

Coordinateur: Mar Garcia Hernandez (CSIC, Spain)

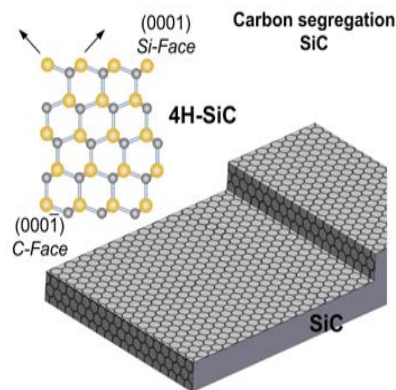
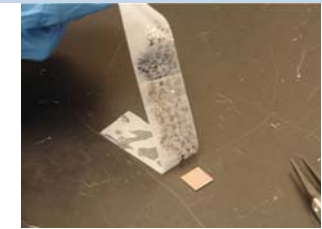
Co-coordonateur: J. Coleman (Trinity College Dublin)

- **Groupes Membres:**

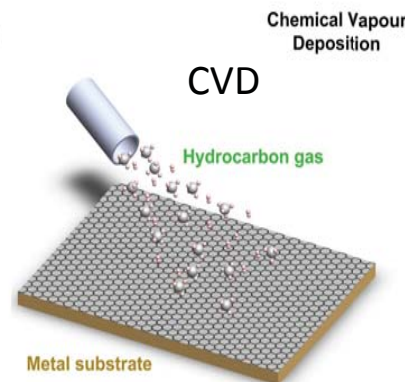
- Institut Néel (Grenoble, France) – C. Berger/A. Thaleb
- LEM (Chatillon, France) – A. Loiseau
- UZH (Zurich, Suisse) – Th. Greber
- FAU (Erlangen, Allemagne) - A. Hirsch
- TUC (Chemnitz, Allemagne) - Th. Seyller
- MPI (Mainz, Allemagne) – K. Müllen
- ITME (Warsaw, Pologne) - W. Strupinski
- UCAM (Cambridge,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



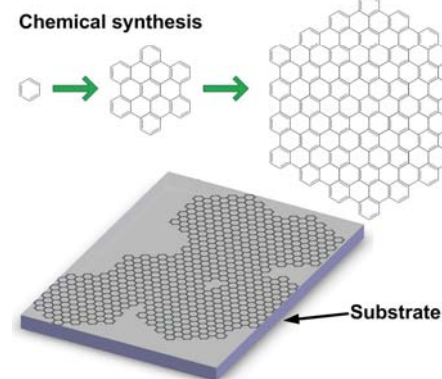
- La technique d'exfoliation mécanique est simple et
- Le graphène obtenu par cette technique est un matériau surdoué mais....
- La technique d'exfoliation est limitée... et inadaptée aux applications
- De nombreuses techniques ont vu le jour



Ségrégation et croissance épitaxiée sur SiC



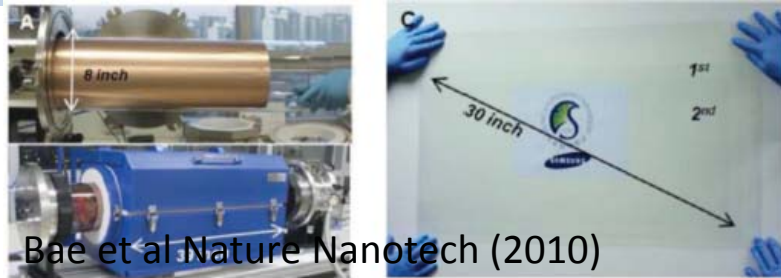
Décomposition d'un précurseur sur une surface métallique



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



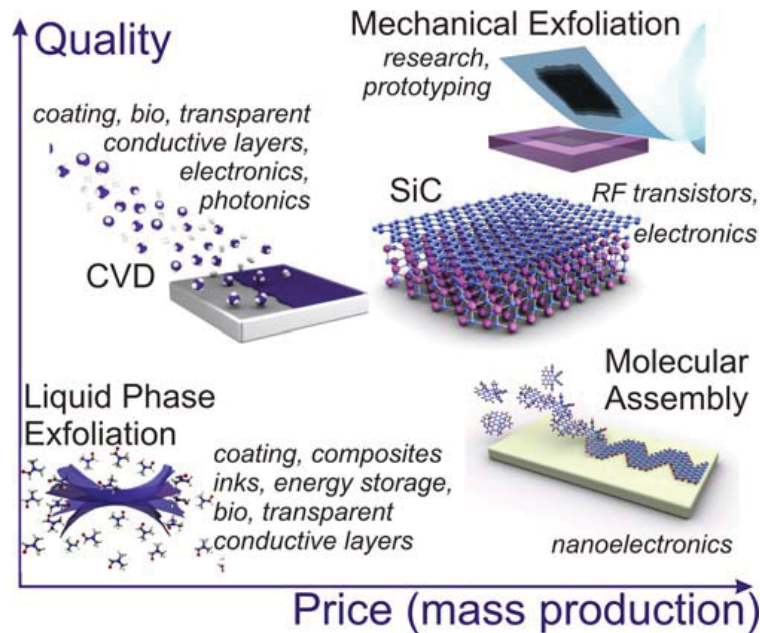
Réacteur développé par la Société Aixtron, partenaire du Flagship



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

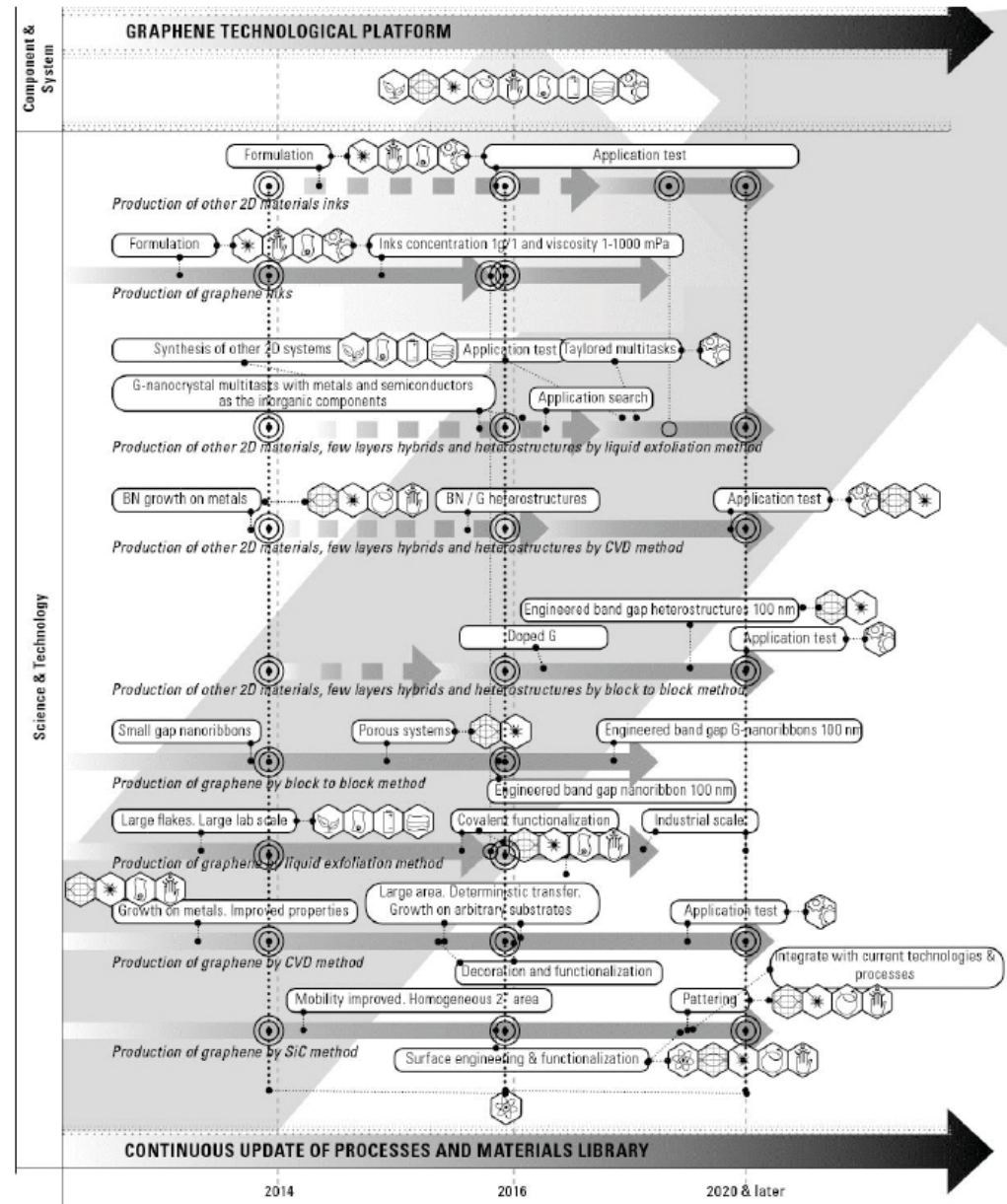
- Objectifs de développement:

- 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 ($B_3N_3H_6$)

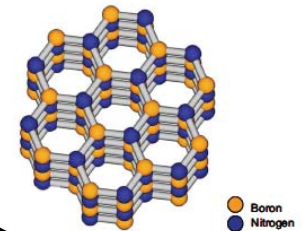
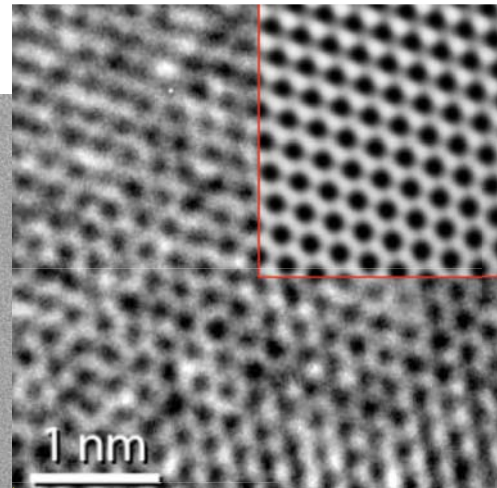
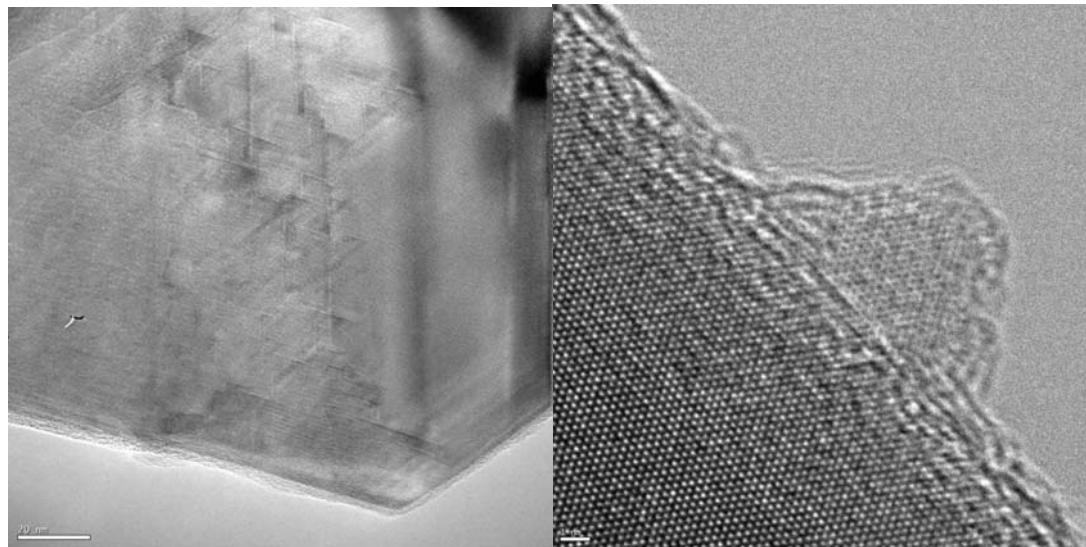
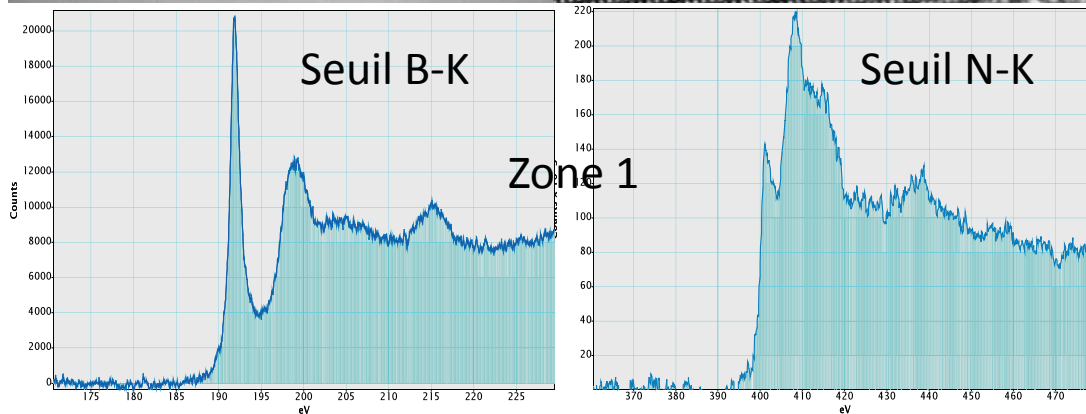
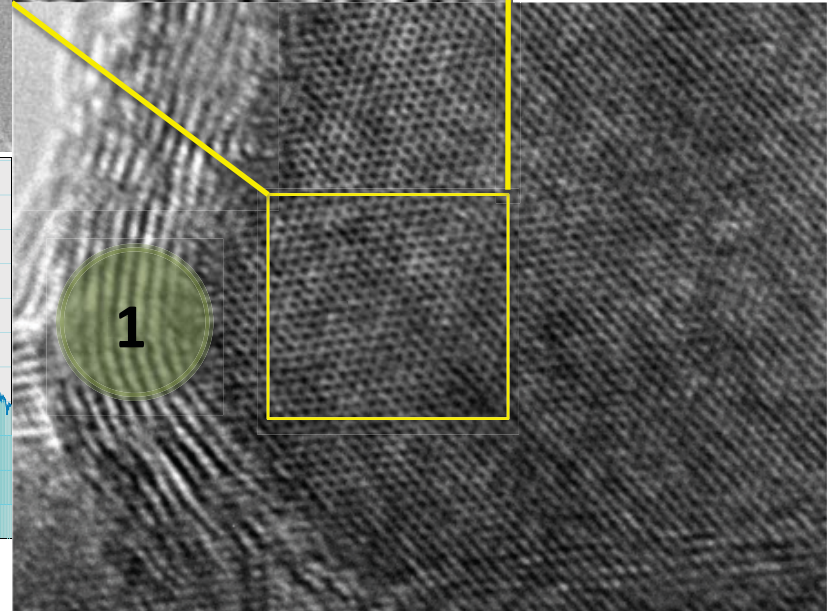
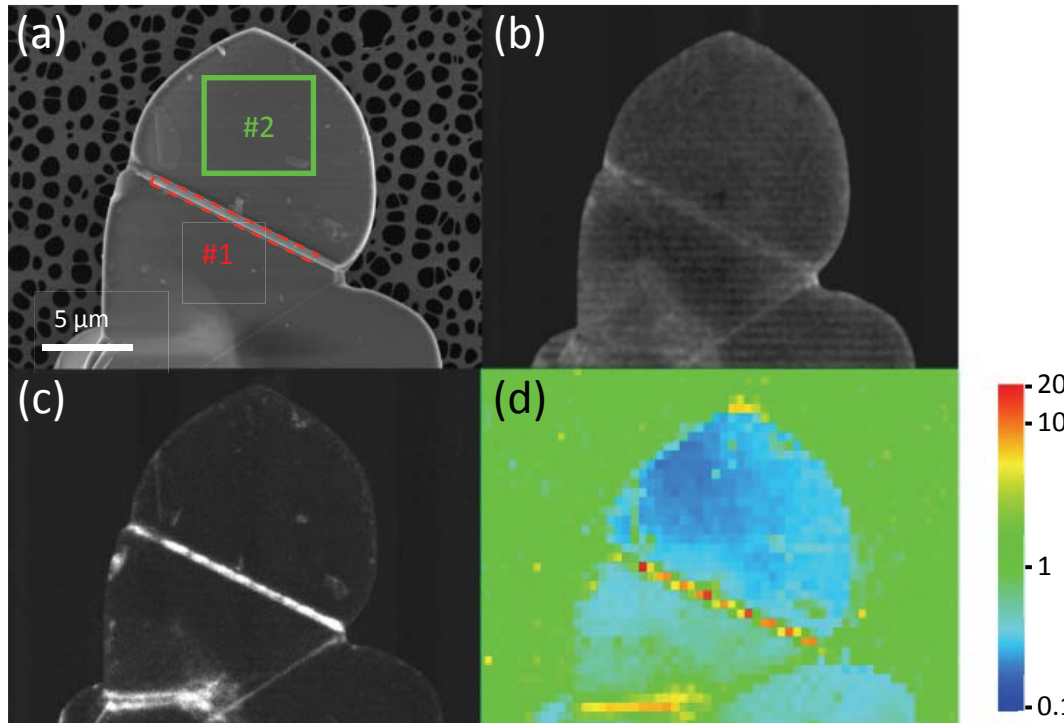


Image filtrée en Fourier

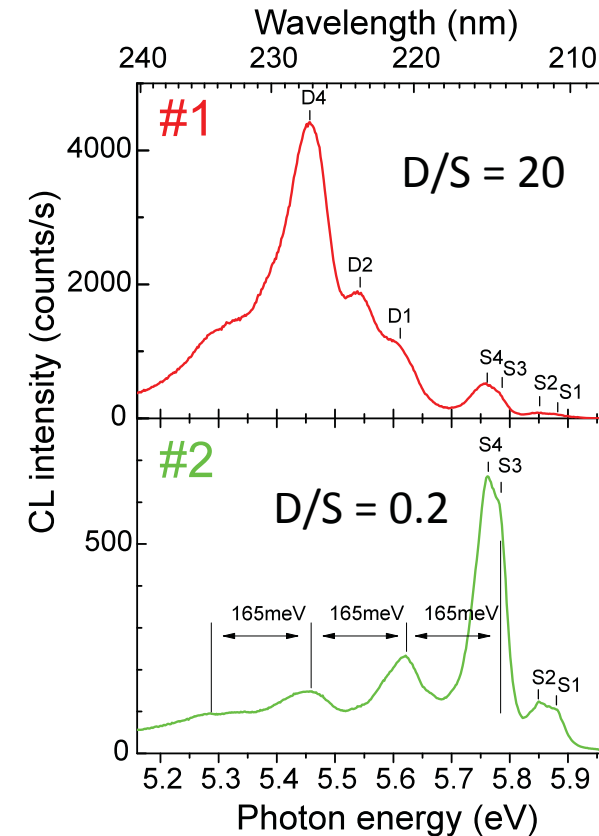


Analyse EELS





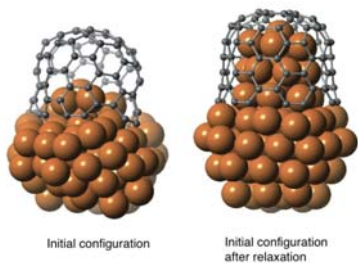
CL image at 226 nm (D4) Integrated D/S ratio



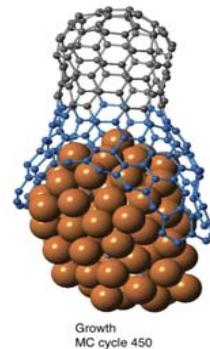
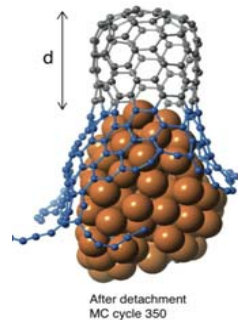
- S lines: intrinsic excitonic emission
- D lines: defect related emission
- **Ratio D/S is proposed as an indicator of the structural defect concentration**
- Confinement effect observed in ultra thin layered film



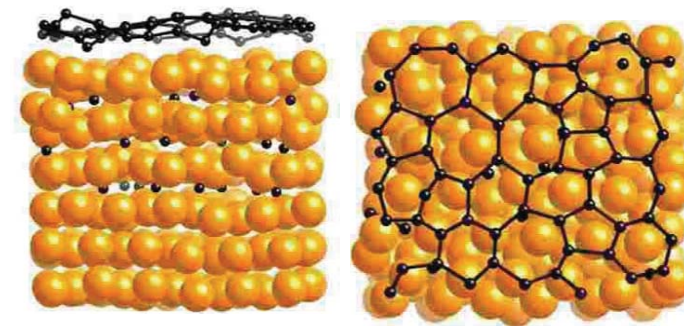
- Understand nucleation and growth mechanisms through atomic scale modelizations with two tools
- Tight binding model
 - correct description of chemical bonding C-C, M-M and M-C
 - system size: 1000 atoms, 100 ps < time scale < 100 ns
- Grand canonical Monte Carlo simulations
 - semi-open system: Nb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



Séquence de simulation de la croissance d'un tube



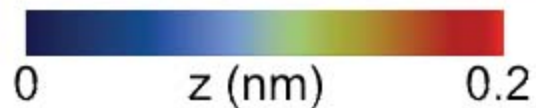
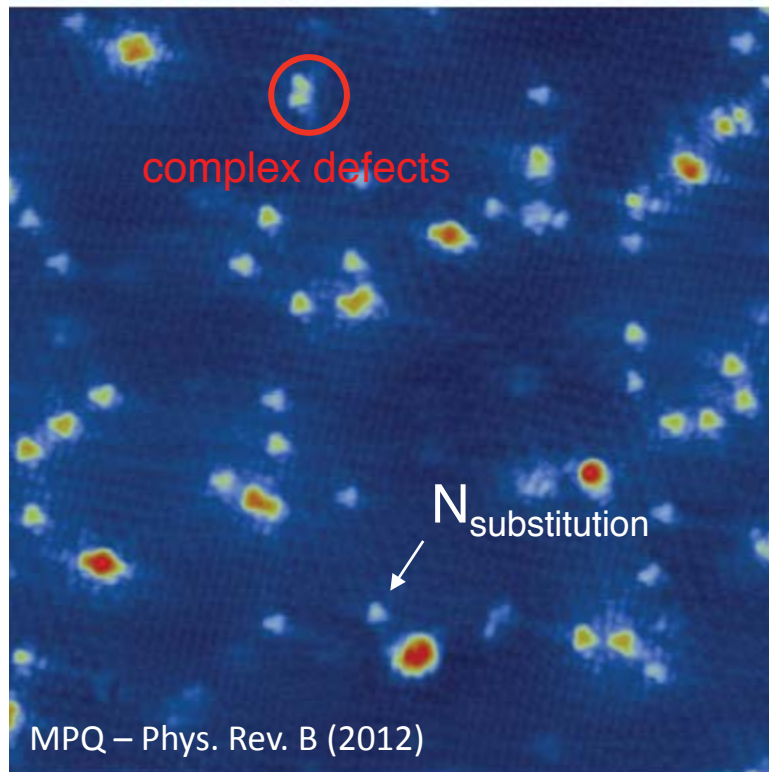
LEM - CINAM



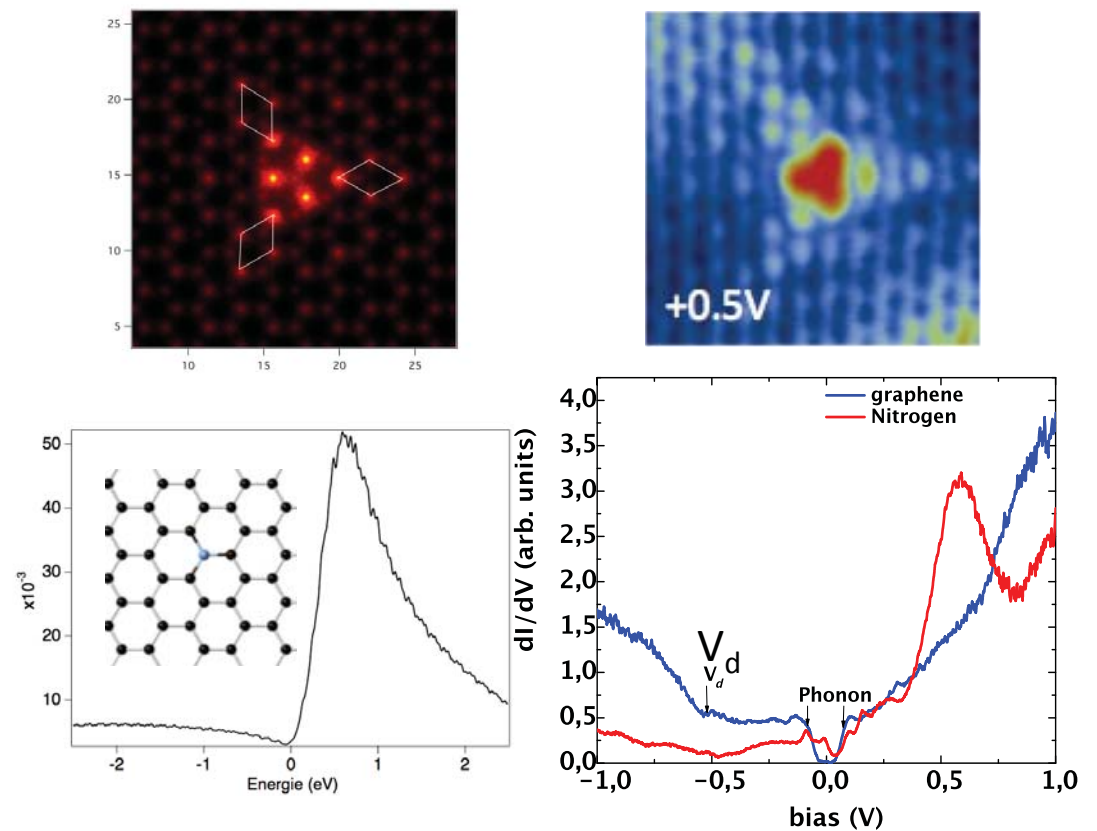
Organisation du graphène à la surface d'un cristal de nickel



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



Analyse d'un atome N en substitution

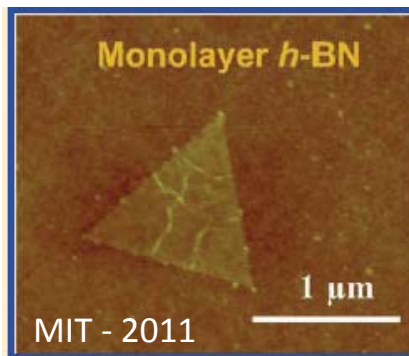


Calcul liaisons fortes
(LEM)

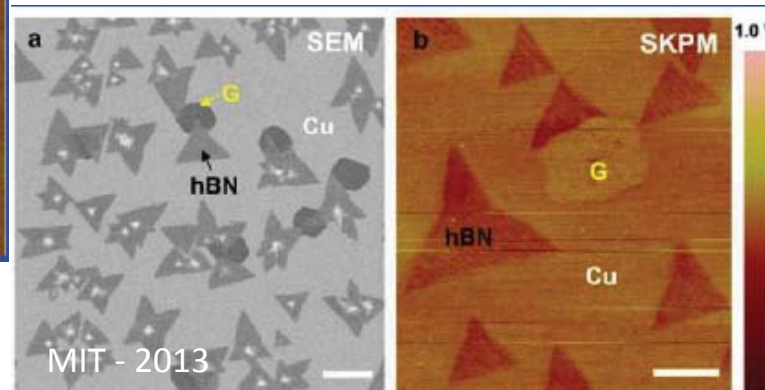
STM – STS
(MPQ)



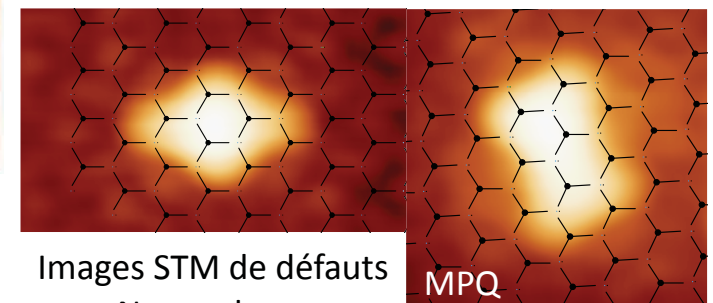
- Croissance de monofeuillets de BN sur substrat isolant et métallique
- Luminescence de monofeuillets BN: effet du confinement
- Modélisation de la croissance de BN sur métal et Gr / BN
- Calculs liaisons fortes de sites de dopage complexes



Synthèse BN sur cuivre



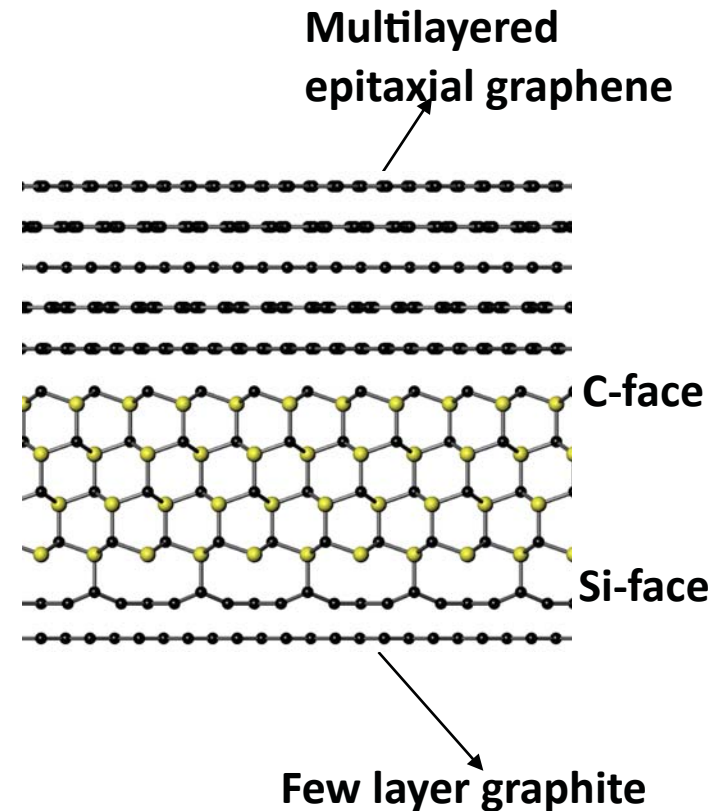
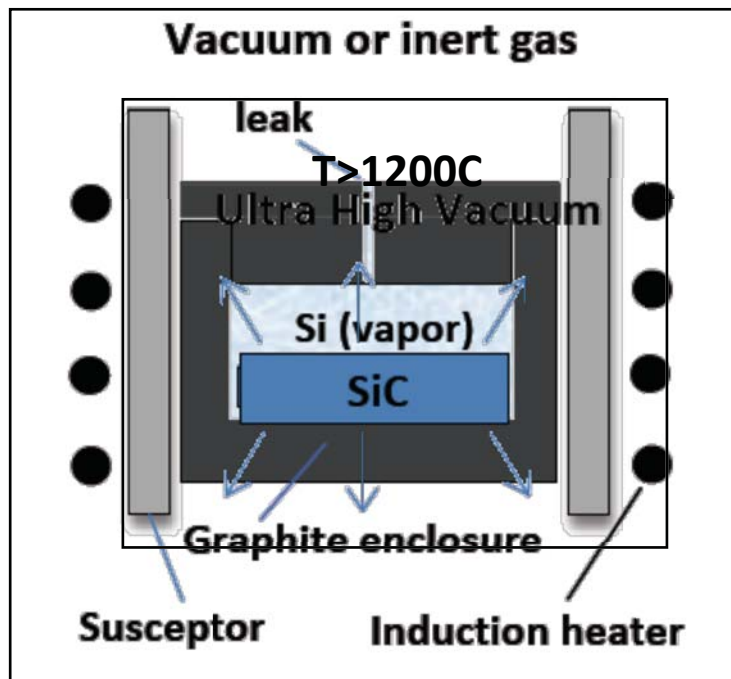
Synthèse Gr / BN sur cuivre



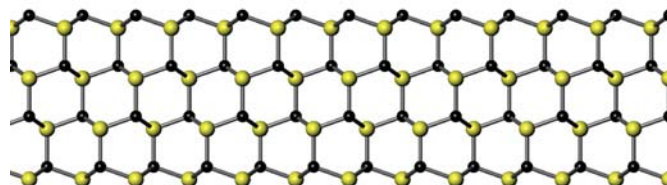
Images STM de défauts N complexes



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

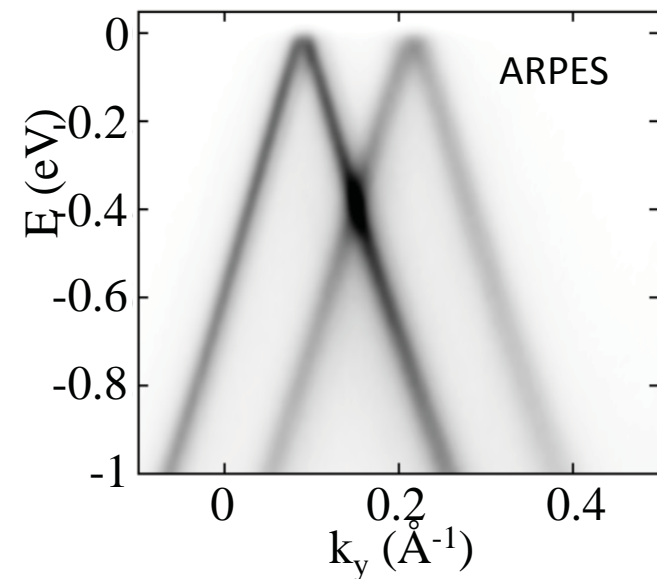
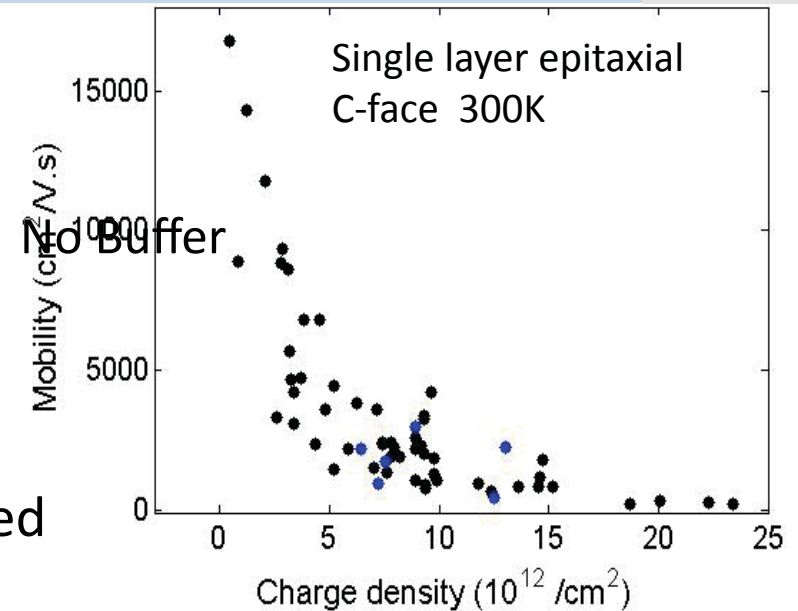
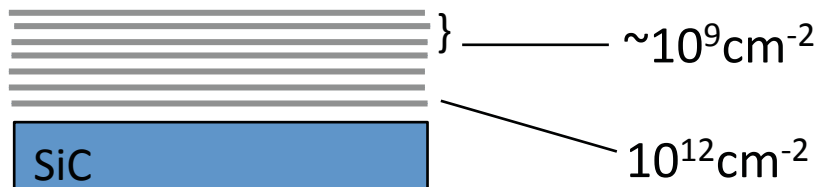
C-face: $\mu = 5,000 - 40,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at 300K

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

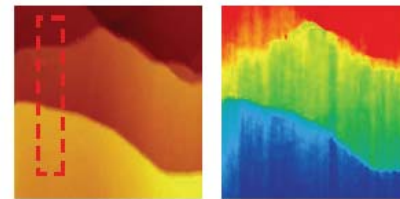
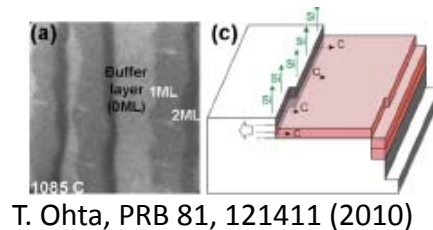
UMI CNRS – Georgia Tech (Metz) Abdallah Ougazaden, Paul Voss : croissance diélectrique, optique



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

Par exemple:

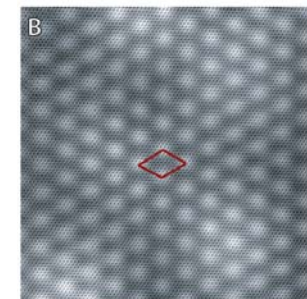
Si-face: Mobilité principalement limitée par diffusion à l'interface (plan tampon), marches SiC (bicouche-mono couches)



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)