

Université de Montréal

**Mise au point d'une méthode pour étudier les effets du dopage et  
des défauts sur le spectre Raman du graphène**

par

David Bourbonnais Sureault

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de  
Maître ès sciences (M.Sc.) en physique

Avril 2023

©David Bourbonnais Sureault, 2023

Université de Montréal  
Département de physique, Faculté des arts et des sciences

---

*Ce mémoire intitulé*

**Mise au point d'une méthode pour étudier les effets du dopage et  
des défauts sur le spectre Raman du graphène**

*Présenté par*

**David Bourbonnais Sureault**

*A été évalué par un jury composé des personnes suivantes*

**Michel Côté**

Président

**Richard Martel**

Directeur de recherche

**Delphine Bouilly**

Membre du jury

## Résumé

Depuis la première synthèse du graphène, la spectroscopie Raman s'est imposée comme un standard pour la caractérisation de celui-ci. Le dopage et les défauts du graphène ont tous deux été étudiés abondamment à l'aide de spectromètres Raman en configuration confocal. Cependant, l'origine de toutes les bandes dans le spectre Raman du graphène n'est pas encore totalement comprise. Les bandes liées à la présence de défauts impliquent des processus de deuxièmes ordres qui se complexifient davantage avec le dopage du graphène. Aussi, la configuration confocal n'offre aucune information spatiale sur l'échantillon. Il est possible de générer une carte Raman par la prise de mesure point par point, mais ceci est un processus long et laborieux. Le RIMA, un appareil conçu dans le laboratoire du professeur Martel en collaboration avec Photon Etc, permet de pallier à ce problème. Avec un peu plus d'un million de spectres Raman mesurés en quelques heures sur une grande région, le RIMA permet de générer des cartes Raman d'une qualité exceptionnelle. Le RIMA est alors l'outil de choix pour l'étude présentée dans ce mémoire.

L'objectif de ce mémoire est de mettre au point une méthode pour étudier l'effet du dopage et des défauts sur le spectre Raman du graphène. Pour obtenir des échantillons propices à l'étude, certains paramètres de la croissance du graphène par dépôt chimique en phase vapeur ont été étudiés. Le graphène a été dopé avec le couple oxydoréducteur Pt/PtO et des solutions tampons. Des cartes Raman ont été produites avec le RIMA. Ces cartes ont été prises à trois niveaux de dopage avant et après bombardement par ions d'argon.

Les expériences sur la croissance ont permis d'obtenir des échantillons qui contiennent peu de bicouches, ce qui a permis de prendre des mesures sans tenir compte de leurs effets. Le dépôt de platine a été optimisé pour obtenir des particules dispersées de façon uniforme sur l'échantillon. Le dopage par le couple oxydoréducteur n'a pas été aussi efficace qu'attendu. L'analyse des cartes Raman a permis de révéler que le bombardement ne donne pas un résultat uniforme sur l'échantillon. L'hypothèse proposée pour expliquer l'écart du dopage et la non-uniformité des défauts est la présence de résidus de polymères à la surface du graphène avant le dépôt de platine. Ces résidus affecteraient le transfert de charge lors du dopage du graphène et protégeraient l'échantillon des ions d'argon lors du bombardement.

**Mots clés : Graphène, spectroscopie Raman, dopage, solution pH, couple oxydoréducteur, défauts, bombardement, croissance.**

## Abstract

Since the first synthesis of graphene, Raman spectroscopy has become a standard for its characterization. Both doping and defects in graphene have been studied extensively using Raman spectrometers in confocal configuration. However, the origin of all bands in the Raman spectrum of graphene is not yet fully understood. The bands related to the presence of defects involve second order processes that become more complex with the doping of graphene. Also, the confocal configuration does not offer any spatial information on the sample. It is possible to generate a Raman map by taking point by point measurements, but this is a long and laborious process. The RIMA, a device designed in Professor Martel's laboratory in collaboration with Photon Etc, overcomes this problem. With a little more than a million Raman spectra measured in a few hours over a large area, the RIMA allows to generate Raman maps of exceptional quality. The RIMA is then the tool of choice for the study presented in this master's thesis.

The objective of this master's thesis is to develop a method to study the effect of doping and defects on the Raman spectrum of graphene. To obtain suitable samples for the study, some parameters of graphene growth by chemical vapor deposition were studied. Graphene was doped with the redox couple Pt/PtO and buffer solutions. Raman maps were produced with the RIMA. These maps were taken at three doping levels before and after argon ion bombardment.

Growth experiments yielded samples with few bilayers, allowing measurements to be taken without regard to their effects. Platinum deposition was optimized to obtain uniformly dispersed particles on the sample. Doping with the redox couple was not as effective as expected. The analysis of the Raman maps revealed that the bombardment does not give a uniform result on the sample. The hypothesis proposed to explain the doping discrepancy and the non-uniformity of the defects is the presence of polymer residues on the graphene surface before the platinum deposition. These residues would affect the charge transfer during the doping of the graphene and would protect the sample from argon ions during the bombardment.

**Key words : Graphene, Raman spectroscopy, doping, pH solution, Pt redox couple, defects, bombardment, growth.**

# Table des matières

Résumé . . . . .	i
Abstract . . . . .	ii
Table des matières . . . . .	iii
Liste des figures . . . . .	v
Liste des tableaux . . . . .	vii
Liste des équations . . . . .	viii
Abréviations . . . . .	ix
Notation . . . . .	x
Remerciements . . . . .	xi
<b>Chapitre 1 : Introduction.</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>Chapitre 2 : Théorie.</b> . . . . .	<b>3</b>
2.1 Réseau cristallin et réciproque . . . . .	3
2.2 Structure de bande et dispersion de phonons . . . . .	4
2.3 Spectre Raman du graphène . . . . .	5
2.3.1 Mécanisme de la bande G . . . . .	6
2.3.2 Mécanisme de la bande 2D . . . . .	7
2.3.3 Mécanisme de la bande D . . . . .	8
2.3.4 Mécanisme de la bande D' . . . . .	8
2.4 Dopage du graphène . . . . .	9
2.5 Défauts dans le graphène . . . . .	11
<b>Chapitre 3 : Méthodologie</b> . . . . .	<b>13</b>
3.1 Pré-traitement du cuivre . . . . .	13
3.2 Croissance du graphène . . . . .	13
3.3 Transfert du graphène . . . . .	14
3.4 Dépôt du platine . . . . .	15
3.5 Bombardement à l'argon . . . . .	15
3.6 Dopage et mesures Raman hyperspectral . . . . .	15

<b>Chapitre 4 : Résultats et discussion</b>	<b>18</b>
4.1 Croissances	18
4.2 Dépôt platine	24
4.3 Mesures Raman	26
4.3.1 Bombardement à l'argon	29
4.3.2 Dopage	34
4.3.3 Conclusion partielle	42
4.4 Discussion	43
4.4.1 Analyse du dopage	43
4.4.2 Analyse des défauts	48
4.4.3 Analyse par diagramme Cañado	50
4.4.4 Analyse $I_D/I_{D'}$	53
4.4.5 Points généraux	55
<b>Chapitre 5 : Conclusion.</b>	<b>58</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>61</b>
<b>Annexe A : Mesures Raman supplémentaires</b>	<b>66</b>
A.1 Bombardement à l'argon	66
A.2 Dopage	70
<b>Annexe B : Images optiques</b>	<b>77</b>
B.1 Échantillon A	77
B.2 Échantillon B	78
<b>Annexe C : Résultats d'analyse supplémentaire</b>	<b>80</b>
C.1 Masques et analyse par composante principale	80
C.2 Masques pour l'analyse des défauts	83
C.3 Analyse de <i>Cañado et al.</i>	84
C.4 Analyse de la distribution de $I_D/I_{D'}$	85

## Liste des figures

2.1	Réseau cristallin et réciproque . . . . .	4
2.2	Structure de bande électronique . . . . .	4
2.3	Dispersion de phonons . . . . .	5
2.4	Spectre Raman du graphène . . . . .	6
2.5	Mécanisme responsable de la bande G du spectre Raman du graphène. . . . .	7
2.6	Mécanisme responsable de la bande 2D du spectre Raman du graphène. . . . .	7
2.7	Mécanisme responsable de la bande D du spectre Raman du graphène. . . . .	8
2.8	Mécanisme responsable de la bande D' du spectre Raman du graphène. . . . .	9
2.9	Comparaison du niveau de dopage par le couple oxydoréducteur Pt/PtO (gauche) et par le transistor de <i>Das et al.</i> (droite). . . . .	10
3.1	Étapes de la croissance du graphène . . . . .	14
3.2	Processus de rectification d'un cube du RIMA . . . . .	16
4.1	Images optiques des croissances de graphène à basse pression de méthane. . . . .	19
4.2	Test de réduction de la taille des grains. . . . .	21
4.3	Test de réduction de la taille des grains. . . . .	22
4.4	Images optiques suite à des tests du dépôt de platine sur graphène sur gaufre de silicium. . . . .	24
4.5	Carte Raman du décalage de $\omega_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	27
4.6	Identification avec les images optiques de structures retrouvées sur les échantillons. . . . .	28
4.7	Cartes Raman de $I_D$ avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	30
4.8	Cartes Raman de $I_D$ avant et après le bombardement pour l'échantillon B. . . . .	31
4.9	Cartes Raman de $I_G$ avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	32
4.10	Cartes Raman de $I_{2D}$ avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	33
4.11	Cartes Raman du décalage de $\omega_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	35
4.12	Cartes Raman du décalage de $\omega_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon B. . . . .	37
4.13	Cartes Raman du décalage de $\Gamma_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	39
4.14	Cartes Raman du décalage de $\omega_{2D}$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	41
4.15	Moyenne de $\omega_G$ en fonction du dopage pour l'échantillon A comparée aux résultats de <i>Das et al.</i> et <i>N. Shoghi.</i> . . . . .	44
4.16	Moyenne de $\omega_{2D}$ en fonction du dopage pour l'échantillon A comparée aux résultats de <i>Das et al.</i> . . . . .	45
4.17	Cartes Raman du ratio $I_{2D}/I_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	47

4.18	Cartes Raman du ratio $I_D/I_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	49
4.19	Diagramme de phase Raman du graphène ( $E_L^4(A_D/A_G)$ vs $\Gamma_G$ ) . . . . .	51
4.20	Probabilité relative du ratio d'intensité entre la bande D et D' . . . . .	54
A.1	Carte Raman de $I_D$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	66
A.2	Carte Raman de $I_D$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon B. . . . .	67
A.3	Carte Raman de $I_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	68
A.4	Carte Raman de $I_{2D}$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	69
A.5	Carte Raman du décalage de $\omega_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	70
A.6	Carte Raman du décalage de $\omega_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon B. . . . .	71
A.7	Carte Raman du décalage de $\Gamma_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	72
A.8	Carte Raman du décalage de $\omega_{2D}$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	73
A.9	Carte Raman du ratio $I_{2D}/I_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	74
A.10	Carte Raman du ratio $I_D/I_G$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	75
A.11	Carte Raman du ratio $I_D/I_{D'}$ en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A. . . . .	76
B.1	Image optique échantillon A pH=12.27 . . . . .	77
B.2	Image optique échantillon B pH=12.33 . . . . .	78
B.3	Image optique échantillon B pH=12.33 . . . . .	79
C.1	Masques avant combinaison. . . . .	81
C.2	Probabilité relative du ratio d'intensité entre la bande D et D' . . . . .	82
C.3	Masques utilisés pour l'analyse des défauts de l'échantillon A. . . . .	83
C.4	Diagramme de phase Raman du graphène ( $E_L^4(A_D/A_G)$ vs $\Gamma_G$ ) . . . . .	84
C.5	Probabilité relative du ratio d'intensité entre la bande D et D' . . . . .	85



## Liste des tableaux

1	Tableau résumé des résultats principaux . . . . .	57
---	---	----

## Liste des équations

1	Vecteurs élémentaires du graphène . . . . .	3
2	Vecteurs élémentaires du réseau réciproque du graphène . . . . .	3
3	Diffusion Raman . . . . .	5
4	Réaction d'oxydoréduction du platine . . . . .	9
5	Équation de Nernst . . . . .	10
6	Concentration de porteurs de charge . . . . .	11

## Abréviations

<b>CVD</b>	Dépôt chimique en phase vapeur ( <i>Chemical vapor deposition</i> )
<b>HOPG</b>	Graphite pyrolytique hautement orienté ( <i>Highly oriented pyrolytic graphite</i> )
<b>LA/LO</b>	Mode de vibration acoustique/optique longitudinale
<b>PMMA</b>	Polyméthacrylate de méthyle ( <i>Polymethyl methacrylate</i> )
<b>Pt/PtO</b>	Platine/Oxyde de platine
<b>RIMA</b>	Imageur Raman ( <i>Raman IMAger</i> )
<b>sccm</b>	Centimètre cube standard par minute ( <i>Standard cubic centimeters per minute</i> )
<b>TA/TO</b>	Mode de vibration acoustique/optique transverse
<b>u. arb.</b>	Unité arbitraire
<b>ZA/ZO</b>	Mode de vibration acoustique/optique hors plan

## Notation

$A_D, A_G$	Intensité intégrée de la bande D, G
<b>D, G, D', 2D</b>	Bandes principales du spectre Raman du graphène (voir figure 2.4)
$E_L$	Énergie du laser
$\Gamma, M, K$	Points de haute symétrie de la zone de Brillouin du graphène (voir figure 2.1)
$\Gamma_G$	Pleine largeur à mi-hauteur de la bande G
$I_D, I_G, I_{D'}, I_{2D}$	Intensité des bandes du spectre Raman du graphène
$L_a$	Taille moyenne des grains de graphène
$L_D$	Distance moyenne entre les défauts
$\sigma$	Densité de défauts
$\omega_G, \omega_{2D}$	Position de la bande G, 2D

## Remerciements

Mener à bien un travail de recherche scientifique requiert de la patience et la capacité de s'adapter aux imprévus. J'ai appris énormément de choses dans les dernières années, autant sur la physique que sur moi-même et bien plus. Ce document représente beaucoup pour moi et tout le travail présenté dans celui-ci n'aurait pas été possible sans le support des gens qui m'entourent. Avant de débiter la lecture de ce mémoire, j'aimerais prendre le temps de remercier les personnes qui m'ont aidé lors de ce projet de recherche.

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de maîtrise, Richard Martel, d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son groupe de recherche et avoir supervisé mes travaux. J'aimerais également le remercier pour sa patience, sa compréhension et ses conseils judicieux dont j'ai pu bénéficier pour l'écriture de ce mémoire. Grâce à lui, j'ai pu vivre une expérience pédagogique inoubliable qui a fait de moi un meilleur scientifique.

Merci à Vincent Lemelin qui m'a grandement aidé en laboratoire pour produire des échantillons et avec qui j'ai eu de longues discussions sur tous les problèmes que nous avons rencontrés dans le processus.

Merci à Amira Bencherif, Nastasha Shoghi, Valérie Lefebvre, Germain Robert Bigras, Charles Modérie, Vladimir Pimonov, Simon Sprocq, Sandra Cuevas Martínez et Liguó Chen pour les discussions, les conseils, l'aide en laboratoire et simplement pour l'ambiance du groupe de recherche.

Merci à Stéphane Marcet de Photon Etc. pour le support technique et ses conseils. Merci à Christophe Clément et Marie-Hélène Bernier du LMF pour les formations en salle blanche.

Merci à l'Espace Thèsez-vous pour m'avoir offert un endroit favorable à l'écriture.

J'aimerais remercier tous mes amis. Je ne peux les énumérer tous ici, mais je veux quand même mentionner que si j'ai une vie en dehors de l'université, c'est bien grâce à eux. Merci à Émile Godbout avec qui j'ai partagé des moments forts en émotion lors de travaux d'équipe, d'un voyage et de soirées DnD. Merci à mon groupe de DnD avec qui j'ai vécu et je continue de vivre de nombreuses aventures. Merci à Vincent Gousy-Leblanc avec qui j'ai partagé de longues discussions sur le processus d'écriture et de corrections d'un mémoire. Merci à Charles Gauthier qui m'a accompagné plusieurs fois à l'Espace Thèsez-vous. Merci à mon coloc Steven Desrochers pour son support malgré que j'étais souvent enfermé dans ma chambre à travailler.

Enfin, merci à ma famille et surtout à mes parents pour leurs supports et encouragements.

# Chapitre 1 : Introduction

Le diamant et le graphite sont des allotropes de carbones connus depuis longtemps [1–3]. En 1947, la structure de bande du graphène a été calculée pour la première fois [4]. Dans ce matériau, chaque atome de carbone est lié à trois autres dans le même plan formant un réseau d’hexagones d’une épaisseur d’un atome. Pendant plusieurs décennies, le graphène a été étudié uniquement de façon théorique et il a été utilisé pour décrire et comprendre d’autres solides à base de carbone tel que les fullerènes et les nanotubes [5]. Ces structures ont été découvertes en laboratoire en 1985 [6] et 1991 [7,8], respectivement. L’existence de ces derniers laissait toutefois croire que la forme plane du graphène était instable et que celui-ci préférerait se replier sur lui-même. Certains pensaient même qu’il serait impossible d’avoir un matériau bidimensionnel comme le graphène [5,9]. Pourtant, des physiciens prouveront le contraire en 2004 isolant pour la première fois ce matériau à l’aide d’un morceau de graphite et d’un simple ruban adhésif [10,11]. Il s’en est suivi d’une panoplie d’expériences afin d’étudier toutes les facettes de ce matériau [12–14]. Les propriétés électroniques [15,16], mécaniques [17] et les possibles applications du graphène lui ont valu le titre de *Wonder Material* [18–20].

Tout comme pour ses homologues de carbone, la spectroscopie Raman est un outil primordial dans l’étude du graphène. Peu de temps après sa découverte, le Raman du graphène s’est d’ailleurs imposé pour étudier sa structure électronique [14]. Dans les premières années, les études Raman se concentraient sur les effets de multicouches [21], d’orientation des couches [22] et des couches suspendues [23] sur le spectre Raman. Ces résultats étaient souvent comparés au spectre Raman du graphite qui était déjà bien connu [24–26]. Une grande différence entre le spectre du graphène et celui du graphite est l’intensité de la bande principale à environ  $2680\text{ cm}^{-1}$  qui était beaucoup plus élevée pour le graphène que le graphite. Ce phénomène a été expliqué par un processus de double résonance qui est maintenant largement accepté par la communauté [14,27,28].

Un autre aspect étudié était l’influence des défauts sur le spectre Raman. Les bordures et la taille des grains ont été les premiers types de défauts étudiés avec du graphène exfolié mécaniquement [29,30]. Puis la communauté s’est intéressée aux défauts ponctuels. Le bombardement d’ions d’argon était le standard pour induire des défauts ponctuels de type atome vacant dans la structure du graphène [31,32]. Une autre façon de produire un défaut ponctuel est de créer des liens hors plan avec certains atomes de carbone avec de l’hydrogène ou de l’oxygène. Une méthode a été développée pour distinguer ces deux types de défauts ponctuels [33]. Entre-temps, la technique de croissance du graphène par dépôt chimique en phase vapeur s’est développée et est devenue une façon récurrente de préparer les échantillons de graphène autre que par exfoliation mécanique. La croissance par dépôt chimique en phase vapeur permettait d’avoir des monocouches de graphène sur de grandes surfaces dont les domaines pouvaient être jusqu’à  $20\text{ }\mu\text{m}$  de large [27]. Avec ce type d’échantillon, il était cependant difficile de différencier les défauts linéaires de ceux ponctuels. La majorité des expériences avec le graphène était faite avec la technique d’exfoliation mécanique, puisque celle-ci était bien établie et fiable. De plus, la plupart des échantillons étaient exfoliés à partir d’HOPG

(*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), ce qui permettait de minimiser la présence de défauts ponctuels avant l'ajout de ceux-ci. Cela a permis de développer de rigoureux protocoles pour quantifier séparément les défauts linéaires de ceux ponctuels. Aujourd'hui, il existe une méthode afin de séparer ces deux types de défauts pour du graphène préparé par dépôt chimique en phase vapeur [34,35].

Pendant qu'une partie de la communauté se concentrait sur les défauts, certains chercheurs se sont penchés sur le dopage du graphène et les effets sur le spectre Raman. Des théoriciens avaient prédit le décalage de bande Raman en fonction du dopage [36]. Cette prédiction a été confirmée quelques années plus tard par les travaux avec un transistor de graphène utilisé pour doper ce dernier et prendre des spectres Raman à différents niveaux de dopage [37]. Cette méthode a permis de voir l'influence du dopage sur la position ( $\omega$ ), la pleine largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) et l'intensité ( $I$ ) des bandes Raman. Dans le cas de l'intensité, d'autres travaux ont démontré les conséquences directes du dopage sur les mécanismes responsables des bandes Raman [38].

Plus récemment, l'équipe du professeur Martel a démontré qu'il est possible de doper le graphène chimiquement avec un couple oxydoréducteur et d'une solution tampon à différents pH [39]. Ces travaux proposent d'ailleurs un capteur pH à l'aide de nanotubes de carbones ou de graphène. Que ce soit avec du graphène exfolié mécaniquement ou synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur, celui-ci risque de contenir des défauts. Dans le but de la potentielle création d'un dispositif tel qu'un capteur optique de pH à base de graphène, il serait pertinent d'étudier les effets combinés du dopage et des défauts sur le spectre Raman du graphène. L'objectif de ce mémoire est donc de mettre au point une méthode afin d'étudier ces effets sur le spectre Raman du graphène.

Ce mémoire présente un bref résumé de la théorie du solide du graphène ainsi que les mécanismes responsables des bandes principales présentent dans son spectre Raman. Par la suite, les effets connus du dopage et des défauts sur le spectre Raman seront énoncés. Puis, la méthode de préparation, d'implantation de défauts, de dopage et de caractérisation de l'échantillon seront présentées. Ensuite, une discussion sera faite sur les résultats et leurs analyses. Enfin, les conclusions tirées de ces expériences seront énoncées.

## Chapitre 2 : Théorie

Cette section présente un bref survol des concepts nécessaires pour de comprendre les concepts derrière les principaux éléments de ce mémoire. Tout d'abord, un court résumé de la physique du solide sur le graphène est présenté. Ensuite, les mécanismes de bande Raman du graphène seront expliqués sous forme de schémas. Enfin, les effets de dopage et d'ajout de défauts sur le spectre Raman seront abordés.

### 2.1 Réseau cristallin et réciproque

Le graphène est un allotrope de carbone hybridé  $sp^2$ . Ce matériau est composé d'une seule couche d'atomes de carbone. Ceux-ci sont disposés sur un réseau hexagonale décrit par les vecteurs suivants :

$$\vec{a}_1 = \frac{3d}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}d}{2}\hat{y}, \quad (1a)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{3d}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}d}{2}\hat{y}. \quad (1b)$$

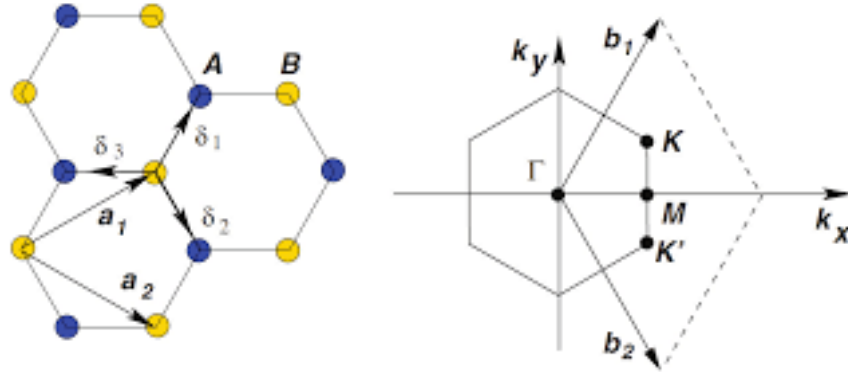
La maille élémentaire contient alors deux atomes. La plus petite distance entre deux atomes de carbone dans ce réseau est de  $d=1.42\text{\AA}$ , ce qui donne un paramètre de maille de  $2.46\text{\AA}$ . La partie gauche de la figure 2.1 présente la structure cristalline du graphène tandis que la partie droite présente la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque. Les vecteurs élémentaires du réseau réciproque sont :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3d}\hat{k}_x + \frac{2\pi}{\sqrt{3}d}\hat{k}_y, \quad (2a)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3d}\hat{k}_x - \frac{2\pi}{\sqrt{3}d}\hat{k}_y. \quad (2b)$$

Dans la partie droite de la figure 2.1, on retrouve aussi les principaux points de symétrie  $\Gamma$ ,  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{K}'$  [40, 41]. Les points  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{K}'$  sont symétriques et les états autour de ces points jouent un rôle important dans les mécanismes Raman du graphène [42, 43].

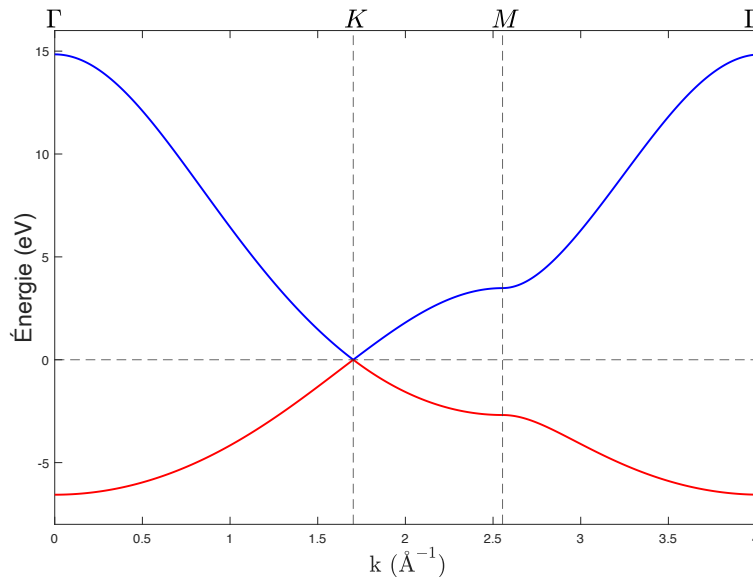




**Figure 2.1** – À gauche, on retrouve la structure cristalline du graphène et à droite la première zone de Brillouin dans l’espace réciproque. Reproduit de [44] avec la permission de l’APS (©2009).

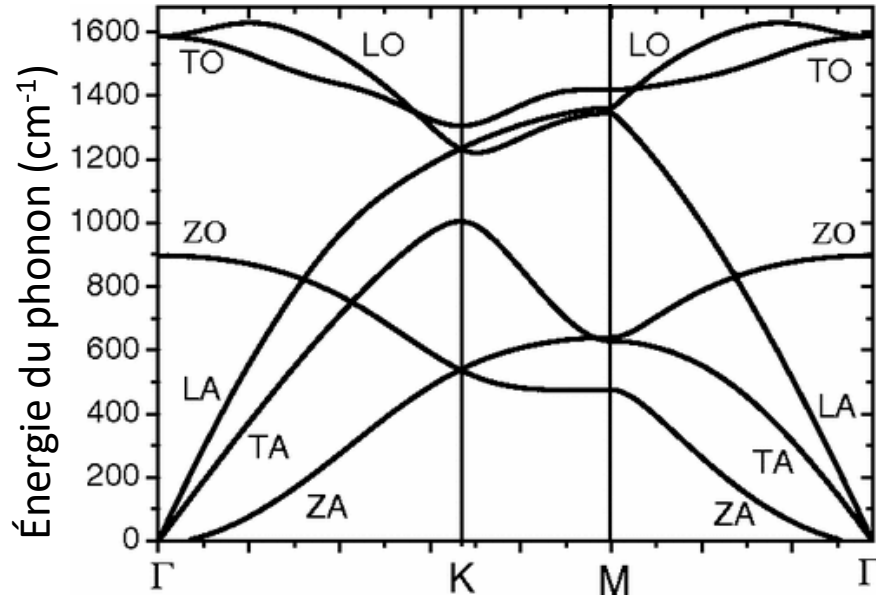
## 2.2 Structure de bande et dispersion de phonons

La figure 2.2 présente la structure de bande électronique du graphène évaluée par la méthode des liaisons fortes [40, 41]. La bande de valence est colorée en rouge tandis que la bande de conduction est en bleu. Les bandes de valence et de conduction se rejoignent en un point  $\mathbf{K}$  nommé point de Dirac. Pour du graphène intrinsèque, le niveau de Fermi passe par ce point. De plus, la relation de dispersion, très près du point  $\mathbf{K}$ , devient linéaire, ce qui permet d’approximer ce point par un cône parfaitement symétrique jusque dans une certaine limite avant le point  $\mathbf{M}$ . Les transitions électroniques responsables des bandes du spectre Raman se feront sur ce cône autour de ce point  $\mathbf{K}$ .



**Figure 2.2** – Structure de bande électronique. Produit à partir des équations du problème 5, chapitre 8 de la référence [41].

La figure 2.3 présente la dispersion des phonons dans le graphène. Ce dernier ayant deux atomes dans la cellule élémentaire aura alors six modes de vibration. Trois sont des modes acoustiques (**LA**, **TA**, **ZA**) et trois sont des modes optiques (**LO**, **TO**, **ZO**) [40, 41]. Les modes de vibration longitudinale **LO** et transverse **TO** joueront un grand rôle dans les mécanismes Raman. À noter qu’au point  $\Gamma$ , ces deux modes sont dégénérés puisqu’ils possèdent la même énergie.



**Figure 2.3** – Dispersion de phonons. Adapté et reproduit de [45] avec la permission de l’APS (©2008).

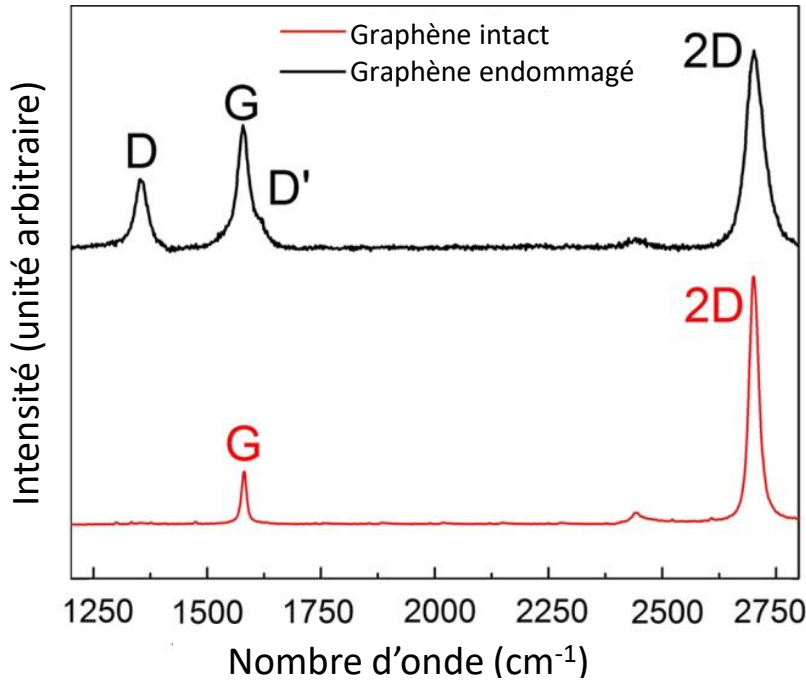
### 2.3 Spectre Raman du graphène

La diffusion Raman est intrinsèquement un processus inélastique qui peut être décrit par l’équation suivante :

$$\omega_{\text{émis}} = \omega_{\text{incident}} \pm \omega_{\text{vibration}}. \quad (3)$$

Dans le cas du Raman Stokes, l’énergie du photon incident permet une transition électronique en plus d’exciter un mode de vibration optique du matériau. Il s’en suit que l’électron se désexcite vers un niveau électronique plus élevé qu’initialement en émettant un photon qui possède moins d’énergie que le photon incident. À l’opposé, le Raman anti-Stokes vient d’un mode de vibration optique du réseau qui transfère son énergie à l’électron suite à la transition électronique. Il s’en suit que le photon émis possède plus d’énergie que le photon incident. Les mêmes principes restent vrais pour l’impulsion  $\vec{k}$ .

L’intensité du Raman Stokes étant plus grande, il est en pratique plus facile de travailler avec celui-ci. Donc, le reste du mémoire ne fera référence qu’à la diffusion Stokes. La figure 2.4 présente un spectre Raman typique du graphène. On y retrouve la bande G caractéristique des allotropes



**Figure 2.4** – Spectre Raman du graphène. On y retrouve la bande G à 1580, 2D à 2680, D à 1350 et D' à 1620. Adapté et reproduit de [46] avec la permission de John Wiley & Sons, Ltd (©2018)

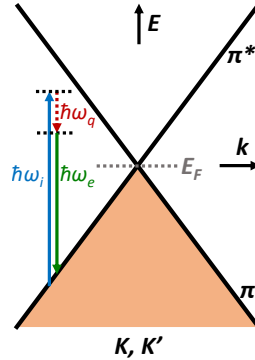
de carbone, la bande du deuxième ordre nommé 2D (ou parfois G') et les bandes D et D' associés aux défauts. D'autres bandes sont aussi présentes dans le spectre, mais seulement celles-ci sont pertinentes pour l'étude dans ce mémoire.

Chacune de ces bandes peut être expliquée par un mécanisme bien précis. Cependant, la littérature ne semble pas s'entendre sur certains d'entre eux [14, 42]. Ici est présenté un mécanisme possible pour chaque bande principale étudiée dans ce mémoire.

### 2.3.1 Mécanisme de la bande G

La bande G est un processus du premier ordre, c'est-à-dire qu'il implique seulement un phonon. Ce phonon doit avoir une quantité de mouvement nul afin de respecter la conservation de la quantité de mouvement totale. Autrement dit, les phonons qui participent au mécanisme proviennent du point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin. Ces modes sont dégénérés et font parties de la représentation  $E_{2g}$  du groupe  $D_{6h}$ . Il consiste en fait aux modes de vibrations dans le plan de façon longitudinale (**LO**) et transverse (**TO**). La figure 2.5 présente un schéma du mécanisme. Tout d'abord, un photon incident d'énergie  $\hbar\omega_i$  crée une paire électron-trou près du point **K** en excitant un électron de la bande de valence vers un état électronique virtuel ou réel. Ensuite, l'électron perd de l'énergie en interagissant avec un phonon d'énergie  $\hbar\omega_q$  et une quantité de mouvement  $q=0$ . Enfin, l'électron se recombine avec le trou et cela émet un photon d'énergie  $\hbar\omega_e < \hbar\omega_i$ . On dit qu'une transition est résonante lorsque l'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction sur un niveau

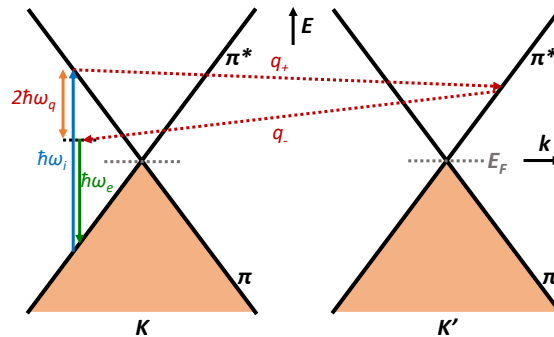
électronique réel. Dans le cas de la bande G, le processus ne serait pas nécessairement résonant et une partie non négligeable de l'intensité proviendrait de transitions non résonantes [47].



**Figure 2.5** – Mécanisme responsable de la bande G du spectre Raman du graphène.

### 2.3.2 Mécanisme de la bande 2D

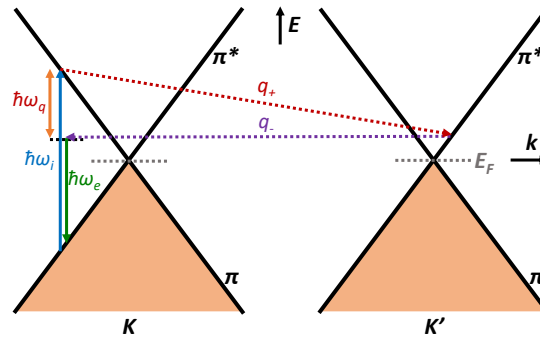
La bande 2D est un processus de deuxième ordre, c'est-à-dire qu'il implique deux phonons. Les deux phonons doivent être de quantité de mouvement (ou *momentum*) opposée afin de respecter la conservation de celle-ci. Les phonons impliqués proviennent du point  $\mathbf{K}$  qui possède une symétrie  $A_1$  et dont le mode de vibration dans le plan est transverse (**TO**). Contrairement à la bande G, la bande 2D comprend nécessairement deux transitions résonantes. La figure 2.6 présente un des nombreux schémas possibles du mécanisme. Tout d'abord, un photon incident d'énergie  $\hbar\omega_i$  crée une paire électron-trou près du cône  $\mathbf{K}$  en excitant un électron de la bande de valence vers un état électronique réel de la bande de conduction. Ensuite, l'électron est dispersé vers un niveau électronique réel de plus basse énergie du point  $\mathbf{K}'$  par un phonon d'énergie  $\hbar\omega_q$  et de *momentum*  $q$ . Puis, l'électron est de nouveau diffusé vers un niveau électronique virtuel de plus basse énergie près du point  $\mathbf{K}$  par un phonon d'énergie  $\hbar\omega_q$  et de *momentum*  $-q$ . Enfin, l'électron se recombine avec le trou et cela émet un photon d'énergie  $\hbar\omega_e < \hbar\omega_i$ .



**Figure 2.6** – Mécanisme responsable de la bande 2D du spectre Raman du graphène.

### 2.3.3 Mécanisme de la bande D

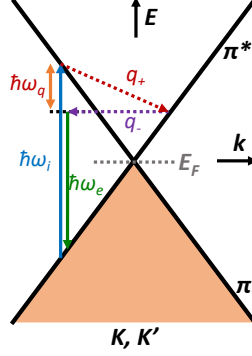
La bande D est aussi un processus de deuxième ordre, mais il implique un phonon et un défaut. Le phonon doit avoir une quantité de mouvement opposé à celui que confère le défaut afin de respecter la conservation du moment total. Tout comme la bande 2D, le phonon impliqué provient du point  $\mathbf{K}$  dont la symétrie est  $A_1$  et le mode de vibration dans le plan est transverse ( $\mathbf{TO}$ ). La bande D comprend donc deux transitions résonantes. La figure 2.7 présente un des nombreux schémas possibles du mécanisme. Tout d'abord, un photon incident d'énergie  $\hbar\omega_i$  crée une paire électron-trou près du point  $\mathbf{K}$  en excitant un électron de la bande de valence vers un état électronique réel de la bande de conduction. Ensuite, l'électron est dispersé vers un niveau électronique réel de plus basse énergie du point  $\mathbf{K}'$  par un phonon d'énergie  $\hbar\omega_q$  et d'une quantité de mouvement  $q$ . Puis, l'électron est dispersé de manière élastique vers un niveau électronique virtuel près du point  $\mathbf{K}$  par un défaut d'une quantité de mouvement  $-q$ . Enfin, l'électron se recombine avec le trou et cela émet un photon d'énergie  $\hbar\omega_e < \hbar\omega_i$ .



**Figure 2.7** – Mécanisme responsable de la bande D du spectre Raman du graphène.

### 2.3.4 Mécanisme de la bande D'

La bande D' est également un processus de deuxième ordre qui implique un phonon et un défaut. Le phonon doit être d'une quantité de mouvement opposée à celui du défaut afin de respecter la conservation du moment total. Le phonon impliqué provient de la branche  $\mathbf{LO}$  près du point  $\Gamma$  et possède une symétrie  $E_{2g}$ . La bande D' comprend aussi deux transitions résonantes et la figure 2.8 présente un des nombreux schémas possibles du mécanisme de résonance. Tout d'abord, un photon incident d'énergie  $\hbar\omega_i$  crée une paire électron-trou près du point  $\mathbf{K}$  en excitant un électron de la bande de valence vers un état électronique réel de la bande de conduction. Ensuite, l'électron est dispersé vers un niveau électronique réel de plus basse énergie du même point  $\mathbf{K}$  par un phonon d'énergie  $\hbar\omega_q$  et d'une quantité de mouvement  $q$ . Puis, l'électron est dispersé de manière élastique vers un niveau électronique virtuel par un défaut d'une quantité de mouvement  $-q$ . Enfin, l'électron se recombine avec le trou, ce qui émet un photon d'énergie  $\hbar\omega_e < \hbar\omega_i$ .

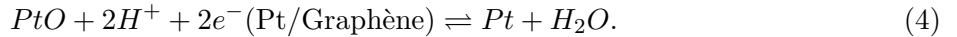


**Figure 2.8** – Mécanisme responsable de la bande D' du spectre Raman du graphène.

## 2.4 Dopage du graphène

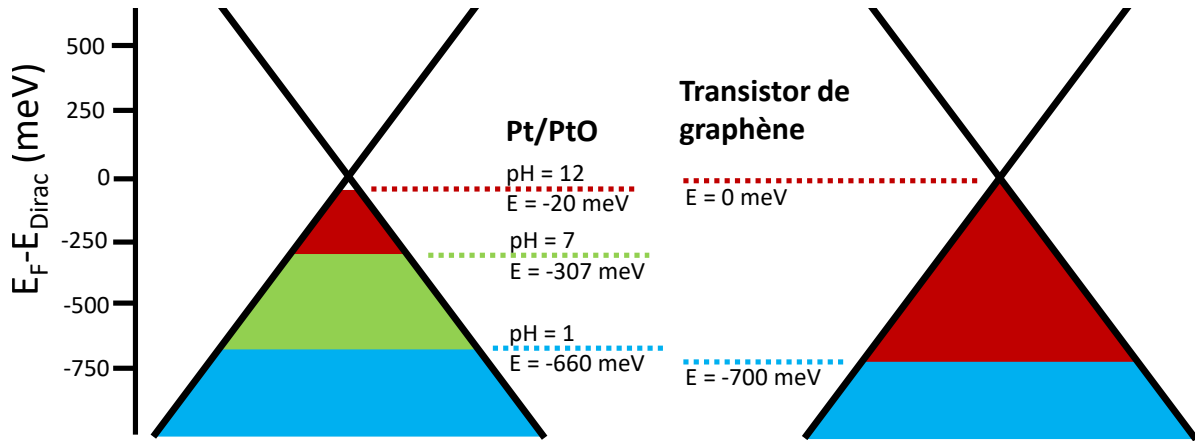
Il y a plusieurs façons d'ajuster le niveau de Fermi du graphène. Il a été démontré qu'avec un transistor composé de graphène et d'un polymère contenant des électrolytes, il est possible de doper le graphène [37]. Cette méthode permet de doper fortement le graphène et a été utilisée par *Das et al.* pour étudier les effets de dopage sur le spectre Raman du graphène en appliquant différents voltages sur la grille du dispositif. Seulement certaines bandes ont été étudiées. Dans le cas de la position de la bande G,  $\omega_G$ , celui-ci est décalé vers les plus hauts nombres d'ondes que le dopage soit de type P ou N. Pour la largeur à mi-hauteur,  $\Gamma_G$ , celui-ci diminue avec un dopage P ou N. Pour ce qui est de la bande 2D, sa position augmente vers les plus hauts nombres d'ondes pour un dopage P. Pour un dopage de type N,  $\omega_{2D}$  reste relativement constant jusqu'à un certain niveau de dopage et décale ensuite vers les plus bas nombre d'ondes. Enfin, l'article présente l'effet du dopage sur le ratio d'intensité entre la bande 2D et G. Celui-ci diminue rapidement avec le dopage qu'il soit P ou N jusqu'à un certain point où le ratio diminue plus lentement.

Une autre façon d'étudier les effets du dopage sur le spectre Raman du graphène est d'utiliser un couple oxydoréducteur tel que le platine et l'oxyde de platine (Pt/PtO) [39]. Lorsque des particules de platine sont déposées à la surface du graphène, celles-ci vont servir de médium entre le graphène et son environnement. Lorsque l'échantillon est trempé dans une solution tampon, le platine oxydé aura son niveau de Fermi abaissé plus bas que celui du graphène. Il s'en suit que le graphène va donner des électrons au platine pour équilibrer les niveaux de Fermi. À l'équilibre, on obtient alors :



On retrouve donc du graphène dopé P. Plus le pH de la solution tampon est acide, plus la différence de niveau de Fermi sera grande et plus il y aura un transfert de charge du graphène vers le platine. Le graphène sera donc dopé P à des pH acides. Inversement, plus le pH est basique, moins le graphène sera dopé. À pH de 12, on retrouve un niveau de Fermi plus près de celui du graphène intrinsèque.

La figure 2.9 présente le niveau de dopage que l'on peut atteindre avec le couple oxydoréducteur Pt/PtO et avec un transistor tel que conçu par *Das et al.* Les travaux de la thèse de *N. Shoghi* [39] ont démontré que cette méthode permet des potentiels équivalents à la méthode du transistor de *Das et al.* Cependant, la méthode chimique ne permet pas le dopage de type N du graphène. Malgré cela, le couple Pt/PtO est utilisé puisqu'il est possible de connaître le niveau de Fermi de celui-ci de façon absolue en fonction du pH. On peut alors connaître avec certitude le niveau de Fermi du graphène contrairement au transistor utilisé par *Das et al.* Dans le cas du transistor, le graphène est dopé grâce à des électrolytes contenus dans un polymère déposé à la surface de l'échantillon. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre l'électrode de platine et le graphène, des charges s'accumulent sur les électrodes et forment une couche d'une certaine épaisseur. Ces couches agissent comme un condensateur à plaques parallèles. Le niveau de Fermi du graphène dépend alors de la capacitance de ce condensateur et donc de l'épaisseur des couches chargées. Cette épaisseur peut être calculée avec la concentration d'électrolytes contenus dans le polymère à la surface du graphène. Cependant, cette concentration n'est pas connue et est difficilement mesurable. Une estimation de l'épaisseur des couches chargées est faite et donc le niveau de Fermi du graphène ne peut pas être connu de façon absolue [37].



**Figure 2.9** – Comparaison du niveau de dopage par le couple oxydoréducteur Pt/PtO (gauche) et par le transistor de *Das et al.* (droite).

Tel que présenté dans la thèse de *N. Shoghi*, le niveau de Fermi du couple Pt/PtO peut être calculé à l'aide de l'équation de Nernst :

$$E_{abs,Pt/PtO} = -5.32 + 0.059 \times \text{pH} \quad (\text{en eV}). \quad (5)$$

Puisque la fonction de travail du graphène est de 4.62 eV [48], alors on peut trouver le niveau de Fermi du graphène en fonction du pH. Ensuite, il est possible de déterminer la concentration de

trous (ou d'électrons) à l'aide de l'équation suivante :

$$n(E_F) = \text{sgn}(E_F) \frac{E_F^2}{\pi(\hbar v_F)^2}, \quad (6)$$

où  $v_F$  est le vitesse de Fermi ( $10^6$  m/s) et  $\text{sgn}(E_F)$  est le signe du niveau de Fermi qui est négatif pour un dopage de type P [39].

Le décalage des bandes  $G$  et  $2D$  peut être expliqué de façon intuitive en considérant les figures 2.5 et 2.6. Lorsque le graphène est dopé P, le niveau de Fermi est abaissé dans la bande de valence  $\Pi$ . Les états électroniques correspondant à des nombres d'ondes près du point  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{K}'$  se trouvent alors vides. Donc, les transitions électroniques doivent se faire plus loin dans le cône, c'est-à-dire à un nombre d'onde plus éloigné du point  $\mathbf{K}$ . Lors de la recombinaison, le photon sera émis à ce nombre d'onde plutôt qu'à celui plus près du point  $\mathbf{K}$ . Ceci a pour effet de déplacer la position des bandes  $G$  et  $2D$  vers les plus hauts nombres d'ondes pour un dopage de type P. Par contre, à dopage très élevé, les points  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{K}'$  ne peuvent plus être considérés comme des cônes parfaitement symétriques.

## 2.5 Défauts dans le graphène

Une façon efficace d'induire des défauts dans la structure du graphène est de bombarder ce dernier avec des ions d'argon. Moins de 100 eV est suffisant pour déloger un atome de carbone de la structure [31]. Le bombardement cause non seulement une région où la structure est endommagée, mais aussi une zone autour des dommages qui est dite active. Si la diffusion Raman se produit dans cette région, l'électron interagira aussi avec le défaut plutôt que seulement avec un phonon [31]. Pour une quantité de défauts donnée, dans une certaine limite, on peut s'imaginer que la probabilité que l'électron interagisse avec un défaut est plus grande que si l'échantillon n'avait pas de défauts. Par conséquent, les mécanismes Raman impliquant des collisions avec des défauts auront plus de chance de se produire.

Il est connu depuis bien longtemps que la présence de défauts dans la structure fait apparaître, entre autres, les bandes D et D'. Des travaux ont étudié plus en profondeur l'effet des différents types de défauts sur ces bandes. Il existe principalement deux types de défauts pour un système en deux dimensions : ponctuel et linéaire. Les défauts ponctuels peuvent être définis comme une densité  $\sigma$ . Il est aussi possible de les définir par la distance moyenne du plus proche voisin  $L_D$  ou alors  $L_D = 1/\sqrt{\sigma}$ . Dans le cas des défauts linéaires, la taille moyenne des grains  $L_a$  est le paramètre quantitatif important. Avec ces définitions, il a été démontré que  $(\Gamma_G)$  et le ratio d'intensité intégré entre la bande D et G multipliés par l'énergie d'excitation à la quatrième puissance  $((A_D/A_G) * E_L^4)$  suivent tous les deux différentes tendances en fonction de  $L_D$  et  $L_a$ . En ayant un graphique de  $(A_D/A_G) * E_L^4$  en fonction de  $\Gamma_G$ , il devient alors possible de différencier la contribution des défauts ponctuels de ceux linéaires. Les courbes ont été présentées dans l'article de Cançado *et al.* [34].



Il existe deux types de défaut ponctuel : ceux dus à une fonctionnalisation qui crée un lien  $sp^3$  et ceux liés à un atome manquant (lacune). Il a été démontré qu'il est possible de les différencier à l'aide du ratio d'intensité entre la bande D et D'. Selon la référence [33], un ratio d'environ 7 correspondrait à des lacunes tandis qu'un ratio d'environ 13 serait le résultat d'un lien  $sp^3$ . De plus, un ratio d'environ 3.5 correspondrait à des joints de grains.

## Chapitre 3 : Méthodologie

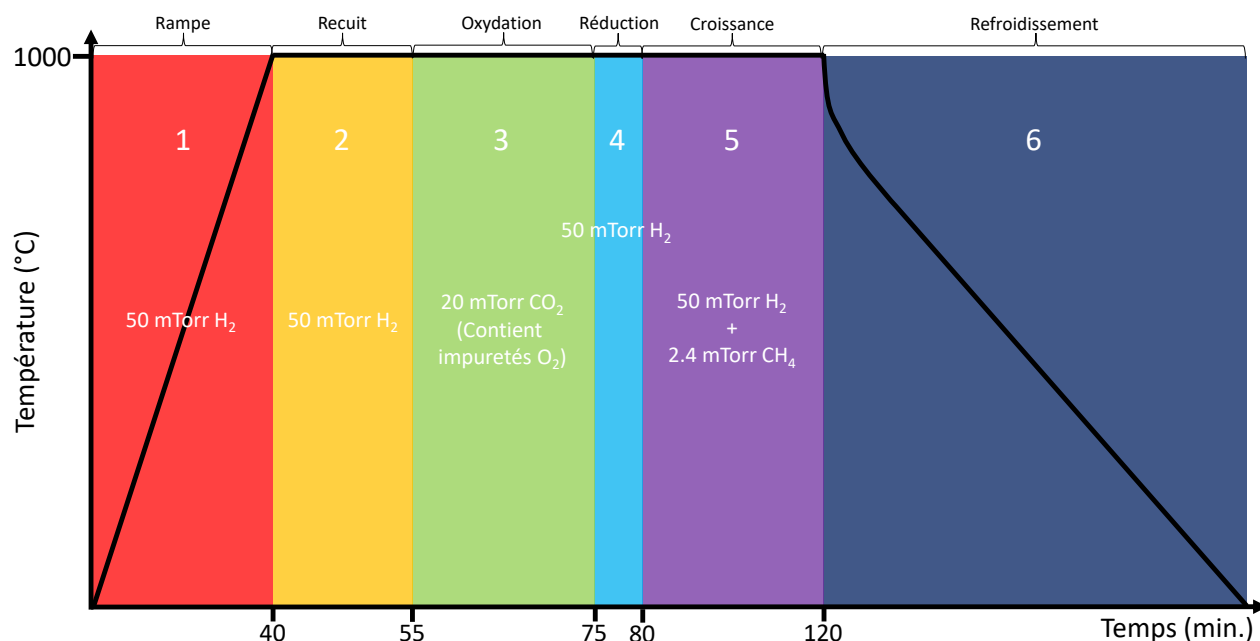
Avant de prendre une mesure Raman, plusieurs étapes sont requises pour préparer un échantillon. Tout d'abord, il y a la synthèse de l'échantillon, le transfert sur un nouveau substrat et le dépôt de platine. Ensuite, une première série de mesures à différents dopages est prise. Enfin, des défauts sont ajoutés et une seconde série de mesures à différent dopage est prise. Pour cette étude, deux échantillons, A et B, ont été utilisés pour vérifier la reproductibilité de l'expérience. Les deux échantillons ont été préparés de la même façon à quelques exceptions près. Chacune des étapes pour préparer les échantillons est expliquée en détail dans cette section.

### 3.1 Pré-traitement du cuivre

Avant de faire la croissance du graphène sur cuivre, sa surface doit d'abord être traitée. Le but est d'enlever toute source de carbone contenu dans le cuivre provenant du laminage de celui-ci. On commence par rincer une mince languette de cuivre avec de l'acétone puis de l'isopropanol pour ensuite la plonger dans un bain d'acide acétique afin d'enlever les saletés organiques à la surface. La feuille de cuivre est ensuite rincée de nouveau avec de l'eau, de l'isopropanol et séchée à l'azote. Ensuite, on fait l'électropolissage du cuivre dans une solution d'acide phosphorique, d'éthanol, d'isopropanol et d'urée. Une plaque de cuivre plus épaisse sert de cathode et la languette à électropolir sert d'anode. Le tout se fait dans un bécher sur un agitateur magnétique afin de rendre le procédé plus uniforme. Un courant de 2A est appliqué pendant 60 secondes. L'électropolissage permet de rendre la surface du cuivre plus lisse en enlevant les stries et réduit la quantité de carbone dans le substrat.

### 3.2 Croissance du graphène

La croissance de graphène se fait par dépôt chimique en phase vapeur. À haute température, le cuivre est un catalyseur pour la réaction de décomposition du méthane. La figure 3.1 présente un schéma de la courbe de la température en fonction du temps pour tout le processus de croissance avec la pression et le type de gaz indiqué pour chaque étape. Tout d'abord, le cuivre électropoli est placé sur une plaquette de quartz dans le four à tube. Après que le vide de  $1,0 \times 10^{-6}$  Torr soit atteint, 50 mTorr d'hydrogène est introduit dans le tube le temps de la montée en température de 0 à  $1000^\circ\text{C}$ , soit 40 minutes (étape 1, figure 3.1). Lorsque la rampe est terminée, un recuit de 15 minutes est fait où la pression d'hydrogène et la température sont maintenues (étape 2, figure 3.1). Ensuite, le cuivre est oxydé à l'aide d'impureté d'oxygène contenue dans le dioxyde de carbone envoyé à 20 mTorr pendant 20 minutes (étape 3, figure 3.1). On attend entre chaque étape que la pression dans le tube redescende dans le haut  $10^{-5}$  Torr avant de réintroduire un nouveau gaz. Une fois l'oxydation terminée, la surface du cuivre est réduite avec 50 mTorr d'hydrogène pendant 5 minutes (étape 4, figure 3.1). Suite à la réduction de la surface, la croissance peut commencer. À la pression de 50 mTorr d'hydrogène sont ajoutés 2.4 mTorr de méthane pendant 40 minutes (étape 5, figure 3.1). Enfin, le méthane est coupé et le four est légèrement ouvert afin d'assurer une descente en température rapide entre  $1000^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$ . Puis, le four est ouvert complètement, l'hydrogène est finalement coupé à  $250^\circ\text{C}$  et l'échantillon est retiré lorsque le tube de quartz atteint la température de la pièce (étape 6, figure 3.1).



**Figure 3.1** – Schéma de la courbe de température en fonction du temps pour chaque étape de la croissance du graphène avec la pression de chaque gaz.

### 3.3 Transfert du graphène

Toutes les étapes du transfert sont décrites en détail dans la thèse d'Amira Bencherif [49], en voici les grandes lignes. La première étape avant de commencer le transfert est de retirer le graphène qui a cru sur la surface cachée du cuivre. L'échantillon de graphène sur cuivre est d'abord couvert de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) par centrifugation afin de protéger le graphène à la surface du dessus du cuivre. L'échantillon est par la suite entreposé dans un dessiccateur pour la nuit le temps de sécher le polymère. Le graphène partiellement cru sur la face arrière du cuivre est ensuite retiré à l'aide d'un plasma d'oxygène. Ce plasma est alimenté par un flux d'oxygène de 10 sccm à 200 mTorr et maintenu à une puissance de 100 W pendant 40 secondes.

L'étape suivante est d'enlever le cuivre par gravure chimique. Pour ce faire, une solution de persulfate d'ammonium 0.1 M est utilisée. De petits cylindres en verre surélevés servent de guide pour le transfert. Ces petits cylindres sont déposés dans un pétri en verre, où on y verse environ 50 mL de la solution de persulfate d'ammonium. L'échantillon de graphène sur cuivre est découpé en morceau de la taille des cylindres, puis ceux-ci sont déposés sur le liquide et y passent la nuit afin qu'il ne reste que le graphène couvert par le PMMA. Ensuite, à l'aide de petites pompes à flux variable, le persulfate d'ammonium est retiré à mesure que de l'eau milli-Q est introduite dans le pétri en verre. Ceci permet de nettoyer l'échantillon. Après un rinçage d'environ 700 mL d'eau, le graphène est prêt à être déposé. Préalablement, une gaufre de silicium, dont l'oxyde est d'une épaisseur de 290 nm, est nettoyée dans l'acétone puis dans l'isopropanol tous deux dans un bain ultrasons pendant quelques minutes. La gaufre est alors déposée dans le fond du pétri en dessous des cylindres et

l'eau est pompée hors du montage. Les échantillons de graphène descendent avec le niveau d'eau et finissent par se déposer sur la gaufre. Celle-ci est ensuite rangée dans un dessiccateur pour la nuit afin d'enlever toute l'eau et de s'assurer que le graphène colle bien sûr la gaufre. Lorsque l'échantillon est sec, la couche de PMMA est retirée à l'aide de quelques bains d'environ 10 minutes d'acétone puis d'isopropanol en alternance. Enfin, l'échantillon est séché à l'azote après le dernier bain d'isopropanol.

### 3.4 Dépôt du platine

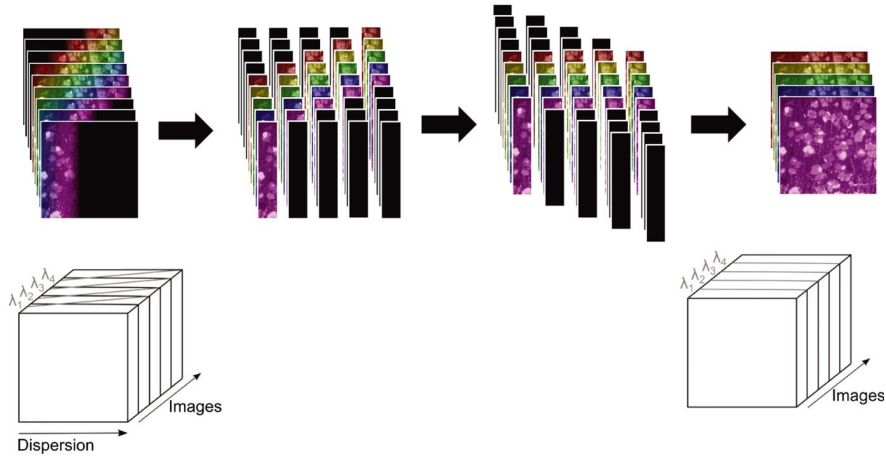
Du platine peut être déposé sur du graphène de manière physique ou chimique. Comme il a été fait pour les nanotubes de carbones de la thèse [39], l'approche chimique a été utilisée pour cette étude. Tout d'abord, avant le dépôt de platine, le graphène est dopé de type n à l'aide d'une solution d'hydrazine 50%-60% (*reagent grade*). L'échantillon A est resté dans la solution environ 42 heures et l'échantillon B seulement 15 heures puisqu'il a été jugé que ce temps est largement suffisant. Ensuite, pendant quelques secondes, l'échantillon est trempé dans de l'eau milli-Q pour enlever l'excès d'hydrazine puis plongé dans une solution d'acide chloroplatinique hexahydraté (*ACS reagent,  $\geq 37.50\%$  Pt basis*) d'une concentration de 7.23 mg/mL. Après 7 heures pour l'échantillon A et 45 minutes pour l'échantillon B, ceux-ci sont retirés et trempés dans un bain d'eau milli-Q pendant quelques minutes afin d'enlever l'excès de sel de platine provenant de la réaction. Enfin, l'échantillon est séché à l'azote.

### 3.5 Bombardement à l'argon

Les défauts ponctuels induits dans l'échantillon sont réalisés à l'aide d'un canon à argon de type IQE 11/35 par SPECS GmbH qui est connecté à une chambre à ultravide. À cette chambre est aussi connecté un spectromètre à photoélectron X (SPECS GmbH) dont la colonne de lentilles électrostatiques est perpendiculaire à l'échantillon. Le canon à argon aligné avec le centre de la colonne de lentilles électrostatiques avec une inclinaison de 45 degrés par rapport à celle-ci. Un laser passe au travers du centre de la colonne, ce qui permet d'aligner le port échantillon avec le canon à argon. Le port échantillon est placé le plus près possible du canon à argon afin de réduire la taille du faisceau d'ions de profil gaussien. Le canon a été utilisé à des pressions entre  $9 \times 10^{-6}$  et  $1 \times 10^{-5}$  mbar. L'intervalle d'énergie optimal d'opération pour les ions est entre 200 eV et 5 keV. Cependant, l'énergie des ions était de 80 eV lors du bombardement. Pour l'échantillon A, le bombardement était de 10 minutes. Pour l'échantillon B, deux bombardements consécutifs de 10 minutes ont été effectués pour un total de 20 minutes.

### 3.6 Dopage et mesures Raman hyperspectral

Avant une mesure Raman, l'échantillon est dopé à l'aide d'une solution tampon à base de phosphate. L'échantillon est trempé dans la solution pendant 20 minutes puis séché rapidement à l'azote. Le pH des solutions tampons utilisées pour doper l'échantillon A est de 1.87, 5.15 et 12.27. Dans le cas de l'échantillon B, les solutions tampons avaient un pH de 2.06, 5.27 et 12.33.



**Figure 3.2** – Processus de rectification d’un cube du RIMA. Adapté et reproduit de [50] avec la permission de John Wiley & Sons, Ltd (©2018)

Les mesures ont été prises avec un imageur Raman hyperspectrale (RIMA) qui a été développé auparavant en collaboration avec Photon Etc [50]. L’appareil est composé de trois parties distinctes : un microscope Olympus BX51M, un module de trois réseaux de Bragg volumique fait sur mesure et une caméra CCD 1024×1024 PIXIS de Princeton Instruments. De plus, l’appareil est doté de plusieurs filtres passe-bandes. La source de lumière est un laser dont la longueur d’onde est de 532 nm. Ce laser passe à travers une fibre optique accrochée à un mélangeur de modes afin d’homogénéiser le signal. Ensuite, le faisceau passe à travers un prisme hexagonal afin d’aplatir le profil gaussien. Après une lentille à tube et un séparateur de faisceau, celui-ci sort de l’objectif 100x et éclaire une surface de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ . La lumière réfléchie est récupérée par l’objectif et passe par l’optique du microscope pour se rendre au module où se retrouvent les réseaux de Bragg volumique. Chaque réseau peut tourner à l’aide d’une platine. Le premier réseau couvre une plage entre 100 et  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , le second entre 1200 et  $2500 \text{ cm}^{-1}$  et le troisième entre 2500 et  $3200 \text{ cm}^{-1}$ . Enfin, le faisceau est dirigé vers la caméra. La résolution spatiale de l’appareil est de 130 nm et la résolution spectrale est de  $8 \text{ cm}^{-1}$  [50, 51].

Lorsque la lumière est renvoyée à la caméra, le réseau de Bragg volumique retourne une image contenant un gradient de longueurs d’onde vers la caméra selon l’angle de rotation du réseau. Le logiciel de l’appareil enregistre chacune de ces images pour former un cube. Comme illustré à la figure 3.2, le cube possède des tranches dans lesquelles on retrouve plusieurs longueurs d’onde. Le cube doit être traité afin de combiner les parties des images qui possèdent la même longueur d’onde. Chaque image est coupée en lanière afin d’obtenir des régions illuminées par une seule longueur d’onde. Les lanières qui ont la même longueur d’onde sont alignées et combinées pour former une image. Ainsi, on obtient un cube dont chaque tranche correspond à la surface de l’échantillon à une seule longueur d’onde. Ce processus est nommé la rectification et son principe est présenté à la figure 3.2 [50].

Les cubes rectifiés sont ensuite analysés à l'aide d'un code Matlab qui utilise l'analyse par composante principale dont les détails d'optimisation sont présentés dans la référence [51]. L'analyse permet de retirer le bruit d'arrière-plan et les artéfacts provenant du RIMA tout en effectuant un ajustement aux données de façon optimale. Cela permet de ressortir les paramètres de chaque bande Raman comme l'intensité, la position et la pleine largeur à mi-hauteur.

Les paramètres communs utilisés pour les deux échantillons sont : un objectif 100x, un regroupement de pixels 3x3 et une puissance du laser de 3.25 W, ce qui donne une densité de puissance sur l'échantillon d'environ  $19 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ . Cette puissance est suffisante pour obtenir un bon signal sans endommager l'échantillon [52]. De plus, l'intervalle d'acquisition avec le 2e réseau de Bragg volumique était de 1200 à 1700  $\text{cm}^{-1}$  avec un pas de 3  $\text{cm}^{-1}$ . Pour l'échantillon A, le temps d'exposition était de 20 secondes et l'intervalle d'acquisition avec le 3e réseau de Bragg volumique était de 2580 à 2780  $\text{cm}^{-1}$  avec un pas de 3  $\text{cm}^{-1}$ . Pour l'échantillon B, le temps d'exposition était de 21 secondes et l'intervalle d'acquisition avec le 3e réseau de Bragg volumique était de 2500 à 2900  $\text{cm}^{-1}$  avec un pas de 3  $\text{cm}^{-1}$ .

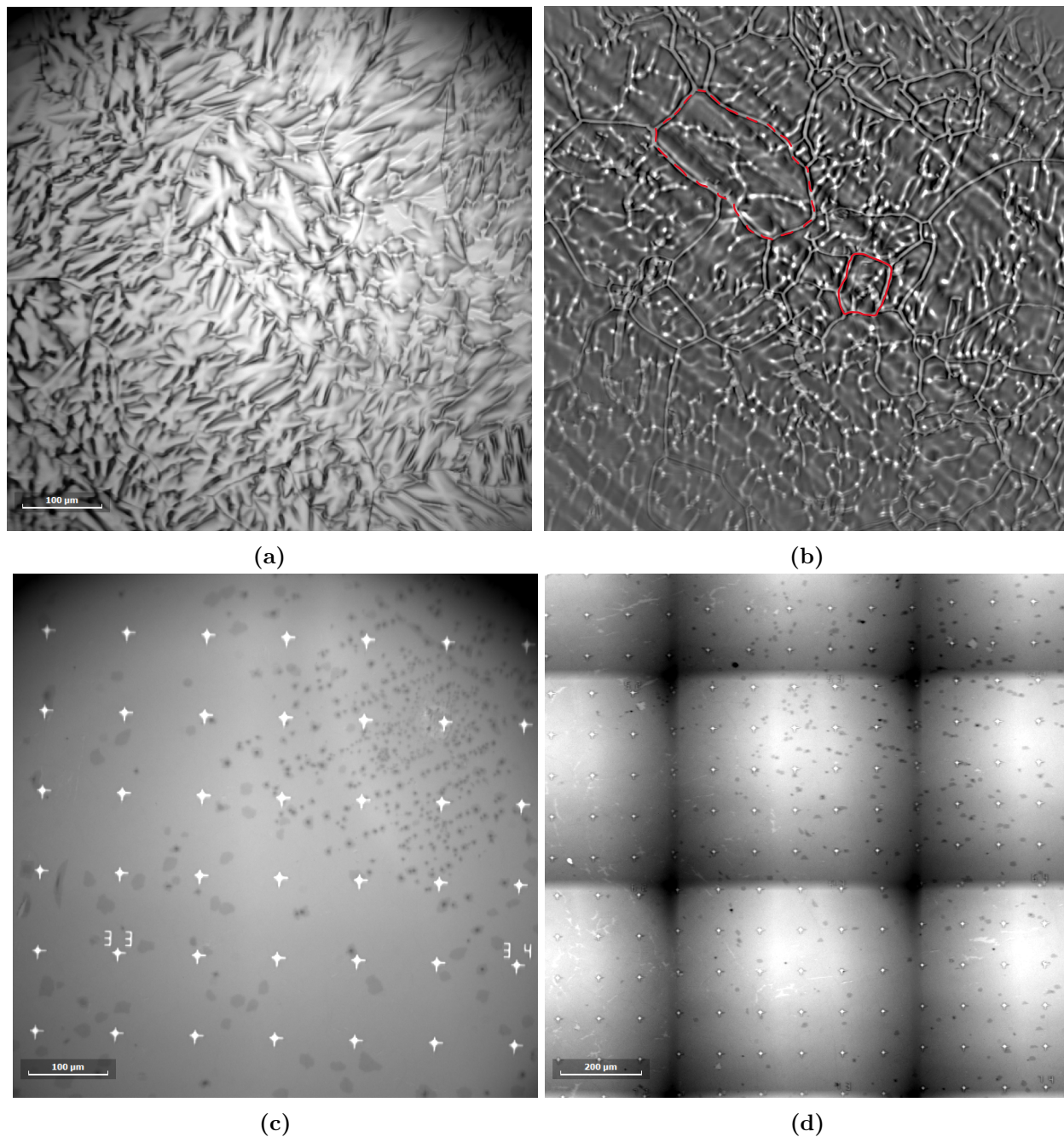
## Chapitre 4 : Résultats et discussion

### 4.1 Croissances

Cette section traite de certains tests effectués pour optimiser la croissance du graphène. Au début de l'étude, la recette utilisée produisait du graphène composé de grains ayant une taille moyenne de quelques microns et contenant énormément de bicouches. Le but initial des tests était de se débarrasser des bicouches puisque celles-ci viennent complexifier l'analyse du spectre Raman. Plusieurs expériences sur l'électropolissage ont été effectuées afin de réduire la quantité de carbone en surface et en profondeur du cuivre, une des nombreuses causes des bicouches. Ces expériences ont été faites avant le début de cette étude et ont mené à la méthode d'électropolissage présentée plus tôt. De plus, des tests sur le temps d'oxydation et de réduction avant la croissance ont été effectués pour déterminer les paramètres présentés précédemment. Enfin, dans l'idée éventuelle que l'échantillon utilisé serait bombardé à l'argon, il était souhaitable que les échantillons aient le moins de défauts possible. Comme mentionné précédemment, les joints de grain, tout comme les défauts ponctuels, sont associés à l'intensité de la bande D dans le spectre Raman du graphène. Donc, une façon de minimiser son intensité est d'obtenir des grains de graphène de grandes tailles. Afin d'obtenir ces grains, on doit réduire la pression du précurseur. Cette démarche a mené à la recette présentée dans la méthodologie et la figure 4.1 présente les derniers résultats obtenus suite à cette série de tests.

La figure 4.1a présente des images optiques du cuivre après une croissance partielle et une oxydation du cuivre sur une plaque chauffante pour révéler les contrastes. Au microscope, l'oxyde de cuivre donne un contraste qui permet de voir facilement les grains et d'évaluer leurs tailles. Dans ce cas-ci, les grains ont une taille de 200 à 1800  $\mu\text{m}^2$ . Étant donné la forme pointue ou étoilée des grains, la diagonale donne une idée de la taille des grains. Toujours dans le cas de la figure 4.1a, les grains ont une diagonale entre 25  $\mu\text{m}$  et 120  $\mu\text{m}$ . Cette méthode d'évaluation de la taille des grains est très qualitative puisqu'il ne s'agit pas de moyennes, mais simplement de la taille du plus petit et du plus gros grain trouvé sur la photo. À certains endroits sur l'échantillon, dépendamment de la densité de nucléation, des grains plus petits ou plus gros pourraient être trouvés. De plus, l'orientation de la surface du cuivre influence la forme des grains et donc la taille.

Après 30 minutes de croissance, la couche est presque complète. Le temps a alors été doublé afin de s'assurer que la couche soit complète. Les résultats sont présentés à la figure 4.1b et 4.1c. On ne voit que les grains et le relief du cuivre. Ce résultat confirme que la couche est complète puisque l'image ne montre aucun cuivre oxydé. Une photo légèrement hors focus permet de révéler des halos blancs qui semblent être les joints de grains du graphène. En prenant une photo hors focus de l'échantillon et en y soustrayant une photo au focus, on obtient la figure 4.1b où des grains de cuivre ont été mis en évidence par le contour rouge.



**Figure 4.1 – Images optiques des croissances de graphène à basse pression de méthane.** Croissances obtenues avec une pression de 2.4 mTorr de méthane. Les photos ont été prises avec un objectif 20x. a) croissance de 30 minutes, b) et c) croissance de 1 heure, d) croissance de 40 minutes. En c) et d), le graphène est transféré sur SiO<sub>2</sub>/Si.

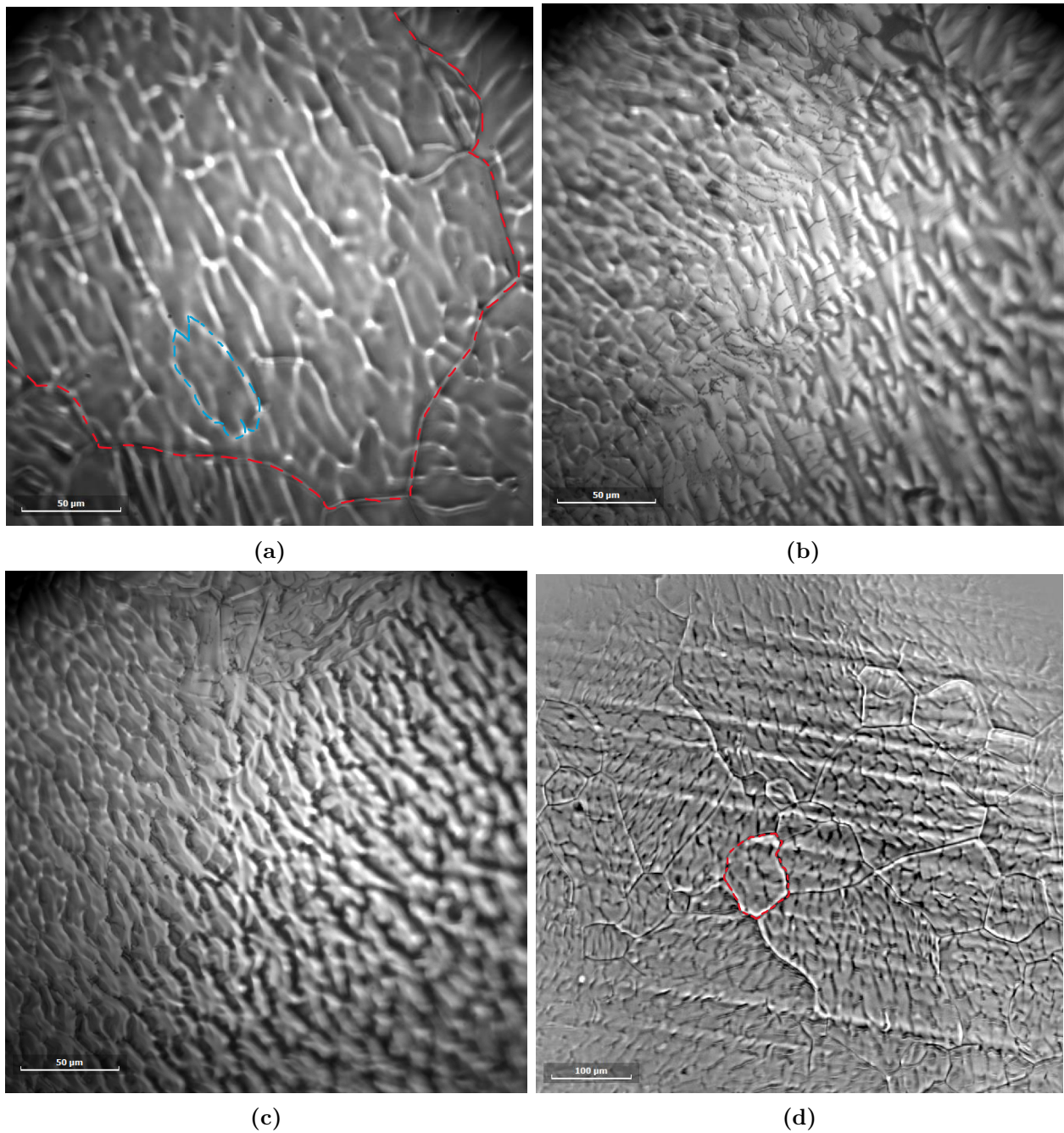


La figure 4.1c présente un autre échantillon de la même croissance suite au transfert sur une gaufre de silicium avec marqueurs. La distance entre chaque marqueur est de  $100\ \mu\text{m}$ . On peut voir qu'il y a des bicouches à certains endroits, ce qui montre que la croissance dépend beaucoup de la surface et celle-ci n'est pas uniforme. La forte densité de bicouches à certains endroits est causée par une quantité plus élevée d'atomes de carbone logés sous la surface du cuivre. De plus, on remarque que les bicouches semblent suivre des lignes droites qui correspondraient aux stries du cuivre que l'on peut voir plus clairement à la figure 4.1b. L'électropolissage permet de réduire dans une certaine limite les stries et par conséquent le carbone sous la surface. Le procédé ne permet donc pas d'éliminer tout le carbone sous la surface du cuivre.

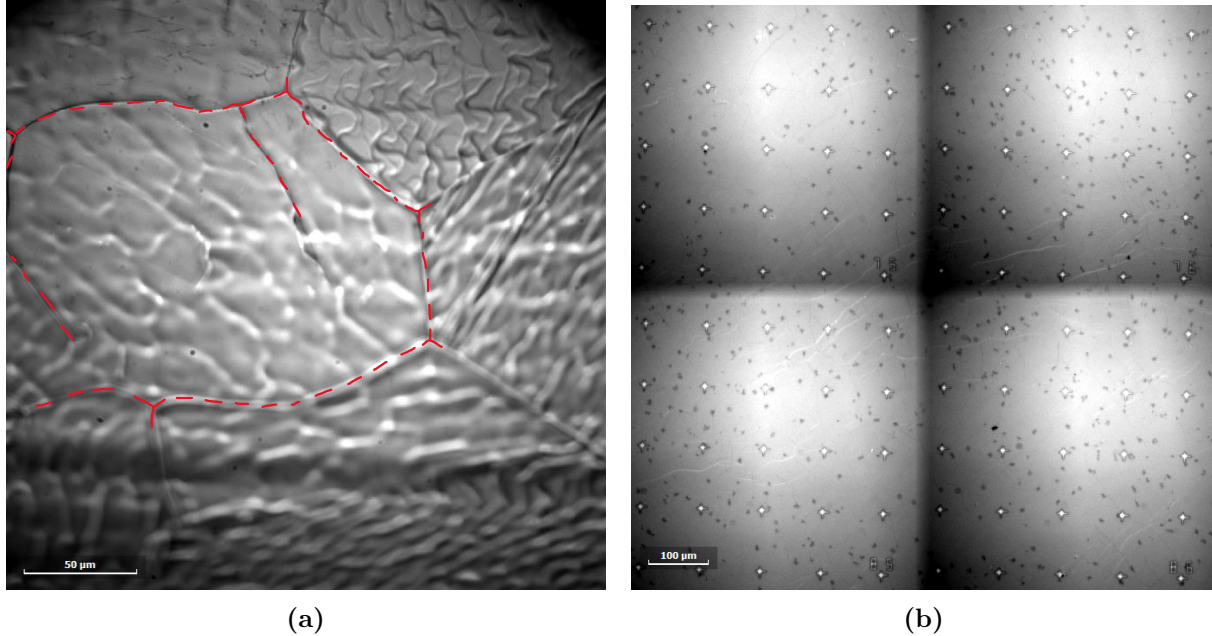
Dans le but de réduire la quantité de bicouches, le temps de croissance a été réduit à 40 minutes. Un temps de croissance plus court ferait en sorte que moins de carbone sous la surface du cuivre diffuse en surface pour former les bicouches. La figure 4.1d montre un collage de photos prises avec un objectif 20x de cette croissance transférée sur une gaufre de silicium avec marqueurs. La caméra ayant une ouverture plus large que l'objectif, un ombrage dans chaque coin de l'image produit un quadrillage sombre lors du collage des photos. Sur cette image, on voit qu'il y a pratiquement autant de bicouches. Malgré cela, la première série de mesures a été prise avec l'échantillon de la figure 4.1d (échantillon A).

Comme il sera discuté un peu plus loin, les mesures Raman prises avec cet échantillon ont une bande D de très faible intensité. Étant donné la taille des grains parfois plus grande que l'espace entre les marqueurs de la gaufre de silicium, peu de joints de grains sont présents dans la région analysée. Ces joints de grain sont des défauts et contribuent à l'intensité de la bande D. Dans une région à faibles joints de grains et défauts, la bande D est alors très large et faible en intensité. Lors d'une mesure avec le RIMA, il devient alors difficile de faire le focus sur la bande D et donc d'obtenir un spectre clair entre  $1200\ \text{cm}^{-1}$  et  $1500\ \text{cm}^{-1}$ . L'idée était alors de réduire la taille des grains pour augmenter légèrement l'intensité de la bande D et permettre de faire le focus plus facilement. Les figures 4.2 et 4.3 présentent les résultats de ce test.

Comme précédemment, l'oxydation douce du cuivre sur plaque chauffante suite à une croissance est utilisée pour évaluer la taille des grains. À la figure 4.2a, après avoir doublé la pression de méthane et réduit le temps de croissance de moitié par rapport à la croissance précédente, on obtient une couche complète. L'image légèrement hors focus permet d'estimer que la taille des grains de graphène, mis en évidence par le contour bleu, se trouve entre  $400$  et  $1400\ \mu\text{m}^2$  avec une diagonale de  $25$  à  $65\ \mu\text{m}$ . À la figure 4.2b, la pression de méthane est triplée par rapport à celle de la croissance de la figure 4.1d. De plus, le temps est réduit à 5 minutes afin d'obtenir une croissance partielle. La taille des grains se trouve entre  $50$  et  $400\ \mu\text{m}^2$  avec une diagonale de  $15$  à  $45\ \mu\text{m}$ . Malgré que certains grains peuvent atteindre quelques centaines de microns, ceux-ci sont beaucoup plus petits que lors de la croissance à  $2.4\ \text{mTorr}$  de méthane.



**Figure 4.2 – Test de réduction de la taille des grains.** Images optiques de graphène sur cuivre oxydé. a) Croissance de 4.8mTorr de méthane pendant 20 minutes. Croissance de 7.2mTorr de méthane pendant 5 minutes en b) et 8 minutes en c) et d).



**Figure 4.3 – Test de réduction de la taille des grains.** Images optiques de la croissance à 7.2mTorr de méthane pendant 12 minutes. Graphène sur a) cuivre, b) substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Les figures 4.2c et 4.2d montrent les résultats de la croissance à 7.2 mTorr de méthane après 8 minutes. À la figure 4.2c, on obtient des grains entre 100 et 200  $\mu\text{m}^2$  avec une diagonale de 15 à 25  $\mu\text{m}$ . La figure 4.2d montre un autre échantillon de la même croissance où les grains ont une taille entre 200 et 800  $\mu\text{m}^2$  avec une diagonale de 25 à 40  $\mu\text{m}$ . Cette image a été prise de la même façon que celle à la figure 4.1b, sauf que l'on a soustrait la photo hors focus à celle au focus. Dans les deux cas, on remarque que la croissance est presque complète. Malgré que les paramètres de croissance sont les mêmes, la taille des grains est différente entre ces deux derniers échantillons. Ceci peut être expliqué par le fait que la croissance dépend énormément du cuivre utilisé. Les procédés d'électropolissage et d'oxydation étant non-uniforme, le cuivre contenant plus d'impureté de carbone donnera une densité de nucléation plus élevée à certains endroits lors de la croissance. Une densité de nucléation plus élevée signifie généralement des grains de plus petites tailles et l'inverse est vrai aussi. On note toutefois que la taille des plus gros grains a été réduite d'environ 1400  $\mu\text{m}^2$  à 800  $\mu\text{m}^2$ .

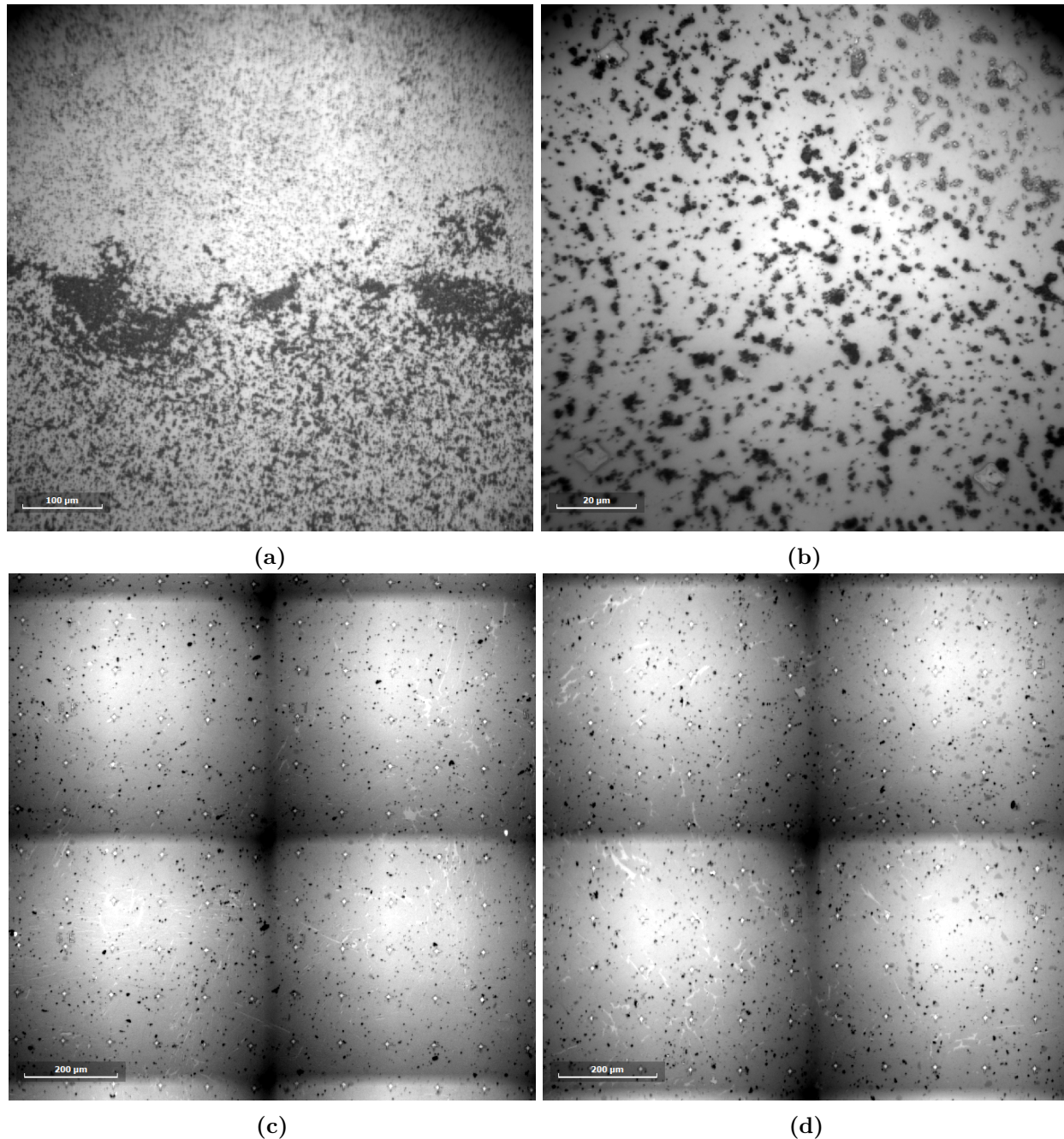
La figure 4.3 présente le résultat de la croissance à 7.2 mTorr de méthane après 12 minutes. Les grains ont une taille estimée entre 600 et 800  $\mu\text{m}^2$  avec une diagonale de 35 à 50  $\mu\text{m}$ . Cet intervalle est plus étroit que les échantillons précédents, puisque les mesures ont été prises sur un seul grain de cuivre étant donné la difficulté à obtenir une image claire avec cet échantillon. La taille des grains de cuivre varie largement et peut se situer entre 800  $\mu\text{m}^2$  et 21 000  $\mu\text{m}^2$ . En général, les grains de graphène obtenus sont sensiblement de la même taille et de la même forme. Cela vient encore une fois du fait que l'orientation d'un grain de cuivre en surface influence la croissance.

La figure 4.3b présente la même croissance transférée sur une gaufre de silicium avec marqueurs. Encore ici, la figure est obtenue avec un collage de plusieurs photos, ce qui permet de voir qu'il y a beaucoup de bicouches dispersées sur l'échantillon. Étant donné que seuls la pression de méthane et le temps de croissance ont été modifiés et non le temps d'oxydation, la présence de multiples bicouches n'est pas si surprenante. En général, plus la pression du précurseur est élevée, plus la croissance de bicouches est favorisée. Malheureusement, il y a peu d'endroits pour prendre des mesures Raman hyperspectral sans bicouches. De plus, puisque la prochaine étape est d'ajouter des particules de platine, il sera d'autant plus difficile de trouver un endroit sans bicouches et juste assez de platine pour prendre les mesures. Donc, cet échantillon n'a pas été utilisé pour les mesures Raman hyperspectral. Seuls les échantillons comme celui présenté à la figure 4.1d ont été utilisés.

L'objectif de se débarrasser des bicouches n'a donc pas été atteint. Cependant, la croissance à basse pression de méthane pendant 40 minutes donne des bicouches assez dispersées pour que les mesures ne soient pas influencées par celles-ci. Les tests de réduction de la taille des grains ont donné une grande quantité de bicouches, ce qui n'est pas favorable pour les mesures Raman. Par contre, il est intéressant de voir qu'il est possible de modifier la taille des grains de graphène seulement avec un léger changement de pression du précurseur.

## 4.2 Dépôt platine

Des tests ont été effectués sur des échantillons de graphène dans le but de vérifier l'homogénéité du dépôt en fonction du temps dans la solution d'acide chloroplatinique. La figure 4.4 présente des images du microscope optique de ces tests.



**Figure 4.4 – Images optiques suite à des tests du dépôt de platine sur graphène sur gaufre de silicium.** Temps passé dans l'acide chloroplatinique : a) et b) 24 heures, c) 7 heures et d) 45 minutes.

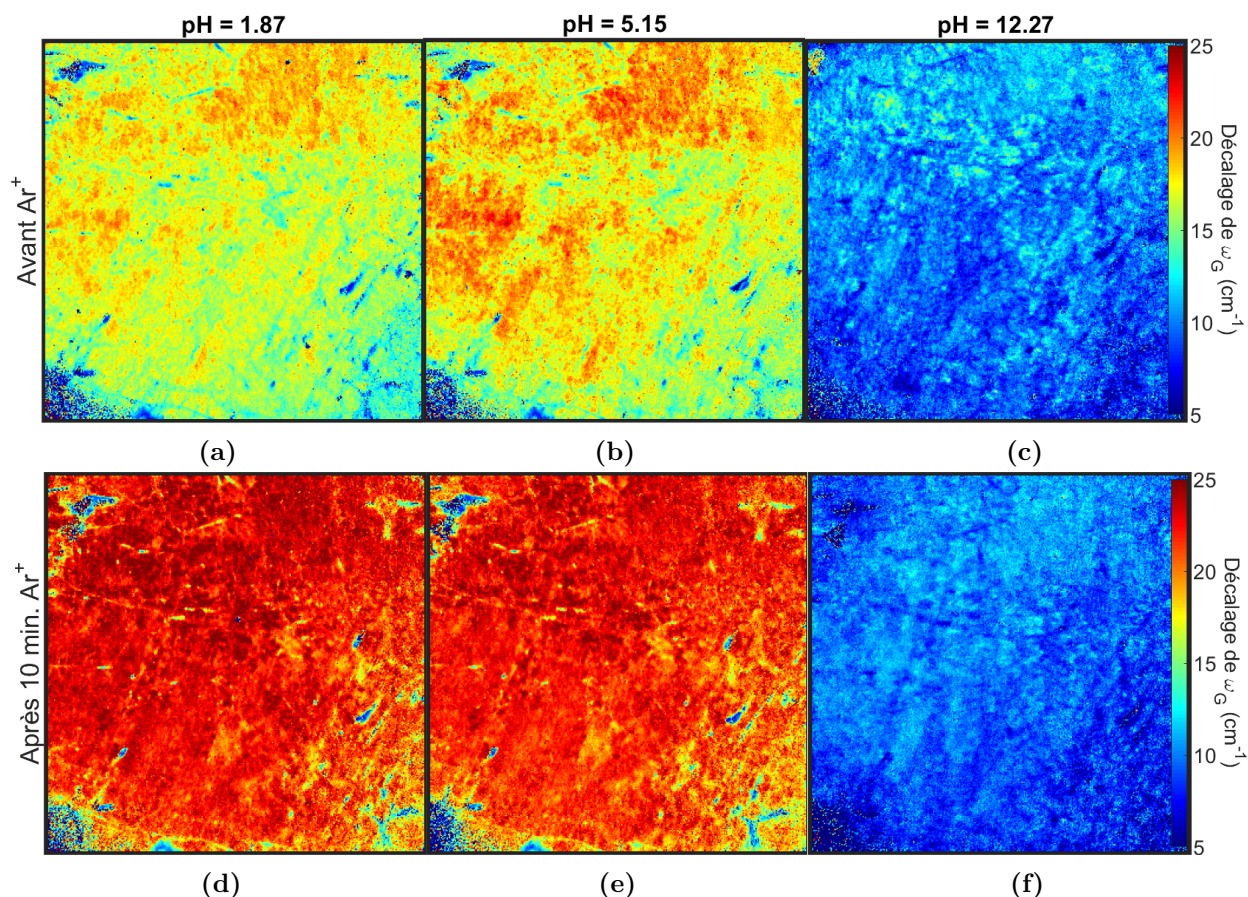
À la figure 4.4a, on retrouve un échantillon traité avec de l'hydrazine hydratée pendant plus de 48 heures, puis trempée dans l'acide chloroplatinique pendant 24 heures. La figure 4.4b montre une image optique de l'échantillon. On peut voir qu'il y a du platine en petits îlots partout sur l'échantillon. Cependant, les îlots sont beaucoup plus gros à un certain endroit et le dépôt n'est pas du tout uniforme. À la figure 4.4b, on voit qu'il serait très difficile d'éviter une région contenant peu de bicouches et juste assez de platine.

Dans les figures 4.4c et 4.4d, l'échantillon a été submergé dans l'hydrazine hydratée pendant environ 15 heures. La figure 4.4c fait partie d'une série de cinq échantillons qui ont été trempés dans l'acide chloroplatinique entre 3 et 7 heures. Seule l'image de celui trempé 7 heures est présentée puisque tous ces échantillons étaient très similaires. Le dépôt de platine est plus uniforme et de plus petits îlots se sont formés, ce qui permet d'obtenir une région plus claire pour les mesures. C'est pourquoi cet échantillon a été utilisé pour les premières mesures (échantillon A). La figure 4.4d est le résultat après 45 minutes. On remarque que le résultat est très similaire à l'échantillon trempé pendant 7 heures. Pour les mêmes raisons, cet échantillon a été utilisé pour la deuxième série de mesures (échantillon B).

Pour terminer, les tests sur le dépôt de platine ont montré que celui-ci n'est pas homogène et forme de gros agrégats lorsque le graphène est submergé environ 24 heures dans la solution d'acide chloroplatinique. Pour un traitement entre 3 et 7 heures, le dépôt est plus uniforme et les particules sont plus petites. Un dernier test a montré que 45 minutes passer dans la solution est suffisant pour couvrir l'échantillon de platine de façon équivalente à quelques heures de traitement.

### 4.3 Mesures Raman

La section suivante présente les résultats des séries de mesures Raman obtenus avec deux échantillons, A et B, préparés selon la méthode décrite à la section 3. La figure 4.5 présente un exemple de la séquence de mesures effectuée pour l'échantillon A. Pour chaque valeur de pH, une mesure a été prise avant et après un bombardement d'ions d'argon, ce qui donne un total de 6 cubes RIMA. Les mesures prises avec l'échantillon B contiennent une série de plus suite à un second bombardement. Pour chacun de ces cubes, les paramètres  $I$ ,  $\omega$  et  $\Gamma$  de chaque bande peuvent être extraits et affichés sous forme de cartes. Quelques cartes seront présentées pour montrer l'effet du bombardement et du dopage. Le reste des cartes se retrouvent dans l'annexe A dans le même ordre d'apparition. La discussion qui suivra est une comparaison entre les cartes de mesures prises avant et après bombardement à différents niveaux de dopage. Le but est d'identifier les tendances générales dans le comportement d'une bande en fonction du dopage et de la présence accrue de défauts. Les sections suivantes vont se concentrer sur l'échantillon A et seulement un paramètre pour l'effet des défauts et du dopage sera présenté pour l'échantillon B afin de vérifier la reproductibilité.

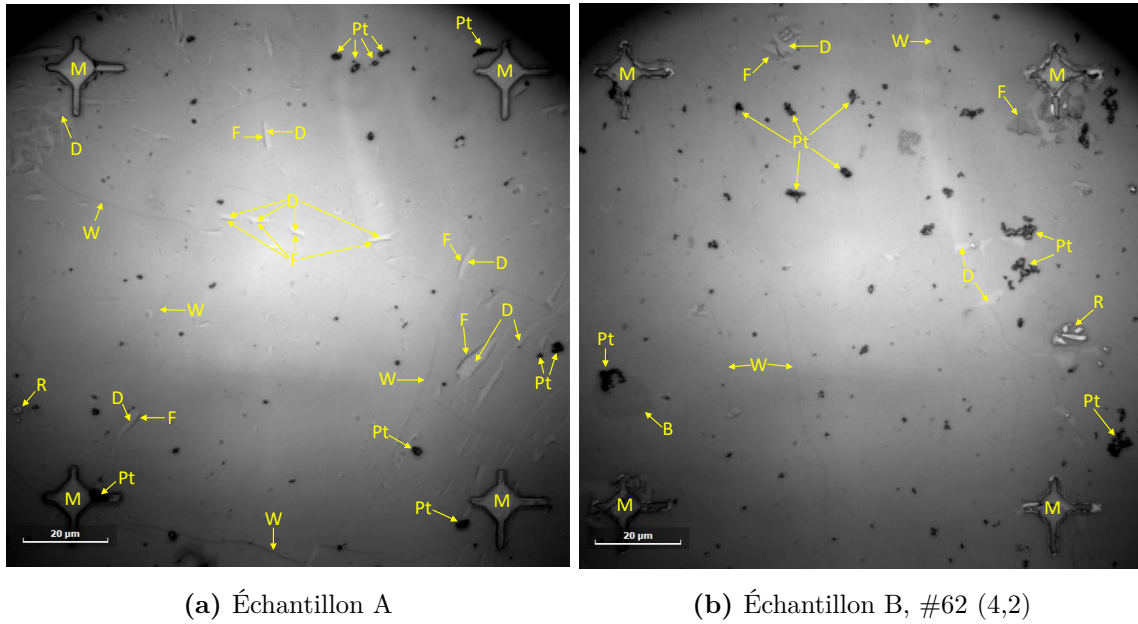


**Figure 4.5 – Carte Raman du décalage de  $\omega_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche, par un pH=5.15 dans la colonne du centre et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .

Afin d'aider à la compréhension des cartes Raman, la figure 4.6 présente deux exemples d'images optiques des échantillons utilisés dans lesquelles certaines structures ont été identifiées. Dans les deux figures, on retrouve dans chaque coin les marqueurs du substrat représenté par la lettre M. Il y a un peu partout des amas de platines qui forment de petites taches sombres représentées par le symbole Pt. Les déchirures dans la monocouche ont un teint légèrement plus clair et sont représentées par la lettre D. Près des déchirures, le graphène est souvent replié sur lui-même. Ces replis sont appelés «folds» et sont représentés par la lettre F. Le graphène se plie parfois sur lui-même sans se déchirer et forme de longues lignes d'une teinte légèrement plus foncée. Ces plis sont appelés «wrinkles» et sont représentés par la lettre W. Les solutions tampons utilisées pour doper le graphène laissent parfois des résidus qui paraissent comme des taches blanches sur l'échantillon. Ces résidus sont représentés par la lettre R. Enfin, des bicouches peuvent apparaître lors de la croissance. Celles-ci forment des taches plus foncées à l'optique et sont représentées par la lettre B. Ces structures auront une signature différente selon la bande et le paramètre Raman. Elles seront



aussi identifiées sur les cartes Raman afin de mieux s'y repérer. Les coins ont tendance à avoir plus de déchirures, car le graphène est souvent suspendu dans ces régions au-dessus des marqueurs du substrat.



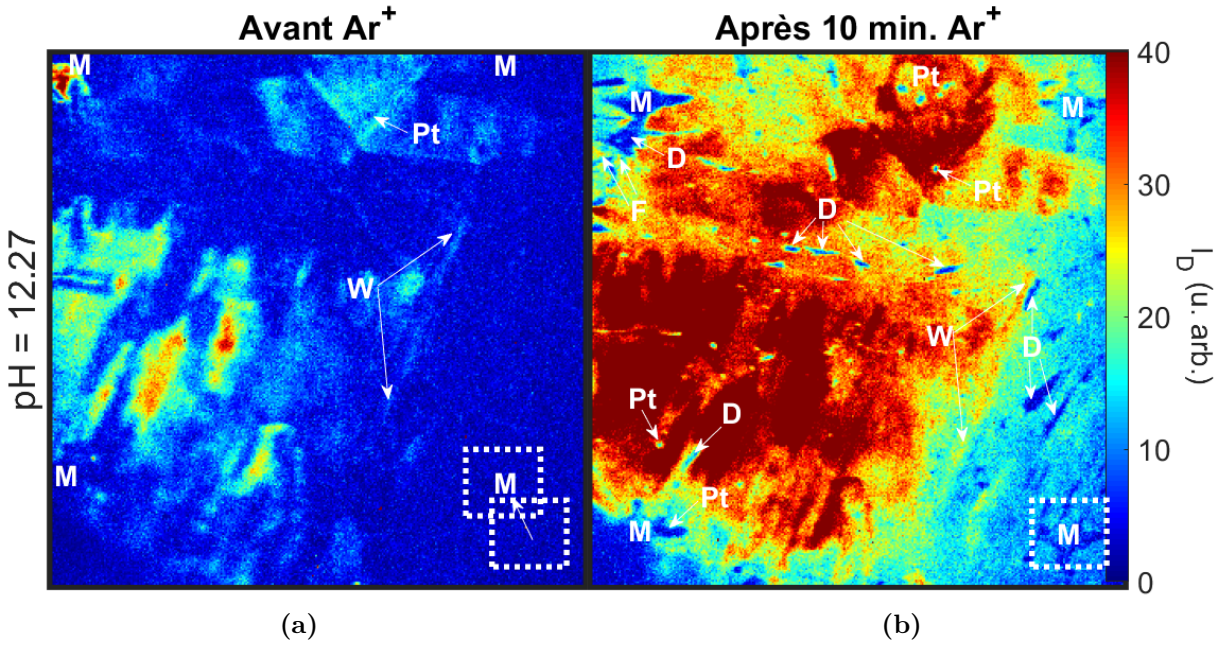
**Figure 4.6 – Identification avec les images optiques de structures retrouvées sur les échantillons.** Les différentes structures sont identifiées par une lettre. On retrouve des déchirures (D), des «folds» (F), des «wrinkles» (W), des résidus de solution tampon (R), des amas de platine (Pt), des bicouches (B) et des marqueurs (M). On retrouve aussi de plus petits amas de platine dont leur taille nanométrique rend impossible leur observation au microscope optique.

### 4.3.1 Bombardement à l'argon

La section suivante présente l'effet de l'ajout de défauts dans le graphène. Un paramètre où l'effet du bombardement est facilement observable est  $I_D$  [14]. Afin de seulement prendre en compte l'effet des défauts et non celui du dopage, les données présentées dans cette section ont été prises à pH élevé, c'est-à-dire à faible dopage comme expliqué à la section 2. Le comportement des paramètres  $I_G$  et  $I_{2D}$  est aussi présenté et comparé à la littérature [33].

La figure 4.7 présente des cartes Raman de  $I_D$  de l'échantillon A extrait de l'analyse des cubes de données du RIMA obtenus avant et après le bombardement pour un pH=12.27. Tout d'abord, il faut noter que la carte de la figure 4.7a est décalée par rapport à celle de la figure 4.7b. Le décalage de la position de l'échantillon est représenté par le carré pointillé. À la figure 4.7b, il semble que  $I_D$  diminue en s'approchant du coin inférieur droit. Cette diminution est due à l'éclairage non uniforme du laser. Cet effet sera aussi présent sur les autres cartes d'intensité Raman. Pour cette raison, la discussion sera concentrée sur la partie centrale des échantillons. Aussi, dans le coin inférieur gauche des deux figures, la faible  $I_D$  est causée par l'optique de l'appareil qui coupe en particulier ce coin. Enfin, les figures d'intensité de bande Raman sont comparées sur la même échelle avec les unités en nombre de comptes. Cependant, la caméra n'a pas été calibrée et nous n'avons donc pas accès aux intensités absolues. Dans ce cas-ci, cela n'a pas d'importance étant donné que l'intensité d'une bande suite au bombardement est comparée à l'intensité pour la même bande avant le bombardement. Autrement dit, l'intensité d'une bande est comparé relativement à l'intensité précédent le bombardement. D'où le choix d'avoir mis l'échelle en unité arbitraire plutôt qu'en nombre de comptes.

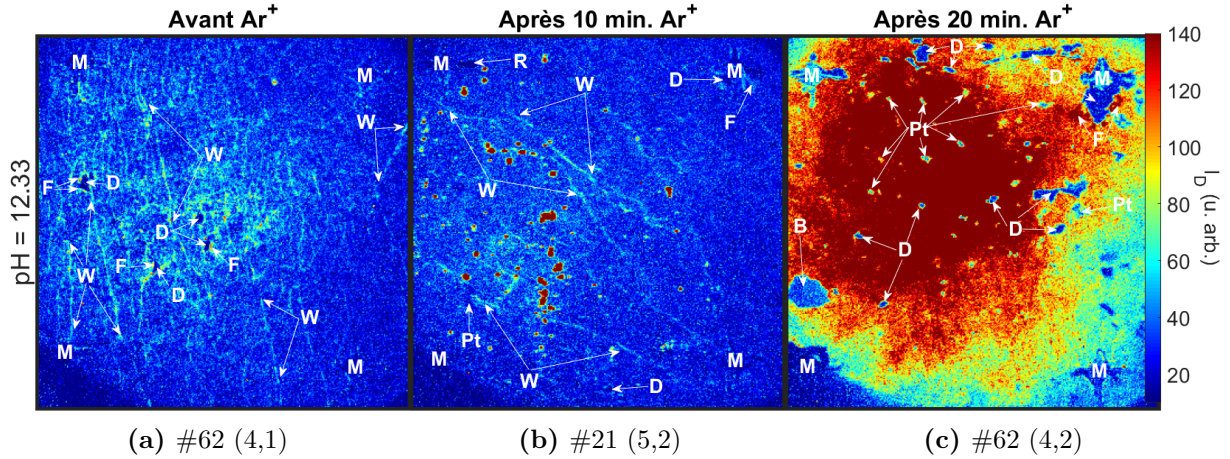
Avant le bombardement, l'échantillon n'est pas uniforme et on retrouve quelques régions avec une  $I_D$  plus élevée. Pour du graphène intact, on s'attend à ce que  $I_D$  soit nulle au centre des grains et augmente lorsqu'on s'approche des bords de ceux-ci [31, 43, 53, 54]. On remarque que les plis dans le graphène ont aussi une  $I_D$  élevée. Après le bombardement, on remarque que  $I_D$  a augmenté partout sur l'échantillon. En effet,  $I_D$  devrait augmenter avec l'ajout de défauts [33]. Cependant, l'échantillon n'est pas plus uniforme. Les endroits où  $I_D$  saturé possèdent des valeurs d'intensité allant de 40 à 80 comptes. Il semble que  $I_D$  subit une augmentation plus importante dans les régions où elle était plus élevée initialement. Par contre, pour des régions d'intensité initiale similaire,  $I_D$  augmente parfois de façon plus importante pour une région plutôt que l'autre. Cette différence suggère que les défauts suite au bombardement ne sont pas dispersés de façon uniforme.



**Figure 4.7 – Cartes Raman de  $I_D$  avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** Les cartes a) et b) ont été extraites de l'analyse des cubes RIMA pris avant et après bombardement d'ions d'argon, respectivement. Dans les deux cas, l'échantillon est dopé à l'aide d'une solution tampon d'un pH=12.27.

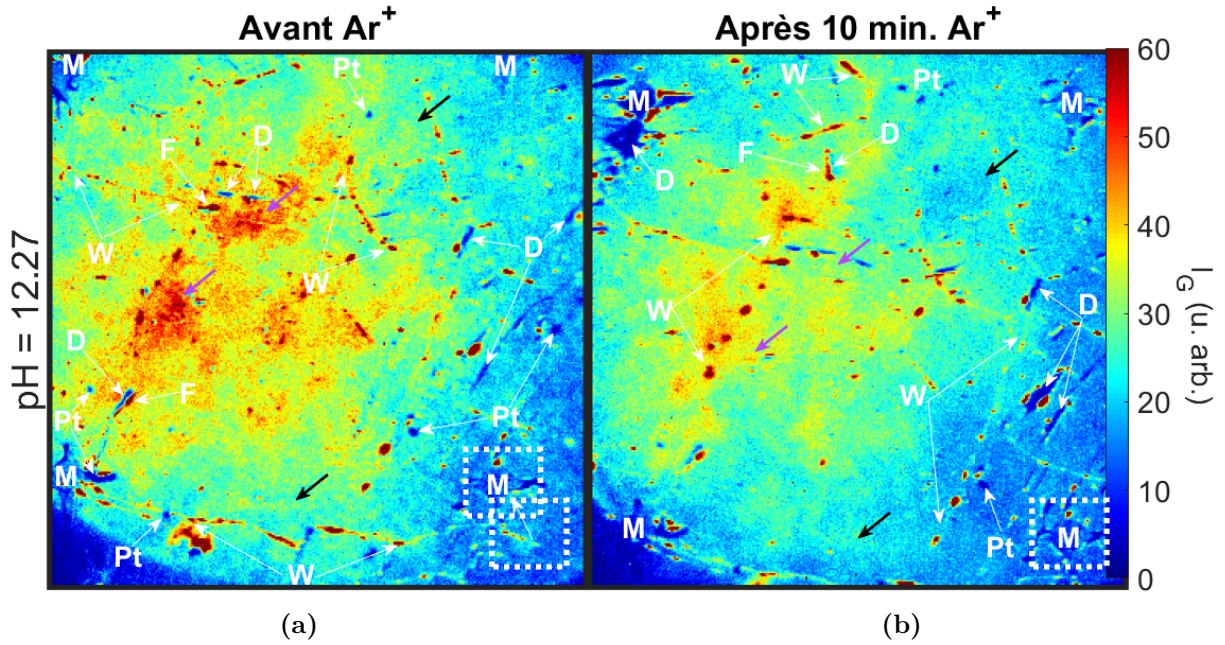
La figure 4.8 présente des cartes Raman de  $I_D$  de l'échantillon B extraites de l'analyse des cubes de données du RIMA obtenus avant et après bombardement pour un pH=12.33. Pour cet échantillon, une troisième série de mesures a été prise suite à un second bombardement dans les mêmes conditions que le premier. À noter que pour l'échantillon B, les mesures n'ont pas été faites au même endroit sur le substrat. Les traitements de dopage augmentaient la taille des déchirures déjà présentes et le graphène était parfois complètement retiré de la surface du substrat, ce qui rendait la prise de mesure impossible. C'est pourquoi le numéro du marqueur du substrat ainsi que la position par rapport à celui-ci est inscrit sous chaque carte Raman. Avant le bombardement, à la figure 4.8a, on remarque qu'en général  $I_D$  est faible. Il y a plusieurs points dont  $I_D$  est un peu plus élevé au centre et autour de celui-ci. Certains d'entre eux sont possiblement liés aux joints de grain [31, 43]. On remarque aussi que les «wrinkles» et les «folds» ont une  $I_D$  plus intense [53, 54]. Après le premier bombardement, à la figure 4.8b,  $I_D$  ressemble beaucoup à ce qu'on avait avant le bombardement malgré la position différente sur l'échantillon. Cependant, on remarque de petites régions où  $I_D$  est saturé. L'intensité de ces régions augmente graduellement jusqu'au centre et peut aller jusqu'à 630 comptes. De plus, ces régions ne correspondent à aucune structure identifiée à la figure 4.6. On peut conclure que ces structures proviendraient du bombardement et peuvent être associées à la présence de défauts ponctuels [31]. Le bombardement ne serait toutefois pas uniforme. Suite au deuxième bombardement, à la figure 4.8c, on remarque que  $I_D$  est plus intense partout sur l'échantillon et en particulier au centre. L'intensité de la région saturée augmente graduellement jusqu'au centre et peut aller jusqu'à 300 comptes. Un bombardement un peu plus long semble donner un résultat plus

uniforme. Il est intéressant de voir que l'intensité de la bande D de la bicouche est comparable à l'intensité de la monocouche de graphène que l'on retrouve avant le bombardement.



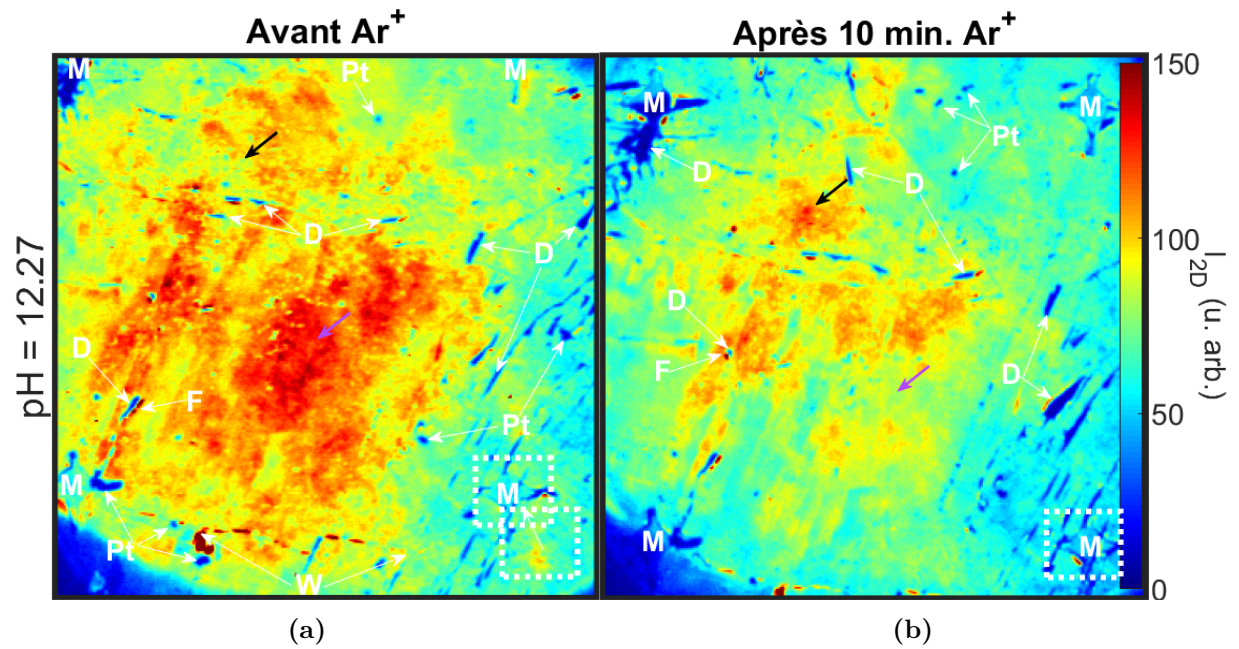
**Figure 4.8 – Cartes Raman de  $I_D$  avant et après le bombardement pour l'échantillon B.** Les cartes a), b) et c) ont été extraites de l'analyse des cubes RIMA pris avant, après un premier et un second bombardement d'ions d'argon, respectivement. Dans tous les cas, l'échantillon est dopé à l'aide d'une solution tampon d'un pH=12.33.

La figure 4.9 présente des cartes Raman de  $I_G$  pour l'échantillon A extraites de l'analyse des cubes de données du RIMA obtenues avant et après le bombardement. Avant le bombardement, on peut voir que  $I_G$  n'est pas uniforme avec des régions plus élevées que d'autres. Pour une monocouche de graphène intact, on s'attend à ce que  $I_G$  soit élevée et uniforme sur l'échantillon. Les joints de grains et les défauts aux frontières de ceux-ci ne devraient pas affecter  $I_G$ . [54, 55] Cependant, les «folds» et les «wrinkles» devraient avoir une  $I_G$  beaucoup plus élevée. [53, 54] C'est en effet ce qui est observé pour les «folds» et les «wrinkles» de la figure 4.9a. On remarque deux régions dont  $I_G$  est plus élevée que le reste de l'échantillon (flèches mauves). Cependant, la figure 4.6a ne permet pas d'identifier une structure en particulier pour ces régions. Après le bombardement,  $I_G$  semble avoir diminué partout sur l'échantillon et le signal n'est pas uniforme. Pour l'ajout d'une petite quantité de défauts,  $I_G$  devrait rester constant [33, 43]. Ce n'est pas ce qui se produit entre les figures 4.9a et 4.9b. On remarque que les régions où  $I_G$  était élevée (flèches mauves) ont maintenant une  $I_G$  beaucoup plus faible. De plus, les défauts ne semblent pas tout à fait dispersés de façon uniforme. Certaines régions avec des intensités initiales similaires ne semblent pas avoir été affectées de la même façon (flèches noires). Par exemple, à la figure 4.9b,  $I_G$  semble avoir beaucoup diminué à mi-chemin entre le centre et le marqueur du coin supérieur droit tandis que cela ne semble pas être autant le cas pour la région au centre entre les deux marqueurs du bas. L'intensité des «folds» et les «wrinkles» semblent avoir légèrement diminué, mais est toujours plus élevée que le reste de l'échantillon, ce qui est attendu [53, 54].



**Figure 4.9 – Cartes Raman de  $I_G$  avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** Les cartes a) et b) ont été extraites de l'analyse des cubes RIMA pris avant et après bombardement d'ions d'argon, respectivement. Dans les deux cas, l'échantillon est dopé à l'aide d'une solution tampon d'un pH=12.27.

La figure 4.10 présente des cartes Raman de  $I_{2D}$  pour l'échantillon A extrait de l'analyse des cubes de données du RIMA avant et après bombardement. Avant le bombardement,  $I_{2D}$  est assez élevée sur tout l'échantillon. Cependant,  $I_{2D}$  n'est pas uniforme et certaines régions, qui ne semblent pas contenir de structure particulière à l'optique, ont une  $I_{2D}$  plus élevée (flèches mauves). Comme pour  $I_G$ , on s'attend à ce que  $I_{2D}$  soit élevée et uniforme sur une monocouche de graphène intact. Les joints de grains et les défauts aux frontières de ceux-ci ne devraient pas non plus affecter  $I_{2D}$ . [54,55] Pour la bande 2D, seuls les replis qui ont une orientation spécifique par rapport à la couche sous-jacente auront une  $I_{2D}$  élevée [54]. Autrement dit, ce ne sont pas tous les «wrinkles» et les «folds» qui ont une  $I_{2D}$  plus élevée. C'est en effet ce qui est observé à la figure 4.10a. Après le bombardement, on remarque que  $I_{2D}$  a diminué et est toujours non uniforme. Pour l'ajout d'une petite quantité de défauts,  $I_{2D}$  devrait diminuer [33]. Il semble que les régions qui avaient une  $I_{2D}$  plus élevée à la figure 4.10a ont maintenant une  $I_{2D}$  beaucoup plus faible (flèches mauves). Cependant, des régions ne semblent pas autant avoir été affectées par le bombardement. Un exemple est indiqué par les flèches noires aux figures 4.10a et 4.10b. Avant le bombardement, cette région avait une  $I_{2D}$  faible comparé au reste de l'échantillon. Après le bombardement, cette région semble avoir une  $I_{2D}$  un peu plus élevée comparée à son entourage. Ces observations suggèrent que le bombardement n'est pas uniforme.

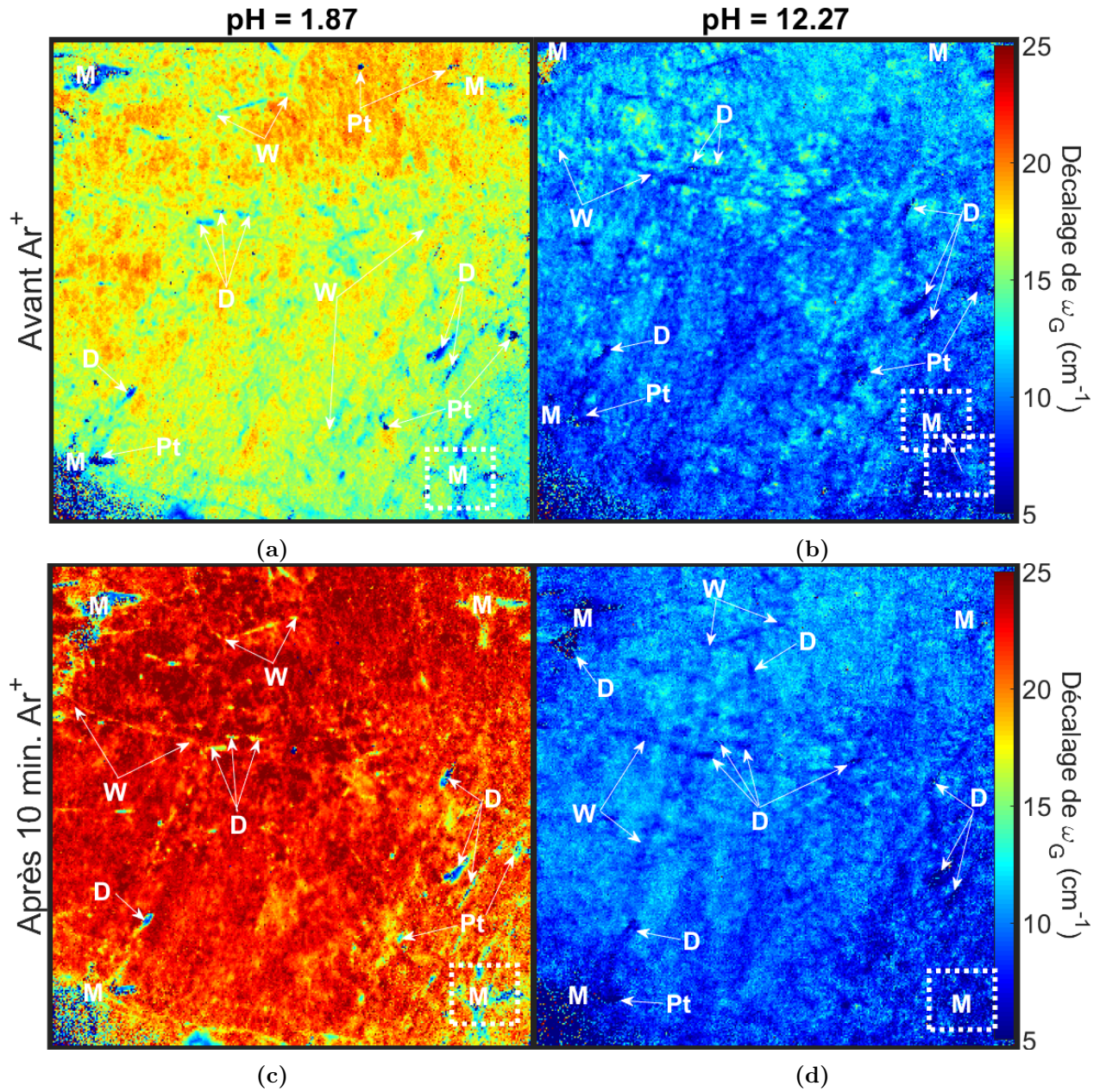


**Figure 4.10 – Cartes Raman de  $I_{2D}$  avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** Les cartes a) et b) ont été extraites de l'analyse des cubes RIMA pris avant et après bombardement d'ions d'argon, respectivement. Dans les deux cas, l'échantillon est dopé à l'aide d'une solution tampon d'un pH=12.27.

### 4.3.2 Dopage

La section suivante présente l'effet du dopage avant et après le bombardement sur différents paramètres de bande Raman. Un paramètre où l'effet du dopage est facilement observable est  $\omega_G$  [37, 39]. D'autres paramètres ont également été analysés, tels que  $\Gamma_G$  et  $\omega_{2D}$  [37]. Pour alléger les figures, les cartes à pH=5.15 sont présentées à l'annexe A.

La figure 4.11 présente le décalage de  $\omega_G$  par rapport à  $1580\text{ cm}^{-1}$  en fonction du dopage pour l'échantillon A avant et après le bombardement. Pour un pH=1.87 et 5.15, avant le bombardement, le décalage se trouve entre  $12$  et  $23\text{ cm}^{-1}$  pour la majorité des points. Certaines régions pour le pH=5.15 ont un décalage allant jusqu'à  $26\text{ cm}^{-1}$ . Pour un pH=12.27, le décalage se situe entre  $5$  et  $13\text{ cm}^{-1}$  avec certains points allant jusqu'à  $17\text{ cm}^{-1}$  qui ne semblent pas associés à une structure visible à l'optique. Le décalage devient moins élevé plus le pH augmente tel qu'attendu [37, 39], sauf pour le pH=5.15 qui semble avoir un décalage plus élevé que pour le pH=1.87. En général, on remarque que les «wrinkles» ont un décalage plus faible. Le décalage n'est pas uniforme et on retrouve des points plus décalés qui se trouvent dans le haut et sur la partie gauche de l'échantillon. Après le bombardement, pour un pH=1.87 et 5.15, le décalage de  $\omega_G$  se situe entre  $16$  et  $26\text{ cm}^{-1}$ . Dans les deux cas, les régions saturées peuvent avoir un décalage allant jusqu'à  $30\text{ cm}^{-1}$ . Pour un pH=12.27, le décalage se trouve entre  $5$  et  $12\text{ cm}^{-1}$ . Tel qu'attendu, le décalage de  $\omega_G$  diminue plus le pH augmente [37, 39]. Pour le pH=1.87 et 5.15, on remarque que le décalage est plus élevé que pour la mesure avant le bombardement. Dans tout les cas, les mesures après le bombardement semblent plus uniformes.

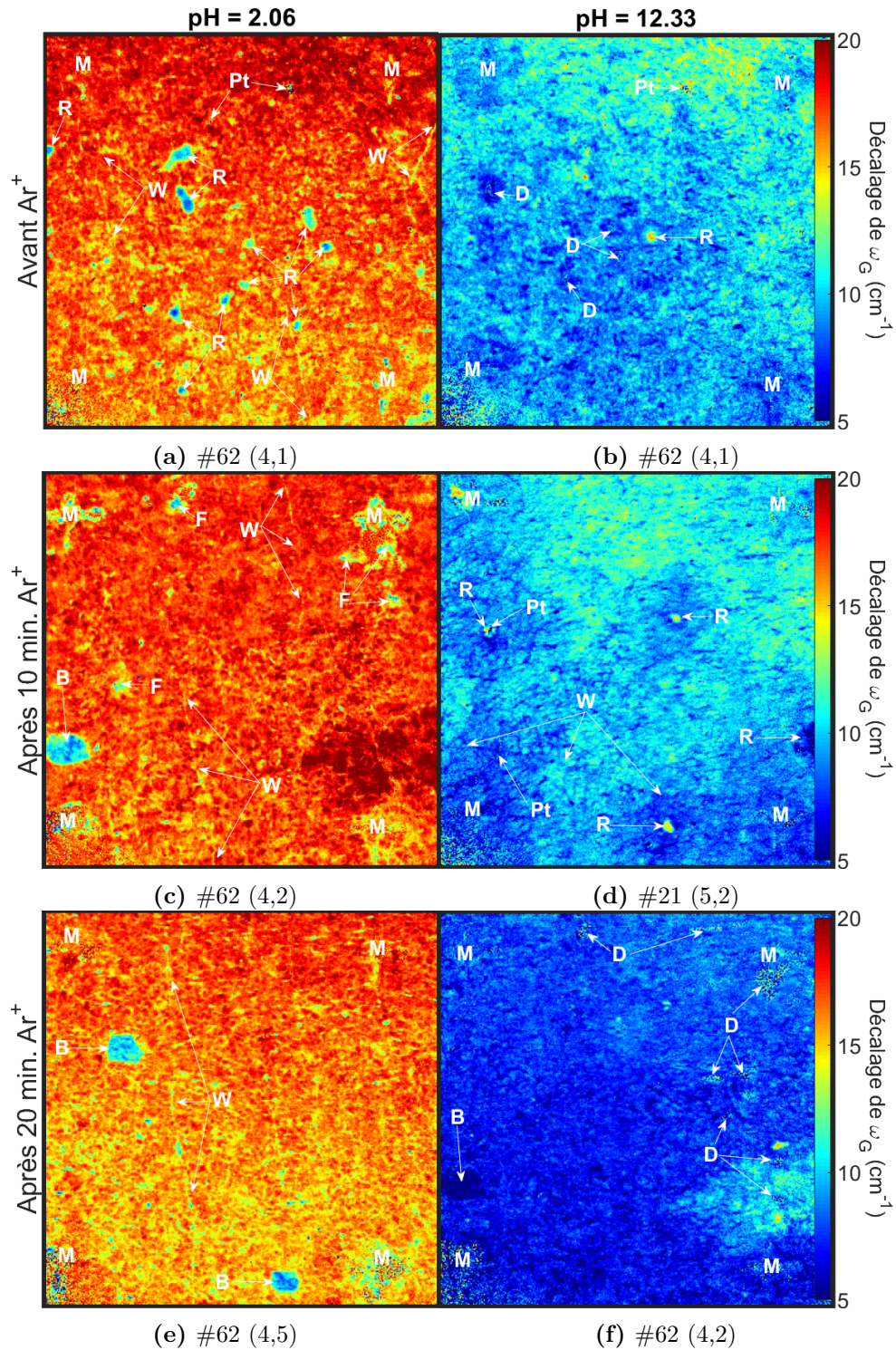


**Figure 4.11 – Cartes Raman du décalage de  $\omega_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas.

La figure 4.12 présente le décalage de  $\omega_G$  par rapport à  $1580 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du dopage pour l'échantillon B avant et après une séquence de deux bombardements de 10 minutes chacun. Pour un pH=2.06 et 5.27 avant le bombardement, le décalage est entre 14 et  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Les régions saturées ont un décalage allant jusqu'à  $25 \text{ cm}^{-1}$ . Il y a des résidus de la solution tampon qui masquent la surface du graphène d'où le faible décalage à ces endroits. Pour le pH=5.27, l'intervalle de décalage est similaire à celui du pH=2.06, mais on retrouve plus de régions saturées. Pour ce qui est du

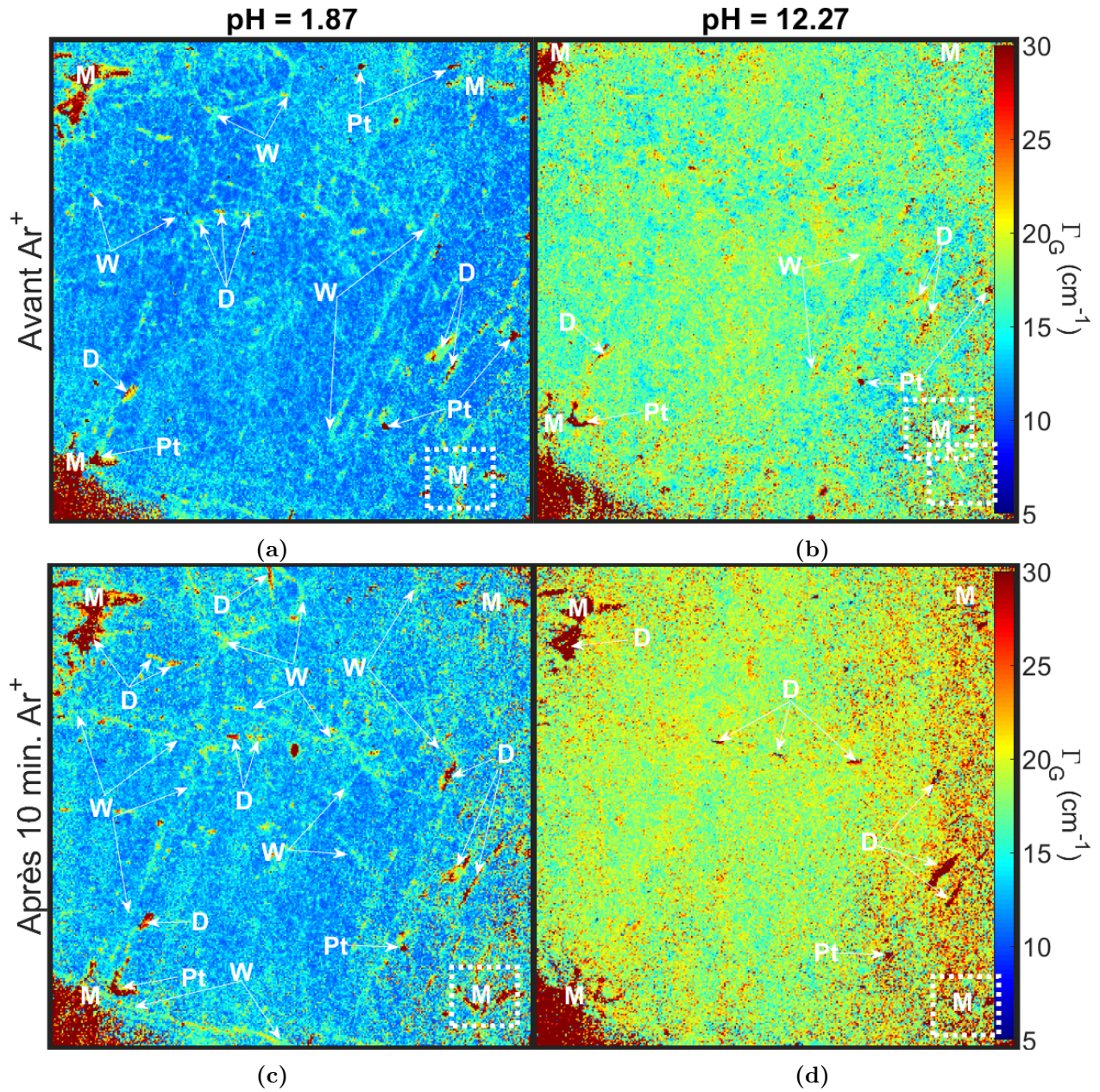


pH=12.33, le décalage se situe entre 7 et 13  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le haut de l'échantillon, on remarque que certains points ont un décalage plus élevé allant jusqu'à 16  $\text{cm}^{-1}$ . Le résultat n'est pas uniforme et il semble que le haut de l'échantillon ait un décalage plus élevé. Après le premier bombardement, pour un pH=2.06, le décalage est entre 15 et 19  $\text{cm}^{-1}$  et les points saturés ont un décalage allant jusqu'à 25  $\text{cm}^{-1}$ . La bicouche possède un décalage entre 7 et 12  $\text{cm}^{-1}$ . Pour un pH=5.27, la plupart des points ont un décalage entre 12 et 16  $\text{cm}^{-1}$  avec des régions saturées allant jusqu'à 21  $\text{cm}^{-1}$ . Le décalage semble légèrement moins élevé que pour la mesure avant le bombardement. Pour la bicouche, le décalage est entre 4 et 9  $\text{cm}^{-1}$ . Pour le pH=12.33, le décalage se trouve entre 7 et 14  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est similaire à avant le bombardement. Pour le pH=2.06 et 5.27, les régions saturées au-dessus du marqueur inférieur droit ne sont pas associées à une structure visible à l'optique. À noter que pour cette séquence, la prise de mesure s'est faite à un endroit différent de la séquence avant le bombardement et que la mesure avec le pH=12.33 a été prise à une position différente de la mesure avec le pH=2.06 et 5.27. Après le deuxième bombardement, pour un pH=2.06, le décalage est entre 13 et 18  $\text{cm}^{-1}$ . Les bicouches ont un décalage entre 7 et 12  $\text{cm}^{-1}$ . Pour un pH=5.27, le décalage est entre 10 et 18  $\text{cm}^{-1}$ . Le décalage des bicouches se situe entre 5 et 10  $\text{cm}^{-1}$ . Pour le pH=12.33, le décalage est entre 5 et 14  $\text{cm}^{-1}$ . La bicouche a un décalage entre 3 et 7  $\text{cm}^{-1}$ . À noter que la prise de mesure avec le pH=12.33 a été faite à la même position que pour le pH=2.06 et 5.27 de la séquence précédente et non de cette séquence. On remarque que pour le pH=2.06, l'intervalle de décalage est similaire pour chaque séquence. Les mesures suivent la tendance attendue à l'exception du pH=5.27 de la première séquence qui possède un décalage légèrement plus élevé que le pH=2.06 [37, 39]. On remarque que les bicouches ne sont pas autant affectées que la monocouche de graphène par le dopage et le bombardement, mais semble suivre la même tendance plus le pH est élevé. On remarque que l'échantillon n'est pas uniforme sur une même position et aussi à grande échelle.



**Figure 4.12** – Cartes Raman du décalage de  $\omega_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon B. L'échantillon est dopé par un pH=2.06 dans la colonne de gauche et par un pH=12.33 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut, après un premier bombardement dans la rangée centrale et après un second bombardement dans la rangée du bas.

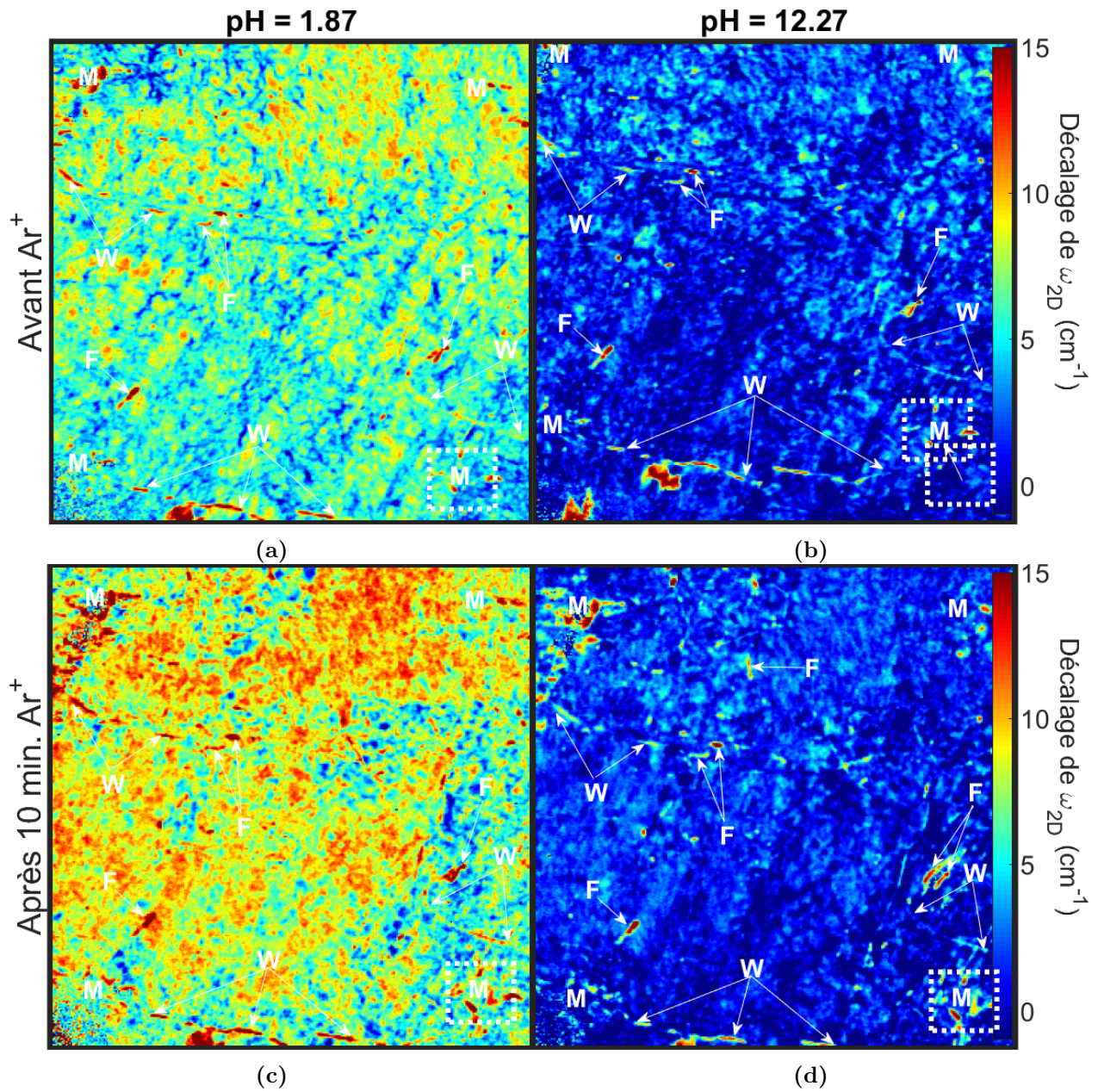
La figure 4.13 présente  $\Gamma_G$  en fonction du dopage pour l'échantillon A avant et après le bombardement. Avant le bombardement, pour un pH=1.87, la plupart des points ont un  $\Gamma_G$  entre 9 et 18  $\text{cm}^{-1}$ . Pour un pH=5.15, les points ont des valeurs entre 10 et 20  $\text{cm}^{-1}$ . Pour un pH=12.27, les points se situent entre 13 et 24  $\text{cm}^{-1}$ . Après le bombardement, pour les pH=1.87 et 5.15, les valeurs de  $\Gamma_G$  se trouvent entre 10 et 18  $\text{cm}^{-1}$  avec des points allant jusqu'à 22  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à des «wrinkles» et des «folds». Pour un pH=12.27, les valeurs se trouvent entre 16 et 24  $\text{cm}^{-1}$ . Les mesures suivent le comportement attendu de la diminution de  $\Gamma_G$  avec l'augmentation du dopage par pH acide [37]. On remarque que les valeurs de  $\Gamma_G$  sont légèrement plus élevées après le bombardement. Aussi, on remarque qu'à pH acide, les «wrinkles» ont un  $\Gamma_G$  plus élevé que la monocouche tandis qu'à pH élevé, il est difficile de les distinguer.



**Figure 4.13 – Cartes Raman du décalage de  $\Gamma_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas.

La figure 4.14 présente le décalage de  $\omega_{2D}$  par rapport à  $2680 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du dopage pour l'échantillon A avant et après le bombardement. Avant le bombardement, pour un pH=1.87, le décalage se situe en moyenne entre 3 et  $9 \text{ cm}^{-1}$ , mais peut aller jusqu'à  $13 \text{ cm}^{-1}$  pour quelques points. Pour un pH=5.15, le décalage se trouve entre 2 et  $7 \text{ cm}^{-1}$  avec quelques points allant jusqu'à  $11 \text{ cm}^{-1}$ . Pour un pH=12.27, le décalage est entre  $-2$  et  $4 \text{ cm}^{-1}$  avec certains points allant jusqu'à  $9 \text{ cm}^{-1}$ . On remarque que plus le pH de la solution tampon augmente, moins  $\omega_{2D}$  est

décalé par rapport à  $2680 \text{ cm}^{-1}$ . Autrement dit, plus le graphène est dopé, plus  $\omega_{2D}$  sera décalé vers de plus hauts nombres d'ondes. Ce comportement a aussi été observé par *Das et al.* [37]. Le décalage n'est pas uniforme et se produit sur un grand intervalle. Le haut de l'échantillon semble contenir plus de points avec un décalage plus élevé que le bas. Les régions saturées peuvent avoir un décalage allant jusqu'à  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Ces régions correspondent à des «folds» et des «wrinkles» et leurs décalages correspondent en effet au décalage attendu pour une bicouche désalignée [28, 43]. Après le bombardement, pour un pH=1.87 et 5.15, le décalage est de 3 à  $13 \text{ cm}^{-1}$ . Pour un pH=12.27, le décalage se situe entre -3 et  $6 \text{ cm}^{-1}$ . Comme avant le bombardement,  $\omega_{2D}$  subit un décalage plus important lorsque le graphène est dopé par un pH=1.87 que par un pH=12.27, tel qu'attendu [37]. Les régions saturées ont un décalage qui va jusqu'à  $22 \text{ cm}^{-1}$  et correspondent à des «folds» et des «wrinkles». Le décalage n'est toujours pas uniforme et l'intervalle semble un peu plus grand qu'avant le bombardement. De plus, comparativement à avant le bombardement, on remarque qu'il y a plus de points avec un décalage plus élevé pour le pH=1.87 et 5.15, ce qui ne se semble pas être le cas pour le pH=12.27.



**Figure 4.14 – Cartes Raman du décalage de  $\omega_{2D}$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas.

### 4.3.3 Conclusion partielle

Les résultats principaux de l'étude ont été présentés dans cette section. Les paramètres  $I_D$ ,  $I_G$  et  $I_{2D}$  ont été utilisés afin de visualiser l'effet des défauts causé par le bombardement d'ions d'argon. Pour ce qui est de  $I_D$  et  $I_{2D}$ , la tendance correspond bien à ce qui est présenté dans la littérature. Cependant,  $I_G$  diminue après le bombardement, ce qui est inattendu [33, 43]. Dans tous les cas, les résultats pointent tous vers la conclusion que les défauts ne sont pas répartis de façon uniforme. Ce résultat est renforcé par ceux de l'échantillon B qui montrent que les résultats dépendent de l'endroit où la mesure est prise. L'effet du dopage a été exploré en analysant les paramètres  $\omega_G$ ,  $\Gamma_G$  et  $\omega_{2D}$  avant et après le bombardement. Avant le bombardement, le décalage de  $\omega_G$  a bel et bien été observé, mais ne correspondait pas tout à fait à ce qu'on retrouve dans la littérature. Que ce soit pour l'échantillon A ou B,  $\omega_G$  suit mieux la tendance attendue suite au bombardement. Par contre, pour une même valeur de pH,  $\omega_G$  est plus décalé après le bombardement pour l'échantillon A tandis que, pour l'échantillon B,  $\omega_G$  est moins décalé après le bombardement. Pour ce qui est de  $\omega_{2D}$  et  $\Gamma_G$ , les résultats correspondent bien à ce qui est décrit dans la littérature au niveau du dopage. Les résultats pointent vers la conclusion que le dopage n'est pas uniforme sur tout l'échantillon. Des structures telles que les «wrinkles» et les bicouches ont un comportement assez différent de la monocouche de graphène. La non-uniformité et les tendances divergentes des résultats suggèrent la présence d'impuretés à la surface telles que les résidus de PMMA et autres hydrocarbures. Ce point sera évoqué plus loin dans la discussion.

## 4.4 Discussion

Jusqu'à maintenant, les données présentées ont permis de visualiser qualitativement l'effet de la présence de défauts et du dopage sur le spectre Raman. Dans le but d'étudier l'évolution du spectre Raman, il serait pertinent d'ajouter au protocole présenté ici, une méthode d'analyse quantitative. Les cartes Raman sont très utiles pour visualiser les tendances sur de grandes régions de l'échantillon. Par contre, il peut parfois être difficile de comparer ce type de mesures avec des résultats présentés dans la littérature qui sont généralement obtenus avec peu de statistique. Avec un peu plus d'un million de spectres Raman, ces cartes hyperspectrales sont extrêmement riches en données et permettraient une approche statistique pouvant tirer le maximum d'informations.

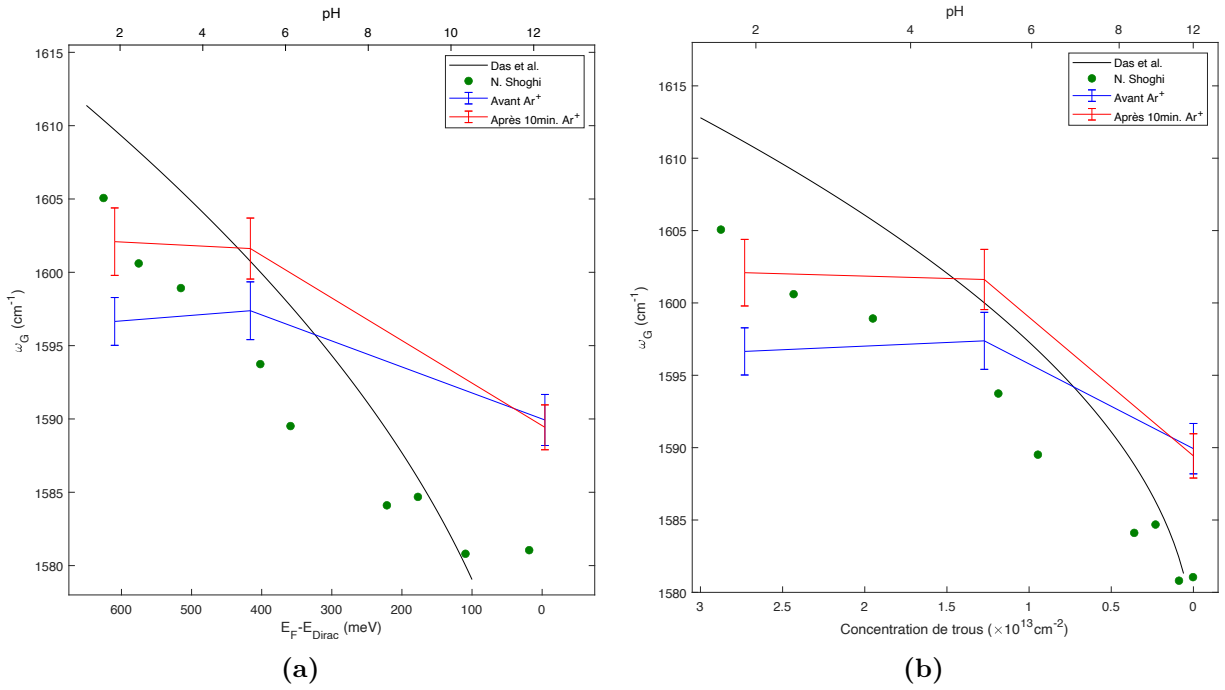
La section suivante débute par comparer la moyenne des paramètres  $\omega_G$ ,  $\omega_{2D}$  ainsi que  $I_{2D}/I_G$  avec les résultats de *Das et al.* [37] et de *N. Shoghi* [39]. Ensuite, les moyennes de  $I_D/I_G$  et  $I_{2D}/I_G$  sont comparées avec ce qui est attendu pour une monocouche de graphène [51, 56]. Puis, le modèle de la distribution de  $A_D/A_G \times E_L^4$  en fonction de  $\Gamma_G$  de *Cançado et al.* [34] est utilisé afin d'approfondir l'analyse des défauts. La section se termine en explorant l'évolution de la distribution de  $I_D/I_D'$  [33].

### 4.4.1 Analyse du dopage

La figure 4.15 présente la moyenne de  $\omega_G$  en fonction du niveau de Fermi et de la concentration de trous (voir équations 5 et 6) pour l'échantillon A. Puisque leurs comportements est différents de la monocouche de graphène alors les déchirures, «wrinkles», «folds» et bicouches ont été en majorité exclue pour le calcul de la moyenne. Le niveau de Fermi a été calculé à partir du pH puis a été converti en concentration de trous tel que présenté dans la section 2. Que ce soit  $\omega_G$  en fonction du niveau de Fermi ou de la concentration de trous, on remarque que la bande  $G$  décale vers les plus hauts nombre d'ondes à dopage élevé. Lorsque le graphène est dopé, les transitions électroniques se font plus loin dans le cône de Dirac, ce qui expliquerait le décalage (voir la section 2). Par contre, pour la moyenne du pH=1.87,  $\omega_G$  est le même ou parfois moins décalé que pour le pH=5.15. À l'exception du pH=12.27, on remarque que les données prises avant le bombardement d'argon ont un décalage moyen plus faible que suite au bombardement. Dans les deux cas, les données suivent qualitativement le comportement observé par *Das et al.* et détaillé dans la section 4.3. Pour le pH=12.27, le décalage est plus grand que ce qui est observé par *Das et al.* et par *N. Shoghi* [37, 39]. Pour un pH=5.15, avant le bombardement, le décalage correspond aux données de *N. Shoghi*, mais se trouve sous ce qui est observé par *Das et al.*. Après le bombardement le décalage correspond aux données de *Das et al.*, mais se trouve légèrement au-dessus des valeurs de *N. Shoghi*. Pour le pH=1.87, que ce soit avant ou après le bombardement,  $\omega_G$  est inférieur à ce qui est observé par *Das et al.* et par *N. Shoghi*. Il semble que l'intervalle accessible par le dopage avec solution tampon est réduit comparativement à l'intervalle obtenu par *N. Shoghi*. De plus, la concentration de trous semble saturée entre le pH=5.15 et 1.87, ce qui ne permet pas de reproduire le comportement linéaire retrouvé dans la thèse de *N. Shoghi*. L'hypothèse pour expliquer cette différence est qu'il y a des impuretés en surface. Nous pensons que les impuretés aient été retirées de l'échantillon par le



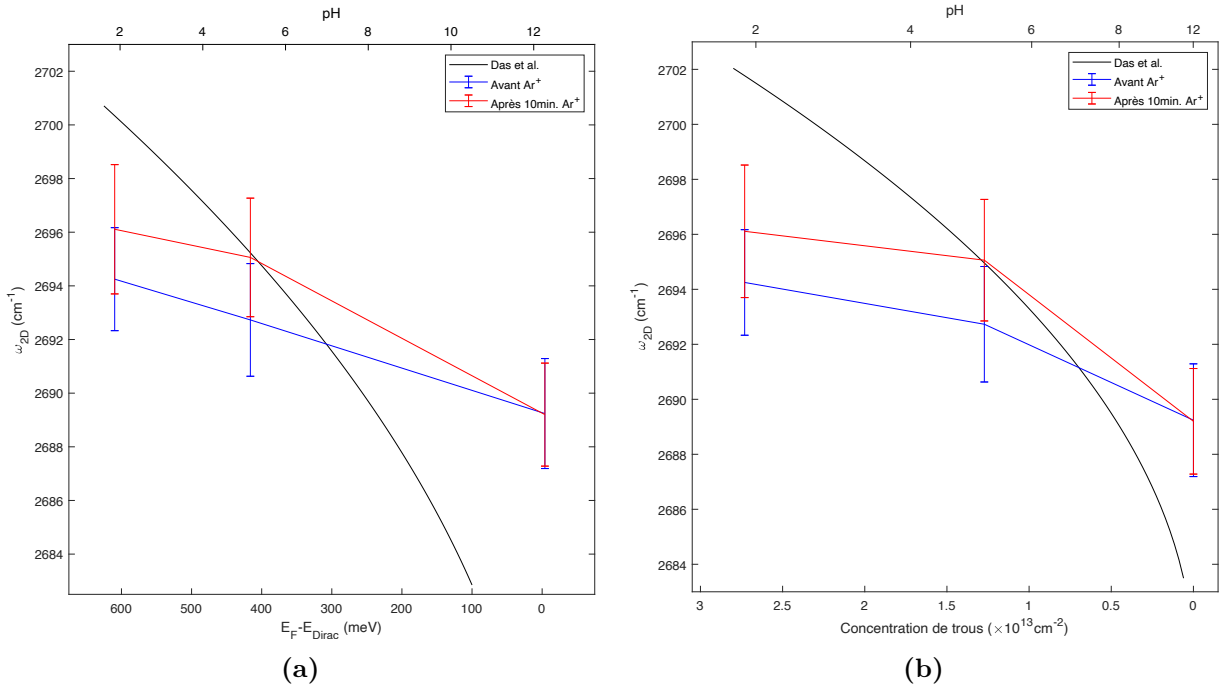
bombardement d'argon, ce qui a permis un dopage plus efficace. Par contre, la concentration reste toujours saturée entre le pH=5.15 et 1.87 pour une raison qui n'est pas claire.



**Figure 4.15 – Moyenne de  $\omega_G$  en fonction du dopage pour l'échantillon A comparé aux résultats de *Das et al.* et *N. Shoghi*.** a)  $\omega_G$  en fonction du niveau de Fermi (équation 5), b)  $\omega_G$  en fonction de la concentration de trous (équation 6). La moyenne est calculée en prenant tous les points de la carte de  $\omega_G$  sauf les artéfacts optiques, *wrinkles*, *folds* et bicouches. Note : La courbe noire est l'ajustement d'une fonction racine carrée (*fit* de  $y = a\sqrt{x} + b$ ) sur les données extrait de [37].

La figure 4.16 présente la moyenne de  $\omega_{2D}$  en fonction du niveau de Fermi et de la concentration de trou (voir équations 5 et 6) pour l'échantillon A. Afin de comparer le décalage de  $\omega_{2D}$  avec les données de *Das et al.*, il faut tenir compte de la dispersion de la bande 2D en fonction de l'énergie d'excitation. L'énergie du laser utilisé par *Das et al.* est de 2.41 eV tandis que celui utilisé dans ce mémoire est de 2.33 eV. Considérant que la dispersion de la bande 2D est de  $100 \text{cm}^{-1}/\text{eV}$  [42], la différence de décalage est de  $8 \text{cm}^{-1}$ . Autrement dit, il faut ajouter  $8 \text{cm}^{-1}$  à  $\omega_{2D}$  pour comparer les mesures avec un laser de 2.33 eV versus un de 2.41 eV. Tel que mentionné lors de la présentation de la figure 4.14, la bande 2D se déplace vers les plus hauts nombres d'ondes avec le dopage du graphène. Comme pour la bande G, lorsque le graphène est dopé, les transitions électroniques se font plus loin dans le cône de Dirac, ce qui expliquerait le décalage (voir la section 2). Cette tendance a aussi été observée par *Das et al.* comme le montre la courbe noire de la figure 4.16. On remarque que pour un pH=12.27, le décalage est plus élevé que ce qui a été obtenu par *Das et al.* Pour le pH=1.87, le décalage est plus bas. Suite au bombardement, on remarque que la moyenne de  $\omega_{2D}$  augmente pour un pH=1.87 et 5.15, mais leurs incertitudes se chevauchent toujours contrairement aux données de  $\omega_G$ . Pour le pH=12.27,  $\omega_{2D}$  reste relativement le même. Comme pour  $\omega_G$ , l'intervalle accessible par

le dopage en solution tampon est plus petit que l'intervalle accessible avec la méthode de *Das et al.* Contrairement à  $\omega_G$ ,  $\omega_{2D}$  n'atteint pas un plateau entre le pH=5.15 et 1.87.

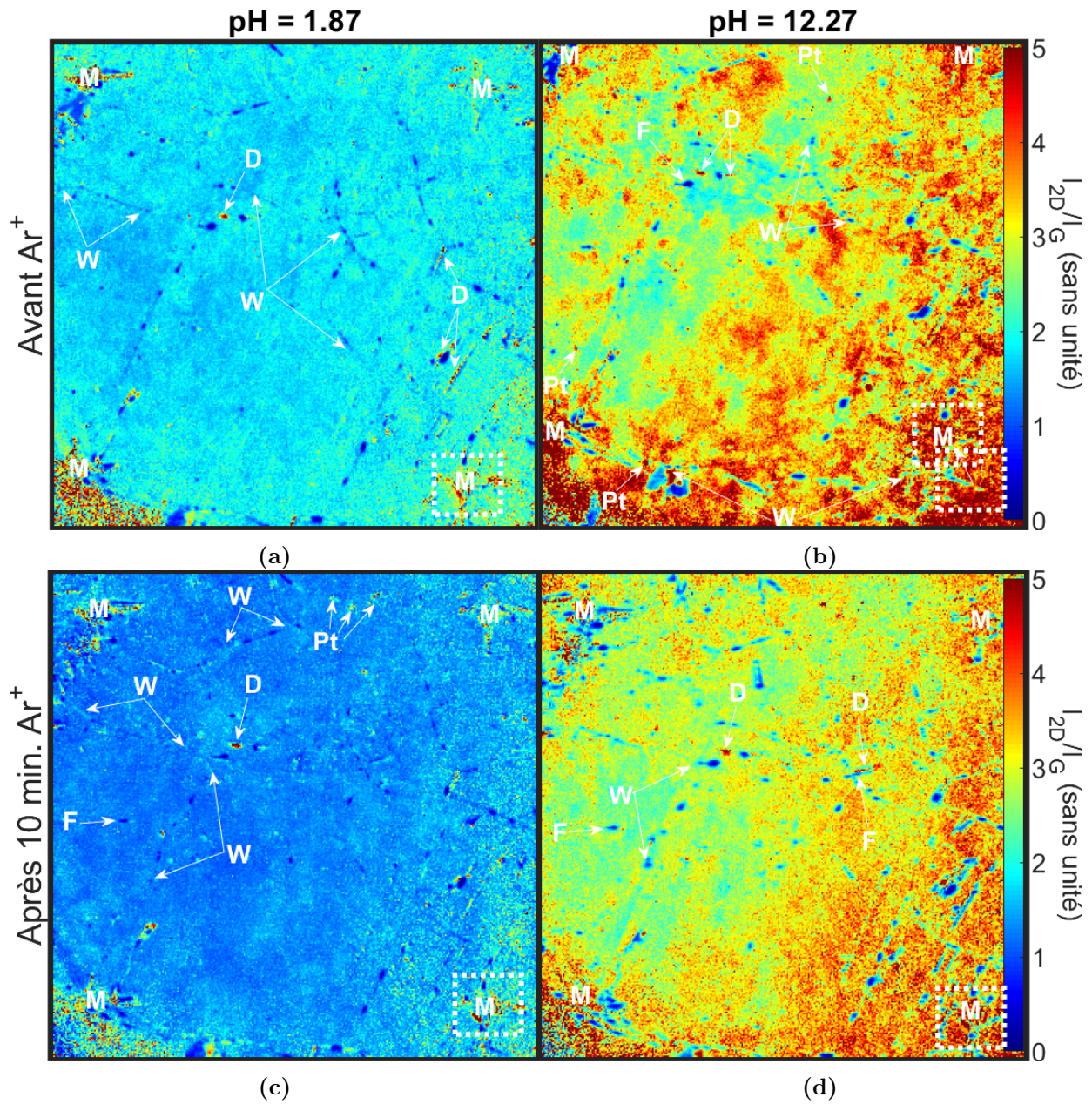


**Figure 4.16 – Moyenne de  $\omega_{2D}$  en fonction du dopage pour l'échantillon A comparé aux résultats de *Das et al.* a)  $\omega_{2D}$  en fonction du niveau de Fermi (equation 5), b)  $\omega_{2D}$  en fonction de la concentration de trous (equation 6). La moyenne est calculée en prenant tous les points de la carte de  $\omega_{2D}$  sauf les artéfacts optiques, *wrinkles*, *folds* et bicouches. Note : La courbe noire est l'ajustement d'une fonction racine carrée (*fit* de  $y = a\sqrt{x} + b$ ) sur les données extrait et décalées de  $8 \text{ cm}^{-1}$  de [37].**

Une dernière mesure que l'on peut comparer avec celles de *Das et al.* est l'évolution du ratio  $I_{2D}/I_G$  en fonction du dopage. La figure 4.17 présente le ratio  $I_{2D}/I_G$  en fonction du dopage de l'échantillon A avant et après le bombardement. Avant le bombardement, pour un pH=1.87, la plupart des points donnent un ratio entre 1.5 et 2. Pour le pH=5.15 de la figure A.9b de l'annexe A, l'intervalle du ratio est légèrement plus bas avec un minimum de 1 et un maximum de 2. Pour le pH=12.27, le ratio se situe entre 2 et 5. Selon les mesures de *Das et al.*, pour du graphène peu dopé, le ratio  $I_{2D}/I_G$  devrait être d'environ 3.3 et diminuer rapidement jusqu'à environ 0.7 lorsque le graphène est fortement dopé [37]. À l'exception du pH=5.15, les données suivent le comportement attendu et diminuent avec l'augmentation du dopage. Par contre, les valeurs du ratio  $I_{2D}/I_G$  semblent plus élevées que celle de *Das et al.* Suite au bombardement, pour les pH=1.87 et 5.15, le ratio se situe autour de 1.5. Pour un pH=12.27, le ratio se trouve entre 2.5 et 4. En général,  $I_{2D}/I_G$  a baissé après le bombardement et les cartes sont plus uniformes en particulier que celle pour le pH=12.27. Les données suivent aussi la tendance attendue malgré qu'il est difficile de différencier les résultats pour le pH=1.87 du pH=5.15.

Considérant les résultats présentés dans la section 4.3, le comportement du ratio  $I_{2D}/I_G$  n'est pas surprenant. Avant le bombardement,  $I_{2D}$  était plus élevée pour un pH=12.27 que pour un pH=1.87. Cela peut s'expliquer en évoquant le mécanisme de double résonance de la bande 2D. Par exclusion de Pauli, lorsque le graphène est dopé, des états qui permettent la double résonance ne sont plus accessibles. Cela a pour effet de réduire le nombre de transitions possibles et donc de diminuer  $I_{2D}$  [38]. Pour  $I_G$ , celle-ci était plus élevée pour un pH=1.87 que pour un pH=12.27. C'est en effet le comportement attendu puisque plus le graphène est dopé, plus de transitions de premier ordre sont favorisées, ce qui résulte en un  $I_G$  plus élevée [38]. La combinaison d'une  $I_{2D}$  de plus en plus élevée et d'une  $I_G$  de plus en plus faible à mesure que le pH augmente donne un ratio  $I_{2D}/I_G$  de plus en plus élevé. Dans le cas des régions non uniformes, les endroits où  $I_G$  est élevée correspondent à des endroits où  $I_{2D}$  est faible, ce qui résulte en un faible ratio  $I_{2D}/I_G$ .

Après le bombardement, les résultats de  $I_{2D}$  de la figure 4.10 montrent que  $I_{2D}$  diminue. En effet, ceci est attendu puisque la présence de défauts affecte le temps de vie des électrons, ce qui a un effet direct sur l'intensité de la bande 2D [33]. En présence de défauts, l'électron aura plus de chance d'interagir avec un défaut plutôt que de favoriser le mécanisme à deux phonons de la bande 2D. Dans le cas de  $I_G$ , les résultats de la figure 4.9 montrent que  $I_G$  diminue suite au bombardement. Ce comportement n'est pas attendu pour une faible quantité de défauts [33]. En effet,  $I_G$  dépend seulement de la liaison entre les atomes de carbone [43], ce qui explique pourquoi  $I_G$  n'est autant affecté par le bombardement que  $I_{2D}$ . Donc, il est normal de retrouver des ratios  $I_{2D}/I_G$  plus faibles suite au bombardement.

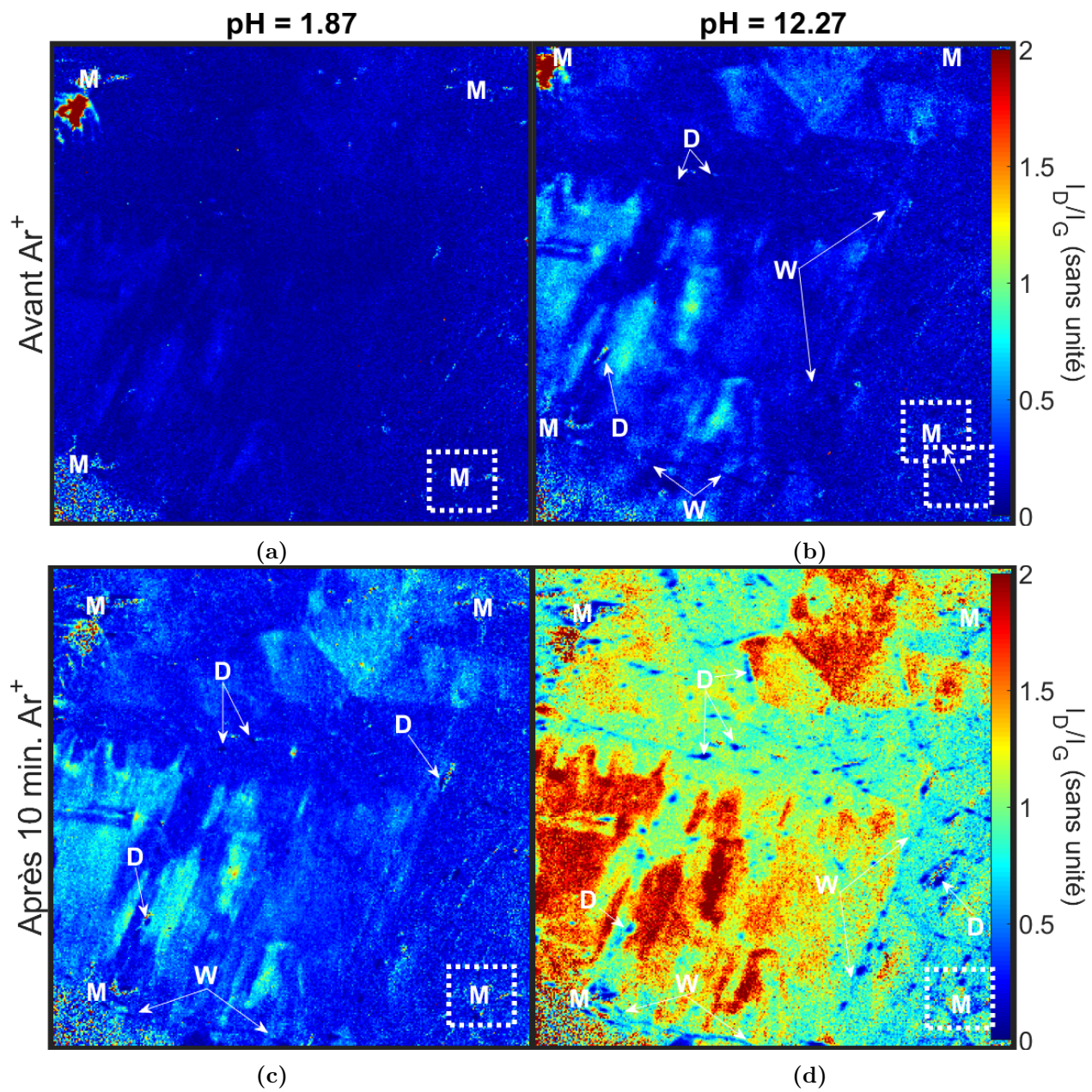


**Figure 4.17 – Cartes Raman du ratio  $I_{2D}/I_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas.

#### 4.4.2 Analyse des défauts

Une méthode pour évaluer qualitativement la présence de défauts dans un échantillon de graphène est de regarder le ratio  $I_{2D}/I_G$  et  $I_D/I_G$ . Une monocouche de graphène contenant très peu de défauts possède un ratio  $I_{2D}/I_G > 2$  [51, 56] et un ratio  $I_D/I_G < 0.1$  [30, 51]. Ainsi, le ratio  $I_{2D}/I_G$  à la figure 4.17 est intéressant à analyser. Avant le bombardement et pour un pH=1.87, la majorité de l'échantillon, à l'exception des «wrinkles» et des déchirures, possède un ratio  $I_{2D}/I_G \approx 2$ . Pour un pH=5.15, présenté à la figure A.9b de l'annexe A, au centre de l'échantillon,  $I_{2D}/I_G$  semble légèrement en dessous de 2. Pour un pH=12.27,  $I_{2D}/I_G$  se trouve entre 3 et 5 avec quelques petites régions plus près de 2. Après le bombardement,  $I_{2D}/I_G \approx 1.5$  pour des pH=1.87 et 5.15. Pour le pH=12.27,  $I_{2D}/I_G$  se trouve entre 2.5 et 4.5. Avant le bombardement, les ratios  $I_{2D}/I_G$  suggèrent une structure contenant peu de défauts, en particulier à pH=12.27. Suite au bombardement, on remarque que  $I_{2D}/I_G$  a diminué pour toutes les valeurs de pH et se trouve en dessous de 2 à pH=1.87 et 5.15. Cela indique une présence accrue de défauts. Cependant, à pH=12.27,  $I_{2D}/I_G$  est toujours au-dessus de 2 et donc, l'échantillon ne semble pas contenir autant de défauts que le laissent croire les mesures à pH=1.87 et 5.15.

Afin de compléter l'analyse des défauts avec le ratio  $I_{2D}/I_G$ , il faut considérer le ratio  $I_D/I_G$ . La figure 4.18 présente le ratio  $I_D/I_G$  en fonction du dopage de l'échantillon A avant et après le bombardement. Avant le bombardement à pH=1.87, le ratio  $I_D/I_G$  se trouve en dessous de 0.5 pour la majorité des points de la carte Raman. Il semble y avoir des régions où le ratio est légèrement plus élevé. Ces régions sont plus apparentes à pH=12.27 où celles-ci ont un ratio près de 0.7. La figure A.10b de l'annexe A présente le rapport  $I_D/I_G$  pour un pH=5.15. Le rapport est similaire à ce qui est obtenu pour un pH=1.87. Après le bombardement, à pH=1.87, une bonne partie de l'échantillon possède encore un  $I_D/I_G < 0.5$  avec quelques régions pouvant aller jusqu'à un ratio de 1. Un résultat très similaire est obtenu avec un pH=5.15 présenté à la figure A.10e de l'annexe A. À pH=12.27,  $I_D/I_G$  se trouve entre 0.7 et 1.5 pour la majorité de l'échantillon. Les régions saturées ont des valeurs allant de 2 à 3.5. Les cartes avant le bombardement suggèrent que l'échantillon contient une petite quantité de défauts puisque  $I_D/I_G$  est légèrement au-dessus de 0.1. La présence de joints de grain augmente  $I_D$  ce qui pourrait expliquer le ratio plus élevé qu'attendu [55]. Par contre, comme on peut le voir à la figure A.3,  $I_G$  diminue lorsque le pH augmente ce qui résulte en un ratio  $I_D/I_G$  plus élevé à pH=12.27. Suite au bombardement,  $I_D/I_G$  augmente puisque  $I_D$  est proportionnel à la densité de défauts [31–33] tandis  $I_G$  diminue comme on peut le voir à la figure 4.9. La carte du ratio  $I_D/I_G$  à pH=12.27 permet de voir que les défauts ne sont pas dispersés de façon uniforme sur l'échantillon.

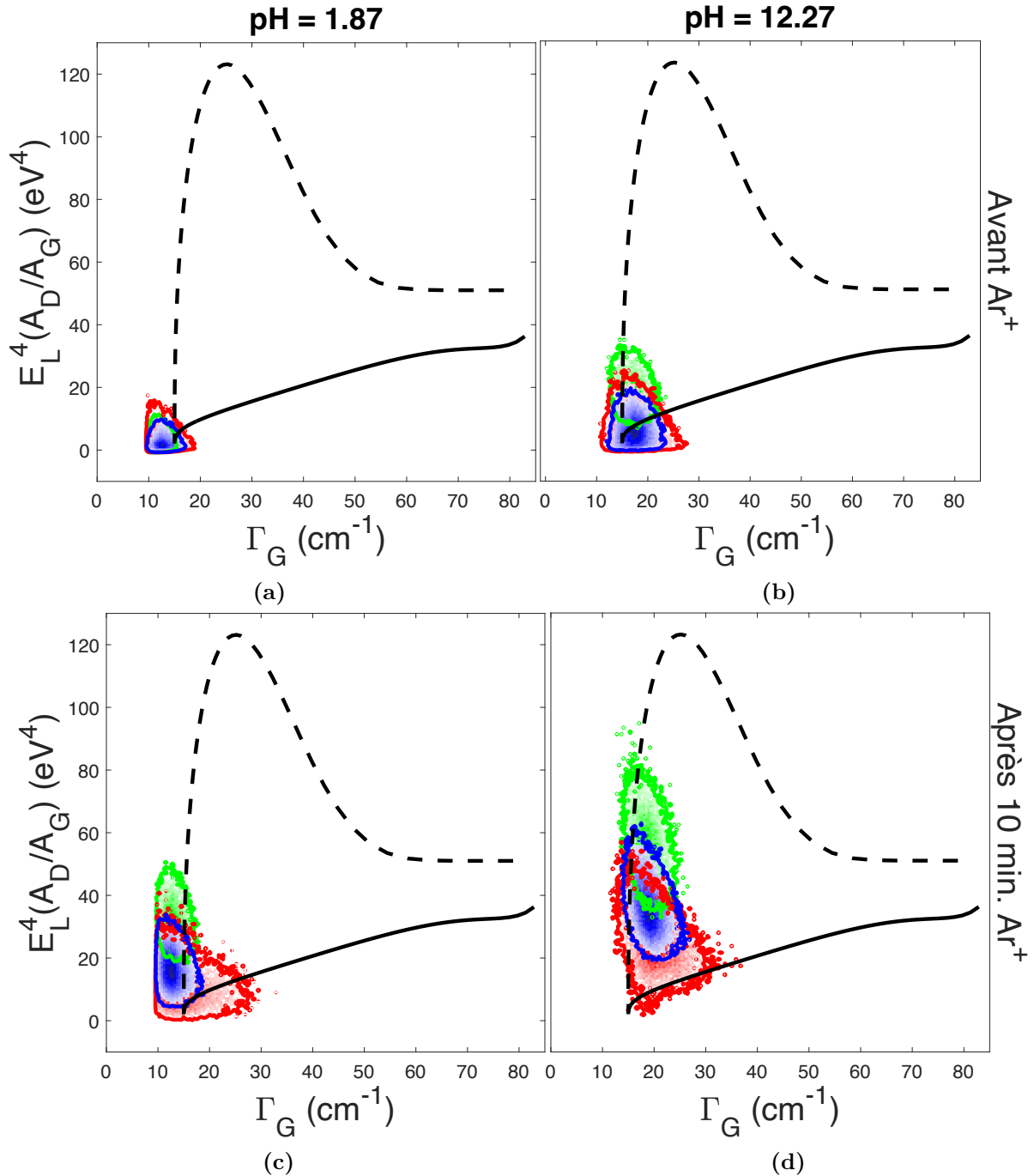


**Figure 4.18 – Cartes Raman du ratio  $I_D/I_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas.

#### 4.4.3 Analyse par diagramme Cançado

L'analyse précédente permet d'identifier de manière qualitative la présence de défauts. Cependant, cette méthode ne révèle aucunement le type de défaut en jeu. En effet, il serait intéressant de savoir si les défauts sont de type linéaire ou ponctuel. Une méthode d'analyse a été développée par *Cançado et al.* [34] pour répondre à cette question. Cette méthode est résumée dans la section 2. La figure 4.19 présente le résultat de cette analyse lorsqu'on applique celle-ci sur les cubes de données du RIMA. La couleur des distributions n'a pas de sens physique, mais correspond plutôt à la même couleur retrouvée dans le masque utilisé qui est présenté à la figure C.3 de l'annexe C. Ces masques proviennent de l'analyse en composante principale utilisée lors du traitement des cubes de données du RIMA. Pour une explication plus détaillée, voir la section C.1 de l'annexe C.

La figure 4.19 présente le ratio d'intensité intégré entre la bande D et G multipliée par l'énergie d'excitation à la quatrième puissance ( $A_D/A_G \times E_L^4$ ) en fonction de la pleine largeur à mi-hauteur de la bande G ( $\Gamma_G$ ) pour chaque masque de la figure C.3 superposée sur la courbe de *Cançado et al.* [34]. La courbe pointillée est liée à la présence de défauts ponctuels tandis que la courbe pleine est liée à la présence de défauts linéaires. Tout d'abord, avant le bombardement, on peut voir que les distributions s'élargissent légèrement avec le dopage du graphène. Mis à part l'élargissement, les distributions n'ont pas de différence significative à pH=1.87 et 5.15. De plus, ces distributions ne semblent pas se pencher plus vers les défauts ponctuels que linéaires. En effet, la majorité des points de ces distributions se trouve à l'origine des deux courbes, et caractérise un graphène ayant peu de défauts. Dans le cas du pH=12.27, les distributions sont décalées vers de plus hauts  $\Gamma_G$  et il y a un élargissement. Ceci est normal puisque  $\Gamma_G$  augmente moins avec le dopage du graphène [37]. De plus, on peut voir que la distribution verte est détachée de l'origine et étirée verticalement. Elle est en partie étirée sur la courbe pointillée et montre donc la présence de défauts ponctuels. Aussi, la distribution verte correspond aux régions où  $I_D/I_G$  est élevé, ce qui confirme qu'il y a bel et bien des défauts. Par contre, la distribution verte n'est pas totalement verticale et s'étale jusqu'à la ligne pleine de défauts linéaires, c'est-à-dire des joints de grains. Quant aux distributions rouges et bleues, celles-ci s'étalent de l'origine à la ligne pleine et jusqu'à la ligne pointillée, ce qui indique un mélange des deux types de défaut. Après le bombardement, les distributions sont beaucoup plus larges et étalées le long des courbes. À pH=1.87 et 5.15, les distributions bleues et vertes sont étirées à la verticale et mieux centrées le long de la ligne pointillée. Les distributions rouges, quant à elles, débutent à l'origine des deux courbes et s'étalent de la ligne pointillée à la ligne pleine. Ce comportement suggère que les distributions bleues et vertes contiennent plus de défauts ponctuels tandis que la distribution rouge contient des régions intactes et ayant un mélange des deux types de défauts. Dans le cas du pH=12.27, les distributions se trouvent toutes décalées à droite de la courbe pointillée à cause du faible dopage. De plus, les distributions bleues et vertes sont allongées avec un angle vers la courbe pleine, ce qui indique la présence de défaut linéaire [34, 35]. Ainsi, les distributions bleues et vertes ne contiennent pas uniquement des défauts ponctuels contrairement à ce qu'indiquaient les distributions à pH=1.87 et 5.15. Finalement, la distribution rouge ne possède



**Figure 4.19 – Diagramme de phase Raman du graphène.** Ratio d'intensité intégré entre la bande D et G multiplié par l'énergie d'excitation à la quatrième puissance en fonction de la pleine largeur à mi-hauteur de la bande G. La couleur de chaque distribution correspond à la même couleur retrouvée dans le masque utilisé qui est présenté à la figure C.3 de l'annexe C. Les résultats sont superposés sur la courbe présentée dans l'article de Cançado *et al.* [34].



pratiquement plus de points à l'origine et s'étale de la courbe pointillée à la courbe pleine. Ceci suggère un mélange de défauts ponctuels et linéaires.

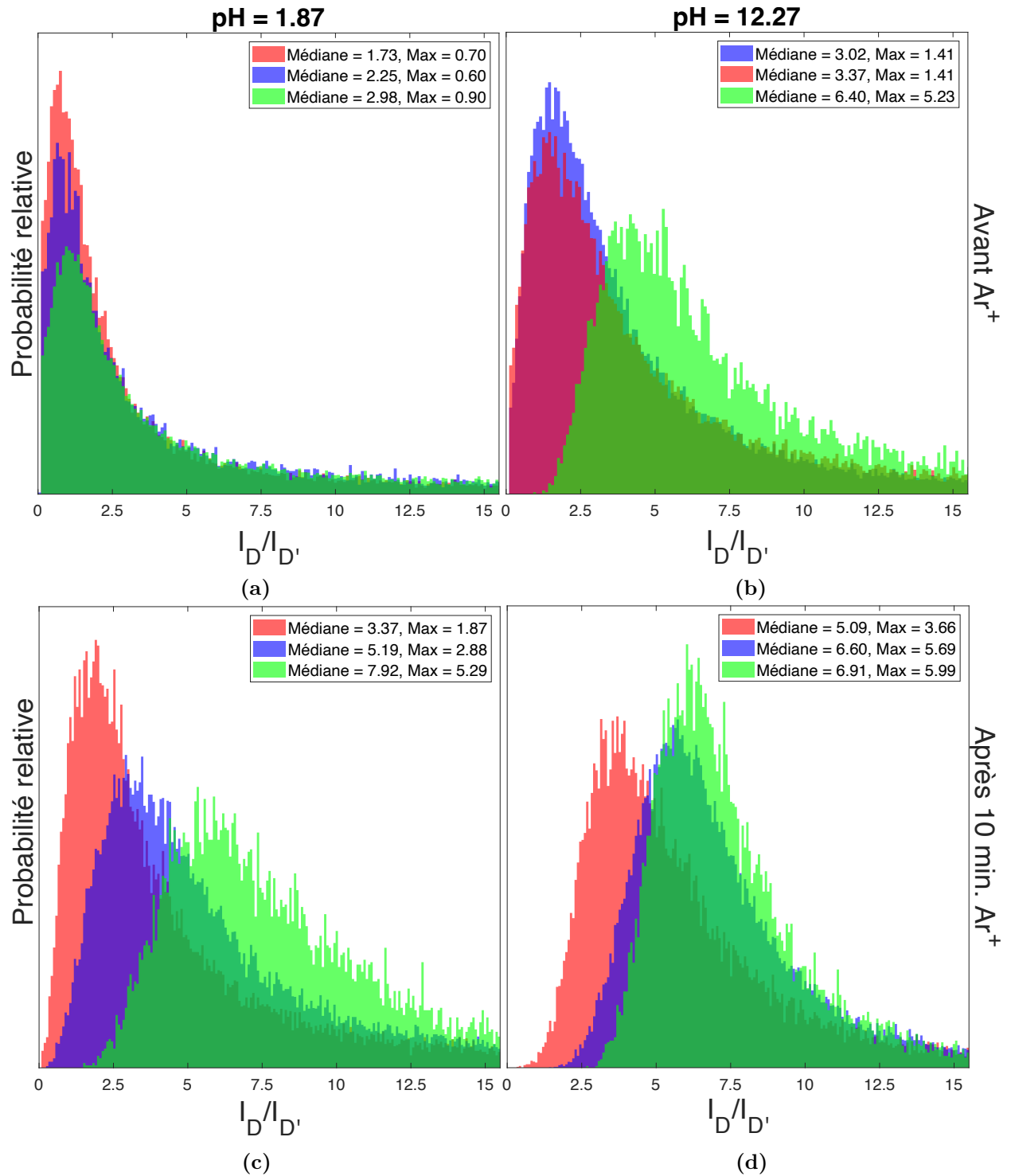
Il est intéressant de voir que suite au bombardement, les distributions à  $\text{pH}=1.87$  deviennent plus larges et s'étalent sur une plus grande partie de la courbe pointillée à  $\text{pH}=12.27$ . L'échantillon possède techniquement la même quantité de défauts pour chaque valeur de  $\text{pH}$ . Pourtant, les distributions à  $\text{pH}=1.87$  et  $5.15$  indiquent que l'échantillon possède des régions intactes tandis que le  $\text{pH}=12.27$  indique le contraire. Autrement dit, il semble y avoir plus de défauts à  $\text{pH}=12.27$  qu'à  $\text{pH}=1.87$  et  $5.15$ . Donc, le spectre Raman dévoile les défauts du graphène plus le niveau de Fermi se trouve près du point de Dirac. Une hypothèse pour expliquer ce comportement serait le blocage de transition électronique par le dopage du graphène [38]. Comme mentionné précédemment, le dopage du graphène peut empêcher des transitions électroniques de se produire. Donc, un fort dopage vient atténuer l'intensité de la bande D et diminue  $\Gamma_G$  ce qui explique la position et la forme des distributions des figures 4.19c et C.4e. Lorsque le dopage est abaissé, les transitions qui étaient bloquées sont maintenant disponibles et l'intensité de la bande D augmente tandis que celle de la bande G diminue comme les résultats précédents ont montré. Les défauts sont alors complètement révélés et ce qui semblait être une région de graphène parfait contient en réalité plus de défauts qu'ils soient de type ponctuel ou linéaire.

#### 4.4.4 Analyse $I_D/I_{D'}$

La figure 4.20 présente la probabilité relative du rapport d'intensité entre les bandes D et D' en fonction du dopage avant et après le bombardement. Les masques utilisés pour créer les distributions sont les mêmes que pour les diagrammes de *Cançado et al.*. Étant donné que la bande D' est en général très faible, une carte du ratio d'intensité devient difficile à lire (voir la figure A.11 de l'annexe A). Il est plus facile de voir une tendance avec les histogrammes de la figure 4.20 dans laquelle le nombre d'éléments faisant partie de l'intervalle est divisé par le nombre d'éléments total de la distribution ce qui donne la probabilité relative. Chaque boîte a une largeur d'environ 0.1. Pour chaque distribution, le maximum est trouvé et la médiane calculée. Étant donné que les distributions sont asymétriques, il est plus pertinent de présenter la médiane que la moyenne, puisque cette dernière serait surévaluée. Les données ont été filtrées pour enlever les points aberrants. L'axe horizontal s'arrête à 15.5, mais l'ensemble complet des données filtrées a été utilisé pour calculer la médiane et trouver le maximum de chaque distribution.

Avant le bombardement, la médiane des distributions se trouve entre un ratio  $I_D/I_{D'}$  de 1.7 et 3.6 et le maximum des distributions se trouve entre un ratio  $I_D/I_{D'}$  de 0.7 et 1.4. Les médianes sont surévaluées et la majorité des données ont un faible ratio  $I_D/I_{D'}$ . La seule exception est la distribution verte à pH=12.27 qui possède une médiane de 6.4 avec un maximum à 5.23. Ces valeurs se trouvent entre ce qui est attendu pour des défauts linéaires et ponctuels [33]. Un faible ratio  $I_D/I_{D'}$  signifie probablement une région intacte. Lorsque  $I_D$  et  $I_{D'}$  sont très faibles, l'ajustement de la courbe aux données ne se fait pas de façon optimale. Donc, ces régions contiennent très peu de défauts résultant en un mauvais ajustement de la courbe aux données. Les régions rouge et bleu contiennent donc peu de défauts tandis que la région verte contient un mélange de défauts linéaire et ponctuel. Cela est en accord avec les distributions superposées sur le diagramme de *Cançado et al.* de la figure 4.19.

Après le bombardement, on trouve des régions qui semblent posséder des défauts ponctuels de type atome vacant. Pour des lacunes, on s'attend à un ratio  $I_D/I_{D'}$  d'environ 7 [33]. Pour toutes les valeurs de pH, la distribution verte possède une médiane d'environ 7 et un maximum entre 5 et 6. La médiane pointe vers des lacunes et le maximum se trouve entre des joints de grains et des atomes vacants. Ainsi, la région verte contient un mélange des deux types de défauts. Par contre, d'autres régions semblent avoir été moins affectées par le bombardement. À pH=1.87 et 5.15, la distribution bleue présente une médiane qui se trouve entre 3.5 et 7 et un maximum entre 2.8 et 3.7, ce qui pourrait se rapprocher d'une région contenant des joints de grain. À pH=12.27, la distribution bleue possède une médiane et un maximum plus élevés qui se trouvent entre ce qui est attendu pour des joints de grain et des atomes vacants. La région bleue contient donc un mélange de ces deux types de défaut. La distribution rouge possède une médiane entre 3.3 et 4.1 avec un maximum d'environ 1.9, ce qui indique une région avec peu de défauts et possiblement des joints de grains. À pH=12.27, la médiane et le maximum de la distribution rouge sont légèrement plus élevés et correspondent un peu plus à ce qui est attendu pour des joints de grain.



**Figure 4.20** – Probabilité relative du ratio d'intensité entre la bande D et D' pour chaque masque de la figure C.3.

#### 4.4.5 Points généraux

Pour terminer cette section, revenons sur les manipulations et résultats afin de voir comment il serait possible d'améliorer le protocole. Le tableau 1 résume les résultats présentés dans ce mémoire. Tout d'abord, à la section 4.1, les premières croissances ont donné des grains de grandes tailles avec quelques grandes bicouches. Par la suite, la taille des grains a été réduite avec succès en changeant les conditions de croissance CVD. Cependant, la quantité de bicouches a augmenté de façon significative au point où on ne pouvait pas trouver un espace de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$  sans bicouches. Pour de futures expériences, peu importe la taille des grains, il serait bien d'avoir un échantillon sans bicouches afin d'éviter totalement leur influence sur le spectre Raman. Une hypothèse sur l'origine des bicouches est que celles-ci seraient causées par du carbone logé dans le substrat de cuivre. Lorsque le cuivre est laminé, du carbone provenant des rouleaux compresseurs serait emprisonné dans le cuivre. Lors de la croissance, ce carbone diffuse à la surface du cuivre et forme des sites de germination qui causent les bicouches. Une façon d'éviter les bicouches serait de réduire le plus possible la quantité de carbone emprisonné dans le substrat de cuivre avant la croissance. Comme expliqué dans la section 3, le substrat est oxydé avant la croissance afin d'enlever le carbone en surface. Cependant, puisque les croissances contiennent encore des bicouches, il faudrait alors augmenter le temps d'oxydation. Plusieurs autres paramètres peuvent être explorés comme les gaz utilisés, la pression, la température et le temps de croissance. Cependant, ceci n'était pas l'objectif de ce mémoire.

Le protocole utilisé pour le dépôt de platine a permis de déposer suffisamment de platine pour doper l'échantillon. Par contre, le dépôt n'était pas parfaitement uniforme et on retrouvait des agrégats de platine de tailles différentes dispersés aléatoirement sur l'échantillon (voir la section 4.4). La concentration de la solution d'acide chloroplatinique peut être réduite afin d'éviter les gros amas de platines sur l'échantillon. Le test avec l'échantillon B a montré que moins d'une heure dans la solution d'acide chloroplatinique est suffisante pour le dépôt de platine. L'idée serait donc d'optimiser la concentration de la solution et le temps passé dans celle-ci afin d'obtenir des nanoparticules de platine dispersés de manière uniforme.

Malgré les dopages de l'échantillon avec le pH, ce dopage n'a pas atteint le niveau attendu. Les résultats de la section 4.3.2 ont montré que l'intervalle de dopage accessible était plus petit que ce qu'avait obtenu *N. Shoghi* dans ces travaux [39]. Il est possible que certains amas de platine n'aient pas de bons contacts avec le graphène, et que le transfert de charge ne soit pas optimal. Aussi, les résultats suggèrent que des résidus de PMMA et autres hydrocarbures sont adsorbés lors du transfert et du dépôt de platine, ce qui pourrait affecter le contact du platine et le transfert de charge. Afin d'éviter l'effet des impuretés sur l'échantillon, il serait pertinent de faire un nettoyage de celui-ci avant le dépôt de platine.

Comme plusieurs cartes Raman l'ont montré, le traitement de dopage laisse des traces sur l'échantillon. Après avoir trempé et séché l'échantillon, on retrouve des résidus de solution tampon un peu partout. Suite au traitement répétitif des déchirures apparaissent et s'élargissent de plus en plus, ce qui endommage l'échantillon. Les solutions tampons utilisées pour le dopage contiennent du  $H_3PO_4$  et lorsque séché trop lentement, le composé forme des cristaux. Pour éviter la formation de cristaux, tout de suite après avoir sorti l'échantillon de la solution, celui-ci était séché avec jet d'azote relativement fort pour pousser le reste de la solution hors du substrat. Le jet d'azote pourrait être responsable des déchirures de plus en plus importantes et donc il faudrait améliorer le procédé.

Les cartes Raman ont aussi montré que la distribution de défauts n'était pas uniforme, malgré le profil gaussien du faisceau d'ions. Un temps de bombardement un peu plus long pourrait potentiellement régler ce problème d'uniformité. Les résidus de PMMA et autres hydrocarbures peuvent aussi affecter le bombardement en bloquant les ions de la surface, ce qui empêche de déloger des atomes de carbone. Encore une fois, un recuit avant le bombardement serait pertinent pour retirer les hydrocarbures.

Paramètre	Échantillon	pH	Avant Ar <sup>+</sup>	Après 10 min. Ar <sup>+</sup>	Après 20 min. Ar <sup>+</sup>	Das et al. [37]	N. Shoghi [39]	Littérature [33, 37, 43]
$I_D$	A	12.27		Augmente				
	B	12.27		Constant, augmente à certains endroits	Augmente			Augmente
$I_G$	A	12.27		Diminue				Constant
$I_{2D}$	A	12.27		Diminue				Diminue
$\omega_G$ (cm <sup>-1</sup> )	A	1.87	1596±1	1602±2		1611	1605	
		5.15	1597±2	1601±2		1600	1594	
		12.27	1589±1	1589±2		1583	1581	
	B	2.06	1597±1	1597±1	1596±1	1611	1605	
		5.27	1598±2	1594±1	1594±1	1600	1594	
$\omega_{2D}$ (cm <sup>-1</sup> )	A	12.33	1590±1	1590±1	1587±1	1583	1581	
		1.87	2694±2	2696±2		2700		
		5.15	2693±2	2695±2		2695		
		12.27	2689±2	2689±2		2686		
		1.87	13±2	14±4				
$\Gamma_G$ (cm <sup>-1</sup> )	A	5.15	13±3	14±4				Diminue à dopage élevé
		12.27	17±3	19±4				
		1.87	1.8±0.3	1.4±0.4				
$I_{2D}/I_G$	A	5.15	1.8±0.4	1.4±0.3				>2
		12.27	3.2±0.8	3.1±0.6				
		1.87	0.15±0.05	0.4±0.2				
$I_D/I_G$	A	5.15	0.17±0.06	0.4±0.2				<0.1
		12.27	0.3±0.1	1.1±0.4				
		1.87	2.98	7.92				
$I_D/I_{D'}$ (Médiane, dist. verte)	A	5.15	3.64	7.29				~7
		12.27	6.4	6.91				

Tableau 1 – Tableau résumé des résultats principaux.

## Chapitre 5 : Conclusion

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation incontournable pour l'étude du graphène. Dès sa découverte, des études sur les défauts et, un peu plus tard, sur le dopage ont été menées pour mieux comprendre ce matériau. Ces études ont principalement été effectuées avec un spectromètre Raman en configuration confocal, ce qui ne permet pas d'obtenir d'informations spatiales sur l'échantillon. Le RIMA, l'appareil utilisé dans ce mémoire, permet d'acquérir un cube hyperspectral que l'on peut transformer en carte Raman. Celles-ci sont riches en information et permettent de lier l'information spectrale à l'information spatiale. Récemment, les travaux menés par Natasha Shoghi, doctorante du professeur Martel, proposent un capteur pH à base de graphène. Dans le but de la potentielle création d'un tel dispositif, il serait pertinent d'étudier les effets combinés du dopage et des défauts sur le spectre Raman du graphène. Le RIMA est alors l'outil de choix pour l'étude présentée dans ce mémoire. Le but de ce mémoire est alors de mettre au point un protocole pour étudier les effets du dopage et des défauts sur le spectre Raman du graphène. La méthode développée lors de ce projet a donné des résultats prometteurs pour accomplir cet objectif.

Le couple oxydoréducteur Pt/PtO a été utilisé afin de doper l'échantillon lorsque celui-ci était trempé dans une solution tampon d'un pH connu. Cette technique, développée dans le cadre de la thèse de *N. Shoghi*, permet de doper fortement le graphène. Les mesures présentées dans ce mémoire montrent que le comportement du spectre Raman en fonction du dopage suit la tendance attendue. Cependant, les mesures indiquent aussi que le niveau de dopage des échantillons ne correspondait pas aux résultats de la thèse de *N. Shoghi*. Les mesures à bas pH indiquent que le décalage de  $\omega_G$  et  $\omega_{2D}$  n'est pas aussi éloigné que prévu tandis qu'à pH élevé, le décalage n'est pas aussi faible que prévu. Aussi, à bas pH, la concentration de trous semble avoir atteint un plateau. Une hypothèse proposée pour expliquer cet écart est qu'il peut y avoir un mauvais contact entre certaines particules de platine et le graphène. Ceci pourrait faire en sorte qu'une barrière serait présente et que le transfert de charge ne soit pas optimal. Ainsi, le dopage ne serait pas uniforme localement. Le mauvais contact entre le platine et le graphène pourrait potentiellement être causé par la présence de résidus de PMMA et d'hydrocarbures adsorbés sur l'échantillon avant le dépôt de platine. Ces résidus pourraient aussi modifier localement le dopage du graphène.

Les défauts ont été induits par bombardement d'ions d'argon. Les cartes ont révélé que le résultat n'est pas uniforme. Sur une même carte, on retrouvait des régions dont  $I_D$  était similaire initialement, mais affectées différemment par le bombardement. La non-uniformité de la distribution des défauts est aussi observée à grande échelle à différentes positions sur l'échantillon. Un temps de bombardement plus long permettait d'obtenir des défauts dispersés de façon un peu plus uniforme. Ce résultat a mené à l'hypothèse que les résidus et impuretés adsorbés protègent le graphène, ce qui empêche d'induire des défauts à ces endroits avec le bombardement.

Un autre aspect important de ce projet est la croissance du graphène. L'objectif de se débarrasser des bicouches n'a pas été atteint. Cependant, en obtenant des croissances avec des grains relativement grands, les bicouches étaient assez dispersées pour prendre des mesures sans que cela n'affecte le résultat. Réduire la taille des grains pour mieux voir le comportement des joints de grains en fonction du dopage et de la quantité de défauts est un objectif partiellement atteint. Il était intéressant de voir qu'il est en effet possible de contrôler relativement bien la taille des grains. Par contre, en essayant de réduire les grains, la quantité de bicouches est devenue trop importante pour pouvoir prendre des mesures sans considérer leur effet sur le spectre.

Tout au long de ce mémoire, des cartes d'intensité sont utilisées pour présenter les données. Ceci permet d'observer une grande région de l'échantillon et d'identifier rapidement les tendances apparentes pour un changement de paramètre. Cependant, visualiser les données de cette façon permet seulement de faire une analyse qualitative plutôt que quantitative. C'est pourquoi l'analyse par diagramme Raman de *Cançado et al.* combiné avec des histogrammes du ratio  $I_D/I_{D'}$  ont été utilisés afin de révéler des tendances qui ne sont pas visibles à l'oeil. Cette approche a permis d'identifier le type de défaut dominant dans une certaine région et de voir comment ceux-ci évoluent en fonction du dopage. Un résultat intéressant qui est ressorti de cette analyse est qu'à faible dopage, le graphène semble révéler les défauts de sa structure que ce soit des joints de grains ou des atomes vacants. Autrement dit, un dopage important vient atténuer l'effet des défauts sur le spectre Raman.

Avant de reprendre la méthode pour de futures expériences, plusieurs étapes devront être révisées. Avant le dépôt de platine, le bombardement et le dopage, il faudrait faire un nettoyage de l'échantillon pour éliminer les polymères adsorbés. Si un recuit n'est pas suffisant, il serait possible de bombarder l'échantillon un peu plus longtemps afin d'enlever les hydrocarbures pour obtenir des défauts dispersés de façon plus uniforme. Pour le dépôt de platine, la concentration de la solution d'acide chloroplatinique peut être réduite dans le but d'éviter de former de gros amas de platines sur l'échantillon. Une autre façon de déposer le platine serait d'utiliser un évaporateur. Cette méthode permettrait d'éviter le dépôt d'impuretés provenant de la solution d'hydrazine et d'acide chloroplatinique. Pour le dopage du graphène, les solutions tampons laissent parfois des résidus sur l'échantillon. Il serait pertinent d'utiliser des solutions qui ne laissent pas de résidus et dont le pH reste stable à long terme. Enfin, au niveau de la croissance du graphène, il faudrait oxyder plus longtemps le substrat afin d'éliminer le carbone enfoui dans celui-ci et ainsi éviter les bicouches.

La méthode présentée dans ce mémoire peut être utilisée pour étudier d'autres types de défauts. Il serait intéressant de fonctionnaliser le graphène et d'utiliser la méthode d'analyse du diagramme de *Cançado et al.* combiné avec le ratio  $I_D/I_{D'}$  pour caractériser le comportement des défauts de type  $sp^3$ . Un autre type de défaut serait les bicouches. Celles-ci influencent grandement  $I_G$  et  $I_{2D}$  selon l'angle de commensuration. Il serait pertinent d'étendre la méthode afin de pouvoir doper le graphène avec des électrons (dopage de type n) pour vérifier si le comportement des bandes suit les



mêmes tendances pour ce type de dopage. Enfin, le spectre Raman du graphène contient plusieurs autres bandes qui ouvrent la voie à une multitude d'expériences possibles.

## Bibliographie

- [1] W. H. BRAGG et W. L. BRAGG, « The structure of the diamond », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 89, no. 610, p. 277–291, 1913.
- [2] J. D. BERNAL et W. L. BRAGG, « The structure of graphite », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 106, no. 740, p. 749–773, 1924.
- [3] J. M. THOMAS, « The birth of X-ray crystallography », *Nature*, vol. 491, no. 7423, p. 186–187, 2012.
- [4] P. R. WALLACE, « The Band Theory of Graphite », *Physical Review*, vol. 71, no. 9, p. 622–634, 1947.
- [5] A. K. GEIM et K. S. NOVOSELOV, « The rise of graphene », *Nature Materials*, vol. 6, no. 3, p. 183–191, 2007.
- [6] H. W. KROTO, A. W. ALLAF et S. P. BALM, « C60 : Buckminsterfullerene », *Chemical Reviews*, vol. 91, no. 6, p. 1213–1235, 1991.
- [7] S. IIJIMA, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, no. 6348, p. 56–58, 1991.
- [8] H. BOEHM, « The first observation of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 35, no. 4, p. 581–584, 1997.
- [9] N. D. MERMIN, « Crystalline Order in Two Dimensions », *Physical Review*, vol. 176, no. 1, p. 250–254, 1968.
- [10] 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, no. 5696, p. 666–669, 2004.
- [11] K. S. NOVOSELOV, D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV et A. K. GEIM, « Two-dimensional atomic crystals », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, p. 3, 2005.
- [12] 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, no. 7065, p. 201–204, 2005.
- [13] J. TWORZYDŁO, B. TRAUZETTEL, M. TITOV, A. RYCERZ et C. W. J. BEENAKKER, « Sub-Poissonian Shot Noise in Graphene », *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 24, p. 246802, 2006.
- [14] A. C. FERRARI, J. C. MEYER, V. SCARDACI, C. CASIRAGHI, M. LAZZERI, F. MAURI, S. PISCANEK, D. JIANG, K. S. NOVOSELOV, S. ROTH et A. K. GEIM, « Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers », *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 18, p. 187401, 2006.
- [15] R. R. NAIR, P. BLAKE, A. N. GRIGORENKO, K. S. NOVOSELOV, T. J. BOOTH, T. STAUBER, N. M. R. PERES et A. K. GEIM, « Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene », *Science*, vol. 320, no. 5881, p. 1308–1308, 2008.

- [16] J.-H. CHEN, C. JANG, S. XIAO, M. ISHIGAMI et M. S. FUHRER, « Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub> », *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 4, p. 206–209, 2008.
- [17] C. LEE, X. WEI, J. W. KYRAR et J. HONE, « Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene », *Science*, vol. 321, no. 5887, p. 385–388, 2008.
- [18] S. STANKOVICH, D. A. DIKIN, G. H. B. DOMMETT, K. M. KOHLHAAS, E. J. ZIMNEY, E. A. STACH, R. D. PINER, S. T. NGUYEN et R. S. RUOFF, « Graphene-based composite materials », *Nature*, vol. 442, no. 7100, p. 282–286, 2006.
- [19] F. SCHEDIN, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, E. W. HILL, P. BLAKE, M. I. KATSNELSON et K. S. NOVOSELOV, « Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene », *Nature Materials*, vol. 6, no. 9, p. 652–655, 2007.
- [20] A. K. GEIM, « Graphene : Status and Prospects », *Science*, vol. 324, no. 5934, p. 1530–1534, 2009.
- [21] A. GUPTA, G. CHEN, P. JOSHI, S. TADIGADAPA et EKLUND, « Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported *n* -Graphene Layer Films », *Nano Letters*, vol. 6, no. 12, p. 2667–2673, 2006.
- [22] P. PONCHARAL, A. AYARI, T. MICHEL et J.-L. SAUVAJOL, « Raman spectra of misoriented bilayer graphene », *Physical Review B*, vol. 78, no. 11, p. 113407, 2008.
- [23] S. BERCIAUD, S. RYU, L. E. BRUS et T. F. HEINZ, « Probing the Intrinsic Properties of Exfoliated Graphene : Raman Spectroscopy of Free-Standing Monolayers », *Nano Letters*, vol. 9, no. 1, p. 346–352, 2009.
- [24] F. TUINSTRA et J. L. KOENIG, « Raman Spectrum of Graphite », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 3, p. 1126–1130, 1970.
- [25] R. J. NEMANICH et S. A. SOLIN, « First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite », *Physical Review B*, vol. 20, no. 2, p. 392–401, 1979.
- [26] R. VIDANO, D. FISCHBACH, L. WILLIS et T. LOEHR, « Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites », *Solid State Communications*, vol. 39, no. 2, p. 341–344, 1981.
- [27] L. MALARD, M. PIMENTA, G. DRESSELHAUS et M. DRESSELHAUS, « Raman spectroscopy in graphene », *Physics Reports*, vol. 473, no. 5-6, p. 51–87, 2009.
- [28] M. S. DRESSELHAUS, A. JORIO, M. HOFMANN, G. DRESSELHAUS et R. SAITO, « Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy », *Nano Letters*, vol. 10, no. 3, p. 751–758, 2010.
- [29] M. A. PIMENTA, G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, L. G. CANÇADO, A. JORIO et R. SAITO, « Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, p. 1276–1290, 2007.

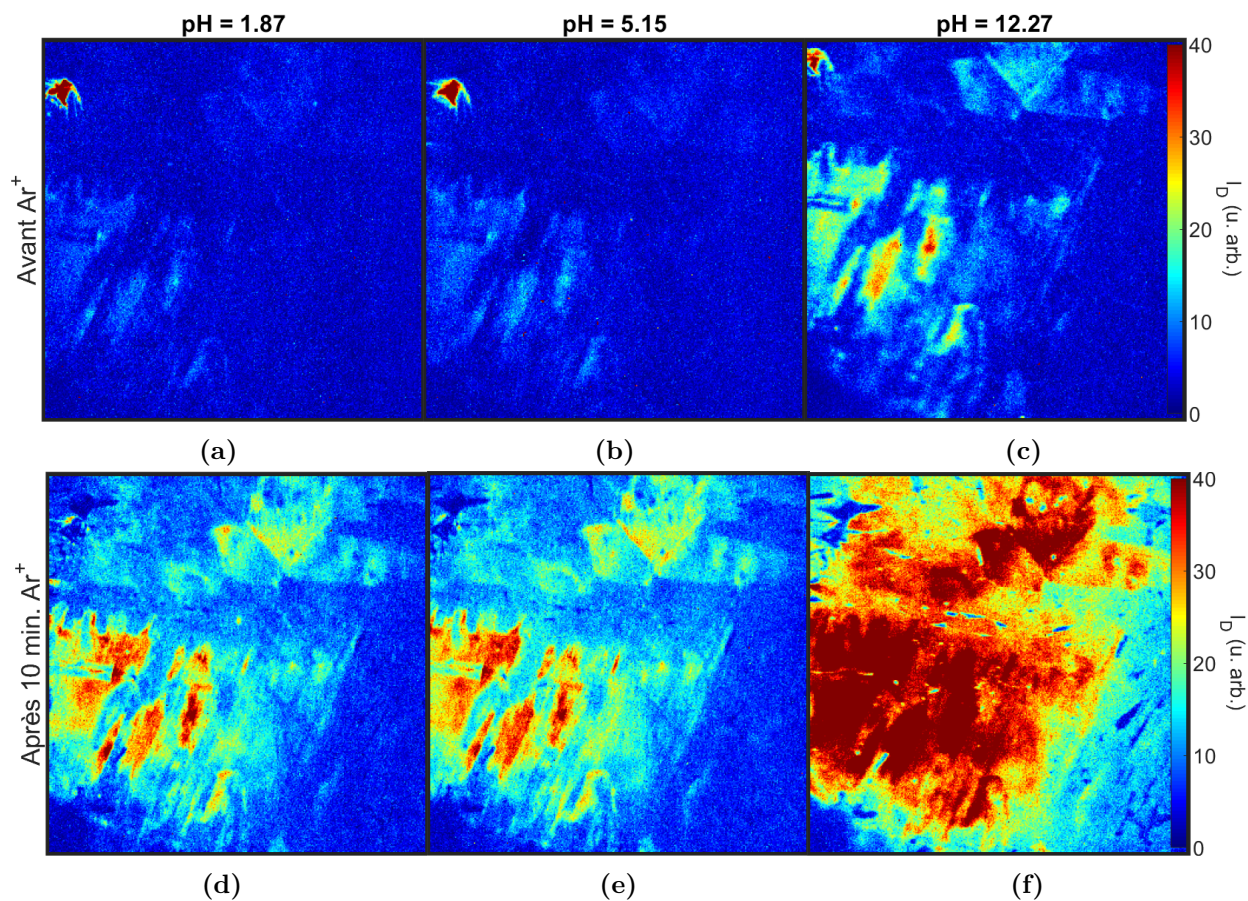
- [30] C. CASIRAGHI, A. HARTSCHUH, H. QIAN, S. PISCANEC, C. GEORGI, A. FASOLI, K. S. NOVOSELOV, D. M. BASKO et A. C. FERRARI, « Raman Spectroscopy of Graphene Edges », *Nano Letters*, vol. 9, no. 4, p. 1433–1441, 2009.
- [31] M. LUCCHESI, F. STAVALE, E. M. FERREIRA, C. VILANI, M. MOUTINHO, R. B. CAPAZ, C. ACHETE et A. JORIO, « Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene », *Carbon*, vol. 48, no. 5, p. 1592–1597, 2010.
- [32] L. G. CANÇADO, A. JORIO, E. H. M. FERREIRA, F. STAVALE, C. A. ACHETE, R. B. CAPAZ, M. V. O. MOUTINHO, A. LOMBARDO, T. S. KULMALA et A. C. FERRARI, « Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies », *Nano Letters*, vol. 11, no. 8, p. 3190–3196, 2011.
- [33] A. ECKMANN, A. FELTEN, A. MISHCHENKO, L. BRITNELL, R. KRUPKE, K. S. NOVOSELOV et C. CASIRAGHI, « Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy », *Nano Letters*, vol. 12, no. 8, p. 3925–3930, 2012.
- [34] L. GUSTAVO CANÇADO, M. GOMES DA SILVA, E. H. MARTINS FERREIRA, F. HOF, K. KAMPIOTI, K. HUANG, A. PÉNICAUD, C. ALBERTO ACHETE, R. B. CAPAZ et A. JORIO, « Distinguishing contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials », *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 025039, 2017.
- [35] P. VINCHON, X. GLAD, G. ROBERT BIGRAS, R. MARTEL et L. STAFFORD, « Preferential self-healing at grain boundaries in plasma-treated graphene », *Nature Materials*, vol. 20, no. 1, p. 49–54, 2021.
- [36] M. LAZZERI et F. MAURI, « Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer », *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 26, p. 266407, 2006.
- [37] A. DAS, S. PISANA, B. CHAKRABORTY, S. PISCANEC, S. K. SAHA, U. V. WAGHMARE, K. S. NOVOSELOV, H. R. KRISHNAMURTHY, A. K. GEIM, A. C. FERRARI et A. K. SOOD, « Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor », *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 4, p. 210–215, 2008.
- [38] C.-F. CHEN, C.-H. PARK, B. W. BOUDOURIS, J. HORNG, B. GENG, C. GIRIT, A. ZETTL, M. F. CROMMIE, R. A. SEGALMAN, S. G. LOUIE et F. WANG, « Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene », *Nature*, vol. 471, no. 7340, p. 617–620, 2011.
- [39] N. SHOGHI, *Optical pH sensor based on carbon nanomaterials and metal redox chemistry*. Thèse doctorat, Université de Montréal, mars 2021.
- [40] S. M. GIRVIN et K. YANG, *Modern Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2019.
- [41] M. P. MARDER, *Condensed Matter Physics*. John Wiley & Sons, 2010.
- [42] A. JORIO, R. SAITO, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2011.
- [43] A. C. FERRARI et D. M. BASKO, « Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene », *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 4, p. 235–246, 2013.

- [44] A. H. CASTRO NETO, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV et A. K. GEIM, « The electronic properties of graphene », *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, no. 1, p. 109–162, 2009.
- [45] J.-A. YAN, W. Y. RUAN et M. Y. CHOU, « Phonon dispersions and vibrational properties of monolayer, bilayer, and trilayer graphene : Density-functional perturbation theory », *Physical Review B*, vol. 77, no. 12, p. 125401, 2008.
- [46] H. MALEKPOUR et A. A. BALANDIN, « Raman-based technique for measuring thermal conductivity of graphene and related materials », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, no. 1, p. 106–120, 2018.
- [47] S. REICHARDT et L. WIRTZ, « *Ab Initio* calculation of the G peak intensity of graphene : Laser-energy and Fermi-energy dependence and importance of quantum interference effects », *Physical Review B*, vol. 95, no. 19, p. 195422, 2017.
- [48] S. M. SONG, J. K. PARK, O. J. SUL et B. J. CHO, « Determination of Work Function of Graphene under a Metal Electrode and Its Role in Contact Resistance », *Nano Letters*, vol. 12, no. 8, p. 3887–3892, 2012.
- [49] A. BENCHERIF, *Procédés de mise à l'échelle pour la fabrication et la caractérisation de biocapteurs de graphène à effet de champ*. Thèse doctorat, Université de Montréal, août 2022.
- [50] E. GAUFRÈS, S. MARCET, V. AYMONG, N. Y.-W. TANG, A. FAVRON, F. THOUIN, C. ALLARD, D. RIOUX, N. COTTENYE, M. VERHAEGEN et R. MARTEL, « Hyperspectral Raman imaging using Bragg tunable filters of graphene and other low-dimensional materials », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, no. 1, p. 174–182, 2018.
- [51] G. ROBERT BIGRAS, P. VINCHON, C. ALLARD, X. GLAD, R. MARTEL et L. STAFFORD, « Probing plasma-treated graphene using hyperspectral Raman », *Review of Scientific Instruments*, vol. 91, no. 6, p. 063903, 2020.
- [52] A. ROBERTS, D. CORMODE, C. REYNOLDS, T. NEWHOUSE-ILLIGE, B. J. LEROY et A. S. SANDHU, « Response of graphene to femtosecond high-intensity laser irradiation », *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 5, p. 051912, 2011.
- [53] Y. OGAWA, K. KOMATSU, K. KAWAHARA, M. TSUJI, K. TSUKAGOSHI et H. AGO, « Structure and transport properties of the interface between CVD-grown graphene domains », *Nanoscale*, vol. 6, no. 13, p. 7288–7294, 2014.
- [54] T. LEE, F. A. MAS'UD, M. J. KIM et H. RHO, « Spatially resolved Raman spectroscopy of defects, strains, and strain fluctuations in domain structures of monolayer graphene », *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 16681, 2017.
- [55] Q. YU, L. A. JAUREGUI, W. WU, R. COLBY, J. TIAN, Z. SU, H. CAO, Z. LIU, D. PANDEY, D. WEI, T. F. CHUNG, P. PENG, N. P. GUISSINGER, E. A. STACH, J. BAO, S.-S. PEI et Y. P. CHEN, « Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition », *Nature Materials*, vol. 10, no. 6, p. 443–449, 2011.

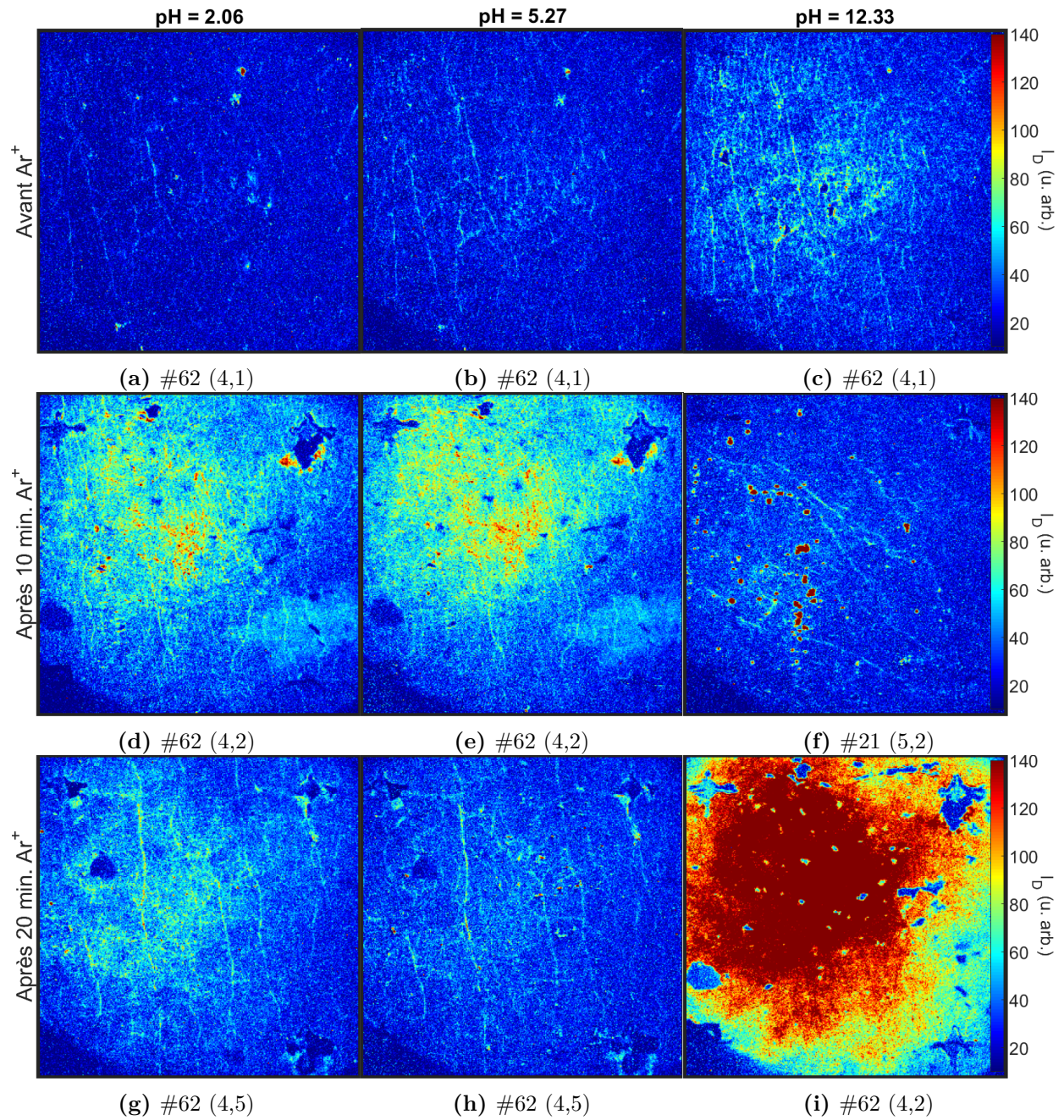
- [56] S. GAYATHRI, P. JAYABAL, M. KOTTAISAMY et V. RAMAKRISHNAN, « Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study », *AIP Advances*, vol. 4, no. 2, p. 027116, 2014.

## Annexe A : Mesures Raman supplémentaires

### A.1 Bombardement à l'argon

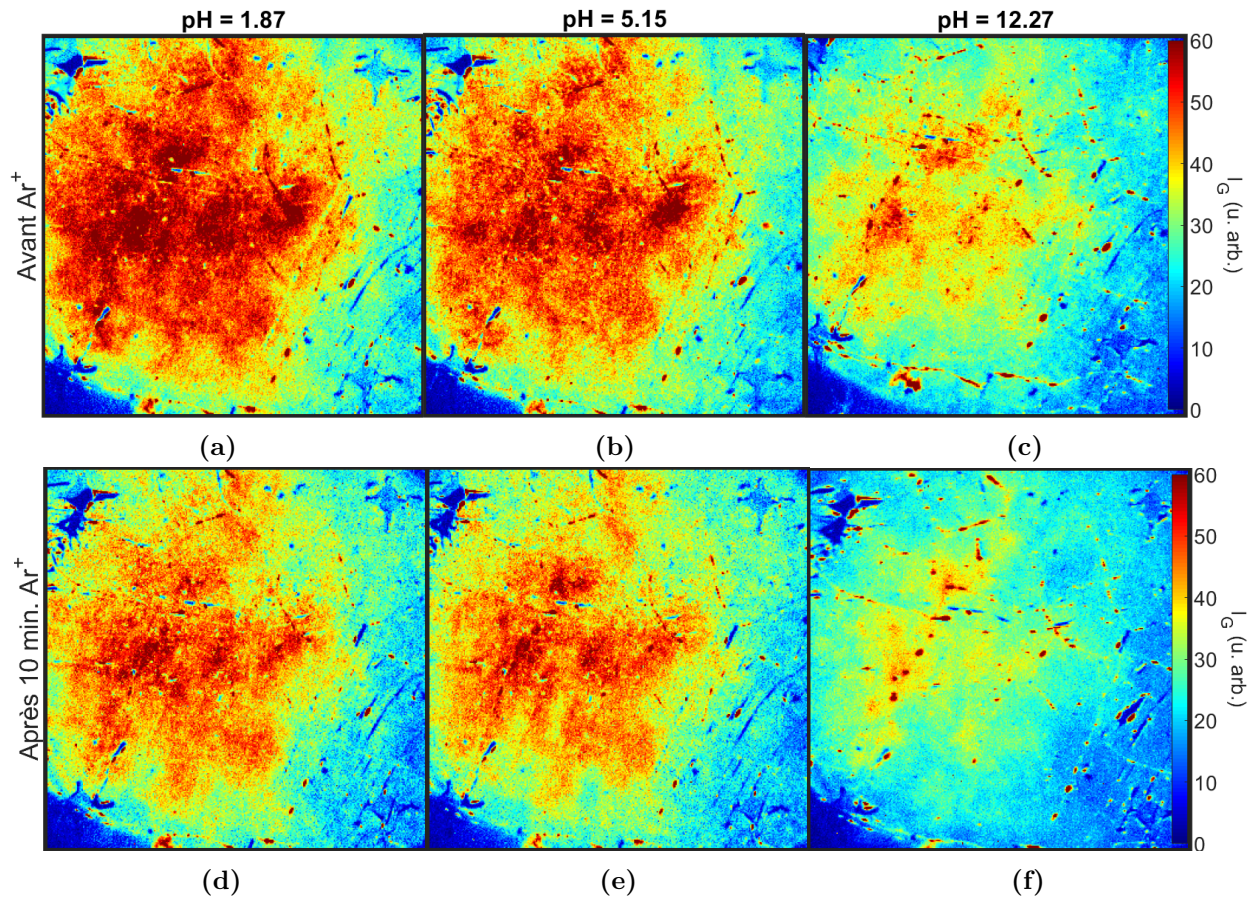


**Figure A.1 – Carte Raman de  $I_D$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche, par un pH=5.15 dans la colonne du centre et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .

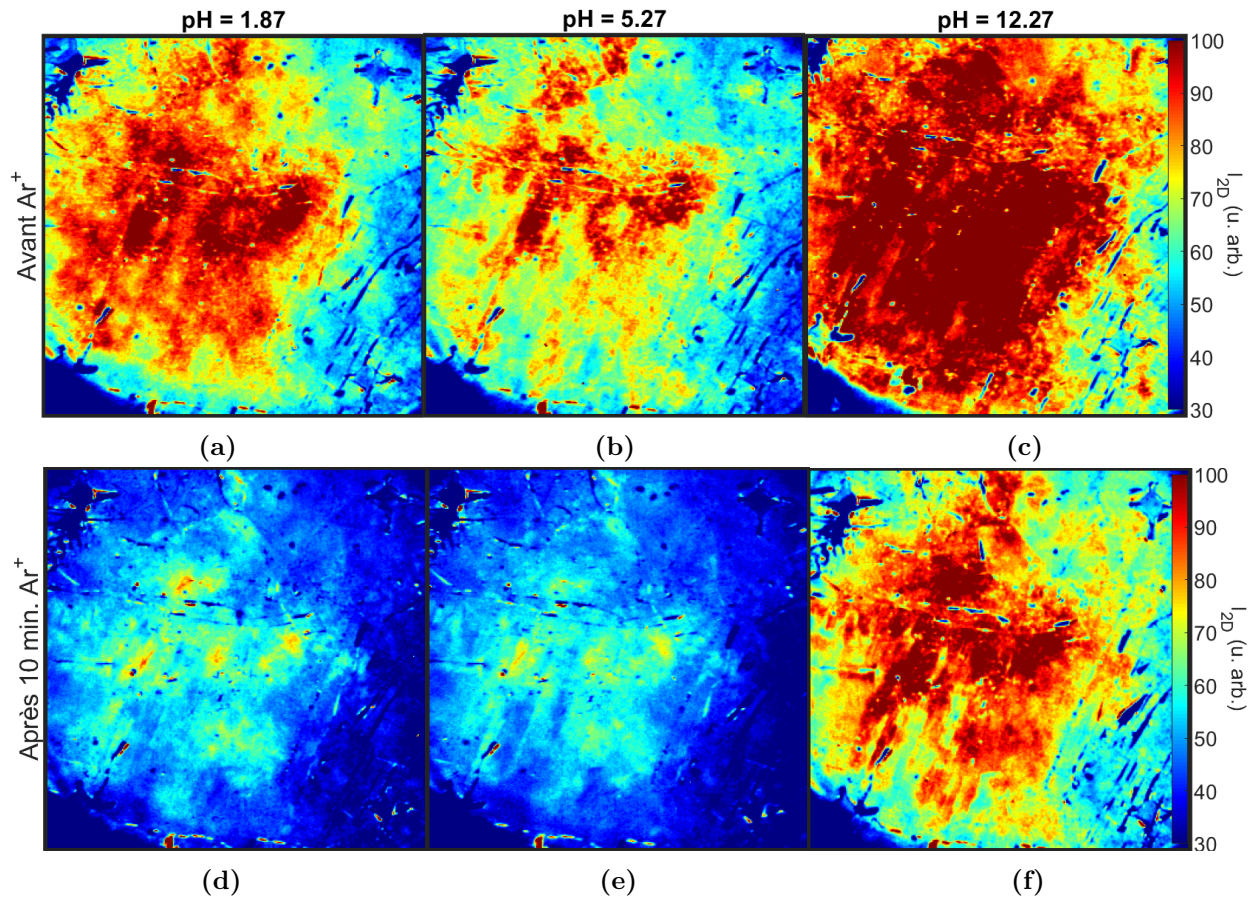


**Figure A.2 – Carte Raman de  $I_D$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon B.** L'échantillon est dopé par un  $\text{pH}=2.06$  dans la colonne de gauche, par un  $\text{pH}=5.27$  dans la colonne du centre et par un  $\text{pH}=12.33$  dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut, après un premier bombardement dans la rangée centrale et après un second bombardement dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .



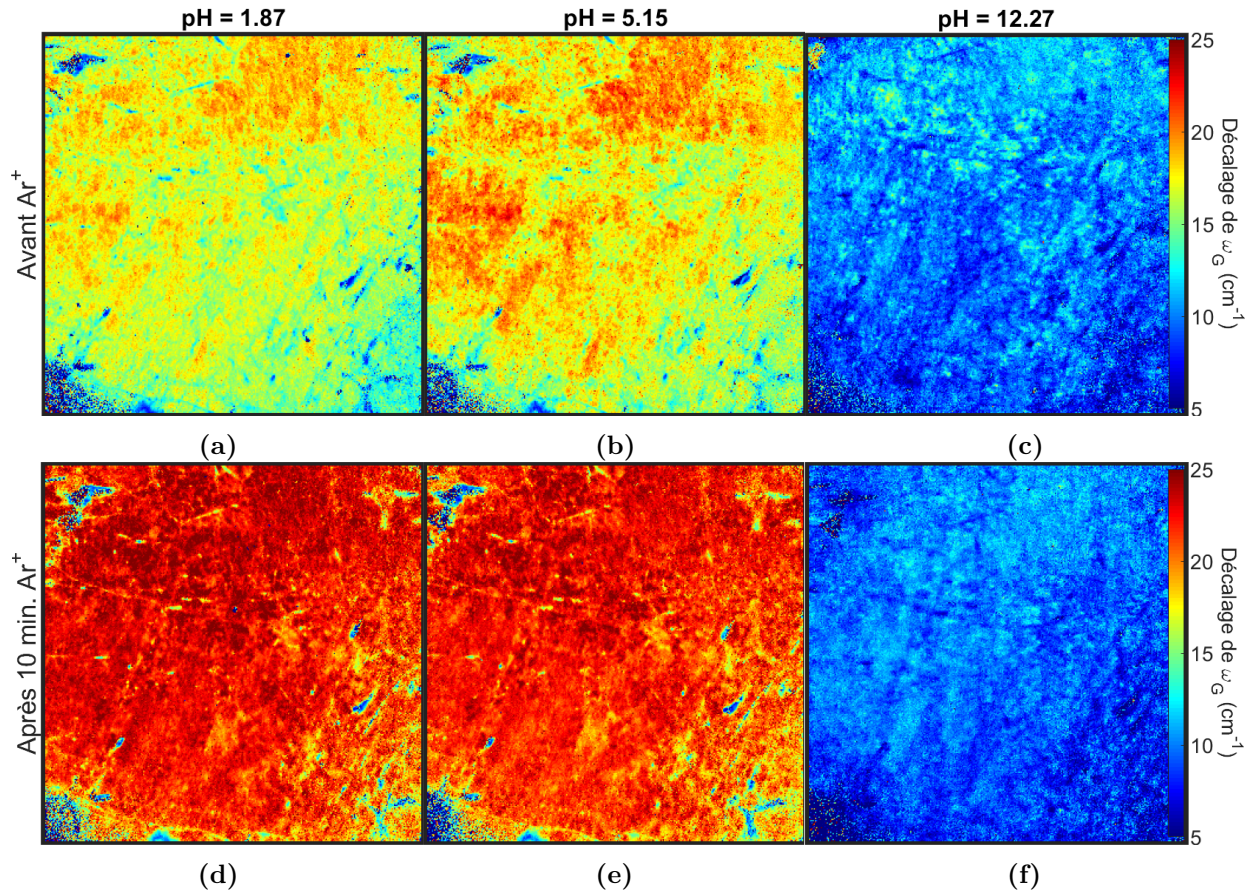


**Figure A.3 – Carte Raman de  $I_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche, par un pH=5.15 dans la colonne du centre et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .

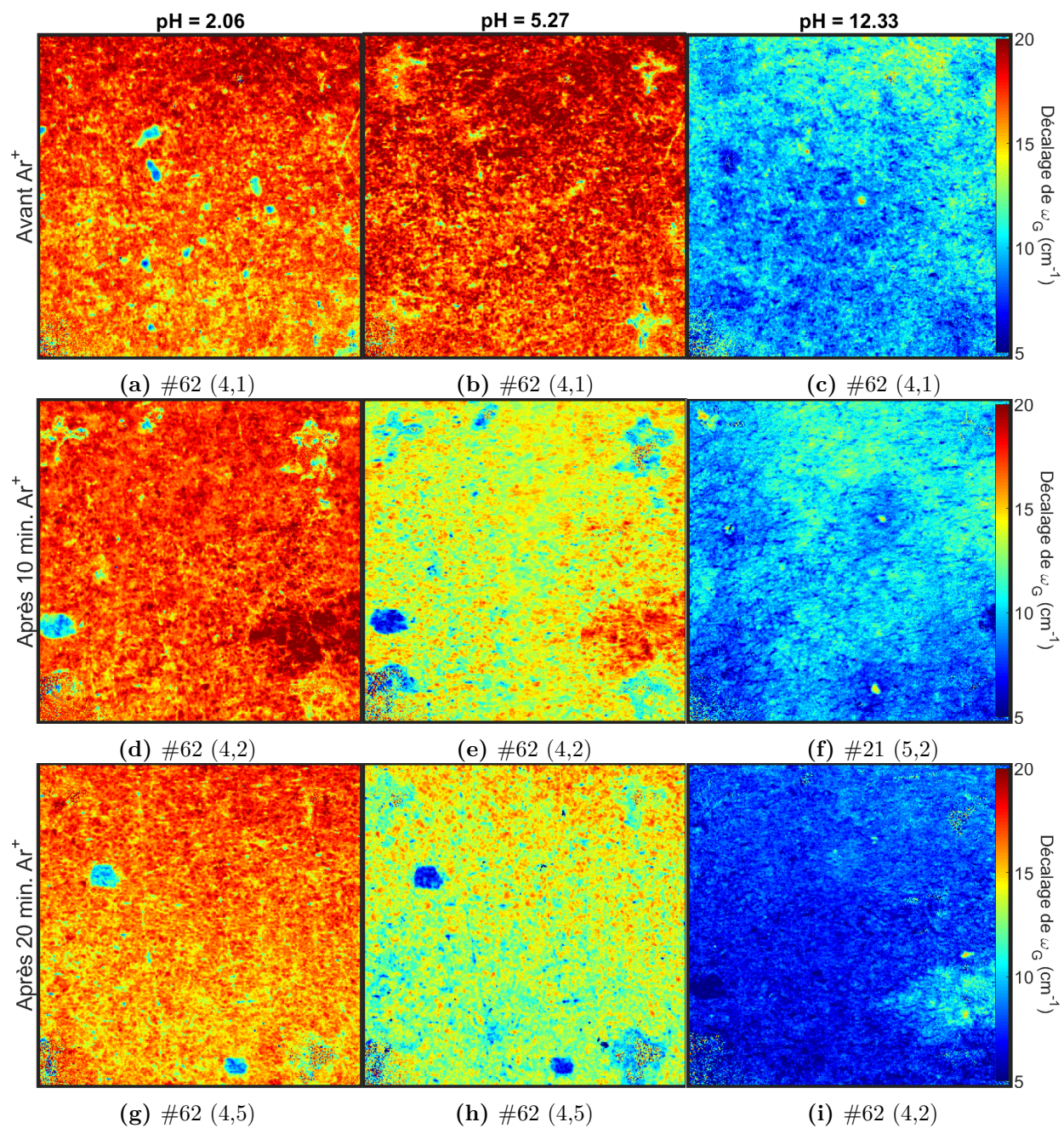


**Figure A.4 – Carte Raman de  $I_{2D}$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche, par un pH=5.15 dans la colonne du centre et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .

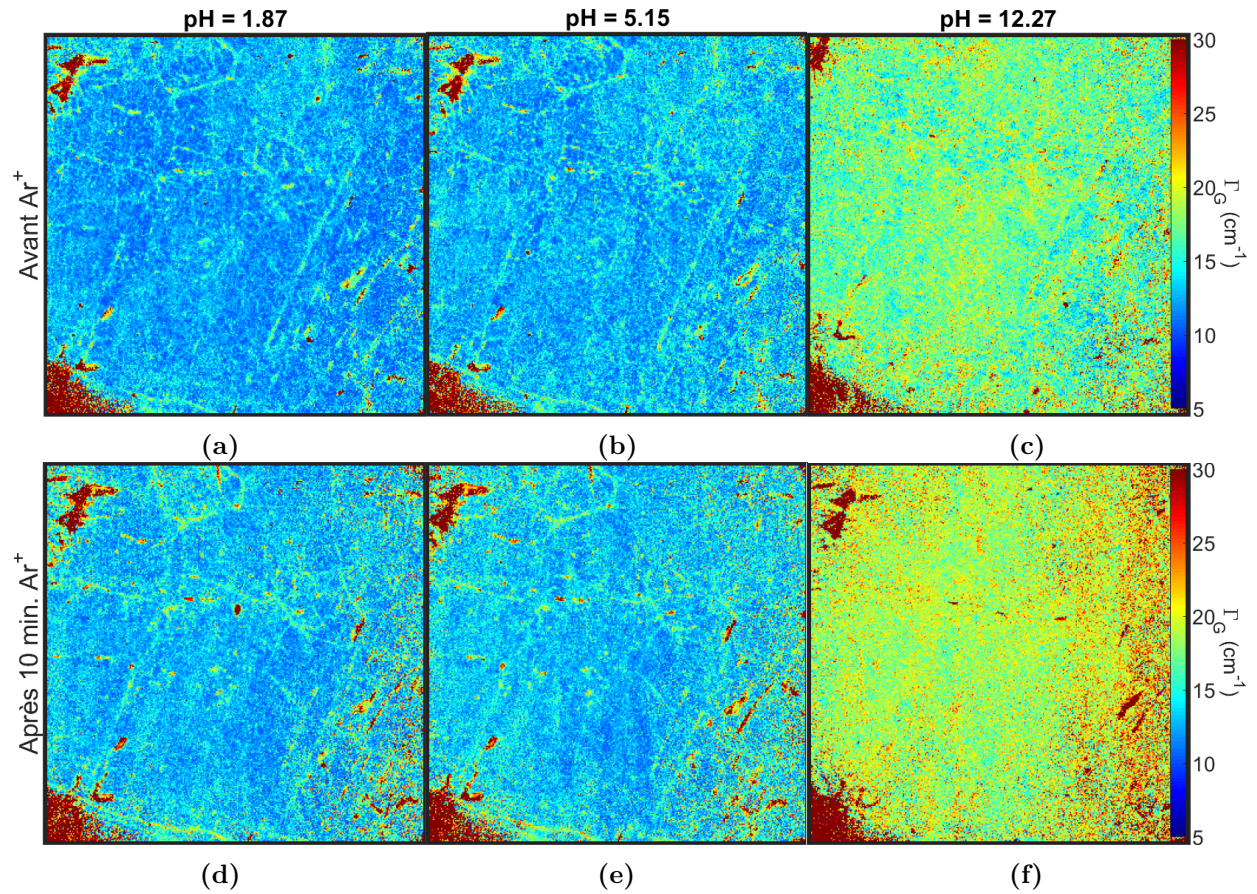
## A.2 Dopage



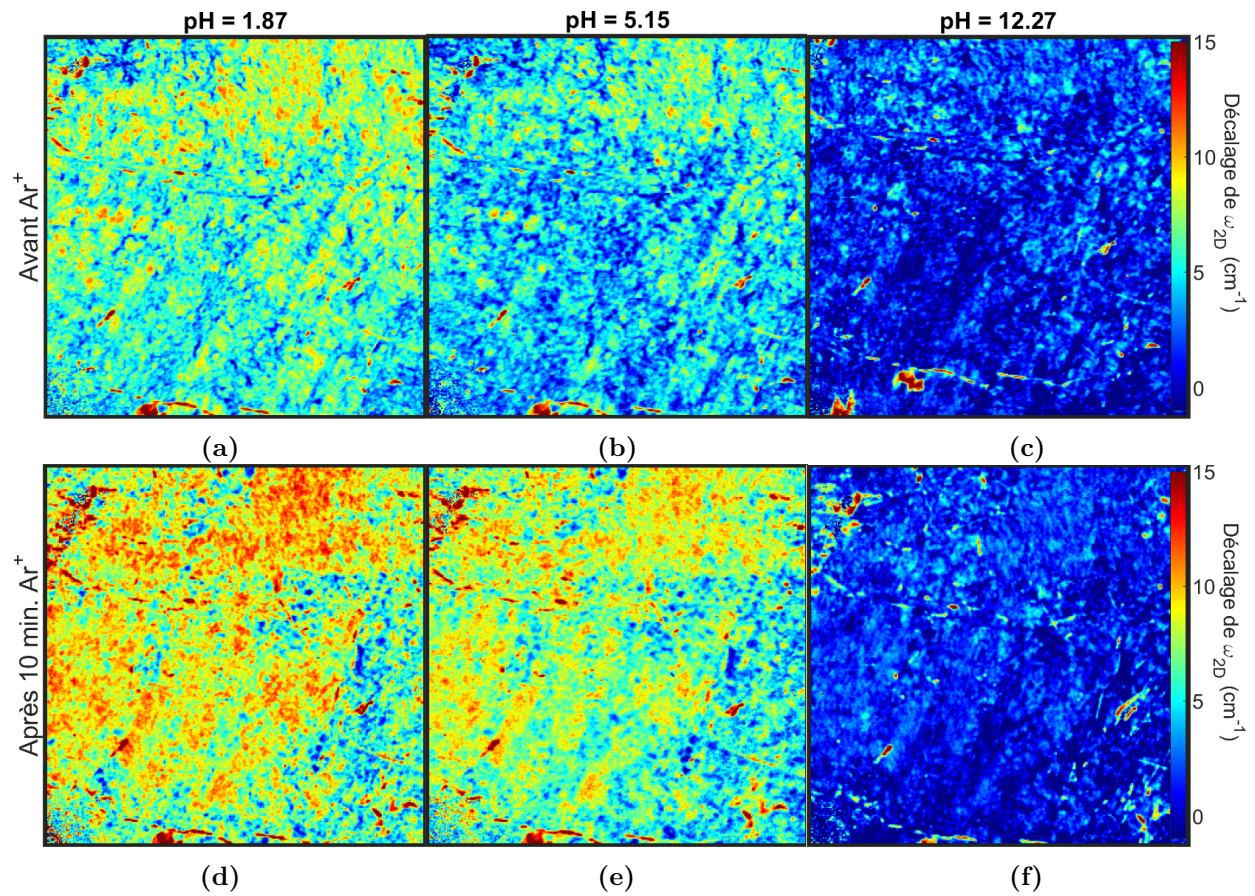
**Figure A.5 – Carte Raman du décalage de  $\omega_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche, par un pH=5.15 dans la colonne du centre et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .



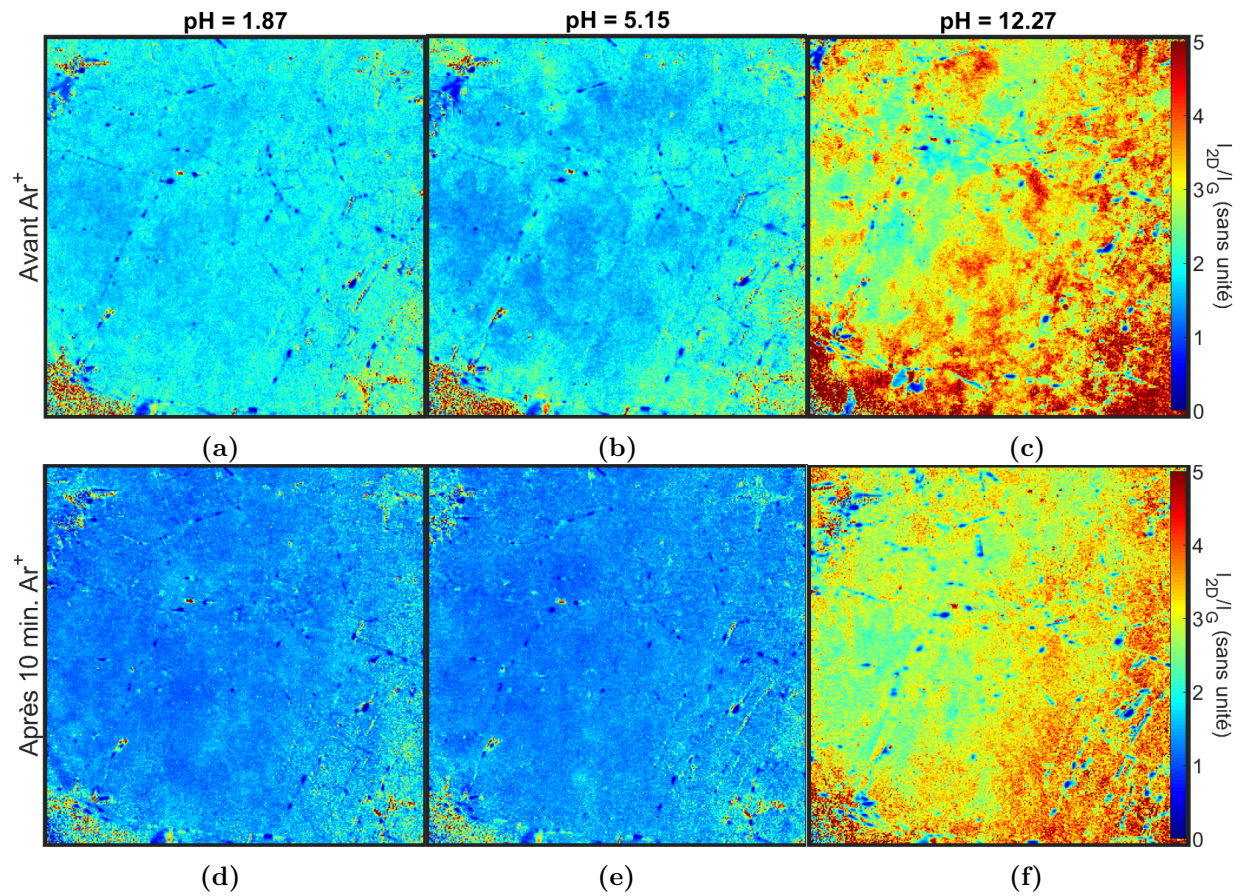
**Figure A.6 – Carte Raman du décalage de  $\omega_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon B.** L'échantillon est dopé par un pH=2.06 dans la colonne de gauche, par un pH=5.27 dans la colonne du centre et par un pH=12.33 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut, après un premier bombardement dans la rangée centrale et après un second bombardement dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .



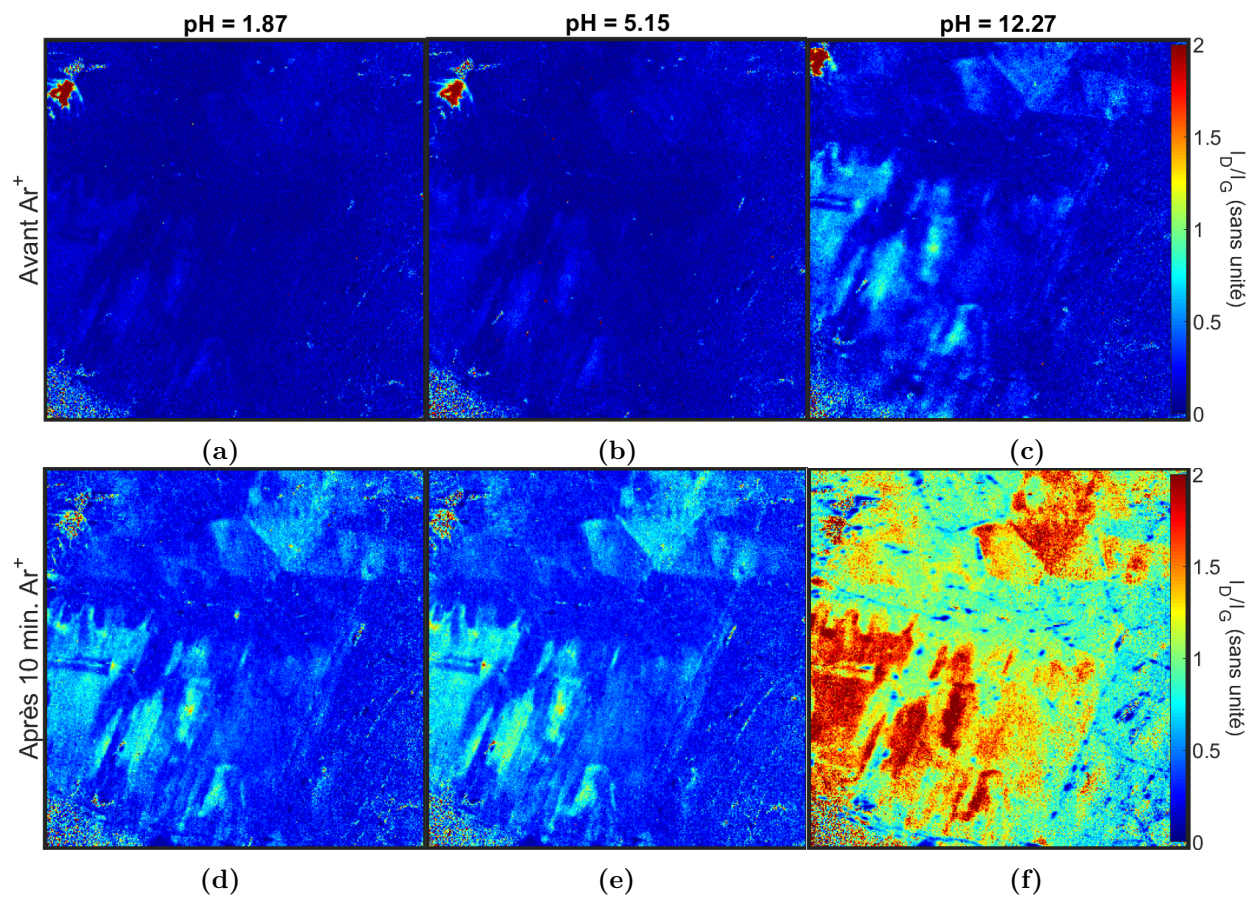
**Figure A.7 – Carte Raman du décalage de  $\Gamma_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche, par un pH=5.15 dans la colonne du centre et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .



**Figure A.8 – Carte Raman du décalage de  $\omega_{2D}$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche, par un pH=5.15 dans la colonne du centre et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .

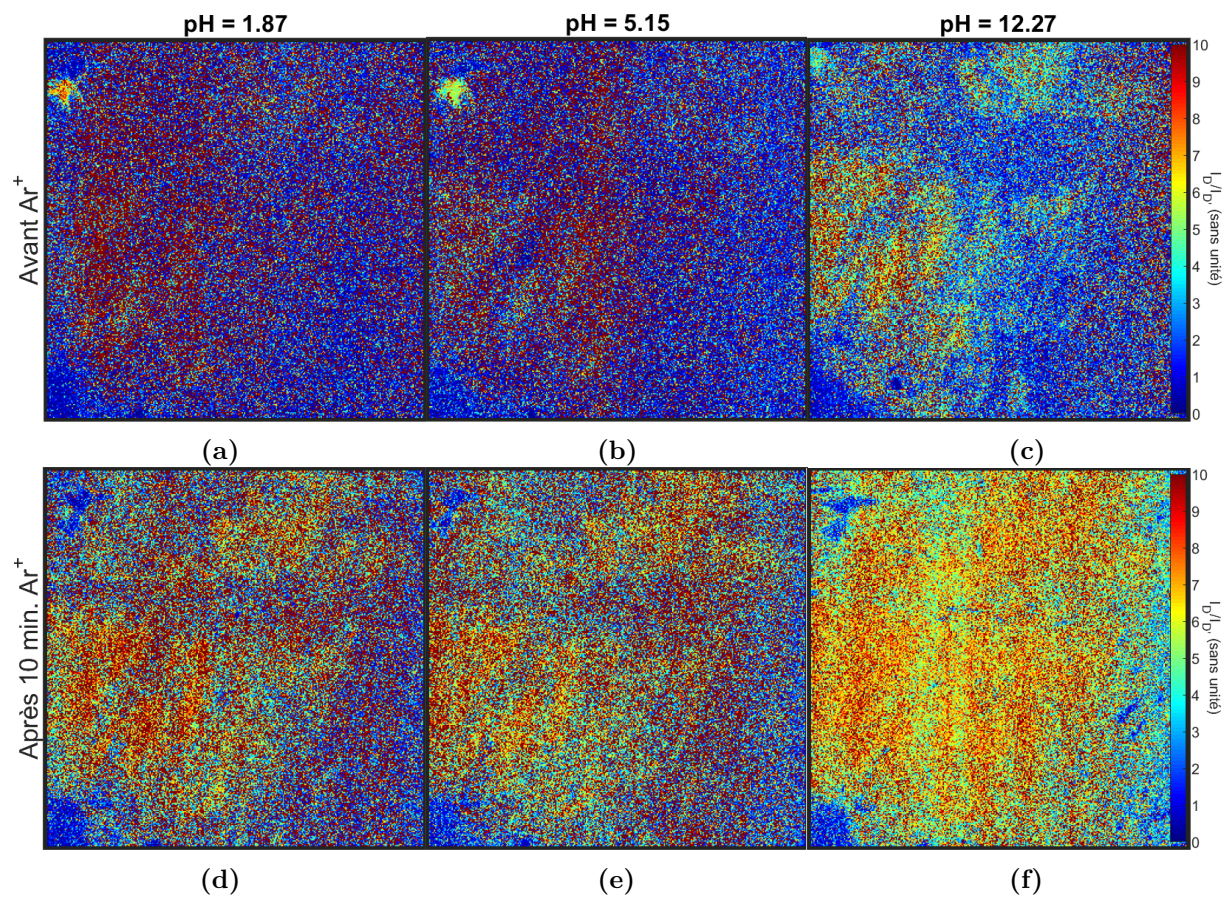


**Figure A.9 – Carte Raman du ratio  $I_{2D}/I_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche, par un pH=5.15 dans la colonne du centre et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .



**Figure A.10 – Carte Raman du ratio  $I_D/I_G$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche, par un pH=5.15 dans la colonne du centre et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .





**Figure A.11 – Carte Raman du ratio  $I_D/I_{D'}$  en fonction du dopage avant et après le bombardement pour l'échantillon A.** L'échantillon est dopé par un pH=1.87 dans la colonne de gauche, par un pH=5.15 dans la colonne du centre et par un pH=12.27 dans la colonne de droite. Les cartes ont été prises avant le bombardement dans la rangée du haut et après dans la rangée du bas. Chaque carte a une taille de  $130 \times 130 \mu\text{m}^2$ .

## Annexe B : Images optiques

### B.1 Échantillon A

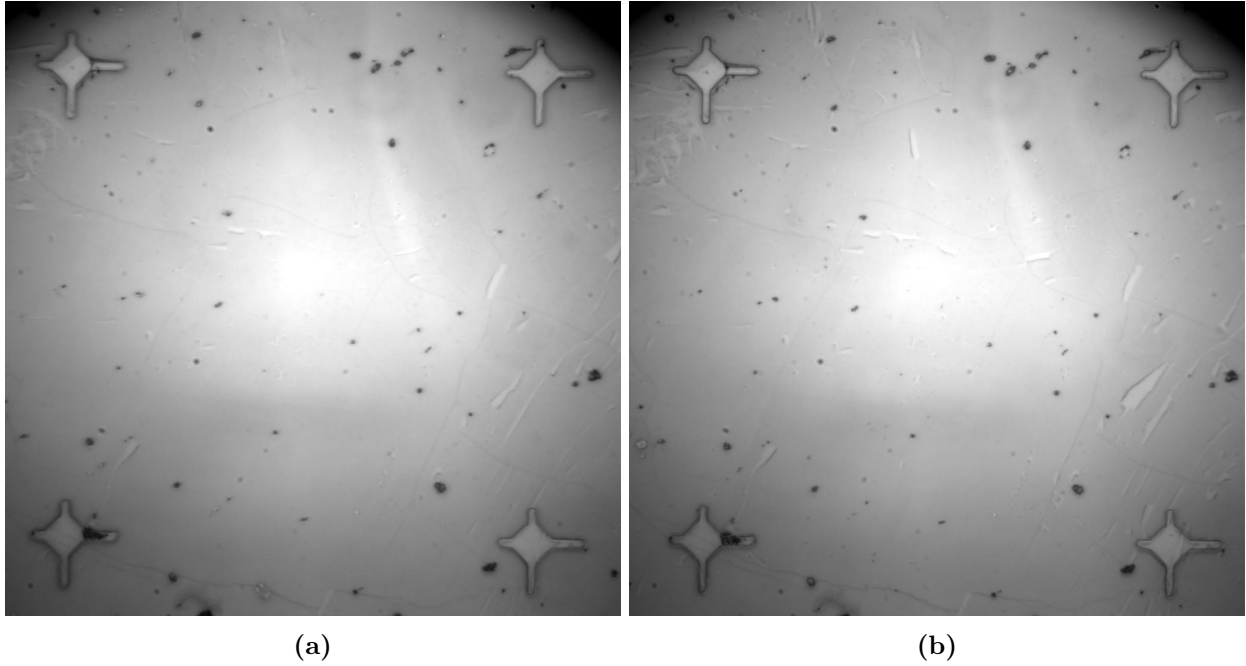
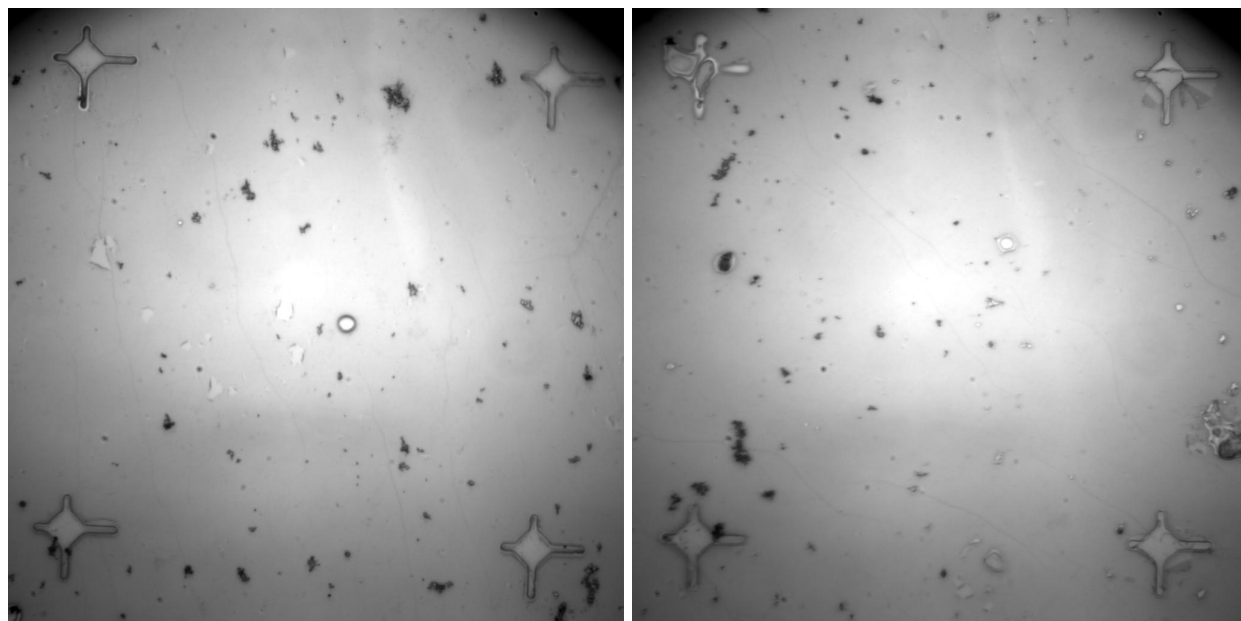


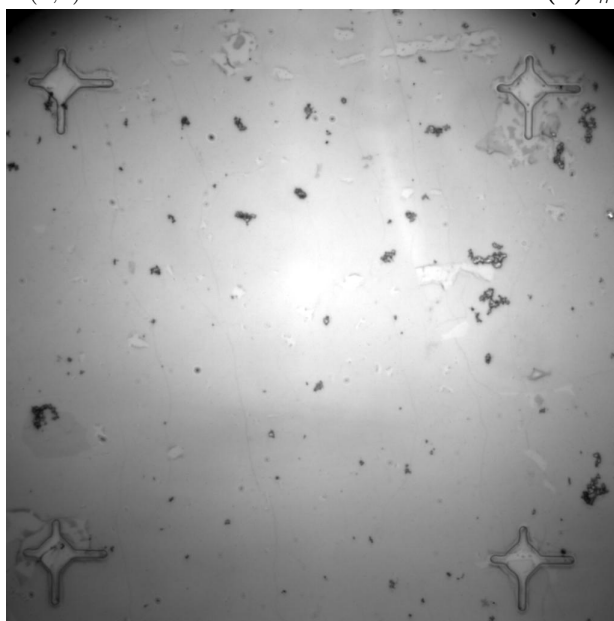
Figure B.1 – Image optique échantillon A pH=12.27. a) avant  $\text{Ar}^+$ , b) après  $\text{Ar}^+$ .

## B.2 Échantillon B



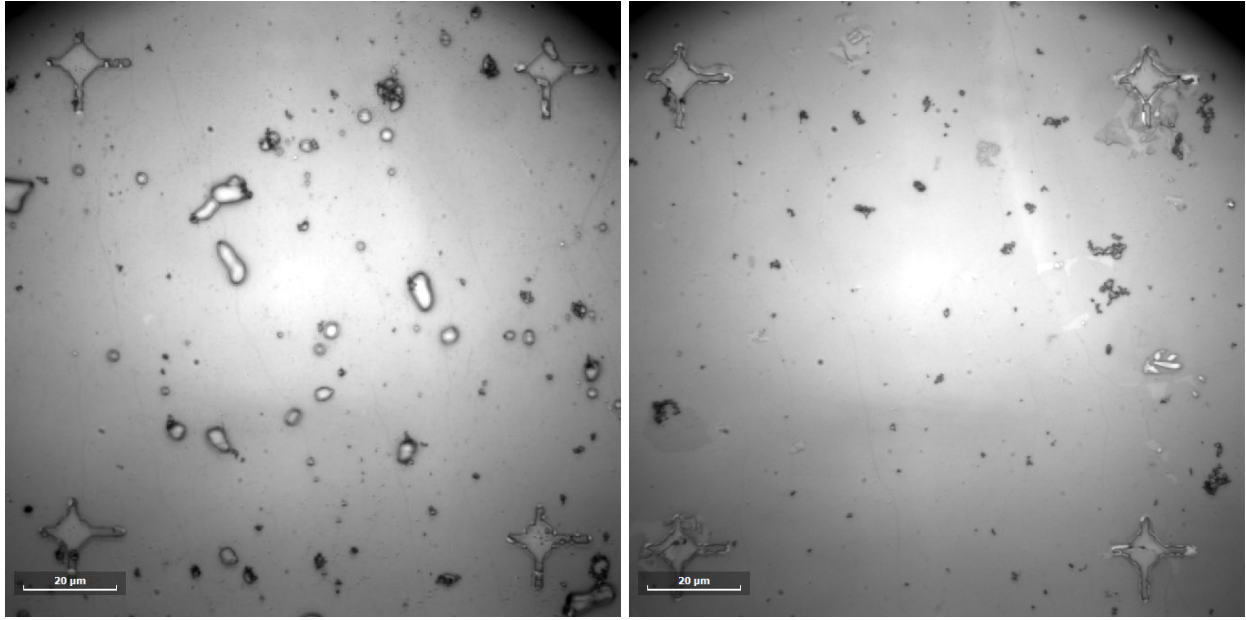
(a) #62 (4,1)

(b) #21 (5,2)



(c) #62 (4,2)

**Figure B.2 – Image optique échantillon B pH=12.33.** a) avant  $\text{Ar}^+$ , b) après 10 minutes  $\text{Ar}^+$ , c) après 20 minutes  $\text{Ar}^+$ .



(a) #62 (4,1)

(b) #21 (5,2)

**Figure B.3** – Image optique échantillon B pH=2.06. a) avant  $\text{Ar}^+$ , b) après 10 minutes  $\text{Ar}^+$ .

## Annexe C : Résultats d'analyse supplémentaire

### C.1 Masques et analyse par composante principale

Avant de poursuivre la discussion, il est important d'expliquer comment les données ont été traitées pour obtenir les différentes distributions que l'on retrouve à la figure 4.19. Avant de faire l'ajustement d'une fonction lorentzienne pour chaque bande par la méthode des moindres carrés, les données sont triées par une analyse en composante principale. Le tri permet de regrouper les données en dix sous-groupes pour faciliter le retrait du bruit de fond. Chaque donnée faisant partie d'un sous-groupe possède une combinaison linéaire des composantes principales similaire. Ces sous-groupes sont appelés «masques» (voir figure C.1). Par la suite, il est possible de regrouper manuellement certains masques ensemble. Par exemple, les masques correspondant à des déchirures, des «folds», des «wrinkles» et des bicouches ont été regroupés et mis de côté puisque l'on s'intéresse plutôt à la monocouche de graphène. Le reste des masques correspondant à la monocouche de graphène ont été regroupés en trois masques manuellement en comparant la distribution du ratio  $I_D/I_{D'}$  pour chaque masque restant (voir figure C.3). Autrement dit, avec l'histogramme du ratio  $I_D/I_{D'}$  pour chaque masque (voir figure C.2), les distributions similaires ont été combinées jusqu'à ce qu'il ne reste que trois distributions un peu plus distinctes (voir figure C.5).

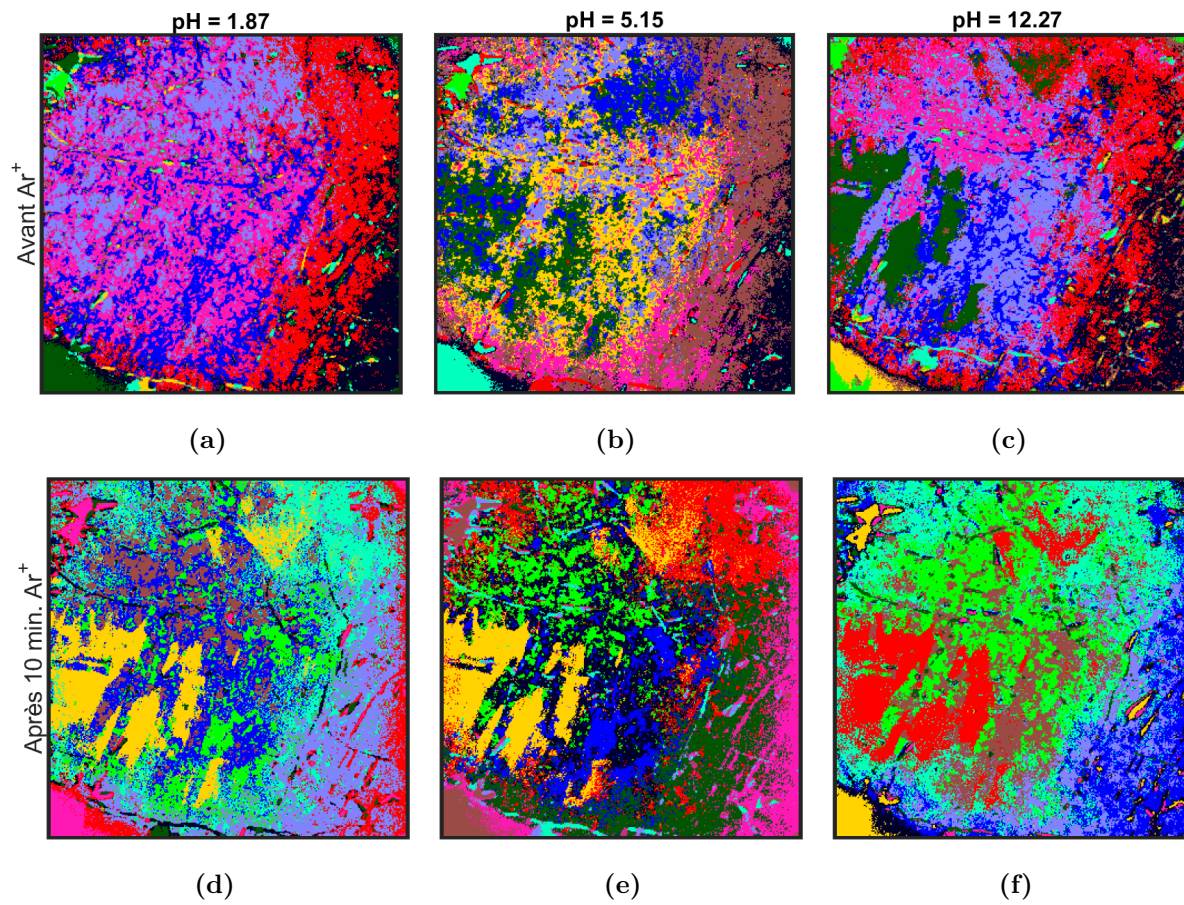
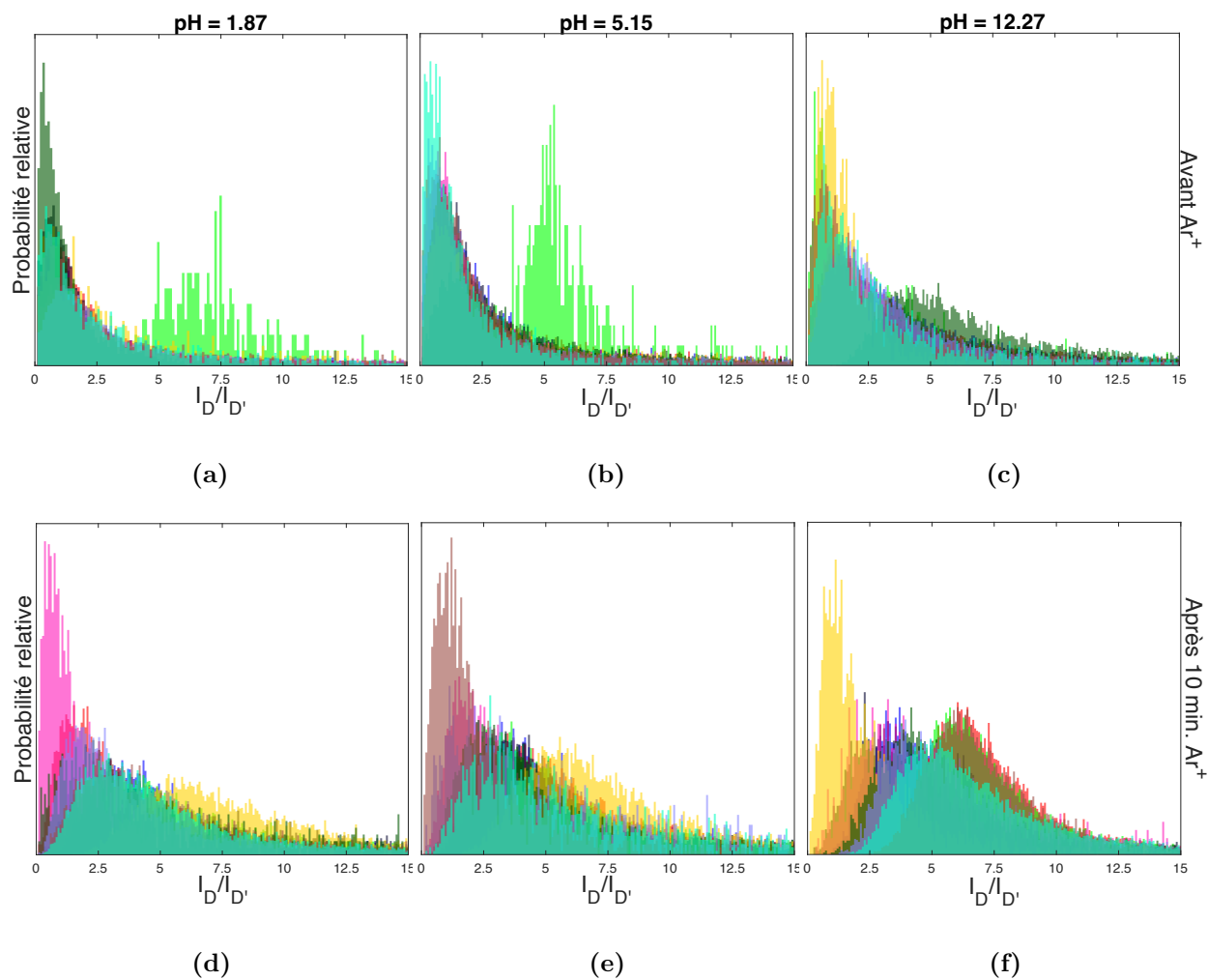
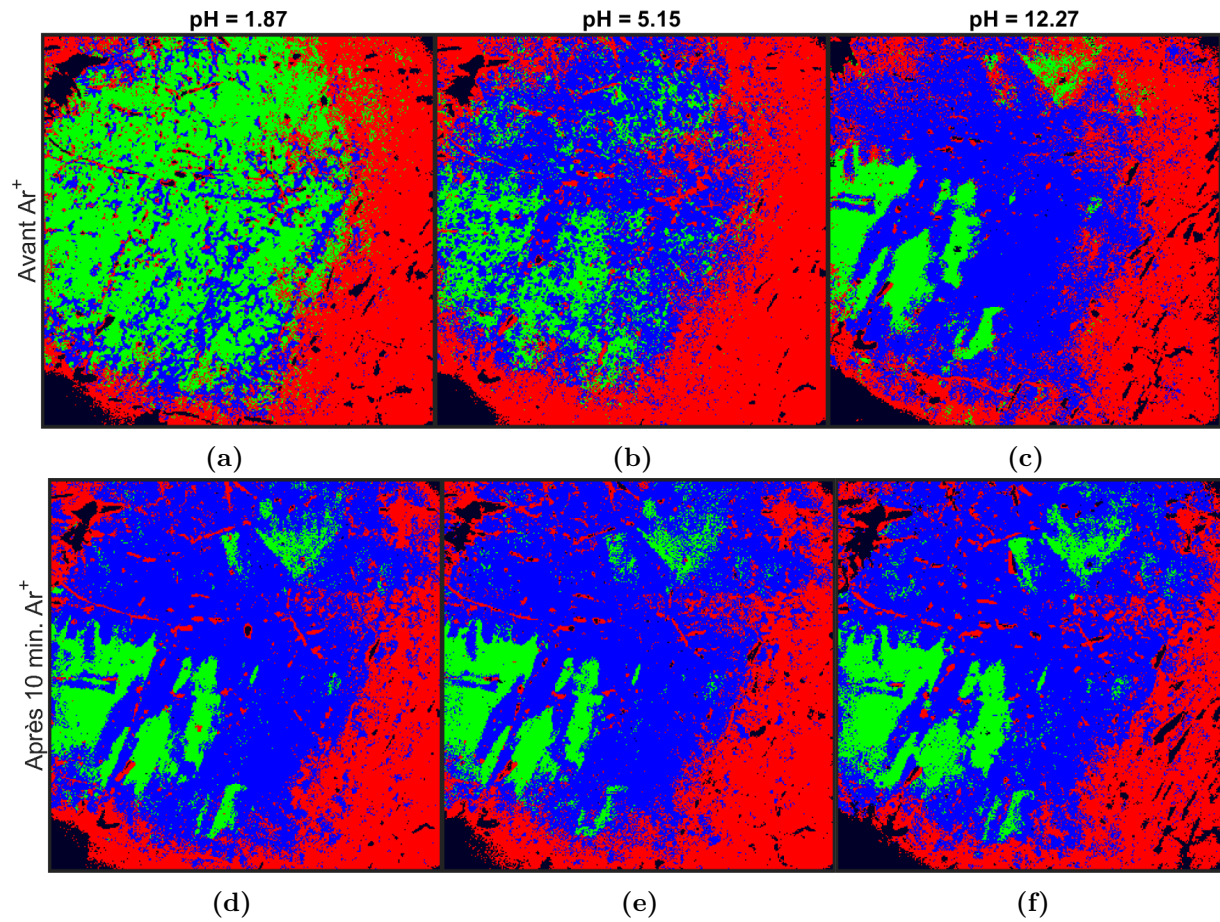


Figure C.1 – Masques avant combinaison.



**Figure C.2** – Probabilité relative du ratio d'intensité entre la bande D et D' pour chaque masque de la figure C.1.

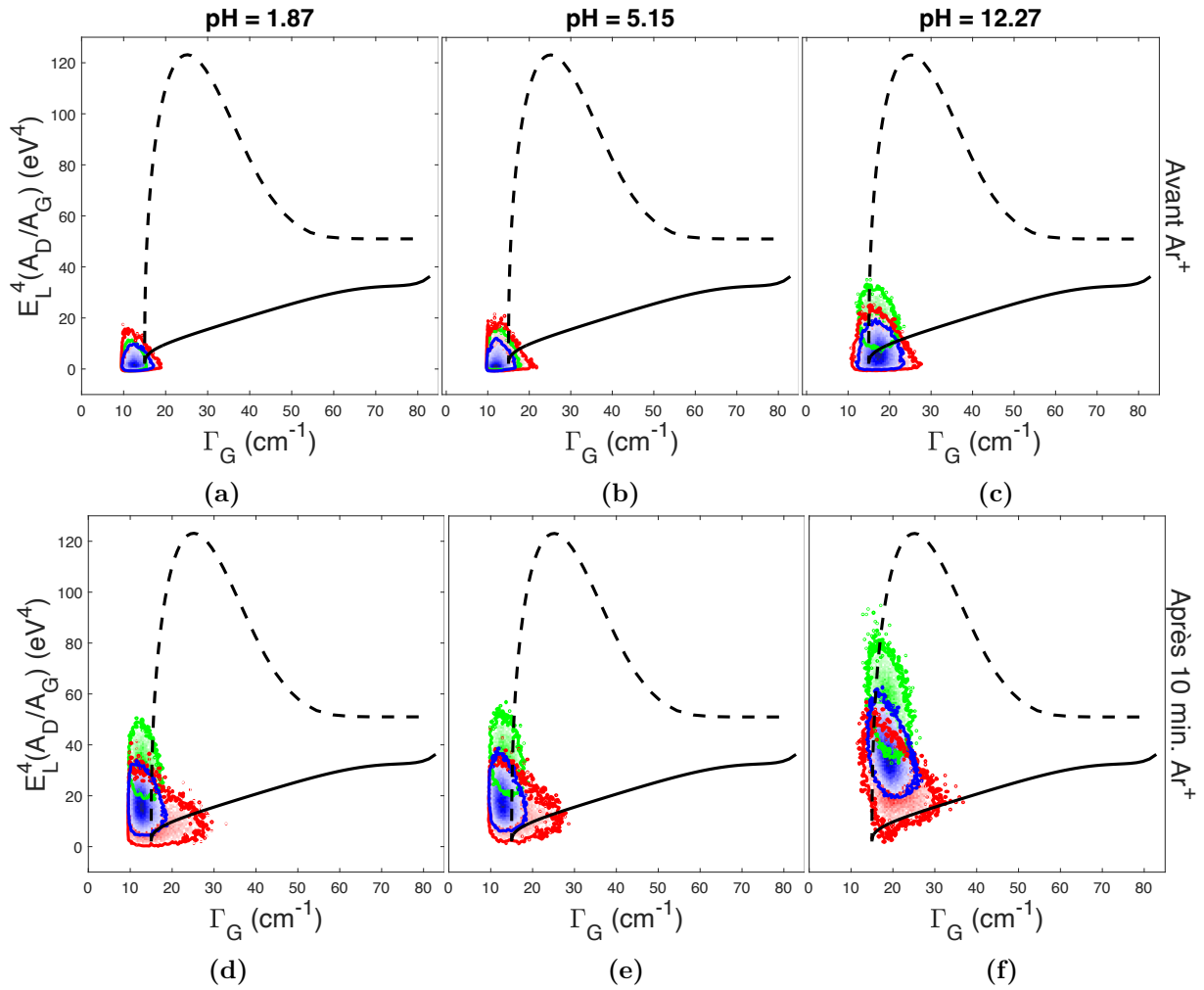
## C.2 Masques pour l'analyse des défauts



**Figure C.3** – Masques utilisés pour l'analyse des défauts de l'échantillon A.

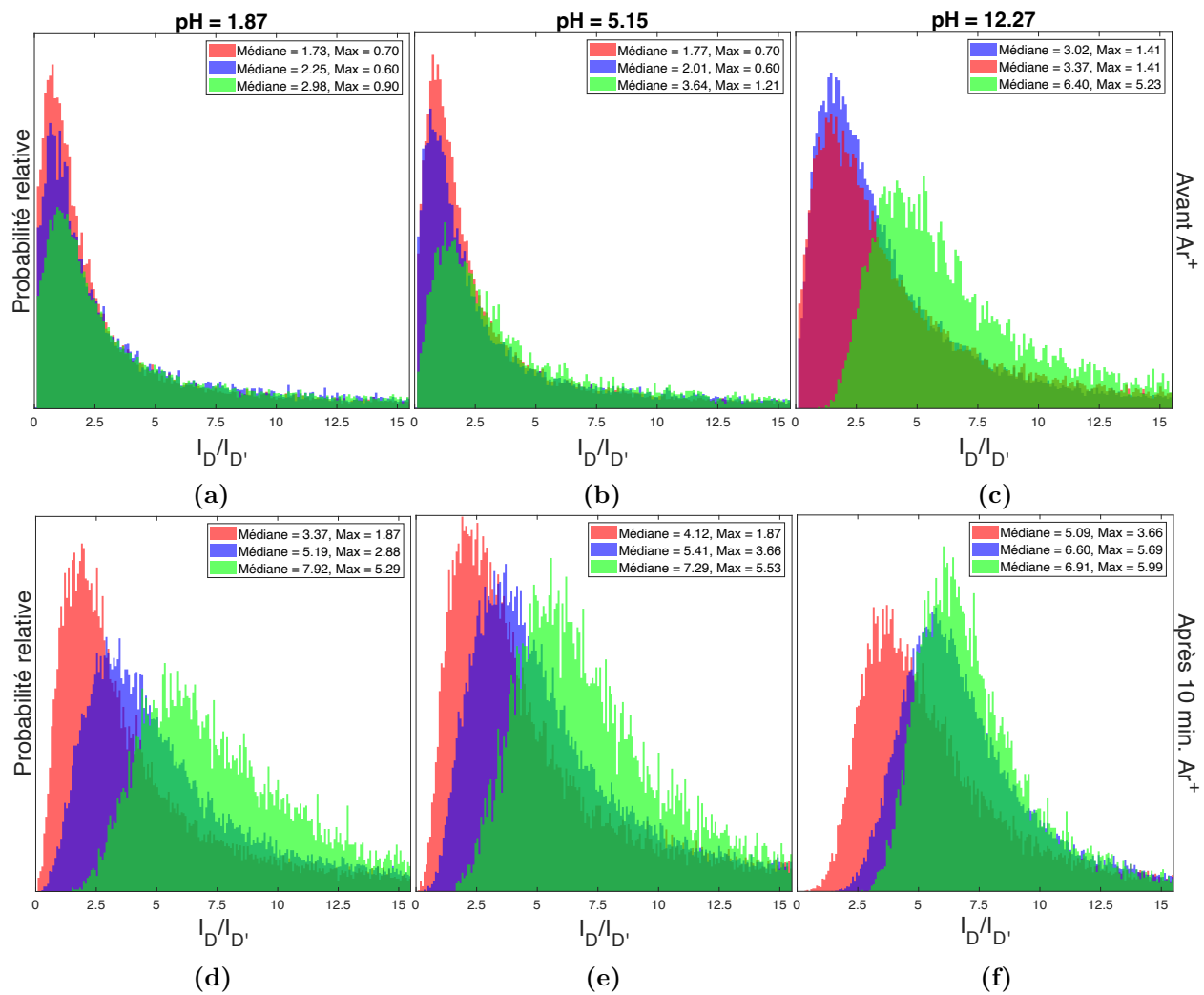


### C.3 Analyse de *Cançado et al.*



**Figure C.4** – Diagramme de phase Raman du graphène. Ratio d'intensité intégré entre la bande D et G multiplié par l'énergie d'excitation à la quatrième puissance en fonction de la pleine largeur à mi-hauteur de la bande G pour chaque masque présenté à la figure C.3 superposé sur la courbe présenté dans l'article de *Cançado et al.* [34].

#### C.4 Analyse de la distribution de $I_D/I_{D'}$



**Figure C.5** – Probabilité relative du ratio d'intensité entre la bande D et D' pour chaque masque de la figure C.3.