

Université de Montréal

**Étude par imagerie Raman du dopage d'échantillons de graphène  
hydrogéné**

par  
Émile Godbout

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

Août 2023

©Émile Godbout, 2023

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

---

*Ce mémoire intitulé*

**Étude par imagerie Raman du dopage d'échantillons de graphène  
hydrogéné**

*Présenté par*  
**Émile Godbout**

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

**François Schiettekatte**

Président

**Richard Martel**

Directeur de recherche

**Sébastien Francoeur**

Codirecteur de recherche

**Ahmad Hamdan**

Membre du jury

## Résumé

Depuis une vingtaine d'années, le graphène est étudié à travers le monde pour ses propriétés opto-électroniques remarquables. Malgré tous ces efforts et la simplicité apparente de ce feuillet monoatomique de carbone, sa physique subtile continue de surprendre et reste à découvrir.

Cette étude exploratoire vise à évaluer l'effet du dopage et de l'hydrogénation sur le spectre Raman du graphène afin de mieux comprendre les propriétés électroniques sous-jacentes. Pour ce faire, on utilise le RIMA, un imageur Raman hyperspectral qui se distingue des montages Raman traditionnels par sa capacité à produire rapidement des cartes Raman d'une centaine de microns de côté, ce qui permet de résoudre spatialement les propriétés de l'échantillon en plus d'avoir un nombre statistique de spectres.

Les échantillons sont produits intégralement dans nos laboratoires et chaque procédé est contrôlé et détaillé dans ce mémoire. Le graphène est synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) puis exposé à un faisceau d'hydrogène atomique à haute température pour former des liens C–H sur la surface. Le dopage est généré et contrôlé en immergeant simplement l'échantillon dans une solution de pH variable en ayant préalablement déposé des nanoparticules de platine à sa surface. L'équilibre chimique impliquant le couple rédox Pt/PtO permet de fixer son énergie à un pH donné et d'effectuer un transfert de charge efficace avec le graphène. On obtient ainsi un dopage ajustable, allant d'un fort dopage  $p$  à un faible dopage  $n$ .

Nos résultats révèlent la présence d'un mécanisme de dégradation inattendu relié à l'exposition continue au laser qui suggère une migration de l'hydrogène à la surface pour se concentrer dans la région irradiée. L'évolution des propriétés optiques laisse croire qu'on atteint une densité suffisante d'hydrogène pour modifier la structure de bandes du graphène et le rendre significativement semi-conducteur. Les cartes Raman ont aussi révélé que l'hydrogénation ne semble pas homogène à l'échelle de nos mesures. La densité de défauts a été quantifiée avec deux méthodes différentes qui sont généralement en accord.

Au niveau du dopage, notre méthode ne semble pas produire un transfert de charges aussi important que prévu par la loi de Nernst, ce qui pourrait être expliqué par un mauvais contact entre le platine et le graphène. Par contre, on observe en général les tendances prévues dans la littérature, mais avec un décalage en énergie qui pourrait être expliqué par une augmentation du travail de sortie du graphène de 100-200 meV après hydrogénation.

**Mots clés : Graphène, Spectroscopie Raman, Hydrogène, Graphène hydrogéné, Dopage, Défauts, RIMA**

## Abstract

For the past twenty years, graphene has been studied worldwide for its remarkable optoelectronic properties. Despite all these efforts and the apparent simplicity of this monoatomic sheet of carbon, its subtle physics continues to surprise and remains to be discovered.

The aim of this exploratory study is to assess the effect of doping and hydrogenation on the Raman spectrum of graphene, in order to better understand the underlying electronic properties. To do this, we are using RIMA, a hyperspectral Raman imager that differs from traditional Raman setups in its ability to rapidly produce Raman maps of around 100 microns on a side, enabling us to spatially resolve the properties of the sample in addition to having a statistical number of spectra.

The samples are produced entirely in our laboratories, and each process is controlled and detailed in this thesis. Graphene is synthesized by chemical vapor deposition (CVD), then exposed to a high-temperature atomic hydrogen beam to form C–H bonds on the surface. Doping is generated and controlled simply by immersing the sample in a solution of variable pH, having previously deposited platinum nanoparticles on its surface. The chemical equilibrium involving the redox couple Pt/PtO enables its energy to be fixed for a given pH and an efficient charge transfer to take place with the graphene. This results in an adjustable doping, ranging from high  $p$ -doping to low  $n$ -doping.

Our results reveal the presence of an unexpected degradation mechanism linked to continuous laser exposure, suggesting hydrogen migration across the surface to concentrate in the irradiated region. The evolution of optical properties suggests that a sufficient density of hydrogen is reached to modify the band structure of graphene and render it significantly semiconducting. Raman maps also revealed that hydrogenation does not appear to be homogeneous at the scale of our measurements. Defect density was quantified using two different methods which are in general agreement.

In terms of doping, our method does not seem to produce as much charge transfer as predicted by Nernst's law, which could be explained by poor contact between platinum and graphene. On the other hand, we generally observe the trends predicted in the literature, but with an energy shift that could be explained by an increase in graphene work function of 100-200 meV after hydrogenation.

**Key words : Graphene, Raman spectroscopy, Hydrogen, Hydrogenated graphene, Doping, Defects, RIMA**

# Table des matières

<b>Résumé</b> . . . . .	<b>i</b>
<b>Abstract</b> . . . . .	<b>ii</b>
<b>Table des matières</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>Liste des figures</b> . . . . .	<b>vi</b>
<b>Liste des tableaux</b> . . . . .	<b>viii</b>
<b>Notation</b> . . . . .	<b>ix</b>
<b>Remerciements</b> . . . . .	<b>x</b>
<b>Introduction</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>Théorie</b> . . . . .	<b>3</b>
2.1 Propriétés générales du graphène . . . . .	3
2.2 Spectroscopie Raman du graphène . . . . .	4
2.2.1 Principes de base . . . . .	4
2.2.2 Mécanismes spécifiques . . . . .	6
2.3 Dopage par solution pH . . . . .	9
2.4 Effet du dopage . . . . .	12
2.5 Effet des défauts ponctuels . . . . .	17
2.6 Séparation des défauts et du dopage . . . . .	22
2.6.1 Quantification des défauts . . . . .	24
2.6.2 Dimension et nature des défauts . . . . .	25
2.7 Effets de l'hydrogénation . . . . .	28
2.7.1 Hydrogénation et propriétés chimiques . . . . .	28
2.8 Propriétés électroniques et optiques . . . . .	31
<b>Méthodes expérimentales</b> . . . . .	<b>33</b>
3.1 Résumé . . . . .	33
3.2 Préparation du cuivre . . . . .	35
3.3 Croissance CVD . . . . .	35
3.3.1 Principes généraux . . . . .	35
3.3.2 Protocoles détaillés . . . . .	36
3.4 PMMA . . . . .	37
3.4.1 Principes généraux . . . . .	37

3.4.2	Protocole détaillé . . . . .	37
3.5	RIE . . . . .	38
3.6	Transfert . . . . .	38
3.6.1	Gravure Cu : protocole détaillé . . . . .	40
3.6.2	Transfert du graphène : protocole détaillé . . . . .	40
3.6.3	Remarques . . . . .	40
3.7	Gravure du PMMA . . . . .	40
3.7.1	Principes généraux . . . . .	40
3.7.2	Protocole détaillé . . . . .	41
3.7.3	Remarques . . . . .	41
3.8	Hydrogénation . . . . .	42
3.8.1	Principes généraux . . . . .	42
3.8.2	Protocole détaillé . . . . .	42
3.9	Dépôt de platine . . . . .	44
3.10	Dopage . . . . .	44
3.11	RIMA . . . . .	45
	<b>Méthodes numériques . . . . .</b>	<b>48</b>
4.1	<i>Background</i> (ou Artefact) . . . . .	48
4.2	<i>Filtering</i> . . . . .	49
4.3	<i>Fit</i> . . . . .	49
4.4	Masques . . . . .	50
	<b>Résultats . . . . .</b>	<b>53</b>
5.1	Exemples de spectres . . . . .	54
5.1.1	H0 . . . . .	54
5.1.2	H30 . . . . .	56
5.1.3	H60 . . . . .	58
5.1.4	Comparaison H0, H30, H60 . . . . .	59
5.2	Dégradation des échantillons . . . . .	62
5.3	Comparaison des cartes RIMA . . . . .	67
5.3.1	Résumé des cartes Raman . . . . .	68
	<b>Discussion . . . . .</b>	<b>76</b>
6.1	Analyse des défauts et dégradation . . . . .	76
6.1.1	Quantification des défauts . . . . .	76
6.1.2	Nature des défauts . . . . .	81
6.1.3	Dégradation laser . . . . .	81
6.2	Évaluation du niveau de dopage . . . . .	83
6.2.1	Impact de la valeur du travail de sortie WF . . . . .	84

<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>87</b>
<b>Annexe A : Théorie complémentaire</b> . . . . .	<b>93</b>
<b>Annexe B : Cartes Raman brutes</b> . . . . .	<b>94</b>
B.1 H0 vs H60 : sans pH . . . . .	94
B.2 H0 : pH = 2 vs pH = 12 . . . . .	98
B.3 H30 : pH = 2 vs pH = 12 . . . . .	102
B.4 H60 : pH = 2 vs pH = 12 . . . . .	105
B.5 H60Pt : pH = 10 . . . . .	108

## Liste des figures

2.1	Modèle atomique « boules-bâtonnets » du graphène. . . . .	3
2.2	Structure de bandes du graphène. . . . .	4
2.3	Mécanismes de diffusion Raman et Rayleigh. . . . .	5
2.4	Dispersion des phonons du graphène. . . . .	6
2.5	Exemples de mécanismes Raman. . . . .	8
2.6	Exemple de spectre Raman de graphène dégradé. . . . .	9
2.7	Diagramme énergétique du graphène et du couple rédox Pt/PtO pour différents pH. . . . .	11
2.8	Variation de $\omega_G$ , $\Gamma_G$ , $I_{2D}/I_G$ , $A_{2D}/A_G$ et $\omega_{2D}$ en fonction de la densité de charges et du niveau de Fermi. . . . .	14
2.9	Variation de $\omega_G$ , $\Gamma_G$ et $\omega_{2D}$ , en fonction de la densité de charges et du niveau de Fermi. . . . .	15
2.10	Variation de $I_D/I_G$ , $A_D/A_G$ , $I'_D/I_G$ , $A'_D/I_G$ , $I_D/I_{2D}$ et $A_D/A_{2D}$ , en fonction de la densité de charges et du niveau de Fermi. . . . .	16
2.11	Variation de $\omega_{2D}$ et de $\Gamma_{2D}$ en fonction de la densité de charges et du niveau de Fermi. . . . .	17
2.12	Spectres Raman pour différentes distances inter-défauts $L_d$ . . . . .	19
2.13	Variation de l'intensité des bandes $D$ , $G$ , $D'$ et $2D$ en fonction du temps d'exposition à un plasma d'oxygène. . . . .	20
2.14	Variation de la fréquence des bandes $D$ , $G$ , $D'$ et $2D$ en fonction de la distance moyenne entre les défauts. . . . .	21
2.15	Variation de la largeur à mi-hauteur des bandes $D$ , $G$ , $D'$ et $2D$ en fonction de la distance moyenne entre les défauts. . . . .	22
2.16	Rapport d'intensités intégrées $A_D/A_{2D}$ en fonction de la densité de défauts $n_d$ . . . . .	24
2.17	Dépendance au dopage du rapport d'intensités absolues $I_D/I_G$ modulé par l'énergie du laser $E_L$ et la densité de défauts $n_d$ . . . . .	25
2.18	Diagramme de phase Raman $(A_D/A_G)E_L^4$ en fonction de $\Gamma_G$ incluant les trajectoires d'amorphisation pour des défauts 0D et 1D, avec exemples de spectres Raman. . . . .	27
2.19	Structures atomiques d'isomères de graphane. . . . .	29
2.20	Diagramme énergétique du graphène pour différents travaux de sortie. . . . .	32
3.1	Organigramme de la production d'un échantillon de graphène . . . . .	34
3.2	Montage de transfert . . . . .	39
3.3	Procédé de rectification d'un cube RIMA. . . . .	46
4.1	Spectre du <i>background</i> . . . . .	49
4.2	Procédure de conception des masques . . . . .	52
5.1	Spectres Raman de l'échantillon non hydrogéné (H0) . . . . .	55
5.2	Spectres Raman de l'échantillon hydrogéné 30 minutes (H30) . . . . .	57
5.3	Spectres Raman de l'échantillon hydrogéné 60 minutes (H60) . . . . .	58
5.4	Spectres Raman des échantillons H0, H30 et H60 à pH = 2 . . . . .	60
5.5	Spectres Raman des échantillons H0, H30 et H60 à pH = 12 . . . . .	61

5.6	Dégradation de la surface de l'échantillon H60 . . . . .	63
5.7	Spectres Raman de l'échantillon H60 pH7 dans la région centrale « normale » et dans la région dégradée . . . . .	64
5.8	Images comparatives de l'échantillon H60 dégradé après une panne électrique . . . . .	66
5.9	Image optique de l'échantillon préliminaire après hydrogénation, sans pH ni dépôt de platine . . . . .	69
5.10	Cartes RIMA du rapport $A_D/A_{2D}$ de l'échantillon préliminaire avant et après hydrogénation(60min) . . . . .	70
5.11	Cartes RIMA du rapport $A_D/A_{2D}$ de l'échantillon H60 à pH2 et pH12 . . . . .	71
5.12	Cartes RIMA des fréquences de l'échantillon H30 à pH2 . . . . .	72
5.13	Cartes RIMA de $A_D/A_{2D}$ et de $\Gamma_{2D}$ de l'échantillon H30 à pH12 . . . . .	72
5.14	Image optique de l'échantillon H0 à pH = 12 . . . . .	73
5.15	Carte RIMA de l'échantillon H60Pt . . . . .	75
6.1	$A_D/A_{2D}$ en fonction du pH et de $E_F$ . . . . .	77
6.2	$A_D/A_G$ en fonction du pH et de $E_F$ . . . . .	78
6.3	$\omega_G$ en fonction du pH et de $n$ . . . . .	84
6.4	$\omega_G$ en fonction de $n$ pour différentes valeurs de travail de sortie. . . . .	86
A.1	Variation des rapports d'intensité intégrée $A_D/A_G$ , $A_{D'}/A_G$ et $A_{2D}/A_G$ en fonction de la distance moyenne entre les défauts $L_d$ . . . . .	93
B.1	Images de l'échantillon préliminaire après hydrogénation, sans pH ni dépôt de platine	95
B.2	Cartes RIMA de l'échantillon préliminaire avant et après hydrogénation(60min) . . .	97
B.3	Images de l'échantillon H0 . . . . .	99
B.4	Cartes RIMA de l'échantillon H0 (pH2 et pH12) . . . . .	101
B.5	Images de l'échantillon H30 . . . . .	102
B.6	Cartes RIMA de l'échantillon H30 (pH2 et pH12) . . . . .	104
B.7	Images de l'échantillon H60 . . . . .	105
B.8	Cartes RIMA de l'échantillon H60 (pH2 et pH12) . . . . .	107
B.9	Images de l'échantillon H60Pt . . . . .	108
B.10	Cartes RIMA de l'échantillon H60Pt (pH10) . . . . .	109

## Liste des tableaux

1	Résumé des paramètres d'hydrogénation et de dopage de chaque échantillon . . . . .	53
2	Valeurs expérimentales de $n_d$ selon différentes méthodes . . . . .	79

## Notation

On résume ici les principaux symboles employés et les termes associés pour désigner différentes quantités mentionnées dans le documents. Un symbole entre parenthèse indique une notation différente de celle de ce document, mais présente dans la littérature, dont dans certaines figures qui sont tirées directement d'articles.

$D, G, D', 2D (G')$	Bandes du spectre Raman du graphène
$I_X$	Intensité absolue de la bande X. Correspond à la hauteur du pic.
$A_X$	Intensité intégrée de la bande X. Correspond à l'aire sous la courbe du pic.
$\omega_X$	Fréquence de la bande X.
$\Gamma_X$	Largeur à mi-hauteur de la bande X.
$n_d (n_D, \sigma)$	Densité de défauts.
$L_d (L_D)$	Distance moyenne entre les défauts
$L_a$	Distance moyenne entre les grains monocristallins
$n$	Densité de charges.
$E_L$	Énergie du laser
$E_F$	Énergie au niveau de Fermi
$E_{Dirac}$	Énergie au point de Dirac
WF	Travail de sortie ( <i>Work Function</i> )
Gr-H	Graphène hydrogéné

## Remerciements

Ce mémoire marque évidemment la fin de ma maîtrise, mais il représente aussi la culmination de mon parcours académique. Je profite de ces quelques lignes pour remercier ceux et celles qui m'ont accompagné à travers ce cheminement, tant par leur contribution professionnelle que par leur support.

Merci à mon superviseur, Richard, pour ma formation scientifique et les opportunités au sein de ton groupe de recherche, tant pour des stages que pour ma maîtrise. Tu m'as permis de me réaliser en tant que scientifique, de développer ma rigueur et ma créativité, d'essayer et de me tromper pour m'améliorer. Au-delà de ta contribution professionnelle, je te remercie pour ta compréhension, ta patience et ton humanité. Merci de m'avoir soutenu dans les périodes difficiles.

Merci à mes collègues au sein du groupe pour leur présence, les échanges et le soutien au cours des dernières années. Un merci spécial à Léonard pour m'avoir fait confiance et m'avoir formé à la spectroscopie. Tu as été pour moi un mentor remarquable et inspirant.

Merci aux camarades du bac de m'avoir accompagné dans ces difficiles et belles années. À travers le trop-plein de devoirs et les cours qui nous laissaient avec plus de questions que de réponses, je me souviendrai surtout des rires, des discussions et des moments d'émerveillement. Je n'y serais jamais arrivé seul et j'ai de la chance d'avoir pu croiser votre chemin pour réaliser ce travail d'équipe qui aura duré trois ans.

Merci à David, mon partenaire de lab de longue date, mon ami et mon très estimé collègue. Merci pour ton aide et nos échanges, pour avoir grandi avec moi en tant que scientifique et avoir travaillé sans relâche à mes côtés.

Merci à Renaude, pour tous les rires et les pleurs à l'appartement. Tu es une coloc-amie-collègue précieuse qui m'accompagne dans mes projets depuis des années et je te remercie pour ton support et ton écoute.

Merci à ma famille et mes amis pour leur support. Merci spécialement à mon frère Louis pour m'avoir accueilli et accompagné dans le monde académique. Ta curiosité et ta passion m'ont toujours inspiré et je ne serais pas le physicien que je suis aujourd'hui sans toi comme modèle.

Merci à Gaëlle, pour m'avoir accompagné dans les défis auxquels j'ai fait face à mon arrivée à Montréal et à l'université, incluant survivre dans le pire appartement de la rue Jean-Talon.

Merci à Myriam, pour toutes ces années à mes côtés et pour avoir été ma partenaire dans toutes ces luttes, ces crises et ces aventures de ma vie de jeune adulte. Ton engagement, ton intelligence

et ta résilience sont exemplaires et sont une grande inspiration pour moi. Merci m'avoir aidé à me dépasser et à grandir.

Merci à Rosalie, pour ta compréhension et ton soutien inconditionnels. Merci de m'avoir aidé à me relever et d'avoir cru en moi quand je ne pensais pas y arriver. Ta présence et ta complicité auront fait toute la différence pour terminer ma maîtrise, mais aussi pour me découvrir et me réaliser comme personne.

## Introduction

La synthèse de nanomatériaux à base de carbone dans les deux dernières décennies a pratiquement ouvert un nouveaux champs d'étude en physique de la matière condensée en révélant des propriétés surprenantes. Cette étude porte sur le graphène, un feuillet de carbone ayant une structure hexagonale et une épaisseur d'un seul atome. Même si ce matériau est abondamment étudié depuis l'article de Geim et Novoselov (2004) [1], qui leur a d'ailleurs valu le prix Nobel de physique en 2010, le graphène et ses subtilités sont encore à découvrir.

Plus spécifiquement, on cherche à étudier conjointement l'effet du dopage et de l'hydrogénation sur les propriétés physiques du graphène. Pour ce faire, on emploie la spectroscopie Raman, une technique optique non-destructive qui permet de sonder les propriétés vibrationnelles d'un matériau et d'inférer une grande quantité d'information sur la structure électronique en général.

Bien que la spectroscopie Raman soit une technique accessible et largement utilisée en caractérisation des matériaux, cette étude se distingue par l'utilisation du RIMA, un imageur Raman hyperspectral qui permet d'obtenir rapidement des cartes Raman complètes dans une région d'une centaine de micromètres de côté avec une résolution latérale et spectrale remarquable. Contrairement aux systèmes Raman habituels qui ne mesurent qu'un seul point d'environ un micromètre de diamètre à la fois, notre montage procure de l'information sur la variation spatiale du signal ainsi qu'un nombre suffisant de spectres pour mener une analyse statistique robuste.

Au niveau de la production des échantillons, les procédures sont intégralement réalisées dans nos laboratoires, ce qui permet un contrôle précis des propriétés chimiques et physiques ainsi qu'une meilleure compréhension des résultats en considérant qu'on connaît en détails chaque étape impliquée dans la réalisation des expériences. Le graphène est produit par dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) qui utilise un substrat catalytique de cuivre pour fixer à haute température le carbone du méthane en un feuillet solide.

Le dopage est généré par une technique récemment développée au sein de groupe Martel [2] qui exploite l'équilibre rédox de nano-particules de platine et de leur oxyde dans une solution de pH variable pour imposer un niveau d'énergie spécifique au graphène. En modifiant le pH, on peut alors passer d'un fort dopage  $p$  ( $\sim 600$  meV), en milieu acide, à un faible dopage  $n$  ( $\sim 100$  meV) en milieu basique. Bien qu'elle ne permet pas de balayer aussi finement en énergie que d'autres techniques plus communes, notre méthode est simple, tant dans son interprétation que dans sa mise en oeuvre et ne nécessite aucune composante électronique ou micro-fabrication au niveau de l'échantillon.

L'hydrogénation est réalisée par *thermal cracking* dans une enceinte sous vide. Ce procédé utilise des radicaux d'hydrogène très réactifs produits à partir d'hydrogène moléculaire purifié et

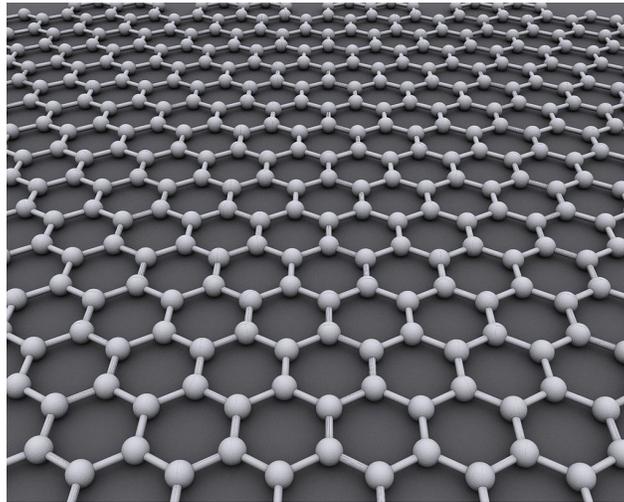
chauffé à très haute température par un faisceau d'électrons. Cette méthode permet la formation de liens C–H en quantité variable selon le temps et la pression d'hydrogénation, sans impliquer aucune autre espèce chimique, ce qui évite toute contamination.

Ce mémoire propose d'abord une courte revue théorique de la littérature relative au dopage, aux défauts et à l'hydrogénation du graphène. On présente ensuite en détail l'ensemble des méthodes expérimentales et numériques qui ont mené aux résultats présentés à la suite. On conclut sur une analyse des observations pour quantifier la densité de défauts, proposer une explication à un mécanisme de dégradation inattendu lié à l'irradiation du laser, et identifier un effet important de l'hydrogénation sur la structure électronique du graphène.

# Théorie

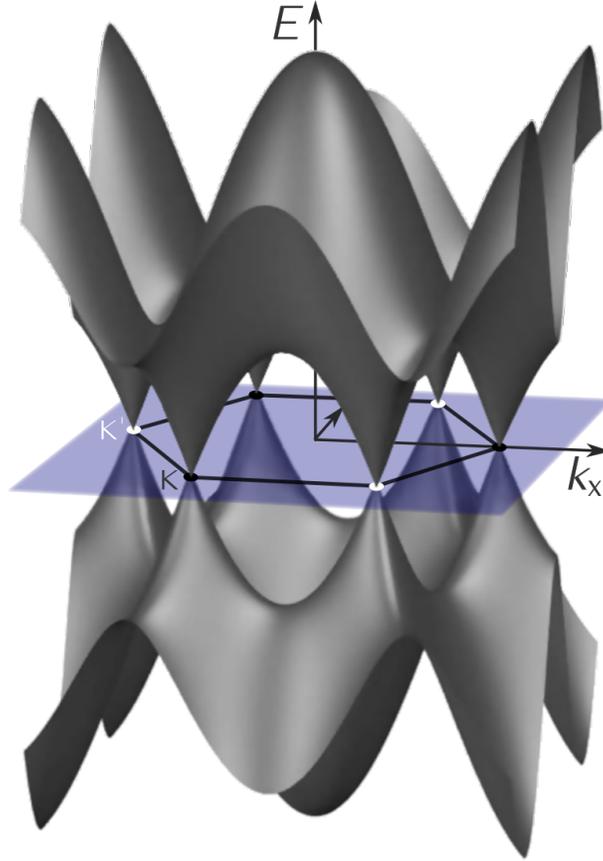
## 2.1 Propriétés générales du graphène

Le graphène est un allotrope de carbone qui prend la forme d'un feuillet monoatomique d'atomes liés en hexagones, tel qu'illustré à la figure 2.1. Sur les quatre électrons de valence du carbone, trois occupent les états hybridés  $sp^2$  qui forment les liens covalents et le dernier occupe l'état  $p_z$  orthogonal au plan. C'est de l'interaction entre ces électrons  $p_z$  que découlent les propriétés électroniques remarquable du matériau. [3]



**Figure 2.1** – Modèle atomique « boules-bâtonnets » du graphène. Reproduit de Wikipedia (2010) [4] avec la permission de l'auteur, *AlexanderAlUS*, sous licence [CC BY-SA 3.0](#).

Le graphène peut être classifié comme un semi-métal puisque les bandes de valence et de conduction sont en contact en un point, mais que la densité d'états y est nulle. La figure 2.2 illustre la structure de bandes du graphène en espace réciproque. Aux points de haute symétrie  $\mathbf{K}$  et  $\mathbf{K}'$ , les bandes forment deux cônes qu'on appelle « cônes de Dirac » et la jonction entre les deux, qui correspond au niveau de Fermi, est le « point de Dirac ». Les transitions électroniques qui nous intéressent se produisent typiquement à l'intérieur des cônes et on se concentre donc sur cette section de la structure de bandes. [3]



**Figure 2.2** – Structure de bandes du graphène. Reproduit de Wikipedia (2020) [4] avec la permission de l’auteur, *Ponor*, sous licence [CC BY-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/).

## 2.2 Spectroscopie Raman du graphène

### 2.2.1 Principes de base

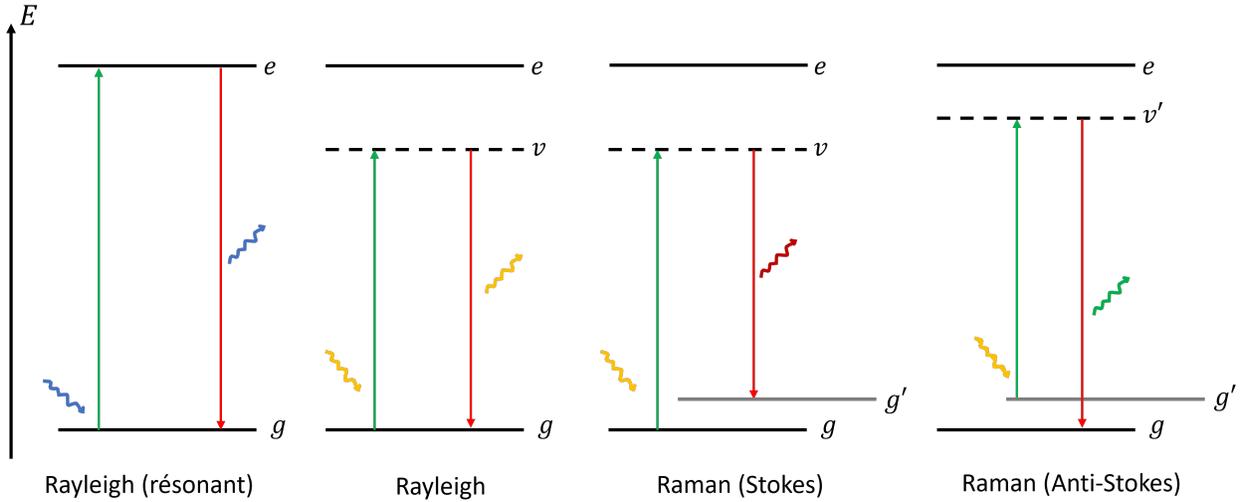
La spectroscopie Raman est le principal outil de cette étude. Commençons par définir brièvement le processus optique pour ensuite faire un survol du spectre Raman du graphène.

L’effet Raman est un mécanisme optique inélastique à trois niveaux impliquant un photon incident dont on connaît précisément l’énergie (notre laser), un photon réémis ainsi qu’un phonon, qui correspond à un quantum de vibration ayant une énergie bien définie à l’intérieur du réseau cristallin.

La figure 2.3 illustre les différents mécanismes de diffusion Raman et Rayleigh pour une comparaison. Dans notre cas, à relativement basse température, on s’intéresse seulement à l’émission Raman par processus Stokes où un photon du laser crée une vibration (phonon) dans le matériau avec une diffusion d’un photon de plus faible énergie. En comparant l’énergie du photon diffusé à celle du laser, on peut calculer l’énergie du phonon impliqué et ainsi déduire de l’information sur la structure atomique et électronique du matériau. Le processus Raman est dit résonant lorsque l’énergie du laser correspond à l’écart entre l’état électronique fondamental et un état électronique

excité, ce qui permet en général d'avoir plus de signal. Comme le graphène n'as pas de *gap*, le système est pratiquement toujours en résonance. Sans aller dans les détails, la réalité du graphène est en fait plus complexe en considérant l'interférence entre tous les procédés à une énergie donnée, qu'ils soient résonants ou non [5].

On souligne ici que la diffusion Raman est un phénomène relativement peu probable lorsqu'on irradie un échantillon. À titre de comparaison, on estime que la diffusion Raman est environ 1000 fois moins intense que la diffusion Rayleigh. [6]



**Figure 2.3** – Mécanismes de diffusion Raman et Rayleigh. Les flèches vertes et rouges correspondent respectivement à l'excitation et à la relaxation d'un électron. Les flèches ondoulées représentent les photons incidents et diffusés avec une couleur associée à la longueur d'onde (la différence de couleur est exagérée pour illustrer la différence d'énergie). Les niveaux d'énergie  $g, e, v$  et  $g'$  correspondent respectivement à l'état électronique fondamental (*ground state*), à un état électronique excité, à un état électronique virtuel et à un état vibrationnel.

Pour formaliser rapidement les choses, la diffusion Raman obéit à trois principes fondamentaux : la conservation de l'énergie, la conservation de la quantité de mouvement et des règles de sélection optiques basées sur la symétrie du système et le tenseur de polarisabilité. Tel que mentionné plus tôt, on utilise la conservation de l'énergie pour déterminer l'énergie du phonon  $E_{vib}$  émis par l'interaction en connaissant l'énergie des deux photons  $E_{\gamma, in}$  et  $E_{\gamma, out}$ . De façon générale, plusieurs phonons peuvent être impliqués dans la diffusion et l'équation de conservation d'énergie s'écrit donc :

$$E_{\gamma, in} = E_{\gamma, out} + \sum_n E_{vib, n} . \quad (1)$$

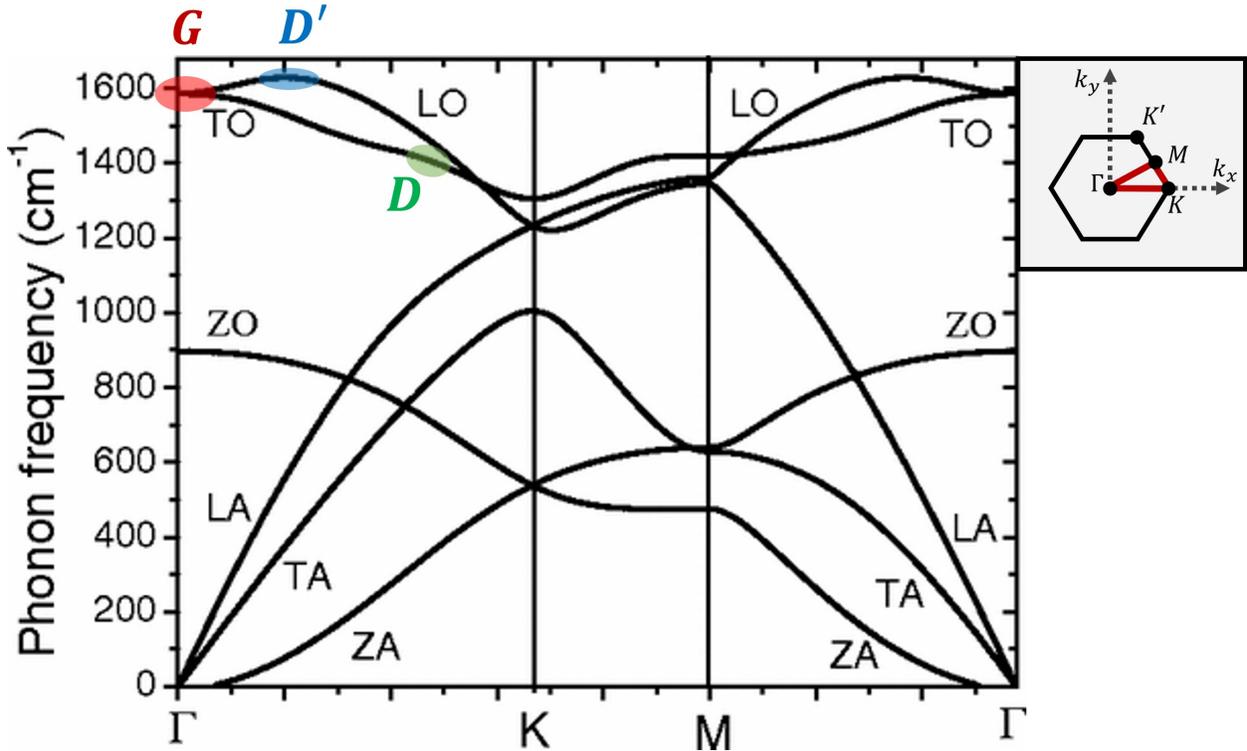
Pour la conservation de la quantité de mouvement, l'équation de base est pratiquement la même. Toutefois, les photons ayant une impulsion très faible comparativement aux phonons, on la néglige généralement, ce qui donne l'équation suivante avec  $\mathbf{q}_n$ , la quantité de mouvement d'un phonon :

$$\sum_n \mathbf{q}_n \sim 0. \quad (2)$$

Pour les règles de sélection, une analyse plus complexe impliquant la théorie des groupes est nécessaire. Les résultats sont toutefois bien connus et on les utilise directement ici pour savoir quels phonons sont actifs en Raman.

### 2.2.2 Mécanismes spécifiques

Pour notre étude, on ne s'intéresse qu'à certains phonons ou « bandes ». La figure 2.4 montre la dispersion des phonons du graphène ainsi que l'énergie et le momentum de chaque bande.



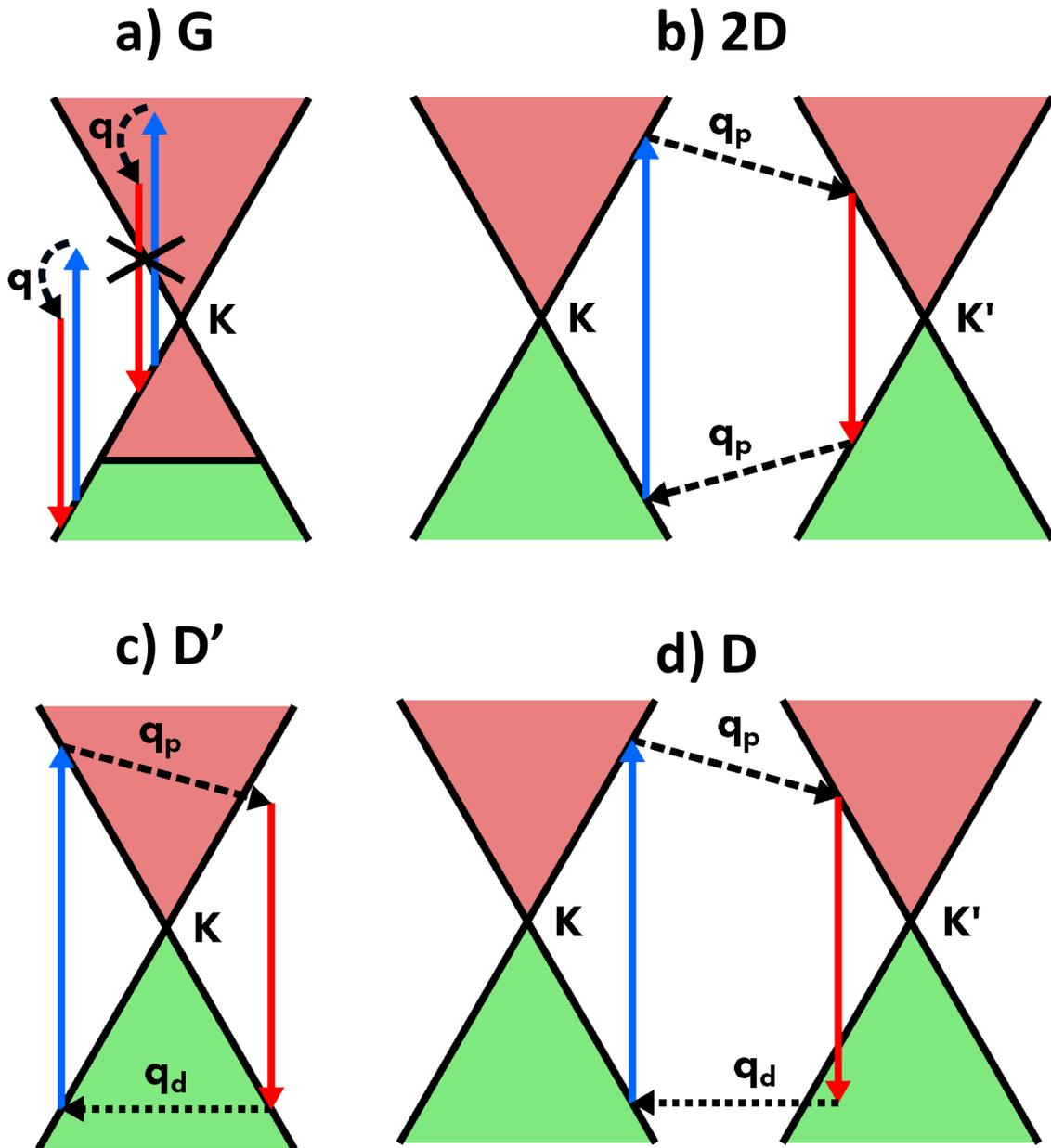
**Figure 2.4** – Dispersion des phonons du graphène sur le chemin  $\Gamma$ - $K$ - $M$ - $\Gamma$  de l'espace réciproque. Les différents branches sont identifiées selon leur nature optique (O) ou acoustique (A). Pour chaque les principales bandes ( $G$ ,  $D$  et  $D'$ ), Les vecteurs d'ondes impliqués sont indiqués approximativement par une ellipse de couleur. L'extension à droite illustre en rouge le chemin dans la zone de Brillouin. Reproduit et adapté de Yan *et al.* (2008)[7] avec la permission de *American Physical Society* (©2008).

On constate que la bande  $G$  est le seul mode actif à  $\Gamma$  et, par le fait même, le seul mode Raman intrinsèque à un phonon. En effet, par conservation du momentum, un processus à un phonon doit nécessairement impliquer une quantité de mouvement quasi-nulle. Bien que la branche ZO ait aussi une fréquence non nulle à  $\Gamma$ , la vibration associée n'est pas active en Raman par contrainte de symétrie [3]. La seconde bande intrinsèque considérée dans cette étude est la  $2D$ , qui est l'harmonique de la  $D$  et implique donc deux phonons [8]. Ces deux modes sont observables

dans un échantillon de graphène pur.

On spécifie que ces modes sont intrinsèques puisqu'il existe aussi des modes activés par les défauts. Ces derniers impliquent une diffusion élastique avec un défaut dans la structure cristalline qui permet de compenser le momentum non nul du phonon impliqué. Les bandes  $D$  et  $D'$  sont des bandes de défauts et sont donc observables pour un échantillon dégradé. On souligne que, si un mode dépend d'un défaut lorsqu'il est seul, certaines de ses combinaisons peuvent être actives intrinsèquement, puisqu'on peut maintenant respecter la conservation de la quantité de mouvement sans faire intervenir de défaut pour compenser. Le mode  $D$  et la bande  $2D$  sont un exemple de cette situation.

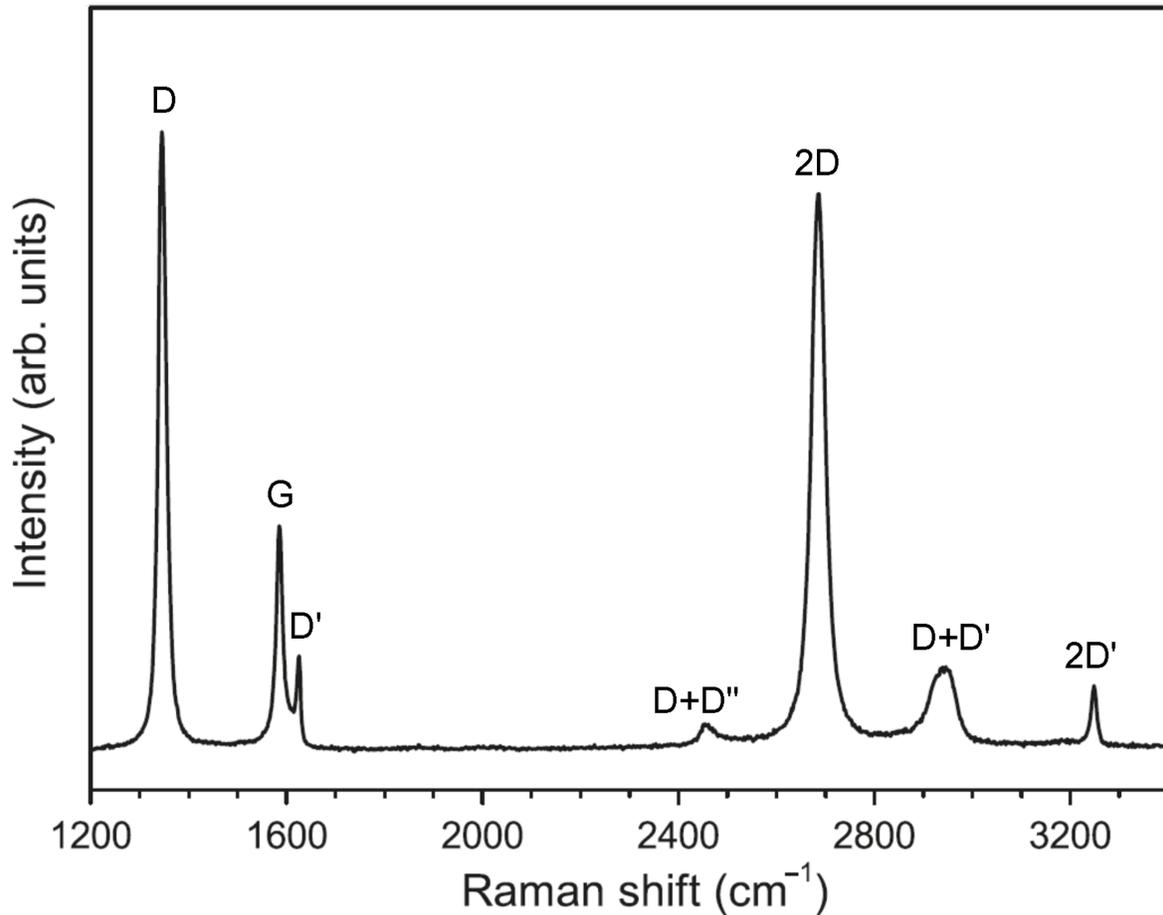
La figure 2.5 présente schématiquement les quatre principaux modes Raman étudiés dans ce mémoire. En **a)**, la bande  $G$  est présentée comme une transition verticale puisque la quantité de mouvement impliquée est négligeable. La croix illustre le fait que, pour une énergie d'excitation donnée, plusieurs transitions peuvent être bloquées. Dans ce cas, un dopage  $p$  implique que certaines transitions sont maintenant inaccessibles puisque l'état initial est vacant. Dans le cas d'un dopage  $n$ , les transitions sont bloquées par exclusion de Pauli si l'état initial et l'état final sont déjà occupés. En **b)**, deux phonons  $D$  sont impliqués pour la bande  $2D$  et la quantité de mouvement impliquée est représentée par les déplacements horizontaux entre les cônes de Dirac. En **d)**, le principe est similaire pour la bande  $D$  sauf qu'un phonon  $D$  est remplacé par une diffusion élastique avec un défaut qu'on représente comme une translation purement horizontale dans le diagramme. En **c)**, les transitions de la bande  $D'$  sont similaires à la bande  $D$ , mais elles se produisent à l'intérieur du même cône de Dirac.



**Figure 2.5** – Exemples de mécanismes Raman pour les bandes  $G$ ,  $2D$ ,  $D'$  et  $D$ .  $q$  et  $q_p$  correspondent à un phonon et,  $q_d$ , à un défaut. Les flèches verticales correspondent aux transitions optiques. Les régions vertes (rouges) correspondent aux états électroniques occupés (vacants). En **a**), le système est dopé  $p$  tandis qu'on est à neutralité dans les autres exemples. Reproduit et adapté de Armano et Agnello (2019)[3] sous licence [CC BY](#).

Finalement, on présente à la figure 2.6 un exemple de spectre Raman du graphène dégradé par bombardement d'ions d'argon pour voir tous les pics mentionnés. On constate aussi la présence des bandes  $D + D''$  et  $2D'$  qui sont des harmoniques intrinsèques tandis que la  $D+D'$  est activée par

un défaut. Ces bandes ne sont pas considérées dans le reste de l'étude.



**Figure 2.6** – Exemple de spectre Raman de graphène dégradé par bombardement d'ions d'argon. Reproduit et adapté de Armano et Agnello (2019)[3] sous licence [CC BY](#).

### 2.3 Dopage par solution pH

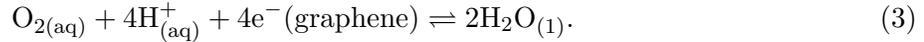
Cette section se base intégralement sur les travaux de Dr. Natasha Shogi tels que rapportés dans sa thèse<sup>1</sup>[2].

Préalablement, on définit le dopage comme étant la modification de la densité de charges dans notre matériau. Une feuille de graphène pure et sans interactions avec le milieu environnant aurait un dopage nul puisque les charges de ses noyaux et de ses électrons s'équilibrent parfaitement. Toutefois, cet équilibre peut être perturbé de nombreuses façons, soit par ajout d'électrons, ce qui rend le matériau négatif (dopé  $n$ ), ou par retrait d'électrons, aussi interprété comme un ajout de trous, ce qui rend le matériau positif (dopé  $p$ ).

1. disponible sur le site de l'Université de Montréal : <https://doi.org/1866/26248>

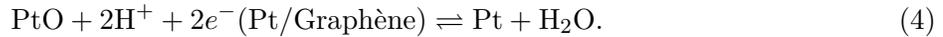
L'idée générale de la méthode de dopage est de placer le graphène dans une solution aqueuse et de tirer profit de la présence d'un couple rédox pour ajouter ou retirer des électrons à notre matériau en affectant l'équilibre chimique par modification du pH de la solution. [2]

La réaction d'oxydoréduction la plus simple serait celle impliquant uniquement la décomposition de l'eau en milieu acide :



Ici, on pourrait donc diminuer le pH pour ajouter des ions  $\text{H}^+$  et ainsi favoriser la réaction directe, retirant des électrons au graphène pour le doper  $p$ . Toutefois, il est rapporté dans la thèse que le graphène n'interagit pas significativement avec ce couple rédox. [2]

Une alternative est d'utiliser du platine déposé sur le graphène pour utiliser le couple rédox Pt/PtO suivant la réaction suivante :



Les particules de platine en contact avec l'échantillon, en plus de participer à la réaction chimique et de fournir les électrons, agissent comme de petites électrodes et permettent un transfert de charges rapide vers le graphène. On obtient donc rapidement un dopage important pour notre échantillon en le trempant dans une solution ayant un pH connu. [2]

Pour connaître le niveau de Fermi du graphène, qui est ici la quantité d'intérêt pour nos mesures, on peut utiliser l'équation de Nernst pour déterminer d'abord le niveau de Fermi du couple Pt/PtO. Ensuite, l'écart entre les niveaux de Fermi permettra de déterminer l'amplitude et la nature du dopage, selon la direction du transfert d'électrons. L'équation de Nernst pour ce couple rédox s'écrit :

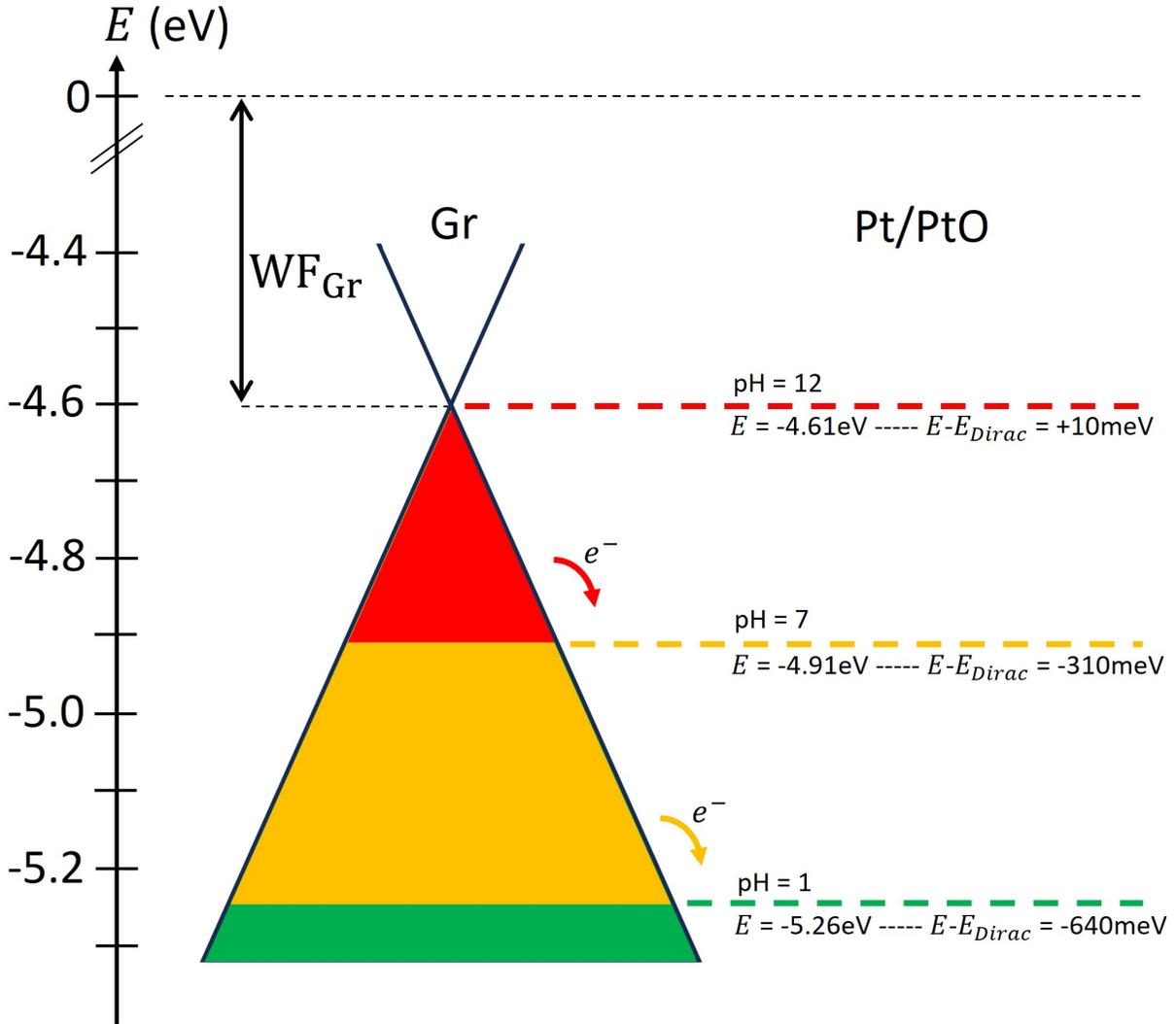
$$E_{F,\text{Pt/PtO}} = -5.32 + 0.059 \text{ pH}, \quad (5)$$

avec  $E_{F,\text{Pt/PtO}}$  [eV], l'énergie de Fermi du couple rédox. On obtient donc, par exemple, des valeurs de -5.26 eV et -4.61 eV pour un pH = 1 et pH = 12 respectivement. En considérant que le graphène a un travail de sortie (*work function*, WF) d'environ 4.62 eV [9], on peut donc calculer directement la position du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac (qui est à -4.62 eV) avec l'équation modifiée : [2]

$$E_F - E_{\text{Dirac}} = -5.32 + 0.059 \text{ pH} + 4.62. \quad (6)$$

Une valeur négative correspond donc à un dopage  $p$  et, une valeur positive, à un dopage  $n$ . La figure 2.7 illustre les quantités en jeu schématiquement, pour trois pH différents. Comme  $E_{F,\text{Pt/PtO}}$

à  $\text{pH} = 12$  est environ égal au travail de sortie, le graphène est pratiquement neutre et ses états sont occupés jusqu'au point de Dirac (à la jonction des triangles). À  $\text{pH} = 7$ , le niveau d'énergie du couple Pt/PtO diminue au niveau indiqué en jaune, ce qui va entraîner le transfert des électrons de la zone rouge vers le platine et un dopage  $p$  pour le graphène. Similairement, à  $\text{pH} = 1$ , le niveau d'énergie du couple Pt/PtO diminue encore, ce qui accentue le dopage  $p$ .



**Figure 2.7** – Diagramme énergétique simplifié du graphène et du couple rédox Pt/PtO.

Les triangles représentent les bandes du graphène autour du point  $\mathbf{K}$  avec le travail de sortie  $WF$  indiqué par la flèche double entre le niveau du vide et le point de Dirac. Les régions colorées représentent des états occupés et, les flèches, le transfert d'électrons entre le platine et le graphène. Chaque couleur correspond à un niveau d'énergie du couple rédox Pt/PtO pour un  $\text{pH}$  donné.

On constate donc que cette méthode permet principalement de doper  $p$ , jusqu'à environ 650-700 meV pour des acides concentrés. En considérant une base forte à  $\text{pH} = 14$ , on aurait un dopage  $n$  de  $\sim 126$  meV, ce qui est comparativement assez faible.

On note qu'on utilise souvent le terme « énergie de Fermi » ou  $E_F$  pour désigner  $E_F - E_{Dirac}$  par abus de langage puisqu'on s'intéresse souvent uniquement à la différence par rapport au point de Dirac, et non la valeur absolue par rapport au vide. Pour le reste du texte, on utilisera généralement le terme de cette façon, et on mentionnera explicitement le travail de sortie si on s'intéresse à une valeur relative au vide.

Finalement, si on connaît l'énergie de Fermi,  $E_F$ , ou la densité de charge,  $n$ , il est possible de passer d'une à l'autre avec les équations suivantes [10] :

$$|E_F| = \hbar v_F \sqrt{\pi |n|}, \quad (7)$$

$$|n| = \frac{E_F^2}{\pi \hbar^2 v_F^2}, \quad (8)$$

avec  $v_F = 1.1 \times 10^6$  m/s, la vitesse de Fermi, et  $\hbar = 6.582 \times 10^{-16}$  eV s, la constante de Planck réduite. Comme le signe de  $n$  et de  $E_F$  varient d'une référence à l'autre, il n'est pas particulièrement important en lui-même, tant que la convention est indiquée pour savoir si on dope  $p$  ou  $n$ .

## 2.4 Effet du dopage

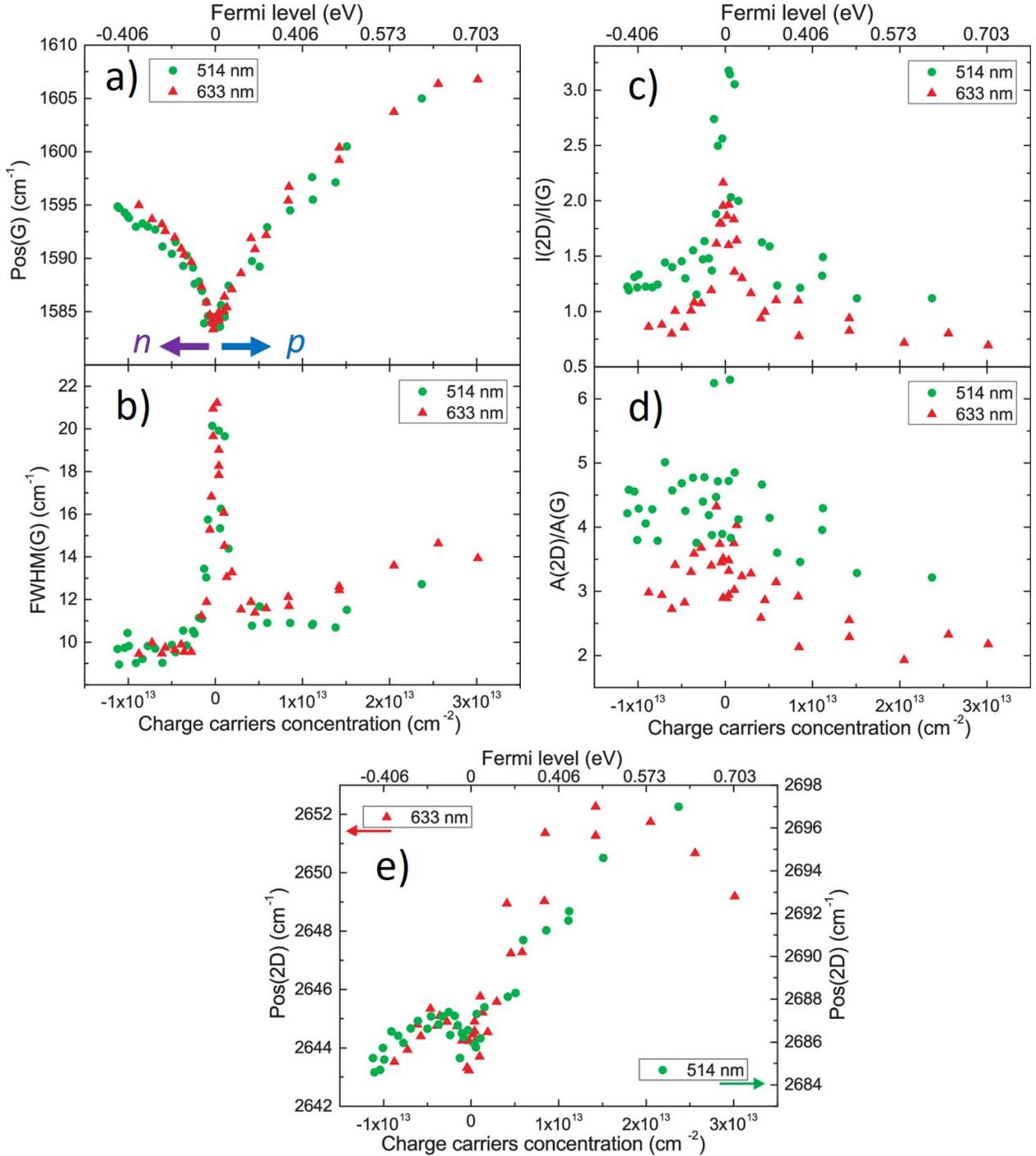
Maintenant que nous avons résumé les mécanismes associés aux principaux modes Raman, discutons de l'effet du dopage sur les spectres. En considérant que cette étude traite aussi de l'impact d'une densité de défauts variable, on s'intéresse autant aux quantités qui varient fortement avec le dopage qu'à celles qui en dépendent moins, puisque ces dernières pourraient nous permettre d'isoler la contribution des défauts. Tel que présenté préalablement à la section 2.3, notre technique utilisant le platine et les solutions pH permet, en théorie, de générer et de contrôler presque exclusivement un dopage  $p$ . Ainsi, on porte une attention particulière à cette région des figures présentées.

Dans le cadre de ce mémoire, on s'appuie majoritairement sur l'article de Bruna *et al.* (2014) [11] dans lequel on fait varier le dopage d'un échantillon de graphène CVD déposé sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si. Des défauts sont induits par exposition à un plasma d'oxygène. Le dopage est effectué avec un polymère électrolyte qui fait office de grille et des mesures par effet Hall permettent d'en évaluer l'intensité. Deux lasers (633 nm et 514 nm) sont utilisés pour les mesures en micro-Raman. On s'intéresse particulièrement aux mesures à 514 nm puisque la longueur d'onde est similaire à celle utilisée dans notre montage (532 nm). Ultimement, la différence d'énergie d'excitation n'est pas problématique puisqu'on étudie surtout les tendances et non les valeurs numériques en elles-mêmes.

Étudions d'abord une première partie des données de Bruna *et al.* qui ont été regroupées ici à la figure 2.8. On souligne qu'ils utilisent une notation différente de celle de notre document avec la correspondance suivante : Pos(X) =  $\omega_X$ , FMHW(X) =  $\Gamma_X$ ,  $I(X) = I_X$  et  $A(X) = A_X$ , avec  $\omega$ , la

fréquence d'un pic,  $\Gamma$ , la largeur à mi-hauteur,  $I$ , l'intensité, et  $A$ , l'intensité intégrée. Dans leur convention, un niveau de Fermi positif et une concentration de charges positive (la partie droite des graphiques) correspondent à un dopage  $p$ , contrairement à ce qui est généralement fait dans d'autres articles similaires. De plus, l'axe du *Fermi level* n'est pas linéaire, malgré ce que les graduations équidistantes laissent croire. En effet, on rappelle que  $E_F \propto \sqrt{n}$ , en se basant sur l'équation 8. À titre de comparaison, en considérant l'équation de Nernst (eq. 6), nos pH permettent théoriquement de couvrir la plage d'énergie  $E_F \in [-33, 582]$  meV qui est couverte intégralement dans ces graphiques.

Dans la figure 2.8, on observe pour plusieurs quantités des tendances « résonantes » qui présentent une forte variation à proximité du point de neutralité de charge ( $E_F = 0$ ), mais aussi des changements moins prononcés sur une plus grande plage de valeurs. On constate en **(a)** que  $\omega_G$  est minimal à dopage nul (à  $\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$ ) et augmente de façon environ symétrique lorsque que le dopage augmente (tant du côté  $p$  que  $n$ ), pour une variation d'environ  $20 \text{ cm}^{-1}$  dans notre intervalle d'énergie. En **(b)**,  $\Gamma_G$  est maximal à neutralité, mais présente aussi une légère croissance environ proportionnelle à la densité de charge. En **(c)** et **(d)**, pour  $I_{2D}/I_G$  et  $A_{2D}/A_G$ , on constate que les intensités intégrées perdent le comportement résonnant présent pour les intensités absolues et n'ont pas de pic étroit à neutralité de charge. Le nuage de points est aussi plus diffus, mais on peut tout de même conclure qu'il y a une décroissance lorsqu'on dope  $p$  ou  $n$ . Finalement, en **(e)**,  $\omega_{2D}$  a une variation résonante avec un minimum à  $E_F = 0$ , mais est fortement asymétrique. L'augmentation de la fréquence est plus prononcée du côté  $p$  pour une variation d'environ  $13 \text{ cm}^{-1}$ . Les mesures à 633 nm montrent une décroissance à un dopage plus élevé que 573 meV, mais on n'observe pas le même comportement à 514 nm. Toutefois, le manque de valeurs dans cette régions empêche de bien évaluer le comportement de  $\omega_{2D}$  à dopage élevé. Globalement, toutes ces quantités varient significativement avec le dopage.

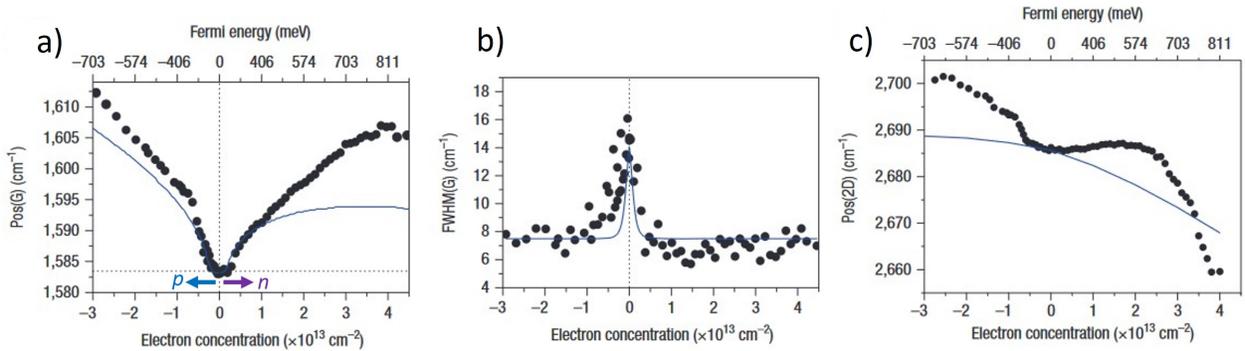


**Figure 2.8** – Variation de  $\omega_G$  (a),  $\Gamma_G$  (b),  $I_{2D}/I_G$  (c),  $A_{2D}/A_G$  (d) et  $\omega_{2D}$  (e), en fonction de la densité de charges et du niveau de Fermi. La droite correspond à un dopage  $p$  et, la gauche, à un dopage  $n$ . Les points verts (rouges) sont associés à une longueur d'onde d'excitation de 514 nm (633 nm). Reproduit et adapté de Bruna *et al.* (2014) [11] avec la permission de *American Chemical Society* (©2014).

Comparons avec les données de Das *et al.* (2008) [10] présentées à la figure 2.9. Dans ces

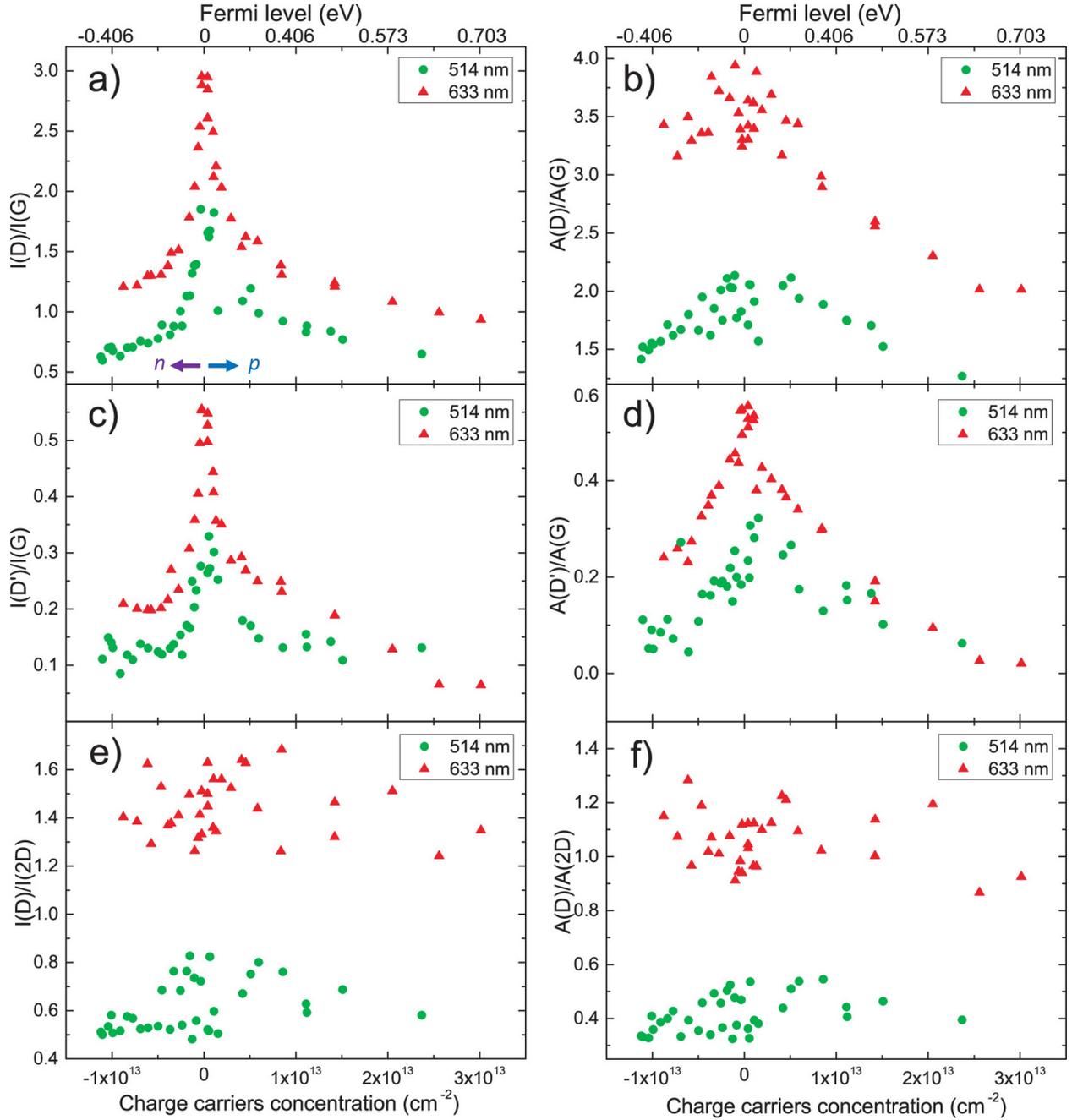
graphiques, le côté gauche correspond à un dopage  $p$ , ce qui revient à faire une réflexion sur l'axe  $E_F = 0$  par rapport aux figures de Bruna *et al.* On atteint des dopages  $p$  similaires autour de 700 meV, mais les dopages  $n$  sont plus importants, allant à  $\sim 800$  meV, comparativement à  $\sim 400$  meV. Les lignes pleines sont des prédictions *ab initio* et, les points, des valeurs expérimentales.

Toujours à la figure 2.9, en (a), le comportement de  $\omega_G$  est similaire, mais il y a davantage de points à haut dopage  $p$  et les valeurs atteintes sont plus élevées ( $>1610$   $\text{cm}^{-1}$ ) que ce que les valeurs de Bruna *et al.* auraient pu laisser croire. De plus, on voit ici qu'il y a une asymétrie distincte entre le dopage  $p$  et  $n$ . En (b), pour  $\Gamma_G$ , on remarque que, même s'il y a encore un pic à la neutralité de charge, la *baseline* des valeurs semble varier moins rapidement que dans la figure de Bruna *et al.* De plus, les valeurs de  $\Gamma_G$  sont différentes, allant d'environ 6  $\text{cm}^{-1}$  à 16  $\text{cm}^{-1}$  pour Das *et al.*, comparativement à 9  $\text{cm}^{-1}$  à 21  $\text{cm}^{-1}$  pour Bruna *et al.* La différence s'explique possiblement par une différence de la densité de défauts entre leurs échantillons, mais on souligne ici qu'il serait hasardeux d'accorder trop d'importances aux valeurs présentées, au delà des tendances, lorsque l'on va comparer avec nos résultats. Finalement, en (c), pour  $\omega_{2D}$ , on voit mieux la tendance décroissante pour des dopages  $n$  plus élevés, mais aussi que la région autour de  $E_F = 0$  semble plus plate, plus large et présente une croissance jusqu'à  $n = 1.75 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  avant de diminuer, alors que la croissance arrête autour de  $n = 0.25 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  pour Bruna *et al.*



**Figure 2.9** – Variation de  $\omega_G$  (a),  $\Gamma_G$  (b) et  $\omega_{2D}$  (c), en fonction de la densité de charges et du niveau de Fermi. La gauche correspond à un dopage  $p$  et, la droite, à un dopage  $n$ . Les points sont associés à des mesures Raman effectuées avec un laser à 514.5 nm et, les lignes, à des calculs *ab initio*. Reproduit et adapté de Das *et al.* (2008) [10] avec la permission de Springer Nature (©2008).

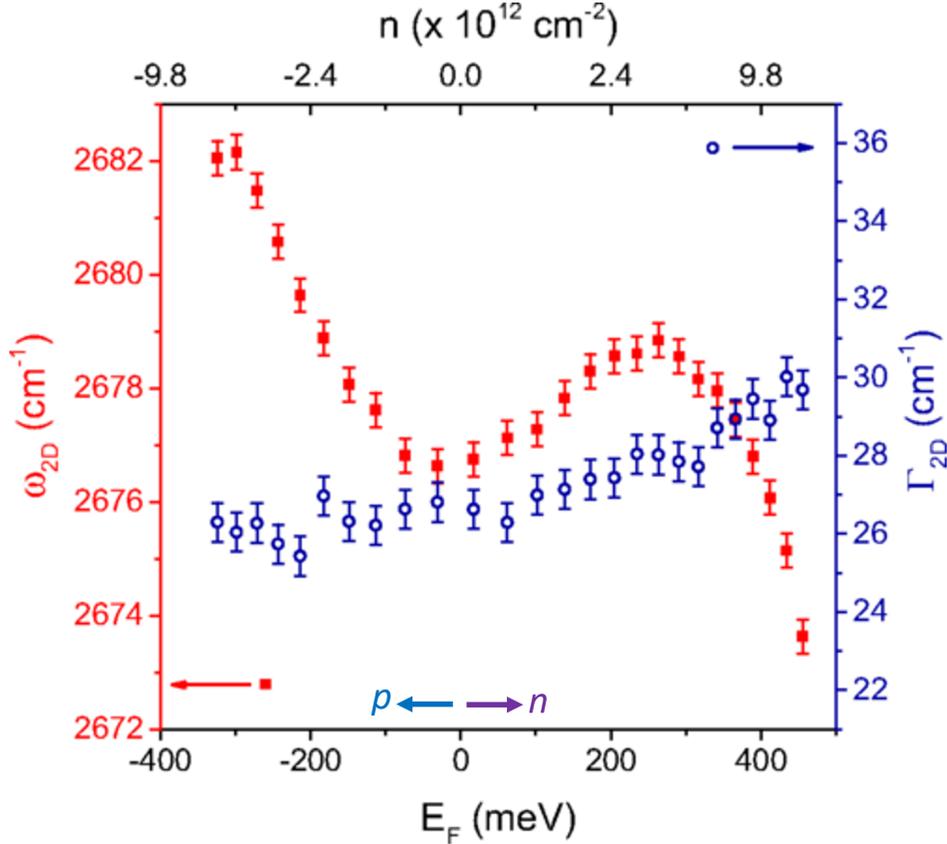
Étudions maintenant la deuxième partie des résultats de Bruna *et al.* (2014) [11] à la figure 2.10. On y présente la variation des rapport d'intensité absolue et d'intensité intégrée des bandes  $D$ ,  $G$ ,  $D'$  et  $2D$  en fonction de l'énergie de Fermi et de la densité de charge, comme dans les figures précédentes. Pour les rapports impliquant les bandes  $D$ ,  $G$  et  $D'$  en (a), (b), (c) et (d), on atteint un maximum à neutralité de charge et ce pic est étroit lorsqu'on utilise  $I$ , et plus large avec  $A$ . En (e) et (f), pour  $I_D/I_{2D}$  et  $A_D/A_{2D}$ , on remarque toutefois qu'il y a très peu de variation sur l'ensemble des dopages étudiés, ce qui est aussi observé par Froehlicher et Berciaud (2015) [12].



**Figure 2.10** – Variation de  $I_D/I_G$  (a),  $A_D/A_G$  (b),  $I'_D/I_G$  (c),  $A'_D/A_G$  (d),  $I_D/I_{2D}$  (e) et  $A_D/A_{2D}$  (f), en fonction de la densité de charges et du niveau de Fermi. La droite correspond à un dopage  $p$  et, la gauche, à un dopage  $n$ . Les points verts (rouges) sont associés à une longueur d'onde d'excitation de 514 nm (633 nm). Reproduit et adapté de Bruna *et al.* (2014) [11] avec la permission de *American Chemical Society* (©2014).

Finalement, étudions à la figure 2.11 un graphique similaire de l'article de Froehlicher et Berciaud (2015) [12] qui présente, pour une troisième fois, la variation de  $\omega_{2D}$ , mais surtout celle de  $\Gamma_{2D}$  qui n'a pas encore été présentée. Les auteurs utilisent la même convention que Das *et al.* (2014), c'est à dire que le côté gauche des graphiques correspond au dopage  $p$ . Par contre, l'axe « principal »

linéaire est celui de  $E_F$  et non  $n$  comme dans les figures précédentes. De plus, on souligne qu'on traite ici d'une plage plus restreinte de dopage et que l'axe  $n$  est gradué en  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  et non en  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Au niveau de  $\omega_{2D}$ , la tendance semble similaire aux données de Bruna *et al.* Pour  $\Gamma_{2D}$ , on observe une légère croissance plus on dope  $n$ , mais aucune variation prononcée à  $E_F = 0$ , contrairement à ce qui est observé pour  $\Gamma_G$ .



**Figure 2.11** – Variation de  $\omega_{2D}$  et de  $\Gamma_{2D}$  en fonction de la densité de charges et du niveau de Fermi. Les points bleus (rouges) sont associés à  $\Gamma_{2D}$  ( $\omega_{2D}$ ). La gauche correspond à un dopage  $p$  et, la droite, à un dopage  $n$ . Mesures effectuées avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. Reproduit de Froehlicher et Berciaud (2015) [12] avec la permission de *American Physical Society* (©2015).

## 2.5 Effet des défauts ponctuels

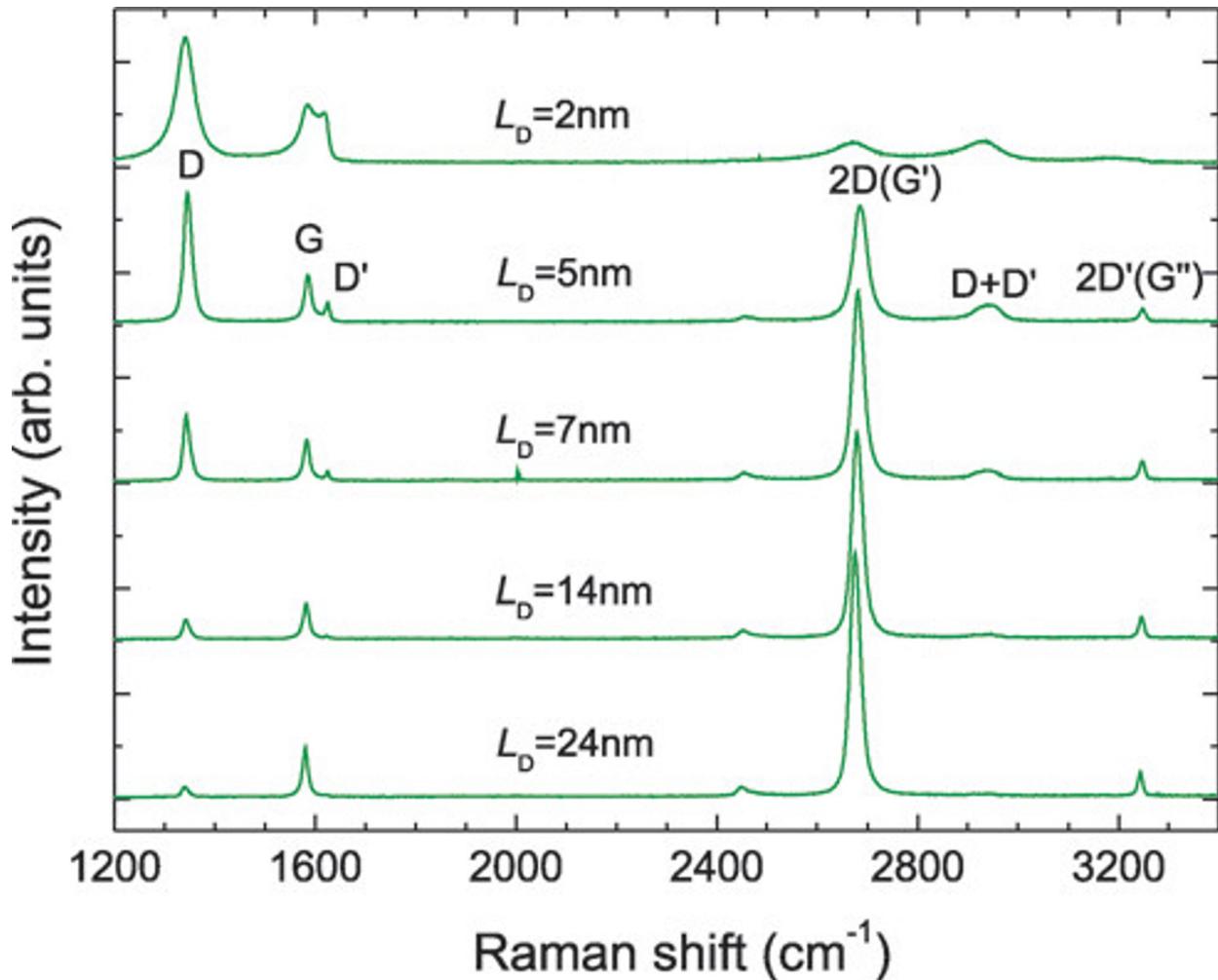
Maintenant, étudions en parallèle comment une variation de la densité de défauts ponctuels peut impacter les paramètres de nos spectres Raman. En terme de notation, on privilégie la notation  $n_d$  pour désigner la densité de défauts et on préfère utiliser  $D$  lorsqu'on parle de la bande  $D$ . Toutefois, on emploie aussi dans la littérature  $n_D$  ou  $\sigma$ , ce qui réfère à la même quantité que  $n_d$ . Aussi, une autre variable fréquemment utilisée est  $L_d$  (ou  $L_D$ ) pour la distance moyenne entre les défauts. Les deux quantités sont reliées simplement par la relation suivante, qui revient à supposer que chaque défaut occupe une surface carrée  $L_d^2$  :

$$n_d = L_d^{-2} . \quad (9)$$

On retrouve aussi dans certains articles, dont Bruna *et al.* (2014) [11] et Cançado *et al.* (2011) [13], une définition alternative qui inclut un facteur  $\pi$  supplémentaire :  $n_d = \pi^{-1} L_d^{-2}$ . Il peut être important de tenir compte de ce facteur numérique pour une évaluation quantitative de  $n_d$ , mais il n'affectera pas significativement les tendances puisqu'il est uniquement multiplicatif.

On souligne le fait que  $n_d$  et  $L_d$  sont des valeurs moyennes qui ne sont représentatives de l'échantillon que dans la mesure où les défauts sont distribués uniformément. Par exemple, si les défauts se forment en paires et qu'on mesure  $10^{12}$  paires par  $\text{cm}^2$ , on obtiendrait  $n_d = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  et  $L_d \sim 7 \text{ nm}$ . Or, la distance moyenne entre les paires serait de  $10 \text{ nm}$  et la distance entre les deux défauts adjacents serait de  $0.142 \text{ nm}$  [3]. Ainsi, on constate que  $L_d$  ne décrirait pas adéquatement la distribution des défauts. De plus, le modèle utilisant  $L_d$  et  $n_d$  a été développé pour des lacunes ponctuelles formées par des ions d'argon [14] et la physique de ce système diffère significativement de celle d'une surface de graphène déformée par des liens chimiques avec d'autres atomes (Voir la section 2.7 pour les détails). Ainsi, on traitera essentiellement d'un  $n_d$  effectif pour notre matériau pour estimer la variation de la densité de défauts.

Débutons par la présentation des spectres Raman de Cançado *et al.* (2011) [13] pour une densité croissante de défauts (donc un  $L_d$  de plus en plus faible) à la figure 2.12 pour avoir une idée générale de l'effet de la dégradation. Un laser de  $514.5 \text{ nm}$  a été utilisé pour les mesures Raman et l'échantillon a été dégradé par bombardement d'ions d'argon. La quantité de défauts a été mesurée directement par microscopie à effet tunnel (STM). On constate la croissance rapide du pic  $D$  et  $D'$  tandis que la bande  $2D$  perd en intensité et s'élargit quand la densité de défauts augmente. Lorsqu'on atteint une densité assez élevée (à  $L_d = 2 \text{ nm}$  ici), la bande  $D$  s'élargit et la  $D'$  devient assez large et intense pour chevaucher significativement la  $G$ , alors que la  $2D$  s'effondre



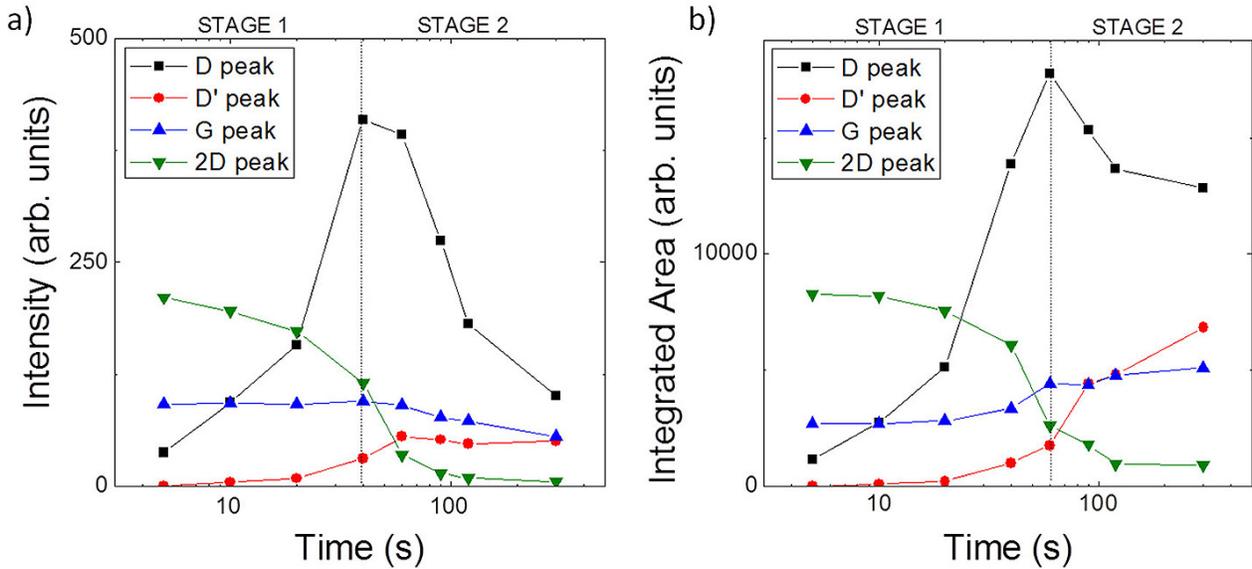
**Figure 2.12** – Spectres Raman pour différentes distances inter-défauts  $L_d$ . Reproduit de Cançado *et al.* (2011) [13] avec la permission de *American Chemical Society* (©2011).

Poursuivons par la présentation des données de Eckmann *et al.* (2012) [15] à la figure 2.13 pour étudier en détails la variation des intensités absolues et intégrées de différentes bandes en fonction du temps d'exposition à un plasma d'oxygène. Les spectres Raman ont été produits avec un laser de 514.5 nm, ce qui est encore similaire à notre longueur d'onde de 532 nm.

Premièrement, on remarque qu'on indique la présence de deux régimes (ou *stage*) entre lesquels les tendances varient. Ce cadre d'analyse provient de l'article de Lucchese *et al.* (2010) [14] dans lequel on considère que chaque défaut ponctuel produit une petite région de « désordre structural » (*S*) ainsi qu'une région plus large qu'on dit « activée » (*A*) par le défaut. La région *A* contribue fortement à la présence de la bande *D* (et des autres bandes activées par les défauts) tandis que la région *S* a une contribution plus faible en considérant qu'elle dégrade localement la structure cristalline nécessaire à l'existence des phonons concernés. Ainsi, dans le premier régime, plus on ajoute de défauts, plus la surface activée augmente et plus la bande *D* gagne en intensité. Dans le

second régime, qui se présente lorsque  $L_d$  diminue sous  $\sim 4$  nm, on arrive à un point de saturation de la surface activée tel que les défauts ajoutés coalescent et ne font que dégrader la structure cristalline, ce qui se traduit par une augmentation de la surface  $S$  qui remplace des régions  $A$ , diminuant globalement l'intensité de la bande  $D$ .

Étudions maintenant chaque bande dans la figure 2.13. Tel qu'expliqué dans le paragraphe précédent, l'intensité de la bande  $D$  augmente rapidement puis diminue lorsqu'on atteint le second régime. Cette diminution est moins marquée si on considère l'intensité intégrée puisque qu'on compte encore le signal contenu dans le pic élargi par l'amorphisation du graphène. Pour la  $D'$ , l'intensité absolue augmente puis se stabilise dans le second régime tandis que l'intensité intégrée continue d'augmenter. La bande  $G$  est globalement la plus stable. Son intensité absolue est initialement constante puis diminue avec la perte de cristallinité tandis que l'intensité intégrée augmente légèrement à mesure que le pic s'élargit. Finalement, la bande  $2D$  diminue dans les deux régimes, mais particulièrement près de la transition lorsque les défauts commencent à coalescer. Par la suite, l'intensité tend vers 0 à mesure qu'on amorphise la structure.



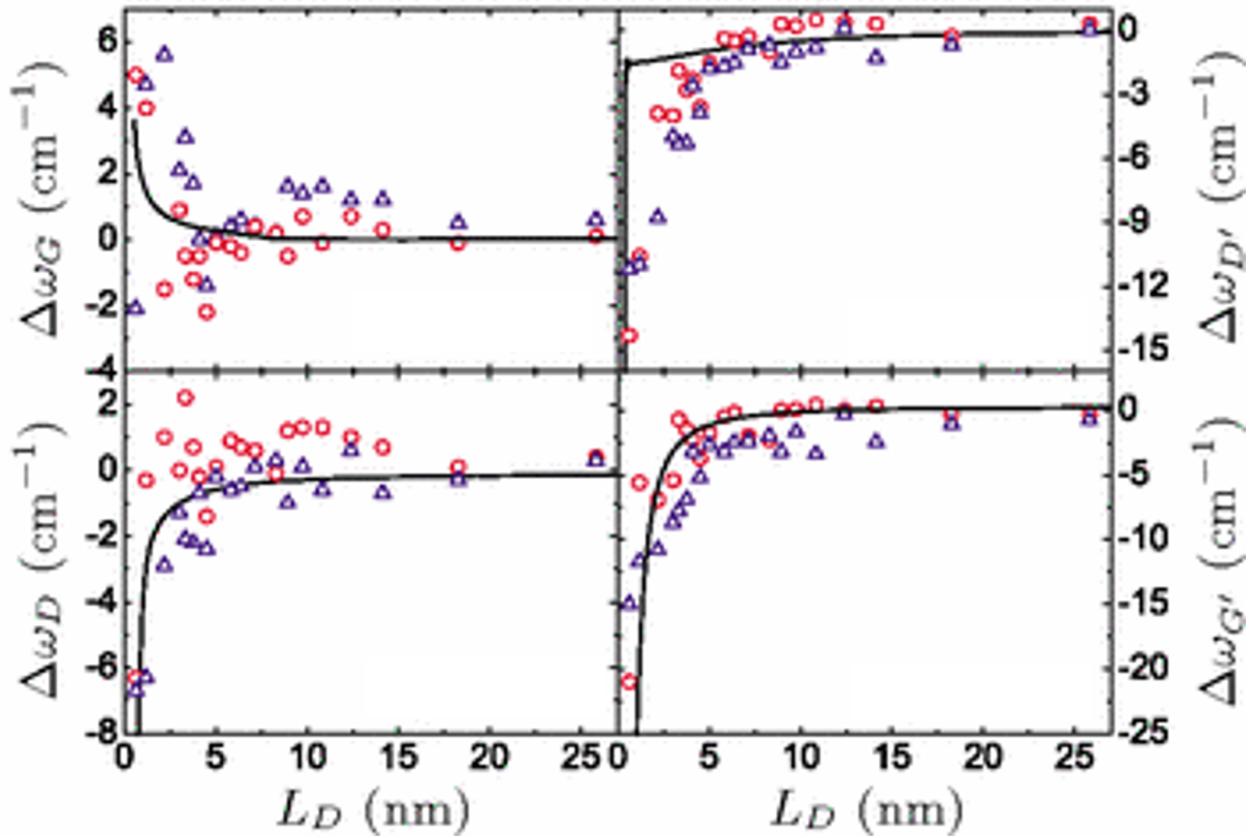
**Figure 2.13** – Variation de l'intensité absolue  $I$  (gauche) et intégrée  $A$  (droite) des bandes  $D$ ,  $G$ ,  $D'$  et  $2D$  en fonction du temps d'exposition à un plasma d'oxygène. Les lignes servent seulement de repère visuel entre les valeurs expérimentales. Reproduit de Eckmann *et al.* (2012) [15] avec la permission de *American Chemical Society* (©2012).

Continuons avec l'étude de Martins Ferreira *et al.* (2010) [16] pour observer l'effet des défauts sur la fréquence et la largeur des pics. Les défauts ont été produits par bombardement d'ions d'argon et comptés par STM. Les mesures Raman ont été effectuées avec une longueur d'onde de 514.5 nm. On note que les auteurs utilisent la notation  $G'$  pour désigner la bande  $2D$ .

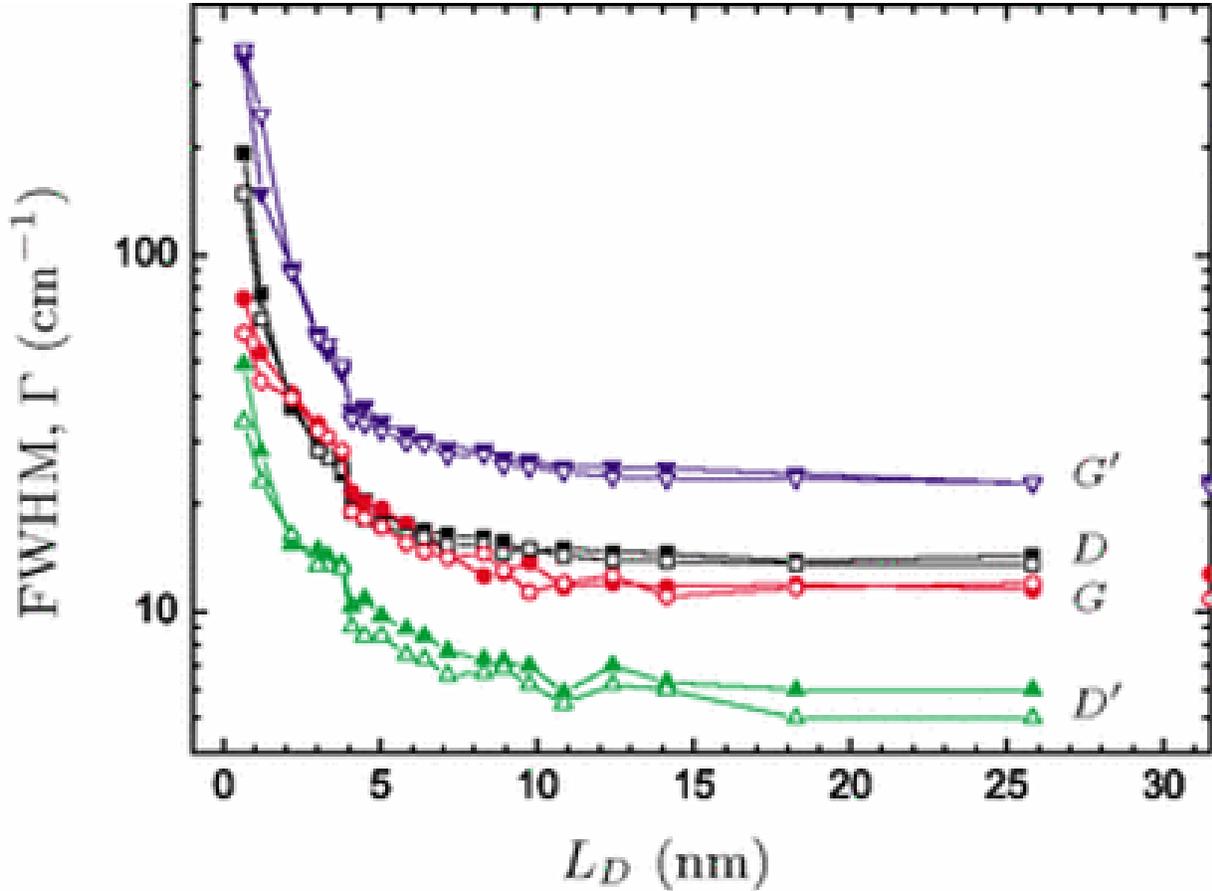
Pour les fréquences, à la figure 2.14, on constate que, pour chaque bande, il y a peu de

variation tant que  $L_d > 10$  nm environ et que des variations plus importantes apparaissent lorsque  $L_d < 5$  nm, ce qui correspond d'ailleurs au changement de régime présenté auparavant. On souligne que l'incertitude sur la fréquence est de  $1 \text{ cm}^{-1}$  et que les échelles sont différentes pour chaque bande. Pour la bande  $G$ , la tendance à faible  $L_d$  n'est pas claire, mais la dispersion des points augmente néanmoins, pour atteindre  $6 \text{ cm}^{-1}$  pour certains points. Pour la bande  $D$ , la tendance est aussi mal définie et les points se dispersent plus  $L_d$  diminue. Pour les bandes  $D'$  et  $2D$ , on constate une forte décroissance à faible  $L_d$ , pouvant atteindre  $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Pour les largeurs  $\Gamma$ , à la figure 2.15, on observe encore une constance à  $L_d > 10$  nm, suivie d'une légère variation qui s'accroît lorsque  $L_d < 5$  nm. On note que l'axe vertical est logarithmique et donc que l'élargissement des pics est très important lorsque les défauts coalescent et qu'on perd la structure cristalline.



**Figure 2.14** – Variation de la fréquence (relativement à la valeur avant dégradation)  $\Delta\omega$  des bandes  $D$ ,  $G$ ,  $D'$  et  $2D$  ( $G'$ ) en fonction de la distance moyenne entre les défauts  $L_d$ . Les points correspondent aux valeurs expérimentales ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ) et les lignes, à des prédictions d'un modèle théorique. Reproduit et adapté de Martins Ferreira *et al.* (2010) [16] avec la permission de *American Physical Society* (©2010).



**Figure 2.15** – Variation de la largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  des bandes  $D$ ,  $G$ ,  $D'$  et  $2D$  ( $G'$ ) en fonction de la distance moyenne entre les défauts  $L_d$ . Les lignes servent seulement de repère visuel entre les valeurs expérimentales. Reproduit et adapté de Martins Ferreira *et al.* (2010) [16] avec la permission de *American Physical Society* (©2010).

## 2.6 Séparation des défauts et du dopage

Maintenant que nous avons dressé un portrait général de l'effet du dopage et des défauts, faisons une courte synthèse afin d'identifier les paramètres qui seraient les plus pertinents à étudier en détails.

Pour évaluer le dopage, au niveau de l'intensité des bandes, certains rapports varient fortement avec le dopage, mais ils impliquent toutefois les bandes  $D$  ou  $2D$  qui sont aussi très sensibles à la présence de défauts, même en faible densité. Au niveau des largeurs,  $\Gamma_G$  présente une forte résonance à  $E_F = 0$ , mais est relativement constant dans d'autres régime, ce qui le rend moins utile à dopage élevé. Pour ce qui est de  $\Gamma_{2D}$ , il dépend simplement peu du dopage. De plus, tous les  $\Gamma$  explosent lorsque  $n_d$  est trop élevé, ce qui risque de masquer l'effet du dopage pour un échantillon fortement dégradé.

On se rabat donc sur les fréquences.  $\omega_G$  varie de façon monotone et importante dans un régime

de dopage donné ( $p$  ou  $n$ ), ce qui est idéal pour vérifier si la tendance observée à différents pH.  $\omega_{2D}$  varie aussi significativement avec le dopage, mais d'une façon moins évidente et différente pour chaque source présentée. Toutefois, elles semblent toutes présenter une croissance monotone lorsqu'on augmente le dopage  $p$ , ce qui devrait être utile si on considère conjointement  $\omega_G$  et  $\omega_{2D}$ . Cependant, les deux fréquences deviennent sensibles aux défauts à densité élevés, ce qui pourrait s'avérer problématique. Pour  $\omega_G$ , le dopage permet une variation d'environ  $20 \text{ cm}^{-1}$  dans notre régime de dopage, comparativement à  $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$  pour les défauts, ce qui devrait permettre de voir l'effet du dopage après une forte dégradation. Pour  $\omega_{2D}$ , la variation reliée au dopage est d'environ  $10 \text{ cm}^{-1}$  et de  $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$  pour les défauts. Il faudra donc être à un  $n_d$  similaire si on compare deux dopages ou s'assurer d'avoir deux valeurs assez faibles pour que l'impact des défauts soit négligeable.

Pour évaluer la densité de défauts, la quantité la plus appropriée semble être le rapport  $A_D/A_{2D}$  puisqu'il présente une très faible variation par rapport au dopage et devrait être presque constamment croissant avec la densité de défauts puisque  $A_{2D}$  est toujours décroissant et  $A_D$  est croissant dans le premier régime suivi d'une légère décroissance dans le second.

On choisit ici les intensités intégrées  $A$  au lieu des intensités absolues  $I$ . D'un point de vue conceptuel, l'intensité intégrée permet d'évaluer la totalité du signal associé à un phonon donné, et non seulement la partie associée à la fréquence centrale. Surtout en considérant que l'ajout de défauts a tendance à élargir les pics, on pourrait, par exemple, tirer la conclusion erronée que l'émission associée à une bande est réduite si un pic s'étale, alors que le nombre total de photons pourrait augmenter. D'un point de vue plus pratique, en se référant encore à la figure 2.13,  $I_D$  diminue significativement plus rapidement que  $A_D$  dans le second régime de dégradation, ce qui risque de faire changer la tendance décroissante  $I_D/I_{2D}$ , rendant difficile l'évaluation de  $n_d$ .

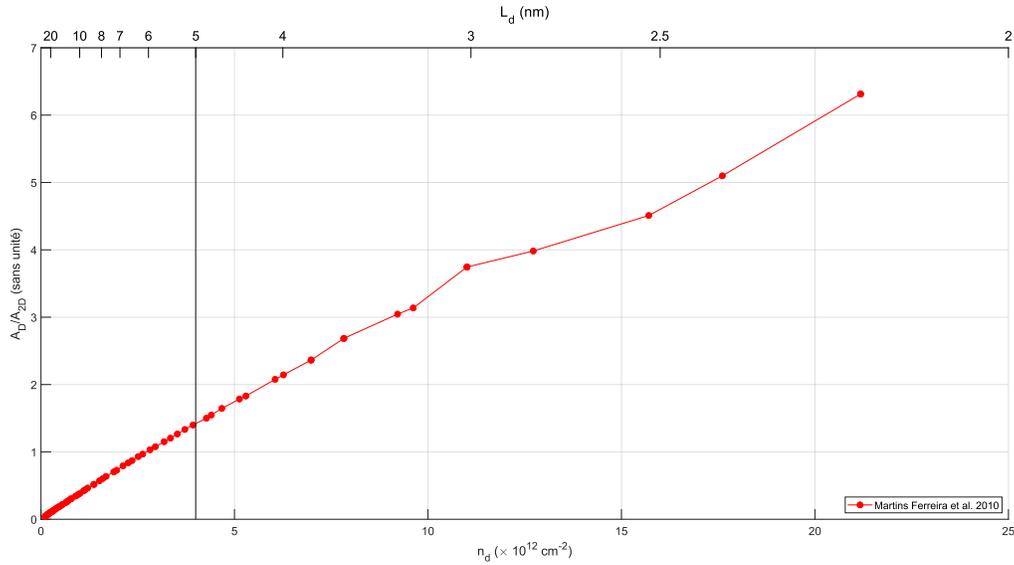
Dans une optique similaire, le rapport  $A_D/A_G$  n'est pas idéal ici puisqu'il n'est pas monotone sur le domaine de  $n_d$ . De plus, il a été constaté qu'il présente une dépendance plus grande au dopage. On pourra toutefois l'utiliser comme un élément complémentaire dans notre analyse. À un niveau plus fondamental, on souligne aussi que les bandes  $D$  et  $2D$  impliquent le même phonon, qui est différent de celui impliqué dans la bande  $G$ . On pourrait donc expliquer, certes naïvement, pourquoi le rapport  $A_D/A_{2D}$  est relativement indépendant du dopage, contrairement à  $A_D/A_G$ . En effet, dans le premier cas, les effets optiques sont associées à la même physique (même nombre d'onde, même énergie, même dispersion de phonon), ce qui pourrait permettre d'annuler l'effet du dopage lorsqu'on fait un rapport entre les deux quantités qui ont une dépendance similaire.

Tel que mentionné plus haut,  $\Gamma_{2D}$  varie peu avec le dopage et augmente avec  $n_d$ , ce qui en fait une quantité complémentaire intéressante pour une analyse basée sur  $A_D/A_{2D}$ .

### 2.6.1 Quantification des défauts

Pour évaluer la densité de défauts  $n_d$ , on se base principalement sur l'article de Martins Ferreira *et al.* [16] l'analyse implique  $A_D$  et  $A_{2D}$ . Toutefois, on n'y présente pas directement le rapport  $A_D/A_{2D}$  en soi, mais  $A_D/A_G$  et  $A_{2D}/A_G$  en fonction de  $L_d$  (voir figure A.1 en annexe). Puisque les deux quantités ont le même dénominateur, on peut simplement faire une division pour retrouver  $A_D/A_{2D}$  et on utilise l'équation (9) pour déterminer  $n_d$  à partir de  $L_d$ .

Les valeurs de  $A_D/A_{2D}$  ainsi obtenues sont présentées à la figure 2.16. Les valeurs ont été extraites directement des figures en excluant celles à  $n_d$  trop élevés ( $n_d > 20 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  environ) pour éviter des points possiblement plus bruités ou moins fiables par manque de données dans ces régions. À bas  $n_d$ , les valeurs ont été prises sur les courbes théoriques qui correspondent assez bien aux points expérimentaux afin de seulement garder la tendance et retirer les variations locales, ce qui facilitera éventuellement l'interpolation pour évaluer  $n_d$  à partir d'une valeur de  $A_D/A_{2D}$ . À  $n_d$  plus élevé, lorsqu'on s'éloigne des courbes théoriques, les points individuels ont été utilisés.

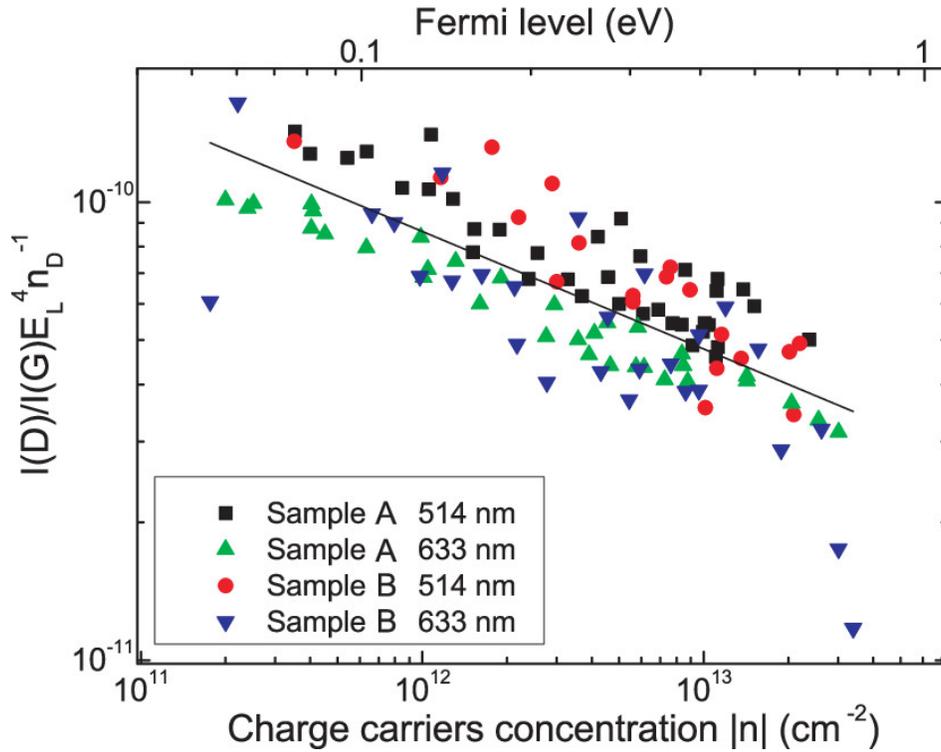


**Figure 2.16** – Rapport d'intensités intégrées  $A_D/A_{2D}$  en fonction de la densité de défauts  $n_d$  (et de  $L_d$ ). Les points correspondent aux valeurs expérimentales et les lignes sont seulement des repères visuels. La ligne verticale grise à  $L_d = 5 \text{ nm}$  sépare approximativement les deux régimes de défauts. Les valeurs de Martins Ferreira *et al.* (2010) [16].

Alternativement, Bruna *et al.* (2014) [11] proposent une correction expérimentale à la formule empirique de Cançado *et al.* (2011) [13] pour qu'elle considère aussi le dopage (par l'énergie de Fermi  $E_F$  [eV]), en plus du rapport  $I_D/I_G$  et de l'énergie du laser d'excitation ( $E_L$  [eV]), pour évaluer  $n_d$ . L'équation complète, en  $\text{cm}^{-2}$ , s'écrit :

$$n_d = \alpha E_L^4 \frac{I_D}{I_G} E_F^\beta, \quad (10)$$

avec  $\alpha = (2.7 \pm 0.8) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-(4+\beta)}$  et  $\beta = (0.54 \pm 0.04)$  [sans unité]. Ces deux paramètres sont évalués par un *fit* linéaire en espace *loglog*, tel que présenté à la figure 2.17 [11]. On souligne que  $\alpha$  et  $\beta$  dépendent directement de valeurs expérimentales et pourraient nécessiter un ajustement pour d'autres échantillons si, par exemple, la nature des défauts et les tendances changent. Une variation de la pente aurait un impact sur  $\beta$  et un décalage vertical modifierait  $\alpha$ . Notamment, dans le cas de Bruna *et al.* [11],  $\alpha$  diffère de celui de Cançado *et al.* (2011) [13] qui vaut  $(0.73 \pm 0.22) \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-4}$ .



**Figure 2.17** – Dépendance au dopage du rapport d'intensités absolues  $I_D/I_G$  modulé par l'énergie du laser  $E_L$  et la densité de défauts  $n_d$ . Les symboles correspondent aux valeurs expérimentales et, la ligne, au *fit* associé à l'équation 10. Reproduit et adapté de Bruna *et al.* (2014) [11] avec la permission de *American Chemical Society* (©2014).

### 2.6.2 Dimension et nature des défauts

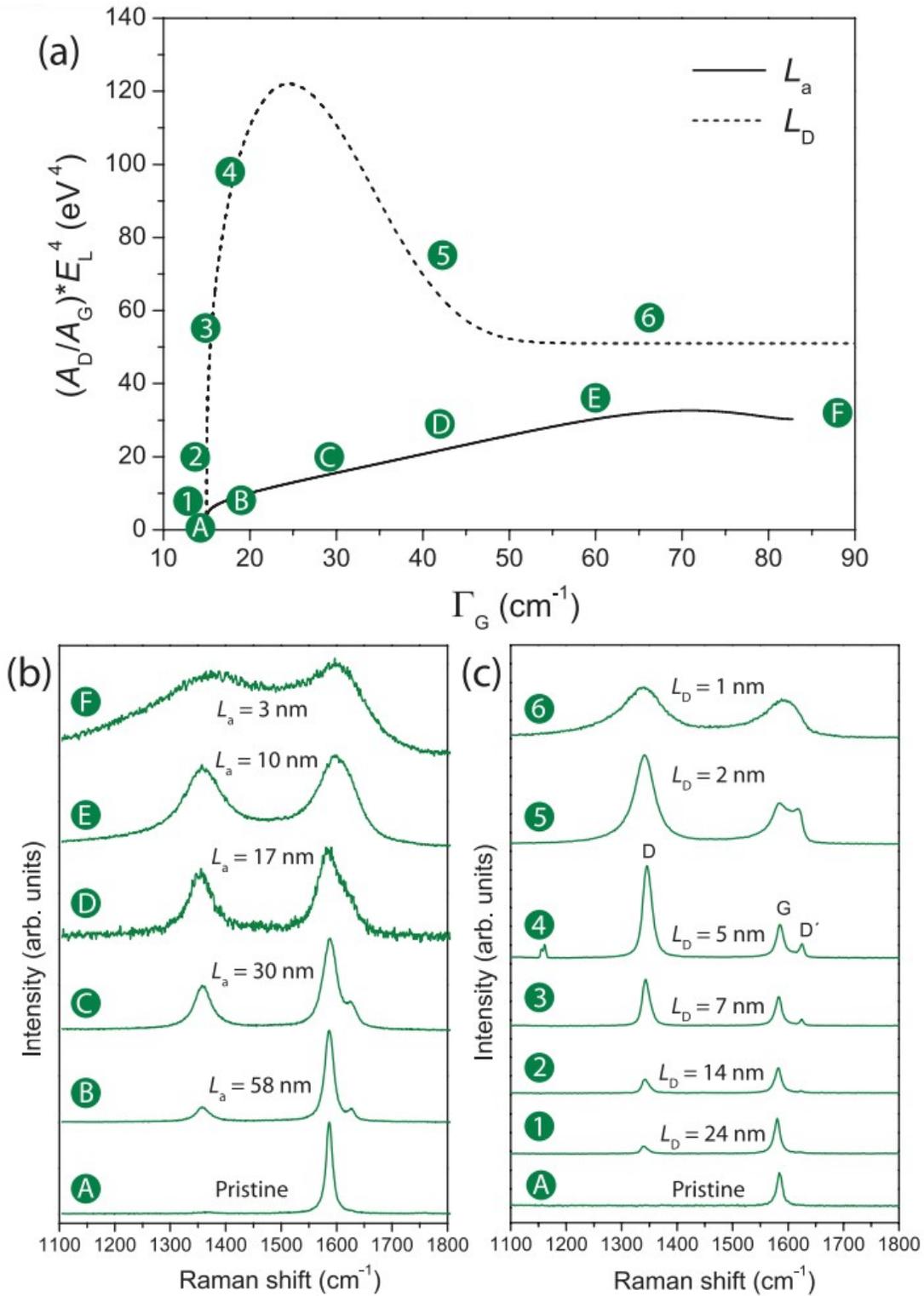
Eckmann *et al.* (2012) [15] ont aussi étudié la nature des défauts dans leur article et proposent une méthode pour les distinguer. En se basant sur des régressions linéaires entre les valeurs expérimentales de différents articles, ils arrivent à une estimation du rapport  $I_D/I_{D'}$  différente pour trois types de défauts. On a donc  $I_D/I_{D'} \sim 3.5$  pour des défauts linéaires comme des joints de grains,  $I_D/I_{D'} \sim 7$  pour des lacunes ponctuelles et  $I_D/I_{D'} \sim 13$  pour des défauts de type  $sp^3$ . On rappelle qu'une hybridation  $sp^3$  des orbitales se traduit concrètement par la présence de quatre

liens covalents autour d'un atome de carbone suivant une structure tétraédrique, ce qui est attendu si on produit des liaisons C–H à la surface du graphène.

Toutefois, on mentionne aussi dans l'article que la relation linéaire est valide seulement à basse concentration de défauts et les défauts considérés pour l'hybridation  $sp^3$  sont des liens C–F et non des liens C–H comme dans notre étude. De plus, on ne traite pas ici des effets du dopage qui peuvent affecter significativement  $I_D$  et  $I_{D'}$ , tel que présenté précédemment à la figure 2.10 en (a) et (c) avec  $I_D/I_G$  et  $I_{D'}/I_G$ . Les deux rapports semblent avoir des dépendances similaires au dopage, mais il faudrait idéalement qu'elles soient identiques pour ne pas fausser l'analyse proposée ici.

Finalement, une méthode proposée par Cançado et al (2017) [17] permet aussi de distinguer les défauts linéaires (1D) des défauts ponctuels (0D) et d'évaluer  $L_d$  par le fait même, en plus d'extraire aussi le paramètre  $L_a$ , qui correspond à la distance moyenne entre les grains de graphène. Ainsi, plus  $L_d$  est faible, plus l'échantillon a de défauts 0D et, plus  $L_a$  est faible, plus il a de défauts linéaires.

La figure 2.18 [17] présente un diagramme de phase Raman ayant  $(A_D/A_G)E_L^4$  et  $\Gamma_G$  comme paramètres. On y présente deux trajectoires théoriques qui correspondent à l'amorphisation d'un échantillon par un seul type de défauts, soit 0D ( $L_d$ ) ou 1D ( $L_a$ ). On y présente aussi plusieurs exemples de spectres pour chaque trajectoire dont les coordonnées sont indiquées dans le diagramme de phase. Toutefois, il est spécifié dans l'article que ce modèle peut devenir erroné dans des conditions où le dopage et le stress deviennent significatifs par rapport à la densité de défauts.



**Figure 2.18** – (a) : Diagramme de phase Raman  $(A_D/A_G)E_L^4$  en fonction de  $\Gamma_G$  incluant les trajectoires d'amorphisation pures pour des défauts 0D ( $L_D$ ) et 1D ( $L_a$ ). (b) et (c) : Exemples de spectres Raman pour, respectivement, les différents  $L_a$  et  $L_D$ , aux coordonnées indiquées en (a). Reproduit de Caňado *et al.* (2017) [17] sous licence [CC BY](#).

## 2.7 Effets de l'hydrogénation

Maintenant que nous avons exploré l'effet des défauts en général, explorons plus spécifiquement les effets particuliers de l'hydrogénation. En effet, même si on s'attend à retrouver l'effet des défauts ponctuels en hydrogénant, tous les défauts 0D ne sont pas identiques. Par exemple, la formation d'une lacune dans le réseau aura un impact différent sur les propriétés du matériau que la formation d'un lien C–H.

Avant d'aller dans les détails de l'hydrogénation, notons qu'il y a une différence entre les termes « graphane » et « graphène hydrogéné », bien que le premier soit parfois utilisé à tort pour désigner le second. En effet, le graphène hydrogéné désigne du graphène comportant une relativement faible densité de liens C–H perturbant sa structure atomique et électronique. À l'opposé, le graphane désigne le matériau de formule  $(C_1H_1)_n$ , qui est une feuille de carbone  $sp^3$  avec un lien C–H par atome. Évidemment, il existe aussi des cas intermédiaires, mais il est important de considérer que le graphane est un matériau différent du graphène. Dans les prochaines sections, on présentera parfois des résultats qui concernent le graphane pour avoir une idée de la direction dans laquelle les propriétés du graphène évoluent avec l'hydrogénation. On utilisera parfois la notation Gr-H pour désigner le graphène hydrogéné afin de simplifier la lecture.

### 2.7.1 Hydrogénation et propriétés chimiques

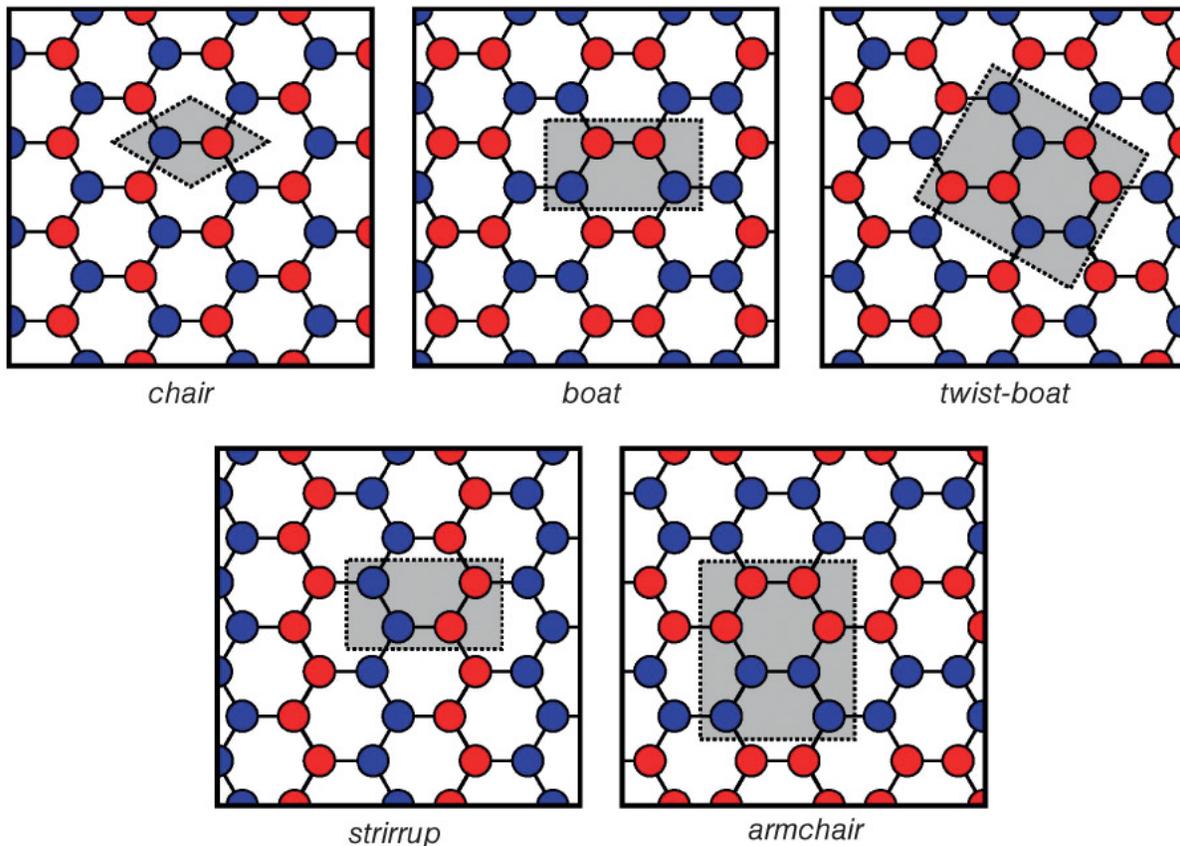
#### 2.7.1.1 Structure atomique

Tout d'abord, pour nuancer les résultats suivants, notons qu'il existe, a priori, une infinité d'isomères de graphane [18]. En effet, puisque le lien C–H peut se former d'un côté ou de l'autre de la feuille de graphène, il peut exister une multitude de structures, périodiques ou non, avec des propriétés différentes et des stabilités variables [18][19].

La figure 2.19 [18] montre des exemples d'isomères de graphane ayant une structure cristalline périodique. On rapporte que la structure *chair*, dans laquelle on alterne l'orientation du lien C–H entre chaque atome est la plus stable [18][19]. En effet, cette configuration permet de minimiser le stress dans le système. On indique toutefois que, par exemple, le passage d'une configuration *boat* à la configuration *chair* est presque impossible puisque les atomes d'hydrogène doivent traverser la surface de carbone pour se réorganiser. Ainsi, lors de l'hydrogénation, plusieurs types de structures locales peuvent se former sans relaxer par la suite dans une configuration plus stable [19].

Au niveau du Gr-H, on s'attend donc à ce que l'hydrogène puisse se lier sur le haut ou le bas du feuillet de différentes façons avec des propriétés localement différentes. De plus, comme les surfaces du graphène ne sont pas saturées en hydrogène, il pourrait y avoir plus facilement une réorganisation des atomes sans avoir à passer à travers la couche de carbone. Aussi, différents ratios atomiques permettent l'émergence de différentes structures. Par exemple, avec un rapport C/H = 4/1, on

rapporte l'existence d'une structure stable ayant des atomes d'hydrogène d'un seul côté [20].



**Figure 2.19** – Structures atomiques d’isomères de graphane vue de haut. Chaque cercle représente un atome de carbone et la couleur indique si le lien C–H est sortant ou entrant par rapport au feuillet de carbone. Les régions grises correspondent à la cellule unitaire de chaque isomère. Reproduit de Sahin *et al.* (2015) [18] avec la permission de *John Wiley and Sons* (©2015).

### 2.7.1.2 Stabilité chimique et réversibilité

Maintenant que nous avons montré que différentes structures atomiques peuvent exister, discutons de la stabilité des liens C–H dans le temps. A priori, on pourrait s’attendre à ce que les liaisons C–H soient assez robustes, ce qui est généralement vrai en chimie organique. Toutefois, cette assomption s’avère inexactes [21].

Il est rapporté par plusieurs auteurs que l’hydrogénation est réversible et qu’un *annealing* est suffisant pour retrouver les propriétés du graphène avant dégradation, par exemple, en chauffant l’échantillon à 450 °C pendant 24h [22].

On rapporte aussi que le graphane est instable aux conditions ambiantes. Cependant, sauf une mauvaise compréhension de notre part, la littérature semble confuse à ce sujet. Par exemple, Geim et Grigorieva (2013) disent :

« Unfortunately, only crystals with poor electronic quality have been reported so far. Graphane (fully hydrogenated graphene) gradually loses its hydrogen and is unlikely to be useful for making heterostructures. » [23]

En mettant en référence l'article de Elias *et al.* (2009), dans lequel on dit :

« The hydrogenated devices were stable at room T for many weeks showing the same characteristics during repeated measurements. However, we found that it was possible to restore the original metallic state by annealing. » [22]

Il semble ainsi avoir une certaine incohérence quant à savoir si le graphène hydrogéné est véritablement stable à conditions ambiantes. Il est toutefois certain que le procédé est réversible.

### 2.7.1.3 Procédés d'hydrogénation et interaction avec le substrat

Différentes méthodes permettent l'hydrogénation du graphène, chacune avec ses avantages et ses inconvénients. L'objectif général est toujours de rendre le système graphène+H<sub>2</sub> réactif puisque l'hydrogénation ne se produit pas spontanément à conditions ambiantes. On distingue typiquement les méthodes dites *C-activated* des méthodes *H-activated*. Dans le premier cas, on cherche à réduire chimiquement (ou électro-chimiquement) le graphène pour le rendre réactif en présence d'une espèce riche en hydrogène, comme de l'eau ou un alcool. Dans l'autre cas, on donne de l'énergie à de l'hydrogène moléculaire pour qu'il réagisse avec le graphène directement. [21]

Dans cette étude, on utilise le *thermal cracking*, une méthode *H-activated* dans laquelle le H<sub>2</sub> gazeux est chauffé à très haute température (~1400 °C) dans un capillaire de tungstène pour briser le lien chimique et former des radicaux d'hydrogène H dirigés vers l'échantillon de graphène. Cette méthode a l'avantage de ne faire intervenir que du carbone et de l'hydrogène, ce qui évite la contamination de l'échantillon. De plus, elle évite la gestion de réactifs dangereux (ammoniac liquide, NaK, etc.). [21]

Il est aussi rapporté que le substrat peut jouer un rôle significatif dans l'hydrogénation, particulièrement dans les méthodes *H-activated*. Les substrats qui présentent une hétérogénéité électronique sous la forme de *charge puddles* favoriseraient la formation de liens C–H en brisant la symétrie de graphène. L'hydrogénation peut aussi affaiblir l'interaction de van der Waals entre le substrat et le graphène, au point où ils se détachent lorsqu'on les immerge dans l'eau. [21]

Finalement, on indique que l'hydrogénation n'est pas uniforme. La réaction est favorisée sur les bords et autour des défauts, qui forment le centre des zones hydrogénées. Ces dernières s'étalent ensuite radialement jusqu'à fusionner. Un long temps de réaction permet donc théoriquement de retrouver une uniformité lorsque les domaines de réaction couvrent toute la surface [21]. De plus, des études par STM indiquent que, même à un faible pourcentage d'hydrogénation (~0.2%), les liens

C–H se forment principalement en dimères avec le plus proche voisin [24]. Ainsi, comme mentionné dans la section 2.5, la densité de défauts  $n_d$  est essentiellement une valeur effective pour du graphène hydrogéné puisque la distribution des défauts n'est pas uniforme.

## 2.8 Propriétés électroniques et optiques

Revenons au coeur de notre étude et explorons comment l'hydrogène modifie les propriétés électroniques du graphène.

### 2.8.0.1 Ouverture d'une bande interdite

Le principal impact de l'hydrogénation sur la structure électronique est la transition d'un matériau semi-métallique vers un semiconducteur. En effet, on rapporte que l'hydrogénation ouvre progressivement une bande interdite (un *gap*) dont l'énergie augmente avec la quantité d'hydrogène lié [25]. Matis *et al.* (2012) rapportent une valeur expérimentale de *gap* allant jusqu'à 50 meV pour leur graphène le plus hydrogéné. De plus, non seulement le *gap* dépend de la quantité d'hydrogène, mais il dépend aussi fortement du dopage, diminuant lorsqu'on s'éloigne du point de neutralité de charges [25].

Les structures de bandes calculées par DFT prédisent pour le graphane un *gap* direct au point  $\Gamma$  avec une énergie allant autour de 4 eV [21][26]. On rapporte aussi la présence d'excitons ayant une énergie de liaison d'environ 1.6 eV, ce qui pourrait avoir un impact important sur la valeur du *gap* selon si la mesure ou le calcul implique le *gap* électronique ou optique [18].

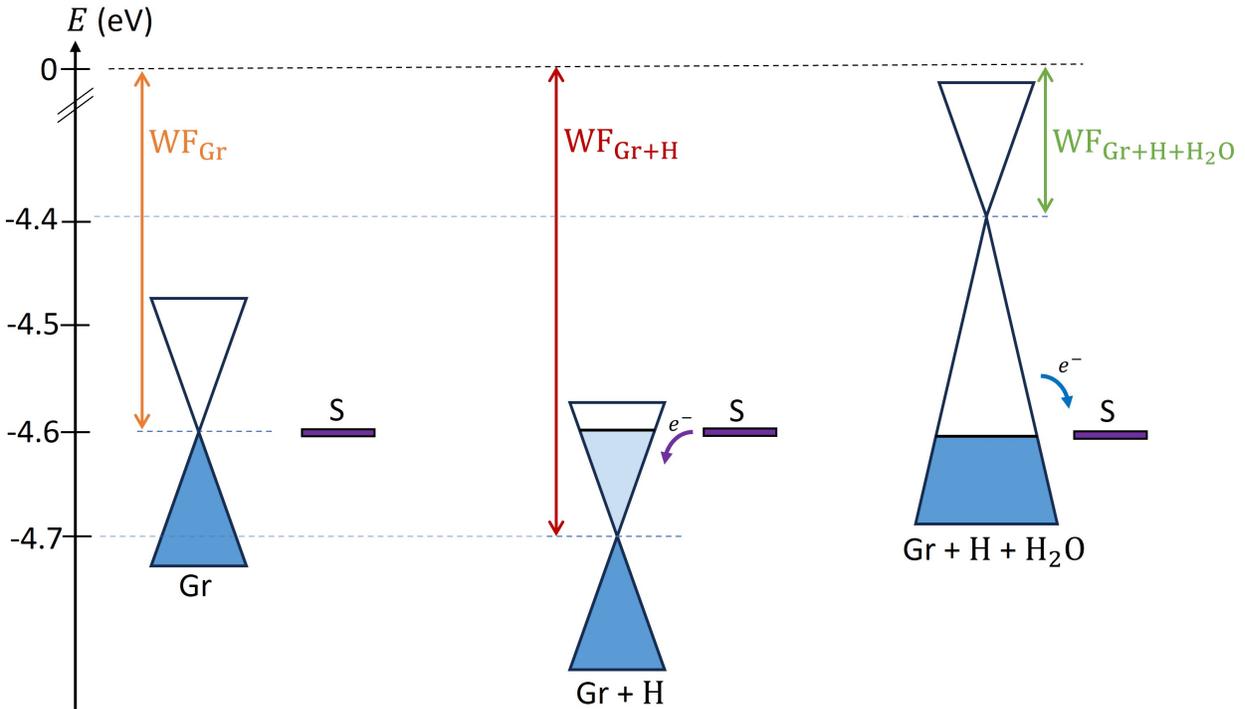
Ainsi, on s'attend à une diminution de l'absorption de la lumière visible à mesure que le *gap* s'ouvre [21]. On pourrait donc possiblement distinguer une région fortement hydrogénée du reste de l'échantillon par une perte de contraste lorsque qu'on prend des images optiques avec une lumière blanche. En considérant que le laser utilisé dans notre étude a une énergie de 2.33 eV ( $\lambda = 532$  nm), il serait possible qu'on perde significativement le signal Raman si le dopage devient trop important, ce qui impliquerait une perte de résonance.

Une autre conséquence de la présence d'un *gap* est l'émergence d'une photoluminescence centrée autour 525 nm et qui est maximale pour une excitation autour de 350 nm dans le proche ultraviolet [27]. Pour notre laser à 532 nm, l'impact sur les spectres ne devrait pas être important, mais la photoluminescence pourrait devenir problématique avec un laser ayant une longueur d'onde dans le bleu.

### 2.8.0.2 Modification du travail de sortie et dopage

Matis *et al.* (2012) rapportent aussi un effet intéressant qui pourrait avoir un impact important sur l'évaluation de notre niveau de dopage avec l'équation 6. En effet, on indique que l'hydrogène pourrait modifier le travail de sortie du graphène et, par le fait même, modifier le

dopage selon le substrat utilisé [25]. Leurs calculs DFT prédisent une augmentation du travail de sortie d'environ 100 meV après hydrogénation, mais aussi une diminution de 200 meV si de l'eau est aussi adsorbée à la surface. En se référant à la figure 2.20, si on suppose que le substrat a un travail de sortie similaire au graphène, l'hydrogénation aurait donc aussi pour effet de doper la graphène en induisant un échange de charges avec le substrat, selon quel matériau est le plus bas en énergie. On aurait donc un dopage  $n$  si le travail de sortie augmente, et  $p$ , s'il diminue. Dans notre cas, on remplacerait simplement le niveau énergétique du substrat par celui du couple rédox Pt/PtO puisque ce dernier domine en terme de transfert de charges vers le graphène.



**Figure 2.20** – Diagramme énergétique simplifié du graphène pour différents travaux de sortie basé sur l'article de Matis et al (2012) [25]. On représente les états électroniques du graphène (Gr) et du substrat (S) pour le graphène seul (**gauche**), le graphène hydrogéné (**centre**) et le graphène hydrogéné avec de l'eau adsorbée (**droite**). Les triangles représentent les bandes du graphène autour du point  $K$  avec le travail de sortie  $WF$  indiqué par les flèches doubles entre le niveau du vide et le point de Dirac. Les régions colorées représentent des états occupés et, les flèches, le transfert d'électrons entre le substrat et le graphène.

## Méthodes expérimentales

Cette section détaille les protocoles nécessaires pour la synthèse et le traitement des échantillons de graphène hydrogéné ainsi que pour les mesures de cartographie Raman. Un résumé sommaire présente, en ordre chronologique, l'ensemble des techniques afin de donner au lecteur une compréhension globale des expériences. Chaque technique est ensuite détaillée individuellement. Les protocoles détaillés sont inclus à des fins de reproductibilité, mais il n'est pas nécessaire de les lire en détails pour apprécier le reste de l'étude.

Dans l'optique d'alléger le texte, on adopte la notation suivante pour décrire les composantes de l'échantillon à travers les différents procédés : [A/B/C], tel que le matériau A est déposé sur le B qui est lui-même sur le C. Par exemple, [Gr/Cu] désigne du graphène (Gr) sur Cuivre (Cu).

### 3.1 Résumé

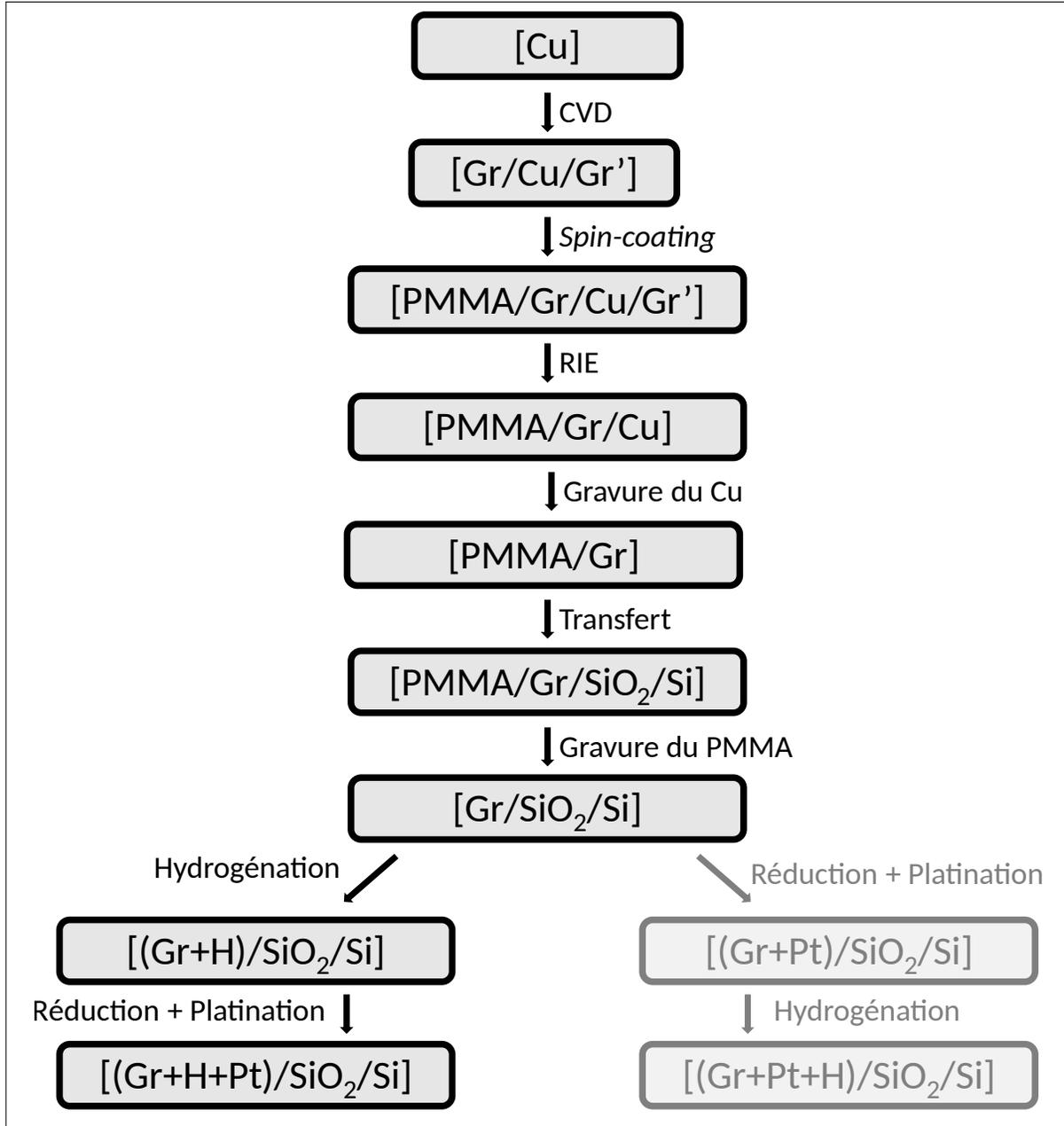
En résumé, on traite au moyen d'un procédé électrochimique des feuilles de cuivre qui serviront ensuite de substrat de croissance pour le graphène. Ces dernières sont exposées à différents gaz, dont du méthane comme source de carbone, à haute température pour former une couche de graphène sur les deux côtés de cuivre. La face du dessus est ensuite protégée par un polymère pour la suite des expériences et celle du dessous est gravée par un plasma d'oxygène afin d'exposer le cuivre. On place alors ces échantillons dans une solution corrosive qui dissout le cuivre, laissant le graphène flotter à la surface du liquide. On peut donc diluer la solution avec de l'eau puis récupérer le graphène sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si mieux adapté aux mesures optiques. On dissout finalement le polymère avec de l'acétone pour conserver seulement le graphène sur silice.

Pour l'hydrogénation, ces échantillons sont placés sous vide et exposés à un faisceau d'hydrogène atomique produit par dissociation thermique de dihydrogène gazeux purifié. Les atomes d'hydrogène réactifs se lient ainsi sur la surface du graphène pour former des liens C-H.

Finalement, les échantillons sont placés dans l'hydrazine pour réduire le graphène puis transférés dans une solution riche en platine. La réduction du graphène permet la fixation de particules microscopiques de platine. Ces dernières ont des propriétés électroniques sensibles au pH et agissent comme des électrodes connectées au graphène, ce qui permet d'imposer un potentiel à notre échantillon en le trempant dans des solutions ayant différents pH. Au terme de ces manipulations, il est possible de faire varier facilement le niveau de Fermi du graphène.

Ultimement, on mesure les spectres Raman des échantillons au moyen du RIMA, un montage d'imagerie Raman (Photon Etc.) qui permet une acquisition rapide, précise et simultanée de spectres Raman sur une région d'environ  $(130 \times 130) \mu\text{m}^2$ . [28].

L'organigramme de la figure 3.1 illustre de façon schématique l'évolution d'un échantillon à travers chaque procédé. La branche de gauche correspond à l'ordre typique des expériences dans cette recherche tandis que celle de droite correspond au cas où la platination précède l'hydrogénation afin d'étudier spécifiquement si le platine a un effet catalytique sur la fixation d'hydrogène.



**Figure 3.1** – Organigramme de la production d'un échantillon de graphène. Chaque élément encadré désigne la composition [A/B/C] d'un échantillon et, les flèches, les procédés appliqués aux échantillons. La branche de gauche constitue la méthode standard pour cette recherche et celle de droite est employée seulement lorsqu'on l'indique explicitement.

## 3.2 Préparation du cuivre

Afin d'avoir une surface la plus lisse possible et de retirer les impuretés incorporées lors du laminage du cuivre on procède à son électropolissage.

Avant le procédé, on rince le cuivre à l'acétone et à l'isopropanol (IPA) pour ensuite le tremper dans l'acide acétique 1M pendant 3 minutes. On rince à nouveau avec de l'eau et de l'IPA.

Pour l'électropolissage, on utilise une solution avec la composition suivante :

- 50 ml H<sub>2</sub>O
- 25 ml acide phosphorique (85%)
- 25 ml éthanol
- 5 ml isopropanol
- 0.8 g urée

Une plaque épaisse de cuivre fait office d'anode et notre cuivre à polir, de cathode. On applique au circuit un courant d'environ 8 A (pour un potentiel d'environ 20 V) pendant 60 secondes.

On retire finalement le cuivre électropoli et on le rince une dernière fois à l'eau et à l'IPA. Dans toute la procédure, chaque rinçage est suivi d'un séchage rapide avec un jet d'air.

## 3.3 Croissance CVD

### 3.3.1 Principes généraux

Pour cette étude, le graphène est produit par dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*, CVD). Contrairement à l'exfoliation mécanique d'un cristal macroscopique de graphite, on part ici d'une surface vierge sur laquelle on croit une large plaque de graphène d'une largeur de plusieurs centimètres.

La surface de cuivre sert de support au graphène, mais surtout de catalyseur à la réaction chimique qui décompose le méthane (CH<sub>4</sub>) à haute température pour fixer le carbone en graphène solide. La croissance CVD est une discipline complexe et on restera ici à l'essentiel de la méthode en plus de présenter les protocoles détaillés pour la reproductibilité des expériences. En gros, on veut limiter la quantité de carbone résiduel dans le cuivre puisque ces atomes agissent comme des sites de nucléation et qu'un trop grand nombre de ces derniers produit un échantillon ayant davantage de bicouches. En premier, le recuit permet au carbone de migrer à la surface du cuivre. Par la suite, on oxyde ce carbone avec du CO<sub>2</sub> gazeux pour le retirer. La surface est ensuite réduite avec du H<sub>2</sub> et est maintenant prête à réagir avec le méthane pour la croissance du graphène.

On oxyde toutefois la surface de cuivre par le fait même, ce qui pose problème. Il faut donc la réduire avec du H<sub>2</sub> qui réagit avec l'oxygène pour former du H<sub>2</sub>O gazeux. La surface de cuivre est maintenant prête à réagir avec le méthane pour la croissance du graphène.

### 3.3.2 Protocoles détaillés

Dans cette étude on utilise deux protocoles pour la CVD. Le premier, à basse pression de méthane, génère des bicouches plus grandes au lieu d'un très grand nombre de petites bicouches. A priori, cette situation peut sembler problématique, mais il est plus facile de retirer de l'analyse de grandes surfaces isolées visibles à l'optique que de petits points sur l'ensemble de l'échantillon. En raison de contraintes temporelles, un échantillon (H0) provient d'une seconde croissance à haute pression. Tous les autres échantillons ont été produit à basse pression.

Les protocoles mentionnent les pressions utilisées et les débits en sccm utilisés en pratique sur le contrôleur pour les obtenir.

#### 3.3.2.1 Croissance CVD basse pression

Avec la valve de la pompe à diffusion ouverte d'un tour

1. Rampe : 40 min jusqu'à 1000 °C :  
H<sub>2</sub> 50 mTorr → 69 sccm
2. T stable : 15 min :  
H<sub>2</sub> 50 mTorr → 69 sccm
3. *Anneal* : 20 min :  
CO<sub>2</sub> 20 mTorr → 13 sccm
4. *Reset* : 5 min :  
H<sub>2</sub> 50 mTorr → 69 sccm
5. Croissance : 20 min :  
CH<sub>4</sub> 10 mTorr → 3.8 sccm  
H<sub>2</sub> 50 mTorr → 69 sccm
6. *Rapid cooling*
  - (a) Arrêter le four
  - (b) Ouvrir un peu le couvercle (1")
  - (c) Ouvrir le couvercle au complet à 950 °C
  - (d) Couper le H<sub>2</sub> à 250 °C

#### 3.3.2.2 Croissance CVD haute pression

1. Rampe : 40 min jusqu'à 1000 °C :  
H<sub>2</sub> 50 mTorr → 8 sccm
2. T stable : 15 min :  
H<sub>2</sub> 50 mTorr → 8 sccm

3. *Anneal* : 30 min :  
CO<sub>2</sub> (P non mesurée) → 12 sccm  
H<sub>2</sub> 50 mTorr → 8 sccm
4. *Reset* : 5 min :  
H<sub>2</sub> 50 mTorr → 8 sccm
5. Croissance : 10 min :  
CH<sub>4</sub> 450 mTorr → 80 sccm  
H<sub>2</sub> 50 mTorr → 8 sccm
6. *Rapid cooling*
  - (a) Arrêter le four
  - (b) Ouvrir un peu le couvercle (1")
  - (c) Ouvrir le couvercle au complet à 950 °C
  - (d) Couper le H<sub>2</sub> à 250 °C

## 3.4 PMMA

### 3.4.1 Principes généraux

Après la croissance, on veut recouvrir le graphène d'une fine couche de polymère. On utilise du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) liquide qu'on étend au moyen d'un appareil de revêtement par centrifugation (*spin-coating*).

Le PMMA, une fois séché, forme un revêtement protecteur sur le graphène afin d'éviter la dégradation de l'échantillon lors des étapes subséquentes qui impliquent tant des risques chimiques (par exposition à des espèces réactives) que mécaniques (par le contact entre le graphène et d'autres surfaces pouvant l'endommager). De plus, le PMMA joue un rôle structural dans le transfert en figeant les différents grains de graphène en une couche complète, évitant ainsi qu'ils se dispersent dans la solution aqueuse lorsque le cuivre se dissout.

### 3.4.2 Protocole détaillé

1. Coller le cuivre sur une lame de verre en mettant du ruban adhésif en Kapton sur la bordure de l'échantillon.
2. Brancher le conduit d'azote et ouvrir la valve d'entrée de gaz.
3. Brancher le conduit de vide ou ouvrir la valve.
4. Appuyer sur le bouton « Vacuum » pour allumer le vide sur le porte-échantillon.
5. Fixer l'échantillon au centre du porte-échantillon. Le vide devrait le maintenir en place. S'il faut déplacer l'échantillon, fermer le vide avec « Vacuum » et recommencer.
6. Configurer le temps et la vitesse de rotation de chaque étape sur l'interface : 30 s à 3000 rpm, 30 s à 7000 rpm, 30 s à 3000 rpm.

7. Prendre un peu de PMMA avec la pipette, environ au centre du flacon sans brasser.
8. Mettre environ 20 gouttes au centre de l'échantillon (pour un échantillon de dimension similaire à la lame de verre). Il devrait avoir une petite flaque sur la surface.
9. Fermer le couvercle de l'appareil, démarrer la procédure et attendre la fin.
10. Éteindre le vide avec "Vaccum".
11. Prendre l'échantillon et le mettre dans un pétri en le maintenant à l'horizontale.
12. Fermer la ligne d'azote.
13. Fermer le vide.
14. Ranger l'échantillon sous vide.

### 3.5 RIE

Une fois protégé par le PMMA séché, on décolle l'échantillon [PMMA/Gr/Cu/Gr'] de la lame de verre pour l'amener à l'appareil de gravure par ions réactifs (*Reactive ion etching*, RIE). Ce montage est dans la salle blanche du Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces (GCM), avec toute les précautions particulières impliquées pour avoir un minimum de poussière et de contaminants dans l'air.

L'échantillon est placé à l'envers (PMMA vers le bas) dans la chambre de la RIE pour que le graphène qui ne sera pas utilisé soit retiré. Des ions d'oxygène sont envoyés dans la chambre de la RIE pour qu'ils réagissent avec la surface de carbone et arrachent au final toute la couche de graphène. Au final, on obtient un échantillon ayant la structure [PMMA/Gr/Cu].

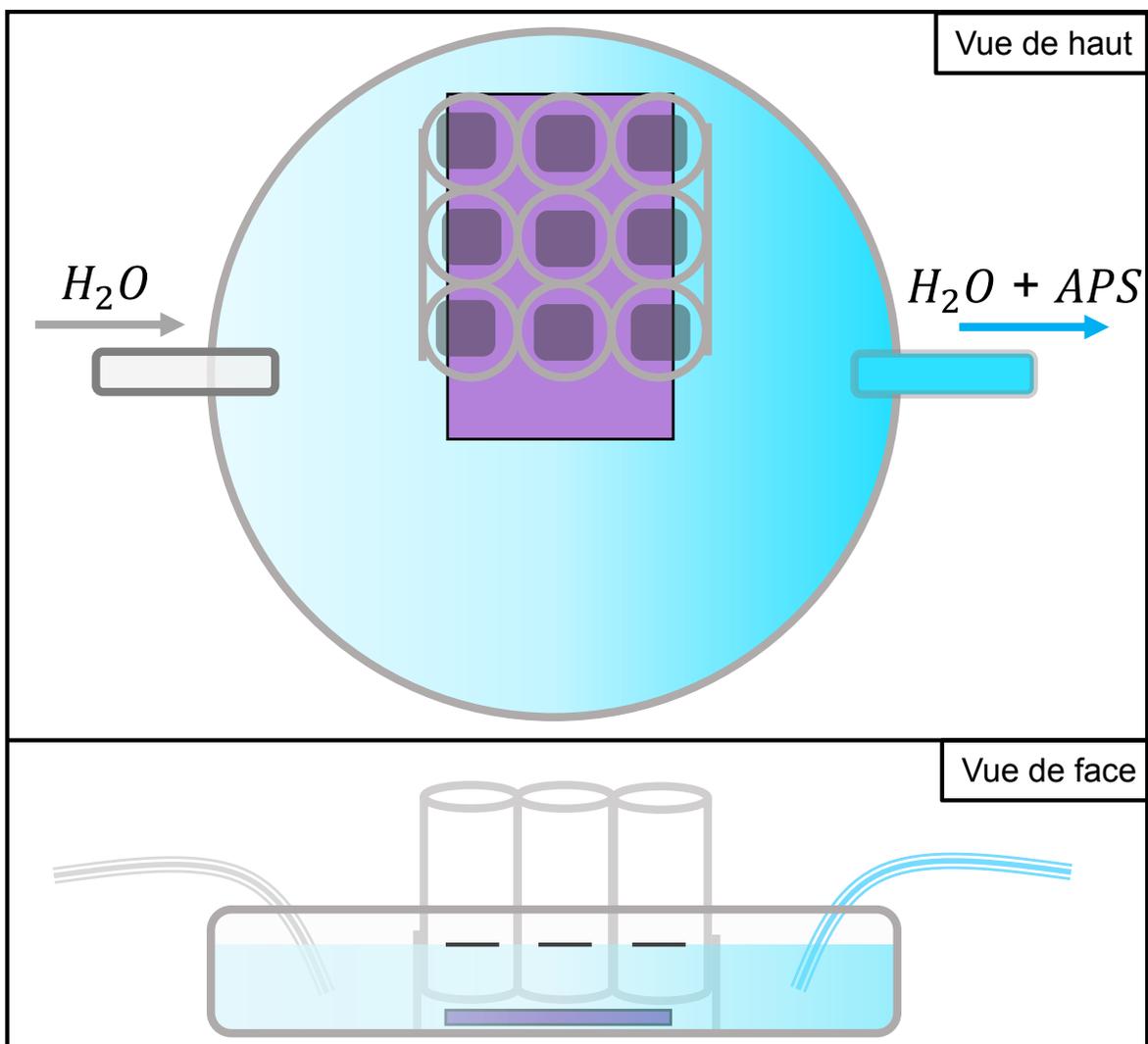
La procédure d'emploi générale de l'appareil est détaillée dans les procédures du GCM . Nos paramètres spécifiques sont les suivants :

- Gaz : O<sub>2</sub>
- Temps : [30-40]s
- Débit : 10 sccm
- Pression : 200 mTorr
  
- Puissance : 100W

### 3.6 Transfert

Cette sous-section regroupe les étapes nécessaires pour la gravure (*etching*) de cuivre ainsi que le transfert du graphène sur la substrat de silicium, en considérant que le même montage, illustré à la figure 3.2, est utilisé.

Ce dernier est composé d'un large pétri en verre dans lequel est placé une matrice de 9 tubes en verre qui est surélevée par deux plaques de verre, de façon à pouvoir glisser un substrat en dessous. Chaque pièce de verre est collée à l'époxy.



**Figure 3.2** – Montage de transfert vu de haut et de face. La plaque violette correspond au substrat et les flèches indiquent l'entrée et la sortie des liquides dans le système.

On place premièrement des carrés de graphène sur cuivre [PMMA/Gr/Cu] dans une solution aqueuse de persulfate d'ammonium (*ammonium persulfate*, APS,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) à une concentration de 2.28 g/100ml. Après quelques heures, le cuivre a complètement réagi avec l'APS pour produire une solution bleutée et le graphène [PMMA/Gr] flotte à la surface, à l'intérieur de chaque tube de verre.

On utilise alors deux pompes à liquide, l'une reliée à un béccher d'eau distillée, l'autre à un béccher vide, pour diluer la solution tout en maintenant un volume constant. Lorsque la solution est pratiquement totalement remplacée par de l'eau, on glisse délicatement notre substrat  $[\text{SiO}_2/\text{Si}]$  sous les tubes de verre puis on pompe l'eau hors du pétri pour que le graphène se dépose délicatement sur le substrat.

### 3.6.1 Gravure Cu : protocole détaillé

1. Remplir le pétri de verre d'APS un peu sous le bord. Viser le haut de la lettre "E" sur l'écriture de la paroi latérale.
2. Placer les tubes de transfert environ au centre/haut du pétri.
3. Couper le [PMMA/Gr/Cu] en petits carrés d'environ 0.55 cm de côté. Plier un coin sur chaque carré pour savoir quel côté doit être vers le haut (celui avec le PMMA).
4. Déposer un à un les carrés dans les tubes de transfert en évitant de toucher aux parois des tubes.
5. Attendre que le Cu soit complètement dissout pour procéder au transfert. Mettre un couvercle pour protéger les échantillons de la poussière.

### 3.6.2 Transfert du graphène : protocole détaillé

1. Rincer chaque tube des pompes avec  $\sim 50$  ml d'eau.
2. Mettre les tubes des pompes dans le pétri et les fixer avec du ruban adhésif de sorte qu'on pompe l'eau pure dans le pétri et qu'on sorte l'APS dans un bécher vide.
3. Diluer ainsi la solution pour un total de 700 ml d'eau.
4. Jeter à mesure la solution d'APS dans les déchets d'APS spécifiquement identifiés quand un bécher devient plein (et changer de bécher à ce moment).
5. Après les 700 ml, retirer le tube qui amène l'eau et pomper doucement la solution pour faire « tomber » le graphène sur le substrat.
6. Retirer le ruban adhésif du tube qui pompe la solution et aspirer l'eau résiduelle.
7. S'assurer d'aspirer en bordure du substrat (en évitant de le déplacer) pour récolter l'eau qui y est attachée. On devrait voir le graphène qui se colle au substrat en aspirant.
8. Remettre le couvercle sur le montage et laisser le reste de l'eau sur le substrat s'évaporer pendant la nuit.
9. Rincer chaque tube des pompes avec un peu d'eau puis les remplir d'air.

### 3.6.3 Remarques

Il faut faire attention de ne pas perturber le montage lorsque le graphène flotte à la surface afin d'éviter qu'il ne se colle aux parois. De plus, il est très important de s'assurer que le substrat soit totalement sec avant de retirer les tubes de verre, sinon l'eau restante va suivre le verre et entraîner avec elle le graphène. Sans erreur de manipulation, cette méthode atteint un taux de transfert de 100%.

## 3.7 Gravure du PMMA

### 3.7.1 Principes généraux

Une fois l'échantillon [PMMA/Gr/SiO<sub>2</sub>/Si] séché, on le retire du montage de transfert pour le cliver avec une pointe en diamant et des pinces spécialement conçues pour cette tâche. Chaque

carré de graphène est maintenant isolé et on peut retirer le PMMA ainsi que la poussière de silicium produite par le clivage avec une alternance de bains d'acétone et d'IPA. On emploie essentiellement l'acétone pour dissoudre le PMMA et, l'IPA, pour rincer les impuretés d'acétone et les résidus de PMMA. Les échantillons sont préalablement placés sous vide et chauffés afin de minimiser la quantité d'eau qui pourrait rester sous le graphène.

### 3.7.2 Protocole détaillé

1. Mettre les échantillons sous vide pour  $\sim 20$  min afin d'évaporer l'humidité sur l'échantillon.
2. Placer sur la plaque chauffante 5 min à  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour évaporer le reste d'eau.
3. Mettre les échantillons dans un support blanc en Teflon.
4. Plonger dans un bécher d'acétone pour 25 min.
5. Sortir les échantillons et rincer rapidement à l'IPA et plonger dans un autre bécher d'IPA pour 5 min.
6. Remplacer l'acétone.
7. Sortir les échantillons, rincer rapidement à l'acétone.
8. Refaire le cycle acétone-IPA 2 autres fois (pour un total de 3 fois) en changeant les solvants à chaque cycle avant de mettre les échantillons.
9. Sécher les échantillons à l'azote pour évaporer l'IPA restant.

La version initiale de ce protocole prévoyait un trempage de 15 min dans l'acétone, mais le temps a été augmenté à 25 min pour s'assurer d'enlever le maximum de PMMA.

### 3.7.3 Remarques

Même après un rinçage complet à l'acétone/IPA, on remarque que certains échantillons ont toujours un film résiduel de PMMA sur le graphène. De plus, ajouter des cycles de rinçage supplémentaires, voire plusieurs heures de trempage dans l'acétone, ne règle pas le problème. À date, la solution la plus simple est simplement de transférer plus d'échantillons que nécessaire et ne pas utiliser ceux qui ont trop de résidus après le rinçage.

Les étapes supplémentaires pour enlever l'humidité évitent que l'échantillon ne glisse du substrat lorsqu'on le trempe dans l'acétone (ou d'autres liquides). L'hypothèse ici est qu'un film d'eau résiduel entre le graphène et la silice pourrait nuire à l'adhésion entre les matériaux. Toutefois, on insiste sur le fait que l'échantillon doit être pratiquement sec (du moins, il ne doit pas y avoir d'eau visible) avant de le chauffer sur la plaquer. En effet, s'il reste trop d'eau, cette dernière va se vaporiser rapidement et former une bulle sous le graphène qui va éclater sous la pression.

## 3.8 Hydrogénation

### 3.8.1 Principes généraux

L'hydrogénation est effectuée par *thermal cracking* dans une enceinte sous vide et utilise essentiellement le montage employé dans l'article de Guillemette *et al.* (2013) [29]. Le nouveau montage a été remis en fonction et entretenu par Vincent Lemelin, conseiller de recherche du groupe Martel, qui a aussi rédigé la procédure présentée plus loin.

Essentiellement, on utilise une source de H<sub>2</sub> déjà purifié, qu'on envoie dans un filtre « deoxo » au palladium pour retirer toute trace d'oxygène. L'hydrogène est ensuite dirigé dans un capillaire de tungstène chauffé à très haute température pour briser le lien H–H et former des radicaux d'hydrogène qui pourront réagir avec le graphène. Pour chauffer ledit capillaire, on utilise un filament de tungstène qu'on chauffe par un courant électrique pour en faire une source d'électrons. On emploie donc le phénomène d'émission thermoïonique et on applique un fort potentiel pour les accélérer vers le capillaire et atteindre des températures très élevées. Malheureusement, il n'a pas été possible de mesurer directement la température du capillaire avec un pyromètre.

### 3.8.2 Protocole détaillé

#### 3.8.2.1 *Annealing*

1. S'assurer que la source de R-X soit bien rétractée.
2. Rétracter le stage contenant le porte échantillon pour ne pas *annealer* en dessous de la lentille de l'hémisphère.
3. Fermer la valve de la pompe ionique.
4. Ouvrir complètement la valve de la pompe turbo.
5. Allumer le contrôleur du *stage heater* sur le *rack* du XPS.
6. Entrer le *setpoint* voulu (habituellement 100 °C pour commencer).
7. Attendre la rampe en température.
8. Lorsque le *setpoint* est atteint, partir le chronomètre (typiquement 30 minutes).
9. On peut changer le *setpoint* pour une valeur autour de 120-125 °C.
10. Lorsque le temps d'*annealing* est terminé, changer le *setpoint* à 18 °C
11. Lorsque la pression atteint le bas 10<sup>-8</sup> mbar, ouvrir la valve de la pompe ionique tranquillement et vérifier que la pression diminue.
12. Lorsque la valve de la pompe ionique est complètement ouverte et que la pression est dans les 10<sup>-9</sup> mbar, fermer la valve de la pompe turbo.

### 3.8.2.2 Hydrogénation

Pour s'assurer que le capillaire soit assez chaud, on le fait chauffer pendant environ 30 min avant d'envoyer l'hydrogène.

1. S'assurer que la source de R-X soit bien fermée et rétractée.
2. S'assurer que l'échantillon soit à la bonne place (*spot* laser) et hauteur  $z$  à 40mm.
3. Fermer la valve de la pompe ionique.
4. Ouvrir complètement la valve de la pompe turbo.
5. Vérifier que le *shutter* du capillaire/*gun* soit fermé.
6. Allumer le contrôleur pour le *E-beam* (SH100).
7. Augmenter tranquillement le voltage jusqu'à 600 V.
8. Augmenter tranquillement le courant du filament jusqu'à ce que le courant d'émission augmente. Vérifier que la pression ne s'emballe pas.
9. Continuer d'augmenter doucement le courant du filament jusqu'à atteindre un courant émis d'environ 9.6 mA. le courant du filament devrait être autour de 2 A.
10. Laisser ces paramètres pendant 30 minutes tout en surveillant le courant émis et la pression.
11. Si le courant émis augmente au fil du temps, diminuer le courant au filament pour atteindre de nouveau 9.6 mA de courant émis.
12. Lorsqu'il reste 8 minutes à la minuterie, fermer complètement la valve de la pompe turbo et rouvrir celle-ci d'un tour (après le click). Le manche de la valve devrait pointer vers le plafond.
13. Laisser la pression se stabiliser (ou augmenter lentement).
14. Lorsque la minuterie est finie et que la pression est stable (autour de  $2 \times 10^{-7}$  mbar), commencer à ouvrir la valve de l'hydrogène.
15. Tourner lentement cette valve jusqu'à ce que la pression augmente tranquillement.
16. Continuer à ouvrir la valve pour atteindre le bas  $10^{-6}$  mbar et arrêter d'ouvrir lorsque cette pression est obtenue.
17. Vérifier que la pression continue d'augmenter lentement.
18. Ajuster la valve pour atteindre  $7.2 \times 10^{-6}$  mbar et essayer de stabiliser la pression en ajustant la valve.
19. Lorsque la pression semble stable (ou augmente très lentement), ouvrir le *shutter* du capillaire et partir la minuterie pour le temps d'exposition voulu.
20. Durant la durée de l'hydrogénation, il faut vérifier en tout temps : La pression - On ouvre ou ferme la valve (avec de petites rotations seulement) pour essayer de rester dans la gamme de  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  mbar de pression ; La température du tube - Elle ne doit pas s'emballer. Éteindre le tout si la température s'emballe.

21. Lorsque le temps est écoulé, fermer d'abord le *shutter* du capillaire.
22. Fermer ensuite la valve de l'hydrogène (peut être fait rapidement). Fermer jusqu'à ce que la pression descende plus rapidement et qu'une petite restriction soit ressentie au niveau de la rotation de la valve.
23. Ouvrir tranquillement et entièrement la valve de la pompe turbo.
24. Descendre tranquillement le courant du filament jusqu'à 0.
25. Descendre tranquillement le voltage jusqu'à 0.
26. Débrancher le fil (+) ou (-) à l'arrière du contrôleur.
27. Éteindre le contrôleur et rebrancher le fil.
28. Lorsque la pression atteint le bas du  $10^{-8}$  mbar, ouvrir tranquillement la valve de la pompe ionique et vérifier que la pression diminue.
29. Lorsque la valve de la pompe ionique est complètement ouverte, fermer celle de la pompe turbo.

Comme la pression varie au cours de l'hydrogénation, la pression moyenne a été calculée pour mieux comparer la quantité d'hydrogène entre les différents échantillons. Pour les échantillons H30, H60 et H60Pt, les pressions moyennes sont respectivement de : 7.2 nbar, 6.5 nbar et 7.5 nbar. On constate donc que, pour un même temps, l'échantillon H60Pt a reçu 115% de la dose d'hydrogène de H60. Similairement, H30 a été exposé à environ 55% de la dose de H60, et non 50%.

### 3.9 Dépôt de platine

Pour déposer le platine sur l'échantillon il faut préalablement réduire la surface de graphène avec une solution d'hydrazine ( $N_2H_4$ ) concentrée à 50-60%. Les échantillons H0 et H60 ont trempé dans l'hydrazine pendant  $\sim 24$  h, tandis que les échantillons H30 et H60Pt ont seulement été trempés pendant 2 h puisqu'il semblerait qu'une immersion trop longue ne soit pas nécessaire et puisse endommager l'échantillon.

Après l'hydrazine, on trempe l'échantillon dans quatre bassins d'eau différents pendant 30 s à chaque fois. On plonge ensuite l'échantillon dans une fiole d'acide chloroplatinique ( $H_2PtCl_6$ ) concentrée à 7.23 mg/ml pendant 50 min. Pour les échantillons H30 et H60Pt, deux trempages de 50 min ont été effectués puisqu'on avait des doutes sur la présence de platine après la première fois. On rince finalement 30 s à l'eau deux fois.

### 3.10 Dopage

Pour la procédure de dopage, l'échantillon est simplement trempé pendant 20 min dans une fiole d'une solution ayant un pH connu. Comme les mesures de pH ont été effectuées à température

pièce, les solutions qui sont normalement stockées au réfrigérateur sont tempérées pendant quelques minutes avant le trempage. Parmi toutes les expériences, on utilise 6 solutions tampons différentes avec des pH de : 2.00, 5.28, 7.30, 8.36, 10.33, 12.43. Toutes ces solutions sont incolores et transparentes afin d'éviter que de possibles résidus ajoutent un signal optique parasite dans les mesures au RIMA.

Après le trempage, on sèche l'échantillon avec de l'azote en essayant de retirer rapidement la solution du graphène pour la diriger vers les bords du substrat. On remarque que le substrat est visiblement plus hydrophile que le graphène et la solution a tendance à se retirer d'elle-même du graphène. Toutefois, il reste typiquement quelques cristaux microscopiques isolés à certains endroits sur le graphène. Il est possible de retremper l'échantillon dans la solution quelques minutes afin de dissoudre ces cristaux. Par contre, on remarque aussi que, même après un second trempage, les cristaux ont tendance à se reformer exactement au même endroit, probablement en raison d'une déchirure qui expose le substrat à cet emplacement précis. On recommande donc d'essayer de trouver une autre zone propice aux mesures dans cette situation.

Après une mesure, l'échantillon est trempé 10 min dans un pétri d'eau distillée puis séché à l'azote afin de retirer les résidus de solution pH et ainsi éviter la contamination entre les différentes solutions.

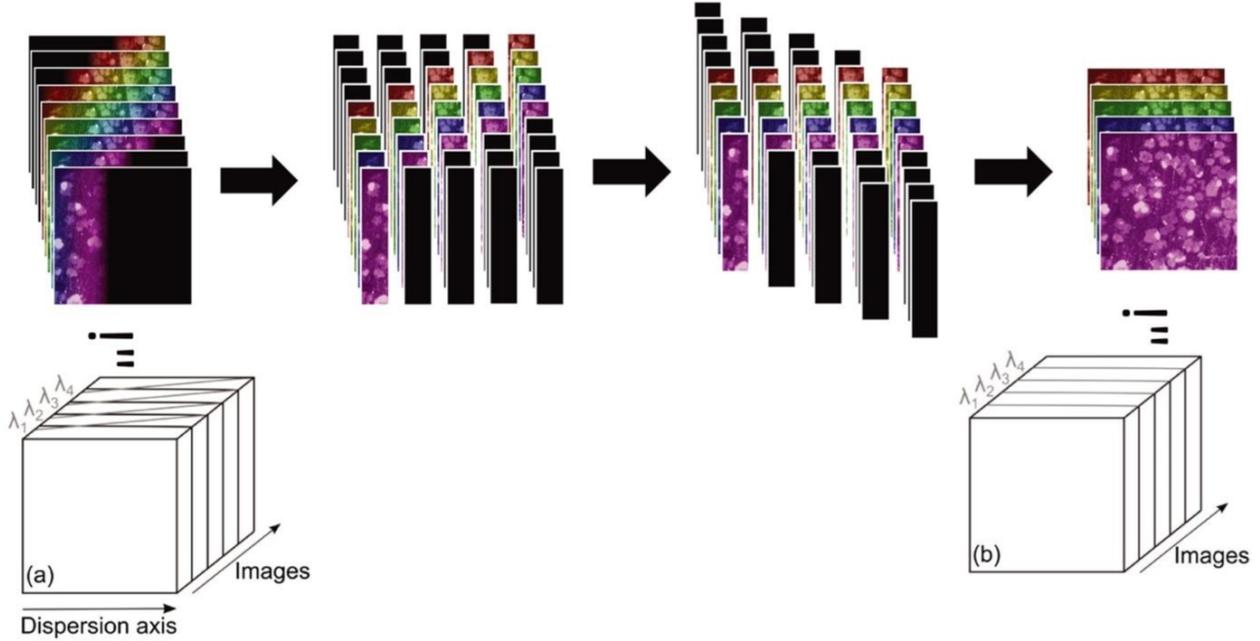
### 3.11 RIMA

Les mesures Raman ont été effectuées par le RIMA, un imageur Raman hyperspectral de la compagnie *Photon Etc.* On fait ici un court résumé du fonctionnement de l'appareil, mais les informations détaillées se retrouvent dans l'article de Gaufres *et al.* (2018). [28]

Contrairement aux montages de Raman confocaux habituels où on éclaire l'échantillon avec le laser focalisé en un point de l'ordre d'un micron de diamètre, on éclaire avec le laser une région d'environ  $130\ \mu\text{m}$  de diamètre en continu pour obtenir une carte complète du signal Raman d'une région donnée. On obtient au final un spectre Raman pour chaque pixel de notre carte de résolution  $1024 \times 1024$  pixels<sup>2</sup>. On souligne que d'autres montages permettent de faire de l'imagerie Raman en prenant une mesure en un point et en déplaçant l'échantillon de façon contrôlée, mais le temps total de mesure de cette méthode est significativement plus élevé.

Le principe fondamental du RIMA est de diriger un laser élargi, dont le profil d'éclairage gaussien est aplati par un prisme, dans un microscope. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon puis le signal réémis qui contient la signature Raman est collecté et envoyé vers un filtre de Bragg volumique dont l'angle permet de sélectionner un certain intervalle de fréquences vers la caméra. En tournant le filtre, on peut balayer une large gamme de fréquences pour ultimement mesurer un spectre Raman complet à chaque pixel de la région éclairée.

Le traitement de signal est relativement complexe. À chaque acquisition de la caméra, on mesure pour chaque position  $x$  l'intensité  $I(y)$  d'une fréquence différente, puis on tourne le filtre à un autre angle  $\theta$  pour « déplacer » ces fréquences sur la surface, ce qui donne une plage différentes  $\omega_\theta(x)$  à chaque fois. Au final, chaque acquisition est décomposée et rectifiée en fréquence pour former un cube hyperspectral. On passe donc d'un ensemble d'images  $\{I(\omega_\theta(x), y)\}$  à un cube de données  $I(\omega, x, y)$ , soit un spectre  $I(\omega)$  par pixel  $(x, y)$ . La figure 3.3 illustre le procédé.



**Figure 3.3** – Procédé de rectification d'un cube RIMA. Les couleurs représentent les différentes fréquences. Reproduit de Gaufrès *et al.* (2018) [28] avec la permission de *John Wiley and Sons* (©2017).

Pour les éléments techniques, le laser a une longueur d'onde de 532 nm et on utilise un objectif 100X pour les mesures. Des objectifs 20X et 50X sont aussi disponibles au besoin. On peut faire des images simples avec une lumière blanche ou le laser comme éclairage. Des filtres passe-bande sont aussi utilisés avec le laser pour faire ressortir certains intervalles de fréquences de ces images, par exemple un pic Raman spécifique, pour identifier rapidement certaines structures. On utilise un microscope *Olympus BX51M* et une caméra *CCD 1024×1024 PIXIS* de *Princeton Instrument*. Trois filtres de Bragg sont utilisés pour avoir trois plages de fréquences différentes : 100-1200  $\text{cm}^{-1}$ , 1200-2500  $\text{cm}^{-1}$  et 2500-3000  $\text{cm}^{-1}$ . On utilise seulement les deux derniers dans notre étude.

Pour la majorité de nos mesures, on utilise les paramètres d'acquisition suivants :

- Puissance d'émission : 3.24-3.25W
- Densité de puissance à l'échantillon :  $\sim 19 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$
- Temps d'acquisition : 25 s
- Intervalles de fréquences : 1200-1700  $\text{cm}^{-1}$  et 2500-3100  $\text{cm}^{-1}$

- Incrément de fréquence :  $3 \text{ cm}^{-1}$
- *Binning* :  $2 \times 2$

## Méthodes numériques

Cette section présente un portrait global des méthodes numériques employées dans le pré-traitement des données. Plus spécifiquement, on explique essentiellement l'algorithme du code qui permet de passer des cubes de données brutes produits par le RIMA à des données triées et synthétisées en quantités pertinentes comme l'intensité et la position des bandes du signal Raman.

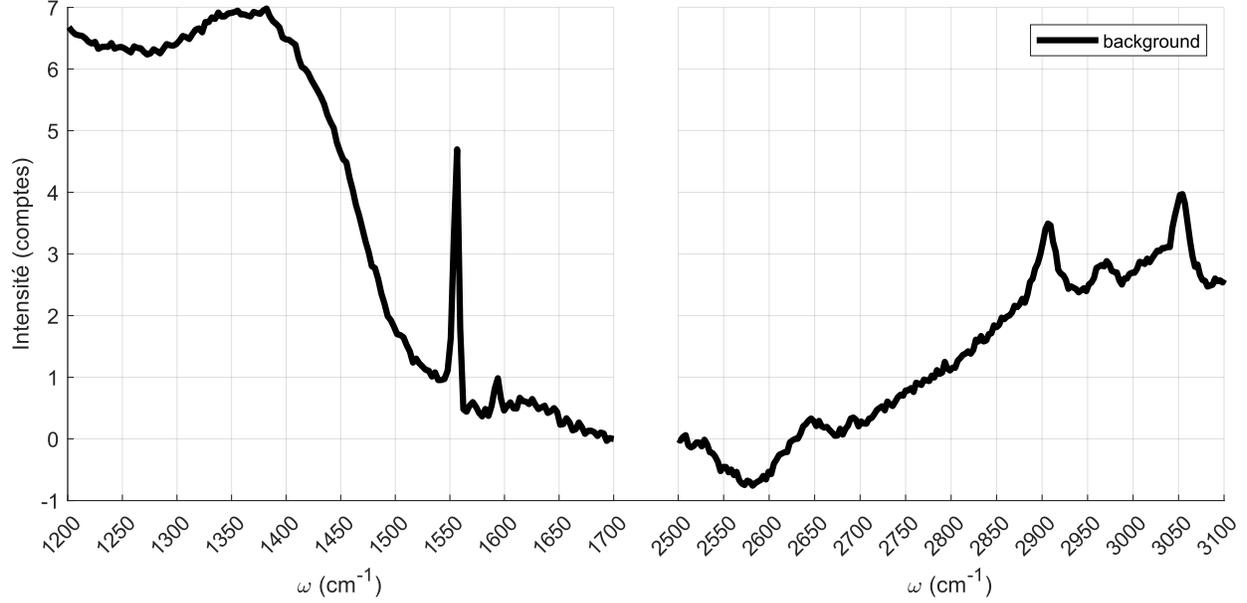
L'essentiel du code, outre des ajustements faits par moi ou d'autres collègues, a été écrit par Germain Bigras, ancien stagiaire post-doctoral du groupe Martel. Toutefois, on soulève le manque d'explications et de commentaires dans ce code, ce qui complique la compréhension du fonctionnement exact de chaque fonction employée.

### 4.1 *Background* (ou *Artefact*)

Dans un premier temps, on génère un *background* afin d'éventuellement le soustraire à nos données lors des *fits*. Une mesure RIMA est effectuée directement sur le substrat de Si/SiO<sub>2</sub> sans graphène, ce qui permet d'avoir une mesure qui considère la réponse optique générale du substrat, incluant son spectre Raman. De plus, le montage en soi produit des artefacts optiques visibles dans les spectres mesurés.

Une fois le cube acquis, on emploie un algorithme d'analyse par composantes principales (PCA, *principal components analysis*) qui considère le spectre de chaque pixel pour extraire statistiquement les tendances principales du signal du *background*. Seulement deux ou trois composantes sont conservées pour pouvoir résoudre la tendance générale du bruit de fond ainsi que les pics des artefacts, sans pour autant « *overfit* » les données, ce qui aurait pour conséquences d'ajouter le bruit au *background*.

La figure 4.1 présente le *background* extrait directement des données brutes en moyennant sur une région assez large pour réduire le bruit de fond et pouvoir distinguer la structure du signal. On constate des tendances globalement décroissantes ou croissantes sur de large plages de fréquences, mais on souligne ici la présence de pics autour de 1550 cm<sup>-1</sup>, 1590 cm<sup>-1</sup>, 2900 cm<sup>-1</sup>, 2975 cm<sup>-1</sup> et 3050 cm<sup>-1</sup>. Bien qu'ils soient exclus de l'analyse numérique par le code, il ne faut pas oublier leur présence lorsqu'on étudie un spectre Raman afin de ne pas les confondre avec les pics Raman à proximité qui ont une forme similaire.



**Figure 4.1** – Spectre du *background*. Les données ont été translattées verticalement pour que les spectres se rejoignent à  $y = 0$  lorsque  $\omega = 1700 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega = 2500 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4.2 Filtering

Avant d'être utilisées dans un *fit*, les données sont filtrées pour « lisser » le signal et réduire la variance due au bruit, ce qui facilite le reste du traitement.

## 4.3 Fit

Pour chaque pixel et chaque plage spectrale définie par les filtres de Bragg utilisés, on *fit* simultanément chaque pic attendu dans le signal Raman en spécifiant le nombre d'onde et la largeur attendus pour chacun, ce qui fait office de point de départ dans l'espace des paramètres pour l'algorithme de *fit* de la fonction *lsqnonlin* de Matlab. Cette dernière détermine les paramètres de *fit* par minimisation du carré de la distance entre les points et la courbe calculée.

Plus en détails, si on considère avoir  $N_{pics}$  pics de forme lorentzienne, décrits par 3 paramètres chacun (intensité au sommet  $I_0$ , abscisse au sommet  $\omega_0$  et largeur à mi-hauteur  $\Gamma$ ), et un *background* avec  $M_{PCA}$  composantes principales, on obtient un problème d'optimisation à  $(3N_{pics} + M_{PCA} + 1)$  paramètres libres. On souligne ici que chaque  $j^e$  composante principale  $p_j(\omega)$  du *background* est ajustée individuellement par un coefficient d'amplitude  $c_j$ , permettant d'ajuster plus finement la description du *background* selon les particularités de chaque pixel. Le dernier paramètre,  $y_0$ , correspond à une translation verticale de l'ensemble du signal.

L'équation exacte utilisée pour une lorentzienne  $I_i(\omega)$  est :

$$I_i(\omega) = \frac{I_{0,i}}{1 + (2(\omega - \omega_{0,i})/\Gamma_i)^2} , \quad (11)$$

ce qui donne en somme une définition de l'ensemble du signal  $y(\omega)$  :

$$y(x) = \sum_{i=1}^{N_{pics}} I_i(\omega) + \sum_{j=1}^{M_{PCA}} c_j p_j(\omega) + y_0 . \quad (12)$$

L'aire sous la courbe  $A$  de  $I(\omega)$  sera utilisée pour l'analyse et s'intègre analytiquement pour obtenir :

$$A = \frac{\pi}{2} \Gamma I_0 . \quad (13)$$

#### 4.4 Masques

Le code génère aussi en parallèle des masques en utilisant encore un fois un algorithme PCA sur les données brutes afin de décomposer le signal de chaque pixel en composantes principales. Chaque pixel a un score associé à chaque composante qui indique l'amplitude de la projection des données sur les nouveaux axes dans l'espace de la PCA.

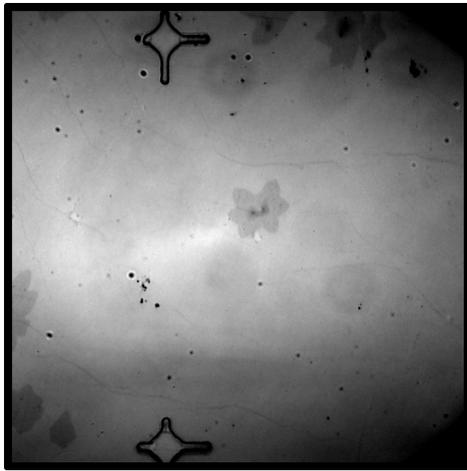
Le code regroupe ensuite les pixels ayant des scores similaires dans un même *cluster* avec la fonction *kmeans* de Matlab qui génère itérativement un centroïde par *cluster* et qui minimise le carré de la distance Euclidienne des points associés.

Arbitrairement, on utilise 30 composantes principales et 10 *clusters* pour nos données. Typiquement, le code va facilement isoler les bicouches, les replis et autres imperfections sur la surface de graphène.

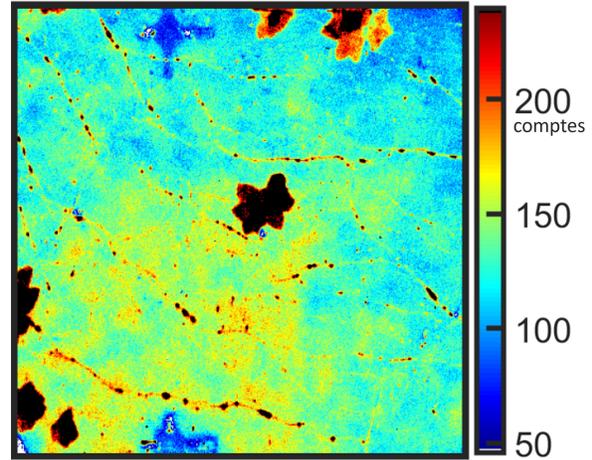
On regroupe ensuite manuellement ces *clusters* associés à des imperfections dans un premier *cluster* et, ceux associés à la surface « propre » de graphène, dans un second *cluster*. On produit ainsi un masque binaire qui permettra d'étudier uniquement les données provenant d'une zone pertinente à notre étude. On ajoute aussi manuellement certaines régions, typiquement les marqueurs optiques du substrat, dans le premier *cluster* pour exclure des structures qui ne sont pas bien identifiées par le *clustering*, mais qui sont manifestement différentes du système de graphène sur silice qui nous intéresse.

Les images présentées à la figure 4.2 constituent un exemple typique du traitement effectué pour générer les masques binaires. On constate avec l'image optique et la carte Raman de  $I_G$ , en **a)** et **b)**, que l'échantillon comporte manifestement certaines structures comme des marqueurs optiques en forme de croix, des bicouches (plaques noires sur la carte Raman) et d'autres imperfections dans le graphène, comme des replis qui forment les lignes plus intenses sur la carte Raman. En **c)**, on présente le masque produit automatiquement par le code. En considérant les observations précédentes, on remarque que : les *clusters* 2, 8 et 9 sont typiquement associés aux bicouches (voire multicouches en général); les *clusters* 4 et 6, aux marques optiques, bicouches et coins qui manquent d'éclairage; et le *cluster* 10, aux replis. Finalement, on regroupe manuellement ces *clusters*

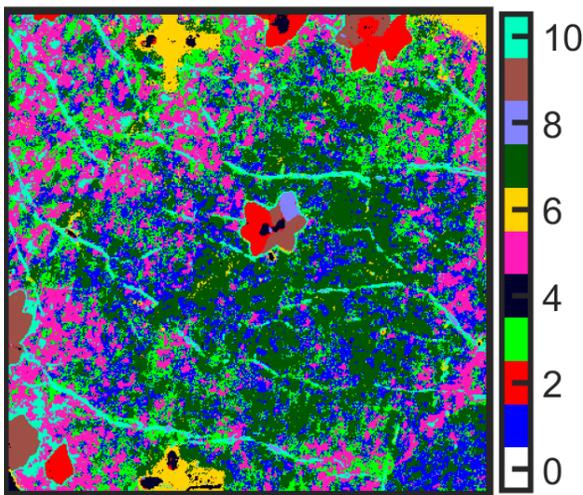
ensemble dans le nouveau *cluster* 1 et, le reste, dans le *cluster* 2, qu'on considère comme la région de graphène « propre » qu'on désire étudier. On remarque finalement que certaines régions du *cluster* 10, par exemple, ne semblent pas appartenir à une structure particulière et qu'on les exclut donc de l'analyse sans raison physique. Toutefois, ces régions représentent un nombre de points relativement petit en comparaison à l'ensemble du *cluster* 2 qui est analysé. On suppose donc que les valeurs statistiques sont fiables malgré tout.



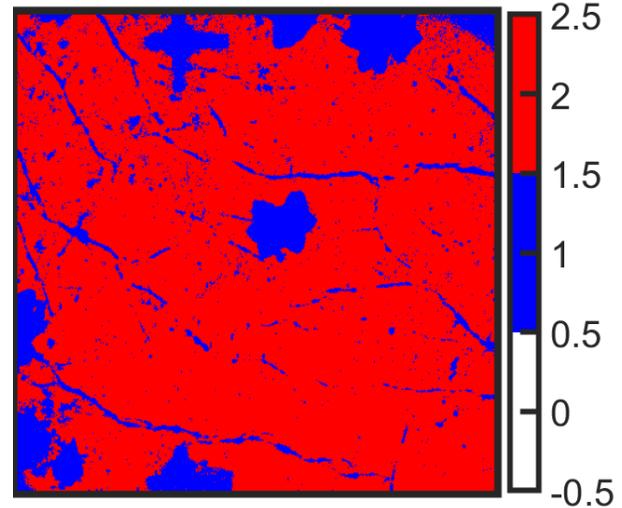
(a) Image optique



(b) Carte Raman :  $I_G$



(c) Masque original : 10 *clusters*



(d) Masque final : 2 *clusters*

**Figure 4.2** – Procédure de conception des masques.

**a)** Image optique. **b)** Carte Raman de l'intensité absolue, en comptes, de la bande G.. **c)** Masque initial à 10 *clusters* produit par le code. **d)** Masque à deux *clusters* recombinaés manuellement.

Toutes les images ont été obtenues avec un objectif 100X et correspondent à la même zone d'environ  $10 \mu\text{m}$  de côté de l'échantillon H30. Les masques n'ont pas de *cluster* 0 malgré ce que la légende suggère.

## Résultats

Cette section regroupe les résultats plus bruts des mesures RIMA des échantillons ayant reçus une quantité variable d'hydrogène et qui ont été exposés à différents pH pour induire un dopage. On débute par une présentation qualitative d'exemples de spectres Raman conventionnels pour introduire les principales tendances. Par la suite, on montre les signes d'une dégradation manifeste des échantillons afin de nuancer les autres observations. Finalement, on compare l'effet des taux d'hydrogénation avec les différents dopages de façon plus approfondie au moyen des cartes Raman.

Une fois qu'un portrait général des résultats a été ainsi dressé, on analysera et interprétera, dans la section 6, les tendances plus en détails en traitant ensemble les valeurs statistiques de chaque carte RIMA.

On indique que les valeurs de pH dans les légendes, soient 2, 5, 7, 8, 10 et 12, sont indicatives et correspondent respectivement aux valeurs exactes de 2.00, 5.28, 7.30, 8.36, 10.33 et 12.43. Lorsqu'on désigne les conditions d'une mesure, on adopte la notation :  $Hx\ pHy$ , avec  $x$ , le temps d'hydrogénation, et  $y$ , le pH. Par exemple, une mesure avec la légende "H30 pH8" indique que l'échantillon hydrogéné pendant 30 minutes a été exposé à la solution de  $pH = 8.36$ . Dans le cas spécifique où le platine a été déposé avant l'hydrogénation, on note " $HxPt$ " pour faire la distinction avec les échantillons qui sont normalement hydrogénés en premier.

On présentera au total quatre échantillons différents. Les différents paramètres expérimentaux sont résumés dans ce tableau :

**Table 1** – Résumé des paramètres d'hydrogénation et de dopage de chaque échantillon

Échantillon	Hydrogénation	pH
Préliminaire	sans H et 60 min	sans dopage externe
H0	sans H	2, 5, 12
H30	30 min	2, 5, 7, 8, 10, 12
H60	60 min	2, 5, 7, 8, 10, 12
H60Pt	60 min (Pt avant H)	10

Au niveau de la nomenclature, on référera aux différents pics Raman présentés comme étant, en ordre croissant de fréquences, les bandes :  $D$  ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ),  $G$  ( $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$ ),  $D'$  ( $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ ),  $2D$  ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ),  $G+D$  ( $\sim 2935\text{ cm}^{-1}$ ) [30].

Sauf indications contraires, on suppose que toutes les images et cartes présentées sont prises avec un objectif 100X. La zone mesurée est donc d'environ  $130\ \mu m$  de côté et les cartes Raman conservent la région centrale d'environ  $100\ \mu m$  de côté pour exclure de l'analyse les pixels où l'éclairage est trop faible.

## 5.1 Exemples de spectres

Les spectres présentés ont été extraits directement des cubes rectifiés produits par le RIMA dans le logiciel *PHySpecV2* en moyennant le signal dans une région comprenant typiquement 5000-6000 pixels<sup>2</sup>. Aucun *fit* n'a été effectué sur les spectres et les points sont reliés seulement pour guider le regard.

En terme de traitement de données, dans l'optique de faciliter la lecture, les spectres des deux plages spectrales ont été translatés en  $y$  afin que les points à  $1700\text{ cm}^{-1}$  et  $2500\text{ cm}^{-1}$  soient à une intensité de 0. De plus, chaque point du spectre est divisé par la valeur du point maximal de la bande G afin de mettre en évidence la variation des autres bandes relativement à celle-ci, ce qui est généralement fait dans la littérature. On souligne que, dans certains cas, la bande G est significativement convoluée avec la bande  $D'$ , ce qui augmente sa hauteur et diminue donc la hauteur relative des autres bandes après la normalisation. Finalement, on souligne que toutes les figures ont la même échelle en  $x$  et  $y$  pour faciliter la comparaison entre elles.

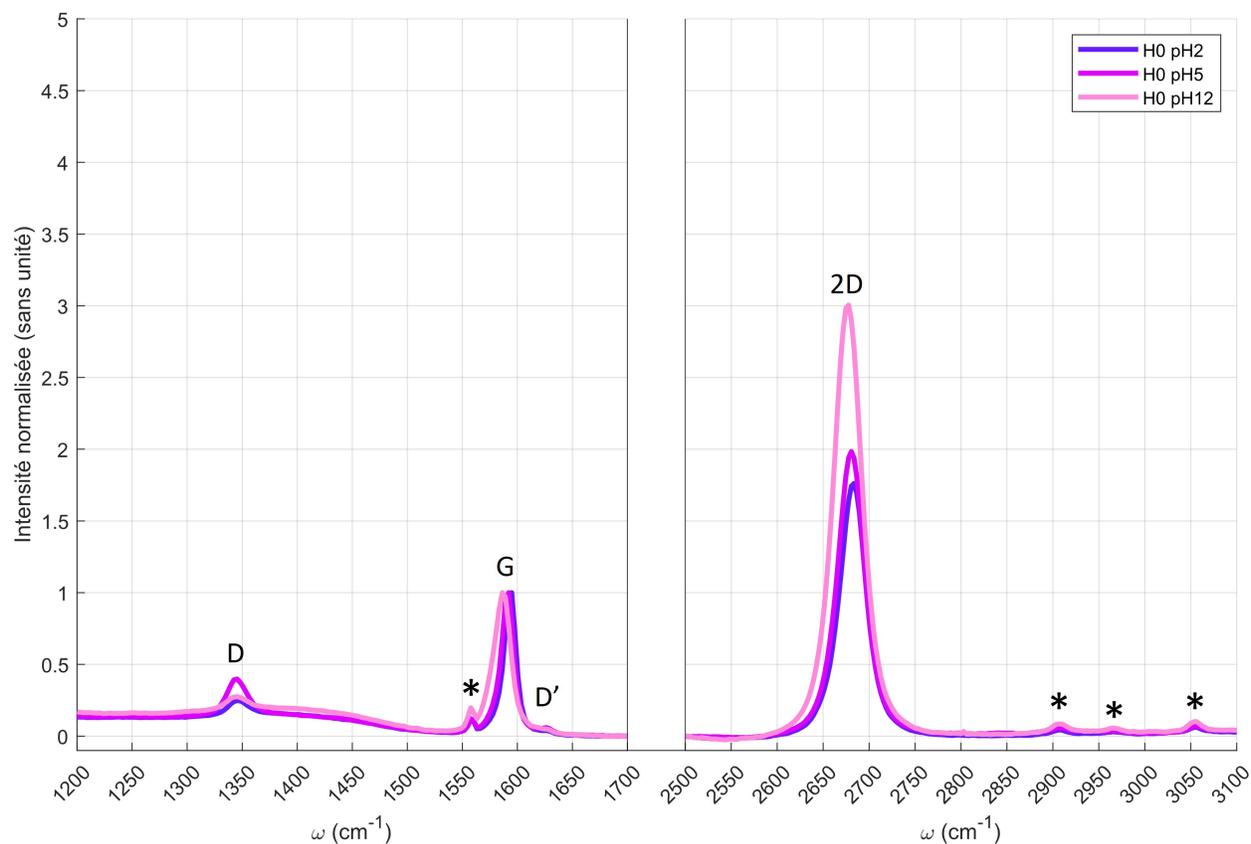
### 5.1.1 H0

Les spectres de l'échantillon non hydrogéné (H0) sont présentés à la figure 5.1. Dans ce graphique, les principaux artefacts dans le signal sont marqués par des astérisques pour rappeler leurs positions. Dans un premier temps, on constate que la bande  $D$  est beaucoup plus faible que la  $G$  et que la bande  $2D$  est entre 2 et 3 fois plus intense que la  $G$  alors qu'il n'y a qu'un signal négligeable pour la  $D'$  et pratiquement rien (outre le *background*) dans la région de la  $G+D$ . Considérant que les bandes  $D$ ,  $D'$  et  $G+D$  dépendent directement de la présence de défauts dans la structure cristalline et qu'on prévoit que l'intensité de la  $2D$  soit nettement plus élevée que la celle de la  $G$  pour du graphène « propre », les résultats correspondent globalement aux prévisions de la littérature.

Par ailleurs, on constate aussi l'effet du changement de pH sur les spectres, ce qui laisse croire que le dépôt de platine et le dopage subséquent sont efficaces, sans induire des défauts importants dans l'échantillon. Pour la bande D, le pH = 5 présente une augmentation d'intensité relative tandis que, pour la bande 2D, les pH = 2 et pH = 5 ont une intensité similaire comparativement à celle du pH = 12 qui est significativement plus grande.

---

2. Pour être rigoureux, on note ici qu'un "pixel" est en fait un groupe de 4 pixels de la caméra qui ont été regroupés directement lors de la mesure par *binning*. On aurait donc réellement l'équivalent d'environ 20 000 spectres moyennés ensembles.



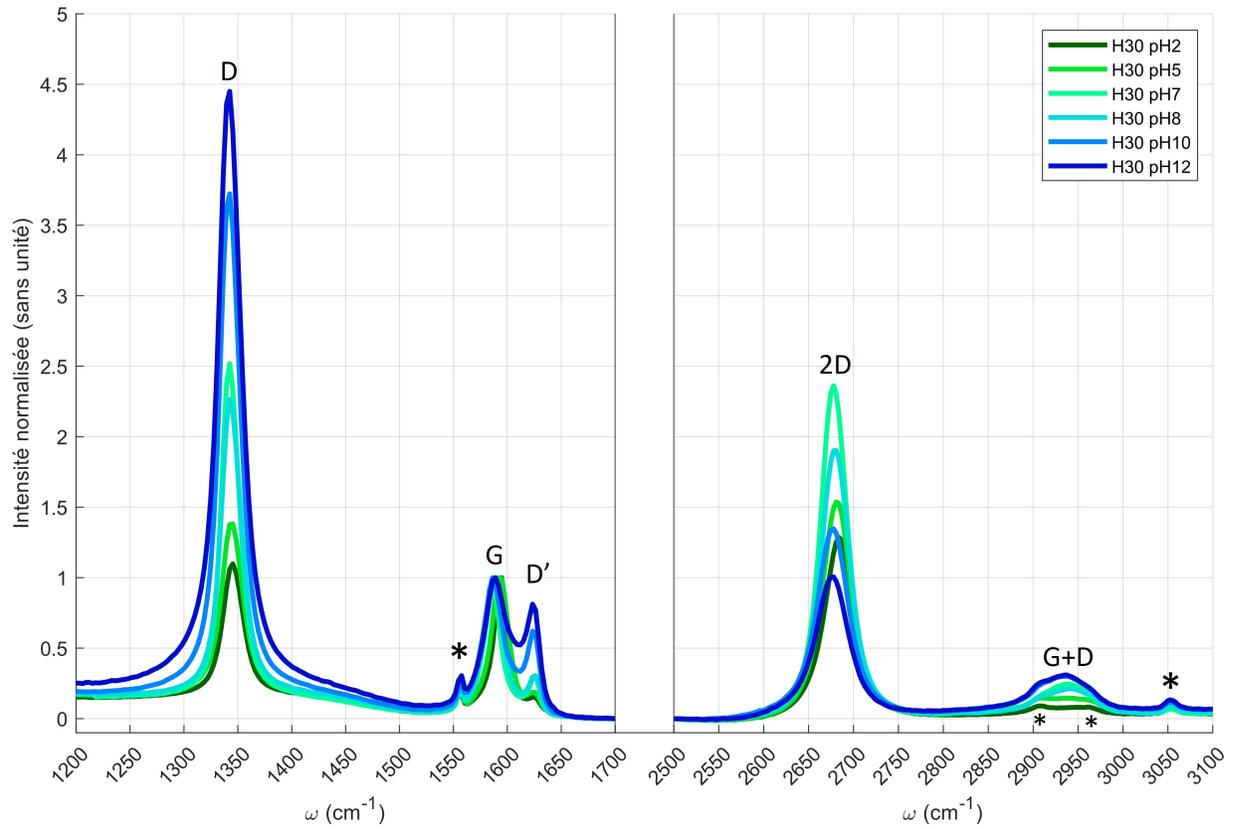
**Figure 5.1** – Spectres Raman de l'échantillon non hydrogéné (H0) pour trois pH différents (2, 5, 12). Données brutes moyennées et normalisées sur la valeur maximale du pic *G*. Les astérisques indiquent les principaux artefacts dans le signal.

### 5.1.2 H30

Maintenant que nous avons une idée de l'apparence d'un spectre typique de l'échantillon sans défauts induits, étudions de façon similaire l'échantillon hydrogéné 30 min avec la figure 5.2. En accord avec une présence accrue de défauts, les bandes  $D$ ,  $D'$  et  $G+D$  sont maintenant manifestement présentes et ont une intensité relative comparable à la bande  $G$ , voire nettement supérieure pour la  $D$  à certains pH. Lorsque le pH est plus faible (pH = 2 et pH = 5), la  $D+G$  reste très faible et se confond avec le *background*, ce qui compliquera la procédure de *fit* et risque de fausser l'analyse dans ces conditions.

Pour les bandes  $D$ ,  $D'$  et  $D+G$ , il semble y avoir une tendance généralement croissante entre le pH et l'intensité relative. En effet, si on classe les pH en ordre croissant d'intensité, on obtient : 2, 5, 8, 7, 10, 12, et ce, pour les trois bandes. Pour la  $D+G$  spécifiquement, on constate que le pic est large comparativement à sa hauteur et que sa forme est modifiée par les deux pics provenant du *background* à  $2900\text{ cm}^{-1}$  et  $2975\text{ cm}^{-1}$ .

Pour la  $2D$ , on observe une variation d'intensité, qui augmente entre le pH = 2 et le pH = 7 puis diminue ensuite pour être minimal à pH = 12, mais aussi un changement de fréquence manifeste entre les pH.



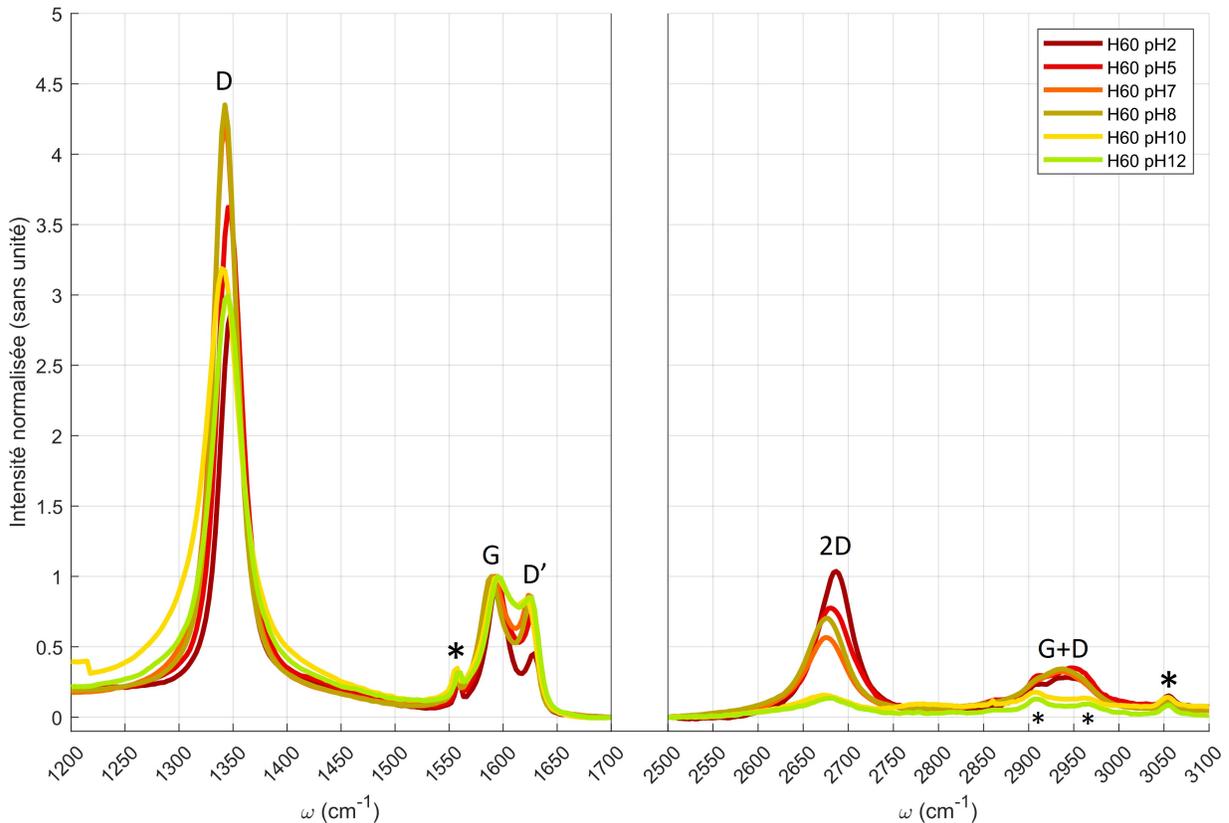
**Figure 5.2** – Spectres Raman de l'échantillon hydrogéné 30 minutes (H30) pour six pH différents (2, 5, 7, 8, 10, 12). Données brutes moyennées et normalisées sur la valeur maximale du pic *G*. Les astérisques indiquent les principaux artefacts dans le signal.

### 5.1.3 H60

Maintenant, portons notre attention sur les spectres de l'échantillon hydrogéné 60 min à la figure 5.3. De façon similaire aux spectres de l'échantillon H30, on observe des variations de l'intensité et de la position des différents pics. Par contre, si les spectres H30 suggèrent une certaine tendance pour, par exemple, le pic  $D$  dont l'intensité est croissante avec le pH (outre l'inversion du pH = 7 et du pH = 8), la situation est moins claire ici et les pH sont moins facilement distinguables pour un même pic. Par exemple, l'intensité du pic  $D'$  est similaire pour tous les pH, sauf le pH = 2.

Toutefois, pour les bandes  $D'$  que  $D$ , cette figure met en évidence une variation de la largeur des pics. Par exemple, pour la bande  $D$ , si on compare le pH = 8 (jaune foncé) et le pH = 10 (jaune clair), on constate que le pH = 8 a une intensité nettement supérieure, mais que la fin de la courbe à pH = 10 autour de  $1400\text{ cm}^{-1}$  est tout de même plus intense que tous les autres pH, ce qui implique un élargissement du pic à pH = 10.

Au niveau de la  $2D$  et de la  $G+D$ , on remarque qu'aux pH = 10 et pH = 12, la valeur relative devient très faible.



**Figure 5.3** – Spectres Raman de l'échantillon hydrogéné 60 minutes (H60) pour six pH différents (2, 5, 7, 8, 10, 12). Données brutes moyennées et normalisées sur la valeur maximale du pic G. Les astérisques indiquent les principaux artefacts dans le signal.

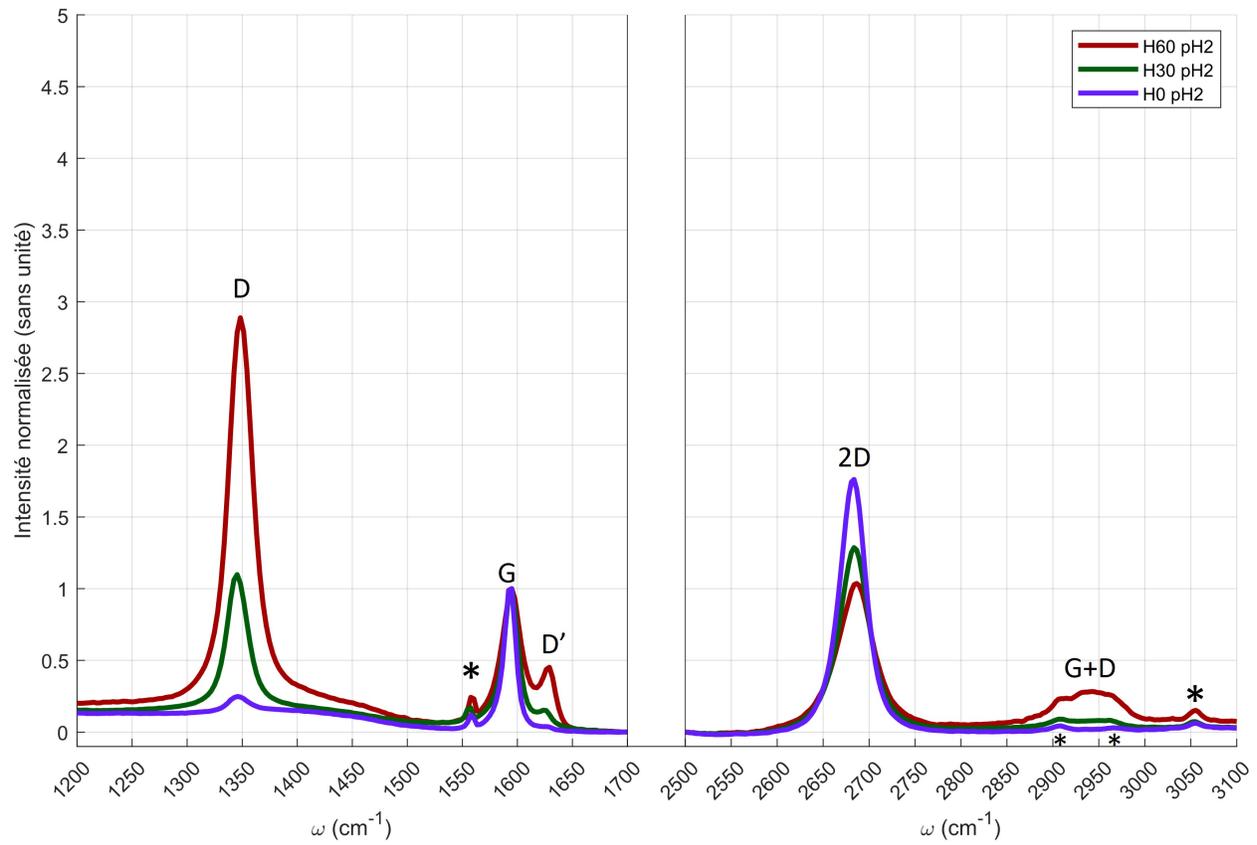
#### 5.1.4 Comparaison H0, H30, H60

Étudions plus spécifiquement les différences entre les temps d'hydrogénation avec les figures 5.4 et 5.5 qui illustrent les spectres aux  $\text{pH}=2$  et  $\text{pH}=12$ . Si on porte d'abord attention au graphique du  $\text{pH}=2$  (fig.5.4), on remarque que l'intensité de la bande  $D$  et  $D'$  est croissante avec le temps d'hydrogénation tandis que l'intensité de la bande  $2D$ , elle, diminue. A priori, c'est un comportement prévisible en considérant qu'une plus grande quantité de défauts devrait raisonnablement augmenter l'intensité des transitions activées au moyens des défauts. Toutefois, si on regarde maintenant les mêmes pics à  $\text{pH}=12$  (fig.5.5), l'échantillon H30 présente une bande  $D$  d'intensité manifestement supérieure à celle de l'échantillon H60, ce qui vient contredire la proposition précédente et souligne la complexité des phénomènes impliqués dans l'émission Raman.

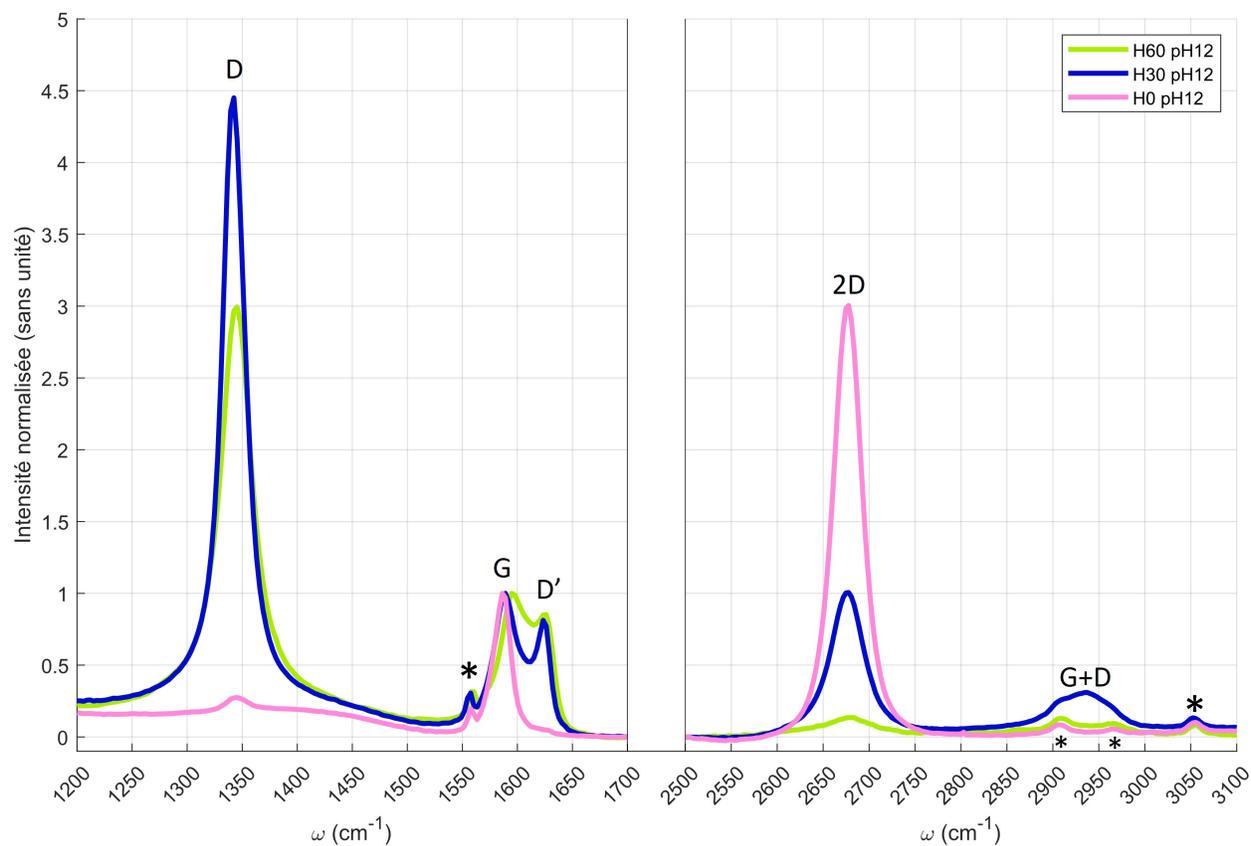
Maintenant, de façon plus générale, la bande  $D+G$  est seulement observable à  $\text{pH}=2$  pour H60 et à  $\text{pH}=12$  pour H30. Pour la  $2D$ , si l'intensité est comparable entre H30 et H60 à  $\text{pH}=2$ , l'intensité pour H60 à  $\text{pH}=12$  s'effondre tandis que celle de H30 reste similaire.

Finalement, il est intéressant de constater que l'augmentation de la quantité d'hydrogène n'a pas un effet trivial sur les spectres Raman, laissant croire qu'un changement de régime physique arrive entre 30 et 60minutes d'hydrogénation, ce qui se traduit par des dépendances différentes au dopage (observées au moyen des variations de  $\text{pH}$ ). De plus, en considérant que les échantillons ont simultanément une densité de défauts et un dopage importants, il est possible que certaines quantités soient plus appropriées que d'autres pour évaluer l'effet de la présence d'hydrogène. Tel que présenté dans la section 2.5, l'intensité intégrée des bandes varie différemment lorsque la densité de défauts devient trop élevée, ce qui mène entre autres à la diminution des rapports  $I_D/I_G$  et  $A_D/A_G$  [15]. Comme le rapport  $A_D/A_{2D}$  dépend moins du dopage que  $I_D/I_G$  [12] et est généralement croissant avec la densité de défauts [31], on l'utilisera comme principal indicateur des défauts dans les sections suivantes tout en considérant les autres rapports d'intensité pour appuyer nos conclusions.

Ainsi, malgré certaines interrogations, ces spectres confirment directement que l'hydrogénation et le dopage avec les solutions  $\text{pH}$  ont un impact significatif sur les propriétés optiques du graphène. Les prochaines sections vont approfondir l'étude débutée ici pour pouvoir tirer des conclusions plus robustes.



**Figure 5.4** – Spectres Raman des échantillons H0, H30 et H60 à pH = 2. Données brutes moyennées et normalisées sur la valeur maximale du pic G. Les astérisques indiquent les principaux artefacts dans le signal.



**Figure 5.5** – Spectres Raman des échantillons H0, H30 et H60 à pH = 12. Données brutes moyennées et normalisées sur la valeur maximale du pic G. Les astérisques indiquent les principaux artefacts dans le signal.

## 5.2 Dégradation des échantillons

Avant de présenter et de décortiquer les cartes Raman des échantillons avec les différents pH, on souligne la présence d'une dégradation inattendue du graphène suite à l'exposition répétée au laser du RIMA. Il faudra ainsi nuancer nos prochaines observations en considérant que la nature même de l'échantillon a pu évoluer indépendamment du temps d'hydrogénation et du pH appliqué, ce qui pourrait expliquer en partie certaines tendances surprenantes observées dans les spectres précédents.

La figure 5.6 (a) présente une image optique de l'échantillon H60. Dans un premier temps, on remarque la présence de deux cercles décolorés à proximité du marqueur optique 72. Ces deux cercles ont une taille identique qui correspond à la surface éclairée par le laser du RIMA lors d'une mesure. La région plus à gauche correspond aux mesures à pH = 2, pH = 5 et pH = 12 ; tandis que celle plus à droite, aux mesures à pH = 8 et pH = 10.

Les amas jaunes irréguliers présents dans ces zones sont des résidus provenant des solutions pH lorsqu'elles sèchent. Il a été remarqué que, même en trempant dans la solution pour dissoudre les résidus et en séchant à nouveau, les amas se reforment au même endroit ensuite. En considérant que les résidus se forment typiquement sur la région du substrat qui n'est pas couverte par le graphène, cela suggère que des déchirures se sont probablement formées à ces endroits au cours d'une mesure ou lors d'une manipulation entre deux mesures.

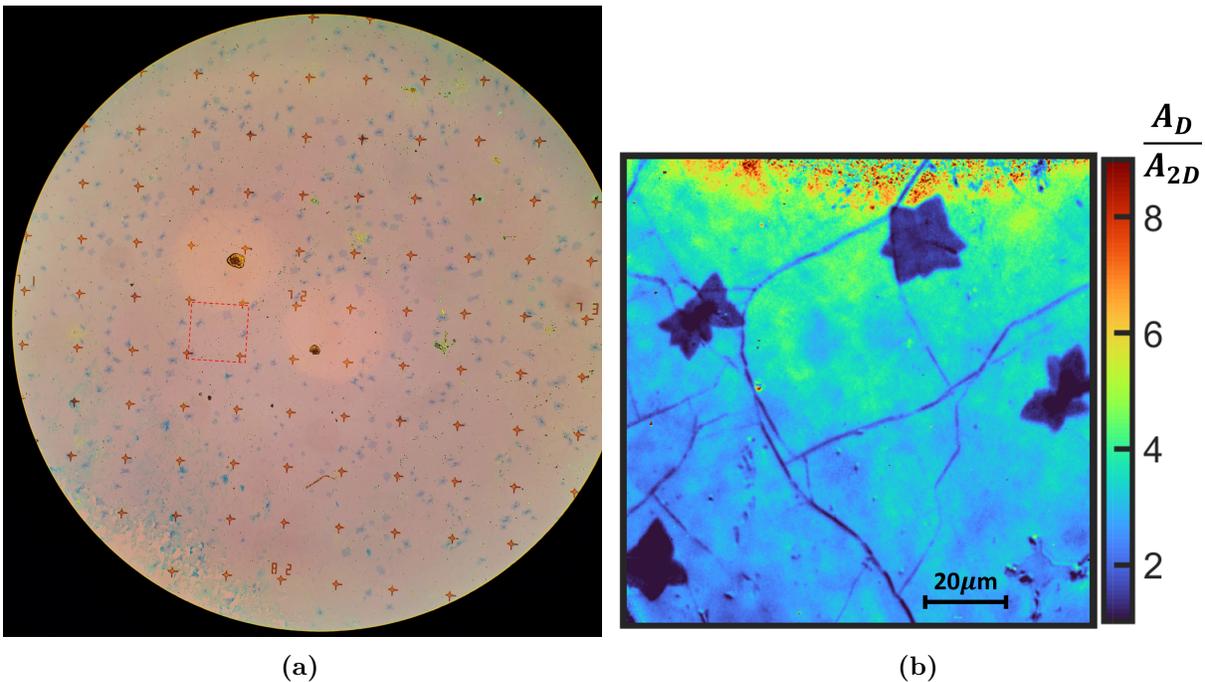
Au niveau de la surface des cercles, on remarque que la couleur est très similaire à celle du substrat sans graphène, comme on peut voir dans les zones de déchirures en bas à gauche de l'image. Toutefois, on sait que du graphène est présent dans les cercles puisqu'on y observe toujours sa signature Raman. De plus, on remarque que des bicouches sont aussi présentes, ce qui permet de conclure que la surface de graphène n'a pas simplement été arrachée du substrat.

La figure 5.6 (b) montre une carte Raman du rapport d'intensité intégrée  $A_D/A_{2D}$ , associé à la densité de défauts de la zone encadrée en rouge dans l'image (a). On remarque une augmentation importante du rapport  $A_D/A_{2D}$  lorsqu'on approche de la bordure du cercle de dégradation en haut, passant d'une valeur d'environ 3 à un fond d'environ 5 et des valeurs plus localisées qui augmentent jusqu'à 8. De plus, même si le ratio augmente lentement sur l'ensemble de l'image en allant vers le haut (du bleu au vert), on distingue bien la bordure circulaire de la zone orangée, ce qui suggère que la perte de contraste optique est bien corrélée à une dégradation du matériau. On constate aussi que le signal est moins uniforme dans ladite bordure.

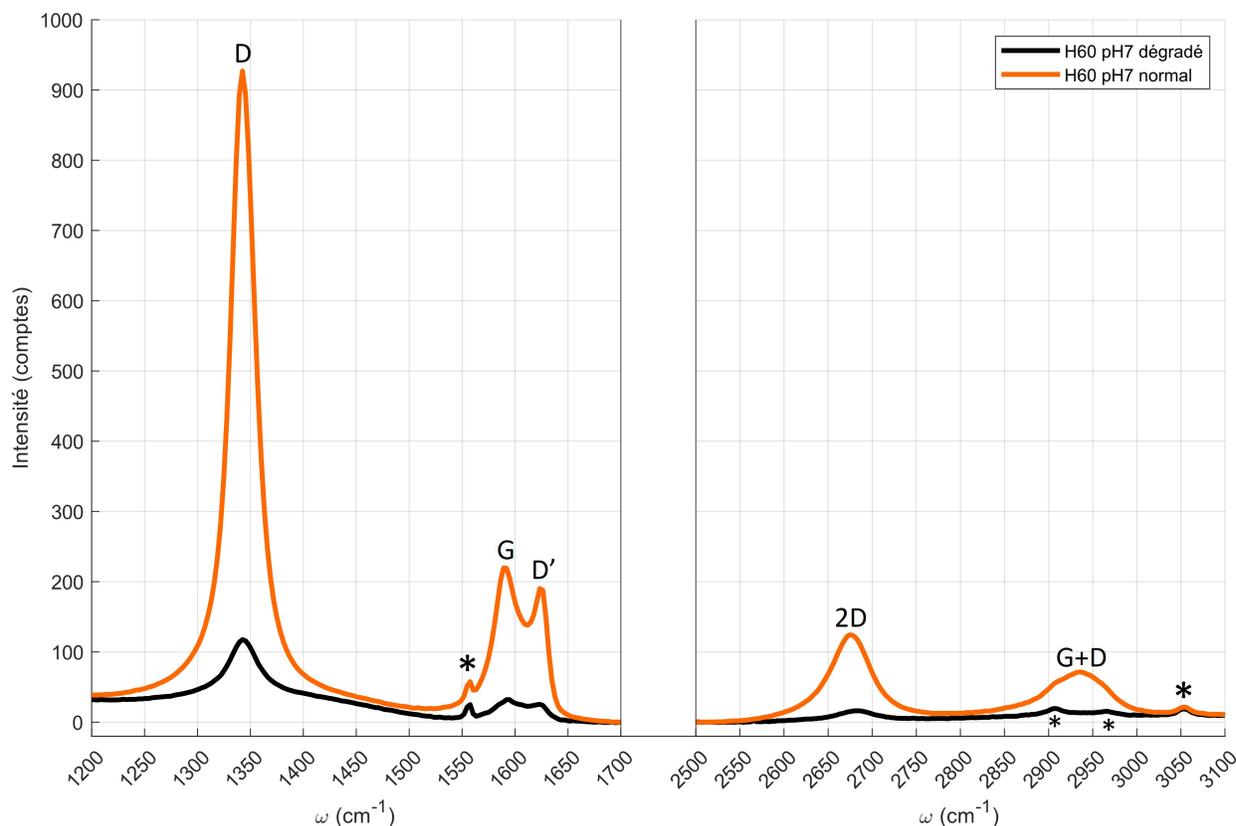
Sans le présenter en image, il a aussi été constaté que la région circulaire ayant une augmentation du rapport  $A_D/A_{2D}$  présente aussi une diminution du rapport  $A_D/A_G$  et une augmentation du rapport  $A_G/A_{2D}$ , ce qui est cohérent avec une augmentation de la densité de défauts dans le 2<sup>e</sup> régime de dégradation discuté précédemment à la section 2.5.

Finalement, on retrouve à la figure 5.7 les spectre Raman non normalisés associés à une zone homogène « normale » au centre de la carte Raman précédente et à la zone dégradée en haut . On constate que le spectre correspond encore à du graphène dégradé, mais surtout que l'intensité du signal diminue d'environ un ordre de grandeur dans la région dégradée.

On note que la même dégradation circulaire a été observée sur l'échantillon H30 avec une augmentation similaire du signal des défauts.



**Figure 5.6** – Dégradation de la surface de l'échantillon H60. **(a)** Image optique en couleurs réelles prise par caméra dans l'oculaire du microscope avec un objectif 20X. L'encadré rouge correspond à la région présentée en (b). **(b)** Carte Raman du rapport des intensités intégrées des bandes  $D$  et  $2D$  ( $A_D/A_{2D}$ ) à  $\text{pH} = 7$ .



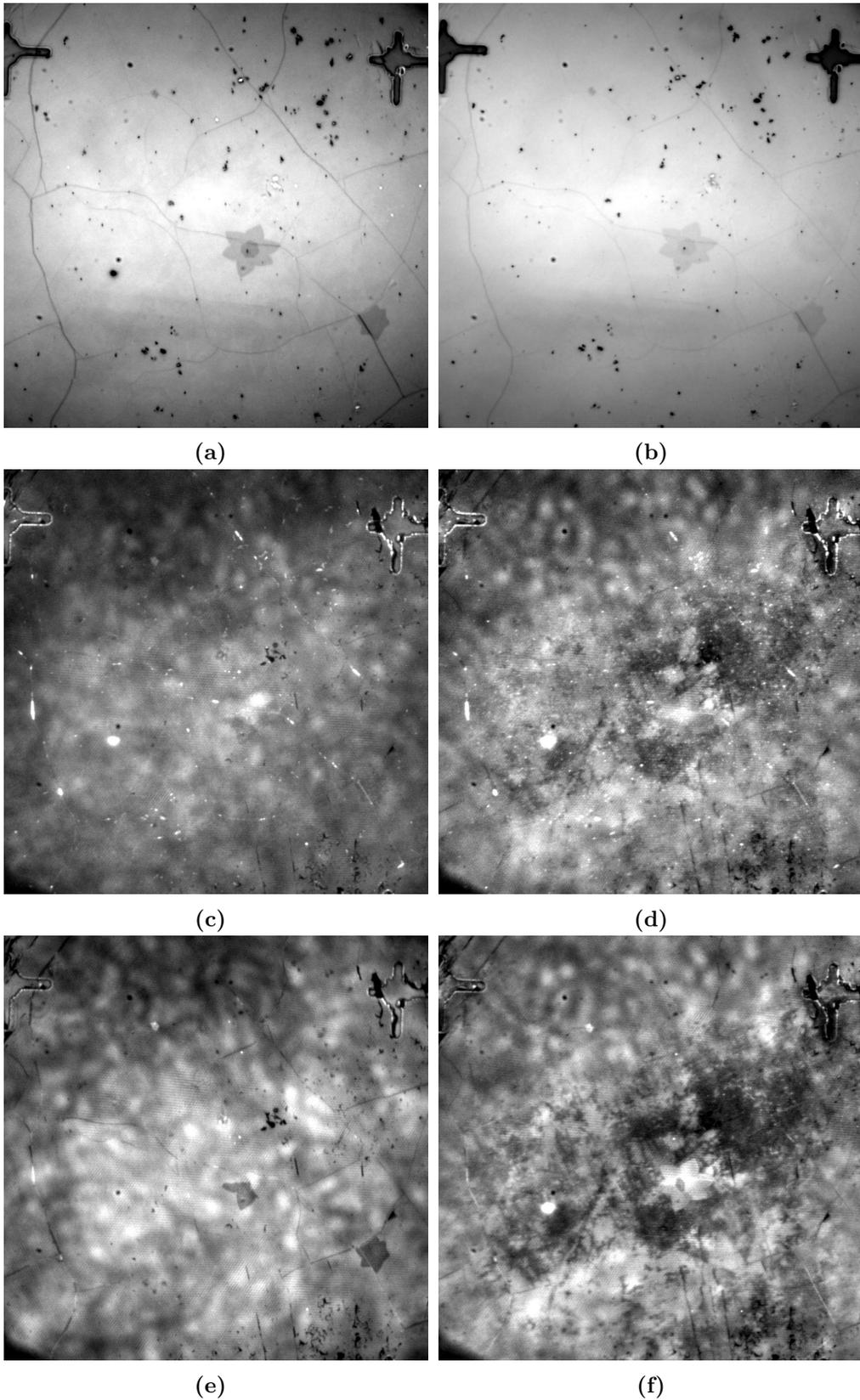
**Figure 5.7** – Spectres Raman de l'échantillon H60 pH7 dans la région centrale « normale » et dans la région dégradée. Données brutes moyennées sans normalisation. Les astérisques indiquent les principaux artefacts dans le signal.

Dans une optique similaire, on rapporte aussi un autre cas de dégradation inattendu lors de la mesure à  $\text{pH} = 12$  du même échantillon (H60), au centre du cercle à la gauche de la figure 5.6 (a) qui vient d'être présentée. La figure 5.8 présente les images optiques et laser avec les filtres des bandes  $G$  et  $D$  avant la mesure du premier cube et après un brève coupure électrique qui est arrivée lors de la mesure du second cube.

Lorsqu'on observe les images optiques de la figure 5.8 (a) et (b), on ne note pas de différence majeure. Les structures visibles sont les mêmes (outre une poussière vers la gauche) et les différences de teintes viennent d'une différence de focus et des paramètres de contraste. Par contre, les images laser (c), (d), (e) et (f) montrent clairement un changement du signal au centre de la région. Tant au niveau de la bande  $G$  que  $D$ , on constate un assombrissement de l'image, indiquant une diminution locale du signal, qui semble restreinte au centre et au bas de l'image, alors que la partie supérieure ne semble pas affectée. La région semble aussi globalement orientée selon un axe diagonal (du bas-gauche vers le haut-droite). Tant la position que l'orientation de la dégradation correspond assez bien à la région qui est davantage illuminée par le laser, comme on peut le voir en (c) par exemple

De plus, la zone dégradée n'est pas homogène et présente manifestement des structures qui semblent identiques pour les deux bandes. On remarque d'ailleurs avec les figures 5.8 (e) et (f) que la bicouche centrale devient plus visible et que son signal devient plus grand que celui du graphène autour, tandis qu'on ne distingue pratiquement plus la petite bicouche de droite.

Il n'est pas évident de savoir si l'échantillon s'est dégradé à cause de la panne de courant, qui aurait pu produire un bref sursaut de puissance au laser (ce qui n'a toutefois pas été remarqué), ou si c'est une simple coïncidence et que l'échantillon s'est seulement dégradé au cours de la mesure du 1<sup>er</sup> cube. L'analyse et les hypothèses sur le mécanisme de dégradation seront détaillées dans la discussion.



**Figure 5.8** – Images comparatives de l'échantillon H60 avant (**gauche**) et après (**droite**) une panne électrique à pH12. **(a)(b)** Images optiques avec objectif 100X. **(c)(d)** Images laser avec le filtre de la bande G. **(e)(f)** Images laser avec le filtre de la bande D

### 5.3 Comparaison des cartes RIMA

Pour cette sous-section, on porte une attention particulière à la distribution spatiale du signal. Dans cette optique, **l'échelle de chaque carte est ajustée individuellement pour maximiser le contraste**, et non pour comparer directement les valeurs entre deux cartes, même lorsque les valeurs sont proches. Les tendances globales seront présentées par la suite de façon synthétisée pour pouvoir mieux apprécier l'information.

On souligne que, malgré la présentation condensée des figures, chaque carte est enregistrée avec une résolution suffisante pour distinguer chaque pixel, ce qui permet de mieux étudier les détails au besoin à partir du document en format pdf.

En général, lorsqu'on présente l'intensité des bandes, on évalue des rapports d'intensités intégrées ( $A_X/A_Y$ ) afin de s'affranchir des variations d'intensité provenant du profil d'illumination. En effet, si on évalue seulement l'intensité de la bande  $D$ , par exemple, et qu'une région a davantage de signal, on pourrait croire qu'il y a davantage de défauts alors que l'illumination est simplement plus intense à cet endroit. Pour les autres quantités, comme la largeur à mi-hauteur et la fréquence, on suppose que les valeurs ne dépendent pas de des variations locales de puissance et que la température du graphène est homogène sur une échelle de  $130\ \mu\text{m}$ . Les quantités étudiées dans cette section sont donc le rapport d'intensités intégrées des bandes  $D$  et  $2D$  ( $A_D/A_{2D}$ ), la largeur à mi-hauteur de la bande  $2D$  ( $\Gamma_{2D}$ ), et la fréquence des bandes  $2D$  et  $G$  ( $\omega_{2D}$ ,  $\omega_G$ ). Tel que déjà expliqué dans la section Théorie (sec.2.6),  $A_D/A_{2D}$  devrait augmenter avec la quantité de défauts [31] et devrait être peu influencé par le dopage [12][11].  $\Gamma_{2D}$  devrait aussi être faiblement influencé par le dopage [12] et augmenter rapidement lorsque la densité de défauts devient importante [16]. À l'inverse, les deux fréquences ( $\omega_{2D}$ ,  $\omega_G$ ) devraient dépendre fortement du dopage [10][11][32] et peu des défauts, sauf si leur densité devient très grande [16].

Les bordures des cartes Raman sont généralement coupées pour éviter d'analyser les régions ayant peu de signal et les images sont ajustées pour présenter la même zone d'environ  $100\ \mu\text{m}$  de côté (au lieu du  $130\ \mu\text{m}$  original). Les cartes de l'échantillon préliminaires ont été faites avec un *binning*  $3\times 3$  alors que toutes les autres cartes ont été faites en  $2\times 2$ . Les cartes Raman ont été quadrillées pour pouvoir désigner facilement la position des structures. Par exemple, on utilisera la notation [B : 5] pour indiquer la case à la jonction de la colonne B et de la 5<sup>e</sup> ligne. Similairement, on utilise la notation [B-E : 5-6] pour désigner la région incluse entre les colonnes B et E et les lignes 5 et 6.

Pour aider à évaluer la taille des structures lorsqu'il n'y a pas de barre d'échelle, on souligne que la tige d'un marqueur optique mesure environ  $2\ \mu\text{m}$  de large et que les cases sur les cartes mesurent un peu moins de  $16\ \mu\text{m}$  de côté.

Le terme « image optique » est employé pour désigner une image obtenue lorsque que l'échan-

tillon est éclairé par la lumière blanche du microscope. Les « images laser », elles, sont produites par illumination du laser et sont filtrées pour mettre en évidence certaines signatures spectrales. Le filtre de la bande  $G$  utilisé ici laisse passer la lumière dans une plage de fréquence assez large ( $585 \pm 11$  nm), allant de la bordure de la bande  $D$  (l'incluant en partie si cette dernière est assez étalée) jusqu'après la  $D'$ . Ce faisant, la fonction des images laser est surtout de révéler certaines structures plus actives en Raman, et non de quantifier l'intensité des différentes bandes. Toutes les images optiques ont été prise sans *binning* (donc en  $1 \times 1$ ), ce qui permet d'avoir une meilleure résolution qu'avec les cartes Raman pour voir certains détails, à l'exception de celle présentée pour l'échantillon H60Pt dans la figure B.9, qui a été prise par erreur avec un *binning*  $2 \times 2$ .

Les images optiques sont annotées pour mettre en évidence la présence de certaines structures. L'identification n'est pas exhaustive et vise à présenter assez d'exemples pour que le lecteur puisse se repérer sans toutefois étouffer les images.

En **rouge**, on retrouve les éléments relatifs au graphène en lui-même :

- **W** : *Wrinkle* : Froissement du graphène qui forme des structure linéaires surélevées.
- **B** : Bicouche : Plaque formée d'une bicouche, voire d'un plus grand nombre de feuillets<sup>3</sup>.
- **D** : Déchirure : Trou dans la couche de graphène. Elle s'accompagne normalement d'un repli de deux épaisseurs de graphène qui est parfois trop petit pour être visible. Ledit repli n'est pas identifié en double comme une bicouche pour simplifier l'affichage.

En **jaune**, on montre la position d'éléments déposés sur la surface de graphène :

- **S** : Saleté : Particule de poussière quelconque.
- **Pt** : Platine : Agrégat visible de particules de platine.

En **bleu**, on présente les éléments optiques qui ne proviennent pas de matière déposée sur le substrat, mais du substrat lui-même ou, plus généralement, des composantes optiques du montage :

- **A** : Artefact : Imperfection présente sur les composantes optiques qui forme typiquement un point noir sur les images. Probablement une poussière sur l'objectif.
- **M** : Marqueur : Gravure dans la silice utilisée pour se repérer.

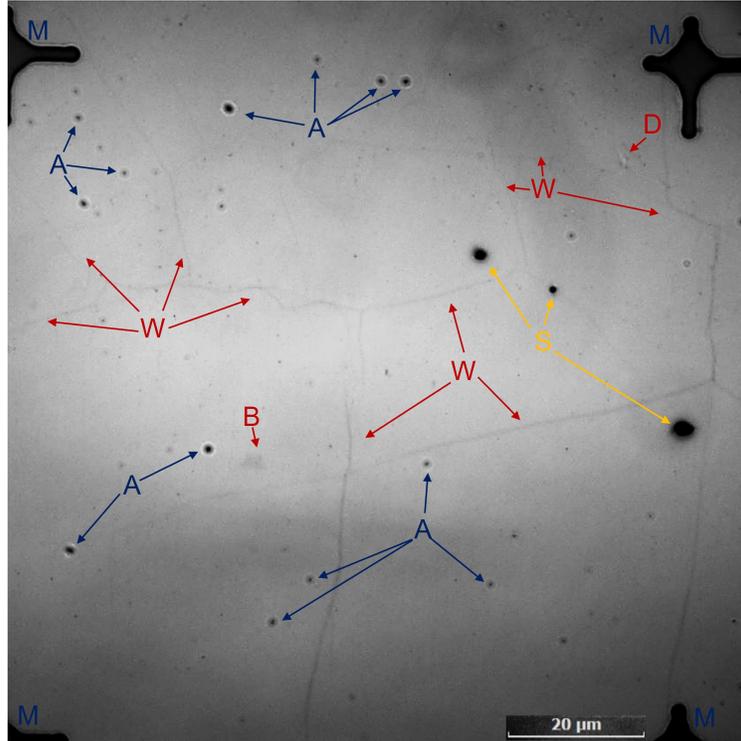
### 5.3.1 Résumé des cartes Raman

En considérant la très grande quantité de données, on propose ici un résumé des principales figures et observations. La version exhaustive de la présentation des cartes Raman se retrouve en annexe B pour une personne désirant étudier en détails les résultats bruts. Cette annexe peut donc être ignorée en général et consultée au besoin. Ce résumé sera suffisant pour apprécier le reste de l'analyse.

---

3. On conserve le terme bicouche même si quelques régions en comptent davantage en considérant que le nombre exact de couches n'est pas important ici. On veut seulement séparer le graphène de tout ce qui est plus épais.

Présentons d’abord un peu plus en détails l’échantillon préliminaire pour voir les principaux effets d’une hydrogénation de 60 minutes sans dépôt de platine ni trempage en solution pH. On considère d’abord l’image optique associée à la figure 5.9. En général, la surface de graphène est assez dégagée, malgré quelques imperfections (déchirures, saletés et bicouche). Aussi, on remarque bien les *wrinkles* qui s’étalent sur l’ensemble de l’image.

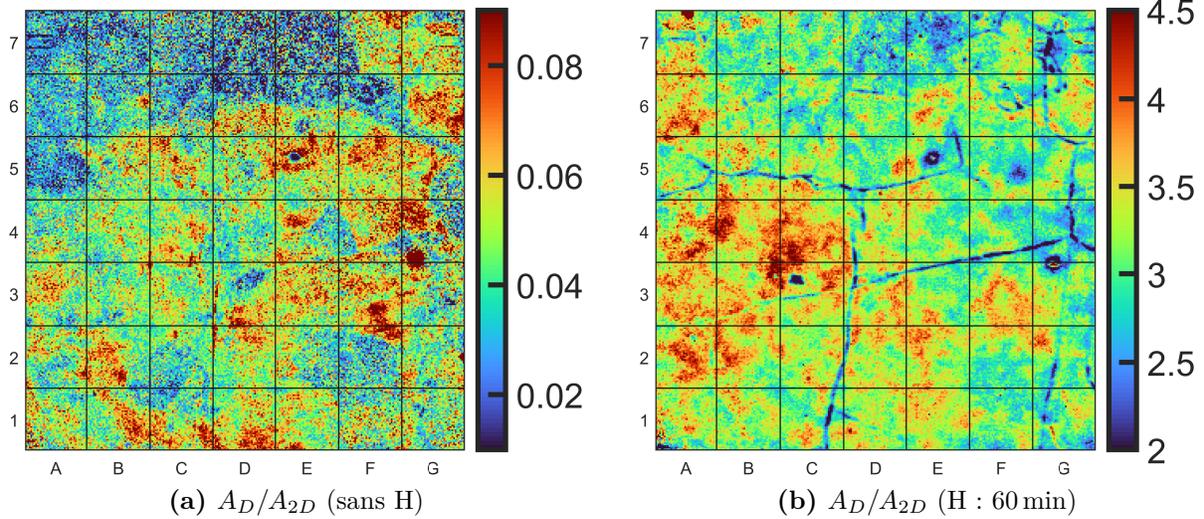


**Figure 5.9** – Image optique de l’échantillon préliminaire après hydrogénation, sans pH ni dépôt de platine. Objectif 100X. Légende : W = *Wrinkle*, B = Bicouche, D = Déchirure, S = Saleté, A = Artefact, M = Marqueur.

Maintenant, étudions la variation du rapport  $A_D/A_{2D}$  dans une même région avant et après hydrogénation avec la figure 5.10. Avant la dégradation, on remarque des régions assez grandes et bien définies, comme la plaque bleue dans le haut de l’image, qui n’ont pas de correspondance avec les structures présentes dans l’image optique. Ces régions pourraient correspondre à des grains de graphène ou encore aux empreintes des grains de la surface de cuivre de croissance. Après l’hydrogénation, on perd ces structures avec l’augmentation drastique du rapport  $A_D/A_{2D}$  par un facteur  $\sim 50$ . En effet, les régions dont le signal de défauts est le plus élevé ne semblent pas être corrélées avec celles avant hydrogénation. Le rapport  $A_D/A_{2D}$  présente des variations importantes sur l’ensemble de l’échantillon, passant d’environ 2 à 4.5 à certains endroits, ce qui laisse croire que la fixation d’hydrogène n’est pas uniforme à cette échelle.

Toujours à la figure 5.10, on constate aussi que l’hydrogénation permet de mieux distinguer les

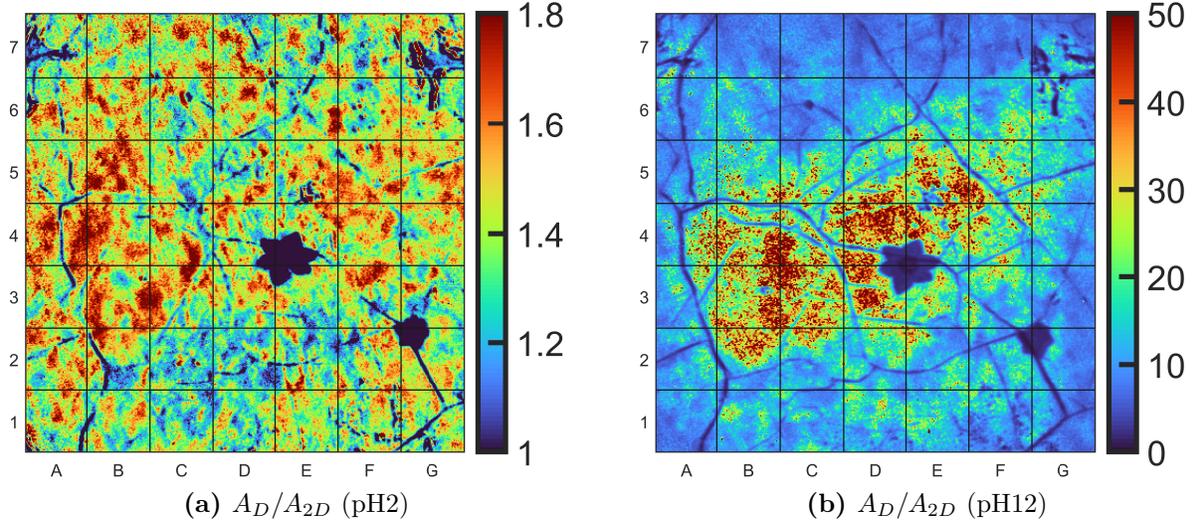
*wrinkles*, la bicouche en [C : 3] et les poussières à la surface en [E : 5] et en [G : 3-4]. Bien que ces structures ont sûrement une réponse optique différente avec l'ajout de défauts par leur nature, il est aussi possible que la fixation d'hydrogène soit plus ou moins efficace en présence des ces irrégularités.



**Figure 5.10** – Cartes RIMA du rapport  $A_D/A_{2D}$  de l'échantillon préliminaire avant (**gauche**) et après une hydrogénation de 60min (**droite**).

Si on compare avec le rapport  $A_D/A_{2D}$  de l'échantillon H0 à  $\text{pH} = 2$  et  $\text{pH} = 12$  (fig.B.4), on observe sensiblement les mêmes comportements qu'avec l'échantillon préliminaire sans hydrogène, avec aussi des valeurs inférieures à 0.1. Ainsi, on déduit que le dépôt de platine et le dopage en eux-mêmes ne dégradent pas significativement le graphène. On tire d'ailleurs la même conclusion si on étudie  $\Gamma_{2D}$ .

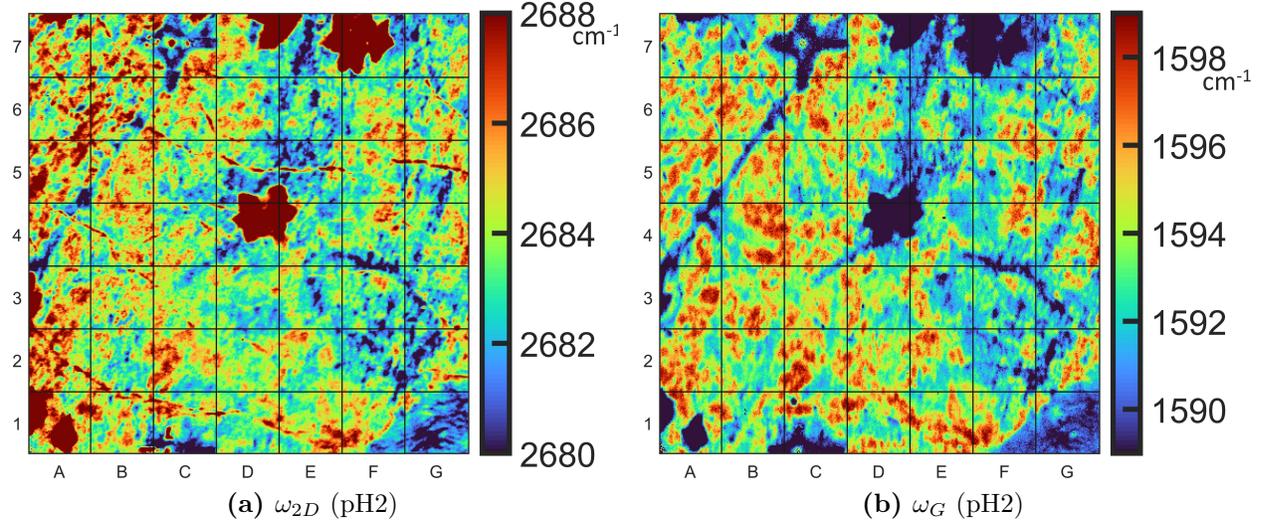
On s'attendrait donc à ce que l'échantillon H60 présente une variation de  $A_D/A_{2D}$  similaire à l'échantillon préliminaire. Toutefois, si on étudie la figure 5.11, on constate que ce constat n'est valide qu'à  $\text{pH} = 2$ . À  $\text{pH} = 12$  (une 3<sup>e</sup> mesure dans la même région), le rapport  $A_D/A_{2D}$  augmente drastiquement suite à l'effondrement de la bande  $2D$ , suivant un motif radial plus intense au centre, ce qui suggère que la dégradation par le laser est responsable de la situation. L'échantillon H30 (fig.B.6) présente aussi une forte augmentation du rapport  $A_D/A_{2D}$  (de 0.5 à 2.5 environ) en passant du  $\text{pH} = 2$  à  $\text{pH} = 12$ , ce qui correspond aussi à une 3<sup>e</sup> mesure consécutive dans la même zone. Ainsi, on constate que, même avec une forte variation du  $\text{pH}$ , la dégradation associée au laser risque de masquer les effets potentiel du  $\text{pH}$  si les quantités en jeu dépendent des défauts.



**Figure 5.11** – Cartes RIMA du rapport  $A_D/A_{2D}$  de l'échantillon H60 à pH2 (**gauche**) et pH12 (**droite**).

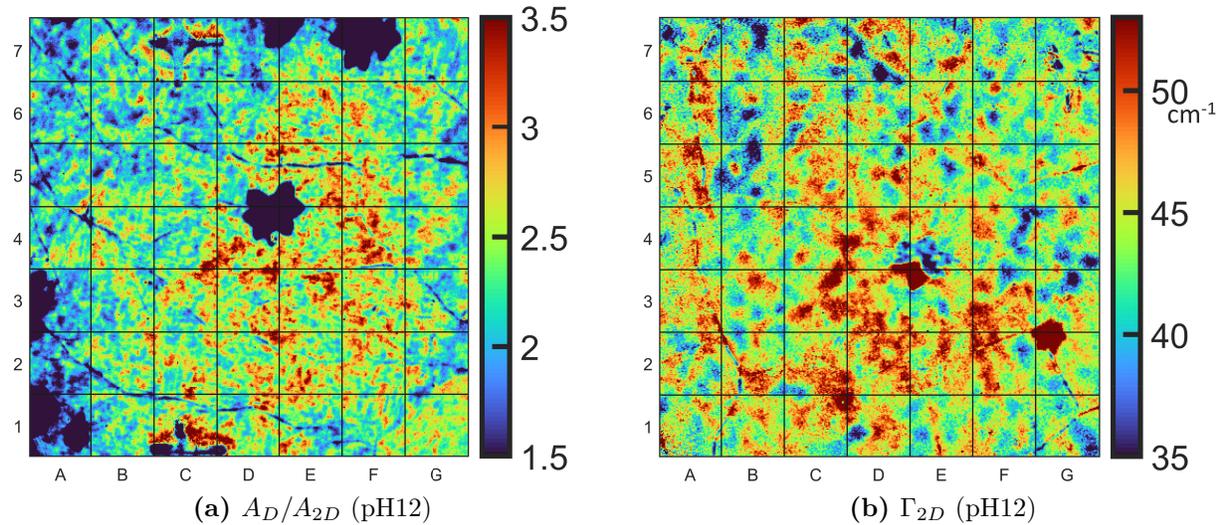
En général, si on considère toutes les quantités ( $A_D/A_{2D}$ ,  $\Gamma_{2D}$ ,  $\omega_{2D}$  et  $\omega_G$ ), les valeurs présentent des variations locales significatives, peu importe le niveau de dégradation et de dopage.

En tenant compte de l'ensemble des mesures, on constate à plusieurs reprises une corrélation manifeste entre les valeurs des fréquences  $\omega_{2D}$  et  $\omega_G$ , telles que présentées à la figure 5.12, qui illustre ces deux quantités à pH = 2 pour l'échantillon H30. On observe, par exemple, les mêmes petites régions plus rouges en haut à gauche ; les mêmes régions bleues en [D-E : 4-7] près des bicouches, en [A : 4] vers le marqueur en [C : 7] ainsi qu'en [E-G : 2-4]. Tel qu'indiqué dans la section 2.4, il est attendu que la variation des deux fréquences soit monotone et de même signe tant qu'on reste dans un régime de dopage  $p$ . Ainsi, on pourrait expliquer que les variations soient similaires par la présence de structures locales ayant des dopages différents. Ces dernières pourraient provenir, par exemple, de résidus de PMMA, de *charges puddles* dans le substrat ou encore d'une densité de platine, voire d'hydrogène, différente.



**Figure 5.12** – Cartes RIMA des fréquences  $\omega_{2D}$  (gauche) et  $\omega_G$  (droite) de l'échantillon H30 à pH2.

On observe aussi parfois une légère corrélation entre les fréquences et  $\Gamma_{2D}$ . Toutefois, on remarque que  $A_D/A_{2D}$  et  $\Gamma_{2D}$  sont aussi corrélés, ce qui est attendu a priori, mais seulement après une dégradation associée aux mesures répétées. On peut voir un exemple avec la figure 5.13 qui présente ces deux quantités pour l'échantillon H30 à pH = 12 (donc après trois mesures au même endroit). Les cartes ne sont pas identiques, mais on remarque les mêmes zones plus bleues en [A : 1-3], [G : 3-4] et [G : 6]; ou plus rouges; en [C-D : 3-4] sous la bicouche centrale, [D-E : 5-6] au-dessus du *wrinkle* en en [E : 2].

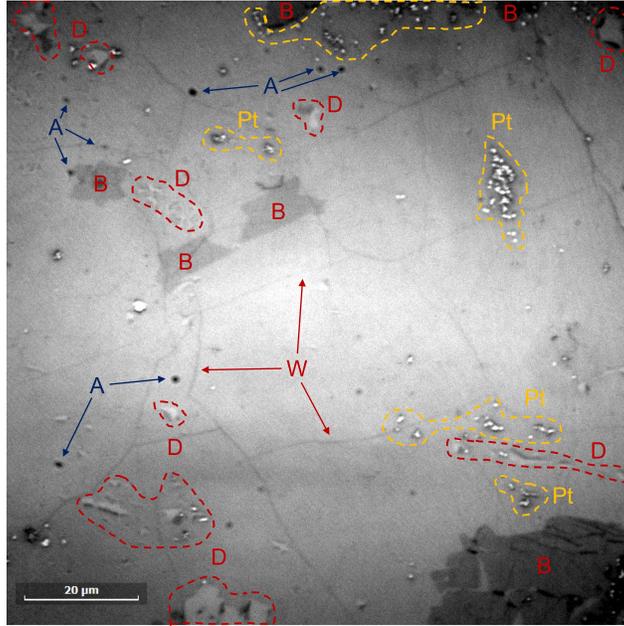


**Figure 5.13** – Cartes RIMA du rapport d'intensités intégrées  $A_D/A_{2D}$  (gauche) et du FWHM  $\Gamma_{2D}$  (droite) de l'échantillon H30 à pH12.

Il semblerait donc que les quantités ne varient pas aussi simplement que la théorie de base

l'aurait prédit et que les phénomènes physiques en jeu sont sensibles à un ensemble de paramètres qui vont au-delà du temps d'hydrogénation et de la variation du pH, comme la dégradation laser.

Passons maintenant à une brève étude de l'impact d'une densité de platine variable. En général, on suppose que des nano-particules de platine se déposent sur l'ensemble de la surface pour produire un dopage relativement uniforme. Toutefois, il arrive aussi que des agglomérats visibles à l'optique se forment. Ces derniers pourraient, par exemple, causer un dopage plus important à proximité ou d'autres effets optiques simplement par l'interaction électromagnétique entre le métal et le graphène. On utilise d'abord l'échantillon H0 à  $\text{pH} = 12$  puisqu'il présente un amas de platine facilement identifiable, tel qu'illustré dans l'image optique de la figure 5.14 (en haut à droite)<sup>4</sup>. Toutefois, si on consulte les différentes cartes, on ne remarque aucun signal particulier à cet emplacement pour les quatre quantités à l'étude. Ainsi, il semblerait que même une grande quantité de platine n'affecte pas significativement le spectre Raman au-delà du dopage initial.



**Figure 5.14** – Image optique de l'échantillon H0 à  $\text{pH} = 12$ . Objectif 100X. Légende : W = *Wrinkle*, B = *Bicouche*, D = *Déchirure*, Pt = *Platine*, A = *Artefact*, M = *Marqueur*.

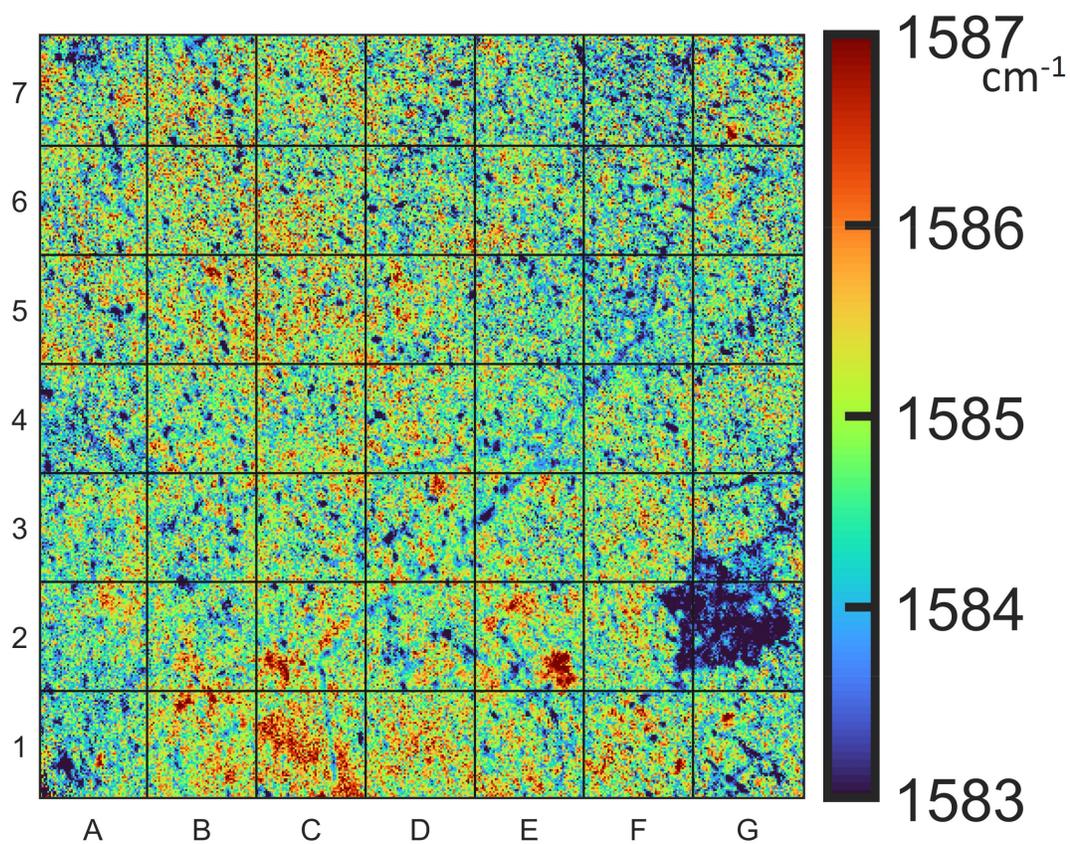
Finalement, les cartes de l'échantillon H60Pt, qui a été hydrogéné après avoir déposé le platine, présentent de petites taches qui ne correspondent à aucune structure visible dans l'image optique (fig.B.9). La représentation la plus évidente du phénomène s'observe avec  $\omega_G$ , tel que présenté à la figure 5.15. On pourrait naïvement identifier ces taches comme de petites bicouches qu'on ne distingue pas à l'optique, mais il serait aussi possible que ces régions soient du graphène ayant une densité d'hydrogène et/ou de platine différente en considérant que ce phénomène n'a pas été

4. On note que la mesure à  $\text{pH} = 12$  de cet échantillon a été effectuée dans une nouvelle zone qui n'a pas été éclairée par le laser auparavant, contrairement aux autres mesures à  $\text{pH} = 12$ . Il n'y a donc pas de dégradation laser possible ici.

observé sur les autres échantillons hydrogénés sans platine.

Cette carte de  $\omega_G$  est aussi remarquable pour son homogénéité. Outre lesdites taches bleues, les valeurs varient peu et se situent majoritairement entre  $1584\text{ cm}^{-1}$  et  $1586\text{ cm}^{-1}$ , ce qui indique que l'échantillon est près du point de neutralité de charges associé à la fréquence minimale ( $\sim 1584\text{ cm}^{-1}$ ). La faible variance pourrait être attribuée au fait de déposer le platine en premier en considérant, par exemple, que le platine déjà réparti à la surface évite l'accumulation d'hydrogène dans certaines régions. Toutefois, même si on s'attend à un avoir un dopage  $p$  de  $\sim 90\text{ meV}$  à un  $\text{pH} = 10.33$  en considérant l'équation de Nernst (eq.6), il est possible qu'une différence dans la valeur du travail de sortie ou une erreur dans la mesure du pH fasse qu'on soit encore plus proche du point de neutralité que prévu. Ainsi, si on se situe directement dans un minimum de  $\omega_G$  en fonction du dopage, la dérivée est nulle par définition, ce qui pourrait aussi expliquer la variance plus faible.

Il serait nécessaire de reproduire des échantillons avec cette méthode et de faire des mesures complémentaires pour bien identifier la nature des structures et s'assurer que leur présence est bien reliée à l'ordre entre l'hydrogénation et le dépôt de platine. De plus, en utilisant différents pH, on pourrait comparer l'uniformité avec d'autres échantillons pour évaluer si le fait d'hydrogéner lorsque le platine est déjà présent aide à avoir des résultats plus homogènes.



**Figure 5.15** – Carte RIMA de la fréquence  $\omega_G$  de l'échantillon H60Pt à pH = 10.

## Discussion

Passons à l'analyse quantitative des résultats. En utilisant les masques définis dans la section *Méthodes numériques*, on conserve uniquement les régions « propres » de graphène dont on considère la valeur de chaque pixel. On utilise ensuite la moyenne et l'écart-type de cette distribution pour produire, respectivement, les points et les barres d'erreurs dans nos graphiques. Dans ces derniers, on utilisera deux axes horizontaux qui indiquent soit le pH, l'énergie de Fermi  $E_F$  ou la densité de charges  $n$ . Dans tous les cas, on considère les valeurs absolues pour s'affranchir de la gestion de signes puisqu'on est presque toujours en dopage  $p$ . Ainsi, plus on est à gauche du graphique, plus le pH diminue et plus  $|E_F|$  et  $|n|$  augmentent, ce qui indique un dopage  $p$  plus élevé. Réciproquement, plus on va vers la droite, plus on approche de la neutralité de charges, voire d'un dopage  $n$ .

Dans cette section, on présente principalement les points associés aux échantillons H0, H30 et H60. On inclue aussi la valeur à pH=10 de H60Pt ainsi qu'une valeur de H30 à pH=7 qu'on nomme H30<sub>defect</sub>. La mesure à pH=7 de H30 a été effectuée deux fois : une première fois dans la région dégradée qui a été utilisée pour toutes les autres mesures et une deuxième fois à proximité dans une nouvelle région. La valeur « normale » à pH=7 de H30 correspond donc à cette seconde mesure sans dégradation laser. Ainsi, avec toutes ces mesures, on peut observer les tendances avec les séries de pH différents, comparer deux pH différents pour le même échantillon avec ou sans la dégradation laser, mais aussi avoir une valeur comparative pour l'ordre platine-hydrogène.

### 6.1 Analyse des défauts et dégradation

#### 6.1.1 Quantification des défauts

Débutons par l'analyse du rapport  $A_D/A_{2D}$  en fonction de la densité de charges et du pH à la figure 6.1. Étant donné que les valeurs sont distribuées sur une échelle assez large, on choisit un axe logarithmique en  $y$ . Comme mentionné dans la section précédente, on ne s'intéresse pas uniquement au pH ou au dopage ici, mais aussi à l'ordre des mesures associées aux différents pH.

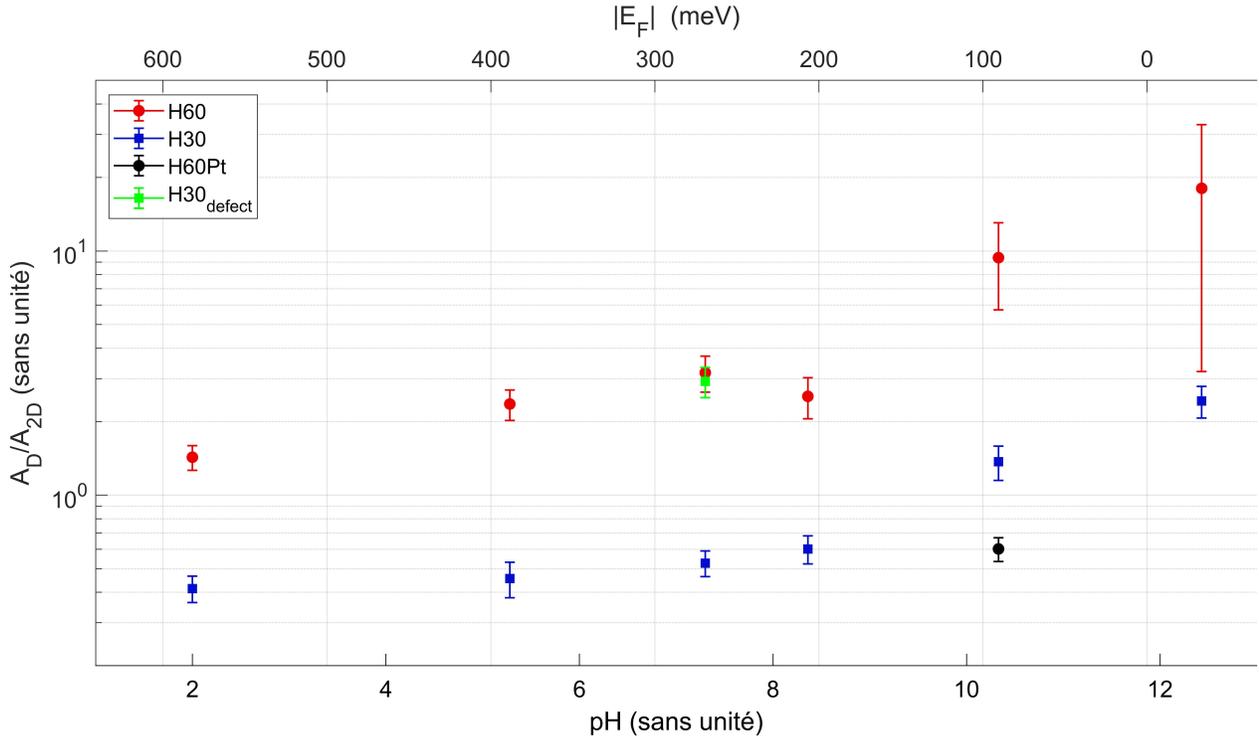
Premièrement, on constate que les valeurs de H60 sont plus élevées que celles de H30, ce qui est cohérent en considérant le temps d'hydrogénation plus élevé. Pour ces deux échantillons, on constate une tendance croissante, particulièrement à pH élevé. Le point à H60 pH=12 atteint d'ailleurs une valeur particulièrement élevée autour de 20. On remarque que les valeurs de H30 à pH élevé finissent par dépasser celles de H60 à bas pH. Dans le même ordre d'idée, la mesure H30<sub>defect</sub> atteint pratiquement le même niveau de dégradation que l'échantillon H60 pour le même pH, ce qui appuie l'idée que la dégradation laser est la principale cause de l'augmentation de  $A_D/A_{2D}$  pour un échantillon donné.

Même si l'augmentation est prononcée à pH élevé, elle est tout de même présente sur la majorité du domaine de dopage, ce qu'il ne faut pas négliger. Entre autres, tant pour l'échantillon H30 que

H60, la mesure à  $\text{pH}=7$  a été effectuée dans une nouvelle zone de mesure. Ainsi, si on suppose que le dopage n'a pas d'impact en lui-même, le rapport  $A_D/A_{2D}$  devrait être similaire à celui à  $\text{pH}=2$ . Cependant, on constate qu'il est significativement plus élevé dans les deux cas. Il est donc possible que le dopage ait un impact observable sur le rapport  $A_D/A_{2D}$ , ce qui serait facilement vérifiable par des mesures complémentaires en commençant directement à  $\text{pH}=12$ . Il faut aussi nuancer cette observation par le fait que la mesure à  $\text{pH}=7$  a été la dernière et que la densité de défauts aurait pu augmenter simplement parce que l'échantillon a été davantage manipulé, trempé en solution et exposé à l'air et ses contaminants.

On remarque que l'échantillon H60Pt a un signal de défaut significativement plus faible que celui de H60 et que sa valeur est plus proche de celles de l'échantillon H30, ce qui laisse croire que la fixation d'hydrogène est moins efficace lorsque le platine est déposé en premier.

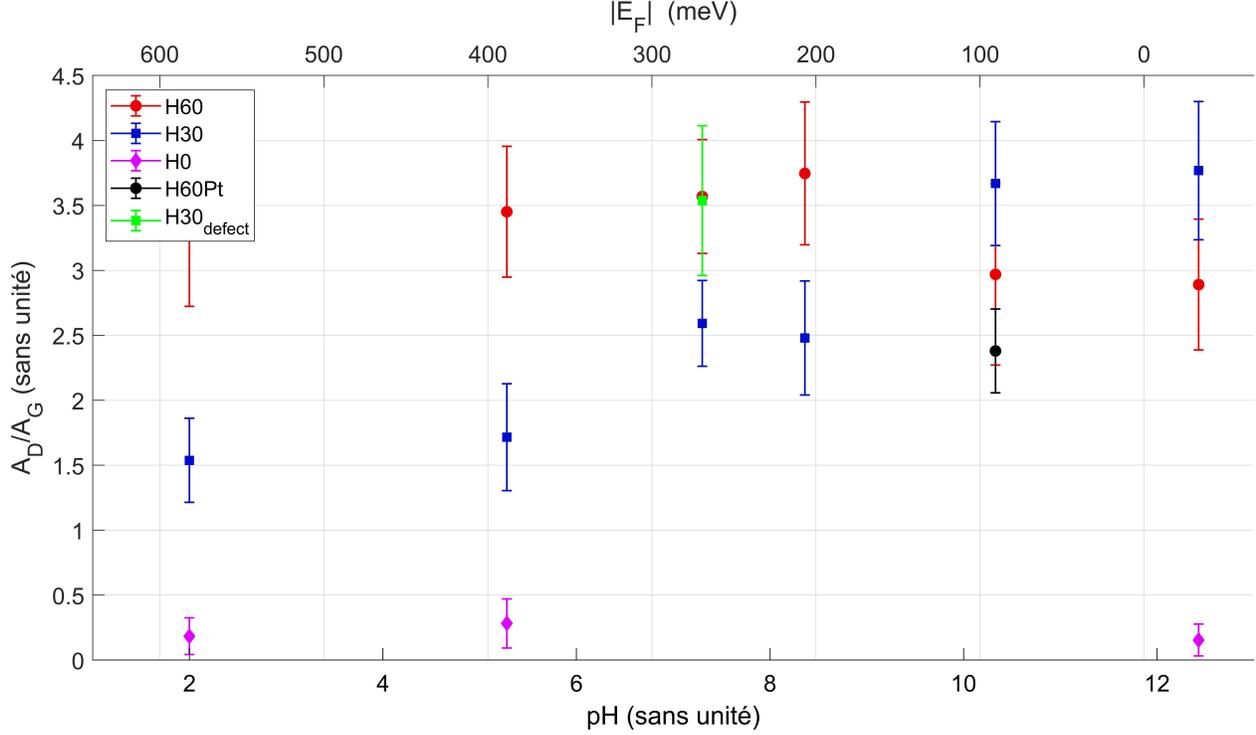
Pour faciliter la lecture, l'échantillon H0 a été exclu du graphique puisque les valeurs sont faibles et varient peu. On note que les barres d'erreur importantes pour H60 à  $\text{pH}=10$  et  $\text{pH}=12$  viennent du fait que la bande  $2D$  devient très faible, ce qui diminue la qualité du *fit* en plus de faire exploser la valeur puisqu'on approche de zéro au dénominateur.



**Figure 6.1** –  $A_D/A_{2D}$  en fonction du pH et de  $E_F$  pour les échantillons H30, H60 et H60Pt, en incluant la mesure H30<sub>defect</sub>. La gauche du graphique correspond à un dopage  $p$  plus élevé.

Maintenant, même si on l'utilise moins dans cette étude, présentons brièvement le rapport  $A_D/A_G$  avec la figure 6.2, cette fois-ci avec des axes linéaires. Au delà des valeurs exactes, il est

intéressant de constater que les valeurs de H30 dépassent celles de H60 à  $\text{pH} = 10$  et  $\text{pH} = 12$ . En considérant qu'on observe une augmentation drastique du rapport  $A_D/A_{2D}$  à ces pH pour H60, on déduit qu'on atteint ici le second régime de défauts où  $A_D$  diminue lorsque les défauts commencent à coalescer.



**Figure 6.2** –  $A_D/A_G$  en fonction du pH et de  $E_F$  pour les échantillons H0, H30, H60 et H60Pt, en incluant la mesure H30<sub>defect</sub>. La gauche du graphique correspond à un dopage  $p$  plus élevé.

Maintenant que nous avons une idée de la variation du signal associé aux défauts, essayons de les quantifier directement en évaluant un  $n_d$  effectif. La table 2 présente des valeurs de  $n_d$  pour chaque pH de chaque échantillon. Deux méthodes sont utilisées. La première se base sur la figure 2.16 pour interpoler le  $n_d$  associé à un rapport  $A_D/A_{2D}$  donné. Les valeurs de référence sont celles de Martins Ferreira *et al.* (2010) [16]. La seconde se base sur l'article de Cançado *et al.* (2017) [17] qui permet de déterminer  $L_d$  à partir du diagramme de phase impliquant  $A_D/A_G$  et  $\Gamma_G$  (voir fig.2.18). On pourra ainsi comparer deux méthodes se basant sur des quantités différentes et évaluer le régime d'application de chacune pour nos échantillons.

Avant de discuter des valeurs, on rappelle qu'une valeur de  $L_d \sim 4$  nm ( $n_d \sim 6.25 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>) marque la transition vers le second régime de défauts. Ainsi, en identifiant quelles mesures sont dans quel régime, on peut mieux interpréter la variation des autres quantités. Par exemple, les fréquences varient peu avec les défauts, mais seulement dans le premier régime (voir fig.2.14).

**Table 2** – Valeurs expérimentales de  $n_d$  selon différentes méthodes. Les valeurs dans la colonne Martins ont été interpolées avec nos valeurs expérimentales moyennes de  $A_D/A_{2D}$  à partir de la figure 2.16 qui se base sur les données de Martins Ferreira et al. (2010) [16]. Les valeurs dans la colonne Cançado ont été interpolées selon la méthode détaillée dans Cançado et al. (2017) [17] avec nos valeurs expérimentales de  $A_D/A_G$  et de  $\Gamma_G$ . Les valeurs notées  $<X$  ou  $>Y$  indiquent que notre rapport  $A_D/A_{2D}$  sort de la plage de mesures de l’auteur. On assume donc que la valeur de  $n_d$  associée est soit plus petite que leur minimum ou plus grande que leur maximum.

		$n_d (\times 10^{12} \text{ cm}^{-2})$	
Échantillon	pH	Martins	Cançado
H0	2	$<0.1$	$0.07 \pm 0.02$
	5	$0.14 \pm 0.08$	$0.08 \pm 0.04$
	12	$<0.1$	$0.06 \pm 0.02$
H30	2	$1.1 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.3$
	5	$1.2 \pm 0.3$	$0.9 \pm 0.4$
	7	$1.4 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.5$
	8	$1.6 \pm 0.3$	$1.8 \pm 0.6$
	10	$3.8 \pm 0.7$	$5 \pm 3$
	12	$7 \pm 2$	$8 \pm 4$
H30 <sub>defect</sub>	7	$9 \pm 2$	$7 \pm 4$
H60	2	$4.0 \pm 0.6$	$3 \pm 2$
	5	$7 \pm 2$	$5 \pm 3$
	7	$10 \pm 2$	$7 \pm 4$
	8	$7 \pm 2$	$7 \pm 4$
	10	$>21$	$4 \pm 3$
	12	$>21$	$3 \pm 2$
H60Pt	10	$1.6 \pm 0.2$	$1.7 \pm 0.5$

Soulignons certains éléments remarquables du tableau. En général, les deux méthodes donnent des résultats comparables. Les valeurs de Cançado sont parfois plus élevées et parfois plus faibles, mais incluent en majorité les valeurs de Martins dans leur intervalle de confiance. On souligne que les quantités impliquées dans la méthode de Cançado dépendent significativement du dopage, ce qui pourrait expliquer certains écarts. Tel qu’indiqué dans la section 2.4, le rapport  $A_D/A_G$  diminue lorsque que le dopage augmente (fig. 2.10 (b)) et  $\Gamma_G$  augmente légèrement avec le dopage  $p$  en plus de présenter une forte résonance à neutralité de charges (fig. 2.8 (b)). Ainsi, les deux quantités en jeu varient de façon différente, ce qui rend difficile de savoir si on sous-estime ou sur-estime  $n_d$  pour un dopage donné.

On constate toutefois que la méthode de Cançado donne des valeurs douteuses pour H60 à

pH = 10 et pH = 12. En effet, le rapport  $A_D/A_{2D}$  pour ces mesures est très élevé et les différents éléments présentés auparavant suggèrent une forte dégradation laser, ce qui laisse penser que la méthode de Cançado n'est pas adéquate lorsqu'on atteint un tel niveau de dégradation.

Traisons des valeurs en elles-mêmes. Pour l'échantillon H0, la densité de défauts est, sans grande surprise, très faible, environ 1 ou 2 ordres de grandeur plus faibles que les valeurs après hydrogénation. Pour H30, on constate que la densité de défauts augmente d'un facteur 6-7 si on compare la valeur à pH = 7 à la mesure H30<sub>defect</sub> aussi à pH = 7. On a donc ainsi un estimé quantitatif de l'impact que peut avoir la dégradation laser. Pour H60 aussi, l'augmentation de  $n_d$  est flagrante, mais la valeur exacte n'a pas pu être déterminée lorsque la dégradation est maximale puisque l'on sort du domaine des mesures de  $A_D/A_{2D}$  dans l'article de Martins. Il est remarquable que, pour un temps d'hydrogénation deux fois plus élevé entre les échantillons H30 et H60,  $n_d$  soit environ 4 fois plus élevé pour H60 à pH = 2. Ainsi, on peut déduire que le taux de fixation d'hydrogène n'est pas constant et que la réaction s'accélère à mesure que les liens C-H se forment. Évidemment, lorsque la densité d'hydrogène augmente, on doit ultimement atteindre une saturation (donc un taux de réaction nul).

Au niveau des régimes de défauts, l'échantillon H30 commence dans le premier régime, mais débute sa transition vers le second à pH = 12 en s'approchant de ( $n_d \sim 6.25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) et l'atteint assurément à la mesure H30<sub>defect</sub>. Pour l'échantillon H60, la mesure à pH = 2 est dans le premier régime et on entre dans le second à pH = 5, pH = 7 et pH = 8 pour y être totalement à pH = 10 et pH = 12. Ces observations sont cohérentes avec notre graphique de  $A_D/A_G$  (fig. 6.2) dans lequel on observe une décroissance significative à pH = 10 et pH = 12, en considérant que la littérature prévoit une décroissance de cette quantité à mesure que  $n_d$  augmente dans le second régime. On n'observe pas cette décroissance pour les pH plus faibles, mais on est au début du second régime et les incertitudes sont assez importantes pour masquer une légère variation.

Toutefois, il serait aussi possible que notre valeur de  $n_d$  pour la transition entre les deux régimes soit différente de celle considérée dans la littérature. Il faut considérer que l'article duquel on extrait la valeur de  $L_d \sim 4 \text{ nm}$ , considère des lacunes produites par ions d'argon [14]. Étant donné que les valeurs des paramètres de leur modèle sont empiriques et découlent d'un *fit* de leurs mesures Raman, il est possible que nos défauts soient trop différents pour appliquer directement leur modèle à nos données. Par exemple, en faisant un lien C-H, on perturbe probablement moins la structure atomique que lorsqu'on enlève complètement un atome, ce qui pourrait se traduire par une région de désordre structurel plus petite pour chaque défaut et donc une valeur de  $n_d$  plus grande avant que la coalescence des défauts nuise au signal de la bande  $D$ .

On note que l'équation (10) utilisée pour déterminer  $n_d$  que proposent Bruna *et al.* [11] n'a pas été utilisée ici puisque nos données ne produisent simplement pas une droite comme dans la figure

2.17. Comme une relation linéaire dans cet espace *loglog* est la prémisse pour avoir un facteur qui dépend du dopage dans l'équation, il serait erroné de l'utiliser dans notre analyse.

### 6.1.2 Nature des défauts

Pour déterminer la nature des défauts, on se base sur l'article de Eckmann *et al.* (2012) [15] présenté dans la section 2.6.2. On prévoit donc un rapport  $I_D/I'_D \sim 13$  pour des défauts de type  $sp^3$  comme nos liens C–H, comparativement à 7 pour des lacunes et 3.5 pour des défauts linéaires. Toutefois, nos valeurs sont typiquement entre 4 et 7.

On fait cependant face à une problématique dans notre analyse. Comme mentionnée dans la section 2.6.2, les valeurs présentées se basent sur des relations linéaires pour une faible densité de défauts et ne considère pas le dopage. Or, nos échantillons sont fortement dégradés et dopés. De plus, les mesures à  $n_d$  plus faibles donnent des valeurs aberrantes puisque la bande  $D'$  est trop faible pour avoir un bon *fit*.

Une autre hypothèse serait qu'on forme des lacunes, mais ce serait surprenant en considérant que les atomes d'hydrogène sont très légers et ne sont pas accélérés vers l'échantillon lors de l'hydrogénation. Il serait donc peu probable qu'ils aient assez d'énergie cinétique pour briser les liens C–C et éjecter un nombre significatif d'atomes de carbone.

Ainsi, cette méthode n'est pas conclusive pour notre étude et d'autres techniques d'analyse de surface seraient probablement mieux adaptées pour valider la nature des défauts, idéalement avec une résolution atomique comme de la microscopie à effet tunnel (*scanning tunneling microscopy*, STM).

### 6.1.3 Dégradation laser

Outre l'hydrogénation elle-même, l'ensemble des résultats pointent vers un second mécanisme de dégradation relié à l'exposition répétée au laser du RIMA. La nature de cette dégradation laser reste toutefois incertaine et on propose ici certaines hypothèses sur les mécanismes chimiques et physiques qui pourraient justifier nos observations.

Avant tout, résumons les principaux éléments qui doivent être considérés :

1. Le phénomène se produit dans une région circulaire qui correspond exactement au cercle éclairé par le laser. Il est donc directement ou indirectement lié à l'irradiation lumineuse.
2. La densité de défauts augmente significativement.
3. L'ensemble du signal Raman diminue en intensité.
4. On perd le contraste optique avec le substrat lorsqu'on éclaire avec une lumière blanche.

Une première hypothèse serait basée sur l'ouverture du *gap* du graphène hydrogéné. Dans un premier temps, on retrouve des liens C–H sur le graphène après l'hydrogénation. A priori, on ne sait pas si les deux faces sont hydrogénées, mais il serait raisonnable de croire que la réaction soit favorisée sur la face du dessus qui est directement exposée et que la majorité de l'hydrogène soit donc sur celle-ci. Or, la littérature rapporte que le graphène hydrogéné d'un seul côté est instable lorsqu'on atteint un taux atomique d'hydrogénation trop élevé [19]. Ainsi, si on a une structure métastable initialement, il serait possible que le laser fournisse assez d'énergie, soit directement par ses photons, soit par chauffage, pour passer la barrière d'énergie qui empêche un atome d'hydrogène de passer de l'autre côté du graphène dans un état d'énergie et de stress plus faible. Par la suite, en assumant que la migration d'un atome d'hydrogène partant d'un carbone à un autre sur la face du haut est plus probable que de passer à travers le feuillet de carbone, les atomes d'hydrogène en dehors de la zone irradiée pourraient migrer à la surface avec l'énergie thermique fournie par le laser. Par simple processus de diffusion, la densité d'hydrogène sur la face du haut de la zone irradiée retrouverait environ son niveau initial, ce qui se traduirait par une augmentation globale de l'hydrogénation dans la région irradiée et expliquerait ultimement l'augmentation des défauts. De plus, on rapporte dans la littérature que qu'un dopage  $p$  facilite la diffusion de l'hydrogène à la surface de graphène, ce qui renforce notre hypothèse en considérant les forts dopages  $p$  de nos échantillons [24].

Tel qu'indiqué dans la section 2.8, une plus forte hydrogénation mène aussi à une ouverture d'un *gap*. Si ce dernier augmente au-delà de 2eV, on pourrait perdre les transitions optiques résonantes avec notre laser de 2.33eV, ce qui expliquerait la diminution importante d'intensité de tous les pics Raman. De plus, un *gap* trop grand réduirait en général l'interaction entre le matériau et les photons dans le spectre visible, se traduisant par la perte du contraste optique dans nos images.

Une seconde hypothèse se base sur le principe d'interférence constructive entre le substrat et le graphène qui permet d'augmenter l'absorption optique du graphène et le signal Raman par le fait même. On considère que certaines molécules, dont de l'eau, se fixent nécessairement sur le substrat qui est exposé à l'air, même si on prend soin de sécher l'échantillon après le dépôt et de le conserver sous vide entre les mesures. Similairement à la situation précédente, l'hydrogène lié au graphène pourrait utiliser l'énergie fournie par le laser, mais cette fois-ci pour réagir avec ces contaminants. Par exemple, des radicaux  $\text{OH}^-$  fixés à la surface pourraient réagir pour former de l'eau. En quantité suffisante, cette eau pourrait s'évaporer, former une bulle sous le graphène, le décoller du substrat et l'endommager par le fait même. On aurait donc une diminution de signal et de contraste optique causée par la perte de la condition d'interférence avec le substrat ainsi qu'une augmentation du signal de défauts.

Des mesures de surface comme de la STM ou de l'AFM combinées avec une évaluation quantitative de la quantité d'hydrogène permettraient d'évaluer la topologie de la surface et si la concentration d'hydrogène dans la région dégradée est différente du reste de l'échantillon. Il faut

aussi considérer la présence du platine adsorbé à la surface qui pourrait, lui aussi, se déplacer et participer aux réactions supposées comme catalyseur. On souligne qu’une telle dégradation n’a pas été observée lors d’expériences similaires<sup>5</sup> avec du graphène dégradé à l’argon au lieu de l’hydrogène.

## 6.2 Évaluation du niveau de dopage

Passons à l’évaluation du dopage. Les graphiques suivants sont présentés différemment des précédents en remplaçant  $E_F$  par  $n$ , la densité de charges, ce qui est typiquement fait dans la littérature quand on étudie l’évolution des propriétés avec le dopage. Comme  $E_F \propto \sqrt{n}$ , on verra que les faibles  $E_F$ , et donc les pH élevés, se retrouvent plus rapprochés les uns des autres, ce qui met en évidence que la densité de charges varie peu entre le pH = 10 et le pH = 12 par exemple.

Étudions la variation de  $\omega_G$  avec la figure 6.3. On se rappelle premièrement qu’on s’attend à une décroissance de  $\omega_G$  plus on diminue le dopage  $p$  pour atteindre un minimum à  $\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$  puis remonter lorsqu’on commence à avoir du dopage  $n$  (voir Théorie fig.2.9 et fig.2.8). On observe approximativement cette tendance pour les échantillons H30 et H60 qui présentent tous deux une décroissance initiale suivie d’une croissance. Il manque toutefois de points pour identifier une tendance pour H0.

Il est intéressant de constater que les valeurs à pH = 2 sont pratiquement identiques pour les trois échantillons (H0, H30 et H60) et que la divergence entre eux augmente avec le pH. En général, pour un pH donné, la fréquence  $\omega_G$  de H60 est plus élevée que celle de H30, qui elle-même est plus élevée que celle de H0. Si on considère H60Pt, qui a moins de défauts que H60, et H30<sub>defect</sub>, qui en a plus que H30, on peut établir le constat général que si  $n_d$  augmente pour un pH donné,  $\omega_G$  augmente aussi. La littérature (voir fig. 2.14) prévoit une variation maximale d’environ  $5 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\omega_G$  à  $n_d$  très élevé, ce qui pourrait expliquer certains des écarts observés entre les échantillons. Toutefois, il ne faut pas oublier que, puisqu’on modifie la nature chimique du matériau avec des liens C–H, une densité plus grande de défauts pourrait aussi se traduire par une modification du travail de sortie et de la structure de bandes du graphène en général, ce qui pourrait possiblement mieux justifier nos observations, dont l’écart de  $10 \text{ cm}^{-1}$  entre les mesures H60 pH10 et H60Pt pH10.

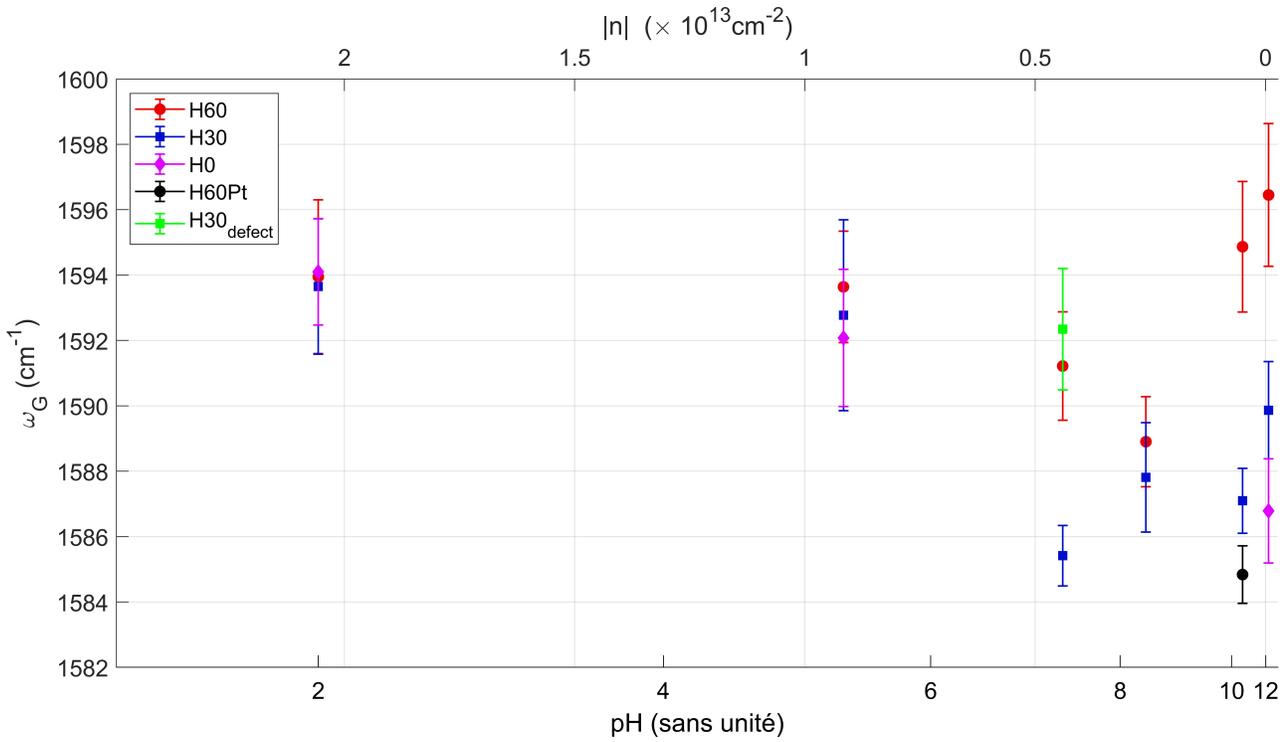
Si on considère les valeurs de Das *et al.* [10] et de Bruna *et al.* (2014) [11] présentées dans la section 2.4, on s’attendrait à atteindre une valeur de  $\omega_G$  près de  $1605 \text{ cm}^{-1}$  pour  $|n| = 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , alors qu’on atteint seulement  $1594 \text{ cm}^{-1}$ , avec ou sans hydrogénation. De plus, la valeur devrait continuer à croître si on continue à doper  $p$ , mais nos valeurs suggèrent davantage qu’on atteint une asymptote verticale autour de  $1594 \text{ cm}^{-1}$ . Comme cette différence avec la littérature est présente sans hydrogène, il semblerait donc que le problème soit associé à la méthode de dopage en elle-même. Une hypothèse serait que le dépôt de platine ne fonctionne pas tel qu’attendu et que le contact avec le graphène ne soit pas assez bon pour effectuer le transfert de charges

---

5. Voir le mémoire de David Bourbonnais-Sureau sur le site de l’Université de Montréal lorsqu’il sera disponible.

plus important lorsque l'écart entre le niveau du couple redox et le point de Dirac devient trop important à bas pH. On aurait donc une réduction du niveau de dopage effectif qu'on peut atteindre.

La position exacte des minima des séries H30 et H60 serait difficile à estimer précisément en considérant le faible nombre de points. Toutefois, on peut faire une estimation grossière avec le changement de tendance et proposer qu'on atteint un minimum (et donc la neutralité de charges) entre le  $\text{pH} = 7$  et le  $\text{pH} = 10$ . Malgré l'imprécision de notre analyse visuelle, il reste qu'on atteint manifestement la neutralité de charges avant le  $\text{pH} = 12$ . Ainsi, on peut conclure que l'équation (6) qui détermine le niveau de dopage à partir du pH et du travail de sortie ne s'applique pas exactement à notre système et que certains paramètres sont à revoir.



**Figure 6.3** –  $\omega_G$  en fonction du pH et de  $n$  pour les échantillons H0, H30, H60 et H60Pt, en incluant la mesure H30<sub>defect</sub>. La gauche du graphique correspond à un dopage  $p$  plus élevé.

### 6.2.1 Impact de la valeur du travail de sortie WF

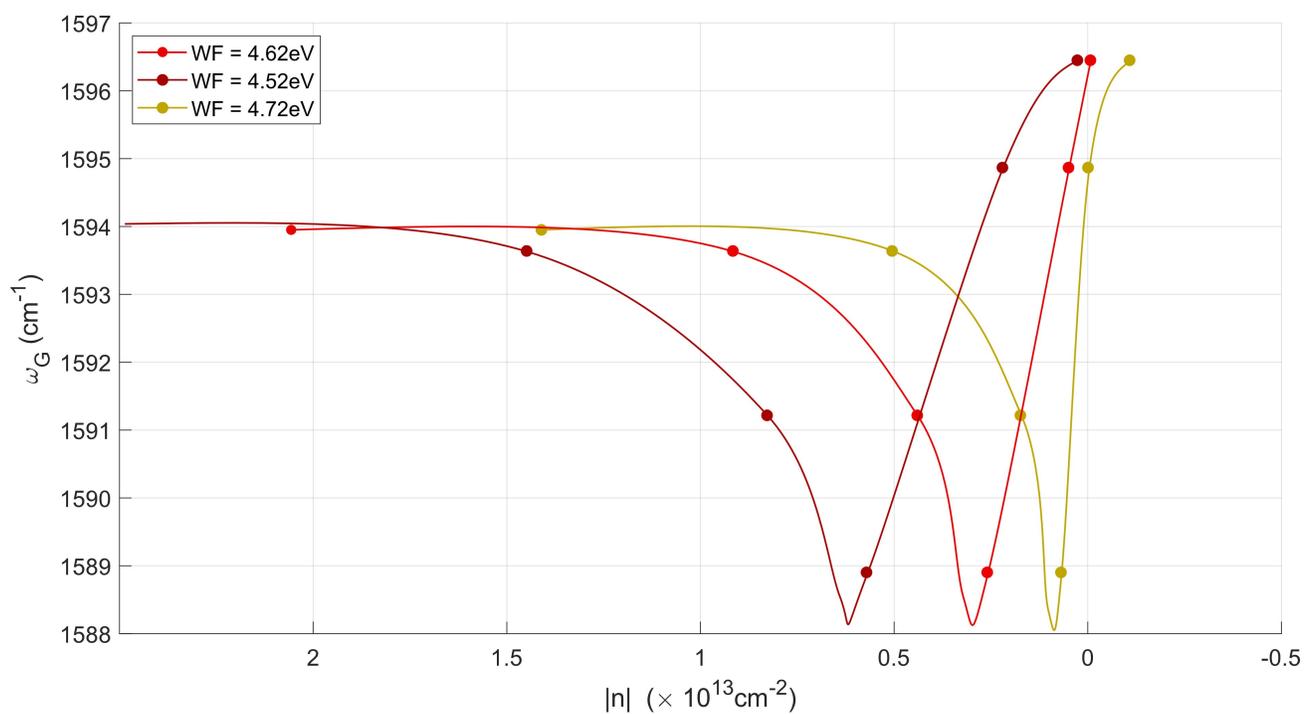
Tel que présenté dans la section 2.8.0.2, on rapporte dans la littérature que l'hydrogénation peut modifier le travail de sortie WF du graphène, jusqu'à 200 meV selon des calculs DFT [25]. Comme cette quantité est directement impliquée dans notre calcul du dopage, un changement dans celle-ci pourrait décaler l'ensemble de nos points. Étudions la figure 6.4 qui présente  $\omega_G$  de l'échantillon H60 pour trois valeurs de travail de sortie. Avec la valeur attendue de 4.62 eV pour du graphène [9], on considère une variation de  $\pm 100$  meV pour voir comment le graphique se modifie.

Ici, les barres d'erreur ont été retirées pour simplifier la lecture. Les points ont été reliés très approximativement à la main pour mieux voir le déplacement des différents ensembles de points et estimer la position du minimum. C'est uniquement un repère visuel.

La courbe centrale en rouge clair correspond aux données du graphique précédent (fig.6.3), celle de gauche plus foncée, au travail de sortie plus faible et, celle de droite en jaune, au travail de sortie plus élevé. Essentiellement, on voudrait un travail de sortie tel que le modèle, qui donne une valeur de  $|n|$  pour un pH donné, corresponde aux tendances expérimentales. Concrètement, il faudrait que le minimum de la courbe se retrouve à  $|n|=0$ . On constate qu'une augmentation de 100 meV approche significativement le minimum du zéro. Ainsi, il serait plausible d'attribuer le déplacement de la distribution à l'hydrogénation et à la modification du travail de sortie associé.

Si on retourne à l'article de Matis *et al.* (2012) [25], on prévoit une augmentation de WF avec l'hydrogénation, mais une diminution une fois de que l'eau est adsorbée à la surface. Notre analyse pointe donc vers une absence d'eau adsorbée, ce qui serait en accord avec nos autres observations. En effet, lorsqu'on trempe l'échantillon dans une solution aqueuse, le liquide se retire de lui-même du graphène et reste sur le substrat, indiquant que la surface de graphène est hydrophobe. De plus, il est possible que le platine à la surface modifie l'interaction du système avec l'eau, comparativement au graphène hydrogéné considéré par Matis *et al.* (2012) [25].

On se retrouve toutefois avec le même problème qu'avant : la dégradation laser qui pourrait faire varier la densité d'hydrogène. En effet, si la densité d'hydrogène est différente pour chaque mesure, on invalide la prémisse implicite d'utiliser le même travail de sortie pour toutes les données. Ainsi, on suppose que si  $n_d$  augmente, WF augmente aussi et que les points à pH plus élevé devraient donc être décalés par la droite par rapport à ce qui est affiché. Nos graphiques en fonction de  $|n|$  et de  $E_F$  sont donc inexacts à un certain point.



**Figure 6.4** –  $\omega_G$  en fonction de  $n$  pour l'échantillon H60 pour différentes valeurs de travail de sortie. La gauche du graphique correspond à un dopage  $p$  plus élevé.

## Conclusion

Prenons quelques lignes pour revenir sur l'ensemble de l'étude. De façon très générale, ces travaux se voulaient exploratoires avec l'objectif d'observer l'impact de l'hydrogénation du graphène sur le signal Raman dans un régime où les effets de dopage et de dégradation sont significatifs.

Ce mémoire se distingue donc déjà de la majorité des études similaires en traitant de ces deux phénomènes simultanément. Toutefois, c'est véritablement la qualité et la quantité des données qui rendent cette étude remarquable. En effet, grâce au système RIMA, nous avons pu aller au delà du Raman confocal traditionnel pour traiter de cartes Raman qui couvrent en détails une surface d'une centaine de microns de côté. D'une part, cette technique nous a permis d'étudier la dépendance spatiale du spectre Raman. Par exemple, cette méthode nous a permis de savoir si chaque quantité varie de la même façon aux mêmes endroits, si l'hydrogénation est homogène et si le signal varie différemment en présence de certaines structures comme des *wrinkles* ou des amas de platine. Au delà de l'information spatiale, les cartes contiennent plusieurs centaines de milliers de spectres pour extraire des valeurs statistiques qui permettent de tirer des conclusions plus robustes. Par exemple, les cartes ne sont généralement pas uniformes et plusieurs quantités présentent une variance importante dans une même mesure. En considérant des variations de  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$  pour les fréquences, une mesure ponctuelle aurait autant pu donner une valeur de  $1590 \text{ cm}^{-1}$  que de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui aurait pu fausser totalement l'analyse de l'évolution de la fréquence avec le dopage.

En terme de méthodes, nous avons utilisé du *thermal cracking* pour hydrogéner proprement les échantillons avec des radicaux sans ajouter d'impuretés. En parallèle, Le dopage a été contrôlé par le couple rédox Pt/PtO qui varie en énergie en étant exposé à des solutions de différents pH, permettant un transfert de charges avec le graphène. A priori, l'analyse s'annonçait relativement simple : déterminer les quantités pertinentes pour découpler le dopage des défauts et comparer si elles évoluent conformément à ce que la littérature prévoit lorsqu'on change le pH ou que l'échantillon est exposé plus longtemps à l'hydrogène. Toutefois, cette étude a révélé la complexité du graphène hydrogéné et la présence de phénomènes inattendus.

Premièrement, il faut considérer que, si les liaisons C-H « dégradent » le graphène, elles changent aussi sa nature chimique. La littérature prévoit entre autres l'ouverture d'un *gap* dans la structure de bandes du graphène avec l'hydrogénation, mais aussi une variation du travail de sortie, ce qui peut modifier directement le dopage. Ainsi, on se retrouve à étudier en pratique un système dont la séparation totale des défauts et du dopage est impossible.

Deuxièmement, on rapporte l'observation inattendue d'une dégradation reliée à l'exposition au laser du RIMA. Le signal associé aux défauts augmente drastiquement, mais on constate conjointement une perte globale du signal Raman et du contraste optique dans le visible. Ces observations laissent croire que l'énergie fournie par le laser pourrait modifier le graphène, par

exemple par une réorganisation de l'hydrogène de surface, pour former une région ayant une densité de défauts plus élevée. En considérant qu'on prévoit l'ouverture d'un *gap* avec l'augmentation de la concentration d'hydrogène, cette hypothèse serait cohérente avec le changement des propriétés optiques. Ce phénomène a considérablement compliqué l'étude puisque l'ordre des mesures a aussi dû être pris en compte.

La densité effective de défauts  $n_d$  après hydrogénation et son évolution avec le laser ont pu être évaluées quantitativement par deux méthodes différentes qui produisent des résultats comparables, sauf pour une dégradation très avancée. La première utilise directement le rapport d'intensités intégrées des bandes  $D$  et  $2D$  ainsi que des valeurs de la littérature pour déduire la densité de défauts. La seconde, plus complexe, se base sur un diagramme de phase impliquant le rapport d'intensités intégrées des bandes  $D$  et  $G$  ainsi que la largeur de la bande  $G$ . On constate que la densité de défauts ne semble pas proportionnelle au temps d'hydrogénation et on rapporte une augmentation d'un facteur 4 pour  $n_d$  lorsqu'on double le temps (30 min  $\rightarrow$  60 min). On constate aussi que la dégradation laser est très importante comparativement à l'hydrogénation initiale faisant passer  $n_d$  de  $\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  à  $\sim 8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  pour l'échantillon H30 et de  $\sim 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  à plus de  $20 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  pour H60.

Pour le dopage, la fréquence de la bande  $G$  varie selon une tendance proche de ce que la théorie prévoit, mais n'atteint pas des valeurs aussi élevées que prévues pour un pH donné et semble plafonner autour de  $1594 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, le minimum ne semble pas aligné avec le point de neutralité de charge prévu par notre modèle. Le premier élément pourrait être expliqué par un mauvais contact entre le platine et le graphène, ce qui limite le transfert de charges entre les deux et donc le dopage. Pour le second élément, une hypothèse probable serait une modification du travail de sortie de l'ordre de 100-200 meV, ce qui correspondrait à la littérature et permettrait de corriger nos équations et de décaler le zéro du dopage au minimum de fréquence.

Nos travaux ont déjà mis en évidence plusieurs éléments intéressants et d'éventuelles mesures complémentaires permettraient d'établir des constats plus robustes et de valider nos conclusions à court terme. En terme de reproduction des mesures Raman, un plus grand nombre de mesures à d'autres pH permettrait évidemment de mieux évaluer les tendances en fonction du dopage. Contrairement à ce qui a été fait ici, il serait préférable de ne pas effectuer plus d'une mesure au même endroit pour éviter la dégradation laser et mieux isoler l'effet du dopage sur les spectres. Pour mieux comprendre cette dégradation, une expérience simple serait de simplement faire en boucle la mesure du même spectre dans la même zone au RIMA pendant plusieurs heures et étudier l'évolution du signal. Pour clarifier le mécanisme, on pourrait faire cette expérience avec quatre échantillons : un non dégradé comme contrôle, un avec seulement du platine, un avec seulement de l'hydrogène et un avec du platine et de l'hydrogène. On pourrait ainsi isoler si le phénomène vient bien de l'hydrogène et si le platine est impliqué dans la réaction.

D'un point de vue plus global, il semble nécessaire de formuler un nouveau modèle qui traite conjointement de l'effet des défauts et du dopage pour mieux décrire le graphène hydrogéné. Une première étape pourrait être de développer un modèle empirique qui établit entre le signal Raman et la densité d'hydrogène de façon similaire à ce qui a été fait ici avec le rapport  $A_D/A_{2D}$  et  $n_d$ . Comme nos résultats sont en général cohérents avec ce qui est prévu par une théorie basée sur des lacunes, on pourrait repartir du même modèle et tenter de l'adapter pour des liens C–H. Par exemple, on pourrait remplacer  $L_d$  par des quantités comme la distance moyenne entre les agrégats d'hydrogène et la taille moyenne de ces agrégats. Ensuite, on pourrait réaliser des mesures STM pour déterminer précisément comment l'hydrogène se fixe à la surface d'un échantillon, calculer les paramètres spatiaux mentionnés précédemment et établir une corrélation avec le rapport  $A_D/A_{2D}$  (ou d'autres quantités observables en Raman). On pourrait ainsi évaluer non seulement la densité d'hydrogène, mais aussi la structure sur l'échantillon par une mesure optique. En parallèle, on pourrait mesurer le travail de sortie en fonction de l'hydrogénation pour pouvoir ensuite adéquatement évaluer le dopage. En effectuant finalement une série de mesures Raman à différents dopages externes contrôlés comme référence, on pourrait obtenir un premier modèle empirique qui procure de façon fiable de information sur la structure chimique et les propriétés électroniques du matériau. Évidemment, considérer conjointement des modèles théoriques et des calculs numériques aiderait à établir une théorie valide et pratique qui pourra être utilisée comme référence dans des applications impliquant du graphène hydrogéné.

Avec des mesures similaires, on pourrait étudier la dynamique de l'hydrogène lié à la surface pour déterminer ce qui se passe réellement lors d'une exposition prolongée au laser. On pourrait alors mieux comprendre à un niveau fondamental la physique de l'hydrogène lié au graphène, mais aussi déterminer plus précisément les conditions de stabilité du matériau pour pouvoir faire des mesures fiables et avoir des propriétés constantes en vue d'une application pratique. Au delà des applications optiques ou électroniques, une telle étude pourrait aussi contribuer à la recherche sur le stockage d'hydrogène et les piles à combustibles à base de carbone.

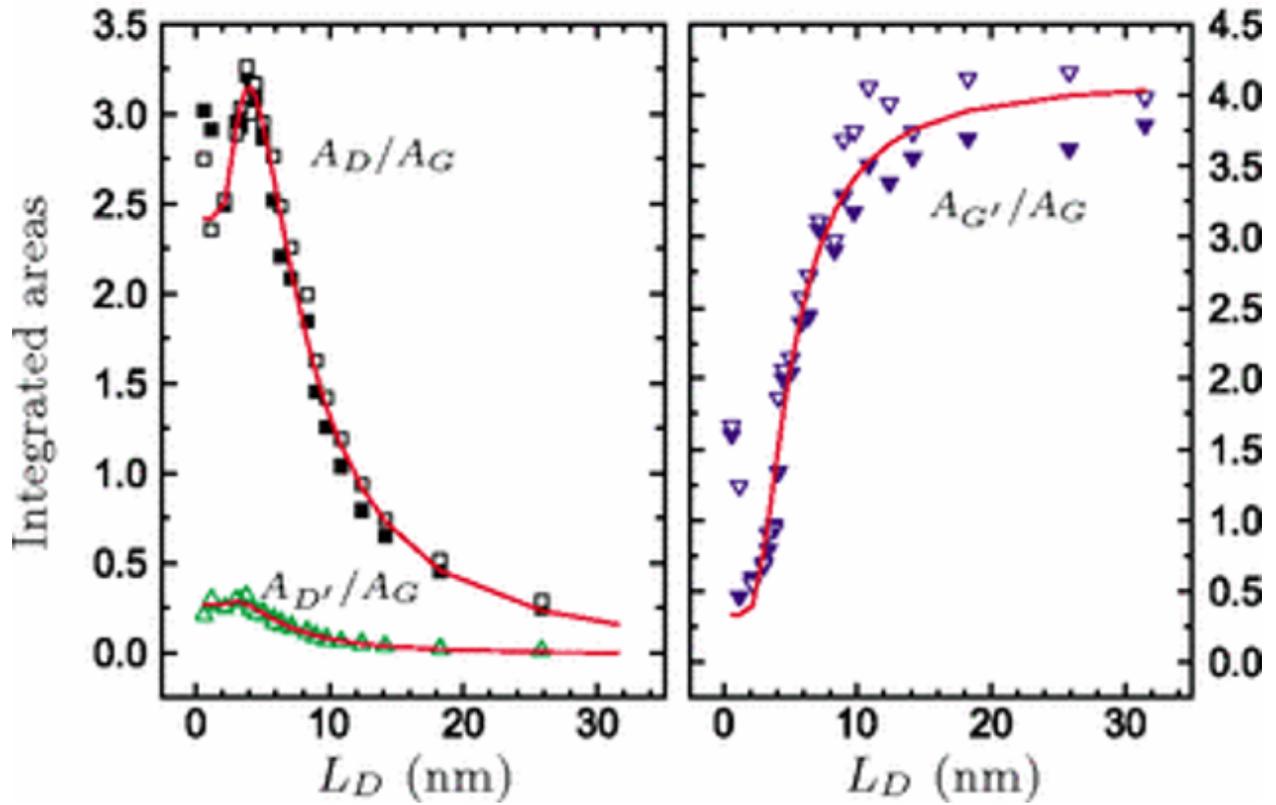
## Références

- <sup>1</sup>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* **306**, Publisher: American Association for the Advancement of Science, 666-669 (2004).
- <sup>2</sup>N. SHOGHI, D. ROCHEFORT, R. MARTEL, A. BADIA et E. ANGLARET, « Optical pH sensor based on carbon nanomaterials and metal redox chemistry. », thèse de doct. (Université de Montréal, 21 oct. 2021).
- <sup>3</sup>A. ARMANO et S. AGNELLO, « Two-dimensional carbon : a review of synthesis methods, and electronic, optical, and vibrational properties of single-layer graphene », *C* **5**, Number: 4 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 67 (2019).
- <sup>4</sup>*Graphene*, in *Wikipedia*, Page Version ID : 1185630299 (18 nov. 2023).
- <sup>5</sup>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* **95**, 195422 (2017).
- <sup>6</sup>D. C. HARRIS et M. D. BERTOLUCCI, *Symmetry and spectroscopy : an introduction to vibrational and electronic spectroscopy* (Dover Publications, New York, 1989), 550 p.
- <sup>7</sup>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* **77**, Publisher: American Physical Society, 125401 (2008).
- <sup>8</sup>A. C. FERRARI et D. M. BASKO, « Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene », *Nature Nanotechnology* **8**, Number: 4 Publisher: Nature Publishing Group, 235-246 (2013).
- <sup>9</sup>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* **12**, 3887-3892 (2012).
- <sup>10</sup>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* **3**, Number: 4 Publisher: Nature Publishing Group, 210-215 (2008).
- <sup>11</sup>M. BRUNA, A. K. OTT, M. IJÄS, D. YOON, U. SASSI et A. C. FERRARI, « Doping Dependence of the Raman Spectrum of Defected Graphene », *ACS Nano* **8**, Publisher: American Chemical Society, 7432-7441 (2014).
- <sup>12</sup>G. FROELICHER et S. BERCIAUD, « Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors : Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering », *Physical Review B* **91**, Publisher: American Physical Society, 205413 (2015).

- <sup>13</sup>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* **11**, Publisher: American Chemical Society, 3190-3196 (2011).
- <sup>14</sup>M. M. LUCCHESI, F. STAVALE, E. H. M. FERREIRA, C. VILANI, M. V. O. MOUTINHO, R. B. CAPAZ, C. A. ACHETE et A. JORIO, « Quantifying ion-induced defects and raman relaxation length in graphene », *Carbon* **48**, 1592-1597 (2010).
- <sup>15</sup>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* **12**, Publisher: American Chemical Society, 3925-3930 (2012).
- <sup>16</sup>E. H. MARTINS FERREIRA, M. V. O. MOUTINHO, F. STAVALE, M. M. LUCCHESI, R. B. CAPAZ, C. A. ACHETE et A. JORIO, « Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder », *Physical Review B* **82**, Publisher: American Physical Society, 125429 (2010).
- <sup>17</sup>L. G. CANÇADO, M. G. d. SILVA, E. H. M. FERREIRA, F. HOF, K. KAMPIOTI, K. HUANG, A. PÉNICAUD, C. A. ACHETE, R. B. CAPAZ et A. JORIO, « Disentangling contributions of point and line defects in the raman spectra of graphene-related materials », *2D Materials* **4**, Publisher: IOP Publishing, 025039 (2017).
- <sup>18</sup>H. SAHIN, O. LEENAERTS, S. K. SINGH et F. M. PEETERS, « Graphane », *WIREs Computational Molecular Science* **5**, \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/wcms.1216>, 255-272 (2015).
- <sup>19</sup>M. PUMERA et C. H. AN WONG, « Graphane and hydrogenated graphene », *Chemical Society Reviews* **42**, Publisher: Royal Society of Chemistry, 5987-5995 (2013).
- <sup>20</sup>D. HABERER, C. E. GIUSCA, Y. WANG, H. SACHDEV, A. V. FEDOROV, M. FARJAM, S. A. JAFARI, D. V. VYALIKH, D. USACHOV, X. LIU, U. TRESKE, M. GROBOSCH, O. VILKOV, V. K. ADAMCHUK, S. IRLE, S. R. P. SILVA, M. KNUPFER, B. BÜCHNER et A. GRÜNEIS, « Evidence for a New Two-Dimensional C<sub>4</sub>H-Type Polymer Based on Hydrogenated Graphene », *Advanced Materials* **23**, \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201102019>, 4497-4503 (2011).
- <sup>21</sup>K. E. WHITENER, « Review Article : Hydrogenated graphene : A user's guide », *Journal of Vacuum Science & Technology A* **36**, Publisher: American Vacuum Society, 05G401 (2018).
- <sup>22</sup>D. C. ELIAS, R. R. NAIR, T. M. G. MOHIUDDIN, S. V. MOROZOV, P. BLAKE, M. P. HALSALL, A. C. FERRARI, D. W. BOUKHVALOV, M. I. KATSNELSON, A. K. GEIM et K. S. NOVOSELOV, « Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation : Evidence for Graphane », *Science* **323**, Publisher: American Association for the Advancement of Science, 610-613 (2009).
- <sup>23</sup>A. K. GEIM et I. V. GRIGORIEVA, « Van der waals heterostructures », *Nature* **499**, Number: 7459 Publisher: Nature Publishing Group, 419-425 (2013).

- <sup>24</sup>M. BONFANTI, S. ACHILLI et R. MARTINAZZO, « Sticking of atomic hydrogen on graphene », *Journal of Physics: Condensed Matter* **30**, Publisher: IOP Publishing, 283002 (2018).
- <sup>25</sup>B. R. MATIS, J. S. BURGESS, F. A. BULAT, A. L. FRIEDMAN, B. H. HOUSTON et J. W. BALDWIN, « Surface Doping and Band Gap Tunability in Hydrogenated Graphene », *ACS Nano* **6**, Publisher: American Chemical Society, 17-22 (2012).
- <sup>26</sup>J. O. SOFO, A. S. CHAUDHARI et G. D. BARBER, « Graphane : A two-dimensional hydrocarbon », *Physical Review B* **75**, Publisher: American Physical Society, 153401 (2007).
- <sup>27</sup>R. A. SCHÄFER, J. M. ENGLERT, P. WEHRFRITZ, W. BAUER, F. HAUKE, T. SEYLLER et A. HIRSCH, « On the Way to Graphane—Pronounced Fluorescence of Polyhydrogenated Graphene », *Angewandte Chemie International Edition* **52**, \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201206799>, 754-757 (2013).
- <sup>28</sup>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* **49**, \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jrs.5298>, 174-182 (2018).
- <sup>29</sup>J. GUILLEMETTE, S. S. SABRI, B. WU, K. BENNACEUR, P. E. GASKELL, M. SAVARD, P. L. LÉVESQUE, F. MAHVASH, A. GUERMOUNE, M. SIAJ, R. MARTEL, T. SZKOPEK et G. GERVAIS, « Quantum Hall Effect in Hydrogenated Graphene », *Physical Review Letters* **110**, Publisher: American Physical Society, 176801 (2013).
- <sup>30</sup>A. JORIO, R. SAITO, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, *Raman spectroscopy in graphene related systems*, 1<sup>re</sup> éd. (Wiley, 14 jan. 2011).
- <sup>31</sup>P. VENEZUELA, M. LAZZERI et F. MAURI, « Theory of double-resonant Raman spectra in graphene : Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands », *Physical Review B* **84**, Publisher: American Physical Society, 035433 (2011).
- <sup>32</sup>J. YAN, Y. ZHANG, P. KIM et A. PINCZUK, « Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene », *Physical Review Letters* **98**, Publisher: American Physical Society, 166802 (2007).

## Annexe A : Théorie complémentaire



**Figure A.1** – Variation des rapports d'intensité intégrée  $A_D/A_G$ ,  $A_{D'}/A_G$  et  $A_{2D}/A_G$  en fonction de la distance moyenne entre les défauts  $L_d$ . Les symboles correspondent à des valeurs expérimentales et les lignes, à des prédictions théoriques. Reproduit et adapté de Martins Ferreira *et al.* (2010) [16] avec la permission de *American Physical Society* (©2010).

## Annexe B : Cartes Raman brutes

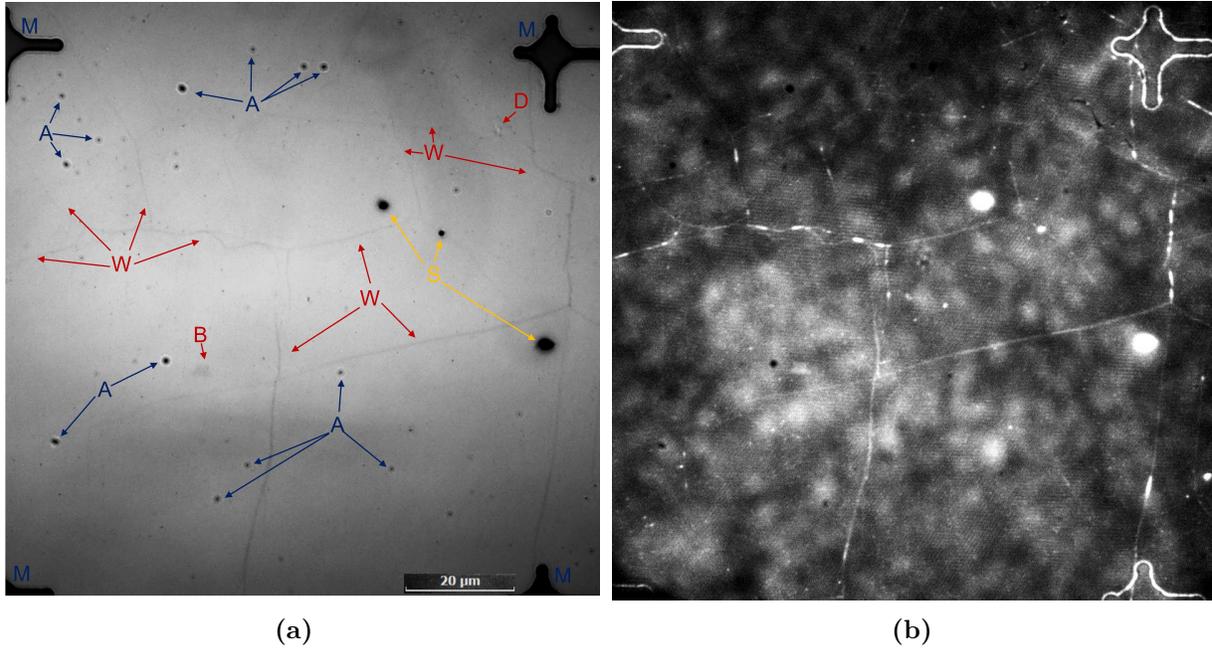
Cette annexe fait directement suite à la section 5.3. On s’y réfère pour les détails techniques et la légende des images optiques.

Pour chaque sous-section, on présente d’abord des images optiques ou laser filtrées pour avoir le signal de certaines bandes. On étudie ensuite les cartes Raman de divers paramètres :  $A_D/A_{2D}$ ,  $\Gamma_{2D}$ ,  $\omega_{2D}$  et  $\omega_G$ .

### B.1 H0 vs H60 : sans pH

Débutons par l’échantillon préliminaire pour observer le signal avant et après hydrogénation d’une même région. Cet échantillon n’a pas été en contact avec une solution pH ni avec du platine. Ce faisant, on devrait observer uniquement l’effet des défauts d’hydrogène et du dopage initial du graphène provenant, par exemple, de la croissance, du substrat ou du PMMA.

Au niveau de l’image optique et de l’image laser de la figure B.1, on constate que la surface est relativement propre. On retrouve quelques poussières vers la droite ainsi qu’une bicouche et une déchirure, toutes deux assez petites. L’espace entre les *wrinkles* est ainsi assez bien dégagé pour bien voir le signal du graphène. Outre ces structures et les irrégularités spatiales de l’éclairage du laser, l’image **(b)** ne semble pas révéler davantage d’éléments. En effet, on souligne que l’illumination du laser n’est pas parfaitement uniforme, ce qui explique les motifs qui s’étendent sur l’ensemble de l’image laser.



**Figure B.1** – Images de l'échantillon préliminaire après hydrogénation, sans pH ni dépôt de platine. (a) Image optique avec objectif 100X. (b) Image laser avec le filtre de la bande G.

Poursuivons avec la colonne de gauche de la figure B.2 présentant les cartes Raman de l'échantillon sans hydrogène. En (a), pour le rapport  $A_D/A_{2D}$ , on constate la présence de régions avec des bordures assez bien définies, comme la zone bleue dans le haut, mais aussi d'autres zones plus petites, par exemple le « triangle » bleu en [E-F : 4]. Toutes ces régions n'ont pas de correspondance dans l'image optique ou laser, ni dans les autres cartes Raman. Les valeurs en jeu ici restent très faibles comparativement aux valeurs des échantillons hydrogénés où  $A_D/A_{2D}$  est typiquement plus grand d'un ou deux ordres de grandeur. On constate accessoirement un « bruit » sur l'image, mais cette variation très locale entre des pixels adjacents n'est probablement pas d'origine physique et résulte possiblement d'erreurs de *fit* de la bande *D* qui est initialement très faible.

À la figure B.2 (c), on ne retrouve pas avec  $\Gamma_{2D}$  les grandes régions décrites en (a), mais des variations d'environ  $10\text{ cm}^{-1}$  plus locales d'une taille de quelques  $\mu\text{m}$ . Si les structures en (a) étaient des plaques, on observe plutôt ici des grappes formées de petites taches circulaires (voir, par exemple, les cercles bleus en [B-D : 6-7]), ce qui laisse croire que la variation des deux variables n'est pas causée par les mêmes phénomènes.

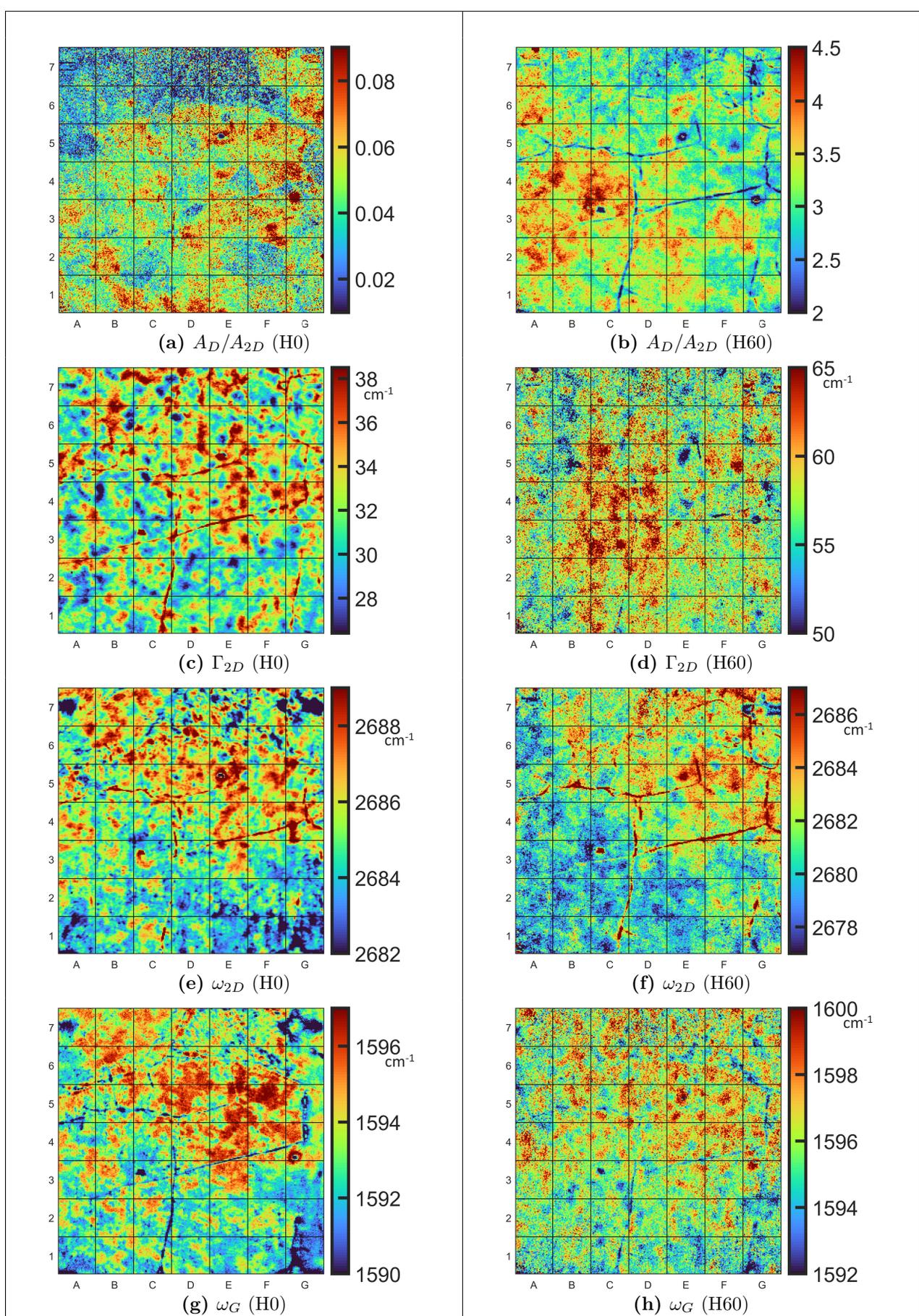
À la figure B.2 (e) et (g), les deux cartes de  $\omega_{2D}$  et  $\omega_G$  ont une allure similaire : un signal plus faible dans le bas ainsi qu'une augmentation autour de [D-F : 4-6] et dans la structure en triangle en [A-C : 6-7]. On peut retrouver une certaine similarité avec la carte de  $\Gamma_{2D}$  qui a aussi moins de régions oranges vers le bas, ainsi que des zones plus intenses en [E : 3-5] ou en [B : 6-7]. La fréquence

$\omega_{2D}$  est plus difficile à interpréter, mais pour  $\omega_G$ , on remarque qu'une valeur de 1590-1597  $\text{cm}^{-1}$  est significativement supérieure à la valeur attendue de  $\sim 1584 \text{ cm}^{-1}$  à neutralité de charges, ce qui indique que le graphène est déjà dopé [10]. En résumé, il semble y avoir une corrélation positive entre la fréquence des bandes  $G$  et  $2D$ , probablement à cause d'un dopage par l'environnement, ainsi qu'une possible corrélation avec la largeur de la bande  $2D$  qui reste à clarifier. Il est possible que la présence de résidus de PMMA ou de *charges puddles* dans le substrat soit responsable de l'inhomogénéité du signal.

Pour la colonne de droite avec le même échantillon hydrogéné 60 minutes, on perd la majorité des structures présentes sans hydrogène, et ce, pour toutes les cartes. En général, elles ne sont pas uniformes et présentent des variations importantes, tant sur l'échelle de l'image complète ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) que sur quelques microns, ce qui suggère que l'hydrogénation ne se produit possiblement pas de façon homogène sur l'ensemble de la surface.

À la figure B.2 (b) et (d), on constate une augmentation importante du rapport  $A_D/A_{2D}$  autour de deux ordres de grandeur et une augmentation d'un peu moins d'un facteur 2 de  $\Gamma_{2D}$ , ce qui est caractéristique d'une augmentation de la densité de défauts [16][31]. Toutefois, les zones les plus intenses ne correspondent pas particulièrement entre les deux cartes, ce qui complique l'interprétation des résultats. On remarque que les deux poussières en [E : 5] et [G : 3-4] sont entourées d'une zone de l'ordre du  $\mu\text{m}$  où les deux quantités diminuent de façon importante, ce qui suggère que la présence de résidus à la surface réduit la liaison d'hydrogène avec le graphène à proximité. Considérant que les radicaux d'hydrogène sont très réactifs, il serait possible qu'ils aient réagi en premier avec les débris à la surface.

À la figure B.2 (f) et (h), les différences avec les cartes avant hydrogénation sont moins importantes. On note une légère tendance à la baisse pour  $\omega_{2D}$  et une légère hausse de  $\omega_G$ . En considérant que ces deux quantités dépendent significativement du dopage et deviennent sensibles aux défauts lorsque leur densité est trop élevée, il est difficile de déterminer si l'ajout de défauts structuraux a eu un effet en soi ou si une modification du dopage liée aux liaisons avec l'hydrogène est en cause [16][11].

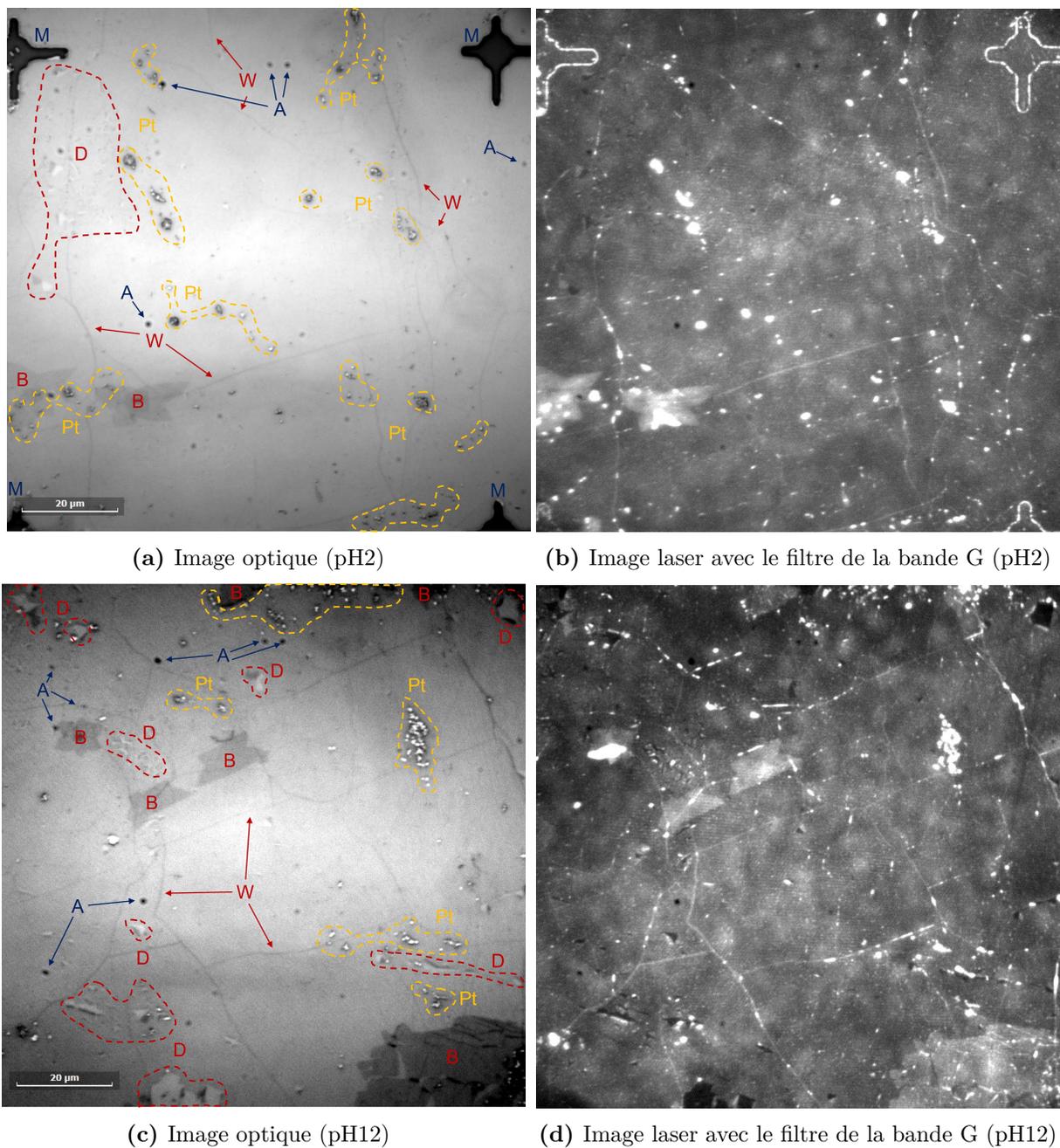


**Figure B.2** – Cartes RIMA de l'échantillon préliminaire avant (**gauche**) et après une hydrogénation de 60min (**droite**). **(a)(b)** Rapports d'intensités intégrées des bandes  $D$  et  $2D$ . **(c)(d)** Pleine largeur à mi-hauteur de la bande  $2D$ . **(e)(f)** fréquence de la bande  $2D$ . **(g)(h)** fréquence de la bande  $G$ .

## B.2 H0 : pH = 2 vs pH = 12

Passons à l'échantillon H0, qui n'a pas été hydrogéné, pour observer l'effet des variations de dopage sans ajout de défauts. On rappelle que cet échantillon a été produit avec une croissance CVD différente de tous les autres, ce qui pourrait expliquer certaines différences mineures avec les résultats précédents de l'échantillon préliminaire.

Étudions les images de la figure B.3. On présente deux zones différentes puisque la région utilisée pour les mesures à pH = 2 et pH = 5 s'est déchirée à force d'être trempée. Une région différente est donc étudiée à pH = 12. On souligne que les mesures présentées par la suite ont toutes été prises dans une région qui n'a pas été illuminée préalablement, évitant ainsi une possible dégradation par le laser. Pour les images de la figure B.3 à pH = 2, en **(a)** et **(b)**, on note la présence remarquable de plusieurs amas de platine ainsi qu'une région avec plusieurs petites déchirures à gauche. À pH = 12, en **(c)** et **(d)**, la région présente plusieurs déchirures ainsi que des amas de platine. Bien que la présence de ces structures puisse compliquer l'étude des cartes, il est aussi intéressant d'observer comment elles modifient le signal Raman.



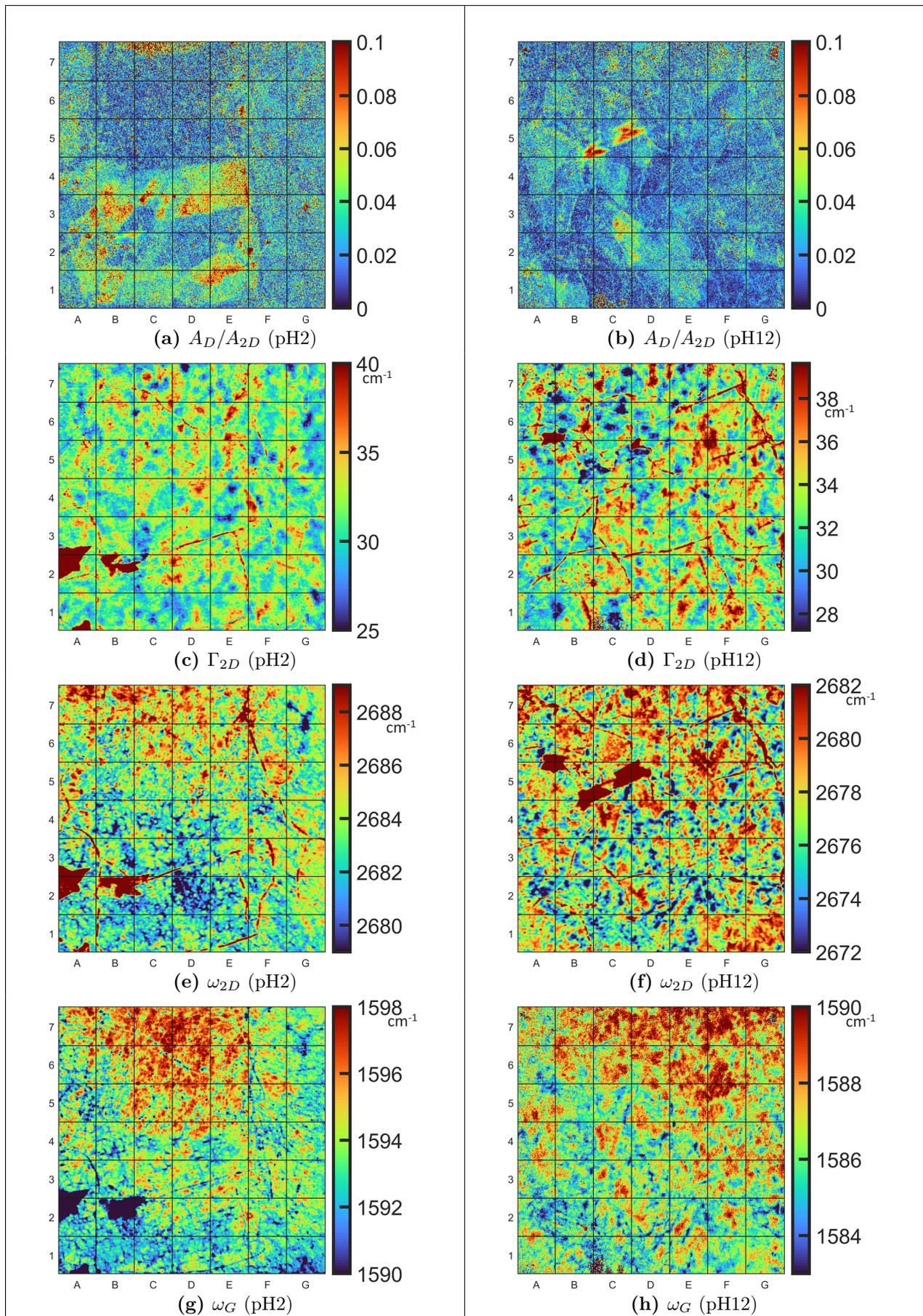
**Figure B.3** – Images de l'échantillon H0 à pH2 (**haut**) et pH12 (**bas**) dans deux régions différentes. **(a)** Image optique avec objectif 100X (pH2). **(b)** Image laser avec le filtre de la bande G (pH2) **(c)** Image optique avec objectif 100X (pH12). **(d)** Image laser avec le filtre de la bande G (pH12).

Étudions conjointement les deux pH avec la figure B.4 en traitant d'une quantité à la fois. En **(a)** et **(b)**, pour le rapport  $A_D/A_{2D}$ , les cartes sont similaires à celle présentée pour l'échantillon préliminaire sans hydrogène (fig.B.2 **(a)**) : les valeurs sont faibles, signe d'une faible densité de défauts, et on distingue de larges structures avec des bordures droites et bien définies qu'on ne voit pas sur les images optiques. De plus, la variation de pH ne semble pas avoir d'effet important. On

voit à la figure B.4 **(a)** quelques petites régions rouges, en [B-C : 5], [C3] et [F2], par exemple, qui pourraient être associées au platine, ainsi qu'une signature similaire en **(b)** [F : 5-6]. L'augmentation du ratio  $A_D/A_{2D}$  reste assez faible (autour de 0.1) et très localisée. Ainsi, on constate que, malgré une quantité visiblement importante de platine accumulé en surface, la structure du graphène en dessous n'est que faiblement affectée. Globalement, les régions qui semblent avoir le plus de défauts semblent, soit associées à des plaques, possiblement en correspondance avec la forme d'un grain de graphène ou de cuivre utilisé pour la croissance, soit aux déchirures, *wrinkles* et bicouches. En parallèle, le fait que  $A_D/A_{2D}$  n'évolue pas avec le pH nous permet de conclure que l'exposition aux solutions pH ne dégrade pas la structure du graphène en tant que tel.

À la figure B.4 **(c)** et **(d)**, il n'y a pas de correspondance évidente entre  $\Gamma_{2D}$  et le rapport  $A_D/A_{2D}$  et on retrouve des variations plus locales, comme avec l'échantillon préliminaire sans platine. La plage des valeurs de  $\Gamma_{2D}$  varie peu entre les deux pH.

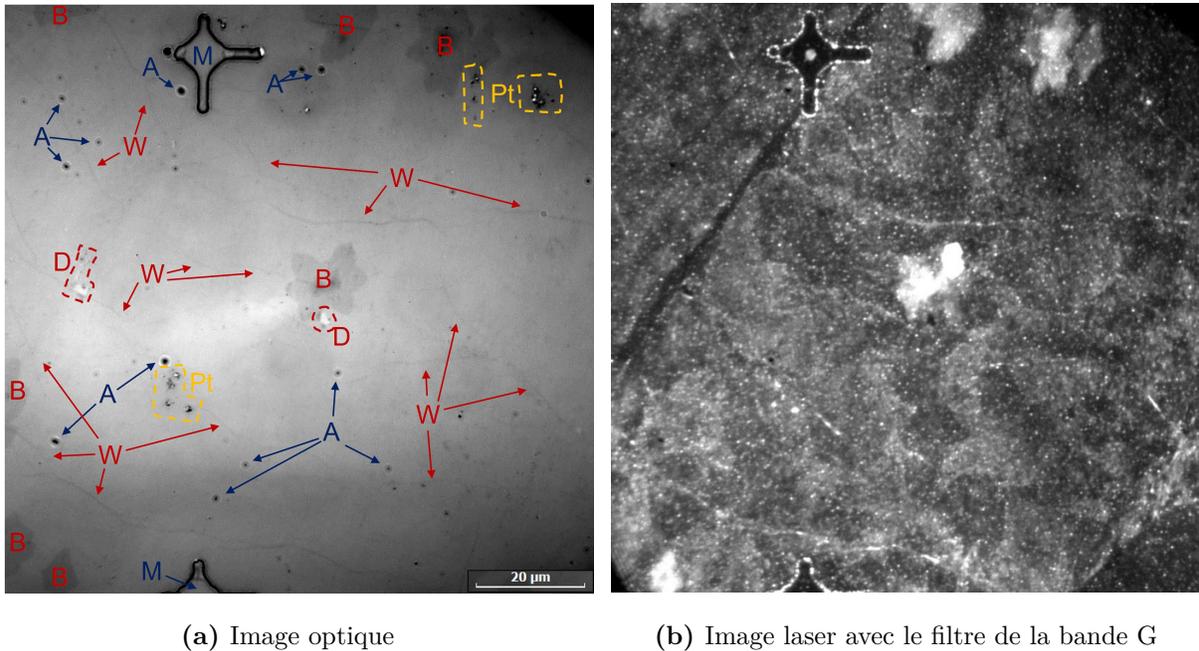
Pour les fréquences  $\omega_{2D}$  et  $\omega_G$ , à la figure B.4 **(e)**, **(f)**, **(g)** et **(h)**, il semble, malgré des différences, y avoir une certaine corrélation entre les deux fréquences d'une même région. Cependant, il reste difficile d'associer les variations à des structures visibles à l'optique comme les amas de platine. Pour les deux bandes, la fréquence diminue de façon importante avec l'augmentation du pH. On souligne qu'en **(h)**,  $\omega_G$  diminue autour de  $1584 \text{ cm}^{-1}$  à certains endroits, ce qui correspond à la valeur sans dopage, en accord avec le dopage très faible prévu à  $\text{pH} = 12$ . Ainsi, on constate que le dopage par platine semble fonctionner. On remarque aussi qu'en **(g)**, les valeurs de  $\omega_G$  à  $\text{pH} = 2$  (associées à un dopage  $p$  maximal d'environ  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) sont très proches de celles de l'échantillon préliminaire, laissant croire que ce dernier est fortement dopé, même sans traitement à cette fin.



**Figure B.4** – Cartes RIMA de l'échantillon H0 mesurées après exposition d'une solution à pH2 (gauche) et pH12 (droite). (a)(b) Rapports d'intensités intégrées des bandes  $D$  et  $2D$ . (c)(d) Pleine largeur à mi-hauteur de la bande  $2D$ . (e)(f) fréquence de la bande  $2D$ . (g)(h) fréquence de la bande  $G$ .

### B.3 H30 : pH = 2 vs pH = 12

Passons aux échantillons hydrogénés dopés avec le platine pour voir si de nouveaux phénomènes émergent en combinant les deux effets. La figure B.7 montre les images associées à l'échantillon H30. En (a), on voit que l'échantillon est relativement propre, outre les habituelles bicouches et *wrinkles*, à l'exception de quelques amas de platine et de petites déchirures. Toutefois, l'image laser en (b) présente davantage d'éléments. On remarque la présence de plaques plus ou moins foncées similaires à celles observées pour le rapport  $A_D/A_{2D}$  des échantillons sans hydrogène. Ces dernières sont donc possiblement associées aux grains de graphène et/ou de cuivre. On voit aussi des points blancs sur l'ensemble de l'image qui pourraient être des sites de nucléation de petites bicouches, des amas de platine ou des résidus de PMMA qui ont un trop faible contraste pour les observer dans l'image optique mais qui se distinguent par leur signature Raman dans l'image laser.



**Figure B.5** – Images de l'échantillon H30 à pH2. (a) Image optique avec objectif 100X. (b) Image laser avec le filtre de la bande G.

Maintenant pour les cartes Raman de la figure B.6, on souligne que l'ordre des mesures pour cette région est le suivant : pH = 2, pH = 5 et pH = 12. Ainsi, la mesure à pH = 12 a possiblement été faite sur du graphène dégradé par le laser par rapport à celle à pH = 2.

Pour les cartes à pH = 2, on remarque que toutes les cartes ont une variation marquée dans le coin inférieur droit et une ligne diagonale entre [A4] et [C7] (sauf pour (a)) qui sont associée à une région noire sur l'image laser.

Pour les variables plus dépendantes des défauts, en (a) et (c) de la figure B.6, on n'observe

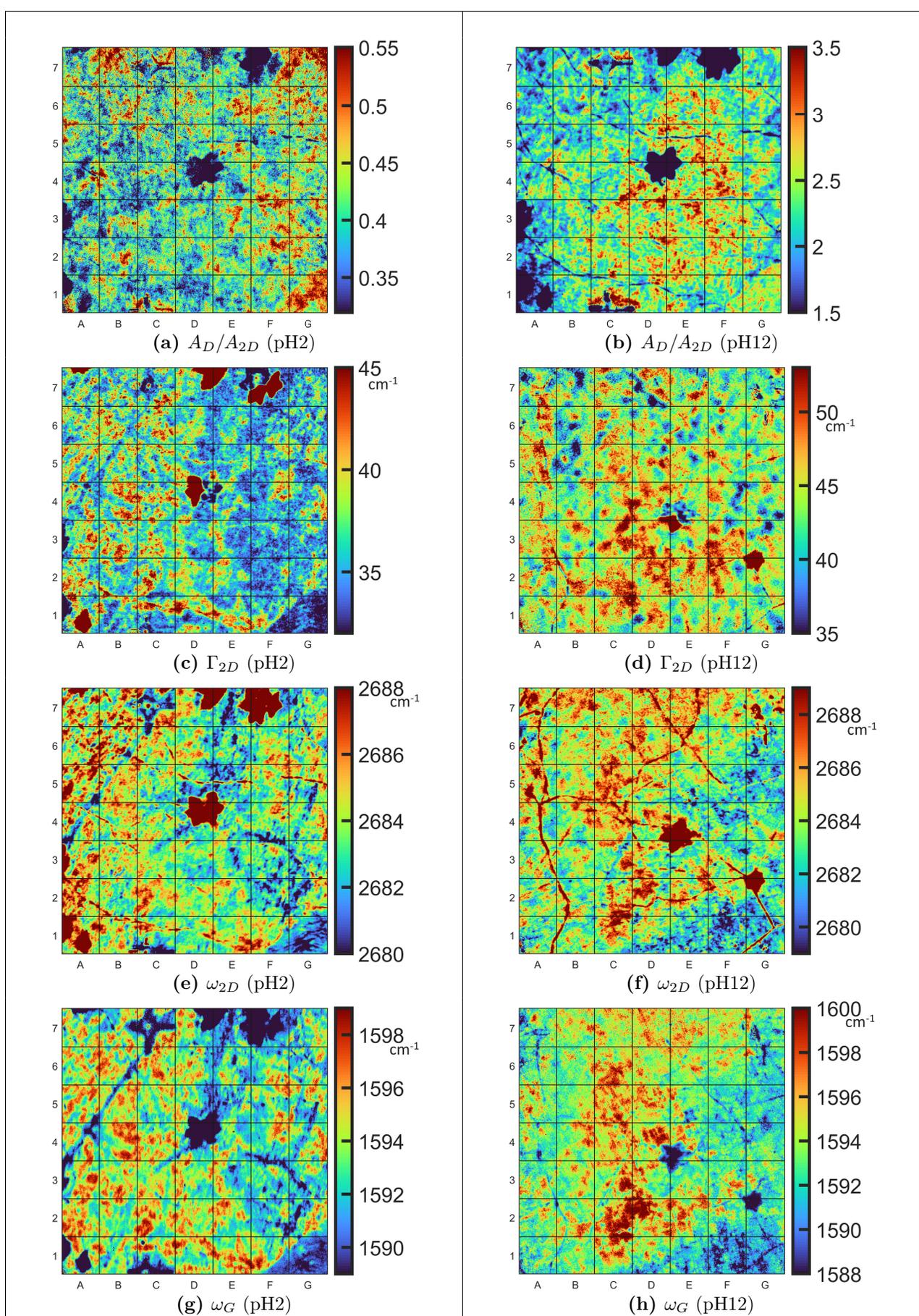
toujours pas de correspondance flagrante entre le rapport  $A_D/A_{2D}$  et la largeur  $\Gamma_{2D}$  qui montrent tous deux des variations locales différentes. La carte de  $\Gamma_{2D}$  se distingue par une diminution dans sa moitié droite.

Pour les fréquences, en **(e)** et **(g)** de la figure B.6, il semble avoir une forte corrélation sur l'ensemble des deux cartes, tant avec des longues lignes bleues autour de [F3] que de petites régions orangées dans le coin supérieur gauche. Ces dernières semblent d'ailleurs avoir la même orientation que la grande diagonale mentionnée précédemment. De plus, même si c'est moins flagrant, on observe aussi une ressemblance entre ces deux cartes et celle de  $\Gamma_{2D}$  en **(c)**, ce qui suggère que ces trois quantités dépendent probablement d'un facteur commun qui diffère de celui en lien avec le rapport  $A_D/A_{2D}$ .

Pour les cartes à  $\text{pH}=12$ , on distingue moins les formes mentionnées pour le  $\text{pH}=2$  et les valeurs semblent distribuées de façon plus radiale. Par exemple,  $A_D/A_{2D}$  et  $\Gamma_{2D}$  semblent plus élevés au centre et diminuent aux bords des cartes, alors que c'est l'inverse pour  $\omega_{2D}$ .

Il semble aussi y avoir une certaine uniformisation des quantités. Par exemple,  $\omega_{2D}$  passe d'une plage de valeur d'environ  $8\text{ cm}^{-1}$  à  $4.5\text{ cm}^{-1}$  en passant du  $\text{pH}=2$  au  $\text{pH}=12$ , en plus d'avoir visiblement moins de variations locales. Similairement,  $\omega_G$  passe d'une plage de  $9\text{ cm}^{-1}$  à  $5\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière quantité est toutefois plus bruitée, probablement à cause de la bande  $D'$  qui est d'intensité similaire à la  $G$ , ce qui réduit la qualité des *fit* en considérant que les deux pics se chevauchent.

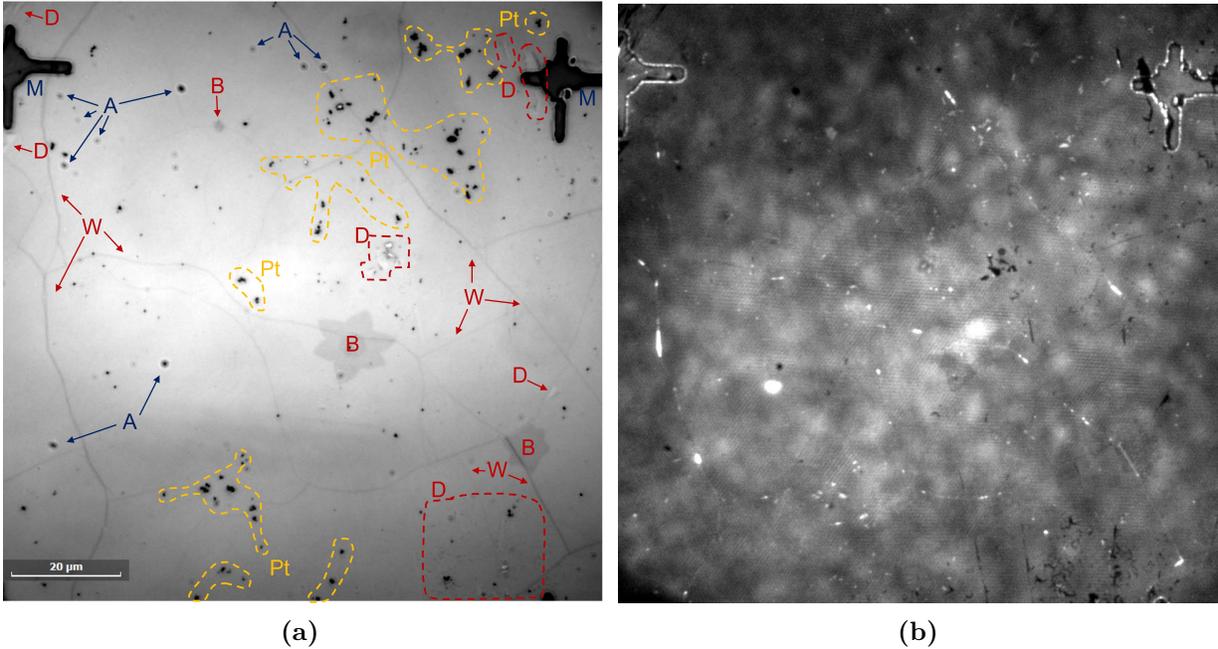
Finalement, on constate l'augmentation importante du rapport  $A_D/A_{2D}$ , témoignant d'une dégradation de l'échantillon. En effet, même si on peut s'attendre à une certaine fluctuation liée au dopage, les valeurs rapportées sont nettement supérieures aux variations rapportées dans la littérature [11]. De plus, Le fait que les quantités tendent à adopter une distribution similaire au profil d'illumination, c'est à dire une symétrie environ circulaire avec un plateau au centre suivi d'une décroissance au bord, suggère que le phénomène en jeu est bien associé au laser, et non simplement au changement de  $\text{pH}$ .



**Figure B.6** – Cartes RIMA de l'échantillon H30 mesurées après exposition d'une solution à pH2 (gauche) et pH12 (droite). (a)(b) Rapports d'intensités intégrées des bandes  $D$  et  $2D$ . (c)(d) Pleine largeur à mi-hauteur de la bande  $2D$ . (e)(f) Fréquence de la bande  $2D$ . (g)(h) Fréquence de la bande  $G$ .

#### B.4 H60 : pH = 2 vs pH = 12

Les images pour l'échantillon H60 sont montrées à la figure B.7. En général assez similaires aux précédentes, on remarque la présence de quelques amas de platine ainsi que des régions regroupant plusieurs petites déchirures.

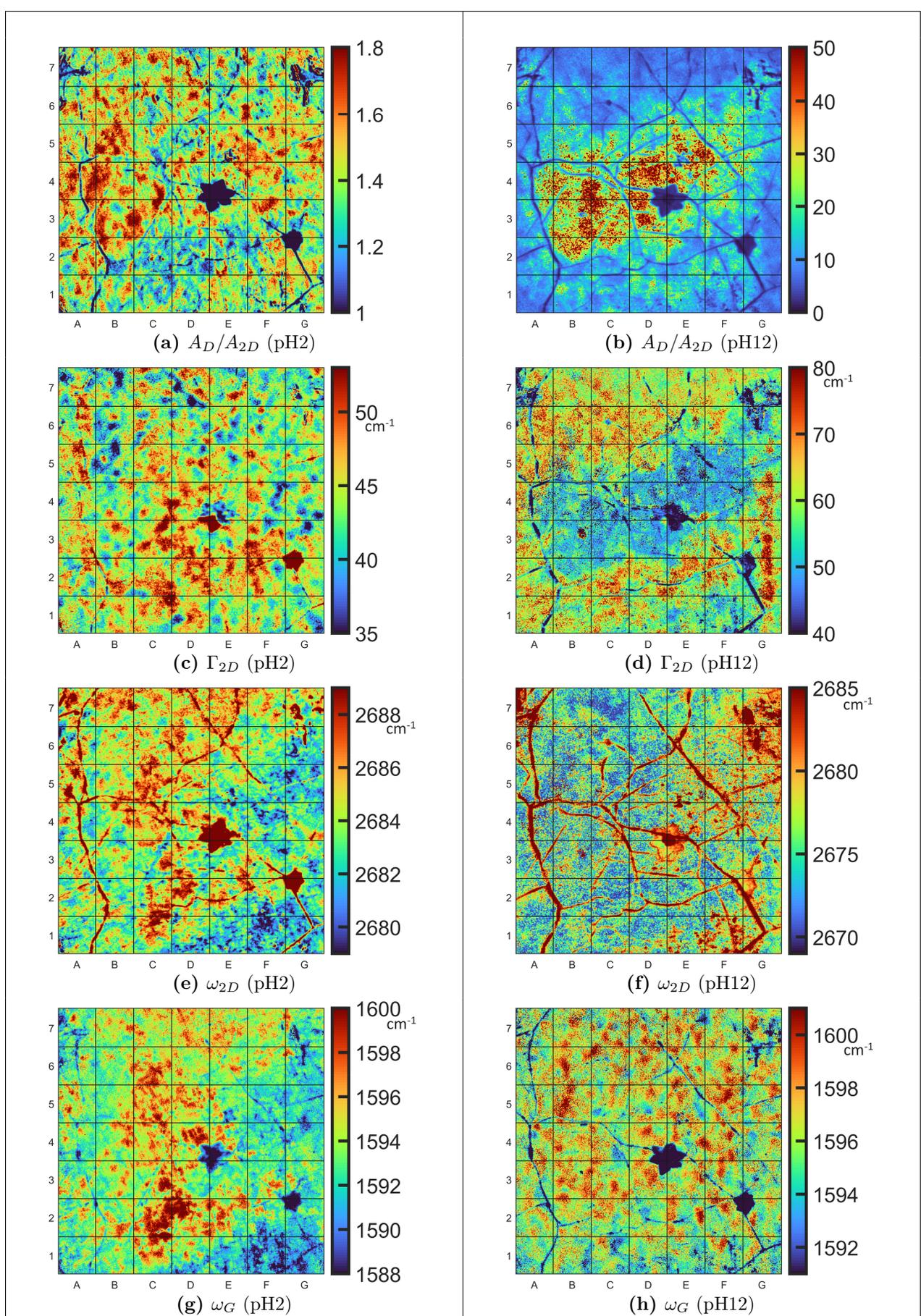


**Figure B.7** – Images de l'échantillon H60 à pH12. **(a)** Image optique avec objectif 100X. **(b)** Image laser avec le filtre de la bande G.

Pour les cartes présentées à la figure B.8, l'ordre des mesures est encore pH=2, pH=5, pH=12. En général, les constats sont similaires à ceux de l'échantillon H30. On observe, à pH=2, une corrélation importante entre les fréquences et une corrélation possible avec  $\Gamma_{2D}$ . En passant à pH=12, on perd les structures observées à pH=2. Par contre, la plage des fréquences ne se réduit pas pour la bande 2D.

Les différences notoires sont principalement à pH=12 pour  $A_D/A_{2D}$  et  $\Gamma_{2D}$  qui présentent une région anormale au centre.  $A_D/A_{2D}$  atteint des valeurs qui dépassent largement le régime observé jusqu'à date. Après inspection des quantités impliquées, on constate que l'intensité de la bande D n'est pas si élevée, mais que celle de la 2D chute drastiquement. Ce faisant, les intensités déjà faibles en pratique sont plus sensibles aux incertitudes de *fit*, ce qui amène parfois des valeurs presque nulles qui font diverger le rapport  $A_D/A_{2D}$ . Même si les valeurs numériques ne sont pas toutes exactes, le fait que la bande 2D s'effondre et que la bande D reste intense est en soi une information importante qui indique la présence d'une forte dégradation dans cette zone. On note aussi que les valeurs en bordure oscillent entre 5 et 20, ce qui reste significativement plus élevé que les valeurs à pH=2 ou que celles de l'échantillon préliminaire hydrogéné 60min. Pour la largeur

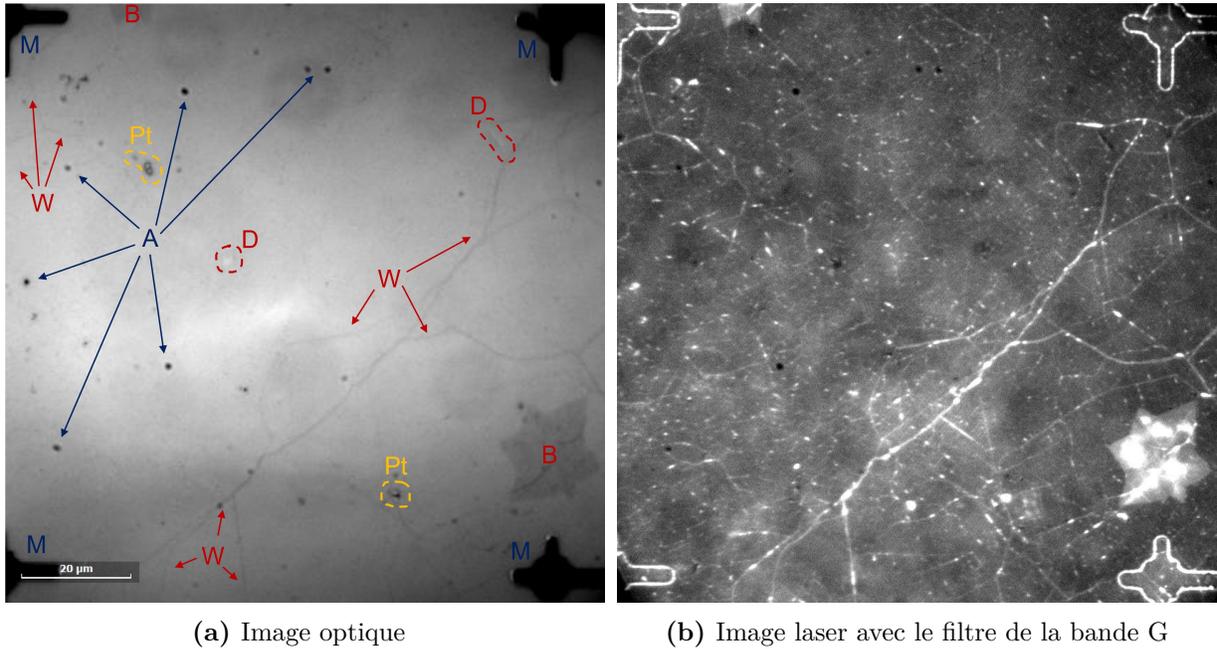
$\Gamma_{2D}$ , les valeurs ont généralement augmenté, particulièrement sur le contour de la carte, et celles au centres sont restées autour de  $40\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ . Bien qu'on s'attende à ce qu'une augmentation de défauts entraîne un élargissement de la bande  $2D$ , il est possible qu'on atteigne un régime critique dans lequel les tendances changent. De plus, il est possible que l'algorithme employé pour le *fit* ait une tendance à sous-estimer la largeur quand la hauteur des pics devient trop faible. Toutefois, le fait que la région ne soit pas manifestement bruitée laisse croire qu'il s'agit bien d'un phénomène physique et non d'une erreur numérique.



**Figure B.8** – Cartes RIMA de l'échantillon H60 mesurées après exposition d'une solution à pH2 (gauche) et pH12 (droite). (a)(b) Rapports d'intensités intégrées des bandes  $D$  et  $2D$ . (c)(d) Pleine largeur à mi-hauteur de la bande  $2D$ . (e)(f) Fréquence de la bande  $2D$ . (g)(h) Fréquence de la bande  $G$ .

### B.5 H60Pt : pH = 10

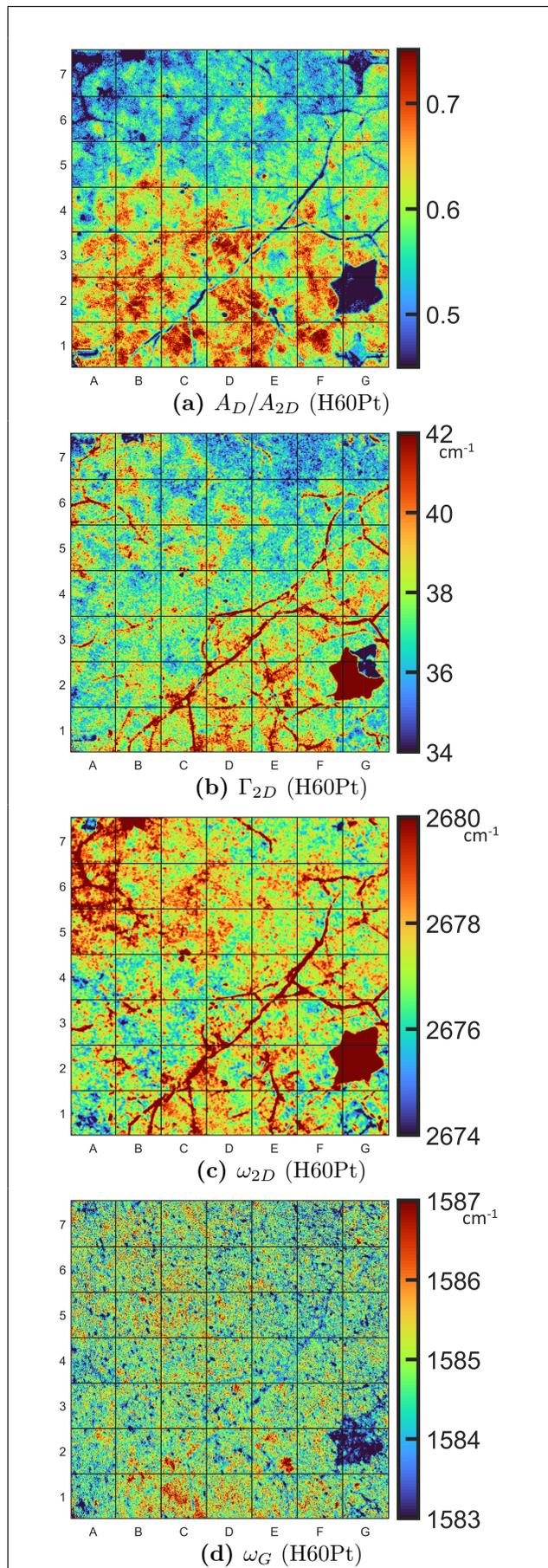
Pour terminer, la figure B.9 présente les images de l'échantillon H60Pt hydrogéné pendant 60 minutes après le dépôt de platine, contrairement aux autres échantillons qui sont hydrogénés en premier. À part quelques petits grains de platine et déchirures, la région semble normale et assez homogène à l'optique. L'image laser révèle des petits points blancs, qui, comme pour l'échantillon H30, pourraient être de petites bicouches, du platine, ou encore des résidus de PMMA.



**Figure B.9** – Images de l'échantillon H60Pt à pH10. (a) Image optique avec objectif 100X. (b) Image laser avec le filtre de la bande G.

Au niveau des cartes, on remarque à la figure B.10 (a), (b) et (c), que, comparativement aux échantillons précédents, les valeurs forment des régions assez uniformes avec des fluctuations locales moins importantes. Les cartes (b) et (c) en particulier présentent aussi de petites « taches » d'une taille d'environ  $0.5 \mu\text{m}$  qui rendent les images « granuleuses ».

La carte la plus remarquable de la figure B.10 reste toutefois la (d) avec  $\omega_G$  qui est très homogène, à l'exception des taches bleues réparties sur l'ensemble de la zone. Ces dernières semblent correspondre aux taches blanches visibles sur l'image laser. Si on exclut les taches,  $\omega_G$  se situe majoritairement entre  $1584 \text{ cm}^{-1}$  et  $1586 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui serait cohérent avec le pH = 10 qui devrait donner un très faible dopage  $p$ . L'uniformité du signal est intéressante en elle-même, mais il serait nécessaire de reproduire les résultats et d'utiliser des mesures complémentaires pour identifier les taches et déterminer si leur effet sur le spectre Raman est bien lié au fait d'hydrogéner une fois le platine déposé.



**Figure B.10** – Cartes RIMA de l'échantillon H60t mesurées après exposition d'une solution à pH10. (a) Rapport d'intensités intégrées des bandes  $D$  et  $2D$ . (b) Pleine largeur à mi-hauteur de la bande  $2D$ . (c) Fréquence de la bande  $2D$ . (d) Fréquence de la bande  $G$ .