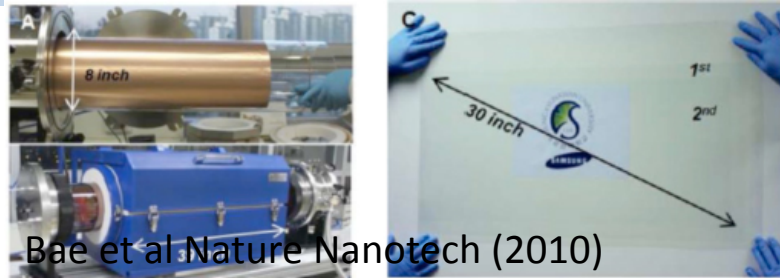
Décomposition d'un précurseur sur une surface métallique



Assemblage par synthèse moléculaire



Exfoliation chimique en voie liquide



Bae et al Nature Nanotech (2010)

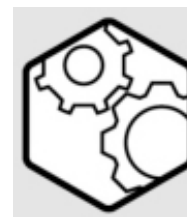
Technique de synthèse par CVD sur Cu et report sur film plastique



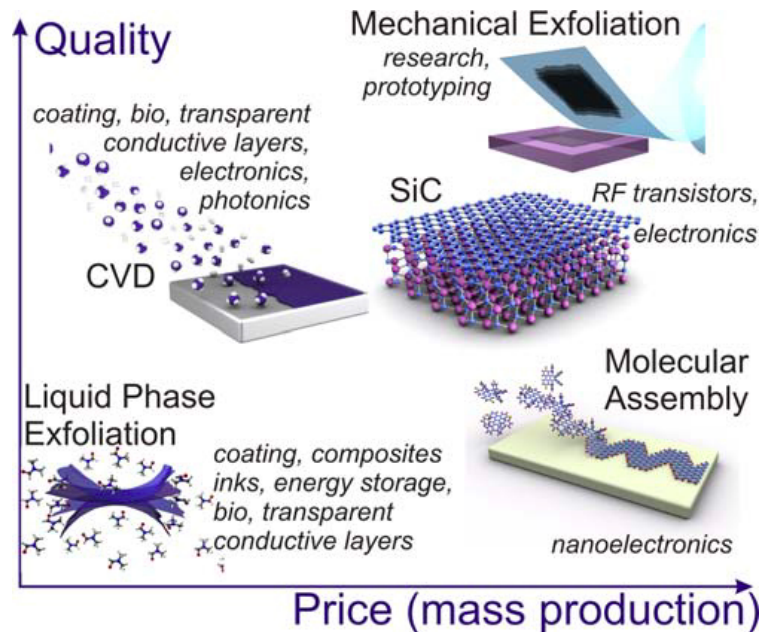
Réacteur développé par la Société Aixtron, partenaire du Flagship



Exfoliation liquide et impression sur film développée par la Société Graphenea, partenaire du Flagship



Développement dans le WP production



- Les propriétés du graphène dépendent du procédé de synthèse
- Les procédés ont des coûts et des capacités de production variable

- Produire du graphène avec des propriétés appropriées à l'application visée
- Utiliser des procédés qui optimisent le coût en énergie, la transférabilité technique

Method	Applications
Mechanical exfoliation	Research
Chemical exfoliation	Coatings, paint/ink, composites, transparent conductive layers, energy storage, bioapplications
Chemical exfoliation via graphene oxide	Coatings, paint/ink, composites, transparent conductive layers, energy storage, bioapplications
CVD	Photonics, nanoelectronics, transparent conductive layers, sensors, bioapplications
SiC	High-frequency transistors and other electronic devices



- **Défis:**

- Développer des protocoles de synthèse qui permettent de moduler les propriétés du graphène pour différentes applications
- Développer des protocoles de synthèse transférables à grande échelle
- Ajouter des fonctionnalités par la fonctionnalisation chimique covalente et non covalente par des cristaux, agrégats, molécules
- Explorer la synthèse d'autres matériaux 2D

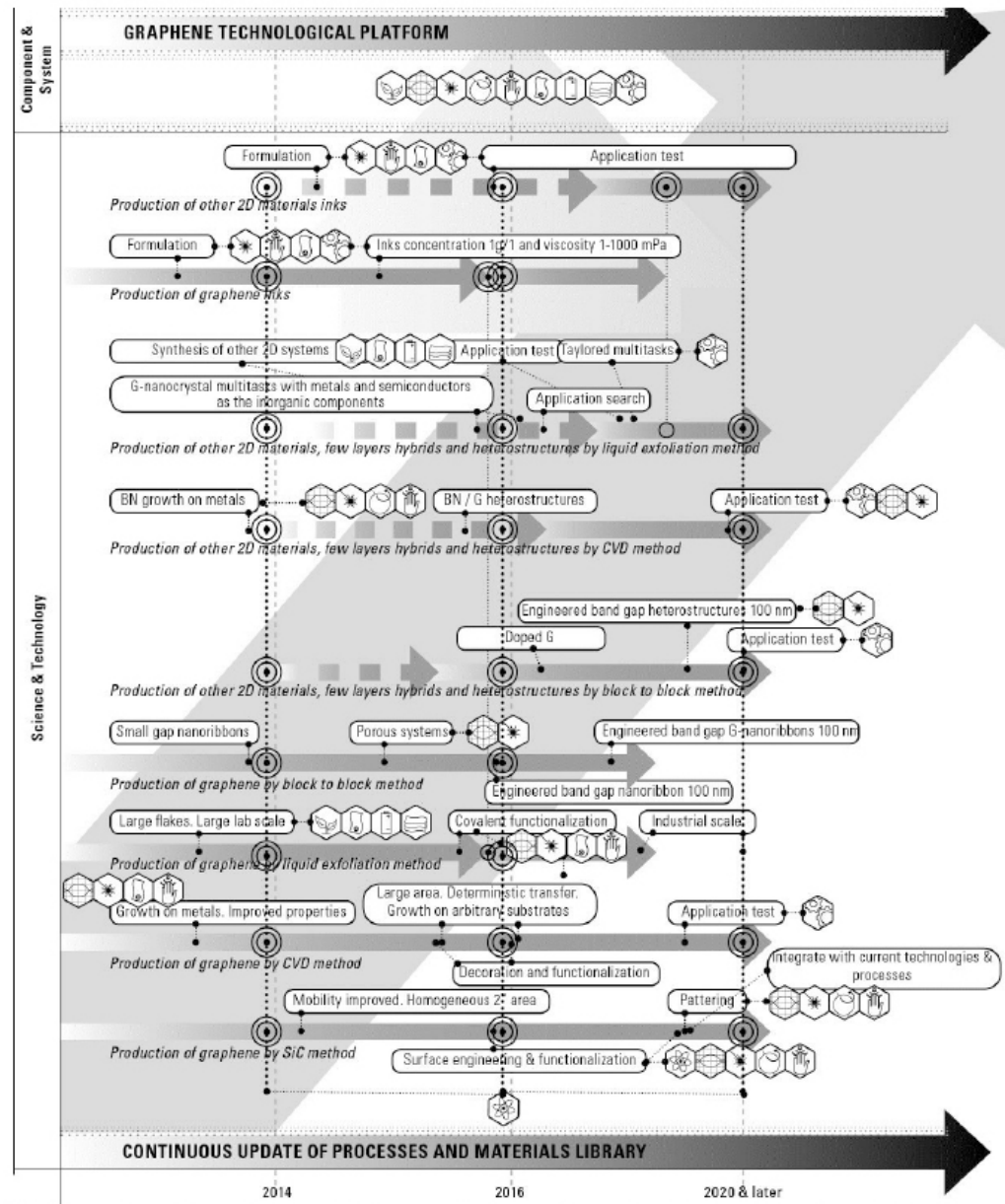
- **Objectifs de développement:**

- Synthèse par exfoliation liquide
- Fonctionnalisation : optimisation des propriétés et mise en forme (films, encres...)
- Synthèse à partir de précurseurs moléculaires sur métal, isolants... et transfert
- Synthèse de graphène épitaxié sur SiC
- Synthèse de graphène/ BN et d'hétérostructures de Gr et autres 2D matériaux

Recherche de type fondamental –

liaison avec les autres WP pour la qualification des échantillons

Materials Roadmap





- **T1: Exfoliation du graphène et autres 2D** - **TCD**, UCAM, MPG, IIT, CSIC, SKU
 - exfoliation dans différents solvants et modélisation des interactions intermoléculaires
 - Formulation des encres pour différentes applications
- **T2: Fonctionnalisation et dopage du graphène et autres 2D** - **TCD**, IIT, FAU, MPG
 - Fonctionnalisation covalente et non covalente
 - Dopage et patterning, ingénierie du gap
- **T3: Mise en forme du graphène** - CSIC, UCAM, MPG, TCD, ITME
 - Production et fonctionnalisation de films transparents
- **T4: Synthèse à partir de précurseurs moléculaires** - **MPG**, TCD, CSI
 - synthèse graphène, films, rubans
- **T5: Synthèse sur SiC** - **LIU**, ITME, TUC, **IN-CNRS**, CSIC
 - synthèse et ingénierie de surface par intercalation



- **T6: Synthèse sur métal** - ITME, UZH, CSIC, UCAM, TCD, LEM, IIT, TUC
Croissance de graphène mono et poly cristallin et optimisation (coût, homogénéité)
Transfert
- **T7: Croissance UHV sur toute surface** - CSIC, SKU/RU
Pattern formation. Rôle des défauts
- **T8: Croissance hétérostructures**- LEM, TCD, ITME, UZH, TUC
BN et Gr/BN, multi-empilement BN/Gr/BN. Dopage du Gr au bore et à l'azote
- **T9: Modélisation de la croissance** - SKU/RU, CSIC, LEM
prop structurales – rôle des défauts, joints de grain
- **T10: Caractérisation** - TUC, IN-CNRS, LEM, UZH, LiU, CSIC, ITME, TCD, UCAM, IIT
structure électronique par ARPES, STM
propriétés structurales: LEED, LEEM, NMR, TEM, EELS, STM
propriétés optiques et électroniques: Raman, PL....
caractérisation des encres, des composites



- Axes de recherche dans le Flagship

 - Synthèse par CVD de BN sur différents substrats – métal et isolants

 - Synthèse par CVD de graphène sur métal et de graphène sur BN

 - Caractérisation par TEM, EELS, Photoluminescence, Spectroscopies...

 - Modélisation atomistique de la croissance, du dopage

- Partenariat en France dans le Flagship

 - LPA (ENS) – B. Plaçais.

 - Thales (Palaiseau) – P. Legagneux; P. Bondavalli

- Partenariat en France hors Flagship (G3N, RTRA Triangle, ANR en évaluation)

 - ONERA/ DMPH + DMSC – O. Le Traon/ B. Trétout: CVD, capteurs, photoluminescence

 - LPN – A. Ouerghi: Gr/ SiC, capteurs chimiques

 - LMI – C. Journet/B. Toury: synthèse de feuillets de BN

 - MPQ – J. Lagoute/ C. Ricolleau: STM/STS de graphène dopé N, HR-TEM corrigé

 - GEMAC – J. Barjon: Cathodoluminescence de BN

 - LPA – B. Plaçais/C. Voisin: dispositifs électroniques graphène / BN, Raman

 - CINAM – C. Bichara: simulation de la croissance



Synthèse de feuillets h-BN par CVD sur substrat Si et SiC à 1000 – 1200°C
Précurseur: Borazine ($B_3N_3H_6$)

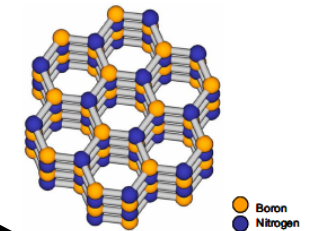
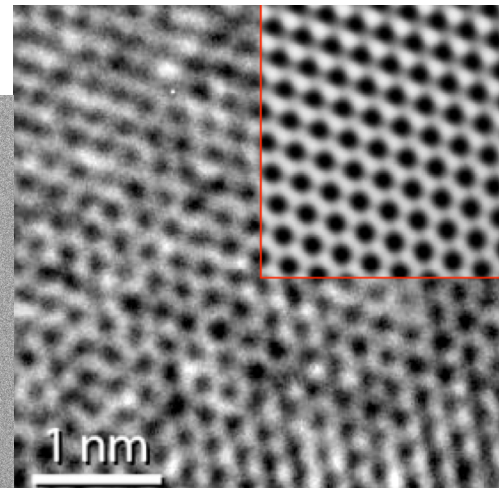
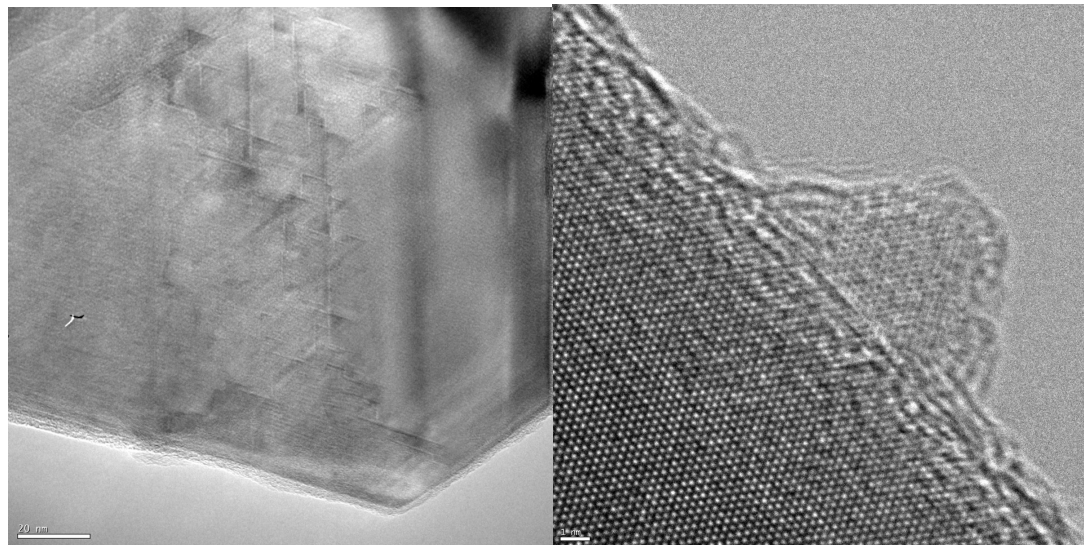
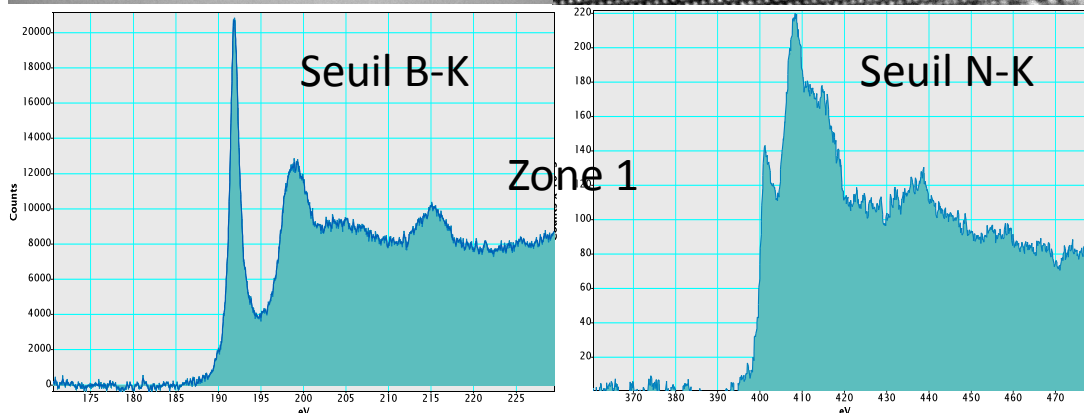
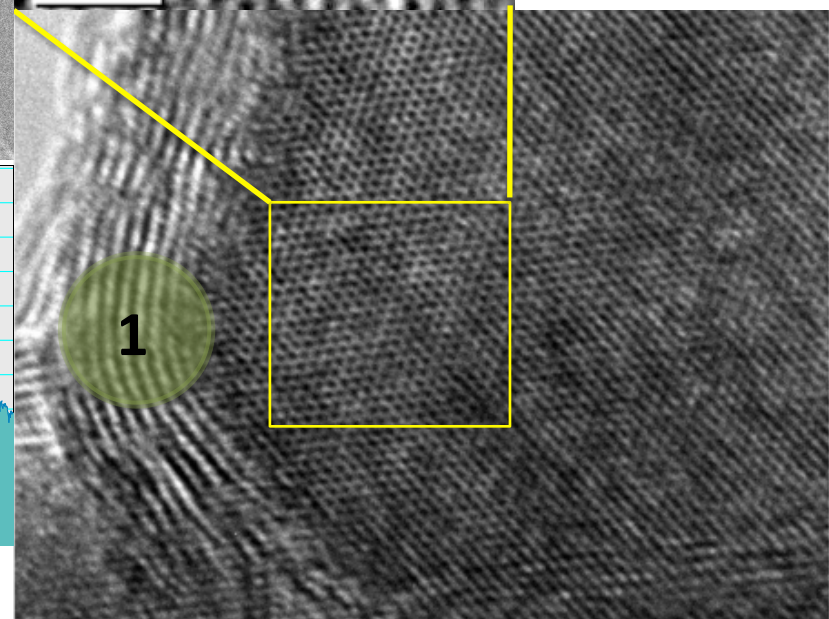
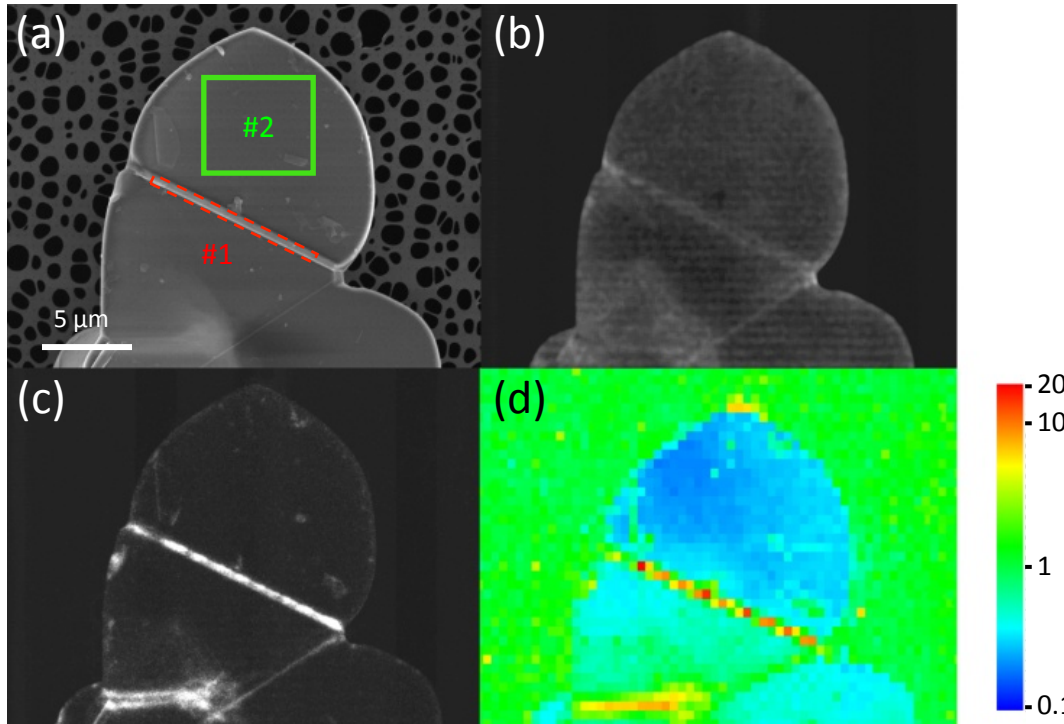


Image filtrée en Fourier

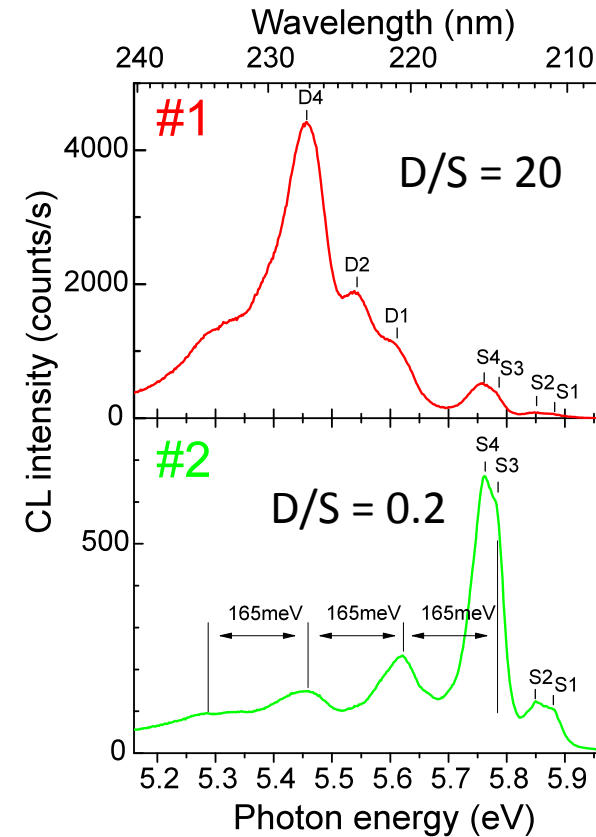


Analyse EELS





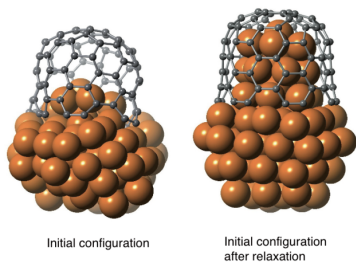
CL image at 226 nm (D4) Integrated D/S ratio



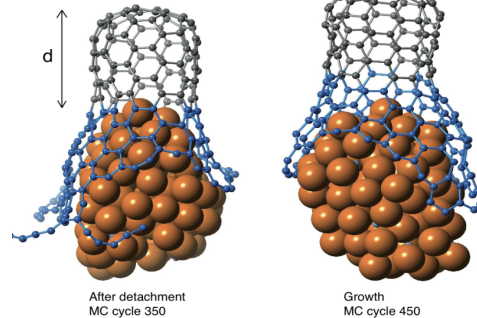
- S lines: intrinsic excitonic emission
- D lines: defect related emission
- **Ratio D/S is proposed as an indicator of the structural defect concentration**
- Confinement effect observed in ultra thin layered film



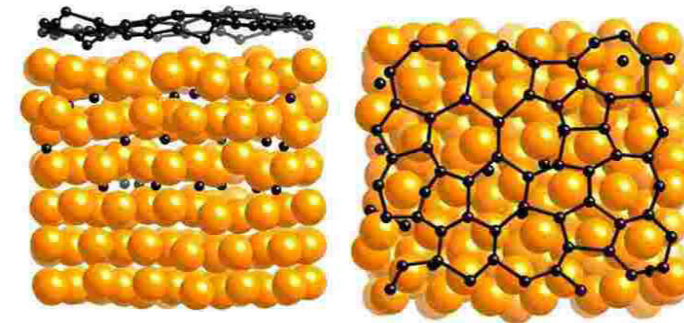
- Understand nucleation and growth mechanisms through atomic scale modelizations with two tools
- Tight binding model
 - correct description of chemical bonding C-C, M-M and M-C
 - system size: 1000 atoms, 100 ps < time scale < 100 ns
- Grand canonical Monte Carlo simulations
 - semi-open system: Nb of Ni atoms fixed, Nb of C atoms fluctuates
 - randomly generate trial configurations



Séquence de simulation de la croissance d'un tube



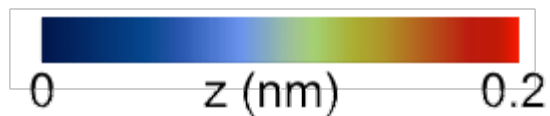
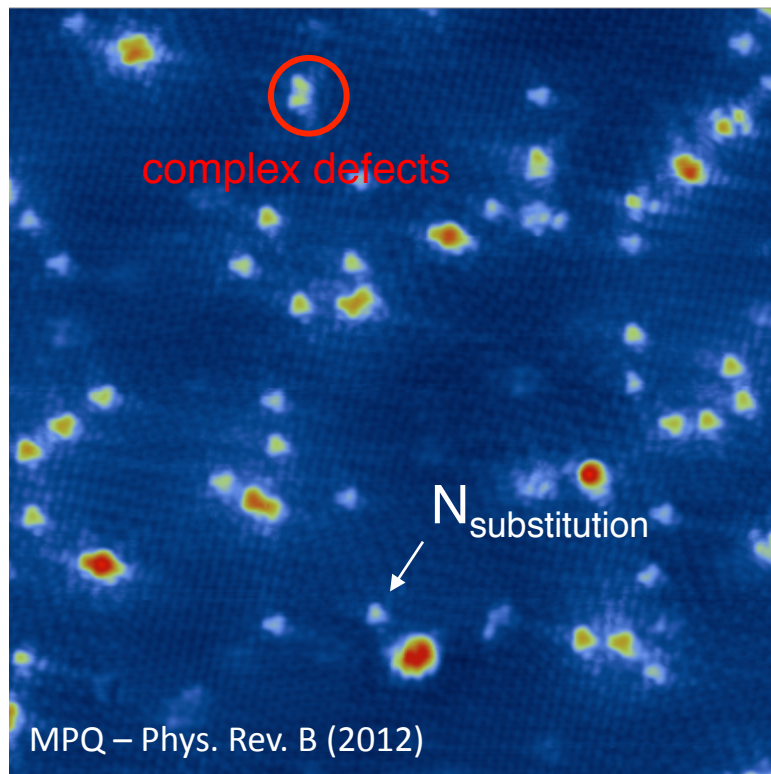
LEM - CINAM



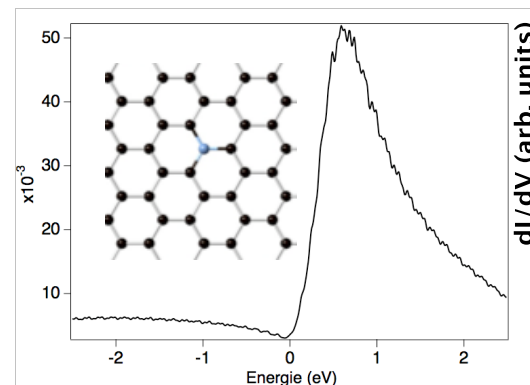
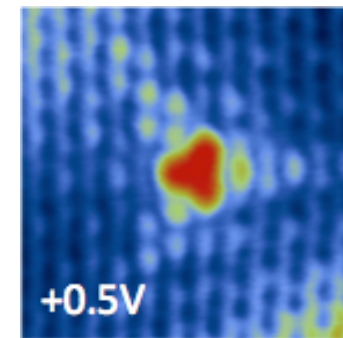
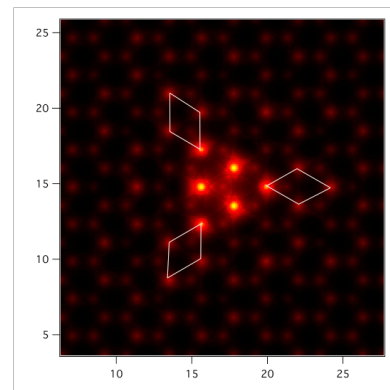
Organisation du graphène à la surface d'un cristal de nickel



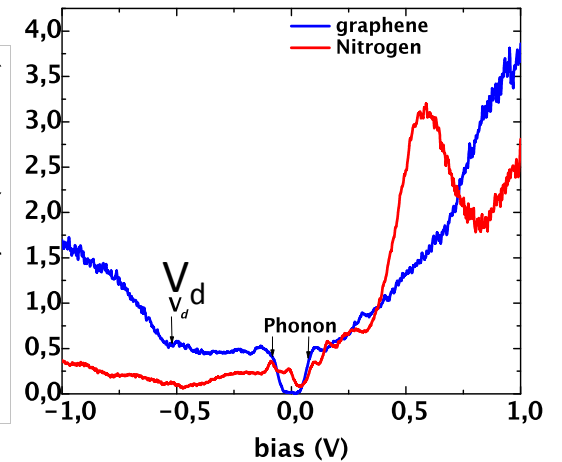
Exposure to N₂ plasma of
5-10 graphene sheets
grown on 6H-SiC (000-1)



Analyse d'un atome N en substitution



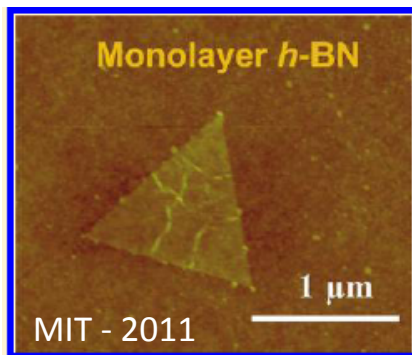
Calcul liaisons fortes
(LEM)



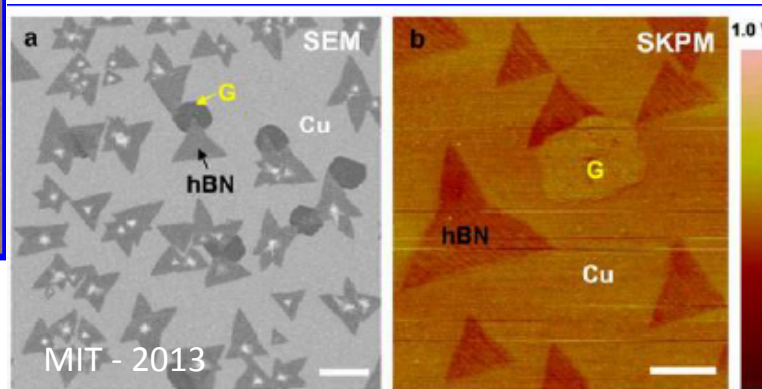
STM – STS
(MPQ)



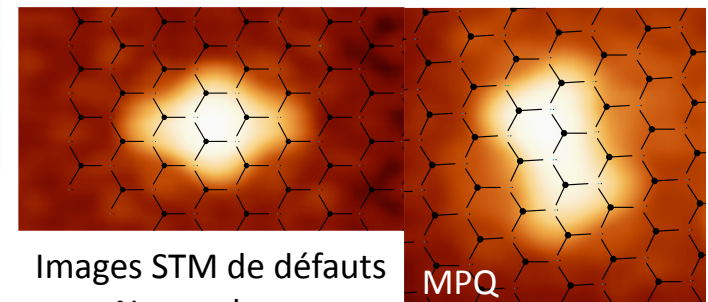
- Croissance de monofeuillets de BN sur substrat isolant et métallique
- Luminescence de monofeuillets BN: effet du confinement
- Modélisation de la croissance de BN sur métal et Gr / BN
- Calculs liaisons fortes de sites de dopage complexes



Synthèse BN sur cuivre



Synthèse Gr / BN sur cuivre

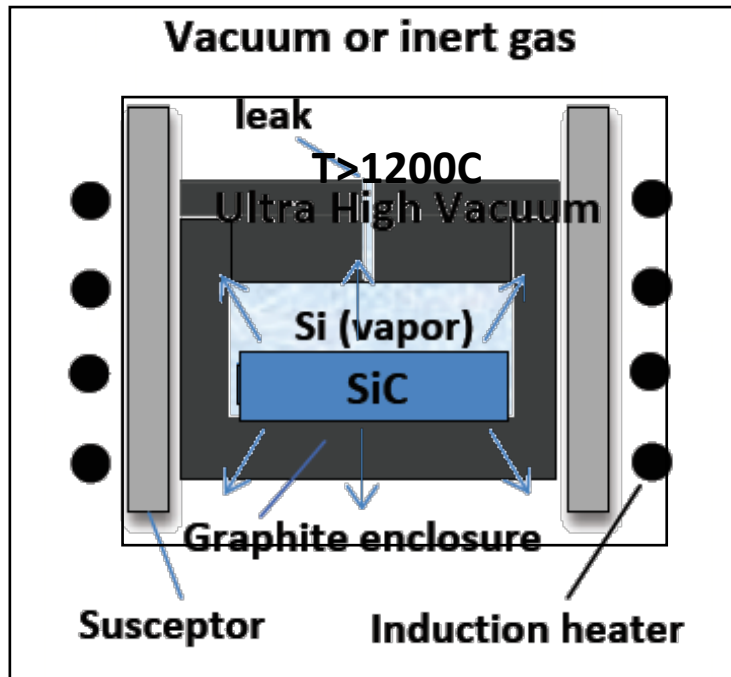


Images STM de défauts N complexes

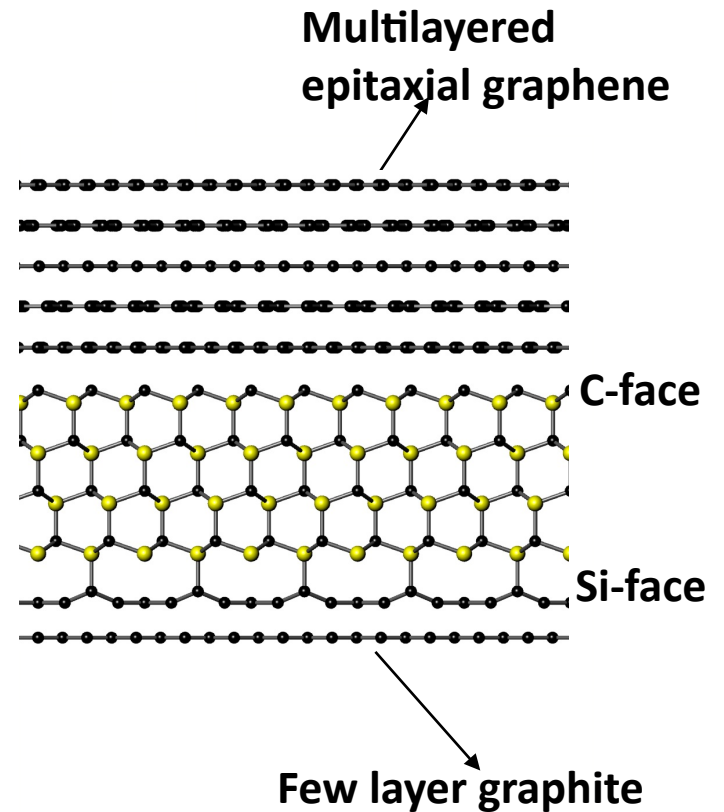
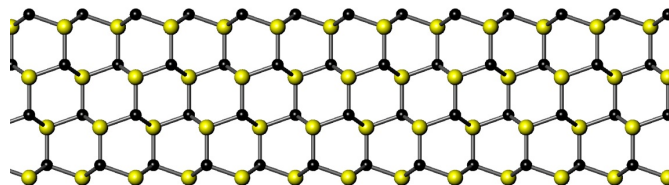
MPQ



Epitaxial graphene growth on monocrystalline SiC



Substrate 4H – SiC or 6H-SiC





Single layer graphene on SiC

Si-face: $\mu = 1,000 - 2,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at 300K

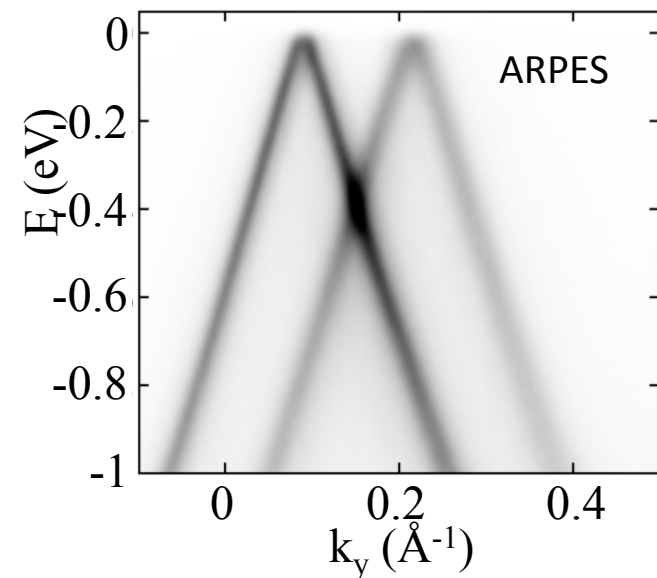
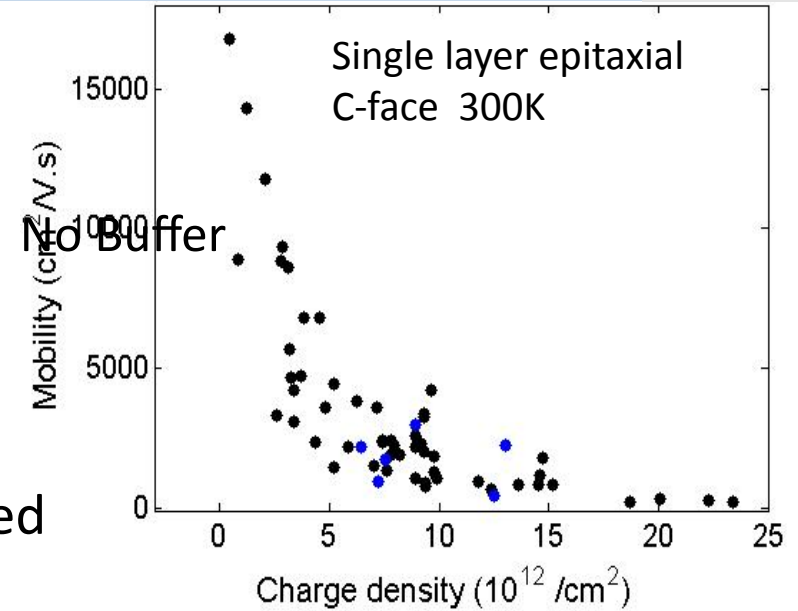
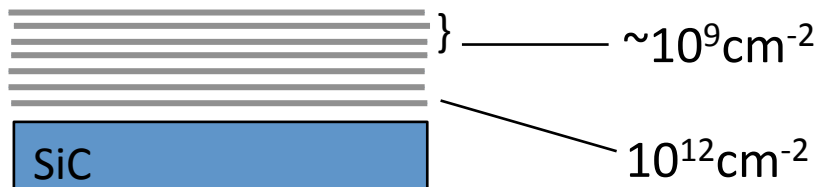
C-face: $\mu = 5,000 - 40,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at 300K

Multilayer epitaxial graphene (C-face)

Rotated layers = DOS of single layer

Interior layers screened - immune to charged impurity scattering:

(from infra-red absorption) $\mu > 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$





Dans le flagship:

WP fundamental: CNRS-LNCMI (Grenoble) M. Potemski, C. Faugeras: magnéto-spectroscopie IR and Raman

WP Spintronics: CNRS-Thalès (Palaiseau) A. Fert: spintronics

Hors flagship:

(contrat ANR et contrat PUF – ambassade de France)

Synchrotron Soleil (Saint Aubin) A. Taleb, Antonio Tejada: Photoémission

CNRS Institut Jean Lamour (Nancy) Antonio Tejada, Muriel Sicot: STM

CNRS-LPS (Orsay) Alberto Zobelli : microscopie électronique

CNRS – Institut Néel (Grenoble) Didier Mayou : théorie- structure et transport électronique;

Joël Chevrier : transfert de chaleur champ proche

Lab Nat Métrologie -LNE(Trappes) Wilfrid Poirier, Félicien Schopfer: Effet Hall quantique

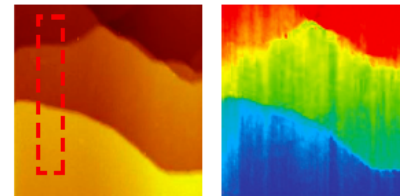
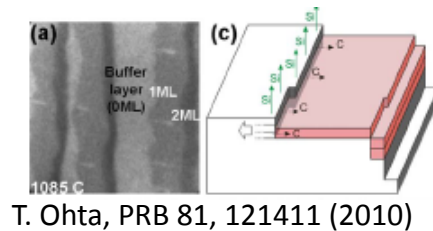
UMI CNRS – Georgia Tech (Metz) Abdallah Ougazaden, Paul Voss : croissance diélectrique, optique



Exploration des propriétés du graphène épitaxié: vers des couches homogènes à plus haute mobilité, exploitation des potentialités du matériau

Par exemple:

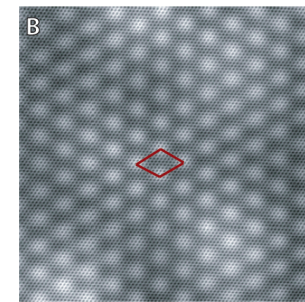
Si-face: Mobilité principalement limitée par diffusion à l'interface (plan tampon), marches SiC (bicouche-mono couches)



• S.-H. Ji, Nature Mat (2011)

$\partial R = 20-88 \Omega$
marche mono couche

C-face: Régions plates - couches internes protégées
Passivation interface, structuration



J. Stroscio (2009)