

Université de Montréal

**Propriétés optiques dans l'infrarouge des
nanotubes de carbone et du graphène**

par
François Lapointe

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la
Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.) en chimie

Mars, 2014

© François Lapointe, 2014.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Cette thèse intitulée :

**Propriétés optiques dans l'infrarouge des
nanotubes de carbone et du graphène**

présentée par :

François Lapointe

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Christian Pellerin,	président-rapporteur
Richard Martel,	directeur de recherche
Patrick Desjardins,	codirecteur
Carlos Silva,	membre du jury
Jean-Louis Sauvajol,	examineur externe
Michel Côté,	représentant du doyen de la FAS

RÉSUMÉ

Les nanotubes de carbone et le graphène sont des nanostructures de carbone hybridé en sp^2 dont les propriétés électriques et optiques soulèvent un intérêt considérable pour la conception d'une nouvelle génération de dispositifs électroniques et de matériaux actifs optiquement. Or, de nombreux défis demeurent avant leur mise en œuvre dans des procédés industriels à grande échelle. La chimie des matériaux, et spécialement la fonctionnalisation covalente, est une avenue privilégiée afin de résoudre les difficultés liées à la mise en œuvre de ces nanostructures. La fonctionnalisation covalente a néanmoins pour effet de perturber la structure cristalline des nanostructures de carbone sp^2 et, par conséquent, d'affecter non seulement lesdites propriétés électriques, mais aussi les propriétés optiques en émanant. Il est donc primordial de caractériser les effets des défauts et du désordre dans le but d'en comprendre les conséquences, mais aussi potentiellement d'en exploiter les retombées.

Cette thèse traite des propriétés optiques dans l'infrarouge des nanotubes de carbone et du graphène, avec pour but de comprendre et d'expliquer les mécanismes fondamentaux à l'origine de la réponse optique dans l'infrarouge des nanostructures de carbone sp^2 . Soumise à des règles de sélection strictes, la spectroscopie infrarouge permet de mesurer la conductivité en courant alternatif à haute fréquence des matériaux, dans une gamme d'énergie correspondant aux vibrations moléculaires, aux modes de phonons et aux excitations électroniques de faible énergie. Notre méthode expérimentale consiste donc à explorer un espace de paramètres défini par les trois axes que sont *i.* la dimensionnalité du matériau, *ii.* le potentiel chimique et *iii.* le niveau de désordre, ce qui nous permet de dégager les diverses contributions aux propriétés optiques dans l'infrarouge des nanostructures de carbone sp^2 .

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la spectroscopie infrarouge des nanotubes de carbone monoparois sous l'effet tout d'abord du dopage et ensuite du niveau de désordre. Premièrement, nous amendons l'origine couramment acceptée du spectre vibrationnel des nanotubes de carbone monoparois. Par des expériences de dopage chimique contrôlé, nous démontrons en effet que les anomalies dans le

spectre apparaissent grâce à des interactions électron-phonon. Le modèle de la résonance de Fano procure une explication phénoménologique aux observations. Ensuite, nous établissons l'existence d'états localisés induits par la fonctionnalisation covalente, ce qui se traduit optiquement par l'apparition d'une bande de résonance de polaritons plasmons de surface (nanoantenne) participant au pic de conductivité dans le térahertz. Le dosage du désordre dans des films de nanotubes de carbone permet d'observer l'évolution de la résonance des nanoantennes. Nous concluons donc à une segmentation effective des nanotubes par les greffons. Enfin, nous montrons que le désordre active des modes de phonons normalement interdits par les règles de sélection de la spectroscopie infrarouge. Les collisions élastiques sur les défauts donnent ainsi accès à des modes ayant des vecteurs d'onde non nuls.

Dans une deuxième partie, nous focalisons sur les propriétés du graphène. Tout d'abord, nous démontrons une méthode d'électrogreffage qui permet de fonctionnaliser rapidement et à haute densité le graphène sans égard au substrat. Par la suite, nous utilisons l'électrogreffage pour faire la preuve que le désordre active aussi des anomalies dépendantes du potentiel chimique dans le spectre vibrationnel du graphène monocouche, des attributs absents du spectre d'un échantillon non fonctionnalisé. Afin d'expliquer le phénomène, nous présentons une théorie basée sur l'interaction de transitions optiques intrabandes, de modes de phonons et de collisions élastiques. Nous terminons par l'étude du spectre infrarouge du graphène comportant des îlots de bicouches, pour lequel nous proposons de revoir la nature du mécanisme de couplage à l'œuvre à la lumière de nos découvertes concernant le graphène monocouche.

Mots clés : nanotubes de carbone, graphène, spectroscopie infrarouge, interactions électron-phonon, résonance de Fano, désordre, défauts, fonctionnalisation covalente.

ABSTRACT

Carbon nanotubes and graphene are sp^2 hybridized carbon nanostructures which electrical and optical properties raise considerable interest for the design of a new generation of electronic devices and optically active materials. However, many challenges remain before their implementation in industrial processes on a large scale. Materials chemistry, especially covalent functionalization, is a privileged avenue to resolve the difficulties related to the processing of these nanostructures. Covalent functionalization, however, disrupts the sp^2 carbon nanostructures' crystalline structure, and perturbs not only said electrical properties, but also the deriving optical properties. It is therefore essential to characterize the effects of defects and disorder in order to understand their consequences, but also to potentially exploit the benefits.

This thesis deals with the optical properties in the infrared of carbon nanotubes and graphene, with the aim to understand and explain the fundamental mechanisms at the origin of the optical response in the infrared of sp^2 carbon nanostructures. Subject to strict selection rules, infrared spectroscopy measures the high frequency AC conductivity of materials in an energy range corresponding to molecular vibrations, phonon modes and low energy electronic excitations. Our experimental method is therefore to explore a parameter space defined by the three axes that are *i.* the dimensionality of the material, *ii.* the chemical potential, and *iii.* the disorder level, which allows us to identify the various contributions to optical properties in the infrared of sp^2 carbon nanostructures.

At first, we focus on the infrared spectroscopy of single-walled carbon nanotubes as a function of doping and disorder level. We start by amending the commonly accepted origin of single-walled carbon nanotubes vibrational spectra. Using controlled chemical doping experiments, we show that the anomalies in the carbon nanotube spectra appear through electron-phonon interactions. The Fano resonance model provides a phenomenological explanation for the observations. Then, we establish the existence of localized states induced by covalent functionalization, which

appear as a surface plasmon polariton resonance (nanoantenna) contributing to the terahertz conductivity peak. Control of the disorder level in carbon nanotube films allows us to observe the evolution of the nanoantenna resonance. We therefore conclude to an effective segmentation of the nanotubes by the grafts. Finally, we show that disorder activates phonon modes that are usually forbidden by infrared spectroscopy's selection rules. Disorder-induced infrared activity originates from elastic collisions on defects that give access to phonon modes with non-zero wave vectors.

In a second part, we focus on the properties of graphene. First, we demonstrate an electrografting method to rapidly functionalize graphene with high-density, regardless of the substrate. Subsequently, we use electrografting to show that disorder activates chemical potential dependent anomalies in the vibrational spectra of single-layer graphene. These anomalies are absent in the spectra of pristine samples. In order to explain this phenomenon, we present a theory based on the interaction of intraband optical transitions, phonon modes and elastic collisions. We conclude by studying the infrared spectra of graphene with bilayer islands, for which we propose to review the nature of the coupling mechanism in the light of our findings on single-layer graphene.

Keywords: carbon nanotubes, graphene, infrared spectroscopy, electron-phonon interactions, Fano resonance, disorder, defects, covalent functionalization.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES FIGURES	xiv
LISTE DES ANNEXES	xx
LISTE DES SIGLES	xxi
NOTATIONxxiv
DÉDICACE	xxvii
REMERCIEMENTS	xxviii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : NANOSTRUCTURES DE CARBONE SP ²	7
1.1 Graphène	8
1.1.1 Découverte et développement du domaine	8
1.1.2 Structure cristalline	9
1.1.3 Propriétés électroniques	20
1.1.4 Propriétés optiques	28
1.2 Buckminsterfullerènes	48
1.3 Nanotubes de carbone	49
1.3.1 Description et découverte	49
1.3.2 Structure cristalline	51

1.3.3	Propriétés électroniques	57
1.3.4	Propriétés optiques	63
CHAPITRE 2 :	THÉORIE ET CONCEPTS PHYSICO-CHIMIQUES	76
2.1	Résonance de Fano	76
2.1.1	Contexte et historique	76
2.1.2	Analogie avec un cas classique	77
2.1.3	Formalisme de Fano	79
2.1.4	Section efficace	79
2.2	Phonon chargé	82
2.2.1	Complexes organiques de transfert de charge	82
2.2.2	Graphène bicouche	83
2.3	Fonctionnalisation covalente	84
CHAPITRE 3 :	MÉTHODE EXPÉRIMENTALE	89
3.1	Nanotubes de carbone	89
3.1.1	Sources des nanotubes de carbone	89
3.1.2	Purification des nanotubes de carbone	89
3.1.3	Suspension des nanotubes en milieu aqueux	90
3.1.4	Fabrication des films de nanotubes de carbone et transfert sur substrat	90
3.1.5	Recuit sous vide	91
3.1.6	Fonctionnalisation des nanotubes de carbone	91
3.1.7	Dopage chimique des nanotubes de carbone	92
3.1.8	Fabrication des transistors	93
3.2	Graphène	94
3.2.1	Sources de graphène	94
3.2.2	Croissance par dépôt chimique en phase vapeur	96
3.2.3	Transfert et dépôt sur substrat	97
3.2.4	Fonctionnalisation du graphène	98
3.3	Techniques de caractérisation	98

3.3.1	Spectroscopie à transformée de Fourier	98
3.3.2	Spectroscopie Raman	100
3.3.3	Imagerie Raman hyperspectrale	101
3.3.4	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X	101
3.3.5	Microscopie électronique à balayage	102
3.3.6	Transport électrique	102
3.4	Analyse et traitement de données	102
3.4.1	Ajustement du modèle de la résonance de Fano	102
CHAPITRE 4 : RÉSONANCES DE FANO DANS LES SPECTRES INFRAROUGES DES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROIS		104
4.1	Méthode expérimentale	105
4.1.1	Préparation des échantillons	106
4.1.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	106
4.1.3	Spectroscopie Raman	107
4.1.4	Recuit sous vide	107
4.1.5	Ajustement du profil de Fano	107
4.2	Démonstration de l'effet du dopage	108
4.3	Analyse de l'ajustement du profil de Fano	114
4.4	Modes de phonons observés	117
4.4.1	Modes tangentiels	119
4.4.2	Bande D	119
4.4.3	Mode optique transversal hors plan	121
4.4.4	Mode inconnu	121
4.5	Variation avec le dopage chimique	122
4.6	Conclusions	124
CHAPITRE 5 : SEGMENTATION EFFECTIVE DES NANOTUBES DE CARBONE PAR FONCTIONNALISATION AVEC DES UNITÉS BROMOPHÉNYLES		126
5.1	Méthode expérimentale	129

5.1.1	Fabrication et fonctionnalisation des films de nanotubes	129
5.1.2	Spectroscopie à transformée de Fourier	130
5.1.3	Spectroscopie Raman	130
5.2	Propriétés électroniques et transport	130
5.2.1	Mesures à l'état ouvert et fermé	131
5.2.2	Mesures en fonction de la température	132
5.2.3	États moléculaires dans la bande interdite et transport par sauts à distance variable	133
5.3	Propriétés optiques et spectroscopie	134
5.3.1	Fonctionnalisation et caractérisation	134
5.3.2	Spectres infrarouges	138
5.3.3	Origine du pic de conductivité optique dans le térahertz	141
5.4	Équivalence de l'électronique et de l'optique	145
5.5	Conclusions	146

CHAPITRE 6 : EFFET DES DÉFAUTS SUR LES RÉSONANCES DE FANO DES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROIS 148

6.1	Méthode expérimentale	150
6.1.1	Fonctionnalisation des nanotubes de carbone	150
6.1.2	Ajustements	151
6.2	Activation des résonances de Fano	151
6.2.1	Spectroscopie Raman : Évidence de fonctionnalisation	152
6.2.2	Spectroscopie infrarouge	153
6.3	Effet du dosage des défauts sur les résonances de Fano	155
6.3.1	Analyse qualitative	156
6.3.2	Ajustement des résonances	157
6.3.3	Dépendance sur le désordre	161
6.4	Explications théoriques	163
6.5	Conclusions	165

CHAPITRE 7 :	UNE MÉTHODE ÉLECTROCHIMIQUE POUR LE GREFFAGE	
	EFFICACE DE GROUPEMENTS PHÉNYLES SUR LE GRAPHÈNE	
	PAR LE BIAIS D'ANILINES	166
7.1	Méthode expérimentale	167
7.1.1	Transfert du graphène	167
7.1.2	Voltampérométrie	168
7.1.3	Spectroscopie Raman	168
7.2	Effet du substrat	169
7.3	Greffage aidé par électrochimie	171
7.4	Conclusions	175
CHAPITRE 8 :	LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DU GRAPHÈNE MONO-	
	COUCHE ET BICOUCHE : INTERACTIONS ÉLECTRON-PHONON	
	ET DÉSORDRE	176
8.1	Méthode expérimentale	179
8.1.1	Croissance par dépôt chimique en phase vapeur sur cuivre	179
8.1.2	Transfert du graphène	179
8.1.3	Microscopie électronique à balayage	179
8.1.4	Spectroscopie Raman	180
8.1.5	Imagerie Raman hyperspectrale	180
8.1.6	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	181
8.1.7	Dopage chimique	184
8.1.8	Fonctionnalisation du graphène	184
8.2	Graphène monocouche	185
8.2.1	Caractérisation des échantillons	185
8.2.2	Activation des modes de phonons par le désordre	192
8.2.3	Modes de phonons observables	195
8.2.4	Théorie	197
8.3	Graphène avec îlots de bicouches	203
8.3.1	Influence du dopage sur la résonance de Fano	203

8.3.2	Influence du désordre sur la conductivité optique	211
8.3.3	Alternative au modèle de Cappelluti, Kuzmenko et coll.	213
8.4	Conclusions	213
CONCLUSION	216
PERSPECTIVES	221
BIBLIOGRAPHIE	225

LISTE DES TABLEAUX

1.I	Groupes spatiaux et ponctuels du graphène et de ses empilements à différents points de la zone de Brillouin.	17
4.I	Paramètres de l'ajustement du modèle de la résonance de Fano sur les spectres en transmission dans le MIR de NTC-MP dopés avec trois oxydants différents.	115
8.I	Paramètres de l'ajustement du profil de Fano à l'anomalie due au mode de phonons E_{1u} du graphène comportant des îlots de bicouches.	206

LISTE DES FIGURES

1.1	Différentes formes de nanostructures de carbone sp^2	7
1.2	Structure cristalline du graphène.	10
1.3	Défauts topologiques et lacunes dans le graphène.	12
1.4	Modes de phonons au point Γ du graphène et de ses empilements.	19
1.5	Modes de phonons stationnaires au point K d'un feuillet de graphène.	20
1.6	Dispersion des modes de phonons du graphène.	21
1.7	Anomalies de Kohn du graphène.	22
1.8	Structure électronique du graphène.	23
1.9	Structure de bandes du graphène.	24
1.10	Densité d'états du graphène.	25
1.11	Résistivité du graphène en fonction du potentiel de grille V_g . Mécanisme de transfert d'électrons dans la théorie de Marcus-Gerischer.	26
1.12	Représentation schématique des transitions optiques dans le graphène.	30
1.13	Conductivité optique du graphène dans l'intervalle d'énergie allant de 0,2 à 5,5 eV.	33
1.14	Résonance de Fano de la bicouche de graphène et paramètres d'ajustement.	37
1.15	Représentation schématique des processus de diffusion Raman.	45
1.16	Rapport D/G en fonction de la distance moyenne L_D entre les défauts pour du graphène soumis au bombardement d'ions Ar^+	47
1.17	Représentation schématique de trois nanotubes de carbone monoparois de chiralités différentes.	50
1.18	Nanotubes de carbone en microscopie électronique à transmission.	51
1.19	Structure cristalline des nanotubes de carbone.	52

1.20	Illustration des modes de phonons de centre de zone et actifs en Raman d'un nanotube monoparoi <i>armchair</i> $(n, m) = (10, 10)$. . .	55
1.21	Illustration des modes de phonons de centre de zone et actifs en infrarouge d'un nanotube monoparoi <i>armchair</i> $(n, m) = (10, 10)$ dans le contexte du modèle <i>bond-charge</i>	56
1.22	Diagramme de dispersion des phonons calculé pour un nanotube de carbone de type <i>armchair</i> dont les indices $(n, m) = (10, 10)$. .	57
1.23	Première zone de Brillouin des nanotubes de carbone.	59
1.24	Dispersion électronique et densité d'états de trois espèces de nanotubes.	61
1.25	Représentation schématique des transitions excitoniques et diagramme de Kataura.	64
1.26	Spectre d'absorption sur une large gamme d'un film de nanotubes monoparois purifiés et dédopés par recuit.	67
1.27	Spectres en transmission de matériaux de carbone.	69
2.1	Oscillateurs couplés.	78
2.2	Profil de la résonance de Fano.	80
2.3	Diagrammes de Feynman de fonctions de réponse courant-courant. 84	
2.4	Mécanisme réactionnel de l'addition du phényldiazonium.	87
3.1	Clichés optiques d'échantillons de graphène comportant <i>i.</i> des îlots de bicouches et <i>ii.</i> purement monocouche.	94
3.2	Cliché de microscopie électronique à balayage de graphène monocouche.	95
4.1	Spectres moyen-infrarouges de nanotubes de carbone monoparois purifiés et recuits.	109
4.2	Spectres en transmission dans le NIR-visible et le MIR de NTC-MP après recuit sous vide et après dopage par des oxydants.	110

4.3	Spectres d'absorption de large gamme des films de nanotubes de carbone monoparois à divers états de dopage.	112
4.4	Spectres Raman de résonance des films de nanotubes de carbone monoparois à divers états de dopage.	113
4.5	Modes de phonons des nanotubes de carbone monoparois présentant la forme d'une résonance de Fano dans le domaine du moyen-infrarouge.	118
4.6	Variation des spectres infrarouges de nanotubes de carbone monoparois en fonction de la concentration en DDQ de la solution dopante.	123
5.1	Caractéristiques de transfert de transistors à effet de champ formés de nanotubes individuels en fonction de l'état de fonctionnalisation et de la température.	132
5.2	Caractérisation de films de nanotubes de carbone monoparois par XPS et Raman. Évolution en fonction de la concentration du sel de diazonium utilisé lors du greffage	135
5.3	Évolution du nombre d'atomes de brome pour 100 atomes de carbone en fonction de la concentration c de sel de diazonium lors de la fonctionnalisation d'un film de nanotubes de carbone à monoparois de 30 nm d'épaisseur	136
5.4	Spectres composés d'acquisitions dans les domaines FIR et MIR de films de ~ 30 nm d'épaisseur de NTC-MP fonctionnalisés avec des unités bromophényles en fonction du rapport D/G mesuré par spectroscopie Raman.	139
5.5	Résultats de l'ajustement de fonctions extrêmes sur le PCT des spectres de la Figure 5.4.	140

5.6	Simulations de la conductivité optique des nanotubes de carbone effectuées en considérant une population composée de 5 espèces de nanotube. Effet de la variation de la longueur moyenne \bar{L} et de la fréquence de relaxation angulaire ν	144
5.7	Représentation schématique des effets du greffage sur les propriétés électroniques et optiques des nanotubes de carbone.	146
6.1	Spectres Raman de résonance d'un film de NTC-MP de ~ 30 nm d'épaisseur sur Si intrinsèque avant fonctionnalisation, après dopage au DDQ et à l'état fonctionnalisé.	153
6.2	Spectres dans le moyen-infrarouge de nanotubes de carbone non fonctionnalisés en fonction du dopage au DDQ et de nanotubes de carbone fonctionnalisés aux unités bromophényles, en fonction du dopage au DDQ.	154
6.3	Grossissement des résonances de Fano après dopage au DDQ à une concentration de 1 mM.	157
6.4	Exemple d'ajustement de résonances de Fano sur le spectre infrarouge de nanotubes de carbone monoparois fonctionnalisés aux bromophényles.	158
6.5	Paramètres résultant de l'ajustement d'une résonance de Fano au mode oTO (~ 860 cm ⁻¹).	159
6.6	Paramètres résultant de l'ajustement d'une résonance de Fano à la bande D ($\sim 1\,235$ cm ⁻¹).	160
6.7	Paramètres résultant de l'ajustement d'une résonance de Fano au mode tangentiel ($\sim 1\,600$ cm ⁻¹).	161
6.8	Amplitude des résonances de Fano normalisée par différentes méthodes en fonction du rapport D/G	162

- 7.1 Comparaison des spectres Raman normalisés du graphène brut ou soumis à des conditions de fonctionnalisation spontanée par le cation diazonium alors qu'il est support sur substrat de cuivre ou Si / SiO₂. 170
- 7.2 Voltampérogrammes typiques acquis lors de l'électrogreffage du graphène ainsi que lors du contrôle en absence de l'aniline. 173
- 7.3 Spectres Raman normalisés de graphène supporté sur Si n⁺⁺ / SiO₂ et soumis à des cycles de potentiel en absence (blanc) et en présence de 4-iodoaniline. 174
- 8.1 Clichés de microscopie optique et de microscopie électronique à balayage de la zone sondée du graphène monocouche brut et fonctionnalisé par des greffons iodophényles. 187
- 8.2 Spectres Raman du graphène monocouche dans les zones brute et fonctionnalisée par des greffons iodophényles. 188
- 8.3 Cartes Raman hyperspectrales du graphène monocouche dans la zone brute et fonctionnalisée par des greffons iodophényles. 190
- 8.4 Spectres moyen-infrarouges en mode réflexion de graphène monocouche à l'état brut et fonctionnalisé dans le domaine étendu où les transitions interbandes des bicouches sont attendues. 193
- 8.5 Spectres moyen-infrarouges en mode réflexion de graphène monocouche à l'état brut et fonctionnalisé. 194
- 8.6 Évolution du signal asymétrique des modes tangentiels ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$) du graphène monocouche fonctionnalisé aux unités iodophényles lors de cycles de dopage successifs. 195
- 8.7 Spectres moyen-infrarouges en transmission de graphène monocouche sur substrat de BaF₂ à l'état brut et fonctionnalisé aux unités iodophényles. 196

8.8	Diagrammes de Feynman représentant les interactions entre les photons, les électrons, les phonons et les impuretés dans le graphène monocouche.	198
8.9	Résultats des simulations numériques de spectres en absorbance de graphène monocouche désordonné. Contributions électroniques au signal présentées dans la zone de Brillouin.	202
8.10	Clichés de microscopie électronique à balayage et cartes Raman hyperspectrales du graphène comportant des îlots de bicouches à faible et haute densité.	205
8.11	Spectres MIR en microscopie (mode réflexion) et l'agrandissement autour du phonon E_{1u} d'échantillons de graphène comportant des îlots de bicouches à haute et faible densités.	206
8.12	Spectres ATR de graphène comportant des îlots de bicouches déposé sur un parallélépipède de germanium en fonction de la concentration en DDQ de la solution de dopage.	208
8.13	Spectres MIR en réflexion de graphène comportant des îlots de bicouches en fonction du potentiel de grille V_G appliqué.	209
8.14	Évolution des paramètres de l'ajustement du profil de Fano aux spectres présentés en Figure 8.13(b).	210
8.15	Spectres moyen-infrarouges en transmission de graphène comportant des îlots de bicouches sur CaF_2 à l'état brut et fonctionnalisé par des greffons iodophényles.	212

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Relation des observables en spectroscopie et de la conductivité	xxx
Annexe II :	Formalisme du modèle du phonon chargé	xxxiii
Annexe III :	Polaritons plasmons de surface	xxxv

LISTE DES SIGLES

2DEG	Gaz d'électrons bidimensionnel
APTES	Aminopropyltriéthoxysilane
ARPES	Spectroscopie de photoémission résolue en angle
BMIM PF ₆	Hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium
CA	Courant alternatif
CC	Courant continu
CMOS	<i>Complementary metal oxide semiconductor</i>
CVD	Croissance par dépôt chimique en phase vapeur (<i>chemical vapour deposition</i>)
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>density functional theory</i>)
DMF	Diméthylformamide
DOS	Densité d'états (<i>density of states</i>)
DTGS	Sulfate de triglycine deutérée
FET	Transistor à effet de champ (<i>field effect transistor</i>)
FIR	Lointain-infrarouge (<i>far-infrared</i>)
FWHM	Largeur totale à mi-hauteur (<i>full width at half maximum</i>)
HOPG	Graphite pyrolytique hautement orienté (<i>highly oriented pyrolytic graphite</i>)
IR-TF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
iTA	Mode acoustique transversal dans le plan (<i>in-plane transverse acoustic</i>)
iTO	Mode optique transversal dans le plan (<i>in-plane transverse optic</i>)
JDOS	Densité d'états conjointe (<i>joint density of states</i>)
LA	Longitudinal acoustique
LO	Longitudinal optique
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission

MCT	Mercure-cadmium-tellure
MIR	Moyen-infrarouge
NIR	Proche-infrarouge (<i>near-infrared</i>)
NTC	Nanotube de carbone
NTC-MP	Nanotube de carbone monoparoi
NTC-DP	Nanotube de carbone à doubles parois
oTA	Mode acoustique transversal hors plan (<i>out-of-plane transverse acoustic</i>)
oTO	Mode optique transversal hors plan (<i>out-of-plane transverse optic</i>)
PAH	Hydrocarbure aromatique polycyclique (<i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>)
PCT	Pic de conductivité dans le térahertz (<i>terahertz conductivity peak</i>)
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
PM-IRRAS	Spectroscopie de réflexion-absorption par modulation de polarisation (<i>polarisation modulation infrared reflection-absorption spectroscopy</i>)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PTFE	Poly(tétrafluoroéthylène)
RAIRS	Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption (<i>reflection-absorption infrared spectroscopy</i>)
RBM	Modes radiaux de respiration (<i>radial breathing modes</i>)
RIE	Gravure ionique réactive (<i>reactive-ion etching</i>)
rpm	Révolutions par minute
SEIRA	Absorption infrarouge rehaussée par la surface (<i>surface-enhanced infrared absorption</i>)
SPP	Polariton plasmon de surface (<i>surface plasmon polariton</i>)
STM	Microscopie à effet tunnel (<i>scanning tunneling microscopy</i>)
STS	Spectroscopie par effet tunnel (<i>scanning tunneling spectroscopy</i>)
TGA-MS	Thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse
THz	Térahertz

- TO Transversal optique (*transverse optic*)
- TPD Désorption thermique programmée (*thermo-programmed desorption*)
- TM Modes tangentiels
- UV Ultraviolet
- VRH Transport par saut à distance variable (*variable range hopping*)
- XPS Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

NOTATION

A	Absorbance
a	Facteur d'ajustement de l'amplitude de la résonance Fano
a	Paramètre de maille
a_i	Vecteur unitaire de l'espace réel ($i = 1, 2$)
$A_{\text{Br}(3d)}$	Aire sous le pic de l'orbitale 3d du brome, évaluée par XPS
$A_{\text{C}(1s)}$	Aire sous le pic de l'orbitale 1s du carbone, évaluée par XPS
b	Ordonnée à l'origine
b_i	Vecteur unitaire de l'espace réciproque ($i = 1, 2$)
C	Vecteur chiral des nanotubes de carbone
c	Concentration
D	Périodicité du moiré
D	Poids de Drude
d	Diamètre
$d_{\text{C-C}}$	Distance interatomique du graphène
d_{inter}	Distance intercouche (graphite, graphène à plusieurs couches)
d_{nm}	Plus grand commun diviseur de $(2m + n)$ et $(2n + m)$
e	Charge électrique élémentaire
E_{ii}^{α}	Transition excitonique entre les singularités de van Hove i de la bande de valence et i de la bande de conduction, pour un nanotube semiconducteur, $\alpha = S$, ou métallique, $\alpha = M$
E_0	Énergie apparente de la résonance Fano
E_C	Énergie de la bande de conduction
E_F	Énergie du niveau de Fermi
E_g	Énergie de la bande interdite
E_V	Énergie de la bande de valence
G	Greffon
h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck réduite, $\hbar = h/2\pi$

I	Spectre simple faisceau
I_0	Spectre simple faisceau de la référence
I_{DS}^{off}	Courant drain-source à l'état fermé
I_{DS}^{on}	Courant drain-source à l'état ouvert
$I_{DS}^{on} / I_{DS}^{off}$	Rapport entre les courants à l'état ouvert et fermé
K, K'	Points de haute symétrie de la zone de Brillouin
\mathbf{k}	Vecteur d'onde des électrons
k_B	Constante de Boltzmann
k_j	Constante de vitesse de la réaction j
L	Longueur
m	Indice du vecteur chiral \mathbf{C} des nanotubes de carbone
m	Pente
N	Nombre de mailles élémentaires du graphène dans la maille d'un nanotube de carbone
n	Indice du vecteur chiral \mathbf{C} des nanotubes de carbone
$n_z^{(j)}$	Facteur de dépolarisation
q	Facteur de forme de la résonance Fano
\mathbf{q}	Vecteur d'onde des phonons
R	Réfectance
R_j	Rayon de l'espèce j
S	Site vacant du substrat
T	Température
T	Transmittance
\mathbf{T}	Vecteur de translation des nanotubes de carbone
t_j	Indices du vecteur de translation \mathbf{T} des nanotubes de carbone ($j = 1, 2$)
v_F	Vitesse de Fermi
V_{DS}	Potentiel de drain-source
V_E	Matrice des éléments de couplage électron-phonon
V_G	Potentiel de grille

$\alpha_j(\omega, L)$	Polarisabilité axiale
Γ	Largeur spectrale de la résonance Fano
Γ	Observable dépendant du taux de recouvrement que l'on assimile au rapport D/G
Γ	Point de haute symétrie de la zone de Brillouin
Γ	Taux de diffusion
γ_0	Intégrale de recouvrement (modèle liaisons fortes)
φ	Dérivé phényle, ou radical phényle
θ	Angle de rotation entre les mailles élémentaires du graphène bi-couche
θ	Angle chiral des nanotubes de carbone
θ	Taux de recouvrement
μ_E	Moment de transition du continuum (électronique)
μ_φ	Moment de transition de l'état discret (phonon)
ν	Fréquence de relaxation angulaire
$\tilde{\nu}$	Nombre d'onde
π	3,14...
ρ	Densité d'états
σ_{eff}	Conductivité optique effective
τ	Temps de diffusion des électrons
ω	Fréquence
$\omega_p^{(j)}$	Fréquence plasma

À ma famille.

REMERCIEMENTS

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse, Richard Martel et Patrick Desjardins, de m'avoir octroyé l'opportunité de faire cette thèse. Je vous suis reconnaissant de m'avoir laissé l'autonomie d'explorer et de m'avoir épaulé en temps de besoin. Je me considère privilégié d'avoir pu évoluer sous la supervision de scientifiques de votre trempe.

Je tiens à adresser un remerciement particulier à Khalid Laaziri qui m'a pris sous son aile dès mon entrée dans le groupe de recherche. Merci pour ton aide technique, oui, mais aussi pour ces conversations stimulantes et ton amitié. Merci à Joël Bouchard pour le soutien technique et à Jean-François Myre de l'atelier mécanique de chimie. Je veux aussi souligner le travail d'Isabelle Tremblay et de Minh Nguyen qui ont été des stagiaires extraordinaires. Merci d'avoir été les complices de mes projets.

J'ai eu la chance d'intégrer le groupe Martel, qui s'est avéré être un groupe dynamique composé de personnes formidables et de divers horizons. J'y ai trouvé non seulement des collègues stimulants, mais aussi des scientifiques hors pair et des amis chers. J'ai beaucoup apprécié vous côtoyer pendant toutes ces années, vous allez me manquer. Merci donc, plus ou moins en ordre d'apparition, à Maxime Trudel, Janie Cabana, Carla Aguirre, Matthieu Paillet, Élyse Adam, François Meunier, Pierre Lévesque, Delphine Bouilly, Philippe Gagnon, Benoit Cardin St-Antoine, Maxime Desjardins-Carrière, Maxime Biron, May Choueib, Per Lötman, Saman Choubak, Béatrice Vanhorenbeke, Étienne Gaufrès, Nathalie Tang, Nicolas Cottenye, Minh Nguyen, Alexandre Favron et Vincent Aymong.

J'aimerais souligner le travail de mes collaborateurs qui s'est révélé essentiel afin de mener à bien la recherche décrite dans cette thèse. Merci donc à Galyna Shul et Daniel Bélanger du département de chimie de l'UQAM pour nous avoir aidé, Minh et moi, à développer l'électrogreffage du graphène. Merci à Vincent Bouchiat et à son équipe de l'Institut NÉEL de Grenoble d'avoir gracieusement fourni les échantillons de graphène monocouche. Merci à Bruno Rousseau et Michel Côté du département de physique de l'Université de Montréal pour l'élaboration de la théorie liée à

l'activité infrarouge du graphène monocouche et merci à Didier Mayou pour les discussions au sujet du désordre dans le graphène. Merci à Étienne Gaufrès d'avoir été de tous les combats, à Nathalie Tang pour son aide avec la fonctionnalisation des nanotubes, à Saman Choubak pour toutes les mesures MEB de dernière minute et à Maxime Biron pour les nombreux transferts de graphène. Merci à Philippe Gagnon de m'avoir pris comme collaborateur pour le projet de modulateur. Je salue aussi Delphine Bouilly qui a été une si bonne voisine de bureau et consultante scientifique. Que ceux qui n'ont pas été mentionnés spécifiquement me pardonnent ; votre contribution a été indispensable et il ne s'agit pas de l'amenuiser, ce n'est qu'un oubli.

Une partie de la recherche décrite dans cette thèse a été effectuée au synchrotron *Canadian Light Source*, qui est soutenu financièrement par le CRSNG, le CNRC, l'IRSC et l'Université de la Saskatchewan. Du CLS, je remercie Ferenc Borondics et Xia Liu pour leur accueil et leur aide lors de notre visite à Saskatoon.

Un doctorat, c'est long. Il est tout spécialement important de pouvoir compter sur famille et amis pendant ce temps. Merci donc à mes amis d'avoir été présents et de m'avoir soutenu dans les hauts et les bas. Je témoigne une gratitude toute spéciale envers mes parents, Louis et Marie France, et ma sœur Julie pour m'avoir encouragé et aidé à m'épanouir. À toi, grand-mère Kathleen, une pensée toute particulière pour ton affection indéfectible. Merci à Anita et Luc pour m'avoir abreuvé intellectuellement et de me faire voir d'autres horizons que celui offert par la science. Enfin, merci à toi, Lisanne, mon amour, pour ton soutien, ta compréhension et ta patience.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Mise en contexte

Les nanostructures représentent *de facto* la substantification d'objets abstraits de dimensionnalité réduite que sont le point (0D), la ligne (1D) et le plan (2D). Cette dimensionnalité réduite se révèle primordiale à la détermination des propriétés qui émergent du caractère quantique prévalent à ces régimes. Aussi, la taille nanométrique a pour conséquence que les propriétés de surface prennent une importance considérable par rapport aux propriétés du matériau massif. La taille de la nanostructure la situe entre la molécule et le cristal, les objets fondamentaux déterminant les champs d'études respectifs de la chimie et de la physique de l'état solide. Le cristal, l'objet théorique, est parfait par définition. On se le représente comme un réseau périodique se prolongeant à l'infini. La nature même de ses constituants est souvent omise ; il suffit de caractériser la maille élémentaire. Les propriétés du système découlent ensuite de cette périodicité : diagramme de bandes, densité d'états, phonons et leur dispersion, etc. Sans cette perfection propre au cristal, le théorème fondateur de la physique de l'état solide — le théorème de Bloch — serait invalide. Néanmoins, en réalité, le cristal comporte toujours son lot de défauts, que ce soit des lacunes, des défauts ponctuels, des dislocations, des joints de grain... Ces imperfections contribuent au désordre du système et furent étudiées dès les années 30 à la suite de l'élaboration de la mécanique quantique, pour constituer dans les années 50 et 60 un champ de recherche important de la physique de l'état solide dans le contexte de l'industrie naissante des semi-conducteurs. Sir Nevill F. Mott, John H. van Vleck et Philip W. Anderson furent les précurseurs de ce domaine et se virent accorder le prix Nobel de physique de 1977 pour leurs travaux sur la structure électronique des systèmes désordonnés et magnétiques. Par ailleurs, la molécule est un objet circonscrit, souvent hétéronucléaire et complexe, que l'on s'attend à retrouver à l'identique pour une même substance. Ainsi, sa spécificité est de prime importance

et un « défaut » vient en altérer dramatiquement les propriétés. Pour la molécule, le défaut est assimilable à une substitution fonctionnelle, à une isomérisation ou même à des effets plus ténus comme une déprotonation ou un changement de la charge portée. Se trouvant dans le régime mésoscopique, la nanotechnologie ouvre donc un champ d'exploration où le défaut prend une importance toute en nuances ; le défaut n'est pas qu'une impureté diluée dans le volume du matériau, non plus qu'il en est l'élément prépondérant, il devient un constituant incontournable de la structure mi-cristal, mi-molécule.

Les nanotubes de carbone et le graphène présentent un potentiel technologique important, tout spécialement dans le domaine de l'électronique. Ils disposent d'abord d'une conductivité électrique inégalée [43, 379] et certaines espèces de nanotubes sont assortis d'une bande interdite appréciable, ce qui leur confère un caractère de semi-conducteur. Les premiers transistors à effet de champ (FET) à base de nanotubes de carbone ont été réalisés en 1998 par Martel et coll. [255] et Tans et coll. [348]. La modulation par effet de champ dans le graphène a été démontrée par Novoselov et coll. dès la publication liminaire [277], mais l'application de ce matériau dans le cadre de la conception d'une porte logique efficace demeure limitée par son caractère semi-métallique. En raison de la mobilité élevée des porteurs dans le graphène et les nanotubes de carbone, les dispositifs à haute fréquence sont des applications où ces matériaux pourraient être mis à l'emploi [129]. Néanmoins, l'usage des nanotubes de carbone et du graphène en électronique vise tout d'abord à combler des niches pour lesquelles les semi-conducteurs traditionnels sont mal adaptés tels que l'électronique imprimable, flexible ou jetable [16]. La miniaturisation des composantes est aussi un enjeu abordé par l'emploi des nanostructures carbonées, comme en témoigne la récente réalisation d'un transistor à base de nanotube de carbone avec un canal inférieur à 10 nm [120]. Récemment, le développement de l'électronique à base de nanotubes de carbone a atteint une nouvelle borne avec la publication par Shulaker et coll. de la *Stanford University* de la démonstration d'un ordinateur (un système Turing-complet) n'intégrant que des transistors à base de nanotubes de carbone (total de 178 transistors) [335].

Défis et problèmes

Le contrôle du caractère électronique des nanotubes de carbone est un enjeu majeur dans le domaine, car l'emploi des nanotubes de carbone en électronique est sévèrement restreint par l'indisponibilité de matériel de qualité exclusivement constitué d'une espèce unique et semi-conductrice [284]. À ce jour, il n'est pas possible d'effectuer une synthèse contrôlée d'une espèce de nanotube spécifique à très haute pureté [86, 89]. De plus, les stratégies habituelles de séparation et d'enrichissement par ultracentrifugation à gradient de densité permettent maintenant d'atteindre des puretés d'espèces semi-conductrices supérieures à 99 % [88, 267, 389], mais elles ont tendance à couper et endommager les nanotubes, ce qui affecte les propriétés électroniques et optiques.

La mise en œuvre et la manipulation des nanotubes de carbone posent aussi un défi important pour en arriver à leur implantation dans des procédés de fabrication. Les nanotubes ont en effet une forte propension à s'agréger en faisceaux, ce qui les rend difficiles à suspendre en solution et à individualiser [14]. De plus, le positionnement des nanotubes à un emplacement précis représente une épineuse question ; c'est un défi qui est souvent abordé par l'angle de l'autoassemblage [61]. Ensuite, il est possible de conférer des fonctionnalités supplémentaires aux nanotubes et de les intégrer dans des matériaux composites par la fonctionnalisation covalente [130]. En particulier, il s'agit d'une avenue utile pour la création de capteurs spécifiques [74].

Le graphène, pour sa part, se distingue néanmoins par son caractère électronique semi-métallique, car il ne possède pas de bande interdite. Il présente aussi une variété d'espèces réduite par rapport aux nanotubes. Cette variété repose surtout sur le nombre de feuillets que comporte le graphène et de l'angle que ces feuillets forment entre eux. L'absence de bande interdite dans le graphène monocouche est un obstacle à son utilisation pour implémenter des portes logiques, car il produit des dispositifs de piètre qualité avec une faible modulation du signal et un courant de fuite élevé [129, 329]. Plusieurs stratégies existent afin d'ouvrir une bande interdite dans le graphène. Par exemple, il peut être découpé en nanorubans afin que le

confinement de la fonction d'onde engendre une bande interdite [142]. Aussi, l'induction de défauts est vue comme une solution, car le bris de la conjugaison sp^2 amène une redistribution des états. Les défauts sont créés par diverses méthodes, dont l'hydrogénation (graphane) [99] et la fonctionnalisation covalente [386].

Ce champ d'action tourne autour de la chimie de ces matériaux. Dans notre groupe, Cabana [58] et Bouilly [49] se sont récemment penchées sur la question de l'impact de la fonctionnalisation covalente sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone. Or, les conséquences fines de la fonctionnalisation sur les propriétés optiques dans l'infrarouge des nanotubes de carbone et du graphène demeurent largement incomprises.

Portée de la thèse

Nous avons choisi de travailler avec le graphène et les nanotubes de carbone, car une opportunité unique est offerte par les nanostructures de carbone sp^2 . Pour la première fois, nous pouvons explorer l'espace paramétrique donné par les trois axes que sont la dimensionnalité, le potentiel chimique et le désordre, et ce, pour une même famille de matériaux. Ainsi, la dimensionnalité est modifiée par la sélection des nanotubes de carbone (pseudo-unidimensionnel) ou du graphène (bidimensionnel), alors que le potentiel chimique peut être ajusté par l'utilisation du dopage. Les méthodes chimiques dont nous disposons maintenant nous permettent d'induire des défauts structuraux tout en contrôlant la densité.

Il s'avère que la spectroscopie infrarouge offre un point de vue privilégié sur le régime des états de faible énergie. Non seulement permet-elle d'observer les vibrations moléculaires et les phonons, mais aussi des excitations électroniques comme la conductivité de Drude et des transitions interbandes. Elle permet donc d'étudier la conductivité en courant alternatif (CA) d'un matériau, bien qu'elle soit contrainte par des règles de sélection strictes dictées par la symétrie du système à l'étude.

Nous avons donc pour but de *comprendre les mécanismes fondamentaux à l'origine de la réponse infrarouge de matériaux de carbone sp^2 pseudo-unidimensionnels (nano-*

tubes de carbone) et *bidimensionnels* (*graphène*). Nous reconnaissons que le confinement des nanostructures est propice aux interactions à plusieurs corps et nous faisons l'hypothèse que leurs manifestations sont cruciales à l'interprétation de la conductivité optique des nanostructures de carbone sp^2 . Le potentiel chimique et la densité de désordre sont les leviers que nous utiliserons afin de dégager les processus gouvernant la conductivité térahertz et infrarouge de ces matériaux.

Spécifiquement, nous avons pour but de :

- Comprendre l'activité infrarouge des modes de phonons des nanotubes de carbone.
- Dégager les contributions à la conductivité optique des interactions à plusieurs corps, c'est-à-dire le couplage électron-phonon, les plasmons et la diffusion sur les défauts.
- Vérifier l'effet du désordre sur la conductivité optique du graphène et des nanotubes de carbone.
- Suivre la dépendance de la conductivité optique sur la densité de porteurs de charge.

Plan de la thèse

Dans un premier temps, les Chapitres 1–3 constituent l'introduction à la thèse. Le Chapitre 1 vise donc à établir l'état de l'art en ce qui concerne le graphène et les nanotubes de carbone. On y retrouve en particulier une revue de littérature axée sur la spectroscopie infrarouge de ces nanostructures. Le Chapitre 2 regroupe les concepts fondamentaux abordés dans la thèse. Au cours du chapitre, nous abordons donc les principes de la spectroscopie infrarouge, de la résonance de Fano et du modèle du phonon chargé. La méthode expérimentale est définie au Chapitre 3. Y sont décrits les protocoles de fabrication des échantillons, de fonctionnalisation chimique et les techniques de caractérisation utilisées.

En seconde partie, les Chapitres 4–8 présentent les résultats expérimentaux et la discussion associée. Ils détaillent l'essentiel de nos contributions scientifiques.

Nous débutons par les Chapitres 4–6 qui concernent les nanotubes de carbone. Tout d’abord, le Chapitre 4 fait état de la découverte de signatures électron-phonon, des résonances de Fano, dans le spectre infrarouge des nanotubes de carbone. Nous y donnons une explication alternative à l’activité infrarouge des nanotubes. Dans le Chapitre 5, nous suivons l’évolution du pic constituant le signal de fond dans l’infrarouge et le térahertz en fonction de la densité de désordre que portent les nanotubes de carbone. Nous proposons que le pic observé soit dû à une résonance de polaritons plasmons de surface et que son comportement corresponde à un modèle de nanoantenne. Par la suite, le Chapitre 6 s’intéresse à l’évolution des résonances de Fano en fonction de la densité de défauts induits par fonctionnalisation covalente.

Les Chapitres 7 et 8 portent sur le graphène, respectivement sur le développement d’une méthode de fonctionnalisation aidée par électrochimie et sur la spectroscopie infrarouge du graphène monocouche et bicouche. Dans ce dernier chapitre, nous démontrons que le désordre active des modes normalement interdits par la symétrie dans le graphène monocouche. Nous terminons par une étude des propriétés en infrarouge du graphène comportant des îlots de bicouches.

Les contributions scientifiques de la thèse sont présentées en synthèse à la conclusion, puis spécifiquement pour chacun des thèmes majeurs. Nous offrons enfin nos perspectives sur l’avancement des connaissances et notons quelques questions laissées ouvertes par la thèse.

CHAPITRE 1

NANOSTRUCTURES DE CARBONE sp^2

Dans ce chapitre, nous abordons les propriétés physico-chimiques de nanostructures de carbone sp^2 , en particulier les propriétés optiques dans l'infrarouge. Nous entendons par « nanostructures de carbone sp^2 » la famille d'objets nanométriques constitués exclusivement d'atomes de carbone hybridés de type sp^2 . Nous référons précisément aux allotropes pouvant conceptuellement être façonnés par la fermeture et la combinaison d'un ou de quelques feuillets de graphène découpés de manière appropriée (Figure 1.1). Nous aimerions ajouter ici notre soutien au néologisme « graphénique » pour désigner cette famille de matériaux.

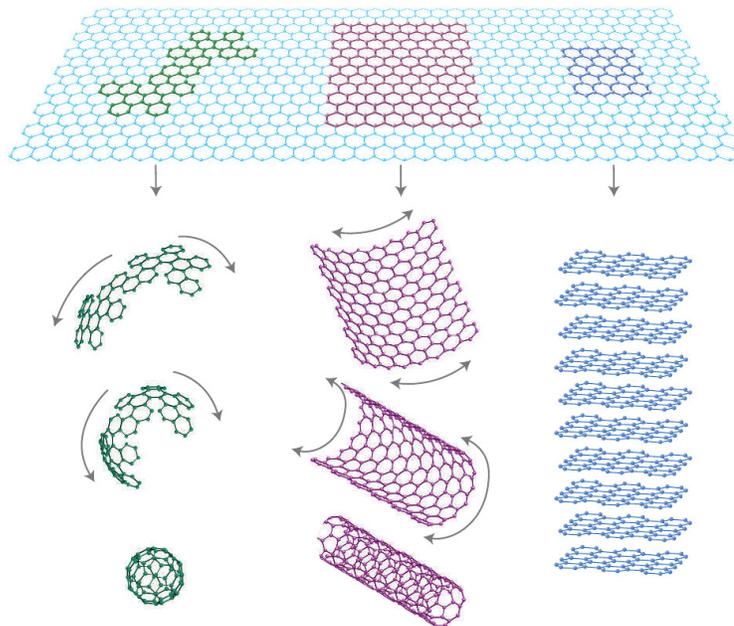


Figure 1.1 – Différentes formes de nanostructures de carbone sp^2 . La feuille de graphène (2D) peut être découpée pour former un C_{60} (0D), enroulée pour former un nanotube (1D) ou empilée pour former du graphite (3D). Reproduit avec la permission de Macmillan Publishers Ltd : Nature (Geim et Novoselov [129]), © 2007.

Les trois nanostructures d'intérêt dans cette thèse sont le graphène, le buckminsterfullerène (aux fins de référence) et les nanotubes de carbone. Nous passons en revue le graphène et les nanotubes de carbone de manière exhaustive, en commençant par la structure cristalline et les propriétés électroniques. Nous nous attardons sur les propriétés optiques, en particulier sur les phénomènes qui contribuent à la conductivité optique dans l'infrarouge. Une rapide revue du buckminsterfullerène est effectuée pour placer les propriétés des nanotubes et du graphène en perspective.

1.1 Graphène

1.1.1 Découverte et développement du domaine

La forme bidimensionnelle du carbone sp² — le graphène — a été décrite de manière théorique pour la première fois en 1947 par P. R. Wallace alors qu'il pratiqua le calcul de la structure de bandes du graphite [363]. Le graphène ne trouva un nom que plus tard, en 1986, lorsque Boehm et coll. l'utilisèrent pour décrire des composés d'intercalation du graphite [41, 42].

La première observation d'un feuillet de graphène par microscopie électronique serait attribuable à Boehm et coll. en 1962 [40]. Ses clichés de microscopie montrent des flocons d'oxyde de graphite réduits à l'hydrazine et apparemment d'épaisseur atomique, mais la découverte a été reléguée à l'époque au statut de curiosité de laboratoire. Le véritable essor du domaine est marqué par l'isolation du graphène en 2004 par Konstantin S. Novoselov et Andre K. Geim par exfoliation du graphite (HOPG) par la technique du ruban adhésif [278]. Geim et Novoselov se sont vus décerner le prix Nobel de physique de 2010 pour leurs «travaux révolutionnaires sur le graphène¹». Bien que la reconnaissance pour le développement du domaine rejaillisse principalement sur le groupe de Manchester, des contributions capitales ont été effectuées sur le graphène exfolié par le groupe de la *Columbia University*, mené par Philip Kim [392], et par Claire Berger (Institut NÉEL) et Walt A. de Heer

¹Formulation du comité des prix Nobel.

(Georgia Institute of Technology) à propos du graphène épitaxial sur SiC [28]. La recherche sur le graphène est en constante progression depuis sa découverte, et l'enthousiasme généré par ses remarquables propriétés a stimulé l'étude généralisée des matériaux bidimensionnels tels que le nitrure de bore (BN, forme hexagonale) et les chalcogénures (p. ex. MoS₂).

1.1.2 Structure cristalline

1.1.2.1 Réseau bidimensionnel

Le graphène est un réseau hexagonal et bidimensionnel d'atomes de carbone hybridés en sp² [Figure 1.2(a)]. Trois des électrons de valence des atomes de carbone sont engagés dans des liaisons σ avec le plus proche voisin. De l'orbitale 2p_z (perpendiculaire au plan du réseau), le 4^e électron forme une liaison π conjuguée sur une grande étendue et se retrouve fortement délocalisé sur l'ensemble de la structure. Le graphène est ainsi composé d'anneaux benzéniques à la grandeur du cristal. On peut donc le percevoir comme une gigantesque molécule d'hydrocarbure aromatique polycyclique (PAH). La distance interatomique moyenne d_{C-C} du lien carbone-carbone est de 1,42 Å [319] ; en longueur, la conjugaison des liaisons le place donc à mi-chemin d'un lien C–C (diamant, 1,54 Å) et d'un lien C=C (alcène, 1,33 Å). La maille primitive (délimitée par un losange vert en pointillés) est constituée de deux atomes de carbone non équivalents étiquetés A et B et caractérisée par les vecteurs unitaires \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 . Avec le paramètre de maille donné par $a = |\mathbf{a}_i| = 2 \times \cos(\pi/6) \times d_{C-C} = 2,49 \text{ \AA}$ ($i = 1, 2$), les vecteurs unitaires sont définis par les coordonnées cartésiennes :

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{-a}{2} \right). \quad (1.1)$$

En Figure 1.2(b), l'espace réciproque est montré avec la première zone de Brillouin en contour vert. Les points de haute symétrie Γ , K, K' et M sont aussi étiquetés. Les

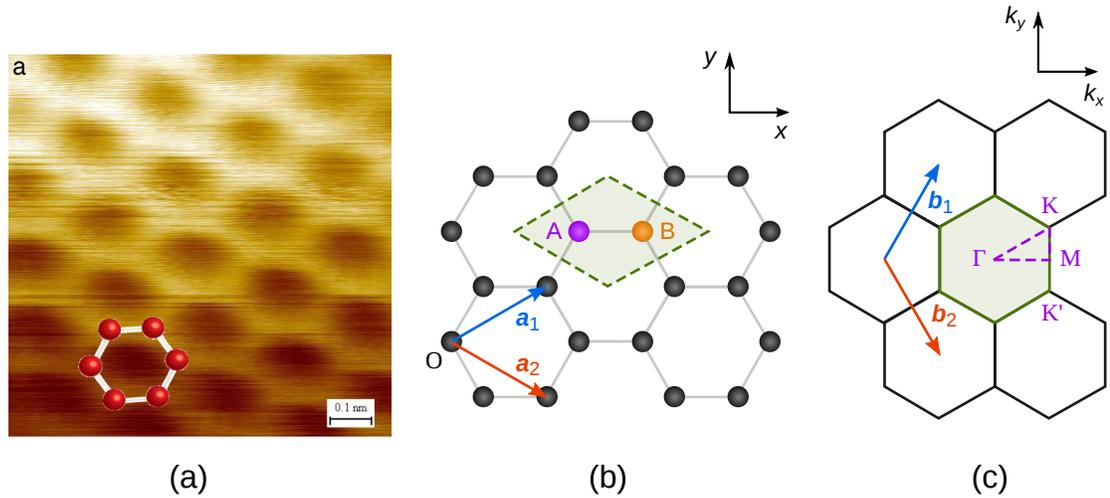


Figure 1.2 – Structure cristalline du graphène. (a) Graphène vu par microscopie à effet tunnel (STM). Adapté avec permission à partir de *Stolyarova et coll.* [343], © 2007 The National Academy of Sciences of the USA. (b) Espace réel. Chaque sphère noire représente un atome de carbone. La maille primitive est le losange délimité par des pointillés avec les atomes non équivalents marqués « A » et « B ». Les vecteurs unitaires sont dénotés par \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 . (c) Espace réciproque. L'hexagone vert trace le pourtour de la zone de Brillouin. Les vecteurs unitaires de l'espace réciproque sont \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 . Les points de haute symétrie Γ , K, K' et M sont spécifiés. (b) et (c) sont adaptés avec permission à partir de *Saito et coll.* [319], © 1998 Imperial College Press.

vecteurs unitaires de l'espace réciproque sont donnés par :

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{-2\pi}{a} \right), \quad (1.2)$$

avec $|\mathbf{b}_i| = 4\pi/\sqrt{3}a = 2,91 \text{ \AA}^{-1}$.

1.1.2.2 Défauts

Le graphène présente généralement une haute qualité cristalline, en particulier lorsqu'il est isolé par exfoliation. Il possède néanmoins une quantité inhérente de défauts. *Terrones et coll.* et *Banhart et coll.* ont effectué une revue des défauts (lacunes et défauts topologiques) dans le graphène et les nanorubans [19, 349]. On retrouve aussi une section étoffée sur les défauts dans la revue des propriétés élec-

troniques de Castro Neto et coll. [66]. Ces derniers auteurs font la distinction entre les défauts intrinsèques et extrinsèques au graphène. Dans les défauts intrinsèques, ils incluent les ondulations du réseau et les défauts topologiques. Les défauts extrinsèques viendraient sous la forme d'adatoms, de lacunes, de charges voisines ou de défauts étendus comme des craques et les bords. Les défauts ponctuels (lacunes, impuretés) génèrent des états quasi localisés [276, 290, 291, 293].

Ondulations Il a été prédit indépendamment par Peirls et Landau que les cristaux strictement bidimensionnels ne peuvent exhiber d'ordre à longue portée, ce qui a été confirmé par Mermin par une nouvelle série de calculs [262]. De nombreuses expériences au fil des années sont venues soutenir cette hypothèse. La plupart des matériaux subissent en effet une importante diminution de leur température de fusion au passage d'une taille critique. Il a été suggéré que la stabilité du graphène serait due au chiffonnement qui se produit spontanément par fluctuations thermiques et qui lui confère une composante dans la troisième dimension [129]. La longueur d'ondulation a été mesurée par microscopie électronique en transmission (MET) en membrane suspendue (~ 10 nm) [263], par microscopie à effet tunnel (STM) sur un feuillet supporté sur SiO₂ (~ 25 nm) [131] et simulée par méthode Monte Carlo (~ 8 nm) [113]. Lui et coll. ont cependant observé par microscopie à force atomique (AFM) du graphène ultraplat et conforme au substrat de mica [239].

Les ondulations du graphène ont trois effets : diminution de la distance entre les atomes de carbone, rotation des orbitales 2p_z et changement dans l'hybridation des orbitales σ et π [66]. Une diffusion et une résistivité accrue résultent donc des ondulations du feuillet de graphène, car les porteurs de charge diffusent par la création d'un potentiel proportionnel au carré de la courbure locale.

Défauts topologiques La présence de combinaisons de pentagones et d'heptagones, p. ex. les paires 7-5 et les défauts de Stone-Wales (5-7-7-5) [voir Figure 1.3(a)] ne change pas la connectivité du réseau d'atomes de carbone sp², car tous les atomes conservent trois voisins [349]. Ces défauts changent néanmoins la courbure locale

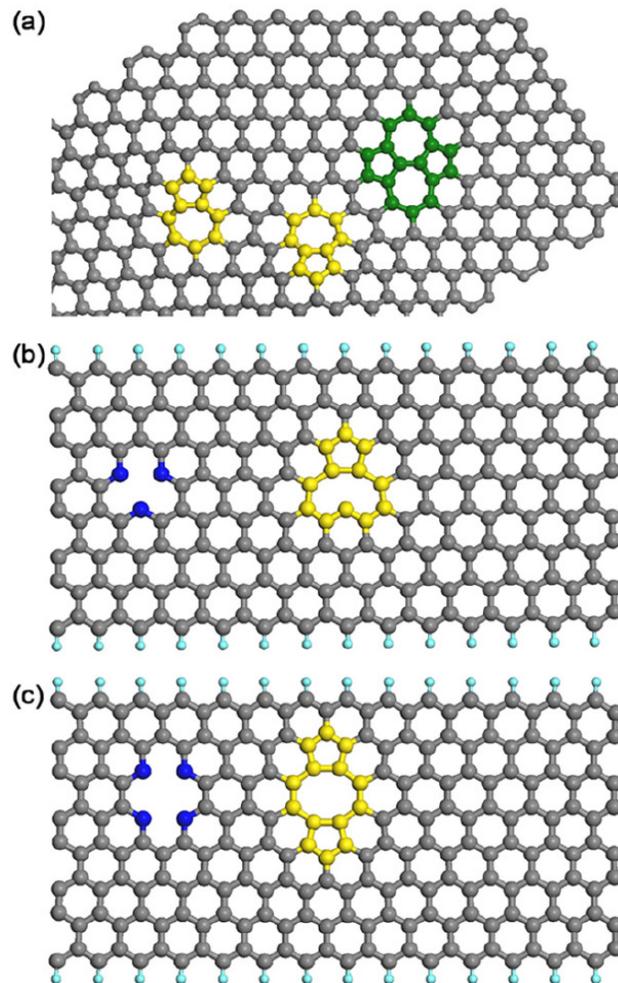


Figure 1.3 – Défauts topologiques et lacunes. (a) Graphène avec deux défauts 5-7 (jaune) et un défaut de Stone-Wales (vert). Exemples de lacunes. (b) Lacune singulière (bleu) et sa reconstruction (jaune) qui ne laisse qu'un seul lien pendant. (c) Lacune double (bleu) et sa reconstruction 5-8-5 (jaune) sans lien pendant. Reproduit avec permission à partir de Terrones et coll. [349], © 2012 IOP Publishing.

du réseau et induisent des déformations sur de longues distances, ce qui mène à de la diffusion des porteurs de charge.

Lacunes Une lacune simple dans le réseau cristallin du graphène laisse trois atomes dont la valence est insatisfaite, alors qu'une lacune double en laisse quatre. L'énergie du système peut être réduite par une transformation de Stone-Wales [344] afin de

réduire le nombre total de liaisons pendantes, tel que montré à la Figure 1.3 en (b) et (c) [349]. À plus grande échelle, Zan et coll. ont montré par MET que des trous dans le graphène peuvent se reconstruire à partir d'une source de carbone voisine [385].

Si une lacune laisse un lien pendant, il en résulte une espèce radicalaire pouvant être délocalisée et qui devrait en théorie induire du (anti)ferromagnétisme [66, 292]. Dans le HOPG, il a été trouvé que le bombardement de protons génère du ferro- ou du ferrimagnétisme à température pièce [101, 359]. Nair et coll. ont trouvé néanmoins que le graphène endommagé par bombardement d'ions (H^+ , C_4^+) ne démontre que du paramagnétisme et une absence d'ordre magnétique (même à 4 K) menant au (anti)ferromagnétisme [273].

Les bords en zigzag des nanorubans de graphène sont aussi une source possible de (anti)ferromagnétisme, car ils accueillent des moments magnétiques localisés [66, 380]. En revanche, on s'attend à ce que les bords *armchair* ne contribuent pas au magnétisme du graphène.

Impuretés Les impuretés peuvent être des atomes de substitution, mais aussi des atomes de carbone hybridés en sp^3 insérés dans le réseau du graphène. Le changement d'hybridation peut être causé par le greffage d'un proton ou d'un radical (p. ex. diazonium) [276]. Ces impuretés ne brisent pas l'arrangement hexagonal, mais un atome sp^3 au site A laisse une valence insatisfaite sur l'atome au site B qui gagnera aussi en caractère sp^3 . Ce radical est cependant délocalisé d'atome B en atome B, ce qui permet de relaxer la structure. Niyogi et coll. estiment l'étendue du radical à environ 10 000 atomes de carbone [276]. La connectivité des liaisons σ demeure donc intacte, mais c'est le système de liaisons π qui s'en trouve affecté, car l'impureté retire une orbitale $2p_z$ de la conjugaison [380].

Il a été rapporté par Nair et coll. que l'attachement d'atomes de fluor au réseau de graphène induit un fort paramagnétisme dans l'échantillon qui montrait alors une aimantation supérieure à la référence pure de presque un ordre de grandeur [273]. Sur du graphène épitaxial greffé avec des fonctions aryles, Hong et coll. ont observé

des évidences de magnétisme désordonné (mélange de ferro- et ferrimagnétisme, superparamagnétisme et antiferromagnétisme) [157].

1.1.2.3 Empilement et commensurabilité

Formellement, le terme « graphène » devrait être réservé à la désignation d'un seul feuillet (monocouche) d'atomes de carbone sp² en agencement hexagonal [42]. Or, il est courant dans la littérature de retrouver des références à du graphène bicouche, tricouche et à quelques couches. Les propriétés électroniques et optiques de ces empilements changent fortement en fonction du nombre de couches, de l'angle formé entre elles et de la force de leur interaction. Nous révisons dans cette section la structure des empilements de graphène.

La structure du graphite a été élucidée par J. D. Bernal en 1924 et correspond à un empilement ...ABABAB... [33]. Dans cet empilement, un atome A se retrouve directement au-dessus d'un atome B qui se retrouve au-dessus d'un atome A et ainsi de suite. La distance intercouche d_{inter} dans le graphite naturel est de 3,4 Å. Pour le graphène à quelques couches, l'espacement serait plutôt de 3,30 Å pour un nombre impair de couches et de 3,58 Å pour un nombre pair [27, 381]. Yoshizawa et coll. ont postulé que l'oscillation de d_{inter} est causée par l'interaction d'orbitales π liantes et antiliantes où la création de noeuds se traduirait par une répulsion plus grande entre les couches [381]. La structure tridimensionnelle du graphite et du graphène à plusieurs couches est particulière par rapport aux matériaux habituels, car les couches de graphène ne sont liées que par de faibles interactions van der Waals de longue portée, mais le recouvrement des orbitales π joue aussi un rôle important dans la stabilité du système [27].

Bicouche Afin de décrire l'empilement du graphène bicouche, définissons deux sous-réseaux triangulaires interpénétrés dans chaque couche constitués respectivement des atomes A et B : A₁ et B₁ pour la couche 1, A₂ et B₂ pour la couche 2. L'empilement de type AA est donc obtenu lorsque les atomes du sous-réseau A₁ se trouvent directement au-dessus des atomes du sous-réseau A₂. L'empilement AB dit

de Bernal est réalisé lorsque les atomes du sous-réseau A_1 sont placés directement au-dessus des atomes du sous-réseau B_2 [27]. L'empilement AB correspond à une translation de $1,42 \text{ \AA}$ (d_{C-C}) dans l'axe x d'une couche de graphène en partant de la configuration AA. Un dernier type d'empilement, le AA', se produit lorsqu'une des deux couches est translaturée de $1,24 \text{ \AA}$ dans l'axe y . Dans ces cas, la maille élémentaire du graphène bicouche comporte quatre atomes.

La géométrie de la bicouche de graphène est caractérisée par un angle de rotation θ et un vecteur de translation \mathbf{d} . La translation ne change pas la cristallinité du système. L'angle de rotation θ est suffisant pour classifier le système comme étant commensuré ou non [36]. Considérant un empilement de Bernal, la structure est commensurée si une rotation d'un angle θ prenant pour pivot un atome du sous-réseau B_2 amène un atome B_2 donné à un site précédemment occupé par un atome B_2 . Une orientation commensurée de graphène bicouche turbostratique peut toujours être traitée comme un cristal, quoiqu'avec un paramètre de maille plus grand et plus que quatre atomes dans la maille cristalline. Les bicouches incommensurées ne sont pas cristallines.

Il existe une infinité d'orientations correspondant à une organisation commensurée de deux couches de graphène [36]. Néanmoins, la probabilité qu'un angle de rotation sélectionné aléatoirement corresponde à une structure commensurée est infime. Les angles de rotation des orientations commensurées sont donnés par Shallcross et coll. [332] :

$$\cos \theta = \frac{3q^2 - p^2}{3q^2 + p^2}, \quad (1.3)$$

où $p, q \in \mathbb{N}$ et $q \geq p > 0$. L'empilement AA correspond à $p/q \rightarrow 1$ avec $\theta \rightarrow 60^\circ$ et l'empilement AB à $p/q \rightarrow 0$ avec $\theta \rightarrow 0^\circ$. La périodicité du patron de moiré est $D = a[2 \sin(\theta/2)]^{-1}$ avec a qui est le paramètre de maille du graphène. Il existe une relation entre p, q et le nombre d'atomes de la maille étendue du système commensuré, par souci de concision, nous référerons le lecteur intéressé par plus de détails à l'article décrivant la géométrie du graphène bicouche turbostratique de Shallcross et coll. [332].

Les effets d'un désalignement des couches ont été étudiés en théorie [36, 37, 231, 332] et expérimentalement par STM [53, 149, 220, 361] et par spectroscopie Raman [189, 235, 275, 302]. La théorie montre que le transport intercouche est très sensible à l'angle [36], tout comme la vitesse de Fermi v_F [37, 231, 332], ce qui est confirmé par des mesures en Raman [275, 302]. Par STM, Hass et coll. ont montré qu'un léger désalignement est responsable du comportement apparent du graphène multicouche qui présente des propriétés électroniques du monocouche [149, 361]. Aussi, des états localisés sont induits par le désalignement [53, 220].

Trois couches et plus L'empilement du graphène à trois couches et plus se fait soit dans la configuration de Bernal (ABA...), soit dans la configuration rhomboédrique (ABC...). Tel que décrit ci-haut, l'empilement de Bernal est obtenu lorsque les atomes A et B sont positionnés directement les uns au-dessus des autres en alternance de couche en couche. L'empilement rhomboédrique commence par une séquence AB, mais la couche suivante se retrouve décalée de telle façon que, si nous définissons un axe passant par A_1 de la première couche et B_2 de la deuxième, cet axe se retrouve au centre d'un hexagone (C_3) de la troisième couche. Naturellement, l'empilement de quelques couches de graphène est susceptible d'admettre un désalignement relatif de chacune de ces couches entre elles, comme nous en avons discuté à propos de la commensurabilité des bicouches de graphène.

1.1.2.4 Symétrie et phonons

Un feuillet de graphène appartient au groupe d'espace 2D $P6/m$ (notation Hermann-Mauguin) [176]. Ce groupe d'espace définit un réseau primitif avec un axe de rotation à six incréments et deux plans miroirs. Pour leur part, les électrons et les phonons au point de haute symétrie Γ de la zone de Brillouin sont du groupe ponctuel D_{6h} (notation Schönflies). La symétrie est plus basse aux autres points de la zone de Brillouin. Le Tableau 1.I rapporte les groupes ponctuels à différents points de la zone de Brillouin. Les points T (T') et Σ résident respectivement sur une ligne ΓK (KM) et ΓM , alors que u désigne un point arbitraire de la zone de Brillouin sans

symétrie particulière. Pour une description étendue de la symétrie du graphène et du carbone sp², nous référerons le lecteur aux livres de Dresselhaus et coll. [95] et Jorio et coll. [176]. L'article de Malard et coll. contient aussi beaucoup d'informations sur l'analyse de la théorie des groupes du graphène et des empilements de graphène [252].

Les modes normaux à Γ ($q = 0$) du graphène sont donnés par la représentation [305] :

$$\Gamma_{\text{vib, 2D}} = A_{2u} \oplus B_{2g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g}, \quad (1.4)$$

où les modes A_{2u} et E_{1u} sont des modes acoustiques de translation du plan, le mode B_{2g} est un phonon optique dont le déplacement des atomes de carbone se fait perpendiculairement au plan du graphène et E_{2g} est un mode de phonons dans le plan, optiquement actif en Raman et doublement dégénéré. Ce dernier comprend donc le mode longitudinal (LO) et transversal dans le plan (iTO). Il est important de souligner qu'aucun de ces modes de phonons n'est actif en infrarouge.

L'empilement de couches de graphène (deux et plus) génère deux modes vibrationnels à partir de chaque mode normal du graphène. Les modes normaux des empilements de graphène (graphite) à Γ sont donnés par la représentation vibra-

Tableau 1.1 – Groupes d'espace du graphène, des empilements de graphène et du graphite. Groupes ponctuels du vecteur d'onde à différents points de la zone de Brillouin. Reproduit avec permission à partir de Malard et coll. [252], © 2009 American Physical Society.

	Groupe spatial	Γ	K (K')	M	T (T')	Σ	u
Monocouche	$P6/m\bar{m}$	D_{6h}	D_{3h}	D_{2h}	C_{2v}	C_{2v}	C_{1h}
N pair	$P\bar{3}m1$	D_{3d}	D_3	C_{2h}	C_2	C_{1v}	C_1
N impair	$P\bar{6}m2$	D_{3h}	C_{3h}	C_{2v}	C_{1h}	C_{2v}	C_{1h}
Graphite	$P6_3/mmc$	D_{6h}	D_{3h}	D_{2h}	C_{2v}	C_{2v}	C_{1h}

tionnelle suivante [305] :

$$\Gamma_{\text{vib, 3D}} = 2A_{2u} \oplus 2B_{2g} \oplus 2E_{1u} \oplus 2E_{2g}. \quad (1.5)$$

Pour les empilements de feuillets de graphène, les modes A_{2u} et E_{1u} (*ungerade*) deviennent actifs en infrarouge aux fréquences respectives de 868 cm^{-1} et 1588 cm^{-1} [274]. Ils sont respectivement des modes hors plan et dans le plan.

Les modes de phonons à Γ du graphène et de ses empilements sont représentés à la Figure 1.4 (les modes de translation des empilements sont omis de la figure). La Figure 1.5 montre les modes normaux stationnaires d'un feuillet de graphène au point K de la zone de Brillouin en considérant la symétrie D_{3h} et un facteur de phase. Une supermaille de six atomes de carbone est nécessaire pour décrire la périodicité du vecteur d'onde au point K (hexagone gris), car la distorsion du réseau causée par le mode de phonon à K est incommensurée avec la maille élémentaire de deux atomes [95]. Les modes de phonons au point K ne sont pas actifs en infrarouge, car la conservation de la quantité de mouvement interdit ce genre de transitions diagonales. Par la spectroscopie Raman, il est néanmoins possible de les observer par le biais de collisions élastiques sur des défauts (§ 1.1.4.3).

La Figure 1.6 montre la dispersion des phonons du graphène telle que calculée par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [210]. Nous pouvons y dénombrer six bandes, dont trois sont des branches acoustiques (A) et les trois autres sont des branches optiques (O), ce qui correspond à la maille élémentaire de deux atomes. Pour les directions ΓM et ΓK , les bandes sont étiquetées selon qu'elles correspondent à des modes longitudinaux (L) ou transversaux (T) et dans le plan (i) ou hors plan (o) pour donner les six modes LO, iTO, oTO, LA, iTA et oTA. Nous avons aussi marqué sur la figure les représentations aux points de haute symétrie Γ et K.

Les modes LO et iTO sont dégénérés à Γ et appartiennent à la représentation E_{2g} . Ils sont donc permis en Raman. Le dernier mode optique à Γ , le oTO, vibre perpendiculairement au plan du graphène et n'est donc pas actif en Raman en géométrie de rétrodiffusion. Au point K, la branche qui provient du mode iTO à Γ est non dé-

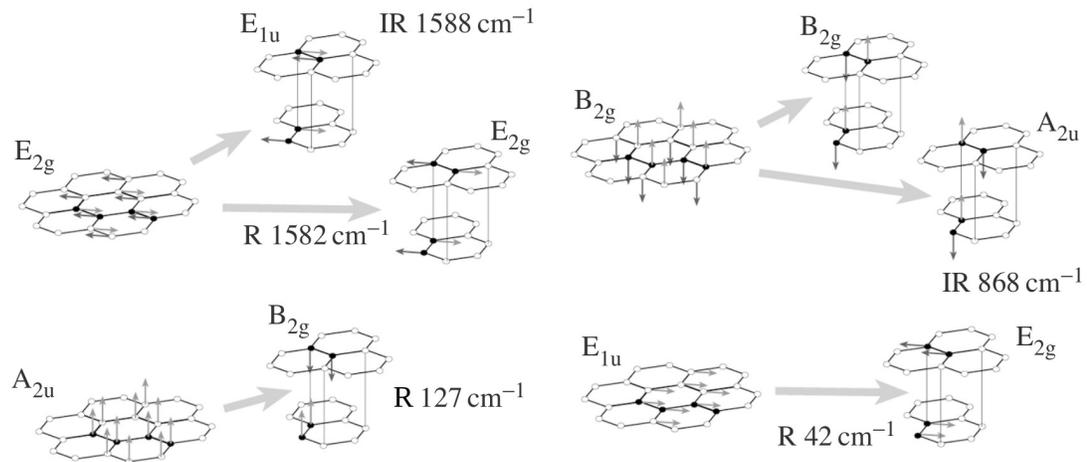


Figure 1.4 – Illustration des modes de phonons du graphène et des empilements de graphène au point Γ de la zone de Brillouin. Chaque mode de phonons du graphène donne naissance à deux modes de vibrations, lorsqu’empilés. Les modes actifs en infrarouge sont étiquetés «IR», alors que les modes actifs en Raman sont dénotés par «R». Les modes observables expérimentalement portent la fréquence d’observation. Les modes de translation des empilements sont omis. Reproduit avec permission à partir de Reich et Thomsen [305], © 2004 The Royal Society.

générée et se rapporte à la représentation A'_1 du groupe D_{3h} . Les branches LO et LA se recoupent au point K pour donner naissance à un mode de phonons dégénéré de symétrie E' .

Finalement, la dispersion du mode E_{2g} à Γ et A'_1 à K doit être corrigée pour tenir compte des interactions électron-phonon (é-ph) [210]. La Figure 1.7 montre les données expérimentales (diffusion inélastique des rayons X) tirées de Maultzsch et coll. (2004) [258]. Ces modes présentent en effet un amollissement qui se traduit par une baisse d’environ 40 cm^{-1} pour le mode E_{2g} et de près de 100 cm^{-1} pour le mode A'_1 en comparaison à des calculs DFT n’incluant pas le couplage é-ph. L’amollissement des modes peut cependant être capturé par la théorie en incluant des anomalies de Kohn aux points mentionnés [197, 299].

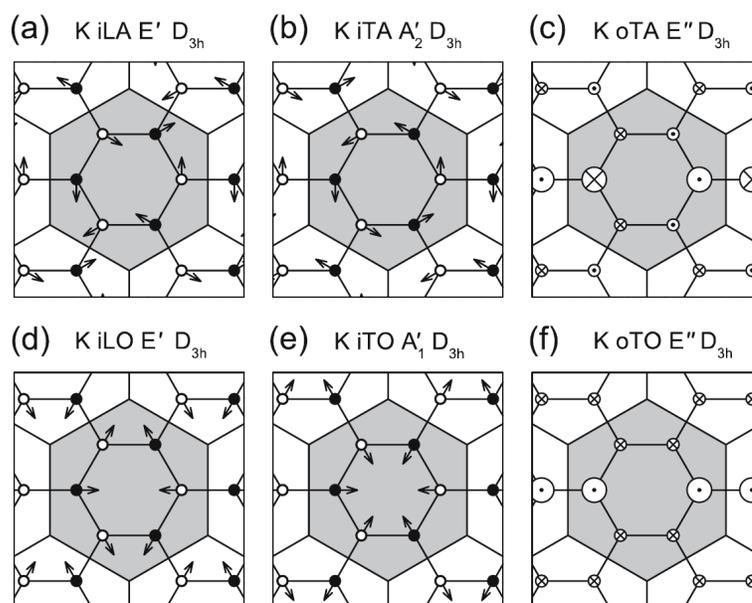


Figure 1.5 – Modes de phonons stationnaires au point K d'un feuillet de graphène. Les cercles noirs et blancs représentent les atomes des sous-réseaux A et B. Les flèches montrent le déplacement des atomes, alors que les cercles portant des points et des croix indiquent respectivement des vecteurs entrant et sortant de l'image. Les abréviations des modes de phonons vont comme suit : acoustique longitudinal dans le plan (iLA), acoustique transversal dans le plan (iTA), acoustique transversal hors du plan (oTA), optique longitudinal dans le plan (iLO), optique transversal dans le plan (iTO) et optique transversal hors du plan (oTO). Reproduit à partir de [Dresselhaus et coll. \[95\]](#), © 2008, avec la gracieuse permission de Springer Science and Business Media.

1.1.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques et optiques du graphène proviennent presque exclusivement de la structure des bandes π et π^* . Pour les besoins de cette thèse, nous nous intéresserons surtout à la structure de bande à proximité du point de neutralité (point de Dirac) et à la densité d'états.

1.1.3.1 Structure de bandes

La dispersion électronique du graphène monocouche a été résolue par [Wallace](#) en 1947 par la méthode des interactions fortes [363]. Dans ce modèle, l'énergie des

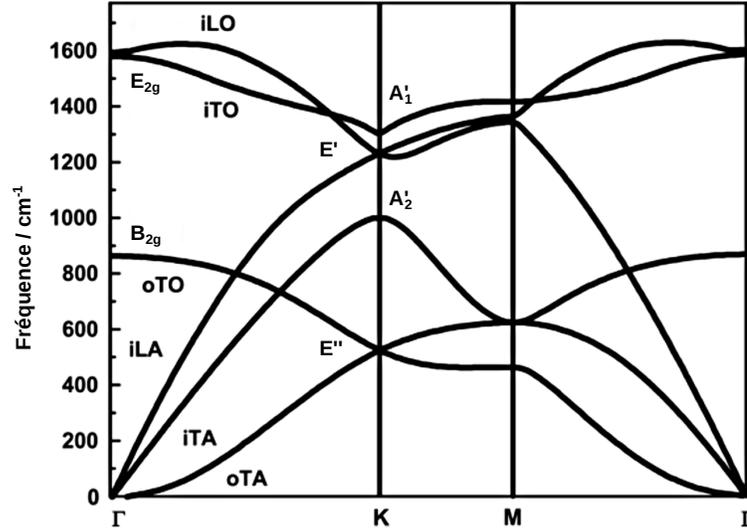


Figure 1.6 – Dispersion des modes de phonons du graphène. Adapté à partir de Malard et coll. [253], © 2009, avec la permission d’Elsevier. Figure originale adaptée avec permission à partir de Lazzeri et coll. [210], © 2008 American Physical Society.

bandes π et π^* est donnée par [66] :

$$E_{\pi,\pi^*}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (1.6)$$

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y d_{C-C}) + 4 \cos(\sqrt{3}/2 k_y d_{C-C}) \cos(3/2 k_x d_{C-C}), \quad (1.7)$$

où E est l’énergie, \mathbf{k} est le vecteur d’onde, t et t' sont les énergies d’interaction entre plus proches voisins et deuxièmes voisins et d_{C-C} est la longueur de liaison entre atomes de carbone. L’utilisation du signe positif (+) résulte en la bande supérieure (π^*), alors que le signe négatif (–) donne la bande inférieure (π). La Figure 1.8 a été générée à partir de ces équations avec les paramètres $t = 2,7$ eV et $t' = -0,2t$. En (a), nous pouvons observer la dispersion des bandes π et π^* en fonction de k_x et k_y sur la première zone de Brillouin. Tout d’abord, les bandes supérieure et inférieure ne sont pas symétriques. Le bris de la symétrie électron-trou découle d’un t' non nul. Ensuite, la grande particularité du graphène provient du fait que les bandes π et π^* se touchent aux points K et K’ alors que la densité d’états devient infime, d’où le caractère de semi-conducteur à bande interdite nulle. Les points K et K’ sont aussi

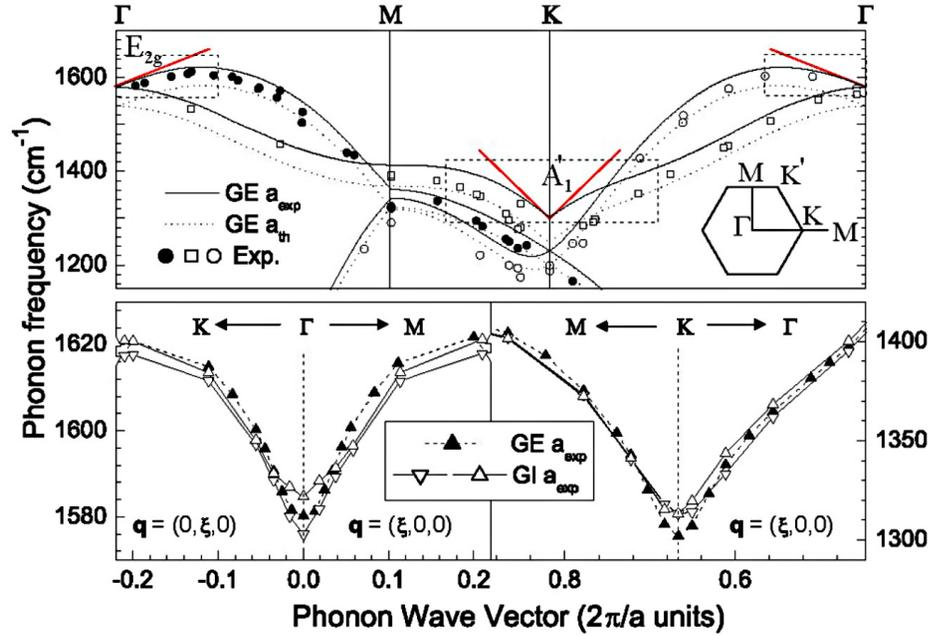


Figure 1.7 – Anomalies de Kohn dans le graphène. Panneau supérieur : Dispersion des phonons du graphène calculée aux paramètres de maille théorique et expérimental (a_{exp} et a_{th}). Les points correspondent aux données expérimentales tirées de Maultzsch et coll. (2004) [258]. Les droites rouges à Γ et K soulignent les anomalies de Kohn. Les panneaux inférieurs sont l'agrandissement des zones encadrées par des pointillés au panneau supérieur. Reproduit avec permission à partir de Piscanec et coll. [299], © 2004 American Physical Society.

désignés comme étant les points de neutralité ou les points de Dirac. À proximité du point de Dirac [Figure 1.8(b)], la dispersion peut être donnée approximativement par $E_{\pi, \pi^*} = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}_K| + \dots$ où $v_F = 3td_{C-C}/2\hbar \approx 10^6 \text{ m s}^{-1}$ est la vitesse de Fermi et \mathbf{k}_K est le vecteur d'onde relatif au point K . La dispersion forme donc un cône dont la pente est linéaire et proportionnelle à v_F , mais indépendante de la masse ou de la quantité de mouvement des porteurs. Autour du point de neutralité, les porteurs agissent comme des « fermions de Dirac » dont le comportement est décrit par l'équation de Dirac pour des particules sans masse [277]. Ils possèdent néanmoins une masse de cyclotron avec une dépendance \sqrt{n} sur la densité de porteurs n .

La Figure 1.9 montre la structure de bandes complète du graphène monocouche, incluant les bandes σ et σ^* en plus des bandes π et π^* , ainsi qu'une représentation

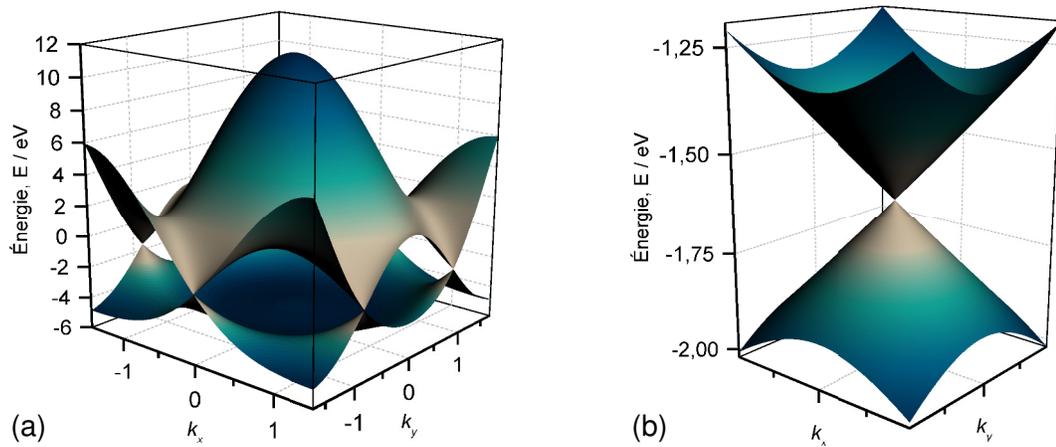


Figure 1.8 – (a) Structure électronique du graphène. Les bandes de valence (π) et de conduction (π^*) se touchent à six points dans la zone de Brillouin (points de Dirac). (b) Agrandissement des bandes à proximité d'un point de Dirac montrant la structure en cône.

schématique des bandes π et π^* du graphène bicouche à proximité du point K de la zone de Brillouin. En (a), nous pouvons constater que les bandes π et π^* se rejoignent en effet au point K pour former le cône dont il était question précédemment. Mentionnons aussi la présence d'un point de selle à M, ainsi que l'éloignement en énergie des bandes σ et σ^* , ce qui fait qu'elles ne contribuent pas aux propriétés électroniques et optiques du graphène à basse énergie. Ensuite, à la Figure 1.9(b), nous pouvons observer l'effet de l'empilement de deux couches de graphène sur les bandes électroniques. Tout d'abord, à gauche, sont présentées les bandes d'une bicouche en absence de champ électrique. L'interaction entre les couches lève la dégénérescence des cônes de Dirac et cause un espacement d'environ 390 meV entre les bandes [64]. L'empilement réduit aussi v_F et confère une masse au repos aux porteurs. Ainsi, la dispersion près de K peut être représentée approximativement par deux hyperboles et non plus par un cône. À droite de la sous-figure (b), nous montrons l'effet sur les bandes électroniques d'un champ électrique perpendiculaire à la bicouche. Le champ électrique impose une asymétrie entre les deux couches, ce qui produit l'ouverture d'une bande interdite Δ proportionnelle au champ électrique appliqué [261, 280].

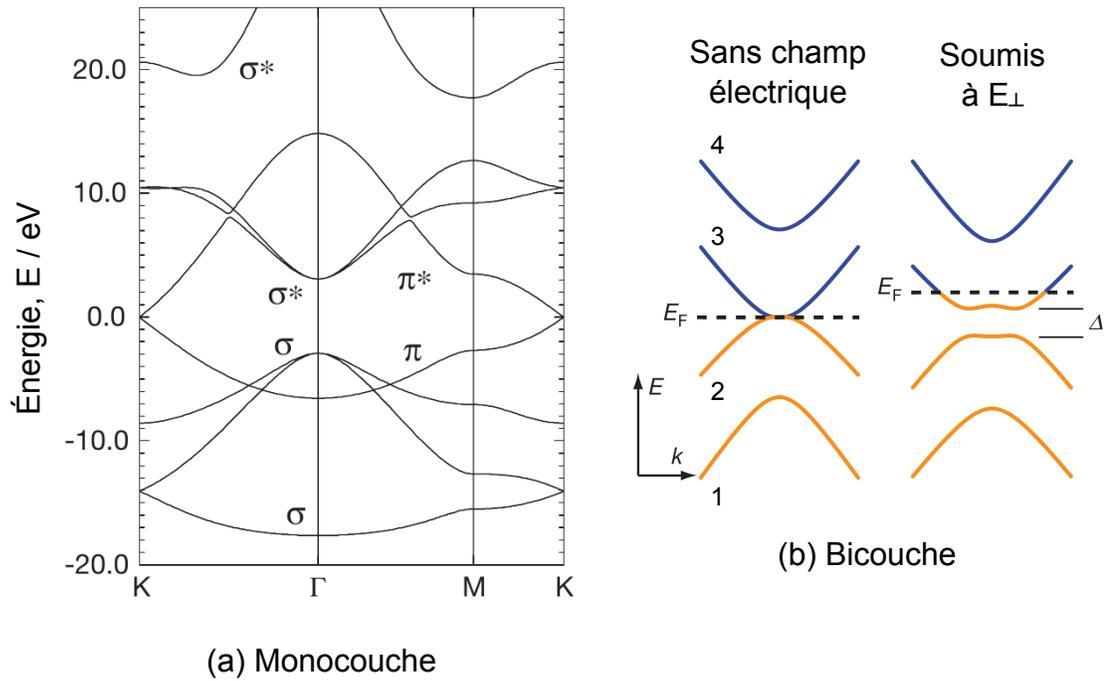


Figure 1.9 – Structure de bandes du graphène. (a) Graphène monocouche. Le niveau de Fermi a été arbitrairement positionné à 0 eV. Reproduit avec permission à partir de Saito et coll. [319], © 1998 Imperial College Press. (b) Graphène bicouche à proximité du point K. À gauche, sans champ électrique appliqué. À droite, ouverture d’une bande interdite avec un champ électrique perpendiculaire au graphène bicouche. Adapté avec la permission de Macmillan Publishers Ltd : Nature (Zhang et coll. [393]), © 2009.

1.1.3.2 Densité d’états

Pour des fermions de Dirac en deux dimensions, la densité d’états à proximité du point de neutralité est donnée approximativement par :

$$\rho(E) = \frac{2A_C |E - E_0|}{\pi \hbar^2 v_F^2}, \tag{1.8}$$

où ρ est la densité d’états, E_0 est l’énergie du point de Dirac et $A_C = 3\sqrt{3}d_{C-C}^2$ est l’aire de la maille élémentaire. La densité d’états est présentée à la Figure 1.10 en fonction de $\epsilon = E - E_0$ pour deux cas, soit $t' = 0$ et $t' = 0,2t$ dans lequel cas nous pouvons observer la différence entre les électrons et les trous. Essentiellement, près

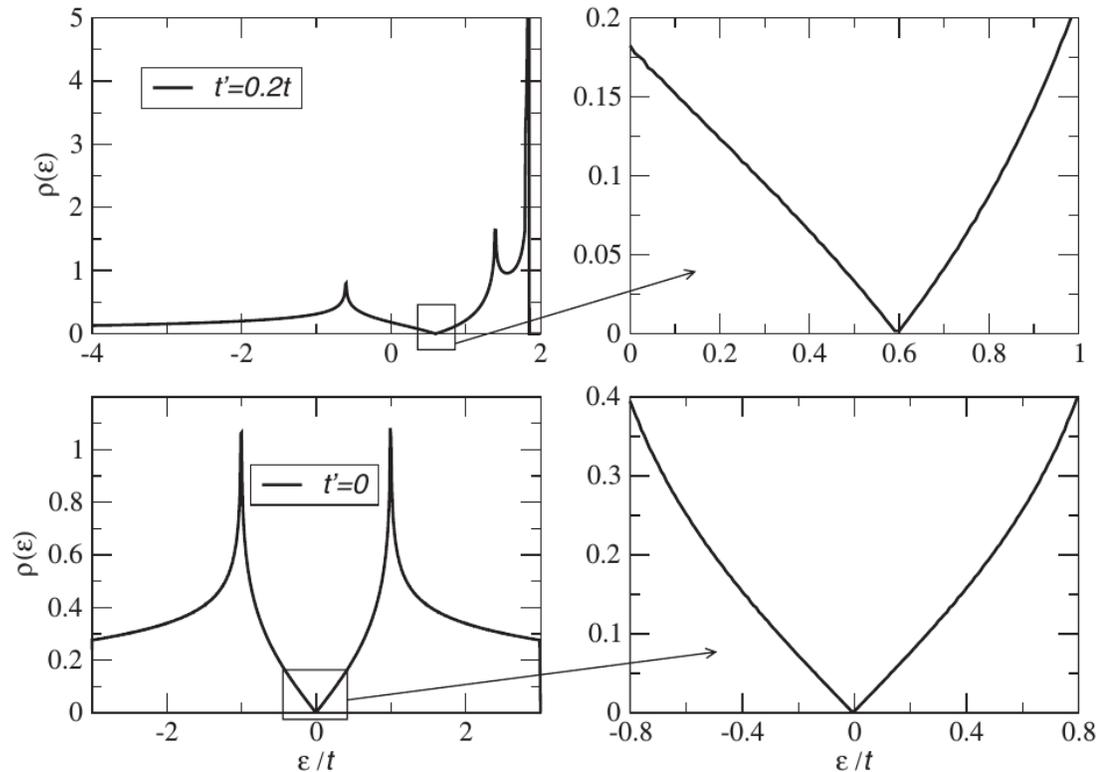


Figure 1.10 – Densité d’états du graphène. L’énergie est désignée par ϵ , la densité d’états par ρ , t et t' représentent respectivement l’énergie d’interaction entre premiers et deuxièmes voisins pour le modèle des interactions fortes. Panneaux de droite : Agrandissements de la densité d’états près du point de neutralité. Panneaux inférieurs : $t' = 0$. Panneaux supérieurs : $t' = 0,2t$. La symétrie électron-trou est alors brisée. Reproduit avec permission à partir de Castro Neto et coll. [66], © 2009 American Physical Society.

du point de Dirac, la densité d’états adopte un profil quasi triangulaire, mais culmine à haute énergie à cause de contributions d’états se trouvant aux points Γ et M .

1.1.3.3 Dopage

La densité de charge n du graphène peut être ajustée par effet de champ (dopage électrostatique) et par dopage chimique, car elle est dépendante du niveau de

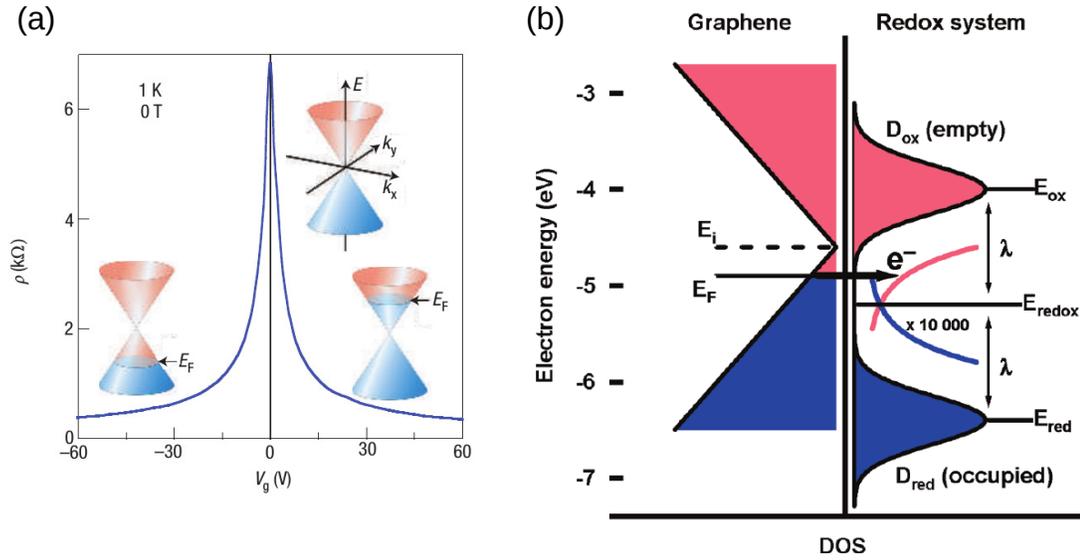


Figure 1.11 – (a) Résistivité (ρ) du graphène en fonction du potentiel de grille V_g . Reproduit avec la permission de Macmillan Publishers Ltd : Nature (Geim et Novoselov [129]), © 2007. (b) Mécanisme de transfert d’électrons dans la théorie de Marcus-Gerischer. Droite : Représentation de la densité d’états du couple rédox O_2/H_2O . Gauche : Représentation de la densité d’états du graphène. Les flèches montrent le sens du transfert d’électrons. Reproduit avec permission à partir de Lévesque et coll. [217], © 2011 American Chemical Society.

Fermi, E_F :

$$n = \int_{E_0}^{E_F} \rho(E) dE. \quad (1.9)$$

Le dopage électrostatique fonctionne sous le principe que $E_F \approx \bar{\mu}_{e^-}$, ce qui n’est strictement valide qu’à 0 K. Le potentiel électrochimique des électrons $\bar{\mu}_{e^-}$ peut être séparé en contributions intrinsèques du potentiel chimique μ_{e^-} et du potentiel électrostatique externe φ (où e est la charge de l’électron) :

$$\bar{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - e\varphi = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{e^-}} \right)_{(P,T)}, \quad (1.10)$$

avec G pour l’énergie libre de Gibbs ($\bar{\mu}_{e^-}$ correspond au travail nécessaire pour ajouter ou soustraire un électron du système). Ainsi, à partir de l’Équation (1.9), il devient clair que n peut être modifiée par l’application d’une différence de potentiel φ

au matériau. L'effet de champ du graphène est illustré à la Figure 1.11(a) où la résistivité est tracée en fonction du potentiel appliqué à la grille. Ici, $\varphi \propto V_g$ à travers la capacitance du système. L'apparition d'un pic de résistivité à ~ 0 V est concomitante avec le passage de E_F par le point de Dirac où $n \rightarrow 0$, tel que dépeint par les cônes. De part et d'autre du point de neutralité, une baisse de la résistivité est enregistrée, ce qui trahit une augmentation de la densité de porteurs (trous h^+ pour $E_F < E_0$ et électrons e^- pour $E_F > E_0$).

Le dopage chimique du graphène peut être obtenu par l'utilisation d'oxydants ou de réducteurs en solution ou sous forme gazeuse [83, 217, 325]. Le transfert de charge entre des molécules et le graphène peut être compris dans le cadre de la théorie de Marcus-Gerischer [217]. Pour des dopants en solution, la distribution en énergie des états de l'espèce dopante $W(E)$, centrée autour d'une énergie moyenne E_{dopant} propre au dopant, peut être estimée par :

$$W(E) = W_0 \exp \left[\frac{-(E - E_{\text{dopant}})^2}{4k_B T \lambda} \right], \quad (1.11)$$

où λ est l'énergie de réorganisation du solvant, $W_0 = \sqrt{4k_B T \lambda}$ est un facteur de normalisation. T et k_B sont respectivement la température et la constante de Boltzmann. La position relative de E_{dopant} par rapport au niveau de Fermi du graphène déterminera le caractère oxydatif ou réducteur du transfert de charge. E_{dopant} correspond au potentiel de demi-cellule tel que donné par l'équation de Nernst :

$$E_{\text{dopant}} = E_{\text{dopant}}^{\ominus} - \frac{k_B T}{ze} \ln Q, \quad (1.12)$$

$$Q = \frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}}, \quad (1.13)$$

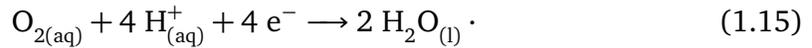
où $E_{\text{dopant}}^{\ominus}$ est le potentiel standard de demi-cellule, z est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction et Q est le rapport des activités des produits a_j sur les activités des réactifs a_i portés à la puissance de leurs coefficients stœchiométriques, $\nu_{j,i}$,

respectifs. Rappelons que pour une solution diluée, les coefficients d'activité tendent vers l'unité et la concentration peut être utilisée en lieu et place de l'activité. Lévesque et coll. notent que le taux de transfert d'une réaction rédox dans la théorie de Marcus-Gerischer est donné par :

$$\frac{dn}{dt} = c\nu\kappa \int_{-\infty}^{\infty} f(E)W(E) dE, \quad (1.14)$$

où $f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac, c est la concentration de dopant, ν est un facteur de fréquence et κ est la probabilité de transmission de la charge par effet tunnel [217].

L'exemple du dopage du graphène par le couple rédox O₂/H₂O tel que démontré par Lévesque et coll. est présenté schématiquement à la Figure 1.11(b) [217]. À la figure, E_{dopant} est défini comme étant E_{ox} pour une réaction d'oxydation du graphène ou E_{red} pour un réaction de réduction, alors que E_{redox} = 1/2(E_{ox} + E_{red}). L'équation de réduction de l'oxygène moléculaire solvaté est :



Cette réaction exprime le fait que l'oxygène capture des électrons du graphène pour ultimement former de l'eau, ce qui assigne effectivement le niveau de Fermi du graphène au potentiel de réduction de l'oxygène. Un transfert efficace des électrons nécessite une convolution entre la distribution des états du dopant (gaussiennes bleue et rose à droite de la figure) et de la densité d'états de l'électrode (graphène, profil triangulaire à la gauche de la figure).

1.1.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du graphène sont tout aussi fascinantes que les propriétés électroniques desquelles elles découlent, car autant répondent-elles remarquablement bien aux lois fondamentales, autant réservent-elles un potentiel de découverte de phénomènes nouveaux. D'une part, la physique du système fait en sorte

que l'absorption de la lumière sur une large gamme d'énergie peut être décrite en termes de constantes fondamentales. Cette exquise simplicité n'est brisée qu'aux extrêmes en énergie, dans l'ultraviolet ou dans l'infrarouge. D'une autre part, l'interaction lumière-matière dans le graphène est suffisamment forte pour permettre de distinguer à l'œil nu une couche de l'épaisseur d'un atome, ce qui n'a pas manqué d'émerveiller l'auteur de cette thèse plus d'une fois.

1.1.4.1 Mécanismes d'absorption de lumière

Nous allons maintenant décrire les principaux mécanismes à l'œuvre lors de l'absorption de lumière en champ lointain par le graphène. Nous en distinguons deux : les transitions intra- et interbandes. Un troisième mécanisme, le plasmon de surface, peut apparaître dans des circonstances particulières, par exemple en champ proche ou dans un matériau microstructuré ou endommagé.

Transitions interbandes L'absorption de photons d'énergie supérieure à $2|E_F|$ induit des transitions verticales entre les bandes π et π^* du cône de Dirac [Figure 1.12(b)], c'est-à-dire que la quantité de mouvement transférée par le photon est négligeable par rapport à la quantité de mouvement de l'électron. Les transitions interbandes sont responsables de la fameuse conductivité optique universelle du graphène monocouche qui est observable sur une gamme d'énergie s'étendant d'environ $2|E_F|$ (généralement dans l'infrarouge) au visible. Dans ce régime, la conductivité optique du graphène est facilement calculable et peut être exprimée uniquement en fonction de constantes fondamentales [2, 9, 207, 249, 272, 293]. Pour une incidence normale, la transmittance T d'un feuillet de graphène est donnée par [207] :

$$\begin{aligned} T &= \left(1 + \frac{2\pi\sigma}{c}\right)^{-2}, \\ &= \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2}, \\ &\approx 1 - \pi\alpha \simeq 0,977, \end{aligned} \tag{1.16}$$

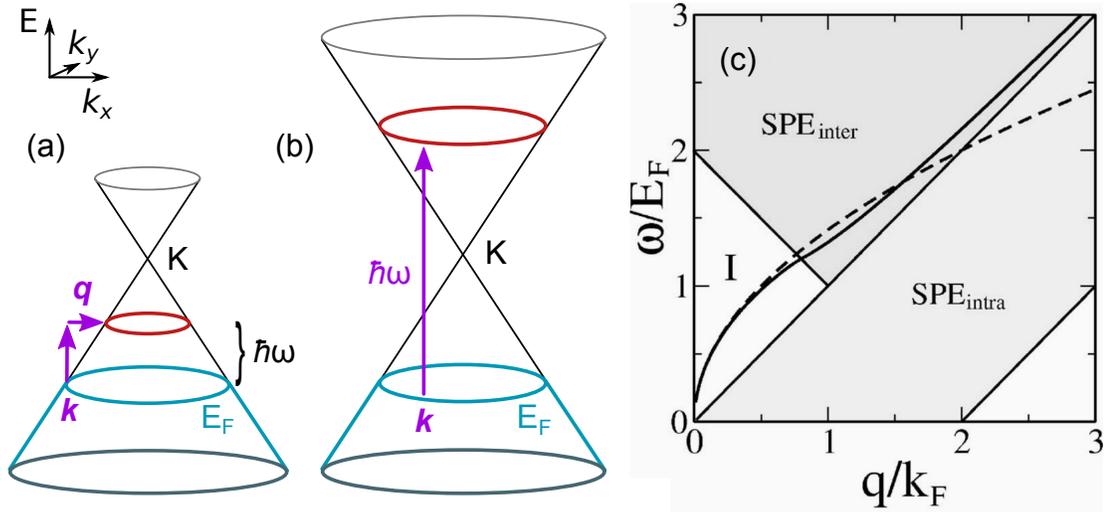


Figure 1.12 – Représentation schématique des transitions optiques dans le graphène dopé de type p . Les transitions dans le graphène dopé de type n sont similaires. (a) Transitions intrabandes. (b) Transitions interbandes. (c) Dispersion des plasmons 2D du graphène (tracé noir gras). Le tracé en pointillés est la dispersion de plasmons 2D normaux. Les zones dénotées SPE inter et intra réfèrent aux transitions interbandes et intrabandes (*single-particle excitations*). Reproduit avec permission à partir de Hwang et Das Sarma [160], © 2007 American Physical Society.

où $\alpha = e^2/\hbar c$ est la constante de structure fine et σ est la conductivité dynamique à haute fréquence (courant alternatif, CA) :

$$\text{Re}[\sigma(\omega)] = \sigma = \frac{e^2}{4\hbar}, \quad (1.17)$$

qui est différente de la conductivité statique (courant continu, CC). Une dérivation qualitative du résultat de l'Équation (1.16) est disponible dans les informations supplémentaires de l'article de Nair et coll. [272].

La situation est plus compliquée en ce qui concerne le graphène bicouche et multicouche. Dans ces systèmes, des transitions interbandes deviennent possibles entre les sous-bandes [365]. Ces transitions surviennent à une énergie comparable au paramètre d'interaction entre les couches (~ 400 meV). De plus, tel que mentionné ci-haut, il est possible d'ouvrir une petite bande interdite dans le graphène bicouche

en appliquant une différence de potentiel entre les deux feuillets [281]. Des transitions interbandes de l'ordre de 200 meV deviennent alors permises [393].

Transitions intrabandes La conservation de quantité de mouvement exige que l'absorption intrabande d'un photon par des porteurs de charge libres soit accompagnée d'une diffusion élastique sur des phonons ou des défauts. La Figure 1.12(a) montre le processus où la quantité de mouvement finale du porteur sera ainsi proportionnelle à $\mathbf{k} - \mathbf{q}$, transférant $\hbar\mathbf{q}$ lors de la collision. L'absorption intrabande est donc causée par la « friction » du système et nous pouvons trouver une description simple de la réponse optique des porteurs libres dans le modèle de Drude [147, 158] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + i\omega\tau}. \quad (1.18)$$

Dans l'Équation (1.18), σ est la conductivité en courant alternatif (CA), σ_0 est la conductivité en courant continu (CC), τ est le temps de diffusion des électrons et ω est la fréquence angulaire de la lumière.

Plasmons Un plasmon de surface est une onde électromagnétique qui se propage à l'interface entre un conducteur et un diélectrique. Il est accompagné d'oscillations collectives et transversales des électrons de la surface [164]. Les plasmons de surface ne peuvent pas être excités en champ lointain dans le graphène parce qu'il y a une grande différence entre la quantité de mouvement du photon et plasmon, mais ils peuvent l'être en champ proche [242, 246]. Il est néanmoins possible de créer des modes plasmoniques localisés par la formation de motifs dans le graphène de taille inférieure à la longueur d'onde de la radiation (p. ex. microrubans) [178, 352].

La dispersion du plasmon bidimensionnel du graphène diffère de l'expression habituelle, car les fermions de Dirac sont dénués de masse [160]. Elle est donnée par :

$$\omega_{\text{plasmon}} = \sqrt{\frac{g_s g_v e^2 E_F q}{2\kappa}}, \quad (1.19)$$

avec q pour le vecteur d'onde, $g_{s,v} = 2$ pour la dégénérescence de spin et de vallée, $\kappa \approx 2,5$ pour la constante diélectrique et $E_F = \hbar v_F \sqrt{4\pi n / g_s g_v}$ (rappelons que v_F est la vitesse de Fermi et n est la densité de porteurs). La Figure 1.12 montre la dispersion du plasmon 2D du graphène (tracé gras) en comparaison au modèle habituel (tracé pointillé). Dans le graphique, nous retrouvons aussi deux zones grises délimitant l'absorption intrabande et interbande. Dans ces zones, le plasmon n'est pas stable et l'absorption se fait par l'excitation d'un porteur unique (*single-particle excitation*, SPE), et non par un mode collectif.

Le terme « plasmon » désigne aussi les excitations collectives de haute énergie impliquant les électrons des bandes π et σ . Ces plasmons apparaissent néanmoins dans l'ultraviolet (UV) [97, 127].

1.1.4.2 Conductivité optique

Nous allons maintenant présenter la revue de littérature concernant la conductivité optique du graphène entre l'ultraviolet et le lointain-infrarouge pour dégager les principales contributions expérimentales et théoriques (voir Figure 1.13). Cette revue nous permettra de situer le travail original exposé dans la thèse, mais aussi de comprendre les phénomènes optiques, souvent communs avec les nanotubes de carbone, entrant en jeu lors de l'interaction entre la lumière et le graphène.

Ultraviolet Dans l'ultraviolet, Kravets et coll. ont mesuré un pic d'absorption à 4,6 eV (annoté à la Figure 1.13) attribué à la singularité de Van Hove du point M (point de selle) [200]. Ce pic étant attendu à 5,2 eV dans un modèle sans interactions électron-électron, les auteurs ont proposé un ramollissement du mode dû à des effets excitoniques. Les interactions à plusieurs corps sont en effet importantes dans le graphène, car l'écrantage des interactions coulombiennes entre les porteurs de charge est faible, en conséquence d'un plan d'une épaisseur atomique et d'une densité d'états qui s'estompe au point de Dirac [246]. Mak et coll. [251] et Chae et coll. [68] ont noté l'asymétrie du pic, une caractéristique qui n'est pas capturée par les calculs *ab initio* [378]. Ces auteurs ont montré qu'il est possible d'ajuster un

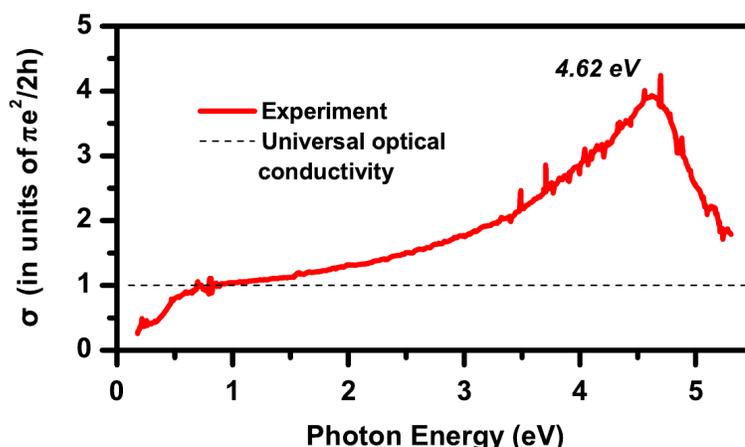


Figure 1.13 – Conductivité optique du graphène dans l’intervalle d’énergie allant de 0,2 à 5,5 eV. Le maximum d’absorbance à 4,62 eV correspond à la transition à la singularité de Van Hove du point M. La ligne pointillée montre la conductivité optique universelle (constante) du graphène, qui est valide sur une gamme restreinte d’énergie (environ de 0,5 à 1,5 eV). À basse énergie ($\sim 0,5$ eV), une fonction de marche causée par le blocage de Pauli est observable. Reproduit avec permission à partir de Mak et coll. [251], © 2011 American Physical Society.

profil de Fano (voir § 2.1) à la bande d’absorption. Il appert que la transition excitonique entrerait en interaction avec le continuum d’états électroniques pour former une résonance de Fano.

Du visible au proche-infrarouge Dans le graphène monocouche, les transitions interbandes $\pi \rightarrow \pi^*$ répondant à l’approximation du cône de Dirac produisent une conductivité optique constante (pour un faisceau normal à la surface) de $e^2/4\hbar$ (ou $1 - T = \pi\alpha$) [207], à condition que l’énergie du photon soit largement supérieure à la température et à $2|E_F|$ (ligne pointillée de la Figure 1.13). Pour du graphène à deux ou plusieurs couches, la transmittance dans une gamme spectrale excluant les transitions entre les sous-bandes devrait être simplement égale à $1 - T = N\pi\alpha$ où N est le nombre de couches [272].

Expérimentalement, il a été vérifié par Nair et coll. [272] et Mak et coll. [249] que l’absorbance du graphène est, pour la plus grande part, indépendante de la fréquence de la lumière, et ce, du proche-infrarouge jusqu’au visible (environ 0,5-

1,5 eV). Mak et coll. ont trouvé une atténuation $1 - T = (2,28 \pm 0,14) \%$, en excellent accord avec la valeur universelle attendue de $\pi\alpha = 2,29 \%$ [249]. De même, Nair et coll. sont arrivés à une valeur de $1 - T = (2,3 \pm 0,1) \%$ [272]. Ces mêmes auteurs mentionnent que la conductivité optique dans le visible montre une résilience étonnante aux déformations du spectre électronique, alors qu'à ces énergies, les bandes ne collent plus à l'approximation du cône. L'absorption indépendante de la fréquence flanche à haute énergie lorsque la contribution du pic excitonique dans l'UV devient importante [251].

À basse énergie, à la frontière du moyen-infrarouge, nous retrouvons une fonction de marche dont la position est variable et dépendante du potentiel chimique (niveau de Fermi) du système (voir $\sim 0,5$ eV à la Figure 1.13) [223, 365]. En effet, elle est attribuable au principe d'exclusion de Pauli en vertu duquel les transitions interbandes $\pi \rightarrow \pi^*$ entre niveaux occupés sont interdites. Pour un système parfait à $T = 0$ K, la marche devrait être abrupte et sa position donnerait exactement une mesure du potentiel chimique, soit $2|E_F|$. Elle se retrouve néanmoins adoucie par la distribution de Fermi-Dirac et une quantité de désordre inhérente à tout système réel. La capacité de moduler l'absorbance du graphène en fonction du potentiel chimique en fait un matériau intéressant pour les applications optoélectroniques dans l'infrarouge [227].

Donnant à la fois dans le domaine du proche-infrarouge et du moyen-infrarouge, il est possible d'observer les transitions entre les sous-bandes des empilements de graphène bicouche, tricouche et à quelques couches. Du fait que les couches sont en interactions faibles entre elles, il se produit une levée de dégénérescence, de même qu'une courbure des bandes π et π^* à proximité du point de neutralité. La spectroscopie d'absorption permet donc la caractérisation du nombre de couches et de la structure de l'empilement par l'observation des transitions interbandes dans le NIR et le MIR. Le premier rapport d'une transition dans le proche-infrarouge redevable aux transitions entre les sous-bandes de la bicouche de graphène est attribuable à Wang et coll. [365]. Zhang et coll. ont quant à eux démontré par la théorie comment cette transition peut être utilisée pour déterminer la structure élec-

tronique de la bicouche [388]. La spectroscopie NIR/MIR se révèle aussi fort utile pour distinguer les types d'empilement (Bernal, rhomboédrique) de trois couches et plus [224, 248, 250]. Il a aussi été démontré que ces transitions entre les sous-bandes sont dépendantes de la densité de porteurs du système [238, 365].

Moyen-infrarouge Le moyen-infrarouge est le domaine qui concerne le plus cette thèse et c'est précisément dans cette région que l'on retrouve une fenêtre de transparence entre l'absorption due aux transitions interbandes ($\pi \rightarrow \pi^*$) et celle des transitions intrabandes (Drude). Or, il s'avère qu'il s'agit aussi du domaine d'énergie des phonons que l'on sait être inactifs en infrarouge pour le graphène monocouche, alors que l'on retrouve un mode permis dans le graphène bicouche et multicouche. Nous avons mentionné précédemment que, en vertu de sa dimensionnalité et de sa densité d'états ténue, le graphène a peu de possibilités d'écranter des charges, ouvrant donc la porte aux interactions à plusieurs corps. Nous disposons aussi de moyens afin d'induire des transitions optiques dans l'infrarouge, dont la microstructuration pour activer des modes de plasmons de surface et l'utilisation d'un champ électrique perpendiculaire dans la bicouche de graphène pour permettre des transitions interbandes au travers une petite bande interdite.

Graphite Comme beaucoup de sujets concernant le graphène, la spectroscopie infrarouge a tout d'abord été pratiquée sur le graphite. Les premières mesures fiables en réflexion proviennent de Nemanich et coll. [274] et Underhill et coll. [360]. Les mesures de Nemanich et coll. font état d'un mode hors plan de symétrie A_{2u} à 868 cm^{-1} et d'un mode dans le plan de symétrie E_{1u} à 1588 cm^{-1} [274]. Ils notent aussi que les phonons portent des charges effectives de $0,08 e$ et $0,41 e$, respectivement. Pour leur part, Underhill et coll. ont travaillé sur un composé d'intercalation graphite / FeCl_3 à différents stades de dopage [360]. Ils ont trouvé que le mode E_{1u} à 1588 cm^{-1} se déplace vers les basses fréquences avec le dopage. Nous remarquons que, au fil de l'intercalation, la bande de phonons du graphite passe d'une résonance, à un profil asymétrique, à une antirésonance.

La règle de Zallen stipule qu'un cristal homonucléaire ayant une maille primitive composée de trois atomes ou plus possède des modes de phonons actifs en infrarouge [384]. L'activité infrarouge du graphite s'explique donc par le fait que sa maille élémentaire comporte quatre atomes. Néanmoins, l'explication microscopique de l'apparition d'un dipôle lors de la vibration provient du modèle *bond-charge* de Phillips [167, 296]. Dans ce portrait, les liaisons π portent une charge partielle et ces charges oscillent par rapport à la propre oscillation des noyaux, générant ainsi un dipôle. Conceptuellement très proche du modèle *bond-charge*, le modèle du phonon chargé de Rice a été appliqué au graphite par Manzardo et coll. [254, 313]. Les principales caractéristiques du mode de phonons du graphite à 1588 cm^{-1} peuvent être capturées par ce modèle, dont le profil de Fano et l'importante force d'oscillateur.

Résonance de Fano Dans le graphène, les interactions à plusieurs corps sont responsables de la résonance de Fano du pic excitonique dans l'ultraviolet [68, 251]. La signature de la résonance de Fano peut aussi être observée dans le spectre moyen-infrarouge du graphène bicouche (ou plus) et, à l'instar du pic dans l'UV, elle est la conséquence d'une interaction à plusieurs corps, cette fois entre un phonon et un continuum de nature électronique. Les bicouches de graphène disposent d'un mode de phonons actif en infrarouge, le E_{1u} , qui apparaît à environ 1590 cm^{-1} ($\sim 200\text{ meV}$), et elles sont aussi dotées de transitions électroniques d'énergie adéquate pour coupler à ce phonon. La résonance de Fano du mode de phonons E_{1u} a été observée pour la première fois par Zhang et coll. alors qu'ils s'intéressaient à la modulation d'une petite bande interdite dans les bicouches de graphène, laquelle est ouverte par l'application d'un champ électrique perpendiculaire au graphène [393]. La transition interbande $2 \rightarrow 3$ de nature excitonique (au travers de la petite bande interdite) apparaît aux environs de 200 meV et elle peut ainsi coupler au mode de phonons [346]. Tang et coll. ont montré que cette résonance de Fano peut être ajustée par le contrôle du champ électrique perpendiculaire, mais aussi par dopage électrostatique de la bicouche. Ces auteurs parlent d'un couple phonon-exciton à cause de la nature de la transition interbande. La résonance de Fano dans le gra-

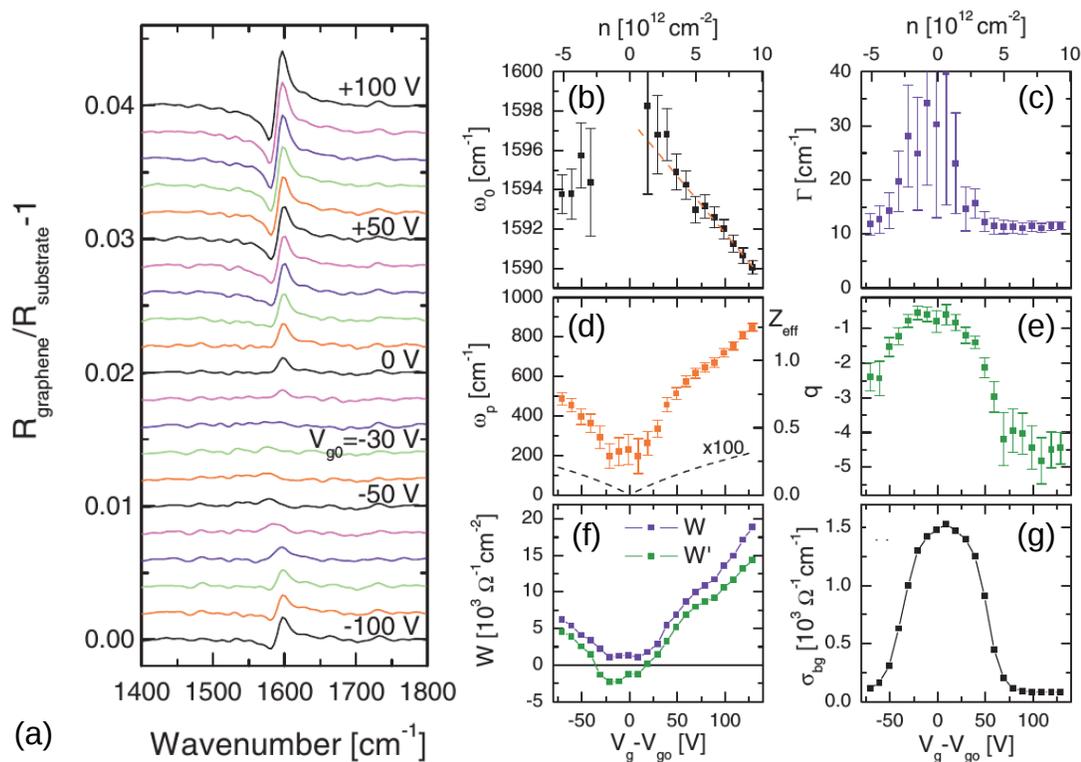


Figure 1.14 – Résonance de Fano de la bicouche de graphène et paramètres d’ajustement. (a) Spectres de réflectivité infrarouge de la bicouche de graphène sur Si/SiO₂ 300 nm pour différents potentiels de grille V_{g0} montrant la résonance de Fano du mode E_u. La ligne de base a été retirée. (b) Fréquence du phonon, ω_0 . (c) Largeur de bande, Γ . (d) Fréquence de plasmon, ω_p . (e) Facteur de forme, q . (f) Force du phonon W et aire du pic W' . (g) Conductivité électronique du signal de fond σ_{bg} . Adapté avec permission à partir de Kuzmenko et coll. [205], © 2009 American Physical Society.

phène bicouche a aussi été l’objet de l’attention de Kuzmenko et coll. [205] [voir Figure 1.14(a)]. À la différence de Tang et coll., ces derniers auteurs ont utilisé une seule électrode de grille pour moduler le potentiel chimique afin de faire varier la résonance de Fano, avec possiblement pour effet de briser la symétrie de la bicouche et d’ouvrir une petite bande interdite. Kuzmenko et coll. ont proposé que le mode de phonons interagisse avec les transitions $2 \rightarrow 3$ et $3 \rightarrow 4$, ce qui a pour effet de l’amollir, de l’amincir et de diminuer l’asymétrie [voir Figure 1.14(b) à (g)]. Ils notent aussi que l’intensité du mode de phonons est rehaussée par le dopage par

le biais du mécanisme du phonon chargé ; les auteurs mentionnent en particulier que la charge effective à haut dopage surpasse l'unité, une valeur comparable aux composés ioniques. Cappelluti et coll. ont travaillé à étendre le modèle du phonon chargé à la bicouche de graphène [63, 64]. En partant d'un hamiltonien comprenant des interactions électron-phonon, ils ont démontré que le profil de Fano et la modulation de la bande en fonction du dopage peuvent être obtenus dans le cadre de ce modèle.

Le cas de la tricouche a été étudié par Lui et coll. pour les deux empilements possibles (ABA et ABC). Ils ont trouvé que la résonance de Fano est aussi observable dans ce système, mais avec un comportement différent en fonction de l'empilement. En effet, bien que la tricouche ABA montre une résonance de Fano au point de neutralité, cette dernière se trouve à être faiblement modulée par le dopage. Au contraire, l'empilement ABC n'exhibe pas de signal lorsque le graphène est intrinsèque, mais une forte modulation de la résonance de Fano (amollissement, élargissement, rehaussement) apparaît lorsque le potentiel chimique est modifié. Cette différence de comportement est attribuée à l'énergie d'interaction entre les couches (*interlayer hopping*) qui est plus faible pour ABC (~ 370 meV) que pour ABA (~ 520 meV). En conséquence, le recouvrement du mode de phonons (200 meV) avec les transitions entre les sous-bandes est plus important dans le cas de l'empilement ABC.

Le graphène à quelques couches a été étudié par Liu et coll. par la technique de réflexion totale interne atténuée (ATR) pour suivre la variation de la résonance de Fano de l'empilement de quelques couches en fonction d'un dopage chimique (type *n* et *p*) [229]. Ils ont obtenu ainsi une modulation de l'intensité et du facteur de forme de la résonance de Fano. Dans une étude systématique de l'empilement du graphène à quelques couches ($N=3-6$, Bernal ou rhomboédrique), Li et coll. ont utilisé la microscopie infrarouge d'un synchrotron pour mesurer l'interaction du mode de phonons à 200 meV avec les transitions interbandes, dont l'énergie est dépendante de l'empilement et du nombre de couches [224]. L'empilement rhomboédrique (ABC) résulte en une résonance de Fano plus intense que l'empilement Bernal (ABA), conséquence de la structure électronique distincte de chacun des empilements.

Autant que nous sachions, aucune signature d'interactions électron-phonon, telle que la résonance de Fano, n'a été rapportée dans l'infrarouge pour le graphène monocouche. Il s'agit là d'un résultat attendu puisqu'aucun mode de phonons n'est de symétrie adéquate pour être actif en infrarouge.

Dans un effort pour créer une fenêtre de transparence ajustable dans l'infrarouge, Yan et coll. ont façonné du graphène bicouche en rubans d'une largeur allant de 80 à 130 nm [375]. Par le contrôle de la largeur du ruban, l'énergie d'absorption du mode de plasmons (lumière polarisée perpendiculairement au ruban) peut être ajustée aux environs de l'énergie du mode de phonons de la bicouche, permettant ainsi l'interaction et l'apparition d'une résonance de Fano. Par l'utilisation du dopage chimique et électrostatique, ils font la preuve que la résonance de Fano peut être ajustée alors que la bande d'absorption du plasmon se déplace en énergie.

Plasmonique La plasmonique en infrarouge dans le graphène a généré de nombreux développements dans les dernières années, et les premiers articles de revue sont apparus récemment [137, 233, 242]. L'existence des plasmons a été révélée par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) [47], mais ils peuvent aussi être observés en microscopie électronique à balayage (MEB) [395] et en champ proche [71, 114, 115]. Hwang et Das Sarma [160] et Jablan et coll. [164] ont beaucoup travaillé à la description théorique des plasmons du graphène dans l'infrarouge. Toujours en théorie, le couplage entre un oscillateur dipolaire et le plasmon du graphène a été exploré par Koppens et coll. [198], notant au passage qu'il s'agit d'un système proposant une forte interaction lumière-matière. Le même groupe s'est intéressé à l'ingénierie des plasmons du graphène comme moyen d'en faire un absorbeur extraordinaire de radiation infrarouge [353]. Leur analyse théorique démontre que la microstructuration du graphène en nanodisques permet d'induire une absorption de ~ 100 % de la lumière sur une bande restreinte dans l'infrarouge. L'interaction et l'excitation des plasmons avec des électrons libres ont été étudiées par García de Abajo [126]. Ils ont simulé l'interaction entre un faisceau d'électrons et des nanodisques de graphène pour montrer qu'il est possible d'exciter plusieurs modes de

résonance des plasmons. Low et coll. se sont intéressés aux plasmons du graphène bicouche [234]. Ils ont fait un modèle théorique permettant de simuler les résonances de plasmons dans l'infrarouge, ainsi que le couplage de cette résonance au mode de phonons de la bicouche de graphène. L'approche généralement adoptée afin de permettre le couplage de la lumière en champ lointain à la résonance de plasmons consiste à façonner le graphène en microstructures (micro-, nanorubans, microdisques, etc.) [178, 373, 375, 376]. Gao et coll. ont plutôt démontré l'excitation des plasmons par l'utilisation d'un guide d'onde [125]. Une méthode originale et plutôt spectaculaire permettant de coupler la radiation électromagnétique avec les modes de plasmons est l'utilisation d'ondes acoustiques [111, 326]. Une approche utilisée par certains auteurs afin de contrôler les propriétés des plasmons est de fabriquer des structures hybrides comprenant des motifs métalliques [105, 106, 271]. Par ailleurs, les plasmons peuvent être atténués par les phonons du substrat de SiO₂ [376] et ils peuvent interagir avec les phonons du graphène [92, 165, 375].

Magnétospectroscopie Le groupe de H. L. Stormer a effectué des mesures en infrarouge dans un champ magnétique perpendiculaire pour mesurer les niveaux de Landau dans le graphène monocouche [150, 170]. Ils peuvent ainsi étudier la résonance de cyclotron [150] et déterminer des paramètres tels que la vitesse de bande (évaluée à $\sim 1,1 \times 10^6$ m/s) [170]. Fait intéressant, dans les données des deux articles, nous pouvons dénoter la présence d'une résonance de Fano à ~ 200 meV que les auteurs négligent comme étant une harmonique du 60 Hz.

Bicouche : bande interdite ajustable Tel que mentionné précédemment, l'ouverture d'une bande interdite dans le graphène bicouche par un champ électrique perpendiculaire peut être observée par spectroscopie infrarouge, car les transitions interbandes qui y sont associées surviennent aux environs de 200-300 meV [247, 393]. Kuzmenko et coll. ont su tirer avantage de la spectroscopie infrarouge du graphène bicouche pour en extraire les paramètres utilisés dans le modèle des liaisons fortes [206]. Les paramètres obtenus sont en accord général avec les calculs pre-

nant en compte les effets d'écrantage, mais présentent des différences appréciables avec les modèles ne tenant pas compte des interactions électron-électron et électron-phonon.

Caractérisation et dynamique des charges Des expériences en spectroscopie infrarouge et THz ultrarapide ont été effectuées par [Choi et coll.](#) sur du graphène épitaxial de quelques couches [72]. Leurs principales conclusions sont que la photoexcitation est dominée par un excès de trous et que la recombinaison suit une décroissance exponentielle simple avec un temps caractéristique de 1,2 ps. Par la technique ATR, [Bermudez et Robinson](#) ont étudié l'adsorption de molécules sur le graphène. D'abord, ils ont observé l'apparition d'une large bande d'absorption de nature électronique induite par l'adsorption de molécules (effet accru par molécules polaires), dont la provenance reste indéterminée. Ensuite, leurs spectres montrent que les groupements C–H (provenant probablement de défauts) couplent de façon non adiabatique au continuum électronique du graphène pour donner des antirésonances (effet Fano). [Yan et coll.](#) ont utilisé la spectroscopie infrarouge (MIR/FIR) pour caractériser des gaufres recouvertes de graphène [377]. Selon eux, l'infrarouge est une technique non invasive et avantageuse qui donne accès à plusieurs paramètres intéressants, dont le nombre de couches de graphène, le niveau de dopage, la résistance de feuille, la mobilité des porteurs et le taux de diffusion. La spectroscopie infrarouge pourrait donc se retrouver implémentée systématiquement dans une éventuelle industrie du graphène.

Applications Dans le contexte de l'infrarouge, le graphène est un matériau fort prometteur dans des applications optoélectroniques, car sa faible densité d'états à proximité du point de Dirac rend facile la modulation de sa densité de porteurs. Les effets de confinement et l'électrodynamique particulière confèrent aussi au graphène plusieurs éléments potentiellement utiles à exploiter (plasmons, fenêtre de transparence induite par une résonance de Fano avec les phonons, transitions interbandes modulables) pour l'opération de dispositifs optiques dans la bande C des télécoms

($\sim 1,5 \mu\text{m}$) [221]. Le premier modulateur optoélectronique à base de graphène a été démontré par Liu et coll. qui ont déposé un feuillet de graphène sur un guide d'onde de silicium légèrement dopé [227]. En imposant une différence de potentiel entre le graphène et le guide d'onde, la densité de porteurs pouvait alors être modulée à une fréquence atteignant 1 GHz, ce qui permet d'obtenir une atténuation de $0,1 \text{ dB} \mu\text{m}^{-1}$ entre $1,35$ et $1,6 \mu\text{m}$. Dans une itération subséquente, ils ont réussi à obtenir une atténuation allant jusqu'à $0,16 \text{ dB} \mu\text{m}^{-1}$ pour une tension de seulement 5 V [228]. Un modulateur fonctionnant en transmission sur une gamme étendue allant de 10 à $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ a été réalisé par Ren et coll. [312]. Dans l'infrarouge, ce modulateur permet d'obtenir une modulation équivalente à une unité de conductivité optique ($\pi e^2/2\hbar$), alors que dans le lointain-infrarouge, l'atténuation atteint presque 30 unités de conductivité. Finalement, Li et coll. ont enroulé du graphène à plusieurs couches (jusqu'à sept) autour d'une microfibre optique optimisée pour la bande C ($\sim 1,5 \mu\text{m}$) dans l'infrarouge [221]. Une modulation de 38 % a été obtenue par l'utilisation d'une pompe optique dans le proche-infrarouge (789 nm) à une fréquence de 200 GHz.

Désordre Bien que beaucoup de travaux théoriques [290, 291, 357] et expérimentaux [70, 99, 138] ont porté sur le désordre dans le graphène (§ 1.1.2.2), en ce qui concerne son effet sur le spectre infrarouge de ce système, nous ne pouvons citer que des travaux théoriques de Peres et coll. [293] et de Yuan et coll. [383]. En particulier, par des calculs dans le cadre du modèle des interactions fortes, Yuan et coll. se sont penchés sur l'influence d'une gamme complète de défauts [383]. Ils sont arrivés à la conclusion que le désordre amenuise les transitions à haute énergie, mais qu'il induise aussi des états localisés près du point de neutralité, en accord avec le rapport de Peres et coll. [293]. Ils notent qu'une faible quantité de défauts est suffisante pour faire une addition notable à la conductivité optique dans le moyen-infrarouge.

Lointain-infrarouge L'absorption optique dans le lointain-infrarouge est principalement causée par des transitions intrabandes qui résultent en une forte compo-

sante de Drude [85, 91, 103, 139, 158, 213, 246] pouvant atteindre une conductivité optique de 4 à 100 $e^2/4\hbar$ [223]. Dans le cadre de la théorie de transport de Boltzmann, la conductivité à haute fréquence a une forme $\sigma(\omega) = iD/\pi(\omega + i\Gamma)$ où Γ est le taux de diffusion et le préfacteur $D = (v_F e^2/\hbar)\sqrt{\pi|n|}$ est le poids de Drude pour des fermions de Dirac, avec n comme densité de porteurs [158]. Dans les matériaux classiques, $D = \pi n e^2/m^*$ où m^* est la masse effective. La correspondance du modèle de Drude avec l'expérience n'est pourtant pas parfaite. Horng et coll. ont montré avec aplomb la présence d'un pic de Drude qui se développe avec l'augmentation de la densité de porteurs, mais du même coup ils ont établi que le poids de Drude D expérimental est systématiquement inférieur au modèle n'incluant pas d'interactions électron-électron [158]. Abedinpour et coll. arrivent à la même conclusion par des calculs théoriques par lesquels ils démontrent que le poids de Drude et la fréquence plasmon du graphène sont fortement renormalisés par les interactions électron-électron [1].

La spectroscopie dans le lointain-infrarouge et le THz permet donc d'estimer la conductivité statique du graphène par l'entremise du modèle de Drude, mais aussi la densité de charges, le taux de diffusion [377] et la dynamique des porteurs [72]. Par cette technique, la mobilité sur différents substrats peut être évaluée [188] et elle peut même être implémentée en imagerie pour la cartographie des fluctuations locales de la densité et de la dynamique des porteurs libres [355].

De plus, on s'attend à ce que les modes de plasmons dans le graphène soient fortement influencés par un champ magnétique, car la fréquence de cyclotron des porteurs est comparable à la fréquence du plasmon [374], des effets qui ont été observés expérimentalement [79, 374]. En étudiant du graphène épitaxial sur SiC, Crassee et coll. soulèvent que les défauts morphologiques du SiC et les ondulations du graphène sont suffisants pour briser l'invariance translationnelle et ainsi donner naissance à une résonance de magnétoplasmons [79]. Adoptant plutôt une approche de microstructuration, Yan et coll. ont aussi observé des résonances de magnétoplasmons apparaissant dans des microdisques de graphène [374]. Par leurs mesures, ils

ont réussi à distinguer des modes qu'ils attribuent respectivement aux bords des disques et à la phase continue.

Comme nous venons de le voir, le graphène rassemble plusieurs qualités essentielles pour des applications optoélectroniques dans le THz. Son absorbance peut être modulée par la variation de la densité de charge, ce qui peut être aisément atteint par dopage électrostatique [312], chimique [377] ou même actuation optique [368]. De hautes fréquences de modulation peuvent être atteintes par le dopage électrostatique [330, 331] et l'actuation optique [221, 368].

1.1.4.3 Effet Raman de résonance

La spectroscopie Raman du graphène est une technique mature et plusieurs ressources peuvent être trouvées dans la littérature du graphène [118, 253, 317], ainsi que dans plusieurs revues du Raman des nanotubes (p. ex. Dresselhaus et coll. [94]). Le livre de Jorio et coll. constitue en particulier une référence essentielle sur laquelle nous nous baserons pour cette section [176]. Nous allons ici faire une rapide revue des concepts de base de la spectroscopie Raman du graphène.

Tout d'abord, l'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Dans ce processus, un électron est excité à un niveau virtuel par un photon incident et il échange de l'énergie avec le réseau en émettant (Stokes) ou en absorbant (anti-Stokes) un phonon. Le photon ainsi diffusé se trouve décalé en énergie. Si l'énergie du photon incident correspond à l'énergie de transition de l'électron vers un niveau réel d'énergie, la probabilité de diffusion est fortement accrue et le processus est alors dit « résonant ». En général, le photon n'échange de l'énergie qu'avec un seul mode de phonons d'une quantité de mouvement $q \approx 0$; il s'agit d'un processus de 1^{er} ordre. Des modes harmoniques ou de combinaison peuvent être observés si surviennent deux événements de diffusion ou plus. Dans ces processus d'ordre supérieur, la restriction $q \approx 0$ est levée et des modes de phonons de quantité de mouvement plus élevée peuvent être impliqués, bien que la quantité de mouvement totale doive toujours être conservée.

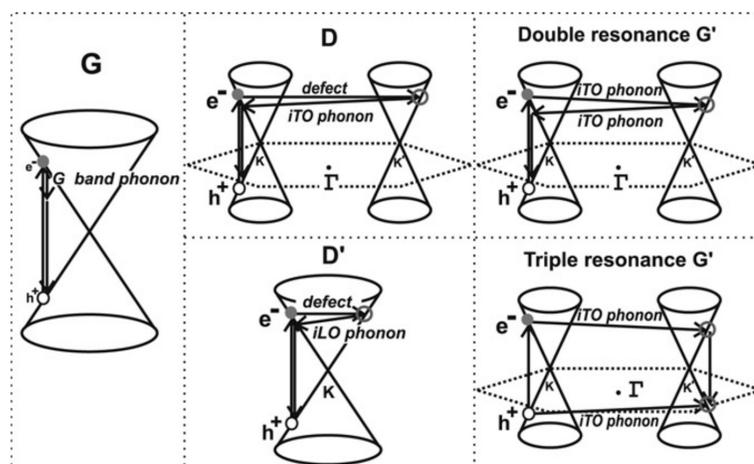


Figure 1.15 – Représentation schématique des processus de diffusion Raman. Gauche : Processus de diffusion de premier ordre de la bande G. Centre : Processus de diffusion de deuxième ordre et de double résonance à un phonon et une collision élastique en intervalle (haut, bande D) et intravallée (bas, bande D'). Droite : Processus de diffusion de deuxième ordre à deux phonons pour la bande G' (2D) en double résonance (haut) et en triple résonance (bas). Reproduit à partir de Malard et coll. [253], © 2009, avec la permission d'Elsevier.

Bande G La bande G est présente dans tous les systèmes de carbone sp² et elle correspond au mode d'élongation C–C dans le plan du graphène (symétrie E_{2g}), comprenant ainsi les branches optiques transversales dans le plan (iTO) et longitudinales (LO) (dégénérées à Γ). La force du lien C–C et la faible masse des atomes de carbone confèrent à la bande G une fréquence d'environ 1 580 cm⁻¹ [176]. Le processus de diffusion résonant est du premier ordre, tel que représenté schématiquement au panneau de gauche de la Figure 1.15.

Interactions électron-phonon Tel que décrit par Jorio et coll., la fréquence de la bande G correspond à une période d'oscillation des atomes de carbone de 22 fs [176], alors que le temps de relaxation d'un état électronique excité (diffusion sur des impuretés, électron-électron, électron-phonon) est de l'ordre de la centaine de femtosecondes. Par conséquent, les atomes de carbone ont la possibilité d'effectuer plusieurs périodes de vibration avant que l'électron ne relaxe. L'approximation

adiabatique n'est donc pas appropriée, car les électrons et les phonons sont en forte interaction, ce qui cause une dépendance de la bande G sur la densité de porteurs.

Avec le dopage, le mode de la bande G se durcit et sa largeur de bande diminue. Il s'agit là d'un effet d'interactions électron-phonon où une anomalie de Kohn amollit le mode de phonons par l'écrantage des ions quand $q = 2k_F$ [197]. Or, le dopage augmente k_F et, par conséquent, l'écrantage du mode de phonons se trouve rapidement diminué.

Bande D Le désordre brise la symétrie translationnelle du réseau. En d'autres termes, les collisions élastiques sur les défauts donnent accès à des phonons de $q \neq 0$. En principe, la relaxation de la règle de conservation de la quantité de mouvement permettrait d'activer des modes de phonon de n'importe quel q . Néanmoins, les processus de résonance qui connectent des états électroniques réels prennent un poids démesuré dans le signal total et ils seront les seuls importants en réalité. Ainsi, la bande D est dite de double résonance (voir Figure 1.15, panneau du haut, au centre). La double résonance peut être séparée ainsi : une première résonance survient à l'excitation de l'électron par un photon vers un niveau d'énergie électronique réel si l'énergie insufflée par le photon correspond exactement à l'énergie requise pour la transition. Ensuite, la deuxième résonance fait référence à la diffusion de l'électron par l'émission (ou l'absorption) d'un phonon de q permettant de relier un état électronique réel (intra- ou intervallée). La conservation de la quantité de mouvement totale est assurée par la collision élastique sur un défaut qui ramène l'électron à son k original, d'où le photon est émis. À cause de la double résonance, la bande D est dispersive, c'est-à-dire que sa fréquence est fonction de l'énergie d'excitation. Pour une énergie d'excitation de 2,41 eV, la bande D apparaît à $1\,345\text{ cm}^{-1}$. La bande D', observable à $1\,626\text{ cm}^{-1}$ pour une excitation à 2,41 eV, est aussi une bande faiblement dispersive attribuable aux défauts (Figure 1.15, panneau du bas, au centre).

Il est possible de quantifier les défauts dans le réseau du graphène par le ratio de l'intensité de la bande D sur l'intensité de la bande G, le rapport D/G (I_D/I_G). Il n'y a

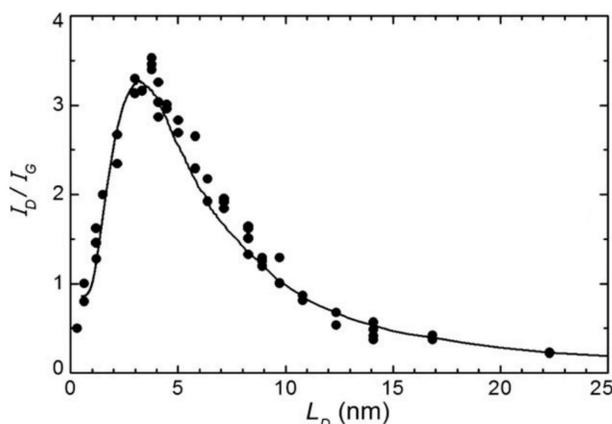


Figure 1.16 – Rapport D/G (I_D/I_G) en fonction de la distance moyenne L_D entre les défauts mesuré en Raman sur des échantillons de graphène monocouche soumis à du bombardement d'ions Ar^+ . La ligne représente un ajustement du modèle des auteurs aux données expérimentales. L'énergie d'excitation est de 2,41 eV. Reproduit à partir de Lucchese et coll. [236], © 2010, avec la permission d'Elsevier.

cependant pas de relation linéaire ; une dépendance non monotone du rapport D/G est plutôt observée dans le graphène bombardé aux ions Ar^+ (voir Figure 1.16). En raison de deux mécanismes en compétition, le rapport D/G montre un maximum en fonction de la distance moyenne L_D entre les défauts [176, 236].

Bande 2D La bande 2D (aussi désignée G' dans la littérature) est une bande attribuable à un processus de diffusion de 2^e ordre impliquant deux phonons. Le processus est donc similaire à celui de la bande D, mais le retour de l'électron à son k initial est obtenu par l'émission (absorption) d'un autre phonon plutôt qu'une collision élastique sur un défaut. Malgré ce que suggère l'appellation « 2D », elle n'est pas reliée aux défauts, ni à la bande D. Elle est dispersive et elle apparaît à environ 2 500-2 800 cm^{-1} .

De par sa nature dispersive, la bande 2D est utile pour caractériser les empilements de graphène. La structure électronique de la bicouche présente deux bandes π et deux bandes π^* . Incidemment, la bande peut être déconvoluée en quatre lorentziennes [117], alors qu'une seule lorentzienne de largeur à mi-hauteur ~ 30 cm^{-1} suffit à décrire la bande 2D d'une monocouche. De plus, la forme turbostratique

présente une seule bande, mais très large (presque deux fois la largeur de la bande de la monocouche) et décalée vers le bleu de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ [117, 317]. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande 2D est souvent considérée comme un indicateur du nombre de couches de graphène [134]. Poncharal et coll. ont cependant démontré qu'une bande 2D fine n'est pas une condition suffisante pour identifier du graphène monocouche, car une bicouche désalignée peut aussi présenter une seule bande [302]. Ils suggèrent alors que le rapport G/2D doit être considéré pour lever l'ambiguïté. Une étude récente par incréments de 1° (de 0° à 30°) montre aussi que la fréquence, intensité et largeur de la bande 2D sont fortement dépendantes de l'angle que forment les bicouches entre elles [189]. En particulier, les angles supérieurs à 10° résultent en une largeur à mi-hauteur de $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$, la largeur du monocouche.

1.2 Buckminsterfullerènes

De la famille des fullerènes, la *buckyball* est l'une des structures ayant le plus marqué la courte histoire de la nanotechnologie et la culture populaire. Baptisé « buckminsterfullerène », le C₆₀ est une molécule composée de 60 atomes de carbone agencés tel un ballon de soccer. Il est le plus petit des fullerènes stables qui comptent aussi des *buckyballs* plus gros tels que le C₇₀ ainsi que les nanotubes de carbone (*fullerene tubules*). Synthétisé pour la première fois en 1985 par Harold Kroto, James R. Heath, Sean O'Brien, Robert Curl et Richard Smalley à la *Rice University* [202], il a suscité une intense activité en recherche dans les années '80 et '90. L'activité s'est atténuée depuis, mais une recherche de « fullerene » sur *Web of Science* dénombre 3 750 publications pour l'année 2012². Kroto, Curl et Smalley ont reçu le prix Nobel de chimie en 1996 pour la découverte du buckminsterfullerène, en particulier, et des fullerènes, en général.

Le C₆₀ solide (réseau fcc) est un isolant avec une bande interdite d'environ 1,8 eV et une configuration électronique $h_u^{10} t_{1u}^0 t_{1g}^0$. Sur réaction avec des alcalins, un com-

²*Web of Science*, <http://webofknowledge.com>. Consulté le 25 février 2014.

posé ionique est formé $A_n^+C_{60}^{n-}$ avec une configuration électronique $h_u^{10}t_{1u}^n t_{2u}^0 s_A^0$. Le dopage de type n permet des transitions électroniques entre les orbitales $t_{1u} \rightarrow t_{1g}$ du C_{60} anionique. Ces transitions apparaissent à environ 1,2 eV avec un épaulement à 0,7 eV. De façon concomitante au dopage, Fu et coll. ont observé l'apparition de vibrations asymétriques dans l'infrarouge d'une intensité anormalement élevée [121]. Rice et Choi ont proposé que le phénomène soit le résultat d'une absorption de phonons chargés, c'est-à-dire que les modes vibrationnels moléculaires du C_{60} acquièrent de la force d'oscillateur électronique à travers un couplage avec les transitions électroniques entre les orbitales t_{1u} et t_{1g} [314]. Le modèle du phonon chargé est décrit en § 2.2.

1.3 Nanotubes de carbone

1.3.1 Description et découverte

La forme tubulaire des fullerènes (Figure 1.17) est généralement désignée sous la dénomination de « nanotubes de carbone ». Exclusivement composés de carbone, ils possèdent un facteur de forme extrêmement anisotrope, car ils présentent un diamètre de l'ordre du nanomètre alors qu'ils ont typiquement une longueur de l'ordre du micromètre. Les nanotubes de carbone sont d'excellents conducteurs électriques et thermiques et disposent de propriétés mécaniques inouïes ainsi que d'une haute stabilité chimique. Ils apparaissent lors de la synthèse sous plusieurs formes (chiralités) de caractères électroniques distincts. On retrouve ainsi des espèces semi-conductrices ou métalliques en fonction de l'angle que forme le réseau d'atomes de carbone de la paroi avec l'axe principal du tube. De plus, les nanotubes peuvent compter plusieurs parois concentriques. On distingue donc le nanotube monoparoi du nanotube à doubles ou à triples parois jusqu'au nanotube à multiples parois. Ils sont souvent classifiés par rapport à la méthode de synthèse, car une méthode donnée résulte en un certain type de population (nombre de parois, diamètre, chiralité). Par exemple, les principaux types de nanotubes monoparois (NTC-MP) que

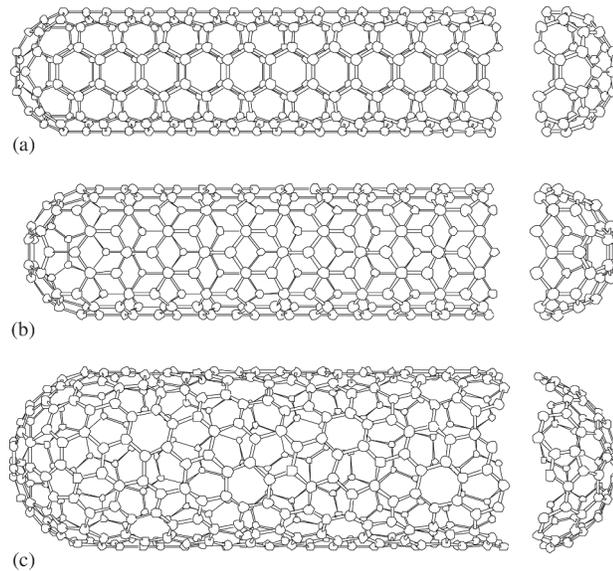


Figure 1.17 – Représentation schématique de trois nanotubes de carbone monoparois de chiralités différentes. (a) *armchair* $(n, m) = (5, 5)$, (b) *zigzag* $(n, m) = (9, 0)$ et (c) *chiral* $(n, m) = (10, 5)$. Reproduit à partir de Barros et coll. [23], © 2006, avec la permission d’Elsevier.

l’on retrouve sont fabriqués par les méthodes « arc électrique » [177], « ablation laser » [193, 350], « CoMoCat » [12, 194] et « HiPCo » [54]. À l’état solide, les nanotubes forment des agrégats que l’on nomme faisceaux qui sont fortement stabilisés par des interactions de van der Waals.

Une certaine polémique existe quant à la paternité de la découverte des nanotubes de carbone [269]. Leur existence aurait été rapportée aussi tôt que 1952 par les Soviétiques L. V. Radushkevich et V. M. Lukyanovich comme des fibrilles de carbone apparemment creuses et d’environ 50 nm de diamètre [304]. Les clichés de microscopie électronique en transmission (MET) du panneau de gauche de la Figure 1.18 semblent montrer en effet ce qui pourrait être des nanotubes de carbone à multiples parois. La redécouverte des nanotubes de carbone (panneaux du centre et de droite, Figure 1.18), qui marqua aussi le véritable essor de la recherche sur cette nanostructure, s’est faite en 1991 par Sumio Iijima chez NEC Corporation [161].

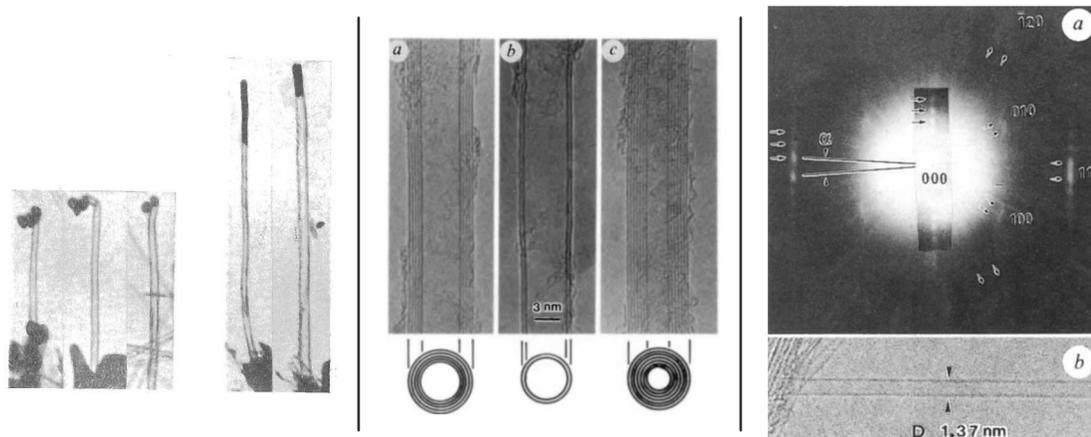


Figure 1.18 – Nanotubes de carbone en microscopie électronique à transmission. Gauche : clichés de 1952 de ce qu’il semble être des nanotubes à multiples parois d’environ 50 nm de diamètre. Reproduit de Radushkevich et Lukyanovich (1952) [304]. Centre : clichés de 1991 montrant des nanotubes à multiples parois. Reproduit avec la permission de Macmillan Publishers Ltd : Nature (Iijima [161]), © 1991. Droite : clichés de 1993 montrant un nanotube monoparoi (bas), ainsi qu’un patron de diffraction (haut). Reproduit avec la permission de Macmillan Publishers Ltd : Nature (Iijima et Ichihashi [162]), © 1993.

1.3.2 Structure cristalline

La description de la structure cristalline des nanotubes de carbone commence avec le réseau bidimensionnel du graphène (voir § 1.1.2.1) qui est défini par une maille primitive composée de deux atomes non équivalents A et B et délimitée par les vecteurs unitaires \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 (Figure 1.19). Tel que décrit par Saito et coll., le nanotube de carbone peut conceptuellement être obtenu par l’enroulement d’une section de feuillet de graphène sur elle-même de telle manière que le point P rejoigne exactement le point O et que le point Q’ arrive au point Q (rectangle vert de la Figure 1.19) [319]. Ainsi, la structure du nanotube de carbone peut être complètement définie par un vecteur chiral \mathbf{C} composé de $n\mathbf{a}_1$ et $m\mathbf{a}_2$ et dont la norme $|\mathbf{C}|$ donne la circonférence :

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m), \quad n, m \in \mathbb{R}, \quad 0 \leq |m| \leq n. \quad (1.20)$$

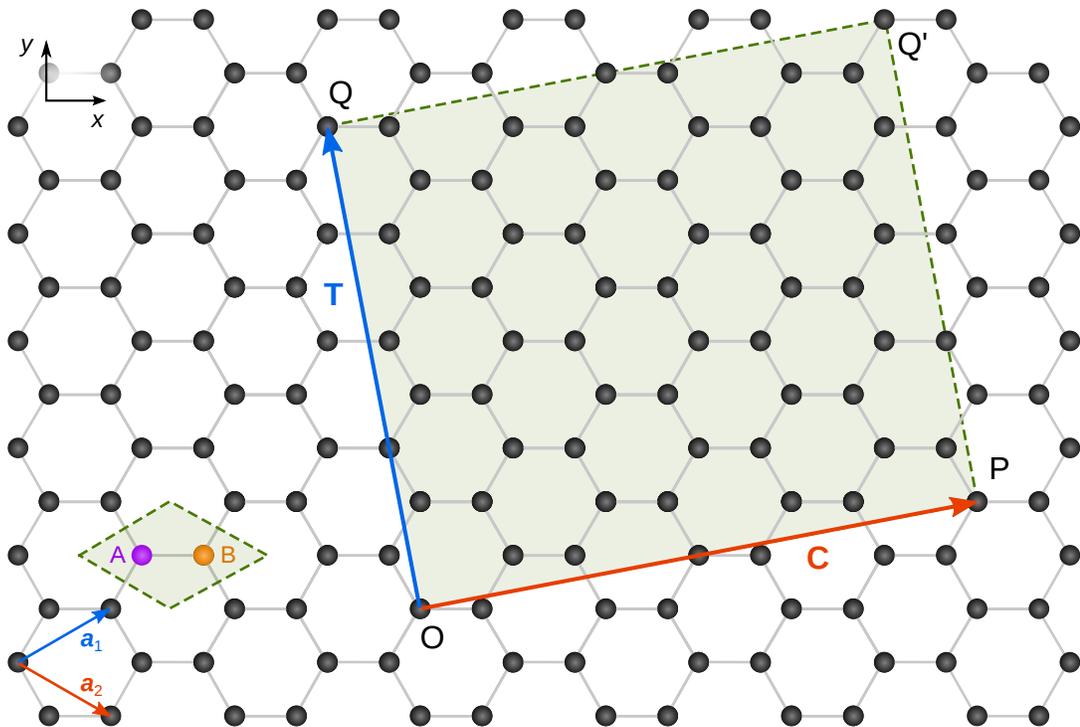


Figure 1.19 – Structure cristalline des nanotubes de carbone dans l'espace réel. Chaque sphère noire représente un atome de carbone. La maille primitive du graphène est le losange délimité par des pointillés avec les atomes non équivalents marqués «A» et «B». Les vecteurs unitaires du réseau bidimensionnel du graphène sont dénotés par a_1 et a_2 . Les vecteurs C et T sont respectivement les vecteurs chiral (circonférence) et translationnel (périodicité le long de l'axe du nanotube) et définissent la maille du nanotube (rectangle vert $OPQ'Q$). Un nanotube d'indices (n, m) de $(4, 2)$ est représenté. Adapté avec permission à partir de Saito et coll. [319], © 1998 Imperial College Press.

Les indices (n, m) sont donc utilisés pour spécifier l'espèce des nanotubes de carbone. La feuille de graphène de chaque espèce de nanotubes est refermée avec un angle chiral θ entre le vecteur \mathbf{C} et le vecteur \mathbf{a}_1 donné par :

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{C} \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}| |\mathbf{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (1.21)$$

Nous distinguons deux espèces particulières : *i.* les « *armchair* » avec $n = m$ ($\theta = 30^\circ$) et *ii.* les *zigzags* avec $m = 0$ ($\theta = 0^\circ$). Toutes les autres espèces sont dites *chirales*.

Le vecteur de translation \mathbf{T} de la Figure 1.19 donne la longueur de la période parallèle à l'axe du nanotube de carbone. Il est relié aux indices (n, m) par les entiers (t_1, t_2) et par la condition $\mathbf{C} \cdot \mathbf{T} = 0$:

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad t_1, t_2 \in \mathbb{R}, \quad (1.22)$$

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_{nm}}, \quad t_2 = \frac{-(2n + m)}{d_{nm}}, \quad (1.23)$$

où d_{nm} est le plus grand commun diviseur de $(2m + n)$ et $(2n + m)$.

La maille du nanotube de carbone correspond au rectangle OPQ'Q défini par les vecteurs \mathbf{C} et \mathbf{T} . L'aire du rectangle $|\mathbf{C} \times \mathbf{T}|$ est égale à N fois l'aire de la maille élémentaire du graphène $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$. N est donc donné par l'expression :

$$N = \frac{|\mathbf{C} \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_{nm}}. \quad (1.24)$$

Puisque nous retrouvons deux atomes de carbone par maille élémentaire du graphène, le nombre total d'atomes dans la maille du nanotube de carbone est donc de $2N$.

Les bouts des nanotubes de carbone peuvent être complètement refermés par un hémifullerène ou laissés ouverts. Dans ce dernier cas, la valence des atomes de carbone terminaux sera généralement satisfaite par des liaisons avec des atomes d'hydrogène ou des groupements oxygénés tels que des carboxyles et des hydroxyles.

Dans le réseau de la paroi des nanotubes, nous retrouvons le même type de défauts que dans le graphène (voir § 1.1.2.2), sauf que les défauts étendus (tels que les bords) sont réduits en raison de la forme tubulaire. D'autres types de défauts, tels que les impuretés sp³, sont plus susceptibles de survenir dans les nanotubes de carbone en raison des contraintes introduites par la courbure de la paroi.

1.3.2.1 Symétrie et phonons

Une conséquence de la périodicité de translation unidimensionnelle est que les nanotubes de carbone sont décrits par des groupes de symétrie linéaires non symorphiques [82] et que chaque chiralité appartient à un groupe différent [306]. Il y a donc trop de cas particuliers pour être recensés ici, mais il peut être démontré que les nanotubes achiraux (*armchair* et *zigzags*) ont toujours 8 modes actifs en Raman et 3 modes actifs en infrarouge, alors que les nanotubes chiraux possèdent 14 modes Raman et 6 modes infrarouges [5]. Les modes de phonons des nanotubes chiraux, *zigzags* et *armchair* ont été tabulés par Dobardžić et coll. en fonction de leurs représentations irréductibles (groupes de symétrie), de même qu'avec la dépendance empirique de chaque mode sur le diamètre [90]. Le lecteur est invité à se référer à Reich et coll. (2004) pour une analyse détaillée de la symétrie des nanotubes de carbone [306].

Les modes normaux au point Γ de la zone de Brillouin d'un nanotube *armchair* $(n, m) = (10, 10)$ de symétrie L20₁₀/*mcm* (notation internationale) ou T₂₀¹D_{10h} (notation factorisée) [82] sont représentés à la Figure 1.20 pour les modes actifs en Raman et à la Figure 1.21 pour les modes actifs en infrarouge. Les modes montrés en (a), (c), (e) et (f) de la Figure 1.20 correspondent à des mouvements d'atomes hors phase, alors que les modes en (b), (d), (g) et (h) sont les modes de vibration en phase. On retrouve ces mêmes types de vibrations pour toutes les espèces de nanotubes monoparois. La Figure 1.21 montre les modes de vibration actifs dans l'infrarouge dans le contexte du modèle *bond-charge* où la charge portée par les liaisons σ et π est prise en considération dans le calcul des moments dipolaires. Nous pouvons donc constater comment des moments de transition peuvent s'établir dyna-

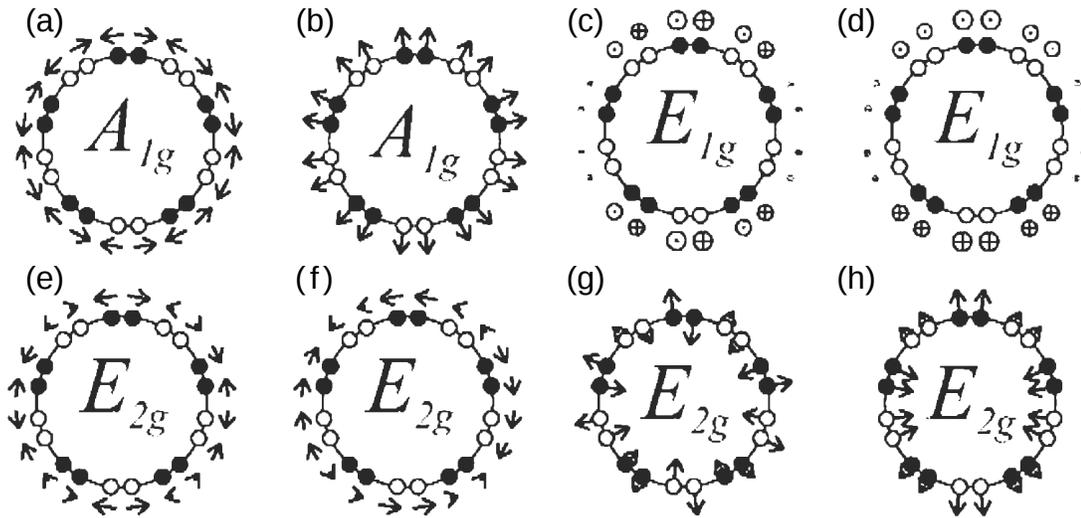


Figure 1.20 – Illustration des modes de phonons de centre de zone et actifs en Raman d’un nanotube monoparoi *armchair* $(n, m) = (10, 10)$. Les modes E_{1g} et E_{2g} sont dégénérés. Les fréquences de vibration calculées par Dobardžić et coll. sont (a) 1584 cm^{-1} , (b) 165 cm^{-1} , (c) 1583 cm^{-1} , (d) 117 cm^{-1} , (e) 1589 cm^{-1} , (f) 866 cm^{-1} , (g) 367 cm^{-1} et (h) 21 cm^{-1} [90]. Reproduit avec permission à partir de Reich et coll. [306], © 2004 John Wiley and Sons.

miquement dans un système homonucléaire, bien que la force des dipôles s’estompe dans un portrait statique [168]. Pour ce nanotube *armchair*, les modes actifs en infrarouge sont tous de symétrie E_{1u} .

Les deux atomes de la maille élémentaire du graphène donnent naissance à six branches de phonons [Figure 1.22(a)]. Les branches de phonons d’un nanotube de carbone peuvent être obtenues par repliement de la zone du graphène (N lignes de coupes sont superposées sur la pleine dispersion des phonons du graphène), ce qui résulte en $6N$ branches de phonons (plusieurs de ces branches sont dégénérées) [Figure 1.22(c)]. Un mode de vibration singulier au point Γ du graphène se transforme donc en plusieurs modes dans les nanotubes à cause du confinement du vecteur d’onde sur la circonférence [306]. Pour la même raison, des phonons du graphène qui ne se trouvent pas au point Γ peuvent se retrouver à Γ dans les nanotubes. En particulier, la courbure des nanotubes induit un couplage entre les modes dans le plan et hors plan du graphène produisant, entre autres, un mode de torsion et

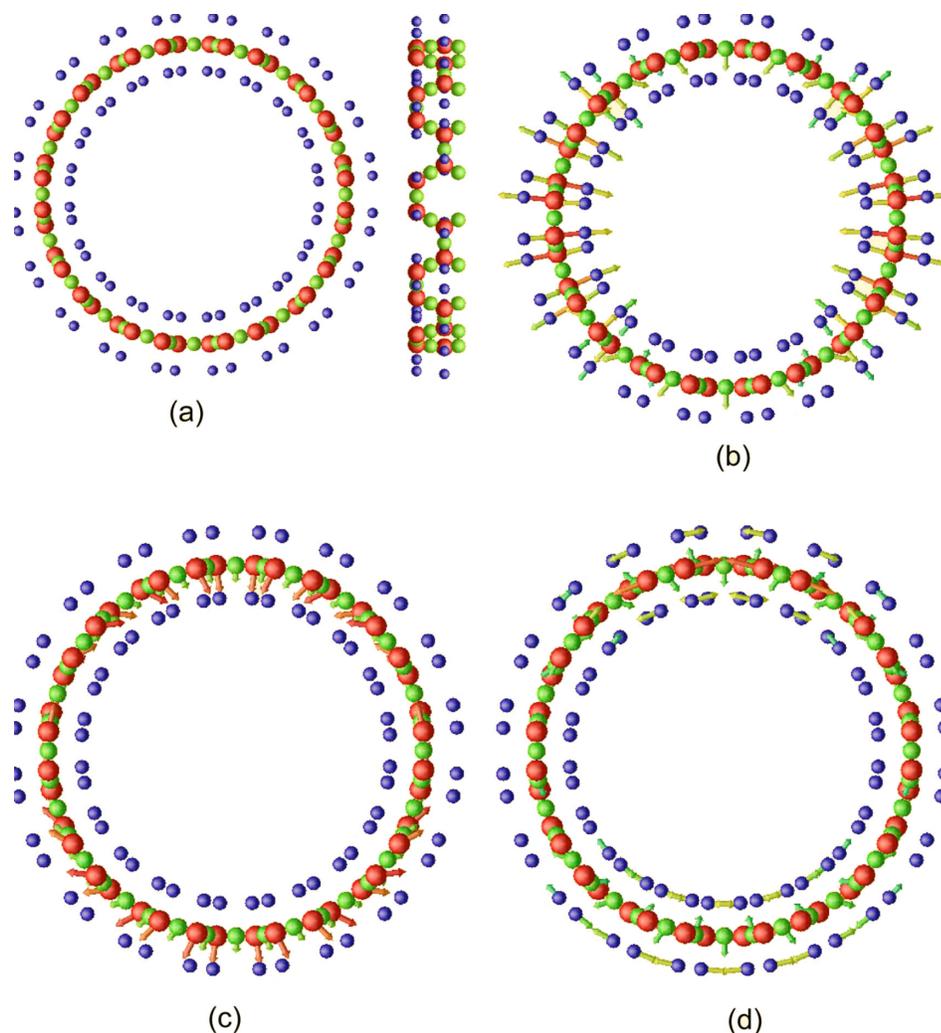


Figure 1.21 – Illustration des modes de phonons de centre de zone et actifs en infrarouge d'un nanotube monoparoi *armchair* $(n, m) = (10, 10)$ dans le contexte du modèle *bond-charge*. (a) Structure du nanotube (en coupe). (b) En phase, $\omega = 250 \text{ cm}^{-1}$. (c) Hors phase, $\omega = 858 \text{ cm}^{-1}$. (d) Hors phase, $\omega = 1582 \text{ cm}^{-1}$. Les trois modes de vibration sont de symétrie E_{1u} . Les sphères rouges représentent les noyaux des atomes de carbone, les sphères vertes, la charge portée par les liaisons σ et les sphères bleues, la charge portée par les liaisons π . Les flèches montrent les *moments dipolaires* créés par les noyaux et les charges portées dans les liaisons. Reproduit avec permission à partir de Jeon et Mahan [168], © 2005 American Physical Society.

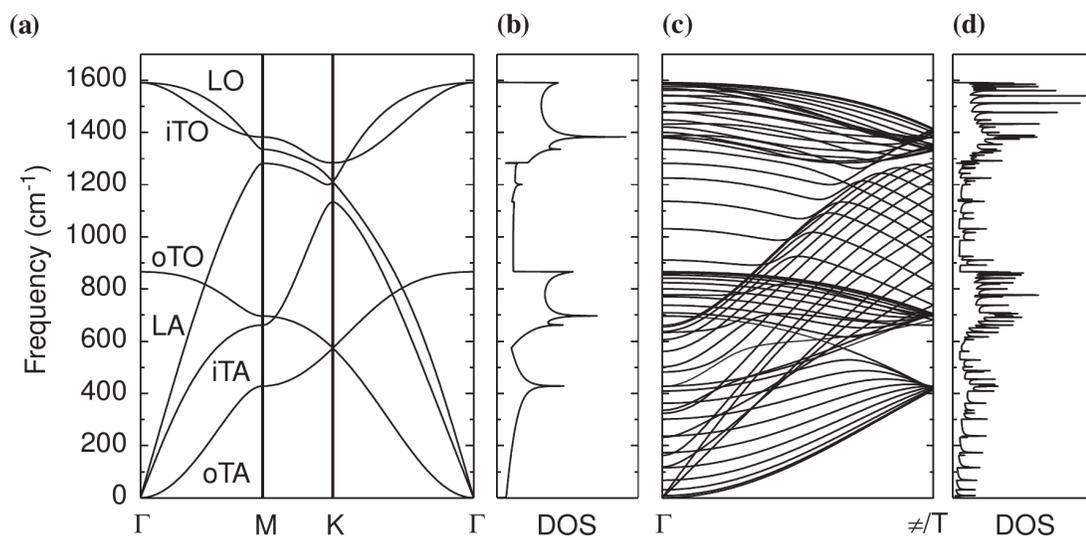


Figure 1.22 – (a) Diagramme de dispersion des phonons du graphène. (b) Densité d'états des phonons du graphène. (c) Diagramme de dispersion des phonons calculé pour un nanotube de carbone de type *armchair* dont les indices $(n, m) = (10, 10)$. On compte 120 degrés de liberté et 66 branches de phonons distinctes pour un tel nanotube. (d) Densité d'états calculée à partir du diagramme de dispersion en (c) par repliement de zone. Reproduit à partir de Dresselhaus et coll. [94], © 2005, avec la permission d'Elsevier.

un mode radial de respiration (RBM) à partir de deux modes acoustiques [23]. La densité d'états des nanotubes [Figure 1.22(d)] arbore le même profil général que celle du graphène [Figure 1.22(b)], mais avec l'apparition de pics dus au caractère unidimensionnel de la structure.

Finalement, tout comme pour le graphène, les branches des modes tangentiels doivent être corrigées à Γ et K en raison de l'existence d'anomalies de Kohn [300]. Cet effet de couplage électron-phonon s'observe par un amollissement des modes en Raman.

1.3.3 Propriétés électroniques

À la différence du graphène, certaines espèces de nanotubes de carbone disposent d'une bande interdite de l'ordre de 1 eV, en raison de la quantification du vecteur d'onde dans la direction de la circonférence. Il existe aussi des espèces ayant un

caractère métallique. Statistiquement, on retrouve dans une population donnée de nanotubes deux espèces semi-conductrices pour une espèce métallique. Le caractère pseudo-unidimensionnel des nanotubes résulte aussi en une densité d'états distincte par ses singularités de Van Hove.

1.3.3.1 Structure de bandes

La structure des bandes électroniques des nanotubes de carbone découle de celle du graphène. Considérons d'abord l'espace réciproque du graphène, dont la première zone de Brillouin est représentée par un hexagone en couleurs avec une bordure noire à la Figure 1.23. La formation d'un tube à partir de la maille déterminée par **C** et **T** (rectangle vert, Figure 1.19) impose au vecteur d'onde une condition frontière le long de la circonférence (parallèle à **C**) du nanotube. On se retrouve donc avec une quantification du vecteur d'onde dans la direction de la circonférence, alors que le vecteur d'onde dans l'axe du tube demeure continu, de telle manière que la première zone de Brillouin du nanotube de carbone peut être construite à partir d'une série de segments correspondant à une coupe des bandes électroniques du graphène π et π^* (en violet à la Figure 1.23). Le nombre total de ces lignes de coupe est égal à N , le nombre de fois que la maille élémentaire du graphène entre dans la maille du nanotube. Puisqu'il y a $2N$ atomes avec un électron π dans la maille du nanotube, nous obtiendrons $2N$ sous-bandes électroniques. La distance entre les segments dans l'espace réciproque est donné par \mathbf{K}_1 et la longueur du segment par \mathbf{K}_2 . Les vecteurs de l'espace réciproque \mathbf{K}_1 et \mathbf{K}_2 sont la réciproque respective de **C** et **T** et ils doivent répondre aux conditions suivantes :

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0, \quad (1.25)$$

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{K}_2 = 0, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi. \quad (1.26)$$

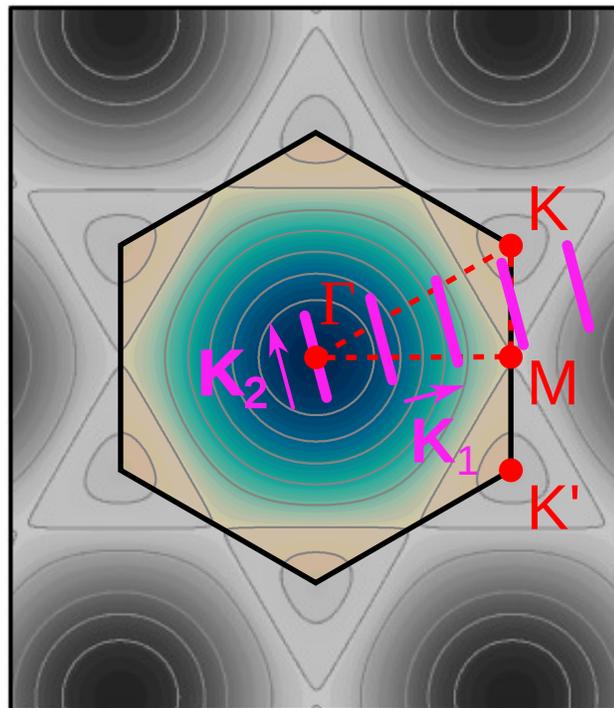


Figure 1.23 – La première zone de Brillouin est représentée par les segments violets superposés à la première zone de Brillouin du graphène (hexagone noir en couleurs). Seulement 5 segments sont représentés, alors que l'on en compterait $N = 28$ pour un petit nanotube de $(n, m) = (4, 2)$. L'espacement entre les segments est donné par K_1 et leur longueur par K_2 .

Ils sont la résultante des vecteurs unitaires de l'espace réciproque du graphène \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 (voir § 1.1.2.1) :

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2). \quad (1.27)$$

Le caractère électronique (métallique, quasi métallique ou semi-conducteur) des nanotubes de carbone est déterminé par la position de segments de coupe dans l'espace réciproque du graphène. En particulier, si un de ces segments passe exactement par le point K du graphène, il en résultera un nanotube au caractère métallique ou quasi métallique, car les bandes électroniques du graphène s'y rejoignent. Dans le cas contraire, les bandes électroniques ne se toucheront à aucun point et le nanotube sera semi-conducteur. Autrement dit, si la distance qui sépare le segment (passant par Γ) au point K est un multiple entier de \mathbf{K}_1 , nous obtenons un nanotube métallique. Cette condition de métallicité peut être exprimée en fonction des indices n et m : $n - m$ doit être divisible par 3 [141, 320]. Ainsi, les nanotubes de type *armchair* avec $n = m$ sont toujours de caractère métallique, alors que les nanotubes zigzags et chiraux peuvent être quasi métalliques ou semi-conducteurs.

Les bandes électroniques des nanotubes de carbone peuvent être obtenues par repliement de la zone du graphène. Elles sont donc données en première approximation par [319] :

$$E_\mu(\mathbf{k}) = E_{2D} \left(\mathbf{k} \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu\mathbf{K}_1 \right), \quad (1.28)$$

avec $\mu = 0, \dots, N-1$, $-\pi/T < \mathbf{k} < \pi/T$ et E_{2D} est la dispersion du graphène donnée par l'Équation (1.7). Calculées par notre collègue D. Bouilly, les structures de bandes électroniques de trois espèces [métallique en (a), semi-conductrice en (b) et quasi métallique en (c)] sont présentées en Figure 1.24 [49]. Les bandes des véritables métalliques, les *armchair*, présentés en (a), se rejoignent à $\pm 2\pi/3a$, ce qui confirme leur caractère électronique. En (b) et (c), les bandes de nanotubes zigzags ($m = 0$) sont montrées. Le nanotube (16,0) en (b) est un semi-conducteur, car n n'est pas divisible par 3. Il possède ainsi une bande interdite de l'ordre de quelques centaines de meV. Le nanotube (15,0) en (c) est un quasi métallique, car ses bandes tendent à

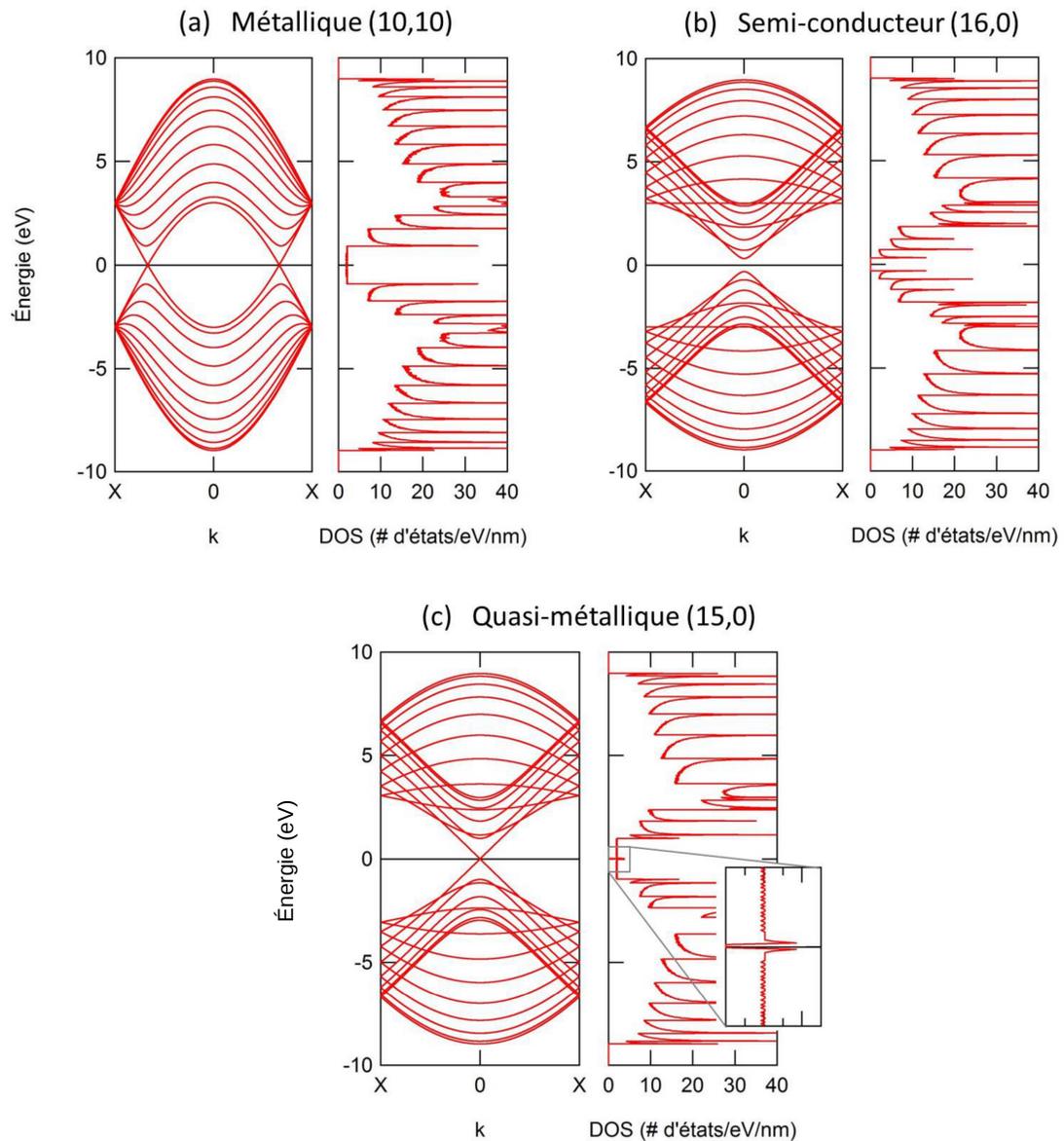


Figure 1.24 – Dispersion électronique et densité d'états de trois espèces de nanotubes. (a) Métallique «armchair» $(n, m) = (10, 10)$. (b) Semi-conducteur $(n, m) = (16, 0)$. (c) Quasi métallique «zigzag» $(n, m) = (15, 0)$. Reproduit de Bouilly (2013) [49].

se rejoindre à Γ , mais les contraintes causées par la courbure du nanotube ouvrent une petite bande interdite d'environ 10 meV [182, 282]. Les *armchair* sont les seuls nanotubes véritablement métalliques, car ils sont exempts des effets de courbure. Notons que la bande interdite E_g d'un nanotube semi-conducteur est inversement proportionnelle au diamètre de celui-ci :

$$E_g \approx \frac{|\gamma_0|d_{C-C}}{d}, \quad (1.29)$$

où γ_0 est l'intégrale de recouvrement du graphène, d_{C-C} est la distance interatomique du graphène et d est le diamètre du nanotube. La bande interdite des quasi métalliques montre une dépendance en d^{-2} [182].

1.3.3.2 Densité d'états

Avec ses singularités de Van Hove, la densité d'états des nanotubes de carbone est typique des systèmes unidimensionnels [190]. Nous pouvons en effet constater à la Figure 1.24 qu'un pic dans la densité d'états apparaît à chaque rebroussement dans la dispersion en énergie. Les nanotubes métalliques ont la particularité de présenter une densité d'états significative et constante à proximité du niveau de Fermi [p. ex. *armchair* en (a)]. Les nanotubes semi-conducteurs ont, quant à eux, une densité d'états nulle entre les premières singularités de Van Hove de la bande de valence et de la bande de conduction, formant ainsi une bande interdite [p. ex. (16,0) en (b)]. Enfin, les nanotubes quasi métalliques présentent à proximité du niveau de Fermi une densité d'états non nulle, mais aussi une petite bande interdite (environ 10 meV) accompagnée de ses propres singularités de Van Hove [p. ex. (15,0)] en (c)].

Tout comme le graphène, le niveau de Fermi des nanotubes peut être modulé par dopage électrostatique ou chimique. Le mécanisme du dopage est néanmoins fortement influencé par la présence des singularités de Van Hove, car elles hébergent la plus grande part des états électroniques. En § 1.1.3.3, nous avons utilisé le couple

rédox O₂/H₂O pour illustrer le dopage chimique dans le graphène. Ce même mécanisme est responsable du dopage de type *p* des nanotubes sur SiO₂ [3].

1.3.4 Propriétés optiques

Il serait facile de croire qu'un matériau de la famille du graphène / graphite soit aussi noir qu'il soit donné d'observer, surtout qu'un échantillon de nanotubes mélangés se révèle être un excellent absorbeur sur toute la gamme du visible. Or, des suspensions de nanotubes de carbone bien séparés par espèces sont colorées [11]. Les propriétés optiques des nanotubes trouvent donc leur origine dans le confinement de la fonction d'onde, mais sont aussi fortement affectées par l'anisotropie de la nanostructure.

1.3.4.1 Mécanismes d'absorption de lumière

Les mécanismes d'absorption de la lumière dans les nanotubes sont décrits au cours de cette section. Nous retrouvons des transitions interbandes de nature excitonique, des transitions intrabandes, des absorptions de phonons et des plasmons unidimensionnels.

Transitions interbandes Les résonances optiques des nanotubes de carbone sont en première approximation fonction de la densité d'états conjointe (*joint density of states*, JDOS) et de la force d'oscillateur de la résonance. La JDOS est le nombre d'états électroniques dans les bandes de valence et de conduction séparées par une énergie de transition donnée. Dans le cas de la JDOS des nanotubes, les singularités de Van Hove prédominent. Or, la forme unidimensionnelle des nanotubes les rend susceptibles à de fortes interactions coulombiennes, car l'écrantage des charges est peu efficace en raison de l'épaisseur atomique de la paroi et de la faible densité de porteurs. Ainsi, les transitions interbandes, où un électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction par un photon [voir Figure 1.25(a)], résultent en la formation d'une paire électron-trou fortement corrélée, un exciton, qui forme

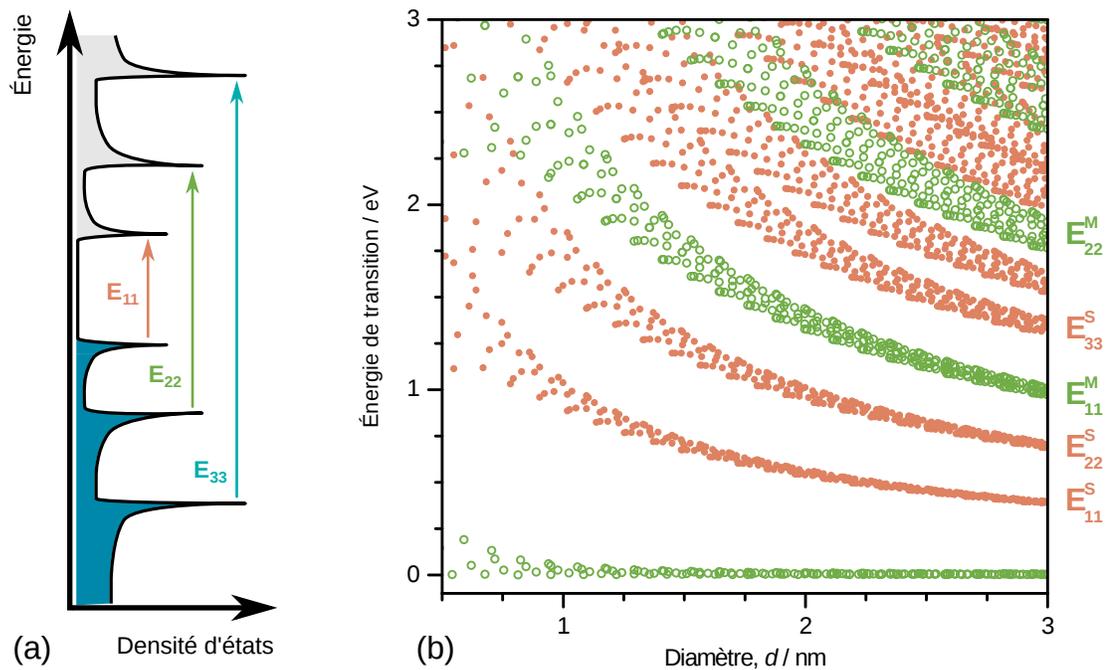


Figure 1.25 – (a) Représentation schématique des transitions excitoniques entre les singularités de Van Hove pour un nanotube semi-conducteur. (b) Diagramme de Kataura. Symboles pleins : semi-conducteurs. Symboles ouverts : métalliques. Adapté de Jorio et coll. (2005) [175].

alors un hydrogénoïde avec ses propres niveaux énergétiques. L'énergie de liaison de l'exciton réduit l'énergie de transition d'environ 300 à 400 meV (fonction du diamètre) en comparaison à l'énergie d'une singularité dans la JDOS [364].

L'énergie de la transition est fonction de la bande interdite du nanotube de carbone et, par conséquent, du diamètre. Un graphique de l'un en fonction de l'autre [Figure 1.25(b)] est surnommé «diagramme de Kataura» et se trouve à être un outil fort utile pour comprendre et analyser les spectres d'absorption linéaire, de diffusion Raman et de photoluminescence des nanotubes de carbone [186]. Notre diagramme de Kataura a été adapté des calculs de Jorio et coll. faits à partir du modèle des interactions fortes «étendu» qui comprend une correction pour des interactions à plusieurs corps, mais n'a pas été corrigé pour les facteurs environnementaux [175]. Chaque point correspond à une transition d'une singularité à l'autre $E_{ii}^{S,M}$ ($i = 1, 2, 3, \dots$) pour une espèce particulière caractérisée par des indices (n, m)

donnés. Les symboles fermés orangés correspondent aux espèces semi-conductrices, alors que les symboles ouverts verts représentent les métalliques.

Transitions intrabandes Comme décrit en § 1.1.4.1 [voir Figure 1.12(a)], l'absorption intrabande est causée par les collisions avec les défauts et les phonons du système. Elle peut être décrite par le modèle de Drude qui comprend une dépendance en fonction de τ , le temps de diffusion des électrons [Équation (1.18)].

Phonons L'absorption de photons par des phonons actifs en infrarouge se fait par l'interaction du champ électromagnétique avec le moment de transition $\mu_\varphi = \langle \varphi_2 | \hat{M} | \varphi_1 \rangle$ de ces derniers (où \hat{M} est l'opérateur du moment dipolaire et φ_1 , φ_2 sont respectivement les états initiaux et finaux). L'apparition d'un moment dipolaire dans les nanotubes de carbone est contre-intuitive, mais peut être comprise dans les termes du modèle *bond-charge* [168]. Ce modèle octroie une densité de charge aux liaisons σ et π et considère leur mouvement relatif aux noyaux dans le calcul des moments dipolaires (voir Figure 1.21).

Plasmons unidimensionnels La conductivité CA des nanotubes de carbone subit un fort retardement dans le régime THz et infrarouge [337], ce qui résulte en des modes de surface, les polaritons plasmons de surface (SPP) [334]. Ce sont des ondes électromagnétiques dispersives confinées à l'interface et accompagnées d'oscillations collectives de charges de surface [245]. Ces modes ne peuvent généralement pas être excités en champ lointain, mais le désordre ou la microstructuration permettent d'assouplir cette restriction par le bris de la symétrie de translation du système. Ainsi, des résonances de plasmons localisés (sans propagation) surgissent dans la solution de la diffusion de photons par des objets de taille inférieure à la longueur d'onde [245, p. 65]. La question de la conductivité CA a aussi été abordée du point de vue des nanoantennes en résolvant l'équation d'Hallén [57, 144, 145]. Nous considérons ici le cas des plasmons unidimensionnels tels que décrits par Slepian et coll. [338, 339]. Dans ce modèle, des résonances géométriques apparaissent

en raison de la longueur finie des nanotubes. Autant les espèces métalliques que semi-conductrices dopées devraient supporter des modes de plasmons. La fréquence du plasmon ω est dépendante de la densité de charges et de la longueur du nanotube. Une faible dépendance à la température est attendue, mais le plasmon devrait démontrer une forte anisotropie, avec une interaction préférentielle de la lumière polarisée dans l'axe du nanotube.

Outre ces modes de basses fréquences, les nanotubes arborent aussi des plasmons de hautes fréquences, conséquence de l'oscillation des électrons π ($\sim 4,5$ eV) et π - σ (~ 23 eV) [298].

1.3.4.2 Conductivité optique

La Figure 1.26 présente un spectre de nanotubes de carbone monoparois (ablation laser), purifiés et dédopés, sur une gamme qui s'étend de l'ultraviolet (UV) au lointain-infrarouge (FIR). Nous allons nous en servir pour comprendre les différentes contributions à la conductivité optique des nanotubes de carbone.

De l'ultraviolet au proche-infrarouge Tout d'abord, la bande qui culmine à environ $36\,000\text{ cm}^{-1}$ (4,5 eV) a été assignée à un plasmon π [180, 199, 298]. Elle épouse le profil d'une lorentzienne.

Ensuite, trois principales bandes sont observables dans le visible (vis) et le proche-infrarouge (NIR). Étiquetées du NIR au vis comme E_{11}^S , E_{22}^S et E_{11}^M , elles sont attribuables respectivement aux transitions excitoniques entre les premières singularités de Van Hove des espèces semi-conductrices, entre les deuxièmes singularités des espèces semi-conductrices et entre les premières singularités propres aux espèces métalliques. La preuve de la formation d'excitons a été apportée par l'excitation à deux photons de la photoluminescence [364].

Les transitions ne peuvent survenir que d'un état occupé vers un état inoccupé. L'intensité des transitions excitoniques est donc dépendante de l'état de dopage des nanotubes en raison du blocage de Pauli [295]. La présence d'impuretés dans un échantillon, tel que du carbon graphitique, et l'agrégation des nanotubes de carbone

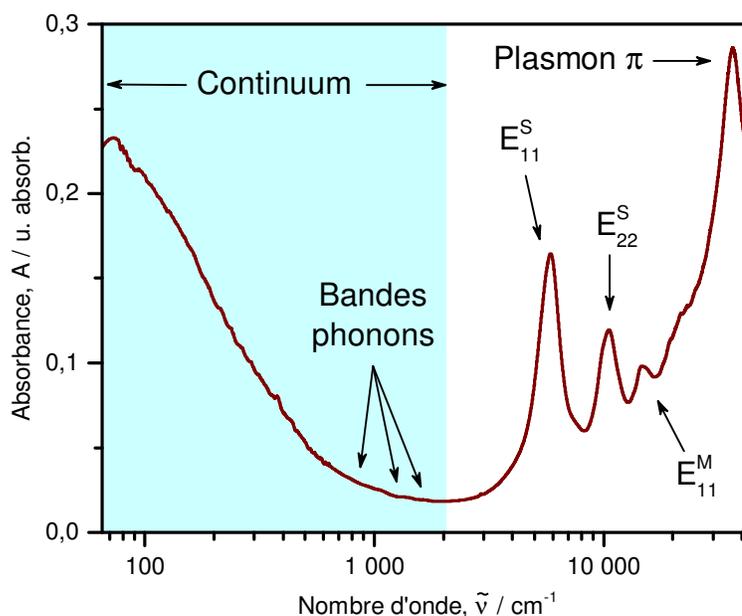


Figure 1.26 – Spectre d’absorption d’un film de nanotubes monoparois purifiés et dédopés par recuit (épaisseur 30 nm). Les flèches annotées indiquent les régions du pic de conductivité THz, des bandes de phonons, des transitions excitoniques et du plasmon π . Adapté de Lapointe et coll. (2012) [209].

en faisceaux [279] tendent à élargir et à atténuer les bandes des transitions excitoniques.

Moyen- et lointain-infrarouge Les nanotubes de carbone possèdent des modes de vibration permis en infrarouge, nous nous attendons donc d’observer des bandes attribuables à l’absorption par des phonons dans le moyen-infrarouge (MIR). Néanmoins, leur force d’oscillateur est si faible qu’ils ne sont pas visibles à la Figure 1.26. Dans le lointain-infrarouge, nous pouvons cependant constater l’apparition d’une intense bande, le pic de conductivité dans le térahertz (PCT). Les contributions au PCT sont de natures diverses.

Phonons Afin de décrire la structure cristalline des nanotubes, une maille beaucoup plus grande que les deux atomes du graphène est nécessaire (voir § 1.3.2).

Par la règle de Zallen, nous pouvons donc nous attendre à ce que les nanotubes aient des modes de phonons actifs en infrarouge.

Kastner et coll. rapportent dès 1994, lors d'une étude comparative de spectroscopie Raman et infrarouge, l'observation de deux faibles modes de phonons par des mesures en transmission sur des nanotubes à multiples parois à 868 et 1 575 cm⁻¹ [185]. Ils notent que ce mode est décalé vers le rouge de 8 cm⁻¹ par rapport au mode E_{1u} du graphite, qu'il est considérablement élargi et qu'il présente un profil asymétrique, toutes des caractéristiques que l'on retrouvera dans nos propres mesures.

Les premières mesures fiables en infrarouge sur des échantillons de nanotubes de carbone monoparois furent pratiquées par Kuhlmann et coll. en réflectance [203, 204]. Leurs mesures montrent deux modes à des fréquences similaires aux modes du graphite A_{2u} et E_{1u}, mais déplacés respectivement vers le bleu de 8 et 5 cm⁻¹. Les rapports de Kim et coll. font état d'une pléthore de bandes que les auteurs associent à des phonons [191, 192]. À notre connaissance, leurs conclusions n'ont pas été confirmées ultérieurement et nous suggérons que les bandes observées soient dues principalement à des impuretés dans les échantillons, en accord avec la position adoptée par d'autres auteurs [20].

Des expériences systématiques sur différents types d'échantillons de carbone (graphite, aérogels, nanotubes de carbone monoparois et à doubles parois) ont permis à Bantignies et coll. d'identifier sans ambiguïté les principaux modes des nanotubes de carbone, soit les modes radiaux (~ 860 cm⁻¹) et tangentiels (~ 1 587 cm⁻¹), mais aussi la « bande D » (~ 1 190 cm⁻¹) (voir Figure 1.27) [20]. Ils suggèrent d'ailleurs que la relaxation de la symétrie du système par les défauts entraîne l'apparition de la bande D, en analogie avec le phénomène de double résonance observé en spectroscopie Raman [318, 351]. Les auteurs concluent donc que le mode à 1 190 cm⁻¹ est le résultat de contributions d'un mode faiblement actif en infrarouge, mais aussi d'une forte contribution d'un mode activé par les défauts, la bande D. Finalement, notons que Bantignies et coll. soulèvent la forme asymétrique des bandes.

Les conclusions à propos de la bande D corréleront bien avec les observations de Bermudez et Ericson [31]. Par des expériences de réflexion-absorption par modula-

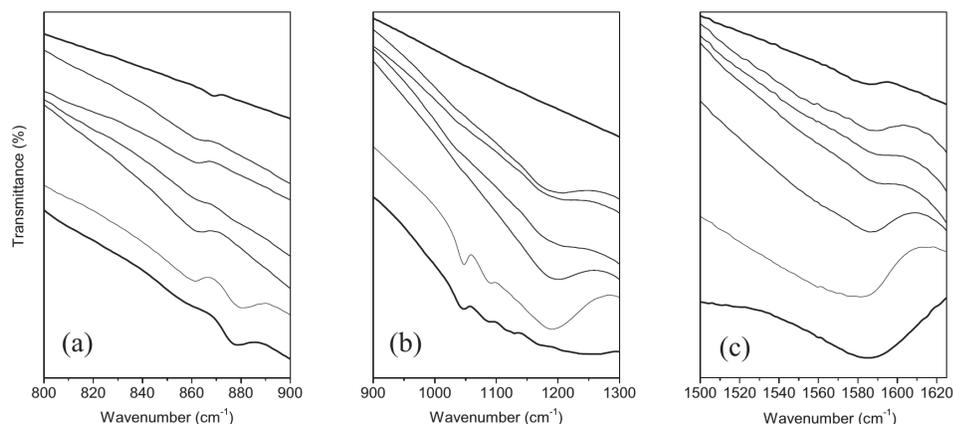


Figure 1.27 – Spectres en transmission de matériaux de carbone. Tracé du haut : Graphite. Tracé du bas : Aérogel de carbone. Tracés du milieu : Nanotubes de carbone monoparois. (a) Région du mode radial. (b) Région de la bande D. (c) Région des modes tangentiels. Les spectres ont été déplacés verticalement. Reproduit avec permission à partir de [Bantignies et coll. \[20\]](#), © 2006 American Physical Society.

tion de polarisation (PM-IRRAS) sous vide poussé, ils ont mesuré les changements du signal de fond lors de l'exposition d'un film de nanotubes à de l'oxygène. Ce faisant, ils ont aussi observé les modes tangentiels et la bande D. Les pics qu'observent [Bermudez et Ericson](#) sont néanmoins négatifs après exposition à $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$ et ^2H atomique, ce qui les amènent à suggérer une perte de liaisons $>\text{C}=\text{C}<$ par chimisorption. Dans une série précédente de mesures en PM-IRRAS, [Bermudez](#) a soumis un film de nanotubes de carbone monoparois à du ^1H et ^2H atomiques pour trouver que les atomes d'hydrogène réagissent préférentiellement avec les zones défectueuses [30]. Dans ce même article, l'influence du dopage par du diméthyl méthylphosphonate (DMMP) sur le signal de fond a été observée et interprétée dans les termes du modèle de Drude.

Par spectroscopie infrarouge femtoseconde, [Ma et coll.](#) ont sondé la dynamique vibrationnelle des états électroniques excités [243]. Une impulsion d'une longueur d'onde de 800 nm a été utilisée pour créer des excitons dans une suspension de nanotubes semi-conducteurs (CoMoCat), dont les niveaux vibrationnels sont ensuite sondés par l'utilisation d'une impulsion large dans l'infrarouge. Un décalage de ~ 10 -

50 cm⁻¹ vers le bleu a été mesuré, ce que les auteurs relient à la distorsion du réseau par les états excités prédite par la théorie [288].

Certains auteurs ont vérifié si les modes de phonons ont une dépendance sur la chiralité et le diamètre des nanotubes. Par des mesures comparatives en MET et en spectroscopie infrarouge, Branca et coll. ont associé le déplacement en fréquence de la bande à $\sim 1\,600$ cm⁻¹ au diamètre des nanotubes monoparois et multiparois [52]. Bantignies et coll. n'ont cependant pas relevé de dépendance notable de ce mode en fonction du diamètre de leurs nanotubes [20], une conclusion soutenue par les calculs de Sbai et coll. qui n'ont trouvé qu'une faible dépendance des modes tangentiels sur la chiralité et le diamètre des tubes [324]. Ces derniers auteurs notent aussi que les modes de basse fréquence tels que le mode radial montrent un fort décalage en fonction du diamètre, où les modes se durcissent avec le rapetissement du diamètre, similairement à la relation inverse de la fréquence des modes radiaux de respiration (RBM) avec le diamètre observée en Raman [319]. Le mode à ~ 860 cm⁻¹ a été analysé par Pekker et coll. pour des échantillons de nanotubes de différents diamètres (arc, laser, HiPCO, CoMoCat, doubles parois), mais sans porter d'attention particulière à l'état de dopage des différents échantillons [286]. Ils en sont arrivés à la conclusion, supportée par leurs calculs de DFT, que le mode radial des nanotubes ayant de petits diamètres vibre à une fréquence inférieure à celui des nanotubes de plus gros diamètres, en contradiction avec les calculs de Sbai et coll. [324] et de la relation connue en Raman pour les RBM. D'autres calculs montrent néanmoins une faible dépendance du mode à ~ 860 cm⁻¹ en fonction du diamètre [98] ; le portrait demeure donc flou.

Caractérisation La spectroscopie infrarouge a aussi été utilisée pour caractériser le résultat de réactions chimiques effectuées sur les nanotubes de carbone. On dénombre, entre autres, l'ozonation des nanotubes [259], la fonctionnalisation aux dichlorocarbènes [159] et l'oxydation chimique [387]. Ces études s'intéressent en particulier aux bandes propres aux vibrations moléculaires des éventuels groupements chimiques greffés aux nanotubes de carbone, bien que les modes de phonons

des nanotubes soient souvent observables dans le spectre aussi. Kazachkin et coll. s'est penché sur la spectroscopie infrarouge de l'acétone encapsulée (endofonctionnalisation) dans des nanotubes de carbone monoparois, une mesure complétement par l'observation de l'acétone en désorption thermique programmée (TPD) qui permet de distinguer les molécules externes des molécules encapsulées [187]. Ainsi, ils ont pu démontrer que la section efficace du carbonyle de l'acétone encapsulé est drastiquement réduite par l'écrantage de la paroi des nanotubes.

Pic de conductivité dans le térahertz Le pic de conductivité dans le térahertz (PCT) désigne cette bande intense dont le maximum se trouve en général entre 1 et 3 THz (environ 30 à 100 cm⁻¹), et dont le flanc se poursuit jusque dans le moyen-infrarouge (voir Figure 1.26, «Continuum»). La nature des contributions au PCT fait toujours l'objet d'une polémique, mais la littérature semble converger vers un mélange de contributions incluant des transitions intrabandes (Drude), des transitions interbandes au travers la petite bande interdite des quasi métalliques et l'absorption de polaritons plasmons de surface (SPR, « nanoantenne »).

Les premières mesures rapportant l'existence d'une importante bande dans le lointain-infrarouge des nanotubes de carbone remontent probablement à Bommeli et coll. qui ont fait des mesures en réflexion [44, 45]. Une absorption anisotrope a alors été observée et attribuée à des transitions intrabandes de type Drude. La théorie des milieux effectifs de Maxwell-Garnett a été utilisée pour modéliser le PCT. C'est une approche qui a été reprise par Ugawa et coll. qui ont aussi suggéré une absorption due aux transitions interbandes reliées à la pseudo bande interdite des espèces zigzags et chirales (effets de courbure, [182, 282]) [358]. L'hypothèse de la petite bande interdite a été supportée par Itkis et coll. qui ont pratiqué des mesures en fonction du dopage [163]. Nous retrouvons aussi des mesures spectroscopiques en fonction du dopage dans les articles de Kamaras et coll. [180], Hu et coll. [159] et Wu et coll. [371]. De manière générale, les nanotubes dopés présentent une absorption dans le FIR plus élevée qu'à l'état intrinsèque, en partie dû au fait qu'il y a plus de porteurs libres.

La dynamique des charges a été étudiée par Borondics et coll. en fonction du dopage et de la température [46]. La faible dépendance du PCT sur la température (de 50 à 300 K) les a amenés à conclure que le modèle des plasmons ne s'applique pas au profit de l'hypothèse de la petite bande interdite et du modèle de Drude. Les mesures en spectroscopie pompe-sonde THz de Perfetti et coll. et Kampfrath et coll. les incitent à exclure le modèle des plasmons, car ils attendent la contribution des plasmons en polarisation perpendiculaire aux nanotubes [181, 294]. Ces auteurs concluent à des transitions interbandes congruentes avec l'évolution du signal en fonction de la température et ils évaluent la dimension de la bande interdite à ~ 10 meV. Enfin, Pekker et Kamarás ont mesuré le PCT en transmission pour plusieurs populations de nanotubes de diamètres variés [287]. Ils ont trouvé que le PCT se déplace en suivant une relation inverse au diamètre, ce qui suggère le comportement d'une bande interdite. Aussi, ils ont noté que la dimension de la bande interdite évaluée en spectroscopie est systématiquement inférieure à celle déterminée par spectroscopie par effet tunnel (STS) [282].

Les résonances géométriques de plasmons ont été théorisées par plusieurs auteurs de deux points de vue essentiellement équivalents, soit des nanoantennes [57, 144, 145] ou des SPP [338, 339]. En préparant des échantillons de NTC-MP orientés dans une matrice de polyéthylène, Akima et coll. ont apporté une première preuve expérimentale en faveur des résonances de SPP dans l'infrarouge des nanotubes de carbone [4]. En spectroscopie, ils ont observé que le signal du PCT centré à ~ 100 cm⁻¹ est fortement anisotrope, car l'échantillon absorbe préférentiellement dans la direction de l'alignement des nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone se révèlent en fait être utiles pour la réalisation d'un polariseur efficace pour le THz [208, 310, 311]. Récemment, Shuba et coll. ont préparé des populations de NTC-MP de différentes longueurs moyennes par ultrasonication [334]. La position du maximum du PCT se déplace ainsi vers le bleu pour les populations de longueurs plus courtes, en accord avec un modèle de nanoantenne ou de plasmon localisé. Une bande polarisée à ~ 450 cm⁻¹ a été observée dans des échantillons de NTC-MP alignés par Ren et coll. [309]. Ils argumentent que ce pic ne correspond pas à de

l'absorption, mais bien à un phénomène de diffusion collective par un ensemble de nanoantennes. Finalement, par des expériences sur des films enrichis en nanotubes métalliques ou semi-conducteurs, Zhang et coll. ont fait de la spectroscopie dans le MIR/FIR pour observer l'évolution du PCT en fonction des recuits (dédopage des films) et de la température [390]. Ils ont démontré qu'ils sont capables d'ajuster un modèle comprenant exclusivement des contributions de Drude et de plasmons ce qui, à leur avis, exclut l'hypothèse des transitions interbandes au travers de la petite bande interdite des quasi métalliques.

1.3.4.3 Effet Raman de résonance

Les grands principes de l'effet Raman exposés précédemment pour le graphène (voir § 1.1.4.3) sont aussi applicables aux nanotubes de carbone. Plusieurs documents de référence sont disponibles pour connaître les fins détails à ce sujet [94, 176]. La spectroscopie Raman des nanotubes se fait généralement en sélectionnant une énergie d'excitation en résonance avec l'espèce que l'on veut sonder, ce qui peut être fait avec l'aide du diagramme de Kataura [Figure 1.25(b)]. La diffusion Raman des nanotubes de carbone est fortement anisotrope. Les nanotubes de carbone présentent les bandes caractéristiques du carbone sp² que sont les bandes G et 2D, mais aussi la bande D et des modes qui leur sont particuliers de par leur courbure, les modes radiaux de respiration (RBM). Parce que ces derniers montrent une forte dépendance en fonction du diamètre, ils sont très utiles pour l'identification de l'espèce de nanotubes uniques. Nous nous attardons dans cette section uniquement aux bandes G et D, auxquelles nous nous intéresserons à nouveau subséquentement.

Bande G Dans un échantillon typique de nanotubes mélangés, le spectre Raman montre deux caractéristiques à l'énergie des modes tangentiels : la bande G⁻ à plus basse fréquence et la bande G⁺ à plus haute fréquence. La bande G⁻ est attribuable au mode longitudinal optique (LO) des espèces métalliques, alors que ce mode apparaît comme la bande G⁺ dans les espèces semi-conductrices [119]. Le mode transverse optique (iTO) montre une variation de fréquence en fonction du diamètre des

nanotubes en raison des contraintes dues à la courbure qui affectent le mode de vibration. Cet effet a été démontré par exemple pour la bande G⁻ des espèces semi-conductrices [283]. Le mode LO étant un mode de vibration dans l'axe, il se trouve beaucoup moins perturbé par la courbure du nanotube.

Les modes tangentiels des nanotubes sont sensibles à la densité de charges, ce qui signifie que l'approximation adiabatique n'est pas applicable dans ce contexte [176]. Les interactions électron-phonon sous la forme d'une anomalie de Kohn causent une forte renormalisation de la fréquence du phonon longitudinal optique dans les spectres des nanotubes métalliques [84, 300]. Le mode transversal optique (TO) demeure faiblement affecté par le changement de potentiel chimique.

Bande D La bande D des nanotubes de carbone est redevable à un phénomène de double résonance impliquant un mode de phonons de $q > 0$ et une collision élastique sur un défaut et elle répond à la description faite pour la bande D du graphène (voir § 1.1.4.3). Aussi, elle est couramment utilisée dans un rapport d'intensité D/G pour qualifier la quantité de défauts dans l'échantillon de nanotubes de carbone [94].

1.3.4.4 Photoluminescence

Les nanotubes de carbone sont capables de photoluminescence [13, 279], bien qu'ils soient de piètres émetteurs avec un rendement quantique bien en deçà de 1 % (10^{-4} – 10^{-2}) [151]. L'émission se fait par un processus de recombinaison radiative d'un exciton, mais le nanotube dispose de canaux de relaxation non radiative efficaces, ainsi que d'états de piège sombres [140]. La luminescence est affectée par bon nombre de facteurs environnementaux tels que le substrat [215], la densité de sites d'extinction [151] et l'extinction par réaction chimique [77, 179]. Néanmoins, longtemps considérés comme une nuisance au rendement quantique [140, 151, 212], les défauts apparaissent maintenant comme un outil pour contrôler la photoluminescence des nanotubes. Le premier exemple provient de Ghosh et coll. qui, après avoir exposé les nanotubes à l'ozone, ont trouvé une émission décalée vers le rouge, signe de la création d'états localisés dans la bande interdite [132]. Ces états (des

ozonides, époxydes et éthers) induisent la recombinaison des porteurs excités et disposent d'une efficacité d'émission meilleure que les nanotubes intouchés. Le rendement quantique de ce système de nanotubes fonctionnalisés à l'ozone est d'au moins un ordre de grandeur supérieur à celui des nanotubes purs [268]. Un rapport similaire fait état du rehaussement de l'émission à partir de défauts sp³ générés par fonctionnalisation au sel de diazonium [297]. Piao et coll. suggèrent alors que le défaut sp³ rend brillant un état obscur et de basse énergie de l'exciton. Toujours à propos du rôle des défauts dans la photoluminescence des nanotubes, Hofmann et coll. ont trouvé que l'émission à température cryogénique de nanotubes suspendus lors de la croissance CVD est extrêmement fine en énergie et correspond à un très long temps de vie d'excitons localisés par des défauts structuraux, causant ainsi la formation d'une sorte de point quantique dans la paroi du nanotube [154]. La localisation de l'exciton diminue sa mobilité et donc la probabilité de rencontrer un site de recombinaison.

CHAPITRE 2

THÉORIE ET CONCEPTS PHYSICO-CHIMIQUES

Dans ce chapitre, nous abordons des concepts utiles à la compréhension du matériel présenté dans cette thèse. Nous présentons d'abord les grandes lignes du modèle de la résonance de Fano, car notre explication phénoménologique de l'activité infrarouge des nanotubes repose sur celui-ci. Nous enchaînons avec un aperçu de la théorie du phonon chargé développée par Rice et adaptée au graphène bicouche par Cappelluti et coll. Enfin, nous révisons l'usage de la fonctionnalisation covalente, en particulier celle du phényldiazonium, pour modifier chimiquement le graphène et les nanotubes de carbone.

2.1 Résonance de Fano

2.1.1 Contexte et historique

Le premier effort de Ugo Fano pour décrire la forme asymétrique des résonances observées dans le spectre UV de gaz rares remonte à 1935 et a été publié en italien dans *Nuovo Cimento* [109]. Le texte a récemment été traduit en anglais et est disponible sur arXiv [110]. Fano avait été aiguillé sur ce problème par le réputé Enrico Fermi, avec qui il travaillait à l'époque en tant que stagiaire postdoctoral. La légende veut d'ailleurs que Fermi ait trouvé la solution au problème avant son chercheur, mais il se serait abstenu de le faire savoir, vraisemblablement pour éviter de le décourager¹. Fano revisitera plus tard le phénomène pour publier une théorie complète de ce qu'il appelle des effets de configuration [107]. L'article décrivant cette théorie deviendra le grand classique de Fano, car il expose un phénomène très général et qui s'observe dans de nombreux systèmes n'ayant pour toute relation que d'obéir

¹Richard Martel, communication privée.

aux lois de la physique des ondes. Publié en 1961 dans *Physical Review*, il demeure à ce jour l'un des articles les plus cités de ce journal. D'une exceptionnelle clarté, tout comme la publication de 1965 (coécrit avec Cooper), l'article de 1961 a de toute évidence bénéficié de l'intervalle de 26 ans avec la première publication de Fano sur le sujet, intervalle durant lequel il a pu mûrir la théorie. Plus de 50 ans après sa parution, le modèle a été peu ou prou amendé et l'article original demeure une référence incontournable pour quiconque s'intéresse au sujet.

Introduit en 1961, le modèle d'Anderson décrit la physique d'une particule en interaction avec des états localisés dont la dégénérescence N_f est arbitraire [8, 244]. Dans un cas où $N_f = 1$, le modèle d'Anderson se réduit à une expression équivalente au modèle de Fano [244, 265]. Le premier est principalement en usage en physique de la matière condensée, alors que le second était connu à l'époque dans les cercles de la physique atomique. Ce modèle est aussi connu sous le nom du modèle Fano-Anderson.

Aujourd'hui, nous retrouvons des exemples de la résonance de Fano dans bon nombre de systèmes [266]. Un domaine d'activité où la résonance de Fano a généré une activité foisonnante concerne les nanostructures plasmoniques, les métamatériaux et autres matériaux photoniques [104, 240, 301]. Citons aussi des exemples de résonances de Fano dans le transport mésoscopique, dont les points quantiques [174], les puits quantiques [102, 328] et les nanofils [196], ou dans l'effet tunnel en résonance avec des impuretés [241]. C'est aussi un profil de bande qui apparaît naturellement en spectroscopie, dont en Raman [67, 362], en absorption linéaire [21, 102, 148, 328] ou non linéaire [201]. Finalement, le spectre du graphène présente une résonance de Fano dans l'ultraviolet [68, 251] et le spectre infrarouge des bicouches en arbore une à la fréquence du mode de phonons tangentiels [205].

2.1.2 Analogie avec un cas classique

La résonance de Fano est un phénomène universel de la mécanique ondulatoire. Une analogie peut être faite avec le comportement de deux oscillateurs harmoniques

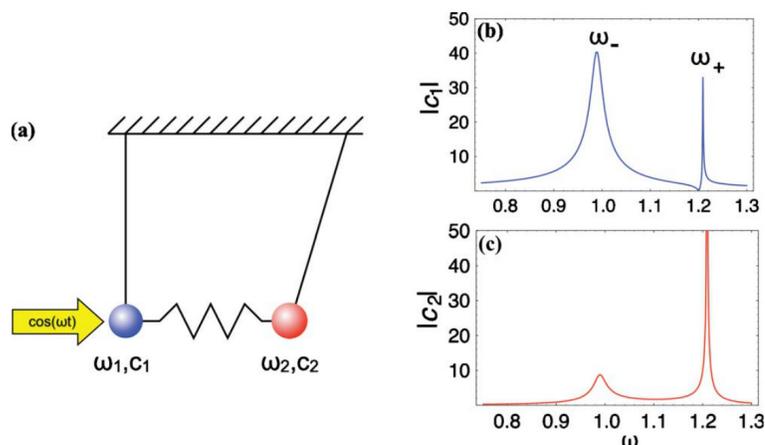


Figure 2.1 – Cas d'oscillateurs couplés et entraînés par une force motrice externe. (a) Schéma de deux oscillateurs faiblement couplés, avec une force motrice appliquée au premier. (b) Amplitude $|c_1|$ du premier oscillateur ($\omega_1 = 1$). (c) Amplitude $|c_2|$ du deuxième oscillateur ($\omega_2 = 1,2$). Reproduit avec permission à partir de Miroshnichenko et coll. [266], © 2010 American Physical Society.

faiblement couplés ensemble et où l'un d'entre eux est entraîné par une force motrice externe [173, 266]. Considérons tout d'abord un oscillateur harmonique individuel entraîné par une force motrice variant sur une période donnée. Il est bien connu que l'oscillateur entrera en résonance pour une fréquence d'entraînement proche de sa fréquence propre. La phase de l'oscillateur fait aussi un bond de π à la résonance ; il est en phase avec la force avant la résonance, mais hors phase par après. Si nous rajoutons au système un deuxième oscillateur (fréquence propre ω_2) faiblement couplé au premier (ω_1), tel que représenté à la Figure 2.1(a), l'amplitude $|c_1|$ du premier oscillateur montre une résonance rehaussée à $\omega_- \sim \omega_1$, mais aussi un pic asymétrique à $\omega_+ \sim \omega_2$ [Figure 2.1(b)]. En particulier, nous pouvons observer une suppression totale de l'amplitude du premier oscillateur à la fréquence ω_2 . Cette suppression est causée par une interférence destructive entre la force motrice (avec laquelle il est hors phase à $\omega > \omega_1$) et le deuxième oscillateur ω_2 . Ce phénomène d'interférence destructive, menant jusqu'à une antirésonance complète, est une des principales caractéristiques de la résonance de Fano.

2.1.3 Formalisme de Fano

Le ratio de la probabilité de transition vers un état stationnaire $|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2$ sur la probabilité de transition vers le continuum non perturbé $|\langle \psi_E | T | i \rangle|^2$ donne une série de courbes asymétriques (voir Figure 2.2) décrites par [107] :

$$\frac{|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2}{|\langle \psi_E | T | i \rangle|^2} = \frac{(q + \zeta)^2}{1 + \zeta^2}. \quad (2.1)$$

Le paramètre réduit d'énergie ζ est défini comme $2(E - E_0)/\Gamma$ où $\Gamma = 2\pi|V_E|^2$ est la largeur spectrale avec $\langle \psi_E | H | \varphi \rangle = V_E$ pour matrice de couplage, E pour l'énergie du photon, E_0 pour l'énergie effective de l'état discret modifié et décalé d'un facteur $F(E)$ par rapport à la véritable position E_φ de l'état discret. $F(E)$ est le décalage apparent de l'énergie de la résonance de Fano par rapport à l'énergie du mode discret non perturbé :

$$F(E) = P \int dE' \frac{|V_{E'}|^2}{E - E'}. \quad (2.2)$$

Finalement, le facteur de forme q est défini ainsi :

$$q = \frac{\mu_\varphi + P \int dE' V_{E'}^* \mu_{E'} / (E - E')}{\pi V_E^* \mu_E}. \quad (2.3)$$

Les moments de transition μ_φ et μ_E appartiennent respectivement à l'état discret et au continuum, alors que P désigne la « partie principale » de l'intégrale.

2.1.4 Section efficace

Suivant le travail de Fano et Cooper [108], la section efficace d'absorption totale $\sigma(\zeta)$ pour des photons d'énergie E est représentée dans le modèle de Fano par :

$$\sigma(\zeta) = \sigma_a \left[\frac{(q + \zeta)^2}{1 + \zeta^2} \right] + \sigma_b, \quad (2.4)$$

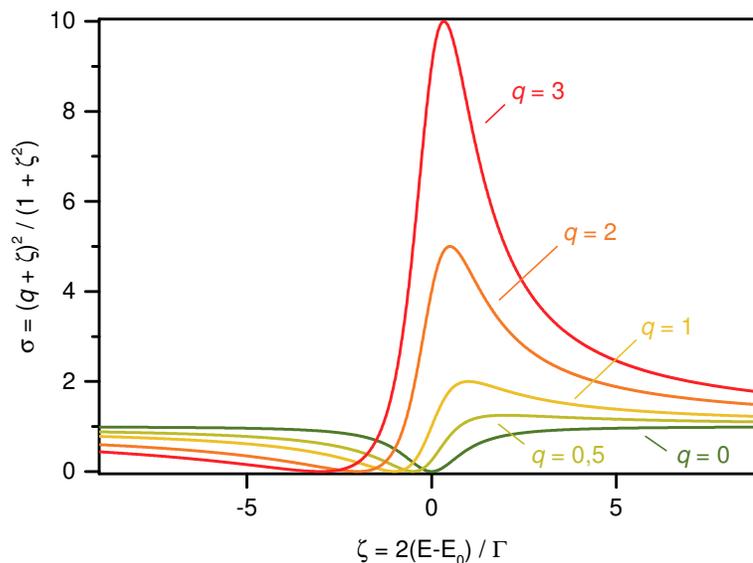


Figure 2.2 – Profil de la résonance de Fano pour différents q . Les q négatifs sont symétriques autour de $\zeta = 0$. Adapté avec permission à partir de Fano [107], © 1961 American Physical Society.

où σ_a et σ_b sont des portions de la section efficace correspondant respectivement à des transitions vers les états du continuum qui sont en interaction, ou pas, avec l'état discret φ .

Ainsi, de l'Équation (2.2) de Fano et Cooper (1965) [108], la section efficace pour l'absorption de photons ayant une énergie E très éloignée de la résonance ($\zeta \rightarrow \pm\infty$) donne :

$$\sigma_a + \sigma_b = 4\pi^2 \frac{e^2}{\hbar c} E \sum_j \mu_{jE}^2, \tag{2.5}$$

où j distingue des états du continuum mutuellement orthogonaux, mais de même énergie E . Nous attribuons le symbole $\mu_E^{(a)}$ au moment de transition de ces états du continuum $\psi_E^{(a)}$ en interaction maximale avec l'état discret, et nous prenons comme

hypothèse qu'ils dominent σ_a qui devient donc :

$$\begin{aligned}\sigma_a &= 4\pi^2 \frac{e^2}{\hbar c} E \left(\mu_E^{(a)} \right)^2, \\ &= 4\pi^2 \frac{e^2}{\hbar c} E \frac{\left(\sum_j V_{jE}^* \mu_{jE} \right)^2}{\sum_j (V_{jE}^*)^2}.\end{aligned}\quad (2.6)$$

Nous pouvons dès lors isoler σ_b de l'Équation (2.5) :

$$\sigma_b = 4\pi^2 \frac{e^2}{\hbar c} E \sum_j \mu_{jE}^2 - \sigma_a. \quad (2.7)$$

Les courbes asymétriques décrites par l'Équation (2.1) possèdent une « fenêtre de transmission » à $\zeta = -q$, un minimum où l'absorption est égale à σ_b . À ce minimum, l'absorption est réduite par une proportion de $\sigma_a/(\sigma_a + \sigma_b)$. Fano et Cooper proposent que ce ratio corresponde au carré d'un coefficient de corrélation ρ^2 :

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_a + \sigma_b} = \frac{\left(\sum_j V_{jE}^* \mu_{jE} \right)^2}{\sum_j (V_{jE}^*)^2 \sum_j \mu_{jE}^2} = \rho^2, \quad (2.8)$$

dont la racine carrée donne une intégrale de recouvrement :

$$\rho = \langle \psi_E^{(a)} | \psi_E^{(d)} \rangle. \quad (2.9)$$

La fonction d'onde $\psi_E^{(a)}$ est construite à partir d'une combinaison linéaire de ψ_{jE} en interaction avec l'état discret φ et pondérées par le terme de couplage V_{jE}^* . De manière similaire, $\psi_E^{(d)}$ est une fonction d'onde résultant de la combinaison linéaire de ψ_{jE} proportionnellement à la force de leurs moments de transition μ_{jE} . $\psi_E^{(d)}$ est donc l'état excité directement par les transitions dipolaires du continuum à partir de l'état de base ψ_0 , alors que $\psi_E^{(a)}$ est cet état dont la matrice de couplage $V_E^{(a)}$ comprend toutes les interactions de φ avec le continuum. $\psi_E^{(d)}$ et $\psi_E^{(a)}$ sont toutes deux normalisées. Lorsqu'il n'y a qu'un seul état ψ_{jE} dans le continuum, ρ^2 est égal

à 1, ce qui revient à dire que $\psi_E^{(a)}$ et $\psi_E^{(d)}$ réfèrent alors au même état ou à son complexe conjugué.

Des équations décrivant la section efficace totale σ dans le modèle de Fano [Équation (2.4)], il est important de souligner que le seul endroit où apparaît le moment de transition de l'état discret μ_φ est dans le coefficient q . La section efficace σ_a [Équation (2.6)] n'est dépendante que sur V_{jE}^* et μ_{jE} , et σ_b [Équation (2.7)] est un signal de fond indépendant de φ . L'état discret induit par conséquent une variation en fonction de l'énergie dans la section efficace totale σ par la multiplication de σ_a avec l'Équation (2.1). La forme de la perturbation est effectivement déterminée par la force de μ_φ , de μ_E et de V_E^* , mais, qu'elle ait un profil d'antirésonance ($q = 0$), asymétrique ($|q| \approx 1$) ou lorentzien ($|q| \gg 1$), il n'en demeure pas moins que la section efficace soit celle du continuum.

2.2 Phonon chargé

2.2.1 Complexes organiques de transfert de charge

Il est connu depuis longtemps que les sels organiques de complexes de transfert de charge présentent un phénomène de rehaussement de la force d'oscillateur des vibrations moléculaires dans l'infrarouge [116, 121, 347]. De manière apparente, le moment de transition de la vibration acquiert une charge effective e^* supplémentaire suite au transfert de charge.

En 1976, M. J. Rice a publié un modèle pour décrire les systèmes de semi-conducteurs organiques (complexes de transfert de charge) dont les bandes de phonons couplent à la densité électronique [313]. Cette théorie est connue sous le nom de *phonon chargé*, dont le formalisme de base est présenté en Annexe II. Il découle de l'interaction électron-phonon une activité infrarouge due aux oscillations de la phase de distortions structurales causées par des ondes de densité de charges (*charge density wave*, CDW). En particulier, Rice note que des bandes de phonons, qui en absence d'interaction électron-phonon sont inactives en infrarouge, peuvent être activées par

la renormalisation en modes collectifs causée par le couplage électron-phonon [313]. Dans sa plus simple expression, la contribution du phonon chargé à la réponse infrarouge d'un semi-conducteur organique s'exprime par [64] :

$$\Delta\chi_{jj}(\omega) \propto nD_{\text{ph}}(\omega), \quad (2.10)$$

avec χ_{jj} pour la fonction de réponse du courant électronique (j), n pour la densité de charges et $D_{\text{ph}}(\omega)$ pour le propagateur de phonons du mode infrarouge. Dans cette forme, il devient évident que la réponse infrarouge d'un mode de phonons pouvant coupler à la densité électronique est dépendante de la charge portée par le système.

2.2.2 Graphène bicouche

Cappelluti et coll. ont adapté le modèle du phonon chargé [63, 64] pour expliquer la présence d'une résonance de Fano dans les spectres infrarouges du graphène bicouche à l'énergie du mode de vibration antisymétrique (A) actif en infrarouge [205]. Dans leur modèle, la conductivité optique totale du système est calculée par $\sigma(\omega) = -\chi_{jj}(\omega)/i\omega$ où $\chi_{jj}(\omega) = -\langle jj \rangle_{\omega}$ est la fonction de réponse courant-courant. Cette fonction de réponse peut être séparée en deux contributions en présence d'interactions électron-phonon : $\chi_{jj} = \chi_{jj}^{\text{él}}(\omega) + \chi_{jj}^{\text{éph}}(\omega)$. Les diagrammes présentés à la Figure 2.3 représentent ces contributions. En (a), le diagramme montre les excitations électroniques ayant trait au premier terme $\chi_{jj}^{\text{él}}$ et qui donnent naissance au signal de fond électronique. Le diagramme en (b) représente $\chi_{jj}^{\text{éph}}$ qui englobe les contributions à la fonction de réponse totale redevables aux excitations électron-trou avec interactions é-ph, y compris une renormalisation du mode de phonons $\chi_{A^{\dagger}A}$ et la fonction de réponse optique électron-phonon χ_{jA} . Cappelluti et coll. ont donc trouvé pour la partie réelle de la conductivité optique liée au mode antisymétrique du graphène bicouche :

$$\text{Re}[\sigma_{\text{éph}}(\omega)_{\omega \approx \omega_A}] \approx \frac{2 \text{Re}[\chi_{jA}(\omega_A)]^2}{\omega_A \Gamma_A} \left[\frac{q_A^2 - 1 + 2q_A \zeta}{q_A^2(1 + \zeta^2)} \right], \quad (2.11)$$

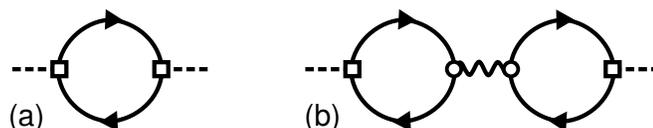


Figure 2.3 – Diagrammes de Feynman de contributions à la fonction de réponse courant-courant. (a) Contributions d’ordres inférieurs à la fonction de réponse courant-courant. (b) Diagramme de l’effet du phonon chargé montrant des interactions électron-phonon. Les sommets carrés sont des opérateurs de courant qui couplent les photons (pointillé) aux excitations électron-trous, alors que les sommets circulaires sont les opérateurs de diffusion électron-phonon. Les lignes continues représentent les propagateurs électroniques et les lignes ondulées les propagateurs de phonons. Adapté avec permission à partir de Cappelluti et coll. [64], © 2012 American Physical Society.

où Γ_A est la largeur de bande du phonon A renormalisé, $\zeta = 2[\omega - \omega_A]/\Gamma_A$ et

$$q_A = \frac{-\text{Re}[\chi_{jA}(\omega_A)]}{\text{Im}[\chi_{jA}(\omega_A)]}. \quad (2.12)$$

Par conséquent, l’implémentation du modèle du phonon chargé au graphène bicouche résulte en une forme fonctionnellement équivalente à la résonance de Fano [Équation (2.1)] [63, 64].

2.3 Fonctionnalisation covalente

Au cours de cette thèse, dans le cadre de notre étude des propriétés optiques dans l’infrarouge des nanotubes de carbone et du graphène, nous nous sommes intéressé à la fonctionnalisation covalente de type agressive en tant qu’outil pour générer du désordre de manière contrôlée dans le réseau cristallin du carbone sp^2 . La fonctionnalisation agressive est généralement pratiquée par l’utilisation d’espèces radicalaires telles que des plasmas [99], des radicaux phényles [14, 276, 345], des carbènes [180], des nitrènes [155] et des ylures d’azométhines [130]. Contrairement aux fonctionnalisations dites douces, qui ne s’attaquent qu’aux points faibles préexistants (bords du feuillet de graphène, bouts des nanotubes, défauts structuraux), les méthodes agressives permettent l’attachement de greffons directement à la paroi des

nanotubes de carbone ou au plan basal du graphène, ce qui modifie localement la structure en « nid d'abeille » et perturbe la fonction d'onde. En particulier, l'addition du phényldiazonium permet la création de défauts structuraux ponctuels concrétisés par la formation d'une liaison σ avec un atome de carbone de la paroi. Nous effectuons dans cette section une brève revue de la réactivité chimique du graphène et des nanotubes, de la réaction d'addition du phényldiazonium et de ses effets sur les nanostructures de carbone sp^2 .

Penchons-nous d'abord sur la réactivité chimique du graphène et des nanotubes de carbone. De manière générale, le plan basal du graphène et les nanotubes font preuve d'une bonne résistance aux attaques chimiques, notamment à l'oxydation à chaud par des agents puissants dont l'acide nitrique [226]. Cette résistance provient en grande partie de la structure en nid d'abeille du réseau d'atomes de carbone reliés par des liaisons σ et π . La conjugaison des orbitales π des nanostructures de carbone sp^2 entraîne une stabilisation supplémentaire du système par l'apparition de structures de résonance. Toujours d'un point de vue structural, il est attendu que les nanotubes de carbone soient plus réactifs que le graphène en raison de la courbure de ces premiers. Deux effets de la courbure peuvent être distingués : une réhybridation des atomes de carbone (pyramidalisation, déviation de la géométrie sp^2) et une réduction de l'énergie de résonance, conséquence d'un désalignement des orbitales p_z . La structure électronique du matériau a aussi un effet sur la réactivité chimique. En particulier, il a été démontré que l'addition du phényldiazonium survient préférentiellement sur les nanotubes métalliques en comparaison aux espèces semi-conductrices, et ce, parce que les espèces métalliques ont des états électroniques au niveau de Fermi [345]. Les réactions d'osmylation [17] et d'addition d'organolithiens [135] sont aussi sélectives envers les métalliques. En matière de structure électronique, le graphène se trouve à mi-chemin entre les nanotubes semi-conducteurs et les métalliques, car sa densité d'états s'estompe au niveau de Fermi.

Nous avons utilisé exclusivement la réaction d'addition de phényldiazonium afin d'induire du désordre dans le graphène et les nanotubes de carbone. Cette réaction

insère un défaut structural dans le réseau par la création d'une liaison σ entre un atome de carbone (choisissons arbitrairement la position A) et un radical aryle. Avec la liaison σ , l'atome de la paroi gagne en caractère sp^3 et se détache du réseau par environ $0,7 \text{ \AA}$ [169], brisant de ce fait la conjugaison de la structure. S'ensuivent une diminution de l'énergie de résonance et une localisation de la fonction d'onde électronique. À cet égard, l'addition du phényldiazonium est fonctionnellement équivalente à l'addition de radicaux fluor [264, 273] ou hydrogène [99] à la paroi [276]. Le bris de la conjugaison établit une liaison pendante sur un site B à proximité du greffon. Cette liaison pendante est un défaut structural de caractère sp^3 relaxé sur un rayon de près de 10 nm ; elle est un radical délocalisé sur près de $10\,000$ atomes de carbone [276]. Par conséquent, la valence incomplète s'en trouve stabilisée. De plus, la haute réactivité du radical aryle résulte en une énergie d'activation très faible, et la cinétique prédomine probablement sur la thermodynamique de la réaction [285]. De ce fait, il est probable qu'un nouveau radical aryle attaque un point du réseau demeuré intact plutôt que la liaison pendante en position *para* laissée par l'addition précédente d'un greffon, ce qui serait thermodynamiquement la configuration la plus stable selon López-Bezanilla et coll. [232]. Niyogi et coll. mentionnent que les liaisons pendantes créées par l'addition du phényldiazonium sont responsables d'une aimantation induite dans le graphène ainsi fonctionnalisé [276].

Un schéma réactionnel de l'addition du phényldiazonium aux nanotubes de carbone a été proposé par Schmidt et coll. (voir Figure 2.4) [327]. L'étape limitante de la réaction au sel de diazonium est généralement la réduction du cation diazonium pour former un radical aryle par l'élimination d'une molécule d'azote $N_{2(g)}$ (réactions A et B de la Figure 2.4) [285]. Le diazonium peut être réduit par une espèce en solution (OH^-), par le substrat lui-même (graphène, nanotube) ou par électrochimie. Une fois formé, le radical aryle peut attaquer le substrat par l'harponnage d'un électron π pour former une liaison σ , tel que montré par les réactions C et D de la Figure 2.4. Des mécanismes de terminaison des radicaux sont montrés en E, F et G.

La réaction du sel de diazonium sur le graphène a fait l'objet de plusieurs articles de revue [76, 225, 276, 285, 322]. La réaction spontanée a été rapportée pour du

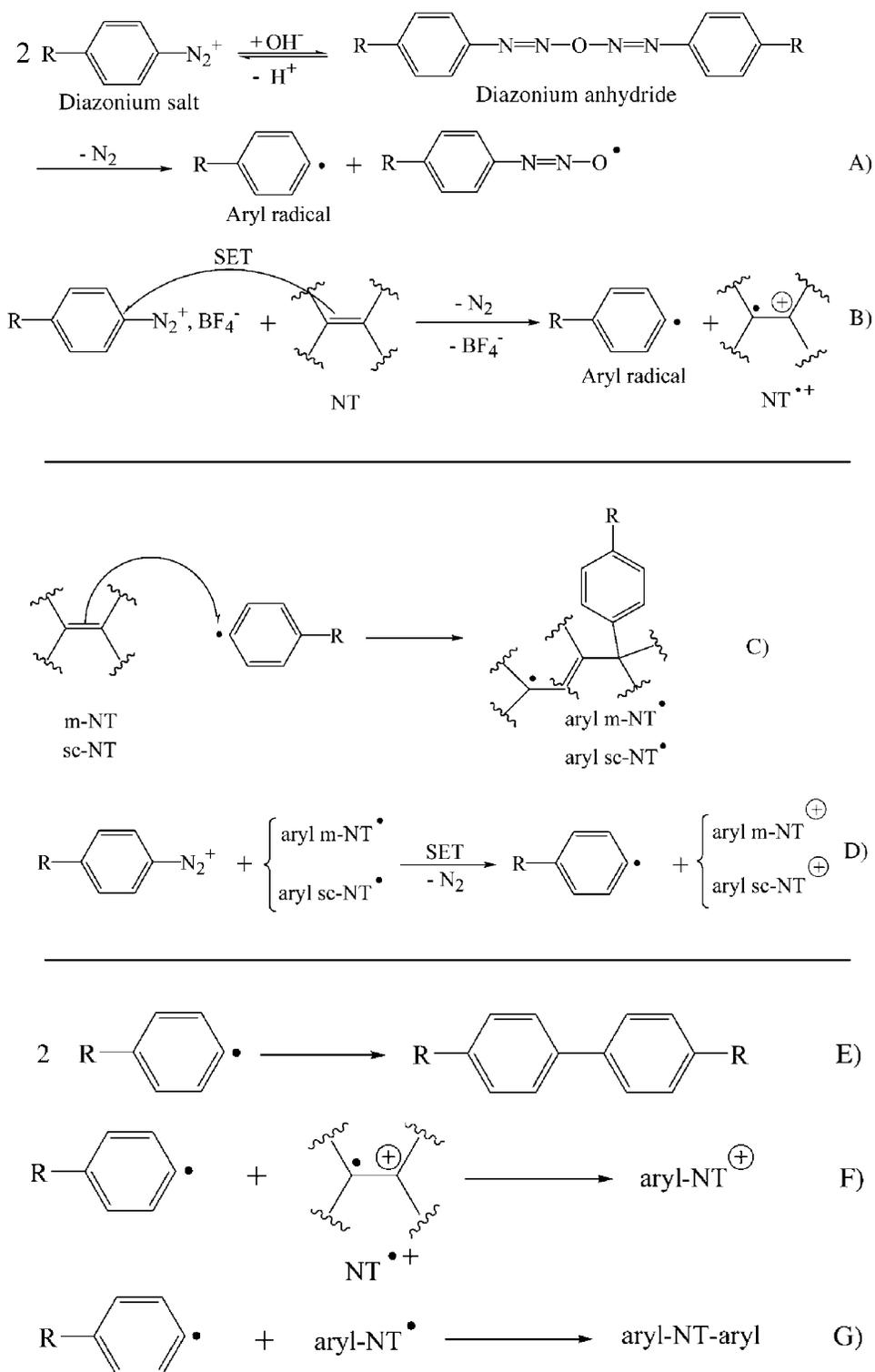


Figure 2.4 – Mécanisme réactionnel de l'addition du phényldiazonium. (a) et (b) Initiation des radicaux phényles. (c) et (d) Propagation des radicaux, attaque du substrat. (e), (f) et (g) Terminaison des radicaux. Reproduit avec permission à partir de Schmidt et coll. [327], © 2009 John Wiley and Sons.

graphène épitaxial supporté [25], du graphène CVD supporté [366] et des flocons en suspension dans un solvant [100, 230]. L'électrogreffage a aussi été pratiqué sur substrat [124] et *in situ* sur des dispositifs [336]. Il y a des évidences que, sous certaines conditions, la réaction au sel de diazonium produit un dopage du substrat de graphène exfolié et non pas l'addition de radicaux aryles [112]. Certains auteurs ont rapporté une sélectivité de l'addition pour le graphène monocouche et les bords du feuillet [87, 333]. De plus, la réaction du graphène supporté est compliquée par des effets de substrat où des inhomogénéités de charges limitent ou favorisent le greffage [366, 372]. Finalement, l'addition du diazonium a été utilisée pour ouvrir et ajuster une bande interdite (~ 100 meV) dans le graphène [386].

La même réaction sur les nanotubes de carbone est mature et bien contrôlée. Des revues complètes sur la chimie du diazonium sur les nanotubes et la fonctionnalisation covalente en général sont disponibles [18, 184], ainsi qu'une thèse récente par Cabana dans notre groupe [58]. La première réaction du diazonium avec les nanotubes aurait été rapportée par Bahr et coll. qui ont vu dans la fonctionnalisation des nanotubes une opportunité pour en améliorer la solubilité [15]. Strano et coll. ont mis au jour la sélectivité de la réaction d'addition du diazonium envers les espèces métalliques de nanotubes [345]. Il est intéressant de mentionner que le greffage d'unités phényles est réversible thermiquement [15, 59, 345], mais que la désorption laisse toujours une certaine quantité de défauts dans la paroi [60].

L'effet premier du greffage d'unités phényles est d'insérer des centres de diffusion dans le réseau du graphène [342] et des nanotubes de carbone. L'augmentation du nombre de centres de diffusion est concomitante avec la diminution de la conductance de la nanostructure [60]. Le bris de la périodicité du réseau cause aussi une redistribution des états électroniques [290, 394]. Chez les nanotubes, les singularités de Van Hove se trouvent élargies et atténuées, ce qui se traduit dans les spectres d'absorption par une perte généralisée d'amplitude des bandes excitoniques. L'effet du greffage sur les spectres d'absorption du graphène est peu documenté expérimentalement. En Raman, l'intensité générale du spectre se trouve diminuée, mais on observe aussi l'apparition et l'accentuation des bandes D et D'.

CHAPITRE 3

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Nous traiterons maintenant de la méthodologie utilisée pour fabriquer et caractériser les échantillons de nanotubes de carbone et de graphène. Nous avons colligé ici les protocoles communs à plusieurs chapitres. En complément à ce chapitre, chaque chapitre expérimental comporte une section donnant les conditions particulières aux expériences qui y sont décrites. La méthode expérimentale est séparée en trois sections concernant d'abord les nanotubes de carbone, le graphène et les techniques de caractérisation.

3.1 Nanotubes de carbone

3.1.1 Sources des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone monoparois (NTC-MP) que nous avons utilisés au cours de cette thèse sont fournis par Benoit Simard de l'Institut Steacie des sciences moléculaires, Conseil National de Recherche du Canada (CNRC), Ottawa. Ils sont préparés par la méthode d'ablation laser et possèdent un diamètre moyen de 1,3 nm, ainsi qu'une distribution allant de 1,1 à 1,5 nm [193]. On retrouve un mélange d'espèces semi-conductrices et métalliques dans une proportion 2 : 1.

3.1.2 Purification des nanotubes de carbone

Le procédé de purification a été décrit en détail par Liu et coll. [226]. Ce protocole requiert un avertissement : *L'acide nitrique est un oxydant puissant et doit être manipulé avec maintes précautions. Porter de l'équipement de protection adéquat et travailler sous hotte. Éviter tout contact avec des produits et solvants organiques. L'acide nitrique chaud est très réactif.* Brièvement, 100 mg de NTC-MP ont été mis

à reflux dans un ballon de 500 mL contenant 250 mL d'acide nitrique concentré (70 %, grade *Certified ACS Plus*, Fisher Scientific) pour 4 heures sous agitation avec un barreau magnétique. D'épaisses volutes brun-rouge emplissent le ballon, signe de la formation de NO_2 . L'acide contenant les nanotubes est par la suite filtré à travers une membrane de PTFE (taille des pores : 1,2 μm , Sartorius Stadim Biotech). Les NTC-MP ainsi récupérés sont redispersés dans de l'eau déionisée (Millipore Milli-Q, 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$), mis à reflux pour la nuit et filtrés à nouveau sur une membrane de PTFE.

3.1.3 Suspension des nanotubes en milieu aqueux

Les NTC-MP ont été dispersés dans une solution de cholate de sodium à 1 % m/V (extrait de bile bovine ou ovine, ≥ 99 %, Sigma-Aldrich) dans l'eau déionisée à une concentration de 0,1 mg/mL. La dispersion est soumise aux ultrasons pour 30 minutes dans un bain (VWR *Model 75D*) et 30 minutes en utilisant la micro-pointe à haute puissance (Branson Sonifier 450, 400 watt, *duty cycle 50 %*, *output 3*). La suspension ainsi obtenue est soumise à une étape d'ultracentrifugation afin de retirer les faisceaux et la matière dense (20 800 rpm, une heure, 100 000 g, Beckman L8-70, rotor SW 41 Ti). Le surnageant est récolté et la suspension demeure stable pendant plusieurs mois.

3.1.4 Fabrication des films de nanotubes de carbone et transfert sur substrat

Des films de NTC-MP (*buckypaper*) sont préparés en suivant la procédure établie par Wu et coll. [371] Trois millilitres de la suspension de NTC-MP sont filtrés à travers un filtre composé d'un mélange d'esters de cellulose et de nitrate de cellulose (taille des pores : 0,22 μm , Millipore GSTF-047-00). Le film est ensuite transféré sur le substrat approprié en humectant le filtre dans du dichlorobenzène, ce qui lui permet de tenir à la surface du substrat. Nous plongeons alors le substrat dans un bain d'acétone (grade *Certified ACS*, Fisher Scientific) pour 30 minutes afin de dis-

soudre le filtre, laissant le film de nanotubes à la surface du substrat. Nous rinçons par des bains subséquents d'acétone propre et de 2-propanol (grade *Certified ACS*, Fisher Scientific), et nous séchons doucement avec un jet d'azote.

3.1.5 Recuit sous vide

Les recuits sous vide ont été effectués dans un four à tube évacué par une pompe turbomoléculaire soutenue par une pompe mécanique. Ce système permet d'atteindre un vide allant jusqu'à $1,5 \times 10^{-6}$ torr. Avec le tube en quartz, une température de 1 100 K peut être atteinte. Un tube de verre limite la chauffe à 800 K, car la température de transition vitreuse se situe un peu au-dessus de 820 K.

Les échantillons sont insérés à l'air libre dans le tube du four à recuit. Le système est évacué jusqu'à ce que la pression atteigne environ $1,5 \times 10^{-5}$ torr. Le chauffage est alors démarré. Le système chauffera à un taux de 10 K/min. jusqu'à ce qu'il atteigne la température de consigne. Nous laissons le système à cette température pendant une heure, après quoi nous éteignons le chauffage et laissons la température s'abaisser jusqu'à ce que le tube soit manipulable. Le tube est alors isolé du système de pompage par une valve et le vide est brisé afin de récupérer les échantillons.

3.1.6 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Le protocole de fonctionnalisation a été adapté à partir de Dyke et Tour (2003) [96]. Une solution de tétrafluoroborate de 4-bromobenzènediazonium (96 %, Sigma-Aldrich) est préparée à partir d'eau déionisée dégazée (Millipore Milli-Q, 18,2 M Ω ·cm) dont le pH a été ajusté ~ 10 préalablement avec une solution de NaOH ~ 1 M (grade *Certified ACS*, Fisher Scientific). Les échantillons sont plongés dans la solution de sel de diazonium pour 10 minutes. Par la suite, ils sont rincés à l'eau déionisée, puis au 2-propanol (grade *Certified ACS*, Fisher Scientific) et finalement séchés avec un jet d'azote.

3.1.7 Dopage chimique des nanotubes de carbone

Nous utilisons le dopage chimique afin de contrôler le potentiel chimique des nanotubes de carbone. En effet, plusieurs propriétés électroniques et optiques sont fortement dépendantes de la position du niveau de Fermi par rapport aux bandes électroniques. Nous devons donc nous assurer que le niveau de Fermi se trouve à une position reproductible afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux.

Pour la plupart des cas, nous avons utilisé l'acétonitrile (grade *Certified ACS*, Fisher Scientific) pour les dilutions du dopant, car il s'agit d'un solvant suffisamment polaire pour dissoudre certains sels et molécules organiques portant des dérivés polaires, tout en disposant d'une fenêtre électrochimique plus large que celle de l'eau ou de l'acétone.

Le dopant que nous avons le plus utilisé est le 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ, 98 %, Sigma-Aldrich). Il s'agit d'un dopant de type *p*, c'est-à-dire qu'il agit comme un oxydant sur les nanotubes de carbone. Typiquement, une solution de DDQ à 1 mM dans l'acétonitrile est utilisée. Nous trempions simplement les échantillons dans la solution dopante pour plus de 10 minutes et nous séchons avec un jet d'azote.

D'autres dopants de type *p* ont été utilisés : le chlorure ferrique hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, grade *ACS Reagent*, Sigma-Aldrich) à 25 mM dans l'acétonitrile, le chlorure de thionyle (SOCl_2 , 99+ %, Produits chimiques américains Ltée) non dilué et le 7,7,8,8-tétracyano-*p*-quinodiméthane (TCNQ, 98 %, Sigma-Aldrich) de 1 à 10 mM dans l'acétonitrile.

Pour le dopage de type *n*, beaucoup moins de dopants sont disponibles. En effet, ces molécules sont très souvent instables à l'air libre, car elles sont facilement sujettes à l'oxydation. Néanmoins, il est possible d'obtenir un dopage de type *n* modéré en utilisant de l'hydrazine (de 1 à 10 mM dans l'eau ou l'acétonitrile, dilution à partir de 35 % m/V, Sigma-Aldrich) ou du tétrathiafulvalène (TTF, 97 %, Sigma-Aldrich) à une concentration de 1 à 10 mM dans l'acétonitrile.

3.1.8 Fabrication des transistors

Des nanotubes monoparois purifiés (voir § 3.1.2, HNO₃ 10 %, 24 heures) ont été suspendus dans du diméthylformamide (DMF, grade *Certified ACS*, Fisher Scientific) dans un bain à ultrasons jusqu'à ce que l'on obtienne une suspension noire homogène. Après centrifugation, le surnageant est récolté afin d'éliminer les faisceaux et le matériel dense. Le substrat (Si n⁺⁺ / SiO₂ 100 nm) est préparé en le soumettant à une solution piranha H₂SO₄ : H₂O₂ 3 : 1, puis rincé abondamment à l'eau déionisée (H₂SO₄ concentré, grade *Certified ACS Plus*, Fisher Scientific ; H₂O₂ 30 %, grade *Certified ACS*, Fisher Scientific). *Attention ! La solution piranha réagit violemment avec les matériaux organiques et doit être manipulée avec précaution.* Le substrat est ensuite fonctionnalisé à l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES, 99 %, Sigma-Aldrich) pour permettre une meilleure adhésion des nanotubes en exposant aux vapeurs de silane pendant 1 minute. Les nanotubes isolés sont déposés à la tournette sur le substrat à partir de quelques gouttes de la suspension dans le DMF, suivi rapidement d'une goutte de 1,2-dichloroéthane (≥99 %, grade *ACS Reagent*, Sigma-Aldrich) pour aligner les nanotubes radialement.

Pour le dépôt des électrodes, un masque de photorésine est tout d'abord défini en photolithographie (photorésines MicroChem LOR1A et Shipley S1805, aligneur de masque Karl-Suss MA-4). Le dépôt de métal se fait par évaporation par faisceau d'électrons (Edwards Auto 306) d'une couche d'accroche de Ti (~0,5 nm) et 20 nm de Pd. La photorésine est dissoute dans du *Remover PG* (MicroChem) chaud afin d'éliminer le métal excédentaire. Il en résulte plusieurs séries d'électrodes (1 350 paires) séparées de 1, 2 et 3 μm. On termine la fabrication des transistors par un recuit sous vide (< 5 × 10⁻⁵ torr) à 500 °C pendant 45 minutes.

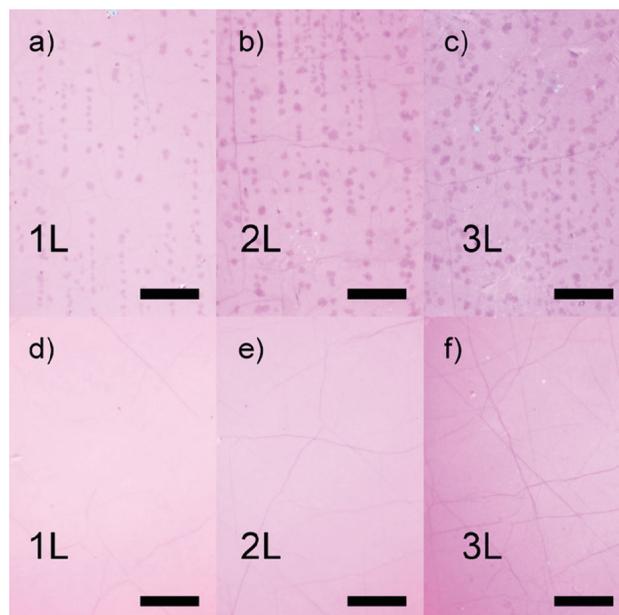


Figure 3.1 – Clichés optiques d'échantillons de graphène comportant des îlots de bicouches pour (a) 1 couche, (b) 2 couches et (c) 3 couches déposées subséquentement par transfert supporté par PMMA. Clichés optiques d'échantillons de graphène monocouche fourni par V. Bouchiat et coll. (croissance par pulsation des gaz) pour (d) 1 couche, (e) 2 couches et (f) 3 couches. La barre d'échelle équivaut à 50 μm . Le substrat est du silicium avec une couche d'oxyde. Reproduit avec permission à partir de Han et coll. [143], © 2014 John Wiley and Sons.

3.2 Graphène

3.2.1 Sources de graphène

Le graphène monocouche utilisé en § 8.2 a été fourni par V. Bouchiat et coll. du département de Nanosciences de l'Institut NÉEL (CNRS, Grenoble, France). La réalisation d'une croissance de graphène presque entièrement monocouche repose sur une stratégie de croissance où les gaz sont pulsés plutôt que d'utiliser un régime continu [143].

Autrement, le graphène utilisé est celui que l'on fait croître dans nos laboratoires par la technique de croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) expliquée à la section suivante. Ce graphène comporte une quantité plus importante d'îlots de

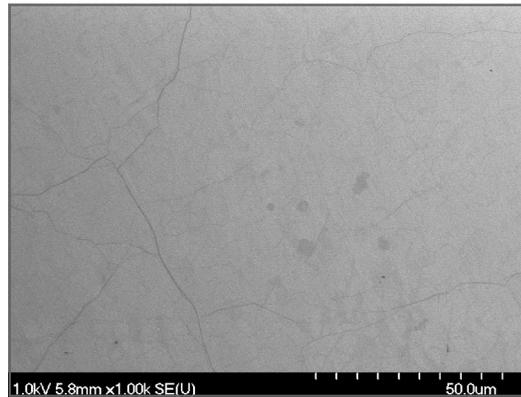


Figure 3.2 – Cliché de microscopie électronique à balayage de graphène monocouche.

bicouches que le graphène en provenance de l'Institut NÉEL et ne convient donc pas aux études s'intéressant aux propriétés du graphène strictement monocouche.

La Figure 3.1 montre des clichés obtenus en microscopie optique de graphène comportant des îlots de bicouches [points sombres dans les sous-figures (a) à (c), respectivement de 1 à 3 couches de graphène, croissance en débit continu] et de graphène monocouche [sous-figures (d) à (f), respectivement de 1 à 3 couches de graphène, croissance par pulsation des gaz]. Nous pouvons constater aux sous-figures (d) à (f) que le graphène est dénué d'îlots sur une aire d'environ $150 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$, et ce, en empilant jusqu'à 3 couches indépendantes. Des replis ou des ourlets sont néanmoins visibles. Le graphène montré à la Figure 3.1(a) est semblable à celui qui résulte de notre croissance. Un cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) du graphène monocouche est présenté à la Figure 3.2. Nous avons spécifiquement choisi ici un cliché montrant ce qui semble être quelques îlots de bicouches (taches sombres) qui occupent moins de 4 % de la surface, tel qu'analysé par les niveaux de gris. Pour la plus grande part, le MEB confirme les observations faites en microscopie optique : le graphène de l'Institut NÉEL est majoritairement constitué d'un seul feuillet.

3.2.2 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur

La méthode de croissance du graphène comportant des îlots de bicouches par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) a été adaptée dans nos laboratoires par Maxime Biron et Saman Choubak à partir de la procédure publiée par Li et coll. [222]. Nous référerons le lecteur au mémoire de Maxime Biron pour une discussion détaillée de l'appareillage et de la procédure [34]. Cette méthode produit du graphène comportant une quantité variable d'îlots de bicouches allant de ~ 10 à 40 % [34].

La croissance s'effectue sur un feuillet de cuivre d'une épaisseur de $25 \mu\text{m}$ (pureté 99,8 %, Alfa Aesar #13382). Le feuillet est d'abord nettoyé dans une série de solvants en commençant par une solution d'acide acétique (1 M, 60°C , dilution à partir d'acide acétique glacial, grade *Reagent*, Fisher Scientific), suivi d'un bain d'acétone, puis de 2-propanol (10 min. chaque). Il est ensuite placé sur une lame de quartz (ChemGlass) à l'intérieur d'un tube de quartz d'une fournaise à trois zones, lequel est évacué à une pression inférieure à 5×10^{-6} torr par une pompe turbomoléculaire. Lorsque cette pression est atteinte, de l'hydrogène est inséré dans le tube à un faible débit afin d'arriver à une pression constante de 50 mtorr. Un premier recuit de 30 min. à 1000°C est alors effectué afin de restructurer les grains cristallins du cuivre et d'éliminer de manière réductive les contaminants résiduels à la surface [256]. La croissance elle-même se produit lorsque le précurseur choisi, le méthane, est introduit dans la chambre à une pression totale de 500 mtorr à un faible débit. La montée en pression exige environ 15 min. et le système est laissé à cette pression pour 45 min. supplémentaires afin que la croissance se complète. Par la suite, le chauffage est coupé, mais le débit des gaz (H_2 / CH_4) est conservé. Ce n'est que lorsque la température de la chambre est inférieure à 200°C que les entrées de gaz sont fermées et que le tube est évacué. Finalement, les échantillons sont retirés après remise à l'air du système.

3.2.3 Transfert et dépôt sur substrat

Le transfert de graphène sur substrat se fait à partir d'une méthode développée précédemment par de nombreuses sources [222, 307, 308], elle-même adaptée d'un protocole utilisé avec les nanotubes de carbone [171], et optimisée dans nos laboratoires par Maxime Biron [34, 75]. Suite à la croissance CVD, le feuillet de cuivre est recouvert de graphène sur les deux côtés. Par un dépôt à la tournette (30 s à 4 000 rpm), un film de polyméthacrylate de méthyle (PMMA, MM = 120 000 g/mol, Sigma-Aldrich) d'environ 100 nm d'épaisseur est généré sur la face supérieure du feuillet à partir d'une solution de 4 % m/V dans le chlorobenzène (grade *Certified*, Fisher Scientific). La couche de PMMA est séchée pendant deux heures à l'air libre. La face arrière, non protégée, du feuillet de cuivre est soumise à une étape de gravure ionique réactive (*reactive-ion etching*, RIE) pour une minute à 100 W avec une pression de 125 mtorr d'oxygène (débit de 10 sccm) afin d'éliminer le graphène y résidant.

Le graphène renforcé par le PMMA est ensuite libéré du feuillet de cuivre en dissolvant ce dernier dans une solution de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (98+ %, grade *Reagent*, Acros Organics) à 0,1 M dans l'eau déionisée. Pour ce faire, le feuillet de cuivre est déposé sur la surface de la solution avec le graphène vers le haut de manière à ce que le cuivre soit attaqué. La dissolution complète prend environ 5 heures. Afin de diluer la solution de gravure, le film de graphène / PMMA flottant à la surface est ensuite transféré à deux reprises dans des vases de Pétri contenant de l'eau déionisée. Finalement, le transfert lui-même se fait littéralement en « pêchant » le film de graphène avec le substrat désiré préalablement traité (p. ex. par une solution piranha afin d'améliorer le caractère hydrophile du substrat, voir avertissements d'usage en § 3.1.8). Le transfert est suivi d'un séchage sous vide pour 1 heure, et le PMMA est dissous dans un bain d'acétone à température ambiante pour au moins 1 heure. Finalement, le substrat est rincé au 2-propanol et séché à l'azote.

3.2.4 Fonctionnalisation du graphène

La fonctionnalisation covalente du graphène s'est faite à partir d'anilines par une procédure électrochimique que nous avons développée en nous appuyant sur des protocoles de Baranton et Bélanger [22] et Gan et coll. [124]. La procédure est décrite en détail au Chapitre 7.

3.3 Techniques de caractérisation

3.3.1 Spectroscopie à transformée de Fourier

L'instrument que nous avons utilisé pour l'acquisition des spectres en transmission ou en réflexion est un spectromètre à transformée de Fourier de marque Bruker Vertex 80v. Il s'agit d'un appareil sous vide primaire (environ 1 torr, mais la fuite est due principalement à de l'air purifié du CO₂ et sec), permettant d'éliminer efficacement les interférences communes dans l'infrarouge que sont la vapeur d'eau et le CO₂. L'instrument est doté d'une panoplie de sources, de lames séparatrices et de détecteurs permettant l'acquisition de spectres sur une large gamme allant du lointain-infrarouge (environ 80 cm⁻¹) à l'ultraviolet (environ 45 000 cm⁻¹).

Dans la plupart des cas, nous faisons tout d'abord l'acquisition du spectre simple faisceau de la référence I₀ (généralement, le substrat en l'absence de l'échantillon). Par la suite, les échantillons sont interchangeés et l'on fait l'acquisition du spectre I de l'échantillon. Le spectre en absorbance est calculé en tant que $A = -\log(I/I_0)$.

3.3.1.1 Lointain-infrarouge

Les échantillons sont préparés sur des substrats de silicium intrinsèque transparents dans le lointain-infrarouge (600 μm d'épaisseur, résistance > 5 000 Ω). À défaut de disposer d'une lampe mieux adaptée, nous utilisons la source de type Globalbar pour cette gamme spectrale, ce qui nous limite à $\tilde{\nu} > 80$ cm⁻¹. Le détecteur est du type pyroélectrique (DLaTGS) muni d'une fenêtre de polyéthylène noir (Bruker,

D201). La lame séparatrice utilisée est composée de plusieurs couches de Mylar® (Bruker, T222). Les paramètres optimaux utilisés pour chaque expérience varient et seront précisés dans la section appropriée.

3.3.1.2 Moyen-infrarouge

Comme pour le lointain-infrarouge, le silicium intrinsèque (600 μm d'épaisseur, résistance $> 5\,000\ \Omega$) est utilisé comme substrat approprié pour le moyen-infrarouge. Non seulement le silicium intrinsèque est-il transparent dans cette gamme spectrale, mais il est aussi compatible avec les procédés de transfert et de dépôt de films de nanotubes de carbone et de graphène. Pour la prise de spectres, le spectromètre a été équipé d'une lame séparatrice de KBr (gamme étendue, Bruker, T301) accompagnée d'un détecteur mercure-cadmium-tellure (MCT) refroidi à l'azote liquide (Bruker, D316/B, taille de la puce : $1 \times 1\ \text{mm}$, photoconducteur). La source était une céramique de SiC chauffante à $\sim 1\,500\ \text{K}$ (Globar).

3.3.1.3 Proche-infrarouge

Le substrat de choix pour les spectres dans le proche-infrarouge est le quartz (ChemGlass) ou, dans une moindre mesure, le verre. Ce dernier ne permet pas de descendre aussi bas en énergie vers le moyen-infrarouge car l'absorption des elongations $-\text{OH}$ est plus intense dans son cas que pour le quartz. Typiquement, nous avons fait l'acquisition des spectres dans le proche-infrarouge à l'aide d'un détecteur InGaAs refroidi par un élément Peltier (Electro-optical Systems Inc., *DSS-series detector* IGA2-2010TC). Ce dernier était couplé à une lampe au tungstène (Bruker, 20 W, 12 V) et à une lame séparatrice de CaF_2 (Bruker, T602).

3.3.1.4 Visible

Pour effectuer des spectres dans le visible, le substrat utilisé était à nouveau le quartz ou le verre. Le détecteur pour cette gamme spectrale était une diode au silicium monocanale (Bruker, D510), et la lame séparatrice était du CaF_2 . La source

pour le visible était la même source au tungstène que celle utilisée pour le proche-infrarouge. Néanmoins, un filtre passe-haut coupant le proche-infrarouge devait être placé dans le parcours optique afin d'améliorer le rapport signal-sur-bruit.

3.3.1.5 Ultraviolet

Pour la gamme de l'ultraviolet, une source au deutérium (Hamamatsu) a été couplée à une diode au GaP (Bruker, D520) et une lame séparatrice de CaF_2 . Le quartz est le meilleur choix en tant que substrat pour les échantillons à ces énergies plus élevées.

3.3.1.6 Microscopie infrarouge

Les mesures en microscopie dans le domaine du moyen-infrarouge ont été pratiquées au synchrotron *Canadian Light Source* à Saskatoon, Sk. sur la ligne *Mid-IR*. Les détails de la prise de spectres sont fournis en § 8.1.6.1.

3.3.2 Spectroscopie Raman

Deux instruments distincts ont servi à la collecte de spectres Raman. Le premier, un système sur mesure, a été monté dans le laboratoire du prof. Martel et dispose de trois lignes laser d'excitation (488, 532 et 633 nm). La détection se fait au moyen d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide (Jobin-Yvon Symphony™) couplée à un spectromètre de modèle iHR-550 de Jobin-Yvon équipé d'un réseau holographique de 1 800 lignes par millimètre. Typiquement, des objectifs 50× et 100× sont utilisés. La platine de positionnement permet le déplacement dans les trois axes par des piézoélectriques.

Le deuxième appareil est un système commercial Renishaw RM-3000. Cet appareil est couplé à un laser à ions Ar^+ ($\lambda_{ex} = 514$ nm, puissance de 25 mW). Un réseau de diffraction ayant une densité de 1 800 lignes par millimètre a été utilisé en conjonction avec un objectif 50× (NA = 0,55).

Dans tous les cas, le réseau est ajusté à l'aide de la bande à $520,7 \text{ cm}^{-1}$ du Si pour s'assurer que sa position ne varie pas de plus de $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.3 Imagerie Raman hyperspectrale

Les images Raman ont été effectuées à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm à l'aide d'un imageur hyperspectral RIMA™ développé en collaboration par le groupe Martel et la société Photon etc. Ltée. Nous avons utilisé un objectif 100×, une densité de puissance du laser de $80 \mu\text{W} \mu\text{m}^{-2}$ et un temps d'acquisition de 120 s par pixel. Les images obtenues sont de 512×512 pixels avec un compartimentage (*binning*) de 2, ce qui donne une image de $130 \times 130 \mu\text{m}$.

La mesure résulte en un ensemble tridimensionnel de données, c'est-à-dire que pour chaque pixel dans le plan spatial, nous avons accès à un spectre sur une plage choisie par l'opérateur.

3.3.4 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

Les mesures en spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) sont effectuées sous vide poussé ($\sim 10^{-9}$ torr). Une cathode d'aluminium est utilisée pour générer les rayons X, avec un potentiel de 12,5 kV et une puissance de 140 W. L'angle d'incidence des rayons X est de 45° . Pour les spectres de survol, nous faisons l'acquisition sur une gamme d'énergie de liaison allant de 1 233 eV à 10 eV, avec le détecteur configuré pour mesurer l'intensité par incréments de 1 eV avec une énergie de passage de 100 eV. Les spectres à haute résolution sont effectués sur une plage restreinte d'énergie de liaison, et nous détectons l'intensité des électrons émis par incréments de 0,1 eV avec une énergie de passage de 10 eV. Les pourcentages atomiques sont calculés automatiquement par le logiciel CasaXPS.

3.3.5 Microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisés avec un appareil Hitachi S-4700 muni d'une cathode froide comme source d'électrons et d'un détecteur d'électrons secondaires. Pour l'acquisition des images, nous avons utilisé un faisceau d'électrons dont le courant était de $10 \mu\text{A}$ et une tension d'accélération de 1 kV à une distance de travail de 5 mm . Ces paramètres ont été optimisés pour permettre l'imagerie des nanotubes ou du graphène sur SiO_2 (un isolant) en réduisant les effets de charge.

3.3.6 Transport électrique

L'acquisition des caractéristiques de transfert et de sortie des transistors se fait à l'aide d'un analyseur de paramètres de semi-conducteurs (Agilent B1500A) dans une station sous vide de modèle LakeShore Desert (pression de base $< 10^{-7}$ torr) pouvant chauffer jusqu'à 400 K et refroidir jusqu'à 4 K (hélium liquide). Les électrodes de drain et de source sont connectées par le biais de pointes Be-Cu ($10 \mu\text{m}$, Metal Specialty Co.) à des unités haute résolution. Le signal source/drain est amplifié par des amplificateurs *Atto-Sense* permettant d'atteindre une résolution de $0,5 \mu\text{V}$ et $0,1 \text{ fA}$. La grille est connectée à une unité permettant d'appliquer un voltage de $\pm 100 \text{ V}$ ou un courant de $\pm 100 \text{ mA}$. On balaie la grille dans un intervalle de potentiels allant de $V_G = -15$ à 15 V , à un potentiel drain-source $V_{DS} = -1 \text{ V}$.

3.4 Analyse et traitement de données

3.4.1 Ajustement du modèle de la résonance de Fano

Afin de procéder à l'ajustement du modèle de la résonance de Fano, nous utilisons l'équation suivante :

$$A(E) = A_0 + \frac{a(q + \zeta)^2}{1 + \zeta^2}, \quad (3.1)$$

où A est l'absorbance, A_0 est un *offset*, $\zeta = 2(E - E_0)/\Gamma$ est le paramètre réduit de l'énergie, a est un facteur d'ajustement, E est l'énergie de la lumière, E_0 est l'énergie effective de l'état discret « mixé » et décalé par un facteur $F(E)$ de la véritable énergie E_φ de l'état discret, $\Gamma = 2\pi|V_E|^2$ est la largeur spectrale de l'état discret avec V_E défini comme étant la matrice des éléments de couplage et q est le paramètre de forme de bande [explicité à l'Équation (2.3)].

Une forme alternative valide pour l'ajustement à un spectre dont le signal de fond a été retiré est :

$$A(E) = Cl\sigma_a \frac{[q + \zeta(E)]^2}{1 + [\zeta(E)]^2} - 1, \quad (3.2)$$

où C est la concentration d'oscillateurs en nombre par cm^3 , l est l'épaisseur de l'échantillon et σ_a est la section efficace des états du continuum interagissant avec le mode discret.

Le logiciel Origin Pro d'OriginLab (versions 8.5 à 9 SR2) a été utilisé pour tous les ajustements. Un algorithme d'itération de Levenberg-Marquardt a permis de minimiser le paramètre χ^2 et de converger vers une solution.

Une ligne de base doit être soustraite des données expérimentales avant de procéder à l'ajustement non linéaire. Typiquement, la ligne de base consiste en un polynôme dont l'ordre est choisi afin qu'il soit le plus petit possible tout en décrivant correctement le signal de fond. Le polynôme est ajusté sur le signal de fond par une régression non linéaire en excluant les bandes d'intérêt et les signaux parasites, et il est finalement soustrait des données expérimentales.

CHAPITRE 4

RÉSONANCES DE FANO DANS LES SPECTRES INFRAROUGES DES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROIS

Dans ce chapitre, nous revisitons la physique à l'origine des spectres infrarouges des nanotubes de carbone monoparois. Nos mesures en fonction de l'état de dopage de films de nanotubes de carbone montrent que les bandes observées ne sont pas dues à l'absorption linéaire des modes de phonons, mais plutôt à un phénomène de couplage électron-phonon. Nous démontrons que la forme des bandes épouse celle d'une résonance de Fano, un modèle procurant une explication phénoménologique de l'hybridation entre un mode discret et un continuum d'états. Dans le cas des nanotubes de carbone, il s'avère que les modes discrets sont les modes de phonons et que le continuum d'états est le pic de conductivité optique apparaissant dans le térahertz. Finalement, nous détaillons les modes de phonons observables et les attribuons à des groupes de symétrie lorsque c'est possible.

La spectroscopie infrarouge des nanotubes de carbone a été négligée par le passé car cet allotrope du carbone ne possède pas de dipôle permanent. Néanmoins, un certain nombre de phonons optiques sont actifs en infrarouge par le biais de dipôles transients, créant ainsi un nombre surprenant de bandes propres aux modes de phonons dans le moyen-infrarouge (MIR) [20, 30, 191, 203, 286]. Comme montré à la Figure 1.26, ces phonons actifs en infrarouge sont situés sur le flanc d'un continuum d'absorption large et intense centré dans le lointain-infrarouge (FIR) à environ 100 cm^{-1} [358]. L'origine de ce dernier est controversée et a fait l'objet d'un débat par le passé, certains auteurs l'attribuant à des excitations intrabandes de porteurs libres, alors que d'autres auteurs l'assignent à des transitions métalliques interbandes (bande à bande) [4, 163, 180, 181, 287]. Nous reviendrons sur la nature de ce pic de conductivité au Chapitre 5 où nous présenterons nos propres preuves soutenant la thèse des transitions intrabandes. Il apparaît cependant que la coexis-

tence d'un continuum d'absorption de nature électronique et de modes de phonons crée des conditions favorables à des interactions électron-phonon dans cette portion du spectre. Auparavant, des études en spectroscopie Raman et en transport électrique des nanotubes de carbone ont fait la démonstration de signatures de couplage électronique avec des phonons optiques. Un profil de bande de type Breit-Wigner-Fano a été tout d'abord utilisé pour expliquer la bande G asymétrique des nanotubes de carbone monoparois métalliques en spectroscopie Raman [56], mais cet élargissement a ensuite été attribué à une anomalie de Kohn [211, 300]. Les interactions électron-phonon ont aussi été largement explorées par la théorie [289, 321] et par des expériences couplées de transport et de spectroscopie Raman [84, 370] afin d'expliquer l'origine de la saturation de la vitesse de dérive des porteurs de charge dans les nanotubes de carbone. Néanmoins, leur manifestation dans les spectres d'absorption infrarouges est toujours inédite, un manque que l'on peut conjecturer être dû à la présence du fort continuum électronique dans le FIR, ainsi que d'interférences dues aux impuretés.

Nous présentons ici l'évidence de résonances de Fano dans les spectres moyen-infrarouges des nanotubes de carbone monoparois. Notre étude montre que la résonance crée un profil de bande asymétrique tirant ses origines du couplage des modes de phonons discrets avec le continuum d'états des porteurs libres (transitions intrabandes). La section efficace de la résonance est fortement rehaussée par le dopage, ce qui explique l'étonnante force dans l'infrarouge des phonons des nanotubes de carbone.

4.1 Méthode expérimentale

C'est au travers du contrôle de l'état de dopage des films de nanotubes de carbone que nous avons démontré l'existence d'interactions électron-phonon dans leurs spectres moyen-infrarouges. Pour ce faire, nous avons préparé des films minces de nanotubes purifiés, auxquels nous avons fait subir un recuit afin de les dédoper. Par la suite, ce sont des étapes de dopage chimique contrôlé qui ont permis de faire la

preuve de la résonance de Fano, en suivant à chaque étape l'évolution des spectres MIR.

4.1.1 Préparation des échantillons

Des couches d'une épaisseur d'environ 30 nm de nanotubes de carbone monoparois purifiés à l'acide nitrique concentré ont été préparées à partir de la méthode par filtration en suivant les étapes décrites en §§ 3.1.2–3.1.4. Selon que les échantillons étaient destinés à la spectroscopie infrarouge ou NIR-vis, les couches ont été transférées respectivement sur des substrats de silicium intrinsèque (résistance > 5 000 Ω , épaisseur 650 μm) ou de quartz (ChemGlass).

4.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Afin de couvrir le spectre moyen-infrarouge, nous avons utilisé un instrument de marque Bruker Vertex 80v équipé d'une lame séparatrice de KBr et d'un détecteur mercure-cadmium-tellure (MCT) refroidi à l'azote liquide. Nous avons pris les spectres à une résolution de 4 cm^{-1} , avec une fréquence de modulation du laser HeNe de 40 kHz et nous avons accumulé 1 024 balayages pour en faire la moyenne.

Dû à l'épaisseur du substrat de Si, des franges d'interférence de Fabry-Pérot étaient présentes dans nos spectres. Afin de les éliminer postacquisition, nous avons adapté une procédure décrite par Griffiths et de Haseth [136]. Une transformée de Fourier numérique directe des données en absorbance a été calculée, et les pics correspondant aux franges d'interférence ont été remplacés par la valeur moyenne des points avoisinants. Par la suite, une transformée de Fourier inverse a été effectuée afin de récupérer un spectre dénué de franges d'interférence dans le domaine fréquence.

La ligne de base a été prise sur une fenêtre restreinte entre 2 000 et 635 cm^{-1} . Un polynôme d'ordre 4 a été ajusté à des points sélectionnés de manière à éviter toute bande d'absorption ou anomalie dans le spectre et ensuite soustrait des données

d'origine. Des polynômes d'ordres inférieurs ont été essayés, mais ne résultèrent pas en un accord satisfaisant.

4.1.3 Spectroscopie Raman

Le montage Raman utilisé a été bâti sur mesure avec des lignes laser à 488 nm (laser ions Kr^+/Ar^+) et 633 nm (laser HeNe). Le signal Raman est collecté par un objectif 50× monté sur un microscope et détecté par un spectromètre de marque Jobin-Yvon (modèle Triax 550) équipé d'une caméra CCD au silicium refroidie à l'azote liquide (256×1024 pixels, Jobin-Yvon). La taille du point focal sous l'objectif est d'environ $1,5 \mu\text{m}^2$.

La puissance laser incidente sur l'échantillon a été limitée à $\sim 12 \mu\text{W}$ afin d'éviter un éventuel dédopage ou défonctionnalisation des nanotubes de carbone. Nous avons fait l'acquisition des spectres sur un domaine entre 1 200 et 1 700 cm^{-1} , dans la région des bandes D et G des NTC-MP, avec une résolution de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

En traitement postacquisition, les pics parasites (*rayons cosmiques*) ont été retirés et les données interpolées linéairement. Les données ont été lissées par l'application d'un filtre passe-bas de type transformée de Fourier rapide (FFT).

4.1.4 Recuit sous vide

Afin de nettoyer et dédoper les couches de nanotubes de carbone, nous avons soumis les échantillons à un recuit sous vide poussé (maintenu entre $1,5 \times 10^{-5}$ et $1,5 \times 10^{-6}$ torr) à une température de 1 100 K pour une heure. Les spectres des NTC-MP à l'état intrinsèque ont été pris immédiatement après la sortie du four, car il est connu que le couple rédox oxygène/eau induit un dopage de type p [3].

4.1.5 Ajustement du profil de Fano

L'équation (3.1) a été utilisée pour l'ajustement aux données expérimentales. Nous avons laissé les paramètres a , E_0 , Γ , q et A_0 varier durant le processus d'ajus-

tement. L'ajustement a été fait sur un intervalle limité de données centré autour du mode le mieux défini, et ce, après retrait de la ligne de base (correspondant à un ajustement d'un polynôme d'ordre 4).

4.2 Démonstration de l'effet du dopage

Pour commencer, nous allons démontrer l'effet du dopage de type p sur les spectres moyen-infrarouges des nanotubes de carbone monoparois. Le tracé noir continu de la Figure 4.1 montre des anomalies — à 1 600, 1 250, 870 et 740 cm^{-1} — dans le signal de fond montant vers le lointain-infrarouge et dû à l'absorption des porteurs libres. En effet, des pics sont attendus dans les spectres d'absorption plutôt que des creux, tels qu'observés. Toutes ces bandes ont été rapportées précédemment et correspondent à des modes de phonons prédits par la théorie, à l'exception de celle à 740 cm^{-1} dont l'origine nous échappe toujours. L'anomalie à $\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux symétries E_1 pour les nanotubes chiraux et E_{1u} pour les espèces zigzag et *armchair* [90, 98, 168]. Il s'agit d'un mode similaire aux modes tangentiels du graphite de symétrie E_{1u} pouvant être observés à 1 590 cm^{-1} . Aussi, la bande à $\sim 870\text{ cm}^{-1}$ appartient aux symétries A ou E_1 pour les chiraux, A_{2u} pour les zigzags et E_{1u} pour les nanotubes *armchair*. C'est un mode radial pour les nanotubes de carbone, analogue au mode optique transversal hors plan (oTO) de symétrie A_{2u} du graphite apparaissant à 868 cm^{-1} . Finalement, la bande à $\sim 1\,250\text{ cm}^{-1}$ est associée aux transitions induites par le désordre et sera désignée comme étant la « bande D » en relation au mode similaire observé en spectroscopie Raman [20, 30]. La forme de bande asymétrique est partagée par tous ces modes vibrationnels, mais n'a pas été relevée dans les articles antérieurs à notre contribution. De surcroît, un recuit d'une heure sous vide poussé (10^{-6} torr) à 1 100 K suffit pour faire disparaître toutes les anomalies à l'exception de celle à $\sim 870\text{ cm}^{-1}$, ce qui rend le signal de fond lisse et dépourvu d'artéfacts (Figure 4.1, tracé bleu en pointillé fin). Cette dépendance de l'intensité des bandes de phonons sur l'état de dopage des NTC-MP est inattendue et n'a pas été rapportée dans les études précédentes.

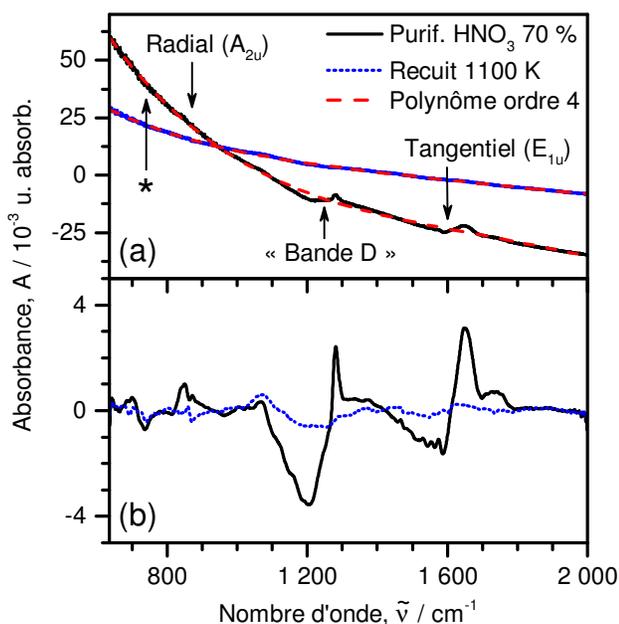


Figure 4.1 – Spectres moyen-infrarouges de nanotubes de carbone monoparois purifiés et recuits. Les NTC-MP purifiés exhibent des anomalies asymétriques aux énergies des phonons prévus par la théorie qui disparaissent après un recuit sous vide poussé à 1 100 K. Les symétries indiquées pour référence sont celles du graphite (A_{2u} et E_{1u}). Radial et tangentiel réfèrent aux modes propres aux NTC-MP. Le mode à 740 cm^{-1} est dénoté par un astérisque (*). (a) Spectres non traités de NTC-MP montrant aussi le polynôme d'ordre 4 faisant office de ligne de base. (b) Spectres après retrait de la ligne de base.

Afin de prouver que ces anomalies n'appartiennent pas à des états vibrationnels moléculaires de dopants adsorbés, de nouveaux films de NTC-MP purifiés (reflux dans le HNO_3 70%) ont été déposés sur des substrats de silicium intrinsèque et de quartz pour ensuite subir un recuit d'une heure à 1 100 K à 10^{-6} torr. Ces échantillons ont été dopés en utilisant trois oxydants différents : 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ, 25 mM dans l'acétonitrile), FeCl_3 (25 mM dans l'acétonitrile) et le SOCl_2 (non dilué). Ces dopants ont été choisis parce qu'ils présentent des structures chimiques différentes. Les films de NTC-MP ont été immergés dans la solution dopante pour deux jours. Le dopage résultant a été évalué par spectroscopie en transmission dans le proche-infrarouge-visible (NIR-vis). À la Figure 4.2(a), nous observons que la première transition excitonique des NTC-MP semi-conducteurs dopés

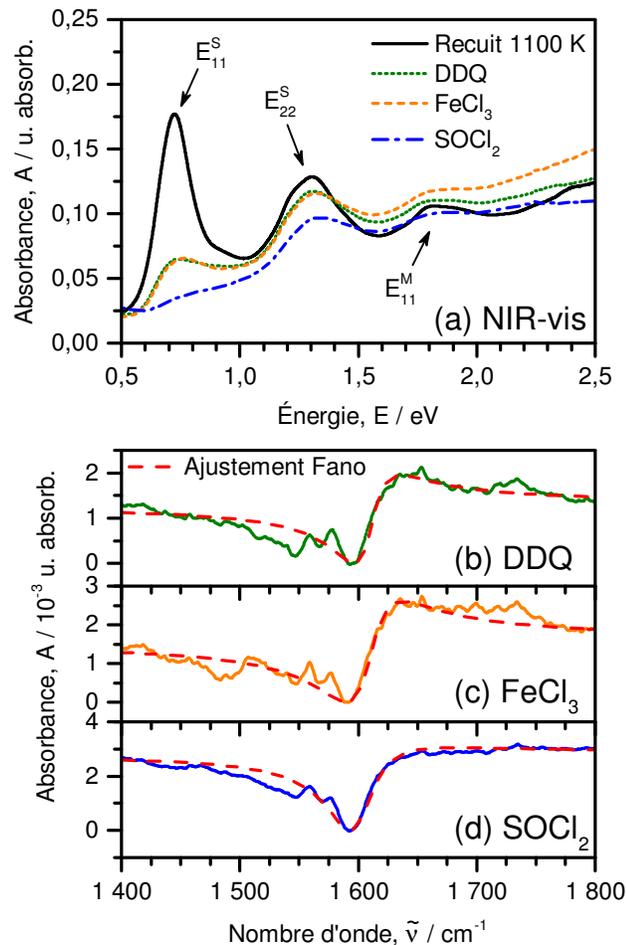


Figure 4.2 – (a) Spectres en transmission dans le NIR-visible montrant les transitions excitoniques E_{ii}^{α} de NTC-MP recuits (1 100 K, vide poussé) et dopés avec trois oxydants différents. Spectres MIR dont la ligne de base a été retirée montrant le mode à $1\,600\text{ cm}^{-1}$ de NTC-MP dopés avec (b) $[\text{DDQ}] = 25\text{ mM}$, (c) $[\text{FeCl}_3] = 25\text{ mM}$ et (d) SOCl_2 non dilué.

(E_{11}^S , $\sim 0,7\text{ eV}$) est supprimée en comparaison aux NTC-MP après recuit. Par rapport aux deux autres dopants, la E_{11}^S des NTC-MP dopés au SOCl_2 est plus atténuée par les conditions d'oxydation plus fortes. Un tel changement dans les spectres optiques est dû au dopage par transfert de charge et à l'exclusion de Pauli. Les spectres MIR des films de NTC-MP dopés sont présentés à la Figure 4.2(b). Sans égard au type de dopant utilisé, le dopage des films de NTC-MP permet de retrouver les creux caractéristiques observés dans le spectre MIR des NTC-MP purifiés (Figure 4.1, tracé noir

continu). En effet, les spectres montrent les mêmes attributs lorsque les nanotubes sont dopés avec les trois différents oxydants, prouvant ainsi que les caractéristiques ne sont pas d'origine moléculaire, mais appartiennent bel et bien aux nanotubes de carbone.

Nous reconnaissons dès lors que le profil de bande de ces anomalies propres aux nanotubes de carbone est caractéristique de la résonance de Fano, un phénomène répandu en physique. Elle tire son origine de l'interaction entre des états formant un continuum et un état discret et elle dépend de la force du couplage entre ceux-ci [107]. Brièvement, la fonction d'onde du continuum est déphasée de π dans l'intervalle d'énergies $\sim |V_E|^2$ autour d'une résonance, produisant ainsi des interférences destructives, ce qui crée un profil asymétrique dans la densité optique jouxtant ladite résonance (où V_E est la matrice des éléments de couplage électron-phonon). Dans le cas des nanotubes de carbone, nous identifions donc l'état discret à un mode de phonons et le continuum à ce pic de conductivité optique THz (PCT) de nature électronique. Plus précisément, nous apportons au Chapitre 5 des arguments en faveur d'un modèle de type polariton plasmon de surface (SPP) pour cette résonance intrabande de basse énergie.

Par le biais de la résonance de Fano, il devient ainsi possible d'observer des vibrations dont le moment dipolaire μ_ϕ est très faible, voire nul. Pour s'en convaincre, il suffit d'examiner l'Équation (2.3). Considérons un cas où les interactions entre l'état discret et le continuum sont appréciables (se traduisant par une matrice de couplage V_E comportant des termes hors diagonale), et dont le moment de transition du continuum μ_E est non nul. Dans ces conditions, le facteur q tend vers zéro lorsque le moment de transition de l'état discret μ_ϕ devient négligeable. Nous obtenons alors dans le spectre une forme d'antirésonance à l'énergie du mode discret et décalée d'un facteur $F(E)$ par rapport à l'énergie de la résonance, un fantôme de l'état discret dans la conductivité optique totale du système. Ce faisant, nous respectons toujours la règle de la somme invariante de la spectroscopie. La force d'oscillateur perdue au niveau de l'antirésonance est répartie aux fréquences contiguës [107].

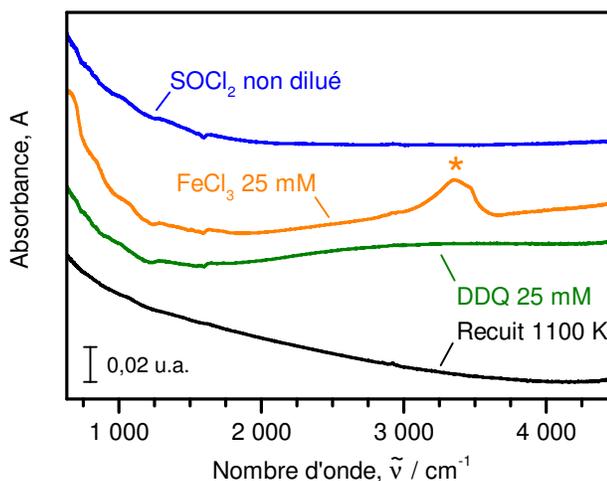


Figure 4.3 – Spectres d’absorption de large gamme des films de nanotubes de carbone monoparois après un recuit d’une heure sous vide (10^{-6} torr) à 1 100 K, ainsi qu’à divers états de dopage ($[DDQ]=25$ mM, $[FeCl_3]=25$ mM, $SOCl_2$ non dilué). Les spectres ont été décalés verticalement pour la présentation. L’astérisque dénote une bande d’élongations $-OH$ associée à l’hydratation du dopant $FeCl_3$.

Par souci d’exhaustivité, nous présentons à la Figure 4.3 les spectres sur la gamme complète du moyen-infrarouge des nanotubes de carbone après recuit et après dopage au DDQ, $FeCl_3$ et $SOCl_2$, tel que décrit ci-dessus. Tout d’abord, nous pouvons constater à nouveau que le spectre des nanotubes ayant subi un recuit sous vide est dépourvu de caractéristiques, hormis une lente montée vers le lointain-infrarouge. Le portrait change fortement après dopage. Les tracés vert, orange et bleu exhibent les faibles anomalies propres aux résonances de Fano. Le tracé vert appartenant au DDQ présente aussi une large bande centrée aux environ de 3200 cm^{-1} . La nature de cette bande est nébuleuse, bien qu’elle apparaisse régulièrement à l’état dopé. Dans le spectre des nanotubes dopés au $FeCl_3$, nous pouvons observer une bande d’élongations $-OH$ à environ 3400 cm^{-1} que nous attribuons aux groupements hydroxyles de la sphère d’hydratation du dopant, car du chlorure ferrique hexahydraté a été utilisé pour produire la solution. Finalement, le spectre des nanotubes dopés au $SOCl_2$ non dilué ne présente pas d’attributs majeurs. Bien que ce soit difficile à discerner dans le spectre tel que présenté, la densité optique dans l’intervalle 2000 à 4000 cm^{-1} y est plus importante qu’à l’état non dopé.

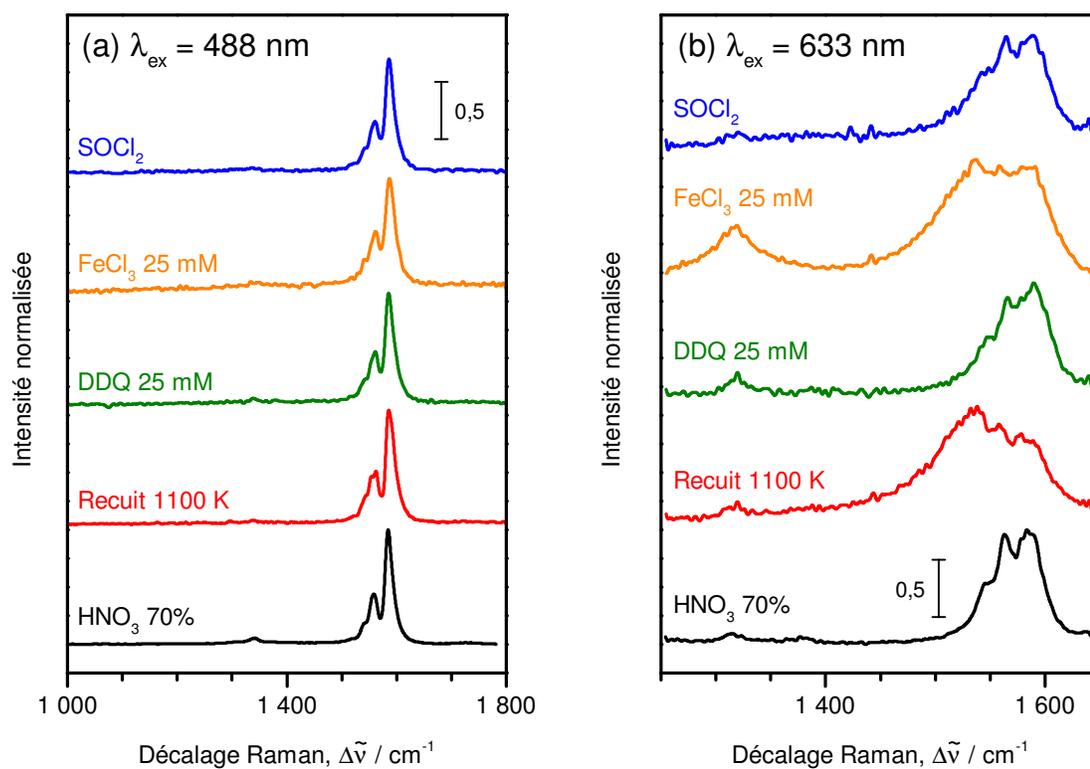


Figure 4.4 – Spectres Raman de résonance des films de nanotubes de carbone monoparois à divers états de dopage. De bas en haut : après purification au HNO_3 70%, après recuit sous vide (10^{-6} torr) à 1 100 K pendant une heure, après dopage par une solution de DDQ à 25 mM dans l'acétonitrile, après dopage par une solution de FeCl_3 à 25 mM dans l'acétonitrile, après dopage par du SOCl_2 non dilué. Les spectres sont normalisés par rapport au maximum de la bande G et ont été décalés verticalement. (a) En utilisant une longueur d'onde d'excitation de 488 nm, nous observons principalement la diffusion Raman en provenance des espèces semi-conductrices. (b) Avec la longueur d'onde d'excitation de 633 nm, la diffusion Raman provient surtout des espèces métalliques.

La caractérisation a été complétée par l'acquisition de spectres Raman de résonance pour chaque état de dopage, et ce, à deux longueurs d'onde d'excitation permettant de sonder quasi exclusivement les espèces semi-conductrices (488 nm) ou métalliques (633 nm) [186]. Dépeints à la Figure 4.4(a), les spectres Raman de résonance à 488 nm font état de la bande G à $\sim 1\,560$ et $1\,580\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux modes tangentiels des nanotubes, ainsi que de la bande D à $\sim 1\,335\text{ cm}^{-1}$ reliée aux défauts de la paroi. Les spectres ne montrent pas de différence significative. La

faiblesse de la bande D suggère que les nanotubes semi-conducteurs ne sont pas endommagés significativement. Les spectres de résonance à 633 nm [Figure 4.4(b)] exposent une bande G beaucoup plus large pour les espèces métalliques que pour les semi-conductrices. Cet élargissement résulte de l'effet d'une anomalie de Kohn, c'est-à-dire des interactions électron-phonon [211, 300]. La forme de la bande G des espèces métalliques est dépendante de l'état de dopage des nanotubes [10]. Elle devient plus large à l'état intrinsèque et plus étroite lorsque les nanotubes sont dopés *p*. La bande D est plus prononcée que dans le cas des nanotubes semi-conducteurs, mais varie aussi pour chaque dopant utilisé. Le premier spectre au bas de la figure correspond aux nanotubes après purification à l'acide nitrique concentré. L'acide nitrique étant un oxydant puissant, l'étape de purification laisse les nanotubes fortement dopés, ce qui se répercute dans le spectre Raman par une bande G étroite. Après recuit sous vide (1 100 K, 10^{-6} torr), tel que l'on peut le constater en observant le tracé rouge, la bande G devient beaucoup plus large, ce qui correspond à une réduction du niveau de dopage des nanotubes. Les trois spectres supérieurs de l'encadré illustrent les résultats après dopage chimique. Conséquemment, la bande G s'amincit dans les cas du DDQ et du SOCl_2 , tel qu'attendu. La large bande G observée pour le FeCl_3 est probablement due à une inhomogénéité de l'échantillon (tout comme l'indique l'intensité relative de la bande D de ce même échantillon) et ne concorde pas avec les autres données relatives au dopage présentées au cours de ce chapitre.

4.3 Analyse de l'ajustement du profil de Fano

Un ajustement du profil de Fano aux données expérimentales a été effectué à partir de l'Équation (3.1) résultant en un bon accord. Les résultats de l'ajustement pour chacun des dopants utilisés sont présentés au Tableau 4.I. À cause de la résonance de Fano, le mode à $1\,600\text{ cm}^{-1}$ subit un déplacement vers les plus hautes énergies comparé aux modes tangentiels du graphite ($1\,590\text{ cm}^{-1}$) [20]. Il ne s'agit néanmoins que d'un déplacement apparent, car $E_0 = E_\varphi + F(E)$ où E_φ est la véritable position de l'état vibrationnel.

De fortes interactions électron-phonon produisent aussi des transitions plus larges que celles attendues pour les modes de phonons purs. En effet, la largeur de bande Γ observée est de 38-48 cm^{-1} . Une évaluation sommaire du temps de vie d'une transition \hbar/Γ (en utilisant Γ estimé par l'ajustement) donne une valeur de l'ordre de ~ 100 fsec, en assumant que l'élargissement est prédominé par les interactions électron-phonon et non par des contributions hétérogènes. En comparaison, la largeur de bande en spectroscopie Raman des modes optiques longitudinaux et transversaux des NTC-MP semi-conducteurs a été calculée à environ 10 cm^{-1} [211], une valeur qui a été confirmée expérimentalement [119]. La largeur de bande Γ permet de dégager le carré de la matrice des éléments de couplage $|V_E|^2$ qui a la dimension d'une énergie puisque la fonction d'onde ψ_E est normalisée par unité d'énergie : $\langle \psi'_E | H | \psi_E \rangle = E\delta(E' - E)$ [107]. Pour le DDQ, le FeCl_3 et le SOCl_2 , nous obtenons respectivement $6,0 \pm 0,1$, $7,5 \pm 0,2$ et $7,6 \pm 0,2$ cm^{-1} .

Le paramètre $1/2\pi q^2$ est relié au ratio entre la probabilité de transition vers l'état discret modifié et la probabilité de transition vers un continuum d'états non perturbés ayant une largeur de bande Γ [107]. Ainsi, $1/2\pi q^2$ tendra vers l'infini si la probabilité de transition de l'état discret prédomine sur celle vers le continuum d'états ou ira vers zéro dans le cas inverse. Les valeurs rapportées au Tableau 4.I donnent respectivement un paramètre $1/2\pi q^2$ d'environ 0,8, 1,0 et 0,1 pour les films

Tableau 4.I – Paramètres de l'ajustement du modèle de la résonance de Fano sur les spectres en transmission dans le MIR de NTC-MP dopés avec trois oxydants différents (région du mode 1 600 cm^{-1}).

	DDQ	FeCl_3	SOCl_2
E_0 / cm^{-1}	$1\,609,5 \pm 0,4$	$1\,608,7 \pm 0,4$	$1\,599,8 \pm 0,5$
Γ / cm^{-1}	$37,6 \pm 0,9$	47 ± 1	48 ± 1
q	$0,71 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$
$a / 10^{-5}$ u. a.	$129,0 \pm 0,1$	$158,0 \pm 0,8$	282 ± 1
χ^2 réduit / 10^{-9}	9,26	13,1	26,8

dopés au DDQ, FeCl_3 et SOCl_2 . Nous pouvons ainsi conclure que le creux observé à la Figure 4.2(d) pour le film dopé au SOCl_2 provient principalement des états électroniques, alors que les anomalies présentées par les échantillons dopés au DDQ et au FeCl_3 comportent une plus forte contribution des modes de phonons tangentiels modifiés.

De l'examen de l'évolution du paramètre q lors du dopage, nous pouvons inférer de l'Équation (2.3) que le moment de transition du continuum d'états électroniques μ_E prédomine rapidement sur le moment de transition du phonon μ_φ . De plus, l'absence d'attributs dans le spectre infrarouge de l'échantillon dédopé, illustré à la Figure 4.1, indique que μ_φ est très faible (inférieur à la sensibilité de notre instrument), un comportement attendu puisque les NTC-MP ne possèdent pas de dipôles permanents. Par exemple, le mode actif en infrarouge à $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ de la Figure 4.1 disparaît complètement après recuit (dédopage).

La bande à $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$ de la Figure 4.1, attribuée à un mode radial, demeure observable à tout moment, quoiqu'elle puisse changer de forme lorsque l'échantillon subit un recuit. Bien que le moment de transition de ce mode de phonon puisse, en principe, expliquer l'activité infrarouge permanente, la forme de la bande indique qu'il s'agit bel et bien d'une résonance de Fano. Nous spéculons qu'un dopage résiduel demeure après le recuit, suffisant au couplage du continuum de porteurs libres avec le mode de phonon de basse fréquence pour produire une résonance de Fano.

Afin d'expliquer la présence de la résonance de Fano et de l'accroissement de sa section efficace lors du dopage de type p , nous devons réaliser que le continuum de nature électronique est l'état initial de la transition, et que l'état final se trouve à être la superposition de l'état propre du continuum électronique non perturbé et de l'état discret du phonon modifié par les interactions électron-phonon. Par conséquent, seulement deux facteurs peuvent changer la forme et l'intensité de la résonance de Fano : les moments de transition électroniques μ_E et vibrationnels μ_φ [voir l'Équation (2.3)]. Tel que discuté précédemment, le large continuum d'absorption localisé dans le FIR et associé aux transitions intrabandes induites par le dopage est clairement relié au facteur μ_E à l'origine de la résonance de Fano. En ce qui

concerne les nanotubes de carbone non dopés, les transitions intrabandes verticales sont interdites dû à la structure de bande unidimensionnelle (1D), et les transitions interbandes métalliques prédominent le spectre lointain-infrarouge. L'absence de résonances de Fano dans les échantillons non dopés implique ainsi que le continuum des transitions interbandes des métalliques ne couple que très faiblement aux modes discrets de phonons. Par conséquent, seul le continuum des transitions intrabandes des échantillons dopés est actif dans la résonance de Fano. Il est cependant difficile de percevoir comment un tel continuum de transitions intrabandes peut exister dans le contexte d'une structure de bande strictement unidimensionnelle, telle que rencontrée dans le cas des nanotubes de carbone dopés. Afin d'en expliquer la présence, il devient utile de considérer que les dopants puissent induire une faible quantité de désordre dans la structure de bandes des nanotubes, de telle manière que le système adopte un régime de transport dont les contraintes sont relaxées (*dirty regime*), tel qu'observé dans d'autres semi-conducteurs [38]. Dans ce régime, les transitions intrabandes verticales deviennent permises dû au désordre induit par la présence de dopants et d'états ionisés dans la bande interdite à proximité des bandes de valence ou de conduction. Le recouvrement effectif du continuum dans le FIR et des modes de phonons à plus haute énergie sera donc dépendant du niveau de désordre et de la concentration de dopants. Dans nos échantillons dopés de type p , une hausse de la concentration de dopant mène à une accumulation d'états ionisés localisés dans la bande interdite, proche en énergie de la bande de valence, élargissant ainsi les bandes des nanotubes et étendant par le fait même le continuum d'absorption vers les plus hautes énergies du spectre infrarouge, là où les modes discrets de phonons sont situés.

4.4 Modes de phonons observés

Nous détaillons dans cette section les différents modes observables dans les spectres infrarouges des nanotubes de carbone monoparois. La Figure 4.5 présente des grossissements des différentes régions du spectre comprenant des modes de pho-

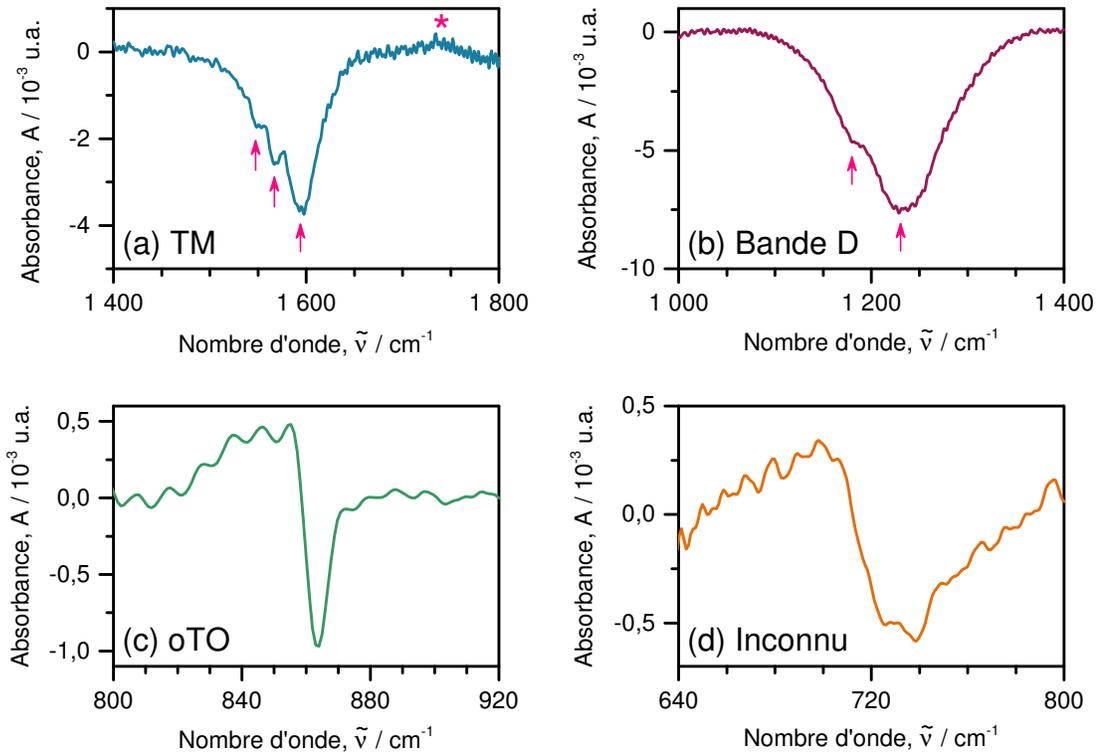


Figure 4.5 – Modes de phonons des nanotubes de carbone monoparois présentant la forme d’une résonance de Fano dans le domaine du moyen-infrarouge. (a) Modes tangentiels. Les flèches désignent les antirésonances dues au mode tangentiel (TM) principal et à ses satellites à plus basse énergie. L’astérisque dénote une bande d’absorption de carbonyles. (b) «Bande D». Les flèches pointent les antirésonances dues au mode principal et à son satellite. (c) Mode optique transversal hors plan (oTO). (d) Mode d’origine inconnue. Une ligne de base parabolique a été ajustée et soustraite à chacun des tracés sur la fenêtre présentée. Nous avons appliqué un filtre supplémentaire de type transformée de Fourier rapide à blocage de bande aux tracés présentés en (c) et (d).

nons. Elle correspond à un échantillon d’épaisseur d’environ 30 nm et dopé au DDQ à une concentration de 1 mM dans l’acétonitrile. Une ligne de base parabolique a été soustraite, telle qu’ajustée à partir des données montrées dans la fenêtre réduite. Au total, nous dénombrons quatre modes de phonons, dont trois correspondent à des modes connus à partir de calculs théoriques ou observés expérimentalement auparavant. De ce fait, les modes tangentiels et hors plan (respectivement ~ 1590 et 860 cm^{-1}) proviennent de transitions qui surviennent au centre de la zone de

Brillouin. Quant au mode de la soit-disant « bande D », il semble s'agir d'un mode de bord de zone. Il est possible que le mode inconnu à 740 cm^{-1} soit aussi de cette nature.

4.4.1 Modes tangentiels

La résonance de Fano dépeinte à la Figure 4.5(a) est attribuée aux modes tangentiels de symétrie E_1 pour les nanotubes chiraux et E_{1u} pour les nanotubes zigzags et *armchair* [90, 98, 168]. Ces modes correspondent à des vibrations dans le plan des atomes de carbone qui peuvent être soit longitudinales (LO) (dans l'axe du nanotube) ou transversales dans le plan (iTO) (qui épouse la circonférence du tubule).

Le signal observé se sépare en trois bandes distinctes et d'intensité décroissante de la plus haute vers la plus basse énergie, telles que soulignées par les flèches de la Figure 4.5(a). Le mode principal apparaît à environ 1594 cm^{-1} , alors que les bandes satellites sont centrées à 1568 cm^{-1} et 1547 cm^{-1} . Tous ces modes présentent cette forme d'antirésonance que nous associons à la résonance de Fano. Ces bandes apparaissent de manière reproductible dans la plupart de nos échantillons, bien que leur résolution dépende du désordre induit dans la paroi, tel que nous le détaillons au Chapitre 6. Nous proposons que ces bandes satellites soient dues aux modes LO et iTO des différentes espèces de nanotubes, soient-ils chiraux, zigzags ou *armchair*. Ainsi, le mode principal le plus intense correspondrait au mode longitudinal optique des nanotubes semi-conducteurs et serait l'analogue de la bande G^+ en spectroscopie Raman [119]. Les deux bandes satellites à plus basse énergie seraient attribuables aux modes LO des métalliques (1547 cm^{-1}) [119] et iTO des semi-conducteurs (1568 cm^{-1}) [283], de manière similaire à la bande G^- en Raman [94, 176, 306, 323].

4.4.2 Bande D

À environ 1230 cm^{-1} , nous pouvons observer à la Figure 4.5(b) une intense antirésonance impossible à associer à un mode optiquement permis de phonons. La

fréquence coïncide néanmoins exceptionnellement bien avec la bande D, telle que décrite en spectroscopie Raman. La bande D du Raman provient d'un phénomène de deuxième ordre et de double résonance combinant un événement de diffusion inélastique par un phonon et un événement de diffusion élastique par un défaut [94]. Par ailleurs, Bermudez et Ericson utilisent aussi cette terminologie pour désigner la bande observée en spectroscopie MIR, dans leur cas à $1\,280\text{ cm}^{-1}$, et qui varie soit avec le niveau de dopage, soit avec la quantité de défauts [31].

Par un simple modèle dipolaire, les transitions impliquant des modes de bord de zone tels que la bande D sont interdits en spectroscopie infrarouge pour respecter le principe de conservation de la quantité de mouvement. Cependant, il ne s'agit pas ici d'exciter le dipôle d'une vibration par couplage direct avec un photon, mais bien d'observer la variation de la probabilité d'absorption de porteurs de charge impliqués dans des oscillations collectives de type plasmons (transitions intrabandes, voir Chapitre 5) et en interaction avec des phonons. En ce sens, nous pouvons donc sonder tout phonon susceptible d'interagir avec le plasmon du nanotube. De nouvelles règles de sélection phonon-plasmon doivent alors être établies.

La bande D présente aussi un satellite à plus basse énergie, à $1\,180\text{ cm}^{-1}$. Il est difficile d'expliquer cette bande satellite à partir des modes de phonons connus des nanotubes de carbone. Une hypothèse que nous pouvons considérer consiste en un mécanisme de couplage avec le substrat de Si/SiO₂ supportant le film de nanotubes. Il a été démontré que les modes de plasmons des nanorubans de graphène peuvent coupler avec les phonons optiques de surface du substrat de SiO₂ sur lequel sont définis les rubans [376]. Dans cet article, Yan et coll. suggèrent que les modes de phonons optiques du SiO₂ dont les énergies sont de 806 et $1\,168\text{ cm}^{-1}$ fournissent un canal de relaxation supplémentaire pour les modes plasmoniques par l'entremise d'un couplage de Fröhlich de longue distance. Un tel couplage avec le SiO₂ du substrat pourrait perturber la densité optique des nanotubes de carbone.

4.4.3 Mode optique transversal hors plan

Le mode observé à environ 860 cm^{-1} à la Figure 4.5 est attribué au mode optique transversal hors plan (oTO). Sa symétrie appartient aux groupes A ou E_1 pour les nanotubes chiraux, A_{2u} pour les zigzags et E_{1u} pour les *armchair*. Puisqu'il s'agit d'un mode radial, le dipôle de la transition s'établit perpendiculairement à l'axe du nanotube. Cette bande a aussi la particularité de demeurer observable à tous les niveaux de dopage évalués. La raison tient au fait que le mode se trouve à plus faible énergie et dispose toujours d'un recouvrement efficace avec le PCT, contrairement aux modes tangentiels et à la bande D pour lesquels le recouvrement n'est appréciable que lorsque les échantillons sont dopés.

4.4.4 Mode inconnu

Le mode présenté à la Figure 4.5(d) et apparaissant à $\sim 740\text{ cm}^{-1}$ est de nature inconnue. Il pourrait s'agir d'un mode de bord de zone activé par un processus impliquant une diffusion sur un défaut. En effet, à la Figure 1.22, nous pouvons constater que la bande du phonon oTO localisée à $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ au centre de la zone de Brillouin se décale vers de plus basses énergies pour produire un pic dans la densité d'états des phonons un peu au dessus de 700 cm^{-1} . Bien que les transitions en bord de zone ne soient pas permises dû à la contrainte de la conservation de la quantité de mouvement totale du système, il est possible d'assouplir cette règle lorsque des défauts sont impliqués comme dans le cas de la bande D.

Une explication alternative assignerait cette bande à une déformation hors plan de groupements de types acides carboxyliques. Cependant, cette hypothèse est faible car, hormis la faible bande à environ 1740 cm^{-1} attribuable à l'élongation du $>C=O$ [dénotée par un astérisque (*) dans le spectre de la Figure 4.5(a)], aucune autre vibration typique à l'acide carboxylique n'est observable dans le spectre infrarouge.

Nous pourrions aussi évoquer le couplage avec le SiO_2 énoncé ci-haut lorsque nous discutons de la bande D. En effet, une bande aux environs de 806 cm^{-1} est attendue pour le SiO_2 , pas très loin de la fréquence à laquelle nous observons ce

mode inconnu. Nous aurions alors dans le spectre les deux bandes propres au SiO_2 . Il est néanmoins difficile de concevoir qu'un tel couplage demeure efficace dans un film de nanotubes de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Pour une identification sans équivoque, il serait idéal de refaire ces mesures sur des films suspendus et sur différents substrats, possiblement avec des nanotubes triés.

4.5 Variation avec le dopage chimique

Nous avons vérifié l'évolution des spectres moyen-infrarouges des nanotubes de carbone monoparois par rapport à la concentration du dopant en utilisant le DDQ comme dopant typique. Les échantillons ont été plongés dans une solution dopante de concentration donnée, en partant de la plus diluée vers la plus concentrée, et séchés à l'azote sec. À chaque étape de dopage, un spectre infrarouge a été pris. À la Figure 4.6(a), nous présentons les spectres bruts. Nous remarquons la variation du signal de base, propre au pic d'absorption dans le térahertz qui évolue avec l'accroissement du dopage, ainsi que l'apparition des anomalies propres aux résonances de Fano et de bandes de DDQ dans le spectre de l'échantillon soumis à la concentration la plus élevée. Le signal de fond, après une certaine diminution à faible dopage, augmente avec un dopage plus fort. Ce phénomène correspond au comportement rapporté auparavant pour le PCT [159, 163, 316]. La Figure 4.6(b) illustre ces mêmes spectres, mais ayant subi un décalage vertical afin de les classer en ordre croissant de concentration de la solution dopante. Nous pouvons mieux y distinguer l'apparition des résonances de Fano dans le signal de conductivité optique avec l'augmentation du niveau de dopage. L'effet du dopage sur la transition E_{11}^S est montré à la Figure 4.6(c) : la force d'oscillateur de la transition excitonique est fortement atténuée lorsque la concentration du dopant est augmentée, un comportement attendu en vertu du principe d'exclusion de Pauli. Finalement, à la Figure 4.6(d), nous observons l'évolution de la résonance de Fano des modes tangentiels des NTC-MP avec le dopage au DDQ. Clairement, la résonance apparaît plus prononcée avec un dopage plus fort, jusqu'à une concentration de 10 mM où les bandes d'absorption du dopant

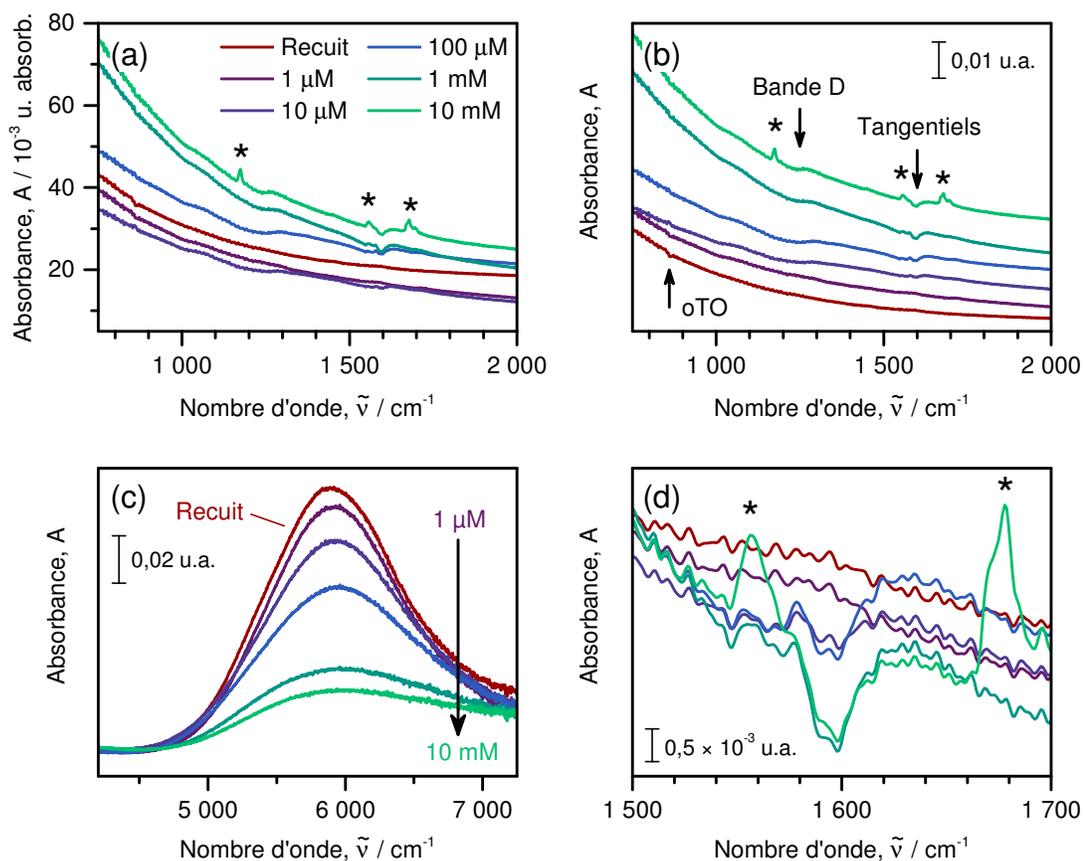


Figure 4.6 – Variation des spectres infrarouges de nanotubes de carbone monoparois en fonction de la concentration en DDQ de la solution dopante. (a) Spectres dans le domaine moyen-infrarouge sans traitement de données. (b) Les mêmes spectres qu'en (a), mais avec un décalage vertical pour les classer en ordre de [DDQ] croissant. (c) Spectres dans le domaine proche-infrarouge. Les spectres ont été décalés verticalement pour que les points minimaux à environ 4300 cm^{-1} coïncident. (d) Grossissement autour de la résonance de Fano des modes tangentiels montrant l'évolution en fonction de [DDQ]. Les spectres ont été décalés verticalement pour les superposer. Les astérisques dénotent des bandes d'absorption appartenant au DDQ.

deviennent dominantes. Cela conforte notre vision que les bandes observées en infrarouge émanent d'un couplage entre les phonons et les électrons des nanotubes de carbone.

4.6 Conclusions

Par le contrôle de l'état de dopage de films de nanotubes de carbone monoparois, nous avons démontré que les anomalies asymétriques observables dans leurs spectres moyen-infrarouges sont dues à des interactions électron-phonon. Nous avons apporté une explication phénoménologique par le biais de la résonance de Fano. Succinctement, les modes de phonon se couplent au continuum de transitions intrabandes apparaissant dans le lointain-infrarouge et en perturbent la conductivité optique. Il s'agit donc de la perturbation de la conductivité optique que nous observons dans les spectres infrarouges, et non pas une transition de premier ordre des phonons. Le profil de bande de Fano a été ajusté avec succès à la bande à environ 1590 cm^{-1} . L'analyse a été poussée pour examiner chaque mode de phonon présent dans les spectres. Nous avons ainsi pu identifier quatre modes principaux : les modes tangentiels ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$), bande D ($\sim 1230\text{ cm}^{-1}$), transversal hors du plan ($\sim 860\text{ cm}^{-1}$) et inconnu ($\sim 740\text{ cm}^{-1}$). Les modes tangentiels et la bande D comportent respectivement deux et une bandes satellites. Finalement, nous avons étudié la variation des spectres moyen-infrarouges en fonction du dopage chimique pour trouver que les résonances de Fano sont bel et bien activées par un dopage plus intense.

Notre travail est similaire aux études de la résonance de Fano du graphène bicouche rapportées par Kuzmenko et coll. [205] et Tang et coll. [346], ainsi que par Li et coll. [224] dans le cas du graphène de quelques couches, pour lesquels le continuum d'états a été attribué à des transitions interbandes. Nous mettons néanmoins en lumière l'apport des transitions *intra*bandes au spectre infrarouge des nanotubes de carbone, un aspect important qui revient comme un leitmotiv dans cette thèse, notamment au Chapitre 8 où nous présentons nos propres contributions permettant de comprendre la conductivité optique du graphène monocouche et bicouche dans l'infrarouge. La propension des nanostructures graphitiques à déployer un continuum d'états à basse énergie, impliquant soit des transitions intra- ou interbandes, ainsi que la présence de phonons inhérents aux réseaux cristallins d'atomes de carbone,

procurent les éléments essentiels aux interactions électron-phonon. La résonance de Fano apparaît dès lors comme une conséquence naturelle de la coexistence d'un système π hautement conjugué et d'une cellule primitive d'atomes de carbone non équivalents.

CHAPITRE 5

SEGMENTATION EFFECTIVE DES NANOTUBES DE CARBONE PAR FONCTIONNALISATION AVEC DES UNITÉS BROMOPHÉNYLES

Nous avons étudié les effets du dosage de défauts dans les nanotubes de carbone monoparois par spectroscopie infrarouge. La fonctionnalisation covalente d'unités bromophényles a été utilisée afin d'induire du désordre dans la paroi des nanotubes de carbone. Le taux de greffage a été caractérisé par spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X ainsi que par spectroscopie Raman de résonance. Nous avons observé en spectroscopie infrarouge que le pic de conductivité optique des nanotubes de carbone, habituellement localisé à environ 200 cm^{-1} dans le domaine térahertz, subit un déplacement hypsochromique avec l'augmentation de la quantité de défauts. Nous démontrons que le comportement observé peut être simulé avec succès par un modèle de polaritons plasmons de surface (nanoantennes). L'analyse des autres modèles possibles concernant la nature du pic de conductivité nous mène à conclure que la fonctionnalisation produit une segmentation effective des nanotubes de carbone. Nous faisons un parallèle avec les mesures en transport électrique de Delphine Bouilly de nanotubes fonctionnalisés suggérant l'existence d'états localisés dans la bande interdite des espèces semi-conductrices.

L'industrie des semi-conducteurs classiques a voué, au fil des décennies, une attention quasi obsessionnelle à la maîtrise des défauts dans les matériaux. En effet, l'intégration et la production à large échelle de dispositifs nécessitent un réglage fin des propriétés électroniques, ce qui ne peut être obtenu que par le biais d'un contrôle précis du dopage par substitution d'atomes. Les défauts, et le désordre en général, sont des concepts qui ont été exploités pour permettre l'émergence d'applications parfois exotiques. En outre, le désordre est une notion centrale aux lasers aléatoires

dont le milieu de gain est hautement désordonné [62, 153], aux filtres de Bragg de type « bande passante » dont le principe d'opération repose sur des interférences de Fano [301] et aux quasi-cristaux photoniques démontrant une transparence accrue [218]. En général, le comportement des ondes dans un milieu désordonné est compris dans les termes de la localisation faible [214] ou forte (localisation d'Anderson) [7, 214]. La localisation apparaît comme la conséquence des interférences constructives et destructives faisant suite au déphasage subi sur chacun des parcours possibles par la fonction d'onde qui explore l'ensemble de l'espace. Les systèmes confinés et de faible dimensionnalité sont ainsi plus propices à la localisation que les matériaux massifs [214]. Par exemple, Gómez-Navarro et coll. ont ajusté la conductance de nanotubes de carbone monoparois par bombardement de Ar^+ et ont trouvé que le comportement correspond à un régime de localisation d'Anderson, et ce, à température pièce [133]. Par ailleurs, des défauts du type hydrogénation ont été utilisés pour moduler la résistance du graphène [138] et remédier à l'absence de bande interdite dans ce matériaux [99]. Il est donc possible de tirer profit de la présence de désordre dans un matériau de faible dimensionnalité.

Le greffage covalent est une voie privilégiée permettant de solubiliser, d'enrichir, de séparer et de manipuler les nanotubes de carbone, ainsi que d'ajouter des fonctions chimiques utiles pour élargir leur champ d'application et créer des matériaux composites [152, 184]. À cet effet, les sels de benzènediazonium sont couramment utilisés afin d'ajouter des groupements phényles substitués à la paroi externe des nanotubes de carbone par le biais d'une attaque radicalaire [14, 26]. L'ajout d'un dérivé phényle au réseau d'atomes de carbone hybridés sp^2 crée un site d'hybridation sp^3 et laisse un électron non païré sur l'un des atomes adjacents [276]. Le greffage monovalent a comme conséquence sur le transport électrique de réduire la conductivité en courant continu (CC) parce que ces sites sp^3 brisent la continuité du réseau d'atomes de carbone de la paroi et augmente la rétrodiffusion des électrons [6]. Aussi, le transport électrique dans les NTC purs a été décrit comme étant balistique à de courtes distances (~ 300 nm) [166], c'est-à-dire qu'un porteur de charge peut parcourir en moyenne des distances plus courtes que le libre parcours moyen sans subir de dif-

fusion. L'ajout de greffons vient donc réduire le libre parcours moyen des électrons, et nous nous attendons à ce que ce dernier soit dépendant au dosage des défauts. De manière effective, une réduction du libre parcours moyen revient à concevoir des segments effectifs de conduction balistique plus courts. Dès lors, le greffage monovalent a aussi des conséquences importantes sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone. À ce jour, l'effet majeur reconnu sur la conductivité en courant alternatif (CA) est une perte de force d'oscillateur au niveau des transitions interbandes de nature excitonique [345]. Nous le comprenons dans les mêmes termes que l'augmentation de la résistance en transport électrique. Les centres de diffusion que sont les atomes de carbone hybridés sp^3 portant les dérivés phényles brisent la périodicité du cristal, prémisses essentielles à l'application du théorème de Bloch. La fonction d'onde électronique, les diagrammes de bandes, la densité d'état du système, etc. : tout, ou presque, de ce qui détermine les propriétés électroniques et optiques se trouve affecté par la quantité de désordre de la paroi. D'un point de vue microscopique, les défauts localisent la fonction d'onde, créant ainsi de nouveaux états électroniques au détriment des états du nanotube brut [394]. Nous utiliserons donc la fonctionnalisation monovalente pour créer des centres de diffusion à différentes densités et ainsi réduire le libre parcours moyen des porteurs de charge pour obtenir des segments apparents de nanotubes de carbone plus courts dans le but d'en modifier les propriétés électroniques et optiques.

Dans cette étude, les effets du greffage monovalent sur les nanotubes de carbone ont été examinés en conductivité CC (transport électrique), et CA (spectroscopie infrarouge) afin de mieux comprendre comment régler finement les propriétés électroniques de ces nanostructures. Un effet de segmentation effective est obtenu en soumettant les NTC à la fonctionnalisation monovalente par des unités bromophényles à diverses concentrations afin de diminuer le libre parcours moyen électronique. Par des mesures de transport, nous avons obtenu les caractéristiques de transfert de transistors à effet de champ (FET) à NTC semi-conducteur unique, à l'état brut et fonctionnalisé, à 77 et 300 K. Nous proposons que des états dans la bande interdite, générés par les greffons, créent un nouveau canal de conduction CC dans les nano-

tubes de carbone semi-conducteurs. En spectroscopie, nous avons étudié la dépendance du PCT en fonction de la longueur apparente des NTC, une caractéristique qui est propre au modèle plasmon. Nous démontrons ainsi que la conductivité THz des nanotubes fonctionnalisés peut être bien décrite par un modèle de type plasmon ou nanoantenne, originalement développé par Slepyan et coll. [338, 339] Nous mettons en relation ces modèles électroniques et optiques et nous faisons valoir qu'il s'agit de représentations du même phénomène, qu'ils soient exprimés sous la forme d'une segmentation effective des nanotubes de carbone, d'une localisation de la fonction d'onde électronique ou de la création d'états moléculaires dans la bande interdite.

5.1 Méthode expérimentale

5.1.1 Fabrication et fonctionnalisation des films de nanotubes

Pour la spectroscopie, 3 séries de 10 échantillons ont été préparées. Pour chaque série, les échantillons ont été fabriqués simultanément à partir du même film de nanotubes de carbone monoparois (voir §§ 3.1.2–3.1.4) et transférés sur des substrats de silicium intrinsèque. Les échantillons ont ensuite été soumis à un recuit sous vide ($< 5 \times 10^{-5}$ torr) à 500 °C pendant une heure.

Un échantillon a tout d'abord été retiré de la série pour servir de blanc. Pour une série de concentrations de sel de diazonium, les autres échantillons ont subi des étapes successives de fonctionnalisation aux unités bromophényles en suivant la méthode décrite en § 3.1.6 et en commençant par la plus diluée ($\sim 0,8 \mu\text{M}$) jusqu'à la plus concentrée ($\sim 2,54 \text{ mM}$). Nous faisons l'acquisition des spectres après chaque étape de fonctionnalisation. Un échantillon est alors retiré de la série et conservé pour référence ultérieure et pour les mesures de spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) ainsi que de spectroscopie Raman. Le reste des échantillons est alors soumis au prochain cycle de greffage à une concentration plus élevée.

5.1.2 Spectroscopie à transformée de Fourier

Pour la description complète de l'instrument et de l'optique, nous renverrons le lecteur en § 3.3.1. Les mesures ont été effectuées en transmission au travers d'un substrat transparent de silicium intrinsèque (600 μm d'épaisseur, résistance $> 5\,000\ \Omega$). L'acquisition des spectres dans le FIR a été effectuée à une résolution de $16\ \text{cm}^{-1}$ avec une fréquence de modulation du laser HeNe de 1,6 kHz, et 64 balayages ont été collectés et moyennés. Finalement, nous avons utilisé une ouverture de 3 mm en face de la source ainsi qu'un gain de $16\times$. Pour les spectres dans le MIR, nous avons travaillé à une résolution de $4\ \text{cm}^{-1}$ et à une fréquence de modulation du laser HeNe de 40 kHz. Encore une fois, 64 balayages ont été accumulés et le spectre final est la moyenne de ces balayages. L'ouverture utilisée était d'une taille de 2 mm et le gain était ajusté à $A-2\times$.

5.1.3 Spectroscopie Raman

Nous avons utilisé un appareil commercial Renishaw RM-3000 pour l'acquisition des spectres Raman des nanotubes de carbone. La longueur d'onde d'excitation était de 514 nm. Afin d'atténuer l'intensité du faisceau laser et ainsi éviter l'échauffement et une possible défonctionnalisation des échantillons, nous avons placé un filtre neutre de 1 % dans le parcours optique. Un objectif $50\times$ et un réseau de 1 800 lignes par millimètre ont été utilisés. Le temps d'acquisition était de 30 secondes. Le domaine d'acquisition était restreint à $1\,200-1\,700\ \text{cm}^{-1}$.

5.2 Propriétés électroniques et transport

Les résultats de cette section sont tirés de la thèse de Delphine Bouilly [49]. Nous les transposons ici afin de juxtaposer les mesures de transport et de spectroscopie à des fins de comparaison.

La fonction d'onde électronique est perturbée par l'inclusion de défauts sp^3 , ce qui résulte en la perte de conductance à l'état ouvert du transistor à effet de champ

(FET) [6]. Il a été démontré par Cabana et Martel que cette perte de conductance est thermiquement réversible [60], une propriété qui peut être exploitée afin de manipuler et séparer les nanotubes avec un faible impact sur la conductance finale du dispositif [51], bien que la défonctionnalisation ne soit pas effective à 100 % et laisse une certaine quantité de défauts dans la paroi du nanotube [60].

La procédure de Bouilly consiste à étudier des transistors de nanotubes mono-parois (NTC-MP) uniques dans leur état brut et fonctionnalisé. Les caractéristiques de transfert du transistor sont d'abord mesurées alors que les nanotubes sont à l'état vierge. Par la suite, le dispositif est immergé dans une solution de sel de diazonium pour une étape de greffage et les caractéristiques de transfert sont à nouveau mesurées à l'état fonctionnalisé.

5.2.1 Mesures à l'état ouvert et fermé

Les caractéristiques de transfert d'un transistor non fonctionnalisé sont présentées comme le tracé rouge de la Figure 5.1(a). Le comportement est typique d'un NTC-MP semi-conducteur : le rapport entre les courants à l'état ouvert et fermé, $I_{DS}^{on} / I_{DS}^{off}$, atteint 10^5 et le courant à l'état fermé, I_{DS}^{off} , se trouve au niveau du bruit de la mesure, soit environ 4 pA. La fonctionnalisation par des unités bromophényles a cependant un effet particulier sur les caractéristiques de transfert des dispositifs fabriqués avec des NTC-MP semi-conducteurs [Figure 5.1(a), tracé bleu]. Bien que l'état ouvert du FET montre, tel qu'attendu, une réduction du courant I_{DS}^{on} d'environ un ordre de grandeur, le courant à l'état fermé I_{DS}^{off} se trouve à augmenter de près de deux ordres de grandeur. Ce comportement a été observé sur un nombre statistiquement significatif de FET (NTC-MP et NTC-DP), mais seulement pour les espèces semi-conductrices et non pas dans tous les cas. Le tracé en vert de la Figure 5.1(a) montre que l'on recouvre un courant I_{DS} proche de l'état brut après une étape de recuit sous vide au-dessus de 600 K, ce qui permet de désorber les greffons [60].

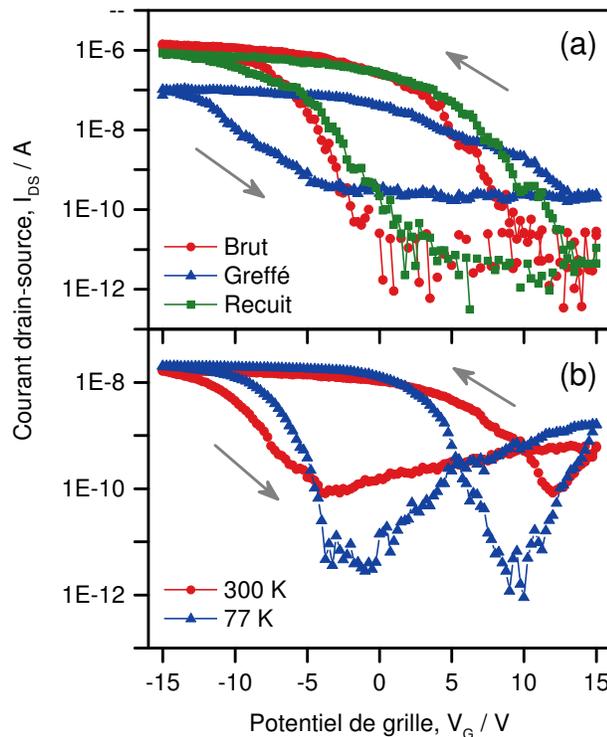


Figure 5.1 – Caractéristiques de transfert de transistors à effet de champ formés de nanotubes de carbone individuels. Les flèches indiquent le sens du balayage. (a) Caractéristiques de transfert d'un FET formé d'un NTC-MP à l'état brut (rouge), fonctionnalisé (bleu) et défonctionnalisé (vert). (b) Caractéristiques de transfert d'un FET formé d'un NTC-DP fonctionnalisé à 300 K (rouge) et 77 K (bleu). Adapté de résultats tirés de la thèse de D. Bouilly [49].

5.2.2 Mesures en fonction de la température

La Figure 5.1(b) montre que les caractéristiques de transfert d'un NTC-DP fonctionnalisé avec des dérivés bromophényles possèdent une forte dépendance en fonction de la température à l'état fermé. En effet, le courant I_{DS}^{off} est réduit de $\sim 10^{-10}$ A, à température pièce (300 K, tracé rouge), à moins de $\sim 10^{-12}$ A à 77 K (tracé bleu). Néanmoins, le courant à l'état ouvert I_{DS}^{on} est très peu altéré dans la même gamme de température.

5.2.3 États moléculaires dans la bande interdite et transport par sauts à distance variable

Afin d'expliquer la hausse de I_{DS}^{off} après fonctionnalisation ainsi que la dépendance en température observée, Bouilly a proposé que le greffage monovalent d'unités phényles aux nanotubes de carbone crée des états de type moléculaire dans la bande interdite des NTC semi-conducteurs [48, 49, 73]. La densité de greffons atteint 1 pour chaque 15 à 20 atomes de carbone, soit environ 4 à 5 greffons pour chaque segment de 1 Å de NTC (considérant un diamètre de $\sim 1,2$ nm). Ainsi, les états moléculaires localisés se situent à proximité l'un de l'autre. Un porteur de charge a donc la possibilité de faire des sauts d'un état localisé vers un autre état localisé, créant *de facto* un nouveau canal de conduction tel que décrit par le modèle du transport par sauts à distance variable (*variable range hopping*, VRH). Ce canal de conduction n'est effectif que dans l'état fermé du transistor, et ce, pour deux raisons principales : tout d'abord, la densité de courant modérée due au VRH est rapidement surpassée par le courant transféré par transport de bandes. Ensuite, ces états moléculaires n'existent probablement que dans la bande interdite, et ils doivent être partiellement occupés afin de conduire. De plus, il est connu que ce mécanisme de conduction soit activé par la température, une caractéristique cohérente avec les observations puisque les porteurs de charge nécessitent de l'énergie thermique afin de passer la barrière d'énergie de ces pièges peu profonds.

Aux faibles potentiels de grille, les porteurs de charge sont ainsi confinés aux pièges peu profonds induits par les greffons monovalents, et la conduction se produit par VRH. À des potentiels de grille élevés, le transport se fait dans les bandes des nanotubes de carbone. Dans ce dernier scénario, les défauts sp^3 deviennent des centres de diffusion qui augmentent la rétrodiffusion, diminuant ainsi la densité de courant passant dans le NTC.

5.3 Propriétés optiques et spectroscopie

Nous allons maintenant décrire les effets du greffage monovalent sur les propriétés optiques dans le lointain- et moyen-infrarouge (respectivement FIR et MIR) de films minces de NTC-MP. Nous comparerons les spectres infrarouges de nanotubes de carbone fonctionnalisés à différentes densités de défauts, mais nous devons tout d'abord caractériser l'ampleur du greffage.

5.3.1 Fonctionnalisation et caractérisation

Une couche d'environ 30 nm de nanotubes de carbone monoparois purifiés par reflux à l'acide nitrique concentré (tel que décrit en § 3.1.2) a été transférée sur des substrats de silicium intrinsèque par la technique de dissolution du filtre de dérivés de cellulose mélangés. Afin de procéder à la fonctionnalisation, les échantillons ont été soumis à des solutions de tétrafluoroborate de bromobenzènediazonium de concentration variable, s'étalant de très faible (0,8 μM) à très élevée (2,54 mM), et choisie de manière à obtenir des intervalles appropriés sur une échelle de concentration logarithmique (incluant un blanc). Le protocole complet de fonctionnalisation se trouve décrit précédemment (voir § 3.1.6). Tout d'abord, nous vérifions la dépendance de la dose de défauts par rapport à la concentration utilisée de sel de diazonium.

L'étendue du greffage a été caractérisée par spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) et par microspectroscopie Raman de résonance. À partir des mesures XPS, le ratio des aires sous le pic de l'orbitale 3d du brome [$A_{\text{Br}(3d)}$] et de l'orbitale 1s du carbone [$A_{\text{C}(1s)}$] a été évalué pour chaque échantillon. Les résultats sont tracés à la Figure 5.2(a) en fonction de la concentration du sel de bromobenzènediazonium, et ce, pour un temps de réaction constant de 10 minutes. Les données montrent une montée rapide de la quantité de brome par rapport au carbone avec un accroissement de la concentration utilisée de sel de diazonium, de plus diluée à plus concentrée. (\blacktriangle , axe des y de gauche). À l'aide du logiciel CasaXPS, nous avons aussi évalué les pourcentages atomiques des composants de l'échantillon (Figure 5.3). En

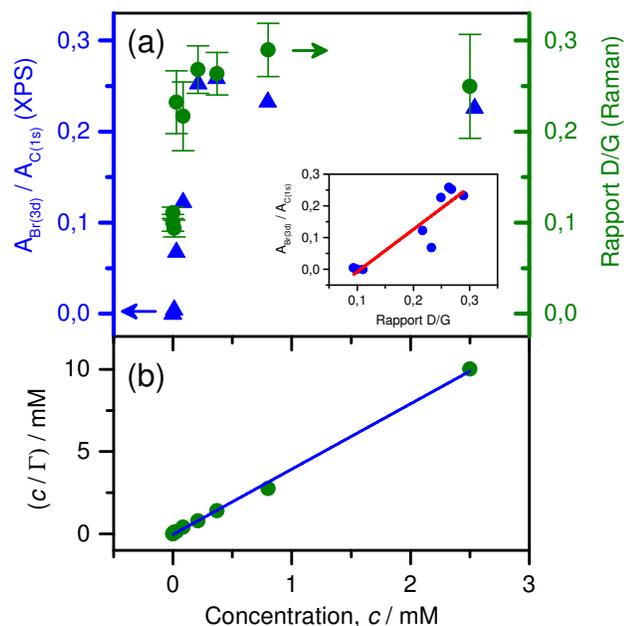


Figure 5.2 – Caractérisation des films de NTC-MP par XPS et Raman. (a) Évolution de $A_{Br(3d)}/A_{C(1s)}$ (XPS, \blacktriangle , axe des y de gauche) et du rapport D/G (Raman, \bullet , axe des y de droite) en fonction de la concentration en sel de bromobenzenediazonium, c . Encadré : Graphe de corrélation de $A_{Br(3d)}/A_{C(1s)}$ en fonction du rapport D/G et régression linéaire des données donnant un coefficient de corrélation R^2 égal à 0,822. (b) Graphe de c/Γ en fonction de c , tel que prescrit par l'équation de Langmuir (5.3). Droite bleue : régression linéaire des données [$R^2 = 0,997$; $m = 3,97 \pm 0,8$; $b = (-4 \pm 7) \times 10^{-5}$ mM].

faisant l'hypothèse que chaque atome de brome mesuré par XPS appartient à un dérivé bromophényle dans une proportion 1 : 1, nous trouvons une quantité d'un greffon pour tous les 15 à 20 atomes de carbone à la densité maximale de greffage. Ainsi, pour un nanotube de type « armchair » ayant un diamètre de 1,2 nm, nous retrouvons un maximum de 4 à 5 greffons pour chaque segment de 1 Å. Cette densité de greffage particulièrement élevée est sans doute la conséquence de l'utilisation de réactifs concentrés.

Des spectres Raman de résonance à une longueur d'onde d'excitation de 514 nm ont été acquis pour chaque échantillon à au moins 3 positions sur le film de NTC-MP. La moyenne de la bande D et de la bande G a été effectuée et le rapport D/G a été calculé. Le rapport D/G est largement utilisé pour qualifier la quantité de désordre

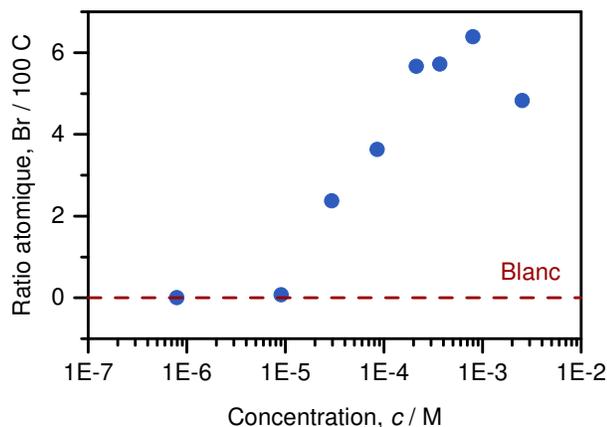


Figure 5.3 – Évolution du nombre d’atomes de brome pour 100 atomes de carbone en fonction de la concentration c de sel de diazonium lors de la fonctionnalisation d’un film de NTC-MP de 30 nm d’épaisseur. Le pointillé représente le niveau détecté dans le blanc, absent de l’échelle logarithmique.

régnant dans les nanotubes de carbone, car il est connu que l’intensité de la bande D augmente avec le nombre de défauts, sans distinction quant à leur nature [94]. Nous montrons à la Figure 5.2(a) que le rapport D/G (●, axe des y de droite) suit la même tendance que le ratio Br/C tel que mesuré par XPS. La rapide ascension du rapport D/G alors que la concentration du sel de diazonium n’augmente que par petits incréments rend difficile un contrôle subtil de la quantité de défauts générés par une attaque au radical bromophényle. En encadré de la Figure 5.2(a), on retrouve un graphe de corrélation entre $A_{Br(3d)}/A_{C(1s)}$ et le rapport D/G. Les deux ratios semblent être linéairement proportionnels avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,822$. Par conséquent, il nous est possible d’utiliser l’un ou l’autre de ces ratios afin de qualifier la quantité de défauts générés par les greffons dans les NTC-MP de nos films, pour autant que tous les autres paramètres demeurent constants. Pour le reste de ce chapitre, nous utiliserons le rapport D/G, car il est évalué plus aisément que le ratio atomique par XPS, la spectroscopie Raman étant plus accessible que cette dernière.

Le greffage radicalaire est une réaction de surface pouvant être décrite par un processus où un radical phényle activé φ est adsorbé à un site vacant S du substrat avec une constante de vitesse k_1 [65]. Le radical peut ensuite désorber avec

une constante de vitesse k_{-1} ou se lier à la surface avec une constante de vitesse k_2 pour former un greffon G. Le processus peut donc s'exprimer sous la forme suivante : $\varphi + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \varphi S \xrightarrow{k_2} G$. Sous régime permanent, un réarrangement donne une relation entre le taux de recouvrement θ et la concentration des radicaux phényles en solution c_φ :

$$\theta = \frac{k_1 c_\varphi}{k_1 c_\varphi + k_{-1} + k_2}. \quad (5.1)$$

Dans un cas où k_2 est très petit comparé à $k_1 c_\varphi + k_{-1}$, l'expression (5.1) se réduit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\theta = \frac{Kc_\varphi}{Kc_\varphi + 1}, \quad (5.2)$$

où $K = k_1/k_{-1}$.

La forme des données de la Figure 5.2(a) rappelle celle de l'isotherme de Langmuir [Équation (5.2)]. Par conséquent, nous allons assimiler Γ , un observable dépendant du taux de recouvrement, au rapport D/G de telle manière que $\Gamma \propto$ rapport D/G. Il devient alors possible de faire le graphique de c/Γ en fonction de c , la concentration de sel de diazonium [Figure 5.2(b)]. Les données ainsi tracées présentent une relation linéaire avec un excellent coefficient de corrélation R^2 de 0,997. Conformément à l'équation de Langmuir [une réorganisation de l'Équation (5.2) sous forme linéaire] :

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{K\Gamma_{\max}}, \quad (5.3)$$

la pente de la régression linéaire m est égale à $1/\Gamma_{\max}$ et l'ordonnée à l'origine b correspond à $1/K\Gamma_{\max}$. Nous pouvons donc déterminer que Γ_{\max} équivaut à $\sim 0,25$, et que K est de l'ordre de 10^5 mM^{-1} (l'erreur d'ajustement de K est très grande, de l'ordre de $\pm 10^5 \text{ mM}^{-1}$). De manière similaire, l'ajustement de l'isotherme de Langmuir aux données acquises par XPS confirme l'accord qualitatif avec le rapport D/G de la spectroscopie Raman. Puisque le comportement de chimisorption des radicaux phényles *para*-substitués sur les NTC-MP est bien décrit par un isotherme d'adsorption de Langmuir, nous pouvons inférer à partir des hypothèses du modèle de l'iso-

therme qu'une monocouche est formée préférentiellement, et que l'enthalpie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement. Nous pouvons aussi conclure que la vitesse de réaction du greffage sur les NTC-MP est limitée par l'étape de la formation de la liaison covalente du radical phényle avec la paroi des nanotubes de carbone. L'adsorption et la désorption des radicaux phényles à température pièce sont des procédés rapides avec de faibles énergies d'activation et ils surviennent fréquemment. Par contre, le greffage du dérivé phényle nécessite de briser l'hybridation sp^2 du réseau afin de produire des atomes de carbone sp^3 — un événement peu probable puisque le réseau est stabilisé par la forte conjugaison du système.

5.3.2 Spectres infrarouges

Les spectres FIR et MIR des couches de NTC-MP ont été acquis pour chaque échantillon à un niveau de dopage constant. Pour ce faire, nous avons fait tremper les échantillons dans une solution de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ, un dopant de type p) à 1 mM dans l'acétonitrile pour 10 minutes. Les spectres sont affichés sur une échelle semi-logarithmique à la Figure 5.4, où ils sont ordonnés du haut vers le bas en fonction d'un rapport D/G croissant. Les spectres de la figure ont été décalés verticalement pour une meilleure visibilité. La première transition excitonique des espèces semi-conductrices, E_{11}^S , peut être observée à $\sim 6\,000\text{ cm}^{-1}$. La E_{11}^S est atténuée par la fonctionnalisation des nanotubes [345] et le dopage. Des accrocs sont clairement visibles à $\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ et $1\,250\text{ cm}^{-1}$ (dénotés par des flèches noires à la Figure 5.4) et correspondent respectivement aux résonances Fano du mode de phonon tangentiel et de la « bande D » [209]. Nous reviendrons sur ce sujet au prochain chapitre.

La particularité la plus flagrante des spectres de la Figure 5.4 est le pic de conductivité THz (PCT), observable aux basses énergies. Aux rapports D/G les plus faibles, dans les NTC-MP avec peu de défauts, le PCT apparaît centré aux environs de 200 cm^{-1} dans le FIR, mais se déplace graduellement vers les plus hautes énergies au fur et à mesure que le rapport D/G augmente pour atteindre une valeur

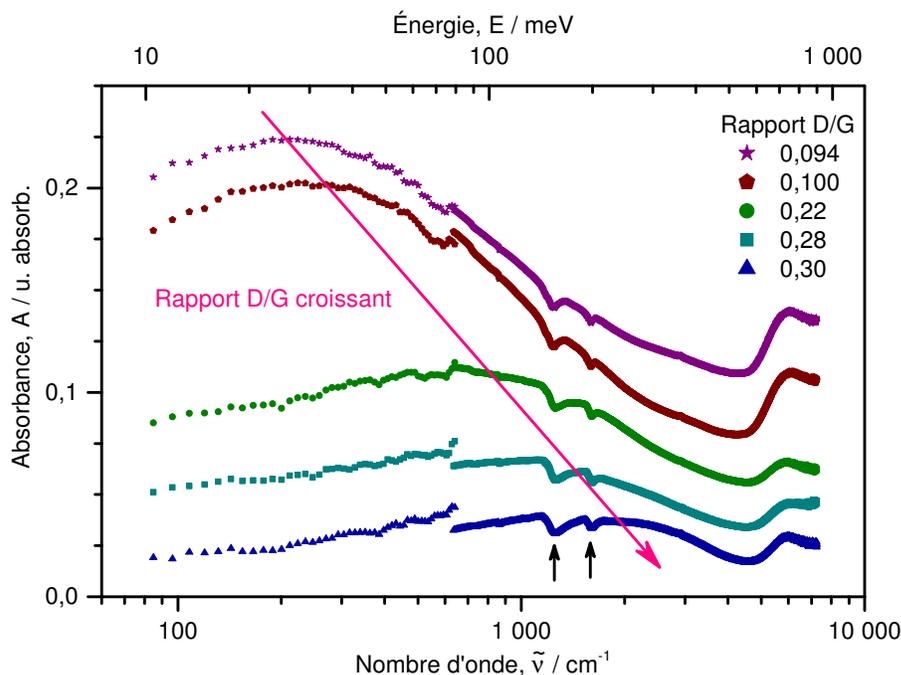


Figure 5.4 – Spectres composés d’acquisitions dans les domaines FIR et MIR de films de ~ 30 nm d’épaisseur de NTC-MP fonctionnalisés avec des unités bromophényles et classés du haut vers le bas en accord avec le rapport D/G tel que mesuré par spectroscopie Raman. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure visibilité. Les flèches noires marquent respectivement les résonances Fano du mode de phonon tangentiel ($\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$) et de la « bande D » ($\sim 1\,250\text{ cm}^{-1}$). Les échantillons ont tous été dopés au $[\text{DDQ}] = 1\text{ mM}$.

maximale de $\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ à un rapport D/G de $0,30 \pm 0,04$ [Figure 5.5(b), ●]. Une observation similaire a été faite par Shuba et coll., mais avec une méthodologie différente [334]. Dans leur étude, les nanotubes ont été raccourcis par un procédé d’ultrasonication dans l’acide à basse température pour ainsi obtenir des populations avec des longueurs moyennes différentes. Les spectres FIR des nanotubes raccourcis montrent que le PCT subit en effet un déplacement hypsochromique à mesure que les nanotubes sont coupés, ce qui vient soutenir leur modèle du PCT de la nanoantenne. Néanmoins, il est évident à partir de l’examen des bandes D et G de leurs spectres Raman que le procédé d’ultrasonication qu’ils utilisent afin de couper les nanotubes ne fait pas que les raccourcir, mais il les endommage aussi. À la lumière

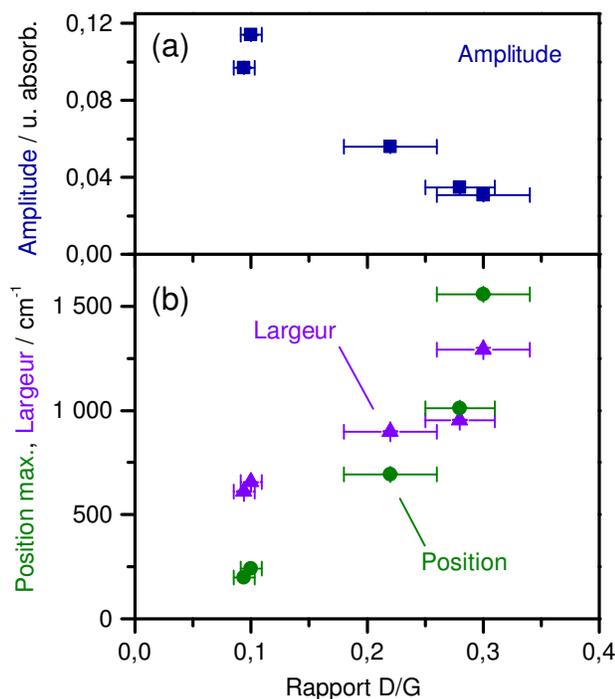


Figure 5.5 – Résultats de l’ajustement de fonctions extrêmes sur le PCT des spectres de la Figure 5.4. L’erreur en y , telle qu’évaluée par l’ajustement, est inférieure à la taille du symbole. (a) Évolution de l’amplitude maximale du PCT (■) en fonction du rapport D/G . (b) Évolution de la position du maximum du PCT (●) et la largeur totale à mi-hauteur (FWHM, ▲) versus le rapport D/G .

de nos propres mesures dans le domaine FIR, il est clair que les effets du raccourcissement de la longueur moyenne des nanotubes concourent à ceux de l’accroissement de la quantité de défauts, et ce, d’autant plus que les distributions de longueurs dans le travail de Shuba et coll. présentent de faibles différences entre elles. Notre protocole expérimental présente l’avantage que tous les paramètres demeurent les mêmes (longueur, diamètre, état d’agglomération, etc.), à l’exception de la densité de défauts. L’accroissement de la densité de défauts a aussi un impact sur l’amplitude maximale du PCT et de sa largeur. Comme on peut le constater à la Figure 5.5(a), la hauteur du maximum de la bande est réduite à mesure que le rapport D/G monte. Cette réduction peut s’expliquer par le fait que les antennes plus courtes possèdent une section efficace moindre que les plus longues. Finalement, le PCT s’élargit avec l’augmentation de la densité de greffage. Deux facteurs participent à ce phénomène :

une dispersion accrue de la longueur des segments effectifs et un taux de diffusion par les défauts plus grand.

5.3.3 Origine du pic de conductivité optique dans le térahertz

Intrinsèquement, les nanotubes de carbone possèdent dans les domaines lointain- et moyen-infrarouges un intense pic de conductivité optique dont la nature exacte demeure nébuleuse [44, 45, 358]. Parmi les modèles utilisés dans la littérature afin d'expliquer le PCT, on retrouve les résonances de phonons [183], les transitions interbandes dans les espèces métalliques de petite bande interdite induite par les effets de courbure [46, 163, 181, 287, 294] et les résonances géométriques de type plasmon (nanoantenne) [57, 144, 145, 338, 339]. Des modèles provenant de théories des milieux effectifs tels que celui de Maxwell-Garnett [44, 45, 183] ou de Bruggeman [183] ont aussi été utilisés afin de décrire le PCT. Néanmoins, on ne peut pour l'instant fournir de réponse définitive quant à son origine, puisque des études récentes rapportent des conclusions contradictoires au sujet de la dépendance du PCT en fonction du diamètre des NTC et de leur longueur. En effet, Pekker et coll. affirment que le déplacement du PCT qu'ils observent en fonction du diamètre des NTC soutient l'hypothèse des transitions interbandes dans les espèces métalliques à petite bande interdite [287], alors que Shuba et coll., dans une étude du PCT en fonction de la longueur dont il a été question ci-haut, arrivent à la conclusion qu'il s'agit plutôt d'une résonance géométrique de type plasmon, soit un modèle de nanoantenne [334]. Il est donc important de faire la lumière sur la véritable nature du PCT afin d'exploiter les NTC à leur plein potentiel en tant que matériau unique pour le domaine THz.

Des différents modèles, lequel permet d'expliquer nos observations ? Nous considérons en premier lieu l'hypothèse des transitions interbandes dans les espèces métalliques à petite bande interdite induite par effets de courbure [182, 282]. Considérant que les nanotubes métalliques sont préférentiellement attaqués par les réactions

de greffage radicalaire [345], nous devrions observer la disparition de la portion du PCT à basse fréquence due à ces transitions interbandes avant l'atténuation de la portion à plus haute fréquence qui, elle, peut être attribuée à d'autres phénomènes. Cependant, cette hypothèse ne rend pas compte de l'effet de redistribution de la force d'oscillateur vers les plus hautes énergies [180], ni de la dépendance en longueur du PCT [334]. Le deuxième modèle considéré, la résonance de phonons, sera rejeté car il devrait démontrer une forte dépendance en température, alors que les mesures de Borondics et coll. ne font état que de très faibles variations en fonction de la température [46]. De plus, des résonances étroites seraient attendues aux énergies des phonons, une caractéristique absente des spectres, et ces résonances ne devraient pas varier en modifiant la longueur des nanotubes. Troisièmement, les théories des milieux effectifs comme celles de Maxwell-Garnett et Bruggeman sont aussi dénuées d'une dépendance en fonction de la longueur des nanotubes.

Par conséquent, le modèle nous apparaissant le mieux adapté pour décrire le comportement observé dans nos mesures est la résonance géométrique de type plasmon. Le soi-disant modèle « nanoantenne » met de l'avant l'idée que la conductivité en courant alternatif (CA) à haute fréquence des NTC-MP est dominée par des polaritons plasmons de surface (SPP, *surface plasmon polariton*), c'est-à-dire des ondes de surface retardées. Les modes polaritons de surface ne peuvent normalement être excités qu'en champ proche à cause de la contrainte de la conservation de la quantité de mouvement. Les défauts ou la microstructuration peuvent offrir une voie pour coupler avec des modes localisés de grande longueur d'onde [242, 246]. Le plasmon apparaît dans le FIR/MIR dû au fort retardement des ondes de surface comparé aux antennes massives. Le modèle de plasmons que nous avons utilisé a été mis en place par Slepyan et coll. [338, 339], mais tire ses racines de l'équation de Hallén résolue pour les nanotubes de carbone et dérivée indépendamment par Burke [57] et Hanson [144]. En comparaison aux travaux de Burke et Hanson comportant des hypothèses non représentatives du cas réel, le modèle de Slepyan considère la conductivité de surface des nanotubes ainsi que les effets de bord, soit la longueur finie des antennes. Selon Slepyan et coll. [339], une approximation appropriée de la polari-

sabilité axiale $\alpha_j(\omega, L)$ des nanotubes de carbone est donnée par :

$$\alpha_j(\omega, L) \cong \frac{-LR_j^2 \left(\omega_p^{(j)} \right)^2}{6 \left[\omega^2 - \left(\omega_p^{(j)} \right)^2 n_z^{(j)} + i\omega\nu \right]}, \quad (5.4)$$

où ω est la fréquence de la lumière, L est la longueur des NTC, R_j est le rayon des NTC, $\omega_p^{(j)} = (4e/R_j)(v_F/\pi\hbar)^{1/2}$ est la fréquence plasma, $n_z^{(j)} \approx 4 \left(R_j/L \right)^2 \left[\ln(L/R_j) - 1 \right]$ est le facteur de dépolarisation, ν est la fréquence de relaxation angulaire, et v_F est la vitesse de Fermi, égale à $3\gamma_0 b/2\hbar$ pour les espèces métalliques. À partir de l'Équation (5.4), nous pouvons calculer σ_{eff} , tel que détaillé en annexe. La dépendance en longueur apparaît clairement dans l'équation de la polarisabilité et du facteur de dépolarisation. La Figure 5.6(a) présente les résultats de calculs numériques à partir de l'Équation (III.3) de l'Annexe III. Une population de 5 espèces j de nanotubes de carbone de différents indices (n, m) et diamètres R_j a été utilisée pour les simulations. Dans un premier temps, la longueur moyenne de la population \bar{L} a été variée de 10 μm à 10 nm. Allant des segments plus longs vers les plus courts, la résonance plasmon est déplacée vers les hautes énergies, ce qui est consistant avec nos observations expérimentales [Figure 5.4 et Figure 5.5(b)]. Néanmoins, dans la Figure 5.6(a), des résonances multiples deviennent apparentes dans la conductivité optique des segments les plus courts, une caractéristique absente des mesures expérimentales. La raison de ce comportement devient évidente en observant l'élargissement de la résonance plasmon à la Figure 5.6(b) où la conductivité optique a été calculée pour $\bar{L} = 316$ nm en fonction de différentes valeurs de fréquence de relaxation angulaire ν . Les greffons constituent des centres de diffusion diminuant le temps de vie de l'excitation, ce qui se répercute par une fréquence de relaxation angulaire augmentée. Ainsi, comme la quantité de désordre s'accroît, la résonance plasmon devient plus large, un résultat qui corrèle bien avec les observations expérimentales, tel que l'on peut le voir à la Figure 5.4 et à la Figure 5.5(b).

Le phénomène de résonance géométrique de polaritons plasmon de surface surgit de la structure exceptionnelle et unique des nanotubes de carbone. Parmi les

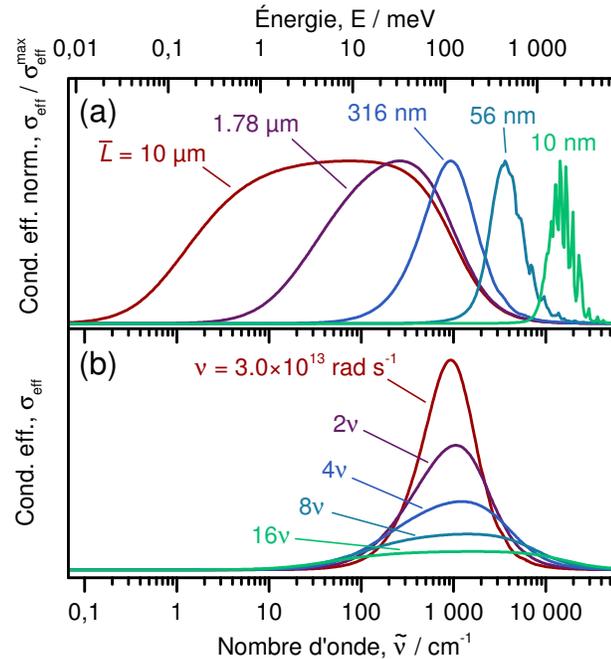


Figure 5.6 – Simulations de la conductivité optique des nanotubes de carbone effectuées en considérant une population composée de 5 espèces de nanotube. La conductivité optique effective σ_{eff} est calculée à partir de l'Équation (5.4) et de l'Équation (III.3) en Annexe III. (a) Conductivité optique effective normalisée lorsque nous faisons varier la longueur moyenne \bar{L} de la population. (b) Effet de la variation de la fréquence de relaxation angulaire ν sur la conductivité optique des nanotubes de carbone pour une longueur moyenne de 316 nm.

facteurs contribuant à décaler la résonance vers la gamme du THz, on retrouve le facteur de forme immense présenté par des tubes de diamètre nanométrique, mais de longueur micrométrique, ainsi que la conductivité CA particulière de cette nanostructure composée uniquement d'atomes de surface. Dans cette section, nous avons démontré comment les greffons induisent une segmentation effective des nanotubes et affectent ainsi la position, la largeur et l'amplitude de la résonance, comme si nous avions créé de manière apparente de courtes nanoantennes avec une dispersion importante de leurs longueurs. Quant à la nature du PCT, nous pensons que la conductivité optique totale des NTC dans le THz comprend toujours des contributions provenant de la conductivité de Drude [44] ainsi que des transitions électroniques dans la petite bande interdite des espèces métalliques (tel que discuté par

Ugawa et coll. ainsi que d'autres auteurs [163, 294, 358]), mais nos expériences suggèrent qu'une part importante de la force d'oscillateur du PCT est due à des porteurs de charge impliqués dans une résonance de type polaritons plasmons [4, 339, 390]. Cette nouvelle compréhension des phénomènes régissant la spectroscopie des NTC dans l'infrarouge nous amène à considérer l'utilisation des NTC comme l'électrode de travail pour fabriquer un modulateur électro-optique dans le THz [122].

5.4 Équivalence de l'électronique et de l'optique

La Figure 5.7 montre une représentation schématique des effets du greffage sur les propriétés électroniques et optiques des nanotubes de carbone. Essentiellement, dans le domaine de la conductivité CC, qui concerne les propriétés électroniques, les dérivés phényles peuvent être conceptualisés comme une série de puits d'énergie peu profonds pouvant piéger des porteurs de charge. Les porteurs de charge peuvent ensuite diffuser dans un gradient de potentiel de puits en puits par un processus de transport par sauts activé thermiquement. Les mesures de Bouilly en transport électrique de nanotubes purs et fonctionnalisés [49], présentées en § 5.2, comportent des caractéristiques que l'on peut associer à ce modèle de transport. Spécifiquement, le courant de fuite à l'état fermé I_{DS}^{off} augmente lors de la fonctionnalisation monovalente et le phénomène est activé thermiquement.

En ce qui concerne le domaine de la conductivité CA propre aux mesures spectroscopiques dans l'infrarouge, les effets apparents du greffage peuvent être bien décrits par le modèle plasmon discuté ci-haut. Nous conceptualisons alors le nanotube fonctionnalisé comme une série de segments de haute impédance reliés par des fils de conductance balistique. Les porteurs de charge peuvent osciller dans la section délimitée par les dérivés phényles, créant ainsi des nanoantennes effectives plus courtes. Bien qu'utile, ce tableau naïf ne brosse pas une représentation adéquate des effets de la fonctionnalisation au niveau microscopique. Nous devons plutôt parler des porteurs de charge comme étant localisés à proximité des états de type moléculaire induits par les greffons dans la bande interdite des espèces semi-conductrices.

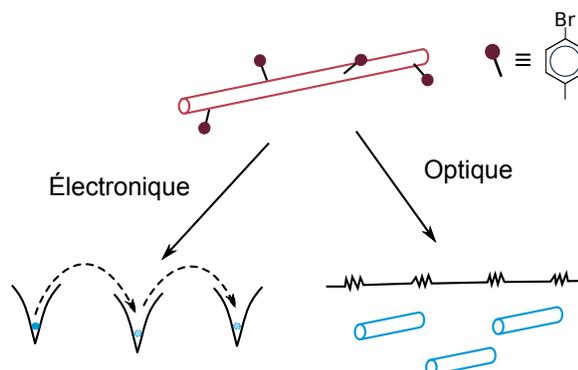


Figure 5.7 – Représentation schématique des effets du greffage sur les propriétés électroniques et optiques des nanotubes de carbone.

Passant d'une condition dans les nanotubes purs où les porteurs de charge sont libres d'osciller dans le champ électromagnétique à un état faiblement lié et localisé par un puits de potentiel, il est normal de mesurer un durcissement du mode de résonance dans le THz avec le greffage. Il s'ensuit que les phénomènes mesurés par transport électrique et spectroscopie infrarouge dans les nanotubes de carbone fonctionnalisés peuvent être attribués à une même cause : la création d'états moléculaires faiblement liés dans la bande interdite des espèces semi-conductrices et induisant une localisation des porteurs de charge.

5.5 Conclusions

Nous avons juxtaposé des mesures aux premiers abords disparates de transport électrique et de spectroscopie infrarouge afin de démontrer que la fonctionnalisation monovalente des nanotubes de carbone par des unités bromophényles induit des états moléculaires dans la bande interdite des espèces semi-conductrices. En effet, les mesures de transport de Bouilly sur des transistors à effet de champ à nanotube semi-conducteur individuel font état d'une augmentation du courant à l'état fermé I_{DS}^{off} après fonctionnalisation monovalente. Il a été proposé que ce comportement soit dû au transport par sauts variables par l'entremise d'états moléculaires dans la bande interdite. Par la spectroscopie infrarouge, nous avons mesuré un déplacement

hypsochromique du pic de conductivité THz, ainsi qu'un élargissement, en fonction du dosage de défauts du type dérivés bromophényles. Le modèle de la nanoantenne de Slepyan et coll., c'est-à-dire des polaritons plasmons de surface, nous a permis de décrire le déplacement et l'élargissement observés, ce qui nous mène à parler d'une segmentation effective des nanotubes de carbone par la fonctionnalisation. De plus, nous avons montré que le signal XPS et le rapport D/G de la spectroscopie Raman suivent la même évolution en fonction de la concentration de réactif. Il est donc permis de les utiliser de manière interchangeable dans un régime limité de densité de défauts. D'ailleurs, l'examen de ces observables en fonction de la concentration de réactif révèle que la quantité de défauts adopte un isotherme de Langmuir lors de la fonctionnalisation radicalaire aux bromophényles.

La conciliation des observations en transport électrique et en spectroscopie infrarouge peut être atteinte dans le modèle de la localisation faible. Ce sont les centres de diffusion sp^3 dans la paroi des nanotubes de carbone monoparois qui perturbent la fonction d'onde électronique et augmentent la rétrodiffusion. En résulte des états faiblement liants, des puits de potentiel peu profonds pouvant être sondés par des mesures à faible énergie, en optique dans l'infrarouge et à l'état fermé en électrique.

CHAPITRE 6

EFFET DES DÉFAUTS SUR LES RÉSONANCES DE FANO DES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROIS

Les résonances de Fano observables dans les spectres infrarouges des nanotubes de carbone monoparois sont le fruit d'une interaction entre les modes de phonons et le mode collectif d'oscillations des charges que portent les nanotubes. Par le biais de la fonctionnalisation aux unités bromophényles, nous avons modifié la force d'oscillateur et la fréquence de ce mode collectif, un mode géométrique de résonance plasmon, avec pour effet sur les résonances de Fano de les activer. Nous avons montré par le dosage des défauts que l'amplitude des résonances de Fano ne varie pas linéairement avec la quantité de désordre et ne permet donc pas de les utiliser pour la quantification du degré de fonctionnalisation. Nous proposons néanmoins que le pic de conductivité dans le térahertz soit un élément adéquat à cette fin.

La fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone s'est imposée comme une méthode de choix afin d'accrocher des dérivés utiles à ces nanostructures, que ce soit pour en améliorer la solubilité, les séparer ou leur octroyer de nouvelles fonctions [184]. Il devient par conséquent nécessaire d'en caractériser l'étendue afin d'en arriver à une mise en œuvre reproductible. À ce jour, les techniques disponibles pour l'analyse du taux de greffage comptent dans leurs rangs la spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) [135, 327], la spectroscopie Raman de résonance [94] et la thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse (TGA-MS) [15, 59]. Toutes ces techniques présentent des désavantages évidents. La XPS ne permet qu'une analyse de la surface des échantillons. Elle est idéale pour des couches minces, mais ne permet d'obtenir qu'une approximation de la composition des matériaux massifs. De surcroît, il est difficile de quantifier des analytes en se basant sur les signaux en provenance des orbitales propres aux éléments communs

des composés organiques (C, H, O, N), car la majorité des interférences, ainsi que la matrice, contribuent fortement au signal de ces éléments. Idéalement, le greffon doit comporter un hétéroatome unique, tenant lieu de marqueur, avec une section efficace élevée. L'iode, et les autres halogènes à un moindre niveau, est un excellent choix pour l'analyse en XPS [59]. La spectroscopie Raman de résonance, quant à elle, permet d'analyser le rapport D/G afin de qualifier la quantité de défauts dans les nanotubes de carbone. Hormis nos propres mesures présentées au Chapitre précédent, le seul exemple que nous connaissons reliant le dosage de défauts au rapport D/G en Raman provient de [Lucchese et coll.](#) [236]. Sur des échantillons de graphène, ils ont démontré une variation à deux régimes (faible et haute dose de défauts) qui trahit des mécanismes en compétition. Malgré tout, il est généralement accepté que ce ratio serve d'indicateur fiable du niveau de désordre régnant dans la paroi des nanotubes de carbone [94]. Finalement, la thermogravimétrie est une méthode d'analyse fiable et versatile, mais destructive. Elle nécessite aussi une quantité importante de matériau à analyser, ce qui peut être un problème sérieux lorsque les rendements sont limités. Par conséquent, il est important de développer des méthodes alternatives afin de caractériser la fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

La spectroscopie infrarouge a auparavant été utilisée à cette fin [159, 259, 387]. Cependant, la méthodologie se base généralement sur l'analyse des bandes de vibration des greffons observables dans le spectre infrarouge. Cette pratique ne s'applique qu'aux greffons à suffisamment haute densité et avec des moments de transition importants (p. ex. $>C=O$). En effet, les dérivés ne comportant qu'une unité phényle ne présentent aucune bande de vibration observable lorsqu'un film mince de nanotubes (environ 30 nm) est analysé en transmission en spectroscopie infrarouge, même lorsque le taux de fonctionnalisation est élevé [voir p. ex. Figure 5.4]. De surcroît, il appert que les nanotubes écrantent facilement les moments de transition des molécules encapsulées à l'intérieur de la cavité [187], rendant difficile, voire impossible, la caractérisation de l'endofonctionnalisation par spectroscopie infrarouge. Ainsi, cette technique n'est applicable que pour *i.* des greffons de masses moléculaires

lares élevées, *ii.* de forts moments de transition ou *iii.* des échantillons très épais ou très denses et le tout pour des greffons et des adsorbats externes uniquement.

Dans ce chapitre, nous examinons l'utilité de la spectroscopie infrarouge comme méthode d'analyse du taux de fonctionnalisation des nanotubes de carbone en nous basant sur l'analyse des résonances de Fano propres aux nanotubes et non pas sur les vibrations des greffons. Les effets du greffage monovalent sur les résonances de Fano des nanotubes de carbone monoparois ont été mesurés par spectroscopie infrarouge. Par une expérience du type « avant/après », nous avons démontré que les résonances de Fano sont activées par la création de défauts dans le réseau d'atomes de carbone. Nous avons étendu l'étude à l'effet du dosage de ces défauts sur les résonances de Fano, mais sans réussir à dégager de relation linéaire simple entre les paramètres d'ajustement et le rapport D/G. Nous concluons cependant que le PCT peut être un élément adéquat pour quantifier le désordre dans les nanotubes de carbone.

6.1 Méthode expérimentale

En § 6.2, nous présentons un effet avant/après sur des échantillons fabriqués et caractérisés selon le protocole détaillé en §§ 4.1.1–4.1.4 du Chapitre 4. Les conditions particulières de la réaction de fonctionnalisation sont présentées en § 6.1.1. La section § 6.3 reprend les données présentées au chapitre précédent et focalise sur les résonances de Fano plutôt que l'évolution du PCT. La méthode expérimentale décrite en §§ 5.1.1–5.1.3 s'applique donc pour la fabrication, la fonctionnalisation et la caractérisation de ces échantillons.

6.1.1 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

Une solution de tétrafluoroborate de 4-bromobenzènediazonium (96 %, Sigma-Aldrich) à 0,79 mM a été préparée avec de l'eau déionisée dégazée (Millipore Milli-Q, 18,2 M Ω ·cm) dont le pH a été ajusté à environ 10 avec du NaOH (grade *Certified ACS*, Fisher Scientific) [96]. Le film de NTC-MP a été plongé dans la solution aqueuse

du sel de diazonium pour 10 minutes, puis rincé à l'eau et au 2-propanol (grade *Certified ACS Plus*, Fisher Scientific), et finalement séché avec un jet d'azote sec. Par la suite, le film de NTC-MP a été dopé par immersion dans une solution de DDQ à 1 mM dans l'acétonitrile pour 30 minutes.

6.1.2 Ajustements

Nous avons procédé aux ajustements en utilisant le logiciel Origin Pro d'Origin-Lab (versions 8.5 à 9 SR2). Afin de procéder à l'ajustement non linéaire des bandes, un algorithme d'itération de Levenberg-Marquardt a été utilisé afin de minimiser le paramètre χ^2 . Une fonction de résonance de Fano à 5 paramètres (incluant un *offset* y_0) a été utilisée pour chaque résonance apparente. La fonction et la procédure d'ajustement détaillée sont présentées en § 3.4.1.

Afin de faire l'ajustement de tous les modes observés dans le spectre infrarouge des nanotubes de carbone, un total de 7 résonances de Fano distinctes doit être utilisé, incluant les bandes satellites, ainsi qu'un mode très large nécessaire pour obtenir un ajustement aussi près des spectres expérimentaux.

6.2 Activation des résonances de Fano

Afin de démontrer l'action des résonances de Fano par la fonctionnalisation aux unités bromophényles, nous avons utilisé un simple protocole de comparaison « avant/après » consistant à faire l'acquisition des données pour les échantillons à l'état brut ainsi qu'à l'état fonctionnalisé. Comme pour les expériences présentées aux Chapitres 4 et 5, il est nécessaire de comparer les échantillons à un même niveau de dopage. Toutes les données présentées tiennent donc compte de cette particularité. Pour cette section, nous comparons les résultats provenant de deux échantillons représentatifs, l'un suivant un parcours où il demeure non fonctionnalisé, alors que l'autre subit une étape de greffage aux unités bromophényles. Dans un premier temps, nous attestons du succès de la fonctionnalisation par spectroscopie Raman

de résonance. Nous analyserons ensuite qualitativement les spectres infrarouges appartenant aux échantillons brut et fonctionnalisés.

6.2.1 Spectroscopie Raman : Évidence de fonctionnalisation

Afin d'apporter la preuve de la fonctionnalisation de l'échantillon de nanotubes de carbone, nous avons utilisé la spectroscopie Raman de résonance. De nombreuses études ont utilisé l'évolution de la bande D en relation avec la bande G afin de qualifier les dommages induits à la paroi des nanotubes de carbone [94]. Nous nous baserons donc sur l'observation du rapport D/G afin d'attester de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Nous avons fait l'acquisition de spectres à des longueurs d'onde d'excitation de 488 nm et 633 nm dans le but de sonder respectivement les espèces semi-conductrices et métalliques de nos nanotubes synthétisés par la méthode d'ablation laser. Les spectres sont présentés à la Figure 6.1(a) et (b) pour les nanotubes bruts, simplement dopés au DDQ, et fonctionnalisés et dopés au DDQ. Ils ont été normalisés par rapport au maximum de la bande G localisée entre 1 500 et 1 600 cm^{-1} . Les tracés disposent d'un pauvre rapport signal-sur-bruit car de faibles densités de puissance (12 μW) ont été utilisées afin d'éviter l'échauffement des échantillons, ainsi qu'une possible défonctionnalisation. À la Figure 6.1(a), présentant le spectre Raman de résonance des espèces semi-conductrices, nous observons après fonctionnalisation aux unités bromophényles une hausse de la bande D (à environ 1 340 cm^{-1}), alors qu'aucun changement n'est observable lors d'un simple dopage au DDQ à une concentration de 1 mM (acétonitrile, 30 minutes). Le rapport D/G des espèces semi-conductrices passe donc d'une valeur de 0,08 avant fonctionnalisation à 0,24 après greffage. Une observation similaire peut être faite à la Figure 6.1(b) pour les espèces métalliques. Nous mesurons plutôt une augmentation faisant passer respectivement le ratio des échantillons purs et fonctionnalisés de 0,16 à 0,69. Il serait tentant de relier la hausse de la bande D, plus importante en proportion de la bande G, au comportement attendu en vertu du fait que les es-

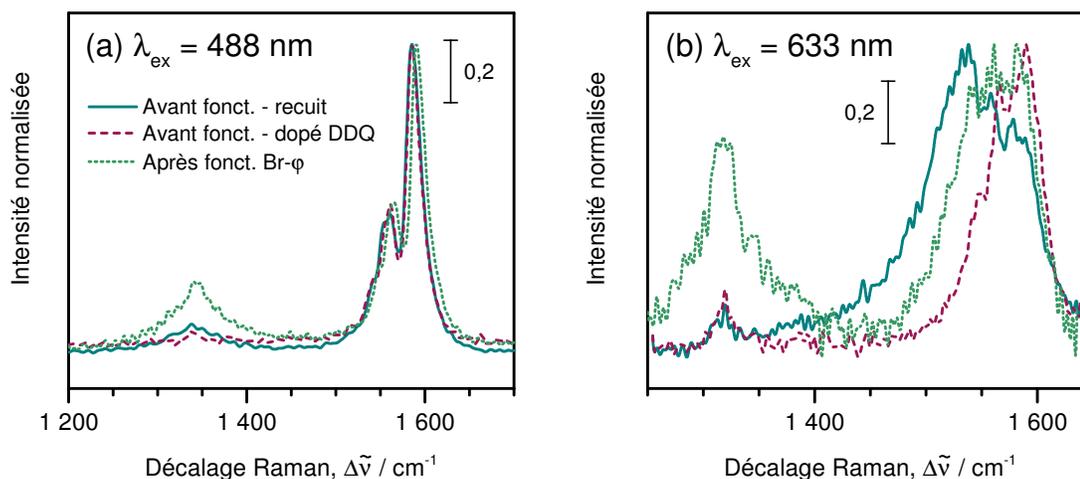


Figure 6.1 – Spectres Raman de résonance de l'échantillon #2 (film de NTC-MP de ~ 30 nm d'épaisseur sur Si intrinsèque) dont les spectres infrarouges sont présentés à la Figure 6.2(b). Sont présentés les spectres des nanotubes avant fonctionnalisation, dopés au [DDQ] = 1 mM et fonctionnalisés avec des unités bromophényles (à l'état dopé). Les spectres de l'échantillon #1 sont similaires à ceux avant fonctionnalisation. (a) Longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm. Les espèces semi-conductrices sont principalement en résonance. (b) Longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{ex}} = 633$ nm. Les espèces métalliques sont principalement en résonance.

pèces métalliques soient plus facilement attaquées par les radicaux phényles [345]. Néanmoins, rien ne prouve la réponse de la bande D des espèces semi-conductrices et métalliques face au désordre soit la même dans les deux cas. Il nous est cependant permis de conclure que les échantillons ont bel et bien été endommagés par l'étape de fonctionnalisation.

6.2.2 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges de deux échantillons sont comparés à la Figure 6.2(a) et (b), l'un demeurant à l'état brut et l'autre subissant une étape de greffage par le sel de tétrafluoroborate de 4-bromobenzènediazonium dont l'effet a été vérifié par spectroscopie Raman de résonance. Les tracés noirs de la Figure 6.2(a) et (b) appartiennent à des nanotubes de carbone après recuit sous vide (1 100 K, $< 5 \times 10^{-5}$ torr, 1 heure). Ils sont lisses à l'exception de l'anomalie à ~ 860 cm^{-1} correspondant à la

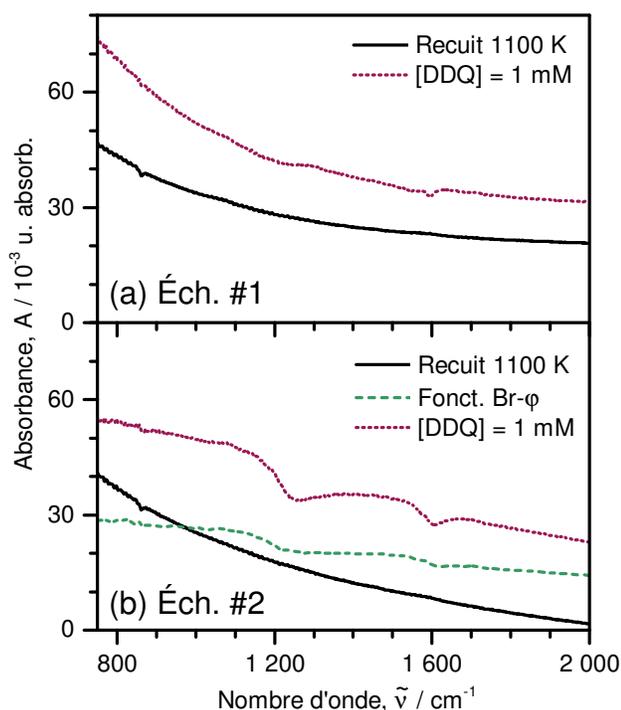


Figure 6.2 – Spectres dans le moyen-infrarouge de nanotubes de carbone (a) non fonctionnalisés, avant et après dopage au [DDQ] = 1 mM et (b) avant et après fonctionnalisation avec des unités bromophényles, avant et après dopage au [DDQ] = 1 mM.

résonance de Fano du mode optique transversal hors plan (oTO). La montée à basse fréquence provient du pic de conductivité optique dans le térahertz tel que discuté au chapitre précédent.

Le dopage de l'échantillon #1 par du DDQ à une concentration de 1 mM dans l'acétonitrile fait augmenter la ligne de base due au PCT, car l'oxydation des nanotubes injecte des trous dans la bande de valence. Par l'intermédiaire du couplage électron-phonon, on voit apparaître les résonances de Fano de la bande D à $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ et du mode tangentiel à $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, tel que noté au Chapitre 4.

Néanmoins, la situation est fort différente pour ce qui est de l'échantillon #2 ayant subi une fonctionnalisation. Le tracé en tirets verts de la Figure 6.2(b) montre que des résonances de Fano se développent après le greffage, mais l'on pourrait facilement attribuer cet effet à un dopage non intentionnel des nanotubes par le milieu

réactionnel basique. Il suffit cependant de comparer le film de nanotubes fonctionnalisés avec les bruts à un niveau de dopage p équivalent pour observer l'apparition de résonances de Fano beaucoup plus prononcées pour la bande D et le mode tangentiel (tracé pointillé mauve). À première vue, le mode oTO demeure peu affecté par la fonctionnalisation. Conformément aux résultats présentés au chapitre précédent, le PCT se trouve à être modifié en position, largeur et amplitude par la création de désordre dans la paroi des nanotubes de carbone. Nous observons en effet un changement de profil de la ligne de base où elle augmente et devient plutôt convexe sur la gamme présentée à la Figure 6.2(b). Nous en arrivons ainsi à la conclusion que la perturbation du PCT par les défauts monovalents se répercute sur les résonances de Fano car, devons-nous le rappeler, la résonance de Fano des nanotubes de carbone observée en infrarouge n'est somme toute qu'une fluctuation de la densité optique du PCT induite par l'interaction entre les porteurs de charge et les phonons. L'activation des résonances de Fano des nanotubes de carbone monoparois par le désordre conséquent à la fonctionnalisation monovalente représente l'un des résultats majeurs de cette thèse.

6.3 Effet du dosage des défauts sur les résonances de Fano

Maintenant que nous avons démontré par une méthode avant/après que les résonances de Fano des nanotubes de carbone monoparois sont activées par le désordre, nous allons nous intéresser aux effets fins du dosage des défauts sur ces mêmes résonances de Fano. Nous allons pour ce faire nous baser sur les résultats des expériences déjà présentées au Chapitre 5 où nous décrivions les effets de la fonctionnalisation par des unités bromophényles sur le pic de conductivité optique des nanotubes de carbone que l'on retrouve dans le domaine THz. L'expérience consistait à soumettre des séries de couches de nanotubes de carbone monoparois à des concentrations de sel de diazonium variant entre 0,8 μM et 2,54 mM. La quantité de brome était en-

suite mesurée par spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X, quantité que l'on relie au rapport D/G tel qu'évalué en spectroscopie Raman de résonance. Pour la suite de ce Chapitre, nous allons utiliser les mêmes données, soit les spectres infrarouges classés par rapport D/G croissant, et analyser l'évolution des résonances de Fano en fonction du désordre, tout d'abord qualitativement et ensuite par des ajustements du modèle de Fano sur les données expérimentales afin d'en dégager des conclusions.

6.3.1 Analyse qualitative

Nous procédons d'abord à une analyse qualitative des spectres infrarouges en fonction du rapport D/G. Une analyse basée sur l'ajustement de résonances de Fano aux spectres expérimentaux est offerte en § 6.3.3. Les Figures 6.3(a), (b) et (c) illustrent un grossissement des résonances de Fano pour différents rapports D/G, classés en ordre croissant du haut vers le bas. Le mode oTO est présenté à la Figure 6.3(a). La première observation que nous puissions faire à partir de cette Figure est que la pente de la ligne de base varie fortement avec le niveau de désordre induit, passant de négative à positive, conséquence de la variation du PCT avec le niveau de désordre. Le mode oTO lui-même demeure peu affecté par le changement du PCT. En effet, son amplitude ne semble pas changer, alors que sa forme passe d'une quasi antirésonance à celle d'une bande asymétrique propre à la résonance de Fano. L'examen de la Figure 6.3(a) révèle un autre élément, quoique très faible, à $\sim 725 \text{ cm}^{-1}$. Cet élément n'a pas nécessairement les caractéristiques d'une résonance Fano (forme asymétrique, section efficace d'apparence négative) et ressemble plutôt à une fonction de marche. Nous ne pouvons, pour l'instant, l'attribuer avec quelque certitude à un mode de phonons ou de vibration.

La caractéristique dominante du spectre des nanotubes de carbone dans l'infrarouge est, contre toute attente, ce mode interdit par des arguments de symétrie : la soi-disant « bande D » à $\sim 1\,230 \text{ cm}^{-1}$ [Figure 6.3(b)]. Il s'agit d'une bande très large, de plus d'une centaine de cm^{-1} . Elle dispose d'un épaulement à $\sim 1\,180 \text{ cm}^{-1}$. La

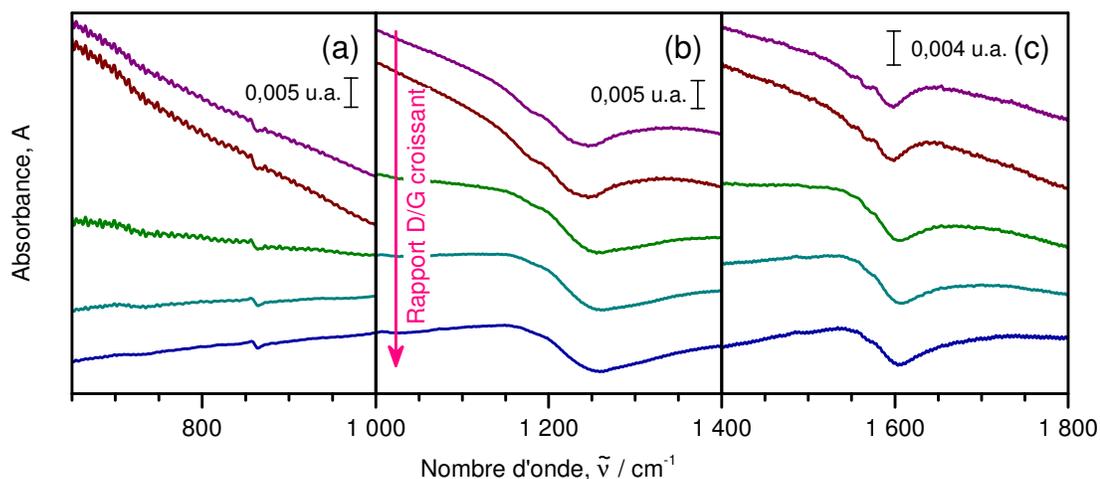


Figure 6.3 – Grossissement des résonances de Fano après dopage $[DDQ] = 1 \text{ mM}$. Les spectres ont été ordonnés du haut vers le bas par rapport D/G croissant et décalés verticalement pour une meilleure visibilité. (a) Mode oTO ($\sim 860 \text{ cm}^{-1}$) et mode de nature inconnue ($\sim 725 \text{ cm}^{-1}$). (b) Bande D. (c) Mode tangentiel et ses satellites.

bande D apparaît dès lors que les nanotubes sont dopés, mais semble *a priori* varier en fonction des défauts. En effet, lorsque le rapport D/G augmente, nous pouvons constater que la forme passe d'une antirésonance presque pure à une forme plutôt asymétrique, alors que l'épaule disparaît progressivement. À nouveau, la ligne de base évolue en conséquence du déplacement du PCT induit par les greffons.

Le mode tangentiel ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) est présenté à la Figure 6.3(c). On retrouve à nouveau la forme d'antirésonance observée précédemment. Or, ce mode est accompagné de deux antirésonances satellites à plus basse énergie et décalées d'environ 15 cm^{-1} l'une de l'autre. À nouveau, la forme de la bande est modifiée suivant les variations de la ligne de base sous-jacente. Les satellites perdent aussi en définition alors que le taux de désordre est accru.

6.3.2 Ajustement des résonances

Il est possible de procéder à des ajustements du modèle de Fano sur les spectres infrarouges afin de dégager les paramètres de chacune des résonances. Un exemple d'un tel ajustement est illustré à Figure 6.4. En (a), nous retrouvons en trait continu

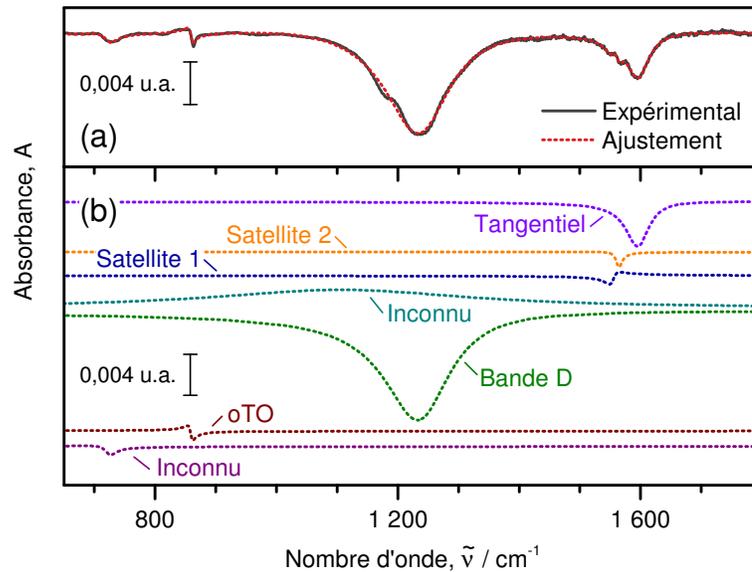


Figure 6.4 – Exemple d’ajustement de résonances de Fano sur le spectre infrarouge de nanotubes de carbone monoparois fonctionnalisés aux bromophényles (rapport D/G = $0,1 \pm 0,009$). (a) Spectre expérimental après retrait de la ligne de base. En pointillé, résultat de l’ajustement de 7 résonances de Fano sur le spectre expérimental. (b) Composantes séparées de l’ajustement.

le spectre expérimental après soustraction de la ligne de base et la résultante de la procédure d’ajustement en pointillé, alors qu’en (b), les différentes composantes de l’ajustement sont représentées individuellement. La qualité de l’ajustement est excellente, décrivant le spectre expérimental avec une haute précision. Néanmoins, nous avons utilisé 7 composantes, un nombre assez élevé, qui nous permet de tenir compte des satellites au mode tangentiel ainsi que du mode inconnu à $\sim 725 \text{ cm}^{-1}$. Malgré tout, nous avons choisi d’élider l’épaule de la bande D. Chaque composante est facilement justifiable et correspond à un élément du spectre expérimental bien défini, que ce soit une bande ou un épaulement, à l’exception de cette inconnue très large, nécessaire pour obtenir un ajustement aussi bon.

L’ajustement d’une résonance de Fano requiert 4 paramètres décrivant ladite résonance : la position apparente en énergie de la résonance E_0 , la largeur de la résonance Γ , la facteur de forme q et un facteur d’ajustement de l’amplitude a [voir Équation (3.1)]. Les erreurs en y rapportées aux Figures 6.5–6.7 correspondent à

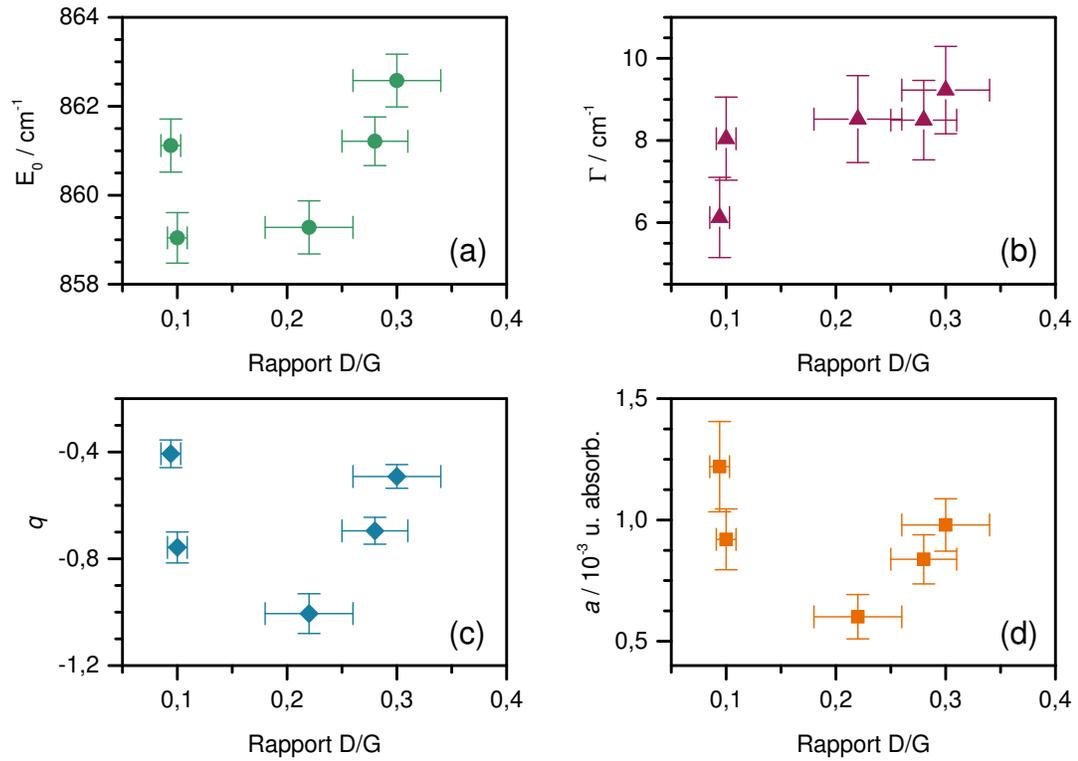


Figure 6.5 – Paramètres résultant de l’ajustement d’une résonance de Fano au mode oTO ($\sim 860 \text{ cm}^{-1}$) présent dans les spectres de la Figure 5.4.

l’erreur évaluée par la procédure d’ajustement. Quant à l’erreur en x , il s’agit de l’estimé à partir de la valeur t de Student et de l’écart type évalué à partir des spectres Raman. La Figure 6.5 présente ces paramètres en fonction du rapport D/G mesuré par Raman pour le mode oTO. Aucun des paramètres ne présente de tendance linéaire. En (a), (c) et (d), nous observons plutôt une forme de «U», suggérant que ces paramètres sont influencés par le déplacement du maximum du PCT. Nous notons malgré tout un léger élargissement du mode avec le désordre, alors qu’il passe d’un Γ près de 6 cm^{-1} à environ 9 cm^{-1} .

Les résultats concernant les paramètres de la bande D sont beaucoup plus marqués. À la Figure 6.6(a), nous pouvons voir que la résonance se déplace vers les basses énergies, exhibant un déplacement de près de 15 cm^{-1} . Aussi, nous voyons en (b) que la résonance s’affine avec un rapport D/G accru, un résultat contre-intuitif.

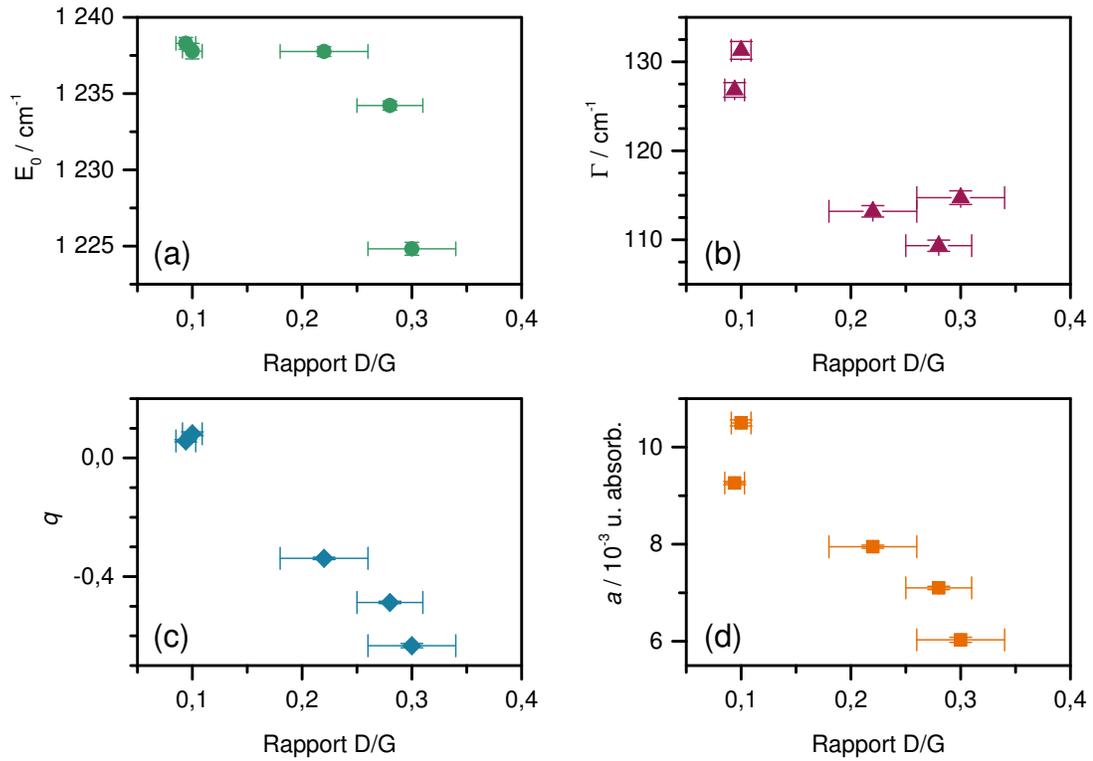


Figure 6.6 – Paramètres résultant de l’ajustement d’une résonance de Fano à la bande D ($\sim 1\,235 \text{ cm}^{-1}$) présente dans les spectres de la Figure 5.4.

En (c), cependant, le paramètre de forme q montre que la résonance de Fano de la bande D passe bel et bien d’une antirésonance presque pure ($q \approx 0$) à une résonance de forme asymétrique avec un q aux environs de $-0,5$. La dépendance de q envers le rapport D/G présente aussi une relation d’apparence linéaire. Par ailleurs, le paramètre d’amplitude a semble aussi décroître avec un rapport D/G croissant.

Finalement, les paramètres du mode tangentiel de la Figure 6.7 montrent que seul le facteur de forme q [Figure 6.7(c)] varie de façon monotone avec l’induction de défauts. L’évolution de q expose le passage d’une forme d’antirésonance à une forme plus asymétrique. La largeur spectrale Γ et le facteur d’ajustement a [respectivement Figure 6.7(b) et (d)] présentent une forme de «U» telle qu’observée dans le cas du mode oTO. La dispersion de la position en énergie du mode E_0 est importante, bien qu’elle semble diminuer avec un rapport D/G croissant [Figure 6.7(a)].

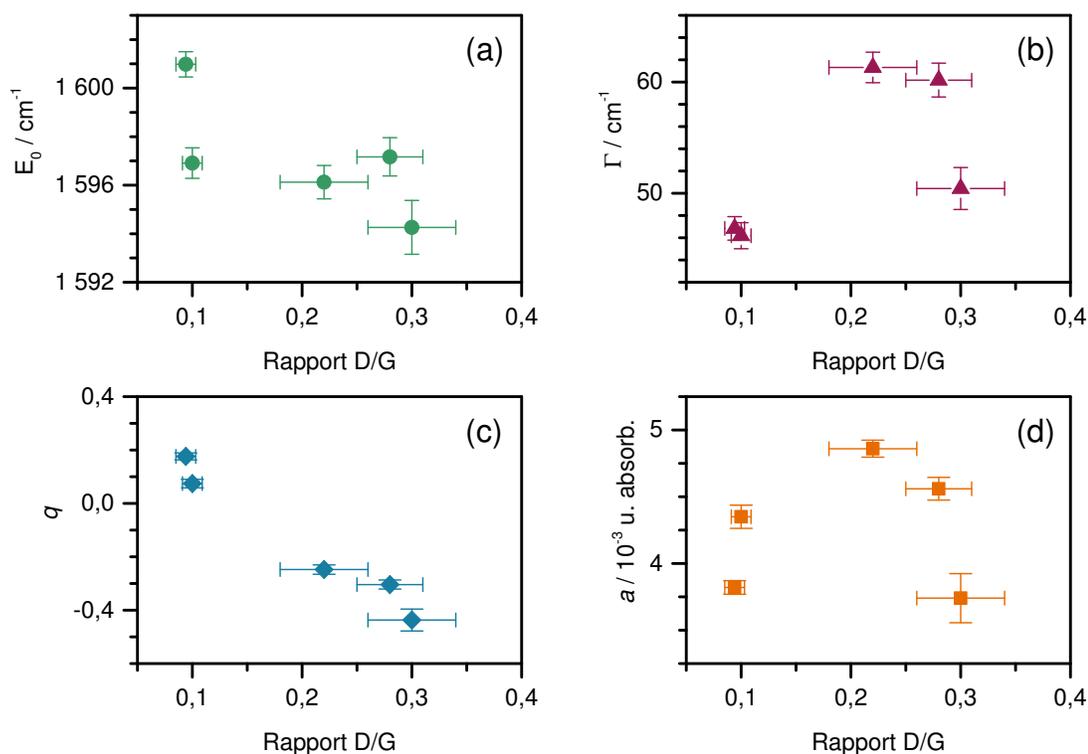


Figure 6.7 – Paramètres résultant de l’ajustement d’une résonance de Fano au mode tangentiel ($\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$) présent dans les spectres de la Figure 5.4.

6.3.3 Dépendance sur le désordre

À la lumière des résultats des ajustements aux données expérimentales, il est difficile de tirer des conclusions à propos de la dépendance à la quantité de désordre que possèdent les résonances de Fano des nanotubes. Nous avons effectué plusieurs tentatives infructueuses (présentées à la Figure 6.8) afin de vérifier s’il existe une proportionnalité entre le facteur d’ajustement a et le rapport D/G en procédant à diverses normalisations. Notamment, nous avons essayé de normaliser le facteur d’ajustement a de chacune des résonances de Fano par l’absorbance du PCT mesurée à l’énergie de la résonance en question tel que $a/A(E_0)$ [Figure 6.8(a)]. Ce ratio est l’analogie du facteur ρ^2 [voir l’Équation (2.8)] utilisé par Fano et Cooper [108], si nous assimilons a à σ_a et $A(E_0)$ à $\sigma_a + \sigma_b$ tel qu’évalué par l’ajustement d’un modèle au continuum en élidant les indentations dues aux résonances de Fano. Cet effort a

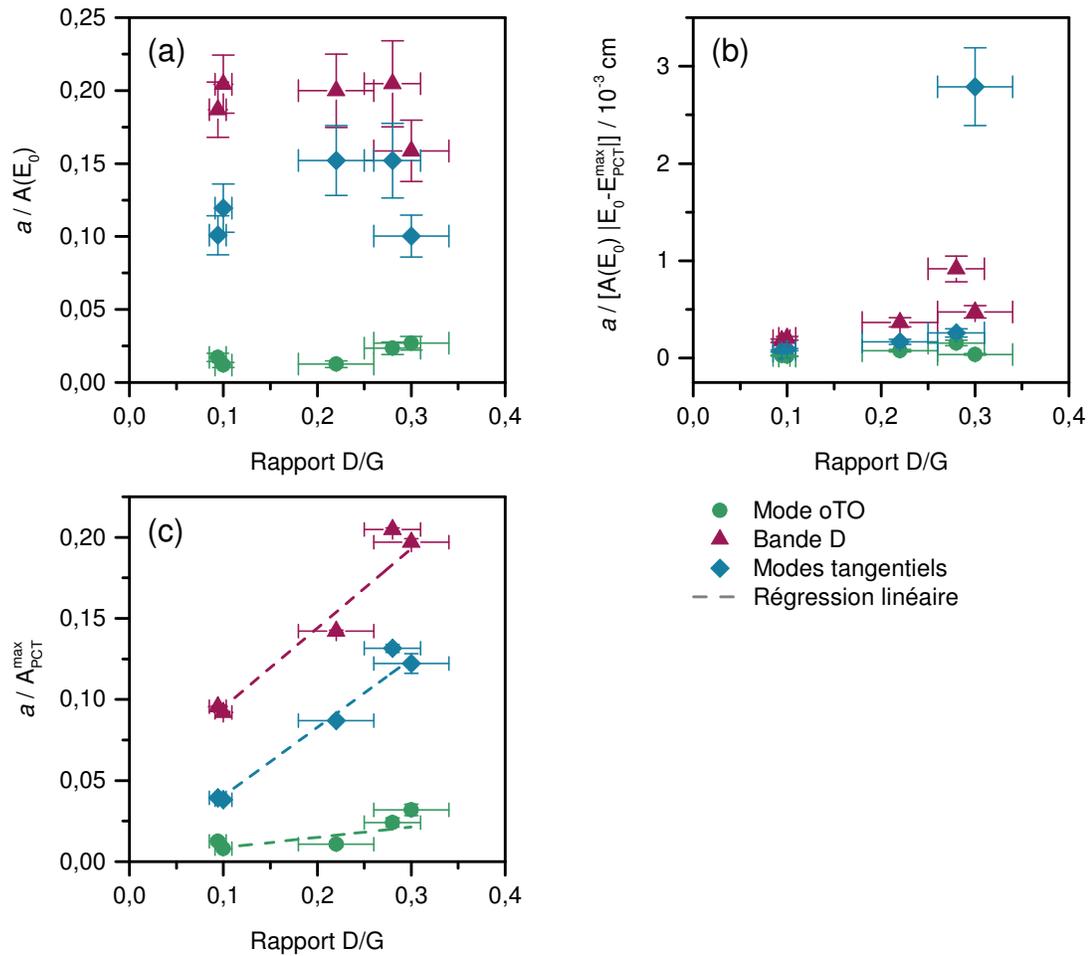


Figure 6.8 – Amplitude des résonances de Fano normalisée par différentes méthodes en fonction du rapport D/G. (a) Normalisation par l'absorbance du PCT mesurée à l'énergie de la résonance de Fano. (b) Normalisation par l'absorbance du PCT mesurée à l'énergie de la résonance de Fano, pondérée par la distance de la résonance de Fano au maximum du PCT. (c) Normalisation par l'absorbance maximale du PCT.

produit une relation en forme de cloche pour le mode tangentiel et la bande D, et une relation en forme de « U » pour le mode oTO. Ensuite, nous avons tenté de pondérer $A(E_0)$ par la distance du maximum du PCT par rapport à la résonance de Fano tel que $a / [A(E_0) |E_0 - E_{PCT}|]$ [montré à la Figure 6.8(b)]. Le résultat de cette pondération a produit de faibles dépendances pour le mode oTO ainsi que la bande D, mais une forte relation non linéaire pour le mode tangentiel. Il semblerait cependant que le PCT lui-même soit un meilleur élément que le facteur d'ajustement des réso-

nances de Fano pour suivre l'évolution du désordre. Se référant à la Figure 5.5, nous pouvons constater en effet en (a) que l'amplitude décroît de façon quasi linéaire avec le rapport D/G, alors qu'en (b), nous pouvons remarquer une évolution monotone des paramètres de largeur de bande et de position du maximum du PCT. À la Figure 6.8(c), nous montrons les résultats de la normalisation du facteur d'ajustement a des résonances de Fano par l'amplitude maximale du PCT. Il en résulte une relation quasi linéaire avec le rapport D/G, induite par la propre dépendance exhibée par le PCT sur le désordre.

Nous en concluons qu'il n'existe pas de méthode simple permettant de relier les paramètres d'ajustement des résonances de Fano des nanotubes de carbone au rapport D/G de manière à permettre une quantification satisfaisante du désordre par spectroscopie à transformée de Fourier en utilisant les résonances de Fano comme élément d'analyse. Néanmoins, le PCT démontre un comportement adéquat pour une telle utilisation et s'impose comme un choix potentiel pour la quantification du désordre par spectroscopie infrarouge. Des analyses rigoureuses supplémentaires seront requises pour confirmer cette assertion.

6.4 Explications théoriques

Comment et pourquoi le désordre donne-t-il l'apparence d'activer les résonances de Fano des nanotubes de carbone monoparois? La réponse, à notre avis, réside dans l'évolution du pic de conductivité térahertz. Le phénomène qui sous-tend la résonance de Fano dans les nanotubes de carbone implique un couplage entre les modes de phonons de ces derniers et un continuum dont nous avons identifié la nature comme étant électronique. Dans le cas qui nous intéresse, le continuum (le PCT) est associé à la résonance géométrique de polaritons plasmons de surface (SPP), soit au modèle des nanoantennes. Grâce à une expérience de dosage des greffons, nous avons exposé au Chapitre 5 le comportement du PCT face au désordre. Rapidement, le PCT subit un décalage hypsochromique ainsi qu'un élargissement lorsque la quantité de désordre régnant dans la paroi est augmentée. Le continuum accroît par

conséquent son recouvrement effectif avec les modes de phonons situés à plus haute énergie.

En d'autres termes, le moment de transition du continuum μ_E prédomine de plus en plus sur le faible moment de transition du mode discret μ_φ . Cela a des conséquences distinctes sur le profil de bande et la section efficace de la résonance. En premier lieu, l'examen de l'Équation (2.3) révèle en effet que le facteur de forme q tend vers zéro, et donc vers une antirésonance, à mesure que μ_E s'accroît, et ce, à plus forte raison que μ_φ est petit. Ensuite, il a été établi en § 2.1.4 que la section efficace totale σ dans le modèle de Fano peut être séparée en portions à l'égard des transitions vers les états du continuum en interaction (σ_a) ou non (σ_b) avec l'état discret. σ_b correspond à un signal de fond monotone, alors que σ_a n'est déterminée que par le moment de transition des états du continuum en interaction avec l'état discret μ_{jE} et par la force de ce couplage V_{jE} [voir Équation (2.6)]. Puisqu'il n'apparaît pas dans la section efficace σ_a , le moment de transition du mode discret μ_φ n'intervient dans la section efficace totale que par la modulation de σ_a induite par la multiplication avec l'Équation (2.1) mettant en relation le facteur de forme q et une dépendance en énergie au travers ζ .

De surcroît, en raison du fait que des modes de phonons interdits par la symétrie sont observables dans le spectre (p. ex. la bande D), il devient évident que le couplage électron-phonon peut se faire avec des modes décalés du point Γ ($q \neq 0$). Ainsi, ces modes deviennent actifs, car le désordre procure un moyen de conserver la quantité de mouvement totale du système par le biais de collisions élastiques dans un processus analogue au phénomène donnant naissance à la bande D en Raman (double résonance à un phonon et une collision élastique). Ce modèle théorique sera détaillé en § 8.2.4 où il est développé pour expliquer l'apparition d'antirésonances dans les spectres infrarouges du graphène monocouche désordonné.

6.5 Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'évolution des résonances de Fano des nanotubes de carbone monoparois en fonction du taux de désordre induit par la fonctionnalisation monovalente aux unités bromophényles. Principalement, nous avons démontré que les résonances de Fano sont activées lorsque les nanotubes de carbone sont fonctionnalisés, passant de quasi inobservables à fortement marquées. Nous avons ensuite examiné les variations des résonances de Fano en fonction du rapport D/G, tout d'abord par inspection qualitative, puis par une analyse des paramètres d'ajustement de résonances de Fano aux données expérimentales. Nous n'avons pas observé de comportement systématique de ces paramètres lorsque le désordre est accru, obtenant des fonctions non monotones ou non linéaires. Nous suggérons ainsi que le pic de conductivité optique soit un meilleur élément d'analyse pour la quantification du désordre dans les nanotubes de carbone. Des expériences supplémentaires seront cependant nécessaires pour confirmer ce point. *A fortiori*, l'utilité de la spectroscopie infrarouge pour la quantification du désordre créé par fonctionnalisation covalente est compliquée par la nécessité de comparer les échantillons à des taux de dopage équivalents.

Doit-on s'étonner que les résonances de Fano des nanotubes de carbone montrent une dépendance sur le désordre ? Sans doute pas si l'on considère que le modèle de Fano est en soi un cas spécial du modèle d'Anderson qui traite le désordre en matière condensée [244]. La localisation de la fonction d'onde électronique pour former des états moléculaires ne fait cependant qu'altérer la répartition spectrale de la force d'oscillateur du continuum. L'empreinte des phonons sur la section efficace du continuum devient ainsi observable parce qu'il y a couplage électron-phonon. Conceptuellement, le phénomène que nous rapportons ici est une spectroscopie à l'état solide des phonons par les polaritons plasmons de surface. Notons finalement que les modes de phonons mesurés sont propres aux nanotubes de carbone et aux défauts de type sp^3 . Aurions-nous une signature spectrale différente pour des défauts de type Stone-Wales ou pyridiniques ?

CHAPITRE 7

UNE MÉTHODE ÉLECTROCHIMIQUE POUR LE GREFFAGE EFFICACE DE GROUPEMENTS PHÉNYLES SUR LE GRAPHÈNE PAR LE BIAIS D'ANILINES

La fonctionnalisation covalente est une méthode importante pour la création de matériaux hybrides. La réaction du cation phényldiazonium permet d'ajouter des fonctions chimiques, mais elle est sévèrement limitée par un effet de substrat. Nous proposons une méthode électrochimique pour la fonctionnalisation efficace du graphène en utilisant des dérivés anilines comme réactifs de départ. Nous faisons d'abord la démonstration de l'effet du substrat en présentant les spectres Raman d'échantillons fonctionnalisés sur cuivre et sur SiO_2 . L'échantillon sur cuivre exhibe une importante bande D, alors que l'échantillon sur SiO_2 est demeuré inerte. Ensuite, nous utilisons l'électrochimie pour établir le potentiel chimique dans le graphène et ainsi favoriser la réaction sans l'influence du substrat. Les rendements de fonctionnalisation sont établis par spectroscopie Raman et spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X. La disponibilité d'une large gamme de dérivés anilines permet une riche chimie de surface du graphène.

Le développement des nanomatériaux bidimensionnels tels que le graphène ouvre la porte à une profusion de nouveaux matériaux hybrides. En effet, il est tout à fait alléchant de pouvoir exploiter les propriétés électroniques et mécaniques du graphène tout en les conjuguant à des fonctionnalités ajoutées par un matériau tiers. La fonctionnalisation covalente est déjà utilisée pour ajuster les propriétés électroniques du graphène, le but premier étant d'ouvrir et de contrôler une bande interdite [386]. D'un point de vue mécanique, il peut être opportun de profiter de l'exceptionnelle rigidité du graphène tout en lui adjoignant une phase amorphe solidement attachée. Ce type de morphologie est analogue à celle observée dans les polymères tels que le Kevlar ou les biopolymères tels que la soie (ver à soie, araignée) [216]. Dans ces systèmes, les propriétés mécaniques sont redevables à la présence d'une phase amorphe

permettant de dissiper l'énergie absorbée lors d'un impact ainsi que de doter le matériau d'élasticité, laquelle phase relie des cristallites dispersées çà et là et offrant une rigidité accrue.

L'étape primordiale afin de réaliser un matériau composite viable est la compatibilisation de l'interface, à défaut de quoi nous encourrons rapidement des problèmes de ségrégation de phase. À cet effet, la fonctionnalisation covalente est la voie privilégiée, car elle permet de garder en contact intime, par le biais d'une liaison robuste, deux matériaux non forcément compatibles. La chimie du diazonium peut être utilisée à cet effet [276, 285]. Cette réaction a été utilisée à la fois sur des dispersions de nanofeuillets de graphène [230] et sur du graphène sur substrat, provenant de croissance épitaxiale [25] ou de croissance CVD et transféré sur SiO_2 [336]. Néanmoins, cette réaction est tributaire d'un effet de substrat, lequel dicte effectivement le potentiel chimique du graphène déposé à sa surface. Cet effet se traduit par des différences drastiques de réactivité selon que le graphène se trouve dans une zone hydrophobe ou hydrophile [366]. La réactivité du graphène semble aussi être influencée par l'existence de « mares » de charges à la surface du substrat [366, 372, 391].

Dans ce chapitre, nous comparons l'efficacité de la réaction de graphène supporté sur substrat de cuivre et de SiO_2 face à des cations diazonium générés *in situ* à partir de dérivés anilines et nous confirmons l'existence d'un important effet de substrat. Nous montrons par la suite que l'électrochimie peut être utilisée pour forcer la réaction de graphène déposé sur SiO_2 avec le diazonium généré *in situ*.

7.1 Méthode expérimentale

7.1.1 Transfert du graphène

Le graphène utilisé pour cette section provient des croissances CVD effectuées dans nos laboratoires et il est initialement supporté sur un feuillet de cuivre. La technique de transfert du graphène est expliquée en détail en § 3.2.3. Brièvement, du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA, ~ 100 nm d'épaisseur) est déposé sur le

dessus du feuillet de graphène afin de le protéger. L'endos non protégé du feuillet est soumis à un plasma d'oxygène (RIE) afin d'éliminer la deuxième couche de graphène. Le graphène est ensuite libéré par dissolution du feuillet de cuivre dans un bain de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 0,1 M et il est repêché sur un substrat de $\text{Si n}^{++}/\text{SiO}_2$ 100 nm. Le PMMA est finalement dissous dans un bain d'acétone.

7.1.2 Voltampérométrie

Une cellule à trois électrodes a été utilisée. L'électrode de travail était le graphène déposé sur substrat et contacté par des pinces alligators via une métallisation de Pd / Ti (30 nm / 2 nm) déposée par évaporation par faisceau d'électrons. La contre électrode était un fil de platine torsadé, alors que l'électrode référence utilisée était celle d'Ag / AgCl. Le potentiostat de marque Epsilon permettait la mesure simultanée du courant et du potentiel. L'électrolyte choisi était l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (98 %, Sigma-Aldrich) à 0,1 M dans l'acétonitrile (grade *Certified ACS*, Fisher Scientific). La solution contenant le dérivé aniline est purgée pendant 10 minutes à l'azote avant d'initier la réaction par l'ajout du *tert*-butylnitrite (90 %, Acros Organics). La cyclovoltampérométrie est effectuée à une vitesse de balayage de 50 mV / s sur plage de 0 V à -0,5 V.

7.1.3 Spectroscopie Raman

Le graphène ayant été fonctionnalisé sur cuivre a été transféré sur $\text{Si n}^{++}/\text{SiO}_2$ 100 nm pour la caractérisation parce que les spectres Raman sur cuivre ont un signal très faible. Le spectromètre RM-3000 de Renishaw a été utilisé avec une longueur d'onde d'excitation de 514 nm et une puissance mesurée à l'objectif 50× (NA = 0,55) de 0,16 mW. Nous avons fait des spectres de 1 100 à 2 900 cm^{-1} avec un temps d'accumulation de 30 secondes.

7.2 Effet du substrat

Il convient tout d'abord de tester la réaction que l'on dira « spontanée », soit celle qui se fera sans électrochimie. Nous avons ainsi comparé l'efficacité de la fonctionnalisation spontanée de radicaux diazonium sur du graphène supporté sur cuivre et transféré sur $\text{Si n}^{++} / \text{SiO}_2$. Pour ce faire, nous avons généré le diazonium à partir de 4-iodoaniline 1 mM (99 %, Acros Organics) par réaction avec le *tert*-butylnitrite à 10 mM [22, 93]. Après un délai de 5 minutes, les échantillons ont été plongés pendant 10 minutes dans la solution pour subir la modification de surface, puis rincés avec l'acétonitrile et ensuite le 2-propanol. Le taux de greffage a été caractérisé par spectroscopie Raman et par XPS.

Les spectres Raman des échantillons de graphène fonctionnalisés sur cuivre et sur SiO_2 sont montrés à la Figure 7.1. Nous pouvons d'abord constater que le spectre du graphène de référence correspond en tout point à ce que l'on s'attend : absence relative de bande D, bande G fine et bien définie, bande 2D intense. La largeur de cette dernière indique la présence d'îlots de bicouches sur le feuillet de graphène, ce qui est commun dans les échantillons provenant d'une croissance CVD sur Cu. Il est intéressant de constater que le graphène qui a été soumis à la solution de diazonium alors qu'il était soutenu sur cuivre montre l'apparition d'une bande D intense, un signe généralement accepté d'inclusion de défauts dans le réseau du graphène [236]. En revanche, le spectre du graphène exposé à la solution de diazonium après transfert sur substrat de silicium ne montre qu'une faible augmentation de la bande D. La XPS confirme un taux de greffage d'environ 2 greffons pour 100 atomes de C pour la réaction sur cuivre (en faisant l'hypothèse d'une correspondance un pour un entre les atomes d'iode détectés et les greffons iodophényles). En comparaison, l'iode n'est pas détecté dans les spectres XPS du graphène brut, alors que l'échantillon ayant fait l'objet d'une réaction sur SiO_2 n'a pas été soumis à la XPS. Considérant les données Raman et XPS, un effet du substrat sur l'efficacité de la fonctionnalisation du graphène par le diazonium est donc clair.

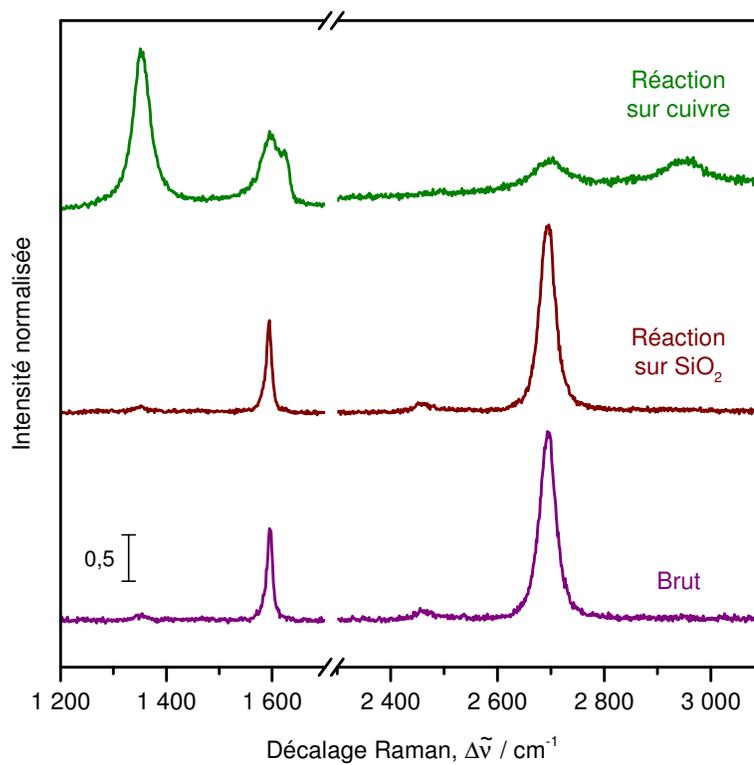


Figure 7.1 – Comparaison des spectres Raman de graphène brut ou soumis à des conditions de fonctionnalisation spontanée par le cation diazonium alors qu’il est supporté sur substrat de cuivre ou Si / SiO₂. Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande G et déplacés verticalement.

Conformément aux propositions précédentes trouvées dans la littérature, nous attribuons cette différence de comportement à l’état de dopage du graphène induit par le substrat [285, 366, 372]. En effet, en ce qui concerne le graphène supporté sur SiO₂, notre groupe a démontré que la couche d’eau adsorbée à la surface hydrophile du substrat de SiO₂ permettait la solvatation de l’oxygène moléculaire et procurait un environnement légèrement acide [217]. Il s’ensuit un transfert d’électron partant du graphène vers l’oxygène solvaté et de ce fait une oxydation du graphène. La réaction du cation diazonium avec le graphène passant nécessairement par une étape de réduction vers le radical phénylique [22, 26, 276], il est important qu’une densité électronique suffisante soit disponible pour que la réaction survienne [100]. Précisément, le fait que le graphène soit naturellement dopé de type *p* sur substrat

de SiO₂ limite sa capacité à réduire le cation diazonium. Par contre, lorsque le graphène se trouve supporté sur le cuivre, il repose en réalité sur un important réservoir d'électrons. Le potentiel chimique du graphène est alors établi par sa proximité avec le cuivre, et non par le couple rédox oxygène / eau. Disposant d'une densité électronique substantielle, il peut réagir allègrement avec l'électrophile qu'est le diazonium.

En utilisant du graphène supporté sur cuivre, nous avons vérifié que la modification de surface par la réaction au cation diazonium est robuste quant à la nature du dérivé aniline utilisé. Pour ce faire, nous avons testé les anilines suivantes en plus de la 4-iodoaniline : 4-isopropylaniline (99 %, Sigma-Aldrich), 4-trifluorométhylaniline (99 %, Sigma-Aldrich) et 4-nitroaniline ($\geq 97,5$ %, Sigma-Aldrich). Dans les mêmes conditions réactionnelles que pour la réaction spontanée utilisant la 4-iodoaniline comme réactif de départ, tous les dérivés ci-haut ont démontré des taux de greffage similaires par spectroscopie Raman et XPS. Cette extension de la méthode permet d'exploiter la large gamme de dérivés anilines disponibles commercialement sans avoir à recourir à des sels de diazonium isolés. Ainsi, il devient facile d'ajuster les groupements fonctionnels exposés du graphène pour modifier les propriétés de la surface ou permettre des étapes réactionnelles ultérieures. Dès lors, il devient possible de procéder à du greffage initié depuis la surface (*grafting from*) ou à du greffage sur la surface (*grafting to*), de même qu'à diverses stratégies de couplage, nommons ici la formation de liens peptidiques, ainsi que la chimie « click » [172].

7.3 Greffage aidé par électrochimie

Il n'est pas toujours praticable de procéder à la fonctionnalisation du graphène directement sur cuivre. Nous pouvons en effet imaginer une mise en œuvre nécessitant la fonctionnalisation par motifs après transfert. Notre stratégie consiste à ajuster le niveau de Fermi du graphène par électrochimie, tout en tirant parti de la large gamme de dérivés anilines disponibles, afin de créer une méthode efficace et versatile de greffage de dérivés phényles sur le graphène.

Notre procédure est adaptée de celle de Baranton et Bélanger qui ont utilisé le diazonium généré *in situ* afin de modifier la surface d'électrodes de carbone vitreux [22] et de Gan et coll. qui ont développé une méthode électrochimique de greffage du graphène à partir de sels de diazonium [124]. Comme dans le cas de la réaction spontanée, les cations diazonium sont générés à partir d'anilines sans avoir à isoler le sel de diazonium au préalable [93]. La réaction procède par le biais d'une déamination de l'aniline : celle-ci effectue une attaque nucléophile sur l'agent nitrosant électrophile (le cation nitrosium NO^+ généré par le clivage du *tert*-butylnitrite). L'attaque est suivie par des échanges de protons puis par l'élimination d'une molécule d'eau. Finalement, un réarrangement produit le cation diazonium, lequel sera scindé en azote gazeux et en radical phénylique par réduction à l'électrode de travail.

Premièrement, le graphène a été transféré sur substrat de $\text{Si n}^{++} / \text{SiO}_2$ 100 nm et une électrode de Pd / Ti (30 nm / 2 nm) a été définie par évaporation par faisceau d'électrons afin d'améliorer le contact avec les pinces du potentiostat. La 4-iodoaniline est ajoutée à la solution d'électrolyte (hexafluorophosphate de tétrabutylammonium 0,1 M) à une concentration de 1 mM, puis la solution est purgée à l'azote pendant 10 minutes. La génération du cation diazonium est initiée par l'ajout de *tert*-butylnitrite à une concentration de 10 mM, suivi d'un temps d'attente de 5 minutes. L'échantillon est alors plongé dans la solution, connecté au potentiostat, et les cycles de potentiel sont démarrés. Typiquement, de 5 à 10 cycles de voltampérométrie ont été effectués. Des voltampérogrammes typiques sont présentés à la Figure 7.2. Les tracés rouges présentent un large pic de réduction faiblement défini et centré à un potentiel approximatif de $-0,25$ V versus l'électrode d'Ag / AgCl. Ce courant est dû à la réduction du cation diazonium à l'électrode de graphène en radical phénylique, lequel réagira avec la surface de l'électrode. La valeur absolue du courant au point de retour ($-0,5$ V versus Ag / AgCl) diminue au fur et à mesure que les cycles s'accumulent, signe que la surface se passive par réaction avec les radicaux phényliques. Les tracés bleus montrent les résultats d'une expérience de contrôle en absence de l'aniline. L'intensité plus faible du courant mesuré peut être due à la différence de la taille de l'électrode, qui n'a pas été contrôlée. Initialement, les courbes montrent

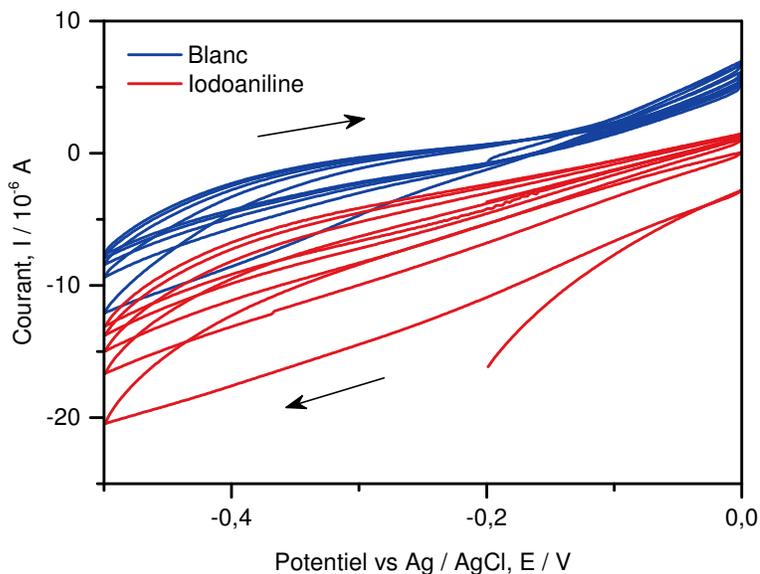


Figure 7.2 – Voltampérommes typiques acquis lors de l'électrogreffage du graphène ainsi que les voltampérommes de contrôle effectués en absence de l'aniline. Les flèches indiquent le sens du balayage. Les cycles commencent à $-0,2$ V.

une réponse ohmique et nous observons une certaine hystérèse lors du retour. Elles ressemblent aux tracés finaux enregistrés lors de la réaction de greffage aidée par électrochimie, montrant qu'il ne s'agit probablement que d'une réponse de base de la cellule électrochimique.

La spectroscopie Raman des échantillons soumis à l'électrogreffage apporte la preuve de l'efficacité du procédé. En effet, nous pouvons constater à la Figure 7.3 que la bande D du tracé vert est beaucoup plus importante dans le cas de l'électrogreffage que pour le greffage spontané sur substrat de Si / SiO₂ (voir Figure 7.1, tracé rouge vin). Aussi, signe que la structure du graphène est attaquée, les bandes G et 2D sont fortement atténuées alors que l'on voit apparaître la bande D' à 1610 cm⁻¹. Toujours à la Figure 7.3, il en va de même lorsque l'on compare les spectres Raman de l'échantillon ayant subi un greffage d'unités phényles assisté par électrochimie (tracé vert) à ceux d'un blanc (tracé rouge vin) ayant subi les cycles de potentiel dans la même matrice réactionnelle, à l'exception de l'aniline qui était absente. Pour ce dernier, nous observons une quasi-absence de la bande D, ce qui montre que

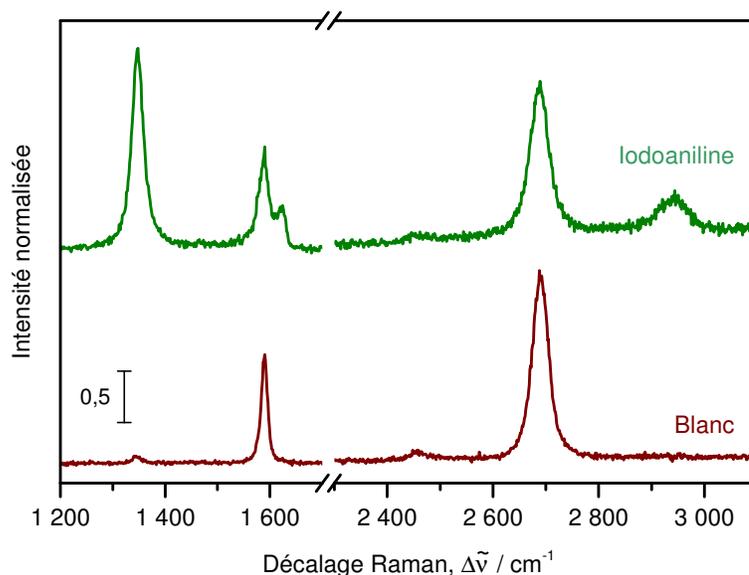


Figure 7.3 – Spectres Raman de graphène supporté sur $\text{Si n}^{++} / \text{SiO}_2$ et soumis à des cycles de potentiel en absence (blanc) et en présence de 4-iodoaniline. Les spectres ont été normalisés par rapport à la bande G et déplacés verticalement.

le graphène n'a pas subi de dommages particuliers lors des cycles du contrôle. Les résultats en Raman sont corroborés par un taux de greffage d'environ 1 greffon pour 100 atomes de carbone pour le greffage aidé par électrochimie, tel que trouvé par XPS, alors que l'iode n'est pas détecté dans le blanc. La densité de greffage obtenue par électrogreffage (< 3 min.) est donc comparable en ordre de grandeur à celle de la réaction spontanée sur cuivre (~10 min.), mais elle est complétée plus rapidement.

La méthode électrochimique proposée par Gan et coll. utilise des sels de diazonium comme réactifs de départ [124]. La versatilité de cette méthode est donc limitée par la disponibilité commerciale de ces sels ou exige la synthèse au préalable de nouveaux dérivés de diazonium. Notre procédé prévoit la génération du sel de diazonium *in situ* à partir de dérivés anilines et de *tert*-butylnitrite. Nous pouvons confirmer la polyvalence de cette méthode, car nous avons essayé avec succès la réaction aidée par électrochimie sur SiO_2 en utilisant plusieurs dérivés phénoliques : 4-iodoaniline, 4-nitroaniline, 4-trifluorométhylaniline et 4-isopropylaniline. Nous pouvons rapporter un exemple récent dans la littérature de greffage de groupe-

ments trifluorométhylphényles sur le graphène par électrochimie [69]. Tel que nous l'avons mentionné à la section précédente, la versatilité de cette méthode impliquant les dérivés anilines permet une riche chimie de surface sur le graphène, d'en étendre la fonctionnalité et de créer des matériaux composites novateurs.

7.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons démontré par des expériences de fonctionnalisation spontanée du graphène l'existence d'un effet de substrat régissant l'efficacité du greffage. Lorsque soumis à une solution comportant des cations diazonium, le graphène supporté sur cuivre se trouve à être fortement fonctionnalisé, alors que le graphène supporté sur SiO_2 est faiblement attaqué. Nous avons attribué ce comportement au dopage induit par le substrat. Afin de remédier à la fonctionnalisation difficile sur SiO_2 , nous avons développé une méthode de greffage aidée par électrochimie de cations diazonium générés *in situ* à partir de diverses anilines. Nos mesures en spectroscopie Raman et XPS ont démontré que l'électrogreffage est une méthode rapide, efficace et versatile comparativement à la fonctionnalisation spontanée sur SiO_2 .

La fonctionnalisation covalente est une voie envisagée afin d'ajuster les propriétés électroniques du graphène. Entre autres, elle permet de créer une bande interdite, remédiant par ce fait même à un des principaux désavantages du graphène pour son application en électronique [386]. La fonctionnalisation monovalente radicalaire a cependant des effets inédits que l'on commence tout juste à découvrir. Par exemple, il a été récemment démontré que la réaction de greffage au diazonium laisse des *spins* non pairés dans le réseau du graphène, ce qui induit des régions de ferromagnétisme, superparamagnétisme et antiferromagnétisme [157]. Dans le prochain chapitre, nous nous intéresserons à l'effet de cette réaction sur les propriétés optiques du graphène dans le domaine de l'infrarouge.

CHAPITRE 8

LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DU GRAPHÈNE MONOCOUCHE ET BICOUCHE : INTERACTIONS ÉLECTRON-PHONON ET DÉSORDRE

Les effets du désordre sur le graphène ont fait l'objet de plusieurs études théoriques ou de transport électrique, mais l'impact sur la conductivité optique, tout spécialement dans le moyen-infrarouge, demeure inconnu. Nous avons mesuré les spectres infrarouges d'échantillons de graphène monocouche et bicouche à l'état brut et à l'état désordonné, tel qu'obtenu par fonctionnalisation aux unités iodophényles. À l'état brut, un feuillet de graphène monocouche ne présente pas de signal infrarouge, en accord avec les règles de sélection. Or, à l'état fonctionnalisé, le spectre infrarouge du graphène monocouche montre en microscopie infrarouge un signal asymétrique dépendant de l'état de dopage. Dans le but d'expliquer cette anomalie, une nouvelle théorie est développée qui tient compte du couplage de modes de phonons de vecteurs d'onde décalés du centre de la zone de Brillouin avec le continuum électronique intrabande par le biais d'une diffusion élastique sur des défauts. Des spectres en transmission du graphène fonctionnalisé permettent d'identifier des modes de vibration supplémentaires sous forme d'antirésonances : on dénote la « bande D » à $1\,250\text{ cm}^{-1}$, le mode optique transversal hors plan (oTO) à 860 cm^{-1} et un mode supplémentaire à environ $1\,050\text{ cm}^{-1}$. Les spectres mesurés sur le graphène bicouche permettent de confirmer les mesures rapportées précédemment dans la littérature, mais la fonctionnalisation cause l'apparition des mêmes antirésonances que dans le cas du monocouche.

Depuis [Zallen](#), nous savons que seuls les cristaux élémentaires dont la cellule de base est constituée de trois atomes ou plus possèdent des phonons actifs en infrarouge [384]. Ainsi, puisque la cellule élémentaire d'un feuillet de graphène est composée de deux atomes de carbone non équivalents, aucun de ses modes de phonons ne présente d'activité infrarouge. Ses éléments de symétrie sont simplement donnés par la représentation $\Gamma = A_{2u} \oplus B_{2g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g}$ dont seul E_{2g} est actif en

Raman, alors que A_{2u} et E_{1u} sont des modes acoustiques de translation et B_{2g} est un mode optique perpendiculaire au plan du cristal [305]. Le graphène formé de deux ou plusieurs couches présente néanmoins une résonance de Fano dans l'infrarouge [205, 224, 229, 346], dont l'explication de l'activité particulièrement forte a été apportée par Cappelluti et coll. [64]. Ils ont adapté au graphène bicouche la théorie du phonon chargé de Rice [313] pour obtenir une expression équivalente au modèle de Fano et tenant compte de la variation du signal en fonction du potentiel chimique du système. Notamment, Rice a mentionné dans son papier de 1976 que les interactions électron-phonon peuvent causer une renormalisation des phonons en tant que modes collectifs, ce qui les rendrait actifs en infrarouge ou en rehausserait la force s'ils étaient déjà actifs [313]. Le désordre a aussi la capacité d'activer des modes de vibration en diminuant la symétrie du système et en relaxant les règles de sélection.

Le graphène présente par ailleurs une qualité cristalline tout à fait remarquable pour un matériau de l'épaisseur d'un atome et potentiellement vulnérable à l'environnement immédiat ; le transport électrique du graphène peut être décrit comme balistique à des distances inférieures au micromètre [277, 278, 392]. Il demeure néanmoins que le désordre est un thème récurrent dans la littérature, car le graphène synthétisé ou transféré est rarement idéal, et les défauts sont aussi perçus comme un moyen utile pour ouvrir une bande interdite dans le matériau. Principalement, le désordre a été exploré par une approche théorique et, expérimentalement, par transport électrique et mesures de magnétorésistance. Les effets de localisation, en particulier, ont attiré l'attention. Tout d'abord, le graphène démontre à l'état brut un phénomène d'antilocalisation dû à la chiralité de ses porteurs et à leur phase de Berry égale à π [260, 354, 369]. Ensuite, il s'avère que le graphène est un système résilient au désordre : la localisation faible n'est observée expérimentalement que dans des conditions particulières [29, 270], et il est même possible d'obtenir un effet Hall quantique à des niveaux d'impuretés élevés [138]. Il est attendu aussi que le désordre induise des états localisés [290, 357], et certains auteurs prédisent l'apparition d'une localisation forte (Anderson) dans la limite $T \rightarrow 0$ K [219].

Nous nous sommes intéressés à la conductivité optique du graphène sous les formes monocouche et bicouche dans le moyen-infrarouge et à l'effet du désordre sur celle-ci. En premier lieu, nous faisons la preuve que le greffage monovalent de fonctions iodophényles active les soi-disant résonances de Fano dans l'infrarouge du graphène monocouche. Par des mesures en microscopie infrarouge, nous démontrons sans ambiguïté que le spectre infrarouge d'un feuillet de graphène à l'état brut est dénué de signal à l'énergie du mode tangentiel, mais qu'une soi-disant résonance de Fano asymétrique apparaît après fonctionnalisation. Des mesures en transmission nous permettent d'identifier l'ensemble des modes actifs dans la gamme du moyen-infrarouge. Finalement, pour boucler la section concernant le graphène monocouche, nous présentons les grandes lignes d'un modèle théorique expliquant comment des modes de phonons inactifs en infrarouge peuvent coupler aux photons par diffusion élastique sur des défauts.

Dans un deuxième temps, nous avons vérifié l'évolution de la résonance de Fano propre aux îlots de bicouches à faible et à haute densité d'îlots de bicouches par microscopie infrarouge. Par des mesures de réflexion totale interne atténuée (ATR), nous avons trouvé que la résonance de Fano peut être un excellent indicateur de l'état de dopage du graphène, montrant une réponse à des changements de 1 μM dans la concentration de DDQ. Ensuite, nous avons observé par des mesures en réflexion externe l'évolution de cette résonance lors du dopage électrostatique. Finalement, nous avons reproduit nos mesures infrarouges en fonction du greffage pour montrer que le désordre affecte le graphène bicouche de la même manière que le graphène monocouche et les nanotubes de carbone.

8.1 Méthode expérimentale

8.1.1 Croissance par dépôt chimique en phase vapeur sur cuivre

Le graphène majoritairement monocouche a été produit et gracieusement fourni par Han, Bouchiat et coll. de l'Institut NÉEL de Grenoble, France. Afin d'éliminer les couches supplémentaires, ils ont développé un procédé de CVD dont le débit du précurseur (CH_4) est pulsé plutôt que continu comme dans les croissances typiques du graphène sur cuivre [143].

Le graphène comportant des îlots de bicouches a été produit dans nos laboratoires par Maxime Biron et Saman Choubak. Les étapes de la croissance sont expliquées en § 3.2.2 et présentées en détail dans le mémoire de Maxime Biron [34].

8.1.2 Transfert du graphène

La technique de transfert du graphène utilisée à la fois pour le graphène monocouche et le graphène comportant des îlots de bicouches est expliquée en § 3.2.3. En quelques mots, le dessus du feuillet de cuivre (comportant le graphène que l'on veut conserver) est d'abord protégé par une couche de 100 nm de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et l'envers est soumis à un plasma d'oxygène (RIE) pour éliminer la deuxième couche de graphène sur l'autre face du substrat de cuivre. Le feuillet de cuivre est ensuite dissous dans un bain de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ à 0,1 M, ce qui libère le graphène que l'on peut par la suite récupérer sur le substrat désiré. Finalement, le PMMA est retiré par immersion dans un bain d'acétone.

8.1.3 Microscopie électronique à balayage

Des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de graphène supporté sur silicium oxydé ont été obtenus dans les zones pertinentes (essentiellement les mêmes zones qui ont fait l'objet de la microscopie infrarouge) afin de caractériser la

qualité du graphène. L'instrument utilisé et les détails de l'acquisition sont donnés en § 3.3.5. Le MEB permet d'observer si le graphène est continu ou s'il est pourvu de trous et de craques, et aussi de replis, d'ourlets et, détail particulièrement important pour notre étude, d'îlots de bicouches, tricouches et plus. Une identification non ambiguë des caractéristiques requiert cependant la confirmation par une deuxième technique. Nous utiliserons la cartographie Raman pour corroborer les observations faites en MEB.

8.1.4 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été obtenus avec l'appareil Renishaw RM-3000 à une longueur d'onde d'excitation de 514 nm (puissance de 25 mW) et un réseau de diffraction d'une densité de 1 800 lignes par millimètre. Un objectif de grossissement $50\times$ ($NA = 0,55$) et un filtre neutre de 1 % ont été utilisés afin de limiter la puissance incidente sur l'échantillon de graphène (afin d'éviter d'éventuels problèmes de chauffage menant à la désorption des greffons). Nous avons fait l'acquisition des spectres sur une plage de 1 100 à 2 900 cm^{-1} avec un temps d'acquisition de 90 s.

8.1.5 Imagerie Raman hyperspectrale

L'appareil RIMA™ nous a permis d'effectuer la cartographie hyperspectrale des échantillons de graphène soumis à la microscopie infrarouge et de corréler les observations au MEB. Sous illumination à $\lambda_{\text{ex}} = 532$ nm avec une densité de puissance de $80 \mu\text{W} \mu\text{m}^{-2}$, nous avons obtenu des images de 512×512 pixels (avec un compartimentage de 2). Les cartes présentées dans ce chapitre sont le résultat de l'extraction pour chaque pixel de l'intensité à un décalage Raman donné correspondant à la bande D, G ou 2D.

8.1.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

8.1.6.1 Microscopie infrarouge

La microscopie moyen-infrarouge a été effectuée à la ligne *Mid-IR* du synchrotron *Canadian Light Source* à Saskatoon, Sk. Puisque le faisceau du synchrotron n'était pas disponible lors de notre visite, nous avons travaillé avec la source interne du spectromètre, un élément de SiC chauffant (*Globar*). Les spectres en microscopie ont été acquis avec un spectromètre à transformée de Fourier de modèle Bruker Vertex 80v couplé à un microscope Hyperion 3000 (objectif 36×). Le spectromètre a été équipé d'une lame séparatrice de KBr et d'un détecteur MCT monocanal refroidi à l'azote liquide (Bruker, D316-025, taille de la puce : 250×250 μm)

Nous avons travaillé en mode « réflexion », sans définir d'ouverture utile afin de maximiser le signal atteignant le détecteur. Par conséquent, l'ouverture utile effective du microscope est donnée par la taille de l'élément du détecteur projeté sur le plan de l'échantillon, soit un carré de $\sim 65 \times 65 \mu\text{m}$. L'ouverture utile face à la source, quant à elle, était de 3,5 mm.

Ce microscope avait l'avantage d'être équipé d'un dispositif de purge à l'azote performant, un élément essentiel pour produire des spectres de qualité dans le voisinage de 1600 cm^{-1} , car cette gamme spectrale est facilement affectée par une purge instable laissant apparaître des raies de ro vibration de la vapeur d'eau. L'objectif était assorti d'une enceinte de petit volume purgée à l'azote permettant de recouvrir l'échantillon. La prise de spectre a été faite après une purge prolongée d'au moins 20 min. Le spectre de référence a été mesuré sur une zone de SiO_2 propre et dépourvue de graphène. Les spectres sont le résultat de l'accumulation de 1 024 balayages à une fréquence de modulation du laser HeNe de 40 kHz, une résolution de 4 cm^{-1} et un gain de 2×. Une fonction d'apodisation Blackman-Harris à 3 termes a été appliquée lors de la transformée de Fourier, ainsi qu'un garnissage de zéros de 2×.

L'expérience consiste à procéder à des mesures en microscopie infrarouge à des endroits repérés à l'aide de marqueurs. Nous pouvons ensuite caractériser ces zones

et déterminer que le graphène est composé d'une monocouche. Pour améliorer nos chances, nous avons utilisé du graphène ayant une très faible densité d'îlots de bicouches (voir Figure 3.1, fourni par V. Bouchiat et coll., Institut NÉEL, Grenoble, France) [143]. Nous comparons les spectres acquis à deux différents potentiels chimiques définis par dopage au DDQ 1 mM (type p) et à l'hydrazine 10 mM (type n), et ce, pour du graphène brut et fonctionnalisé aux unités iodophényles.

8.1.6.2 Transmission

Les spectres en transmission sont le fruit de l'accumulation de 1 024 balayages à une résolution de 4 cm^{-1} et une fréquence de modulation du laser HeNe de 40 kHz. Le gain a été défini à $8\times$. Le spectromètre a été équipé pour les spectres d'un détecteur MCT photoconducteur refroidi à l'azote liquide, d'une lame séparatrice de KBr à gamme étendue et d'une source *Globalar*. L'ouverture utile de la source était de $500 \mu\text{m}$. Le gain de l'appareil a été ajusté en conséquence du signal.

Les échantillons de graphène brut et fonctionnalisé ont été transférés sur un même substrat de BaF_2 (monocouche) et CaF_2 (avec îlots de bicouches) (Spectral Systems LLC, $40\times 20\times 4 \text{ mm}$). Le spectre de référence a été mesuré sur une zone propre du substrat. Nous avons utilisé une fonction de Norton-Beer (médium) pour l'apodisation et un facteur de garnissage de zéros de $4\times$.

8.1.6.3 Réflexion spéculaire avec dopage par grille électrostatique

Un échantillon de $20\times 10 \text{ mm}$ de graphène comportant des îlots de bicouches a été transféré sur un substrat de $\text{Si } n^{++} / \text{SiO}_2$ 300 nm. Des électrodes interdigitées avec une largeur de canal de $100 \mu\text{m}$ et des « doigts » de $15 \mu\text{m}$ de largeur ont été définies par photolithographie par-dessus le graphène. Les électrodes ont été métallisées par évaporation par faisceau d'électrons. Une couche de Pd / Ti de 30 nm / 2 nm a été déposée. Les électrodes de la surface ont été contactées avec des fils d'or (environ $20 \mu\text{m}$ de diamètre) et de la laque d'argent. Un bloc d'aluminium a servi à contacter l'électrode de grille à l'arrière du dispositif. Une plaque conçue spéciale-

ment pour adapter au spectromètre une bride KF-40 arborant des bornes a permis de faire le contact électrique entre l'intérieur sous vide primaire et l'extérieur de l'appareil. Une source de tension de modèle Keithley 2400 a été utilisée pour appliquer la différence de potentiel entre les électrodes supérieures (au même potentiel) et l'électrode de grille. Une différence de potentiel variant entre -50 et 50 V a été appliquée au graphène par pas de 10 V, en commençant à 0 V. Nous avons fait l'acquisition d'un spectre après chaque pas de 10 V.

L'accessoire Seagull™ (Harrick Scientific Products Inc.) a servi aux mesures de spectroscopie en réflexion spéculaire à 30° par rapport à la normale. Un détecteur MCT photoconducteur refroidi à l'azote liquide, une source de type *Globar* et une lame séparatrice de KBr à gamme étendue ont été utilisées pour la mesure. L'ouverture utile face à la source a été paramétrée à 2 mm. Une résolution de 4 cm^{-1} a été sélectionnée, avec une vitesse de modulation du laser HeNe de 40 kHz et un gain de $4\times$.

L'échantillon à une différence de potentiel de 0 V a été utilisé pour l'acquisition du spectre de référence. Tous les spectres subséquents se font par rapport à ce spectre. Les spectres finaux consistent donc en un signal de réflectance différentielle ΔR .

8.1.6.4 Réflexion totale interne atténuée

Du graphène comportant des îlots de bicouches a été déposé sur les deux faces d'un parallélépipède de germanium (Spectral Systems LLC, facettes à 45° , $50\times 20\times 2$ mm). Le prisme de Ge a ensuite été monté à la verticale dans un accessoire à angle variable commercialisé par Pike Technologies. Encore une fois, une source du type *Globar* (ouverture utile : $1,5$ mm) a été utilisée avec un détecteur MCT photoconducteur refroidi à l'azote liquide et une lame séparatrice de KBr à gamme étendue. Les spectres ont été mesurés à une résolution de 4 cm^{-1} et une fréquence de modulation de 40 kHz. Mille vingt-quatre balayages ont été accumulés avec un gain de $A-4\times$.

Le spectre de référence a été pris à l'état dédopé. Les spectres subséquents ont été acquis après chaque étape de dopage. Les spectres finaux sont ainsi un signal

différentiel d'absorbance ΔA . Puisque le graphène est d'une épaisseur atomique, la correction habituelle pour la dépendance en fréquence de la profondeur de pénétration de l'onde évanescente en ATR n'a pas été appliquée.

8.1.7 Dopage chimique

Le dopage chimique des feuillets de graphène a été réalisé par trempage dans une solution dopante pour une durée dépassant 10 minutes. Le dopage de type *p* est obtenu à l'aide du 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ, 98 %, Sigma-Aldrich) dissous dans de l'acétonitrile (grade *Certified ACS Plus*, Fisher Scientific). Des concentrations variant entre 1 μM et 1 mM ont été utilisées. À la sortie du trempage, la solution dopante est chassée de la surface à l'aide d'un jet d'azote. Le dopage de type *n* se fait par l'utilisation d'hydrazine (35 % m/V dans l'eau, Sigma-Aldrich) dilué à 1 mM ou 10 mM dans l'eau déionisée ou l'acétonitrile. Il est à noter que le dopage de type *n* n'est pas efficace et n'a pour effet général que de remonter en énergie le niveau de Fermi sans nécessairement le faire passer bien au-dessus du point de neutralité.

8.1.8 Fonctionnalisation du graphène

Le graphène monocouche ayant servi aux mesures en microscopie infrarouge a fait l'objet d'un greffage assisté par électrochimie sur substrat de Si / SiO₂ 300 nm, tel que décrit en § 7.3. Brièvement, 5 mM d'iodoaniline a été dissous dans de l'acétonitrile en compagnie de 0,1 M d'électrolyte (hexafluorophosphate de tétrabutylammonium). Le cation diazonium a été généré par ajout de *tert*-butylnitrite à une concentration de 10 mM. Les cycles de voltampérométrie sont démarrés après 5 minutes d'attente. Cinq cycles sont effectués entre $-0,4$ et $0,4$ V.

Le graphène transféré sur BaF₂ a été fonctionnalisé au préalable, avant le transfert, sur substrat de cuivre par génération *in situ* de diazonium, tel que décrit en § 7.2. De l'iodoaniline à une concentration de 1 mM a été dissoute dans de l'acétonitrile. Le diazonium a été généré par l'ajout de *tert*-butylnitrite à une concentration

de 10 mM. Après 5 minutes d'attente, les échantillons sur cuivre sont plongés dans la solution pendant 10 minutes.

8.2 Graphène monocouche

Nous utilisons le désordre comme levier afin d'activer des modes normalement non permis en infrarouge dans le graphène monocouche. Des modes, de surcroît, qui varient en fonction du niveau de dopage de l'échantillon.

Nous présentons dans un premier temps la caractérisation des échantillons de graphène monocouche par microscopie optique, microscopie électronique à balayage, spectroscopie Raman et cartographie Raman hyperspectrale afin de lever tout doute sur la nature monocouche du graphène employé. Par la suite, nous utilisons des mesures de microscopie infrarouge afin de montrer que le graphène monocouche fonctionnalisé laisse apparaître des modes en infrarouge après dopage. Nous confirmons cette observation par une expérience en transmission sur substrat de BaF_2 , ce qui nous permet d'observer les modes supplémentaires, dont la « bande D ». La section se termine par la présentation de la théorie de Rousseau et Côté permettant d'expliquer l'apparition de signaux en provenance de vecteurs d'onde décalés du centre de la zone de Brillouin électronique.

8.2.1 Caractérisation des échantillons

Puisque nous cherchons à faire tout d'abord la preuve que le graphène *monocouche* devient actif en infrarouge après fonctionnalisation, il est impératif de procéder à une caractérisation adéquate des échantillons. La méthode expérimentale choisie consiste à faire tout d'abord des spectres infrarouges en microscopie de réflexion à des endroits sélectionnés par microscopie optique. Les zones de $65 \times 65 \mu\text{m}$ sont retrouvées par la suite grâce à des marqueurs définis sur le substrat par photolithographie et caractérisées rétrospectivement.

8.2.1.1 Microscopie

La qualité du graphène monocouche et la quantité d'îlots de bicouches ont été évaluées par microscopie optique (objectif 50×) et par microscopie électronique à balayage (MEB), tel que montré à la Figure 8.1. Il est à noter que les clichés présentés ont été acquis après toutes les autres manipulations. En particulier, le dopage chimique que nous avons utilisé est susceptible de laisser de la contamination à la surface. À titre de comparaison, des images en MEB du même lot de graphène fraîchement transféré (voir Figure 3.2) montrent une surface propre avec au plus 4 % d'îlots de bicouches (par analyse des niveaux de gris). En Figure 8.1(a) et (b), nous avons le graphène brut et déposé sur un substrat de Si / SiO₂ 300 nm, respectivement en microscopie optique et MEB. Les carrés pointillés rouges dénotent la zone approximative sondée en microscopie infrarouge (élément du détecteur projeté sur l'image du microscope). Tout d'abord, des trous sont visibles dans le feuillet de graphène. Des ourlets et des replis sont aussi identifiables. Ensuite, une série de taches sombres sur la surface sont observables dans le cliché MEB (b), mais elles sont absentes de l'image en microscopie optique (a). Par une analyse des niveaux de gris de l'image (b), nous avons évalué que ces taches occupent un maximum de 16 % de l'aire. Il est possible que ces taches soient *i.* des îlots de bicouches, *ii.* des artéfacts du MEB (p. ex. effets de charge) et *iii.* de la contamination encourue lors des expériences préalables. Néanmoins, à partir des contrastes du MEB, il est difficile d'identifier avec certitude des éléments comme les îlots de bicouches. En particulier, des îlots de bicouches de la taille de ces taches devraient être observables en microscopie optique [cliché (a)], mais la surface en est dépourvue, et ce, même au grossissement le plus élevé (objectif 100×, non montré), ce qui pointe en faveur des hypothèses *ii.* et *iii.* Ainsi, nous devons corrélérer nos observations en microscopie avec d'autres techniques complémentaires. Comme nous le verrons aux sous-sections suivantes, nos mesures en spectroscopie Raman, en cartographie Raman et en spectroscopie infrarouge montrent avec certitude que ce ne sont pas des îlots de bicouches commensurées. Enfin, les clichés en microscopie optique et en MEB de l'échantillon

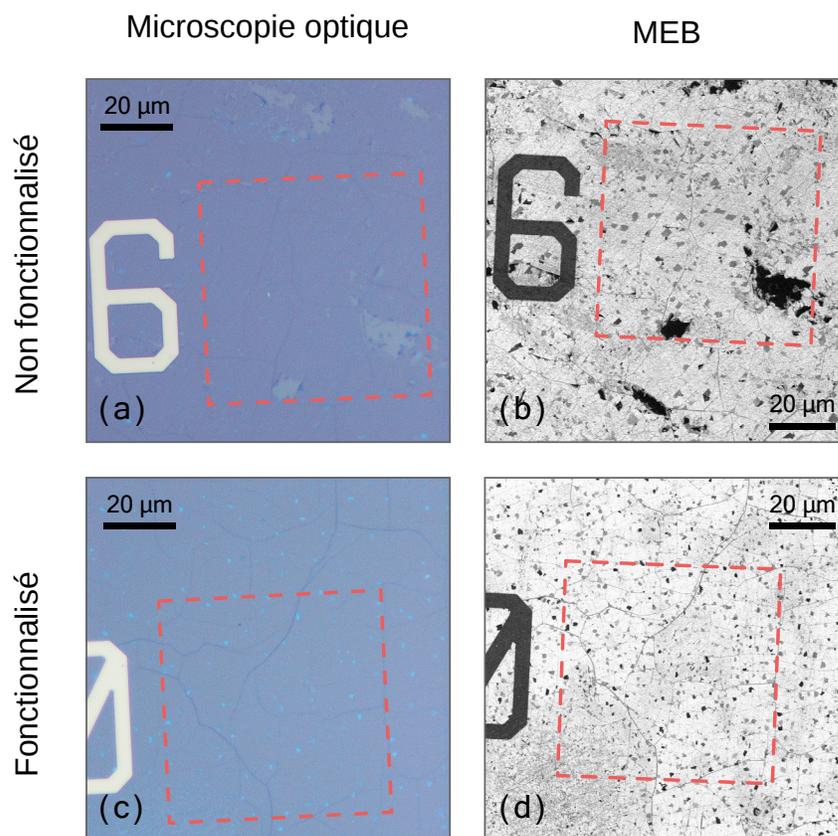


Figure 8.1 – Clichés de microscopie optique [(a) et (c), objectif 50×] et de microscopie électronique à balayage [(b) et (d)] de la zone sondée du graphène monocouche. (a) et (b) Graphène brut ; (c) et (d) graphène fonctionnalisé par des greffons iodophényles. Les carrés rouges en pointillé délimitent la zone d'acquisition approximative en microscopie infrarouge.

fonctionnalisé par des unités iodophényles sont présentés respectivement en (c) et (d). Ils sont en général comparables aux images du graphène brut. La fonctionnalisation ne semble pas altérer profondément la surface, mais des points brillants sont présents dans le cliché en microscopie optique (c), montrant que des résidus sont laissés par la réaction. Ces résidus correspondent exactement aux taches les plus sombres dans l'image MEB (d).

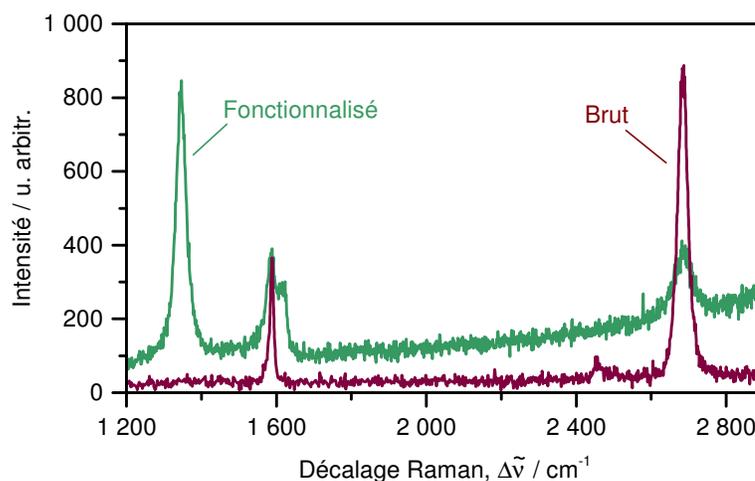


Figure 8.2 – Spectres Raman du graphène monocouche dans les zones brute [Figure 8.1(a) et (b)] et fonctionnalisée [Figure 8.1(c) et (d)] par des greffons iodo-phényles.

8.2.1.2 Spectroscopie Raman

Par la spectroscopie Raman, nous venons préciser le diagnostic posé par microscopie. Comme il est parfois délicat de juger des contrastes en MEB, la spectroscopie Raman procure une technique supplémentaire pour diminuer l'ambiguïté de la caractérisation. La largeur à mi-hauteur de la bande 2D est un paramètre à prendre en considération afin de connaître le caractère monocouche ou bicouche du graphène [134]. Dans le cas du graphène monocouche, la largeur à mi-hauteur de la bande à 2700 cm^{-1} tourne aux environs de 30 cm^{-1} . Dans le cas du bicouche commensuré, la bande s'élargit pour atteindre jusqu'à 60 cm^{-1} (en fait, l'interaction entre les feuillets cause la séparation de la bande 2D en quatre lorentziennes légèrement décalées en énergie, voir § 1.1.4.3 et Ferrari et coll. [117]). Les valeurs intermédiaires donnent une certaine indication de la quantité d'îlots de bicouches commensurées par moyennage du signal. Néanmoins, à certains angles de désalignement (notamment à $\theta > 10^\circ$), les îlots de bicouches deviennent indiscernables de la monocouche par la largeur à mi-hauteur de la bande 2D [189, 302]. Le rapport G/2D doit aussi être pris en considération pour accroître la certitude de l'identification [302].

En utilisant un objectif 50×, le diamètre de la tache laser peut être réalistement évaluée à $\sim 1 \mu\text{m}$. Des spectres typiques des zones de graphène brut et fonctionnalisé sondées en microscopie infrarouge sont montrés respectivement à la Figure 8.2(a) et (b). En (a), nous obtenons un spectre caractéristique de graphène monocouche avec la bande G à 1588 cm^{-1} , la bande 2D à 2684 cm^{-1} et une absence de bande D. La largeur de la bande 2D est de $(31,4 \pm 0,2) \text{ cm}^{-1}$ (évaluée par ajustement d'un profil Voigt), ce qui supporte notre affirmation que notre graphène n'est composé que d'un seul feuillet. De plus, le rapport G/2D est de $0,42 \pm 0,05$, tel que mesuré à partir de plusieurs points sur l'échantillon. Ce ratio est sensible à la longueur d'onde d'excitation. Nous n'avons pas trouvé de rapport G/2D dans la littérature pour $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$, mais les données de Ferrari et coll. montrent un rapport se rapprochant de 0,4 pour le graphène monocouche [117]. En comparaison, à $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, Hao et coll. montre que les intensités des bandes G et 2D du graphène bicouche commensuré sont approximativement égales [146]. Dans le cas du graphène fonctionnalisé par des unités iodophényles, nous pouvons constater en (b) l'apparition d'une forte bande D à 1344 cm^{-1} ainsi que d'une bande D' à 1610 cm^{-1} , la diminution de l'intensité des bandes G et 2D, de même que l'élargissement de la bande 2D causé par le désordre jusqu'à une valeur de $(63 \pm 6) \text{ cm}^{-1}$. Il s'agit là cependant d'un effet de la fonctionnalisation et non pas de la présence d'îlots de bicouches, comme on peut l'attester par les images en microscopie optique [Figure 8.1(a) et (c)] et par les cartes Raman présentées à la section suivante [Figure 8.3(f)].

8.2.1.3 Imagerie Raman hyperspectrale

À la Figure 8.3, les cartes de l'intensité des bandes D, G et 2D mesurées par imagerie Raman hyperspectrale sont présentées pour la zone de graphène monocouche brut [(a)-(c)] et la zone fonctionnalisée par des greffons iodophényles [(d)-(f)]. Les taches sombres, ainsi que les poussières et fibrilles, sont des artéfacts de l'instrument. À la sous-figure (a), une certaine quantité d'autofluorescence de l'objectif est aussi visible sous la forme d'une tache claire à la droite de l'image. Les carrés rouges en pointillé représentent la région approximative sondée par microscopie infrarouge. Les

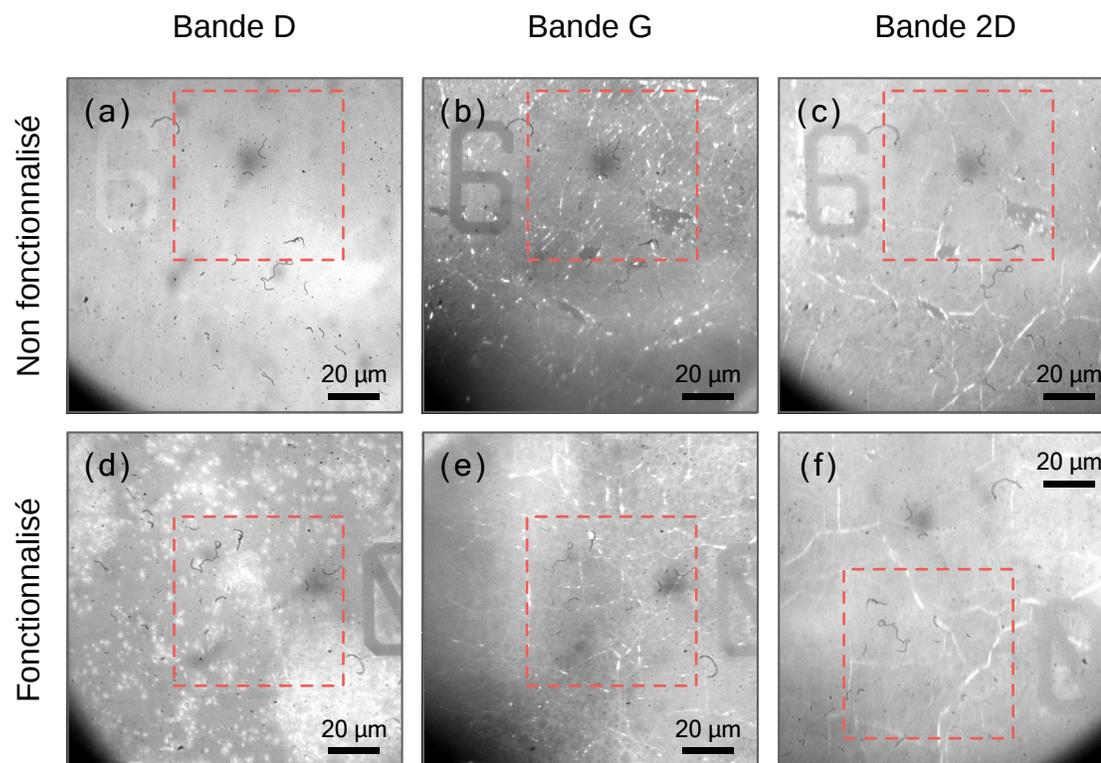


Figure 8.3 – Cartes Raman hyperspectrales du graphène monocouche. (a)-(c) Zone brute et (d)-(f) zone fonctionnalisée par des greffons iodophényles. (a) et (d) Bande D, (b) et (e) bande G, et (c) et (f) bande 2D. Le carré rouge en pointillé délimite la zone approximative sondée par microscopie infrarouge. Les taches sombres et les fibrilles sont des artefacts de l'instrument.

sous-figures (a) et (d) montrent les cartes respectives de la bande D des échantillons de graphène monocouche brut et fonctionnalisé. Nous pouvons constater, à partir de la sous-figure (a), que l'intensité de la bande D du graphène brut est homogène et ne permet pas de distinguer de détails de l'échantillon, mis à part le marqueur (« 6 »). La fonctionnalisation induit par contre une inhomogénéité dans l'intensité de la bande D mesurée sur l'échantillon de graphène soumis à l'électrogreffage. À la sous-figure (d), les régions claires montrent des domaines où la bande D est plus intense, ce qui suggère que ces emplacements ont été attaqués préférentiellement par les radicaux. Les sous-figures de la colonne du milieu exhibent la répartition de l'intensité de la bande G [(b), zone brute, et (e), zone fonctionnalisée]. La sous-figure

(b) montre que le graphène comporte des trous, en particulier dans la zone sondée par microscopie infrarouge. Des ourlets ou des replis sont aussi observables, car ils génèrent un signal plus intense pour la bande G (pixels clairs). La carte de l'intensité de la bande G du graphène fonctionnalisé en (e) montre une allure similaire à celle du graphène brut en (b). Finalement, les cartes de l'intensité de la bande 2D sont visibles en (c) et (f) pour respectivement les échantillons bruts et fonctionnalisés. Pour l'un et pour l'autre, les seuls détails observables à ce décalage Raman sont le marqueur, les trous dans le graphène et des replis ou des craques.

En spectroscopie Raman et en cartographie hyperspectrale, la caractérisation de nos échantillons correspond donc bien à du graphène monocouche. Le graphène brut montre une faible bande D, et les cartes d'intensité des bandes G et 2D révèlent quelques trous dans celui-ci, bien que le reste soit homogène. Le graphène fonctionnalisé possède, quant à lui, une bande D beaucoup plus intense, mais dont l'inhomogénéité est importante. Les cartes d'intensité des bandes G et 2D indiquent peu de détails supplémentaires, hormis des replis, des ourlets et des craques. Il est important de souligner que des îlots de graphène bicouche apparaîtraient comme de petites taches claires dans les cartes de la bande G et 2D (il est connu que l'intensité de la bande G augmente rapidement avec le nombre de couches de graphène [367]), taches notablement absentes des images (b), (c), (e) et (f).

En considérant les évidences expérimentales fournies par la microscopie optique, la spectroscopie Raman et l'imagerie Raman hyperspectrale, nous concluons que nos échantillons sont dénués d'îlots de bicouches commensurées détectables dans les régions sondées par microscopie moyen-infrarouge, malgré que des taches soient observables en MEB (voir Figure 8.1). Dans le cas de figure où les taches observées en MEB seraient des îlots de bicouches désalignés ou incommensurables (c'est-à-dire des îlots dont les deux feuillets de graphène sont découplés l'un de l'autre de telle manière que leurs caractéristiques sont comparables à celles de la monocouche), il faudrait réévaluer la validité de nos résultats, car ceux-ci pourraient représenter une perturbation pour la monocouche. Comme nous le verrons à la prochaine section, les

mesures en microscopie infrarouge confortent les hypothèses des artéfacts du MEB ou de la contamination par des résidus de dopage.

8.2.2 Activation des modes de phonons par le désordre

Les mesures en microscopie infrarouge fournissent une preuve supplémentaire du caractère purement monocouche des zones sondées. En effet, les bicouches du graphène présentent normalement des bandes larges attribuables aux transitions interbandes et débutant à environ $2\,800\text{ cm}^{-1}$. La Figure 8.4 montre les spectres dans le domaine où ces transitions sont attendues. Or, les seuls attributs visibles sont les bandes d'absorption dénotées par des astérisques (*) et dues au CO_2 ($\sim 2\,340\text{ cm}^{-1}$) et aux élongations C–H ($\sim 2\,940\text{ cm}^{-1}$). Nous en concluons que la densité d'îlots de bicouches commensurées est inférieure à la limite de détection de notre mesure en microscopie infrarouge.

Le domaine des modes de phonons tel que mesuré en microscopie infrarouge (mode réflexion) est présenté à la Figure 8.5 pour des échantillons de graphène monocouche brut et fonctionnalisé aux unités iodophényles (dopés DDQ 1 mM et hydrazine 10 mM). Comme il se doit, le signal observé sur le graphène brut en (a) ne montre qu'un signal de fond sans attributs caractéristiques, si l'on fait exception de la petite modulation du signal visible à environ $1\,250\text{ cm}^{-1}$ ainsi que du creux plus prononcé vers $1\,050\text{ cm}^{-1}$. Tout particulièrement, notons l'absence de signal aux alentours de $1\,600\text{ cm}^{-1}$, énergie attendue des modes de phonons tangentiels du graphène bicouche. Le dopage de l'échantillon n'induit qu'un vague changement du signal de fond. L'absence de signal propre aux modes de phonons en infrarouge est le comportement attendu en vertu du fait que le graphène monocouche ne possède pas de mode de phonons actif en infrarouge. Plus précisément, le modèle du phonon chargé tel que détaillé par Cappelluti et coll. prévoit que les transitions au centre de la zone de Brillouin ont une contribution nulle à la conductivité optique [64].

L'induction de désordre dans le réseau cristallin du graphène par fonctionnalisation covalente change cependant la donne. Des anomalies deviennent alors ob-

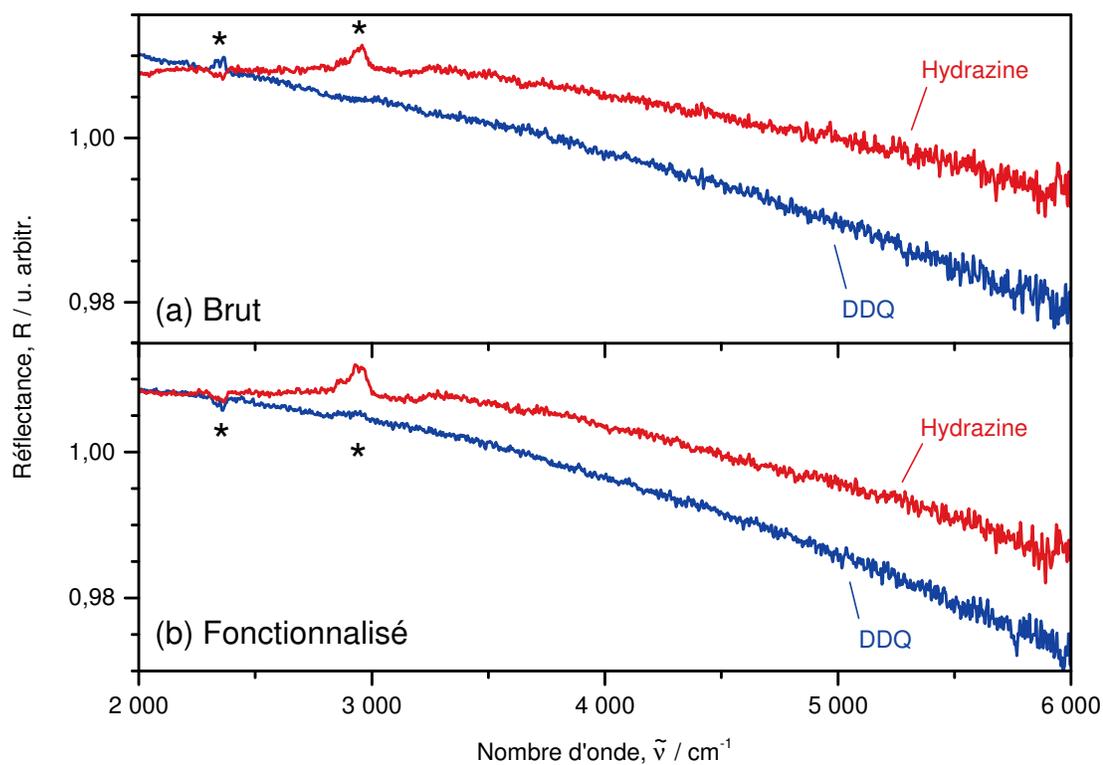


Figure 8.4 – Spectres moyen-infrarouges en mode réflexion de graphène monocouche à l'état brut et fonctionnalisé dans le domaine étendu où les transitions interbandes des bicouches sont attendues. Les échantillons ont été dopés au DDQ 1 mM et à l'hydrazine 10 mM. Les astérisques (*) dénotent les bandes du CO_2 et d'élongations C–H.

servables dans les spectres propres au graphène fonctionnalisé aux unités iodophényles [Figure 8.5(b)]. En effet, une bande asymétrique est clairement apparente à $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, à l'énergie des modes tangentiels du graphène, après dopage à l'état p . Cette bande peut être modulée par dopage chimique. La Figure 8.6 montre le comportement de l'anomalie en fonction de cycles de dopage successifs au DDQ 1 mM et à l'hydrazine 10 mM. Au départ (« Tel quel »), une faible anomalie est apparente, signe que l'échantillon est déjà dopé par la réaction de fonctionnalisation. De plus, un dopage additionnel au DDQ 1 mM ne cause pas de changements majeurs dans le spectre. L'anomalie disparaît cependant après dopage à l'hydrazine 10 mM et revient à nouveau après dopage de type p . Elle peut être atténuée derechef par un

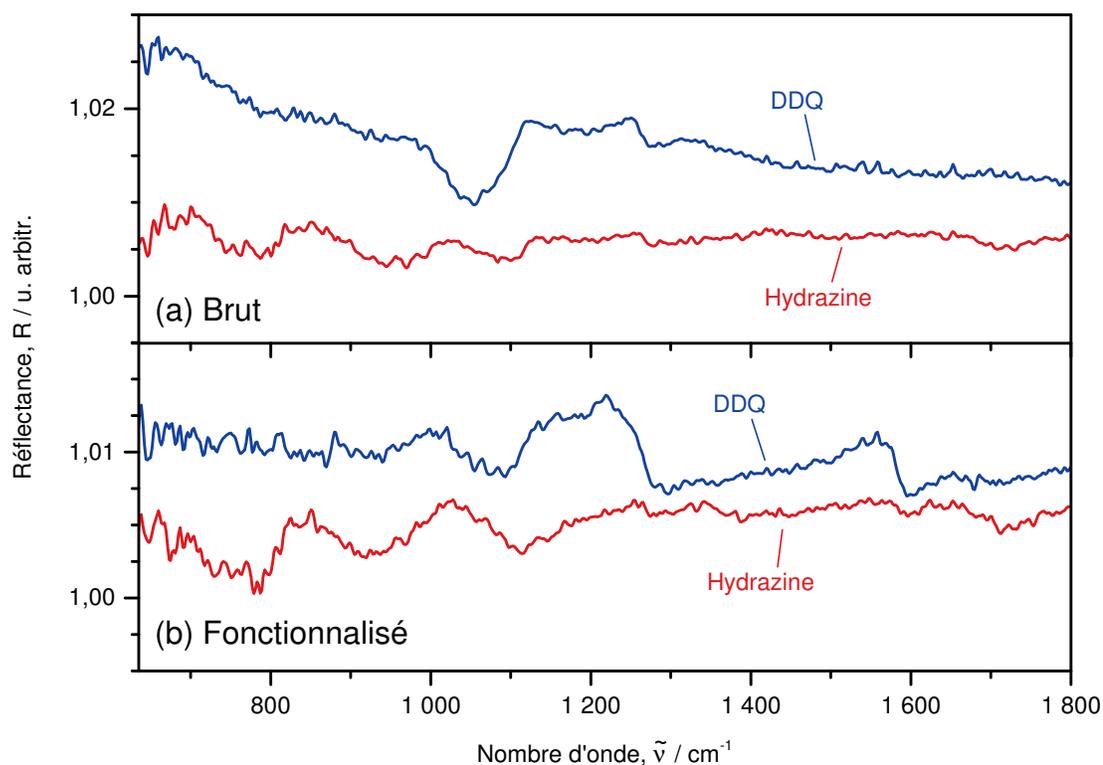


Figure 8.5 – Spectres moyen-infrarouges en mode réflexion de graphène monocouche à l'état brut et fonctionnalisé. Les échantillons ont été dopés au DDQ 1 mM et à l'hydrazine 10 mM.

autre dopage à l'hydrazine. L'aspect asymétrique et la dépendance à l'état de dopage sont deux caractéristiques évoquant fortement la résonance de Fano telle que nous l'avons décrite pour les nanotubes de carbone au Chapitre 4. Comme dans le cas de ces derniers, il appert que le désordre vient lever les règles strictes de symétrie et permettre l'observation de modes de phonons non actifs en infrarouge.

Revenant à la Figure 8.5(b), une autre structure importante est apparue aux environs de 1250 cm^{-1} après la fonctionnalisation et le creux à 1050 cm^{-1} est toujours présent. Or, il est difficile de parvenir à des conclusions probantes à partir de ces spectres, car ces échantillons ont été préparés sur substrats de $\text{Si } n^{++} / \text{SiO}_2$ 300 nm. Sachant que le SiO_2 possède des bandes de phonons optiques à 1060 cm^{-1} (TO) et 1250 cm^{-1} (LO) [81, 123, 303, 340], les bandes résiduelles ne peuvent être attribuées avec certitude au graphène. Bien que leur contribution devrait être élimi-

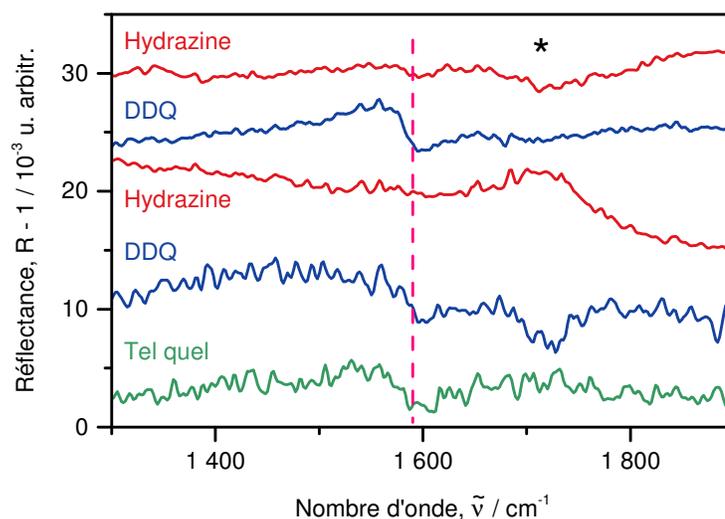


Figure 8.6 – Évolution du signal asymétrique des modes tangentiels ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) du graphène monocouche fonctionnalisé aux unités iodophényles lors de cycles de dopage successifs au DDQ à 1 mM et à l'hydrazine à 10 mM. Les spectres ont été décalés verticalement pour une meilleure visibilité. Le premier spectre est étiqueté « Tel quel » et correspond au graphène fonctionnalisé, mais sans dopage supplémentaire. L'astérisque (*) dénote une bande de carbonyles, alors que la ligne rose en pointillé marque la position approximative de l'anomalie.

née par l'acquisition d'un spectre de référence approprié sur le SiO_2 , il est difficile d'exclure de possibles non-linéarités dans les mesures empêchant une compensation exacte. À la section suivante, nous présentons les résultats de mesures acquises à partir d'un échantillon de graphène transféré sur substrat de BaF_2 , lequel est totalement transparent dans la gamme infrarouge qui nous intéresse.

8.2.3 Modes de phonons observables

Afin de vérifier l'assignation des bandes supplémentaires, nous avons étudié la transmission de graphène brut et fonctionnalisé sur substrat transparent en infrarouge. Pour ce faire, nous avons choisi le BaF_2 , car il est insoluble dans l'eau (essentiel pour être compatible avec le procédé de transfert du graphène) et il possède une fenêtre de transparence plus large que le CaF_2 . À la Figure 8.7(a), nous comparons les spectres en transmission de graphène brut et fonctionnalisé aux greffons

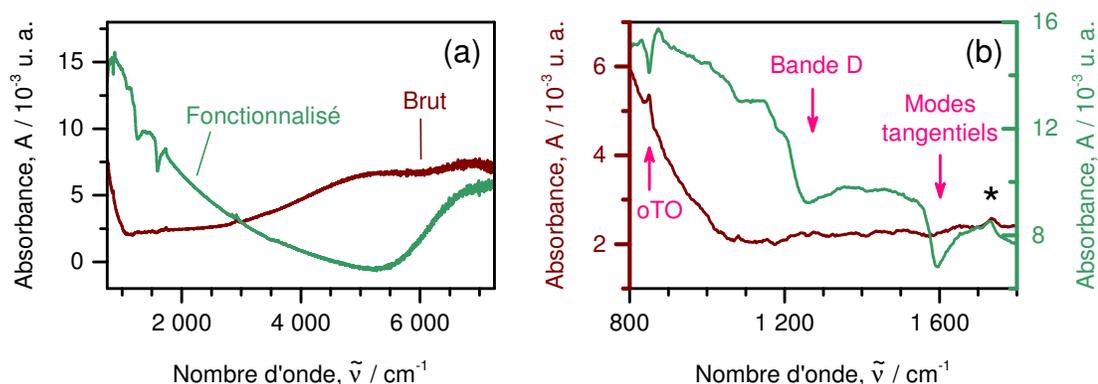


Figure 8.7 – Spectres moyen-infrarouges en transmission de graphène monocouche sur substrat de BaF_2 à l'état brut et fonctionnalisé aux unités iodophényles. Les échantillons ont été dopés au $[\text{DDQ}] = 1 \text{ mM}$. (a) Spectres complets et (b) agrandissement du spectre du graphène fonctionnalisé montrant les modes de phonons. L'astérisque (*) dénote une bande d'absorption de groupes carbonyles.

iodophényles sur BaF_2 (dopé au DDQ 1 mM). Le tracé rouge vin correspond au graphène brut. Le profil du signal de fond montre une fonction de marche à haute énergie qui peut être attribuée au blanchiment des transitions interbandes par le dopage. Ensuite, en se dirigeant vers les basses énergies, le signal de fond est plat et monte finalement vers le lointain infrarouge. Dans le tracé vert, appartenant au graphène fonctionnalisé, il est intéressant de constater tout d'abord que le signal de fond aux basses énergies est plus important que pour le graphène dit brut. Aussi, si l'on présume que la fonction de marche visible dans le proche infrarouge est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli, l'échantillon fonctionnalisé apparaît plus dopé que l'échantillon brut. Il est probable que les halogénophényles greffés au graphène retirent de la densité électronique de celui-ci. L'observation la plus intéressante que l'on puisse faire à la Figure 8.7(a) et à l'agrandissement en (b) est certainement l'apparition avec la fonctionnalisation de ces fortes antirésonances à 1580 et 1250 cm^{-1} , ainsi que de cette anomalie asymétrique à environ 860 cm^{-1} . Une autre structure plus faible semble aussi être observable à environ 1050 cm^{-1} . En fait, les spectres présentent une forte ressemblance avec ceux de leurs cousins, les nanotubes de carbone fonctionnalisés [voir Figure 6.2(b)] !

Ainsi, les bandes que nous répertorions dans le spectre du graphène monocouche fonctionnalisé sont essentiellement les mêmes que pour les nanotubes de carbone :   1 580 cm⁻¹, nous retrouvons les modes tangentiels, à 1 250 cm⁻¹, une bande attribuable à la « bande D » et le mode oTO à 860 cm⁻¹. La correspondance nous semble trop forte pour être fortuite, et il nous apparaît clair qu’un même mécanisme est en action. Il est raisonnable de penser que les modes tangentiels et le mode oTO sont des modes près du centre de zone de Brillouin ($\mathbf{q} \sim 0$). Ces modes sont permis en infrarouge pour les nanotubes de carbone, alors qu’ils ne sont observables dans le graphène monocouche qu’en présence de désordre. L’origine de la bande D est plus complexe. Elle est probablement reliée à des transitions décalées du centre de la zone et impliquerait la diffusion sur les défauts. Nous estimons que ce mécanisme serait proche du phénomène de diffusion Raman de double résonance expliquant la bande D en spectroscopie Raman du graphène et des nanotubes de carbone [257, 351]. Néanmoins, considérant la géométrie d’acquisition des spectres en transmission, il est étonnant de voir apparaître le mode oTO. Le moment de transition de ce dernier devrait être perpendiculaire au plan du graphène, de même qu’au vecteur électrique des photons incidents, et ne devrait donc pas coupler à la radiation électromagnétique. Il est probable que le bris de symétrie causé par le désordre relaxe cette règle de sélection.

8.2.4 Théorie

Comment se fait-il que le graphène monocouche présente des bandes en infrarouge lorsque son réseau cristallin est perturbé par du désordre de type atome de carbone hybridé en sp³ ? Dresselhaus et coll. notent que les modes à $\mathbf{q} \neq 0$ peuvent être observés par spectroscopie lorsque des effets de super-réseau sont présents, ce qui cause un repliement de la zone de Brillouin, ou lorsque le réseau comporte des défauts, ce qui brise la symétrie translationnelle [95, p. 253]. Nos collaborateurs Bruno Rousseau et Michel Côté du département de physique de l’Université de Montréal ont

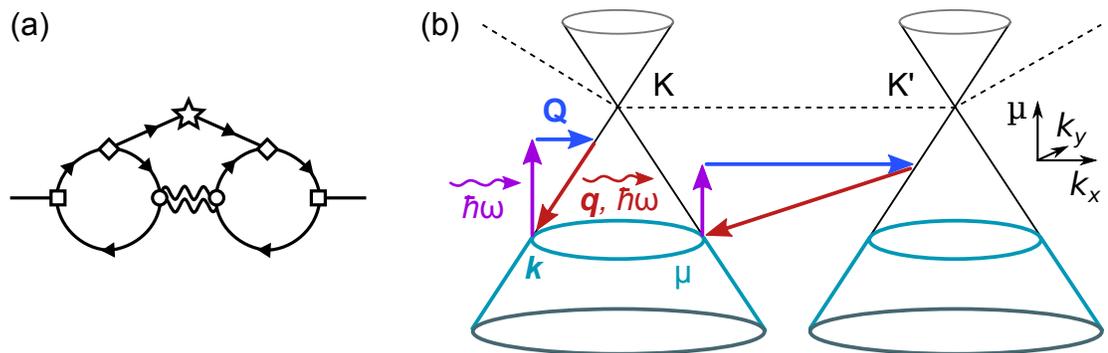


Figure 8.8 – (a) Diagramme de Feynman représentant les interactions entre les photons, les électrons, les phonons et les impuretés dans le graphène monocouche. Adapté avec la permission de B. Rousseau et M. Côté (non publié). (b) Illustration des procédés de diffusion à un phonon et une collision élastique (défaut) impliqués dans l’absorption infrarouge du graphène désordonné. Les cônes de Dirac sont centrés respectivement aux points K et K’ de la zone de Brillouin électronique. Le potentiel chimique (niveau de Fermi) des électrons est dénoté μ . Les flèches verticales violettes marquent l’excitation d’un électron vers un niveau excité virtuel. Les flèches obliques rouges correspondent à l’émission d’un phonon ($q, \hbar\omega$) et les flèches horizontales bleues montrent une collision élastique sur un défaut. Les processus intravallée et intervallée sont présentés.

développé une théorie permettant d’expliquer ce comportement, théorie dont nous exposerons les grandes lignes dans cette section (article en préparation).

Le modèle du phonon chargé appliqué au graphène demande que les modes de phonons soient permis en infrarouge, sinon leur contribution à la conductivité optique est nulle pour des raisons de symétrie [64]. Dans le cas du graphène bicouche, cette contribution est assimilable à une résonance de Fano et constitue effectivement un cas de couplage entre un état discret (le phonon) et un continuum (transitions interbandes). Le signal résultant est asymétrique et peut être modulé par l’ajustement du potentiel chimique du système. Ces transitions surviennent exclusivement au centre de la zone de Brillouin, à Γ dans la dispersion des phonons du graphène bicouche.

Le modèle de Cappelluti et coll. correspond à un diagramme de Feynman tel que représenté à la Figure 2.3(b) où un photon (la ligne pointillée) entre en interac-

tion avec les électrons du graphène, la boucle représentant une corrélation courant-courant. Par le biais d'interactions électron-phonon, la conductivité optique est ainsi perturbée.

Le modèle de Rousseau et Côté ajoute une interaction avec les impuretés, ce qui ouvre un nouveau canal pour déléster ou ajouter de la quantité de mouvement, en accord avec un diagramme de Feynman tel que représenté à la Figure 8.8(a) où l'étoile symbolise le désordre.

Selon la formule de Kubo, la conductivité optique isotrope $\sigma(\omega)$ peut être reliée à la fonction de corrélation courant-courant $\Pi(\omega)$ [244] :

$$\sigma^{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{-\Pi^{\alpha\alpha}(\omega)}{i\omega}, \quad (8.1)$$

$$\text{Re}[\sigma(\omega)] = \frac{-1}{2\omega} \sum_{\alpha=x,y} \text{Im}[\Pi^{\alpha\alpha}(\omega)]. \quad (8.2)$$

$$\Pi^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{-n_{\text{imp}}}{N} \sum_{q^{\nu}} \mathcal{D}_{q^{\nu}}(\omega) \mathcal{H}^{\alpha\nu}(\mathbf{q}, \omega) \mathcal{H}^{\beta\nu}(-\mathbf{q}, \omega) \quad (8.3)$$

où n_{imp} est la densité d'impuretés dans l'échantillon [\star à la Figure 8.8(a)], N est le nombre de cellules élémentaires dans l'échantillon, ν est l'étiquette du mode de phonons, $\mathcal{D}_{q^{\nu}}(\omega)$ est le propagateur des phonons [double ligne ondulée à la Figure 8.8(a)], et nous référerons à \mathcal{H} comme la fonction de réponse encodée dans les boucles. Elle tient donc compte des interactions entre les électrons, les phonons et les impuretés :

$$\mathcal{H}^{\alpha\nu}(\mathbf{q}, i\Omega_n) = \frac{1}{\Omega} \sum_{k\sigma} \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_m} \sum_{\eta=\pm 1} \eta \text{Tr} \left[\mathbf{G}_k(i\omega_m) \cdot \mathbf{J}^{\alpha}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{G}_k(i\omega_m + \eta i\Omega_n) \cdot \mathbf{g}^{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{G}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(i\omega_m) \cdot \mathbf{\Gamma}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}, i\omega_m) \right]. \quad (8.4)$$

Ici, β est une température réciproque, Ω est l'aire macroscopique du système, $i\omega_m$ est une fréquence fermionique de Matsubara, \mathbf{k} est le vecteur d'onde à l'intérieur de la première zone de Brillouin en deux dimensions, σ est l'indice des spins, \mathbf{G}_k est une fonction de Green sans interaction [lignes pleines dans le diagramme (a) de

la Figure 8.8], $\mathbf{J}^\alpha(\mathbf{k})$ représente les éléments de matrice de l'opérateur de courant [carrés à la Figure 8.8(a)], $\mathbf{g}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q})$ constitue les éléments du couplage électron-phonon (cercles) et $\Gamma(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}, i\omega_m)$ est le sommet de diffusion autoconsistant et dépendant en énergie (losanges). Les symboles $\{\mathbf{J}, \mathbf{g}, \Gamma\}$ représentent des matrices par rapport aux indices des bandes et l'opération de trace «Tr» est effectuée sur chacun de ces indices. Finalement, la fréquence bosonique de Matsubara $i\Omega_n$ donne la dépendance à la fréquence réelle à travers la continuation analytique $i\Omega_n \rightarrow \hbar\omega + i\delta$.

Sans entrer dans plus de détails, \mathcal{H} peut être séparé en groupes de facteurs englobant les termes dépendants et indépendants de la fréquence, respectivement \mathcal{I} et \mathcal{M} , tel que :

$$\mathcal{H}^{\alpha\nu}(\mathbf{q}, i\Omega_n) = \frac{1}{\Omega} \sum_{k\sigma} \sum_{\{n\}} \sum_{i=1,2} \mathcal{M}_{i,\{n\}}^{\alpha\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathcal{I}_{i,\{n\}}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, i\Omega_n), \quad (8.5)$$

où \mathcal{I} , après réarrangement, donne :

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{\{n\}}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, \hbar\omega) &\simeq i\pi\delta_{n_1, n_2} \delta(\xi_{n_1, \mathbf{k}}) \\ &\times \left[\delta(\xi_{n_3, \mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega) + \delta(\xi_{n_3, \mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega) \right] + O(\hbar\omega). \end{aligned} \quad (8.6)$$

Dans l'équation précédente, $\{n\}$ sont les indices des bandes, \mathbf{k} est le quasi momentum de la première zone de Brillouin, $\xi_{n, \mathbf{k}}$ égale $\epsilon_{n, \mathbf{k}} - \mu$ avec μ pour le potentiel chimique ($\sim E_F$) et $\epsilon_{n, \mathbf{k}}$ est une valeur propre de l'énergie électronique. Les plus fortes contributions viendront donc d'états de départ situés sur la surface de Fermi à des vecteurs d'onde \mathbf{k} vers des états $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ situés sur une courbe d'équie énergie $\mu \pm \hbar\omega$. Le processus est schématisé à la Figure 8.8(b) où deux parcours de diffusion possibles sont représentés. Un électron situé à (\mathbf{k}, μ) est excité par un photon d'énergie $\hbar\omega$ vers un état virtuel (flèche verticale violette). Il diffuse ensuite par une collision élastique sur un défaut vers un état électronique réel (\mathbf{Q} , vecteur horizontal bleu). Il retrouve finalement son état initial en émettant un phonon ($\mathbf{q}, \hbar\omega$) en résonance en énergie et en quantité de mouvement. La conservation de la quantité

de mouvement est donc assurée par l'émission d'un phonon (lequel est circonscrit par la dispersion des phonons du graphène) et une collision élastique sur un défaut : $\mathbf{k}_f = \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{Q}$ (+ \mathbf{G}). Puisque \mathbf{k}_f final est égal à \mathbf{k} ou $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ (où \mathbf{G} est la quantité de mouvement du réseau), le processus reproduit une transition dipolaire directe. Il peut être perçu comme une transition intrabande, mais en résonance avec un phonon optique. Les phonons de grand \mathbf{q} deviennent disponibles par la diffusion intervallée, ce qui explique l'apparition de modes près de K dans la dispersion des phonons.

En Figure 8.9(a), nous présentons les résultats des simulations numériques exprimés en absorbance pour du graphène monocouche avec une densité d'impuretés de 1 sur 20 atomes de carbone et à des potentiels chimiques μ allant de 0 à -400 meV. La simulation du spectre concorde admirablement avec les résultats expérimentaux obtenus en transmission pour du graphène monocouche fonctionnalisé aux unités iodophényles et dopé au DDQ à une concentration de 1 mM [aussi montrés à la Figure 8.9(a), tracé gris pointillé]. Premièrement, l'ensemble des caractéristiques du spectre est reproduit et confirme les observations faites en microscopie infrarouge et en transmission. En se référant au diagramme de dispersion des phonons du graphène (Figure 1.6), nous pouvons identifier la bande à environ 1600 cm^{-1} qui est attribuable au couplage du mode de phonon E_{2g} à $\mathbf{q} \sim \Gamma$. Le massif aux environs de 1200 cm^{-1} est dû à l'interaction avec les phonons du mode E' près de $\mathbf{q} \sim \pm K$. La simulation ne considère cependant pas le mode oTO à 860 cm^{-1} qui n'est pas de la bonne symétrie pour apparaître dans les calculs. Deuxièmement, la théorie capture le comportement observé expérimentalement par rapport au potentiel chimique du graphène. Le signal est d'abord nul à un potentiel chimique $\mu = 0$ meV correspondant au niveau de Fermi situé au point de Dirac. Ensuite, les antirésonances apparaissent lorsque μ est accru, ce qui concorde avec l'évolution du spectre par rapport au dopage chimique. Soulignons que le désordre est nécessaire, mais pas suffisant, pour l'obtention de signaux dans les spectres infrarouges du graphène monocouche. Il est aussi attendu dans le modèle théorique que le signal augmente avec la densité d'impuretés, une prédiction qui demeure à vérifier.

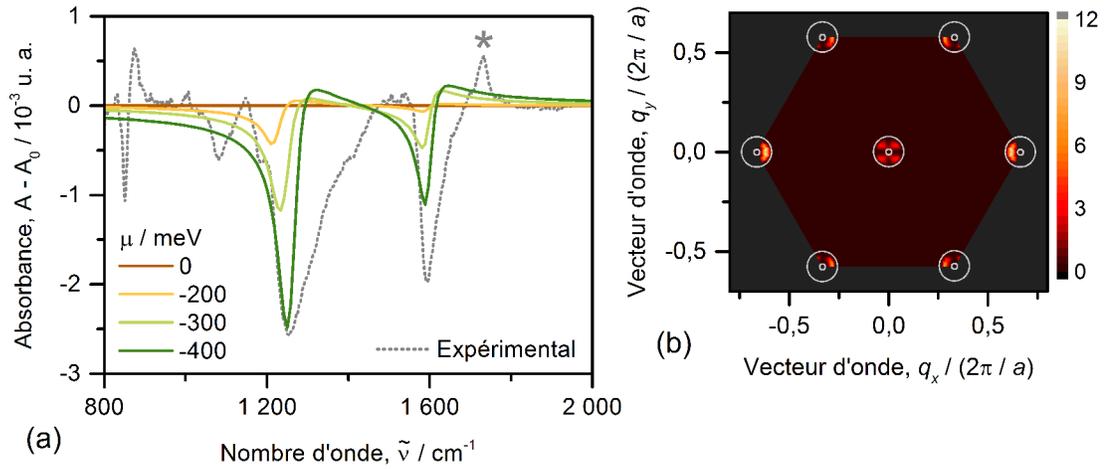


Figure 8.9 – (a) Résultats des simulations numériques de spectres en absorbance de graphène monocouche portant des défauts à une densité de 1 : 20 et à des potentiels chimiques μ allant de 0 à -400 meV. Les spectres théoriques sont comparés au spectre expérimental en absorbance de graphène monocouche fonctionnalisé aux unités iodophényles et dopé de type p ([DDQ] = 1 mM). La ligne de base A_0 a été soustraite et l’astérisque (*) dénote une bande d’impureté (carbonyle). (b) Contributions électroniques au signal présentées dans la zone de Brillouin, $\mathcal{S}^\alpha(\mathbf{q}, \omega)$. Les calculs ont été faits à $\hbar\omega = 150$ meV (1210 cm^{-1}), un potentiel chimique $\mu = -400$ meV et une polarisation moyenne $\alpha = (x + y)/2$. Les unités de l’intensité sont $10^{-4} (e\hbar/ma_0)^2$. Adapté avec la permission de B. Rousseau et M. Côté (non publié).

Définissons maintenant une quantité \mathcal{S} permettant de visualiser d’où, dans la zone de Brillouin, proviennent les principales contributions électroniques à la conductivité optique :

$$\mathcal{S}^\alpha(\mathbf{q}, \omega) \equiv \sum_{\nu} |\mathcal{H}^{\alpha\nu}(\mathbf{q}, \omega) \mathcal{H}^{\alpha\nu}(-\mathbf{q}, \omega)| \quad (8.7)$$

Cette expression est représentée à la Figure 8.9(b) pour une polarisation moyenne $\alpha = (x + y)/2$. Les données présentées en (b) correspondent à $\hbar\omega = 150$ meV (1210 cm^{-1}) et un potentiel chimique $\mu = -400$ meV (des paramètres qui correspondent approximativement aux conditions expérimentales). L’intensité maximale se retrouve à l’intérieur d’anneaux centrés aux points Γ et $\pm K$ (cercles blancs), confirmant ainsi que le signal provient des environs des points de haute symétrie, mais respectant la condition que le signal soit nul à Γ et $\pm K$ exactement.

8.3 Graphène avec îlots de bicouches

Le graphène bicouche — comme ses proches cousins, le graphène monocouche et les nanotubes de carbone monoparois, et même le buckminsterfullerène — présente une résonance de Fano dans le moyen-infrarouge attribuable aux interactions électron-phonon [205, 346]. Contrairement au graphène monocouche, mais de façon similaire aux nanotubes, le graphène bicouche possède un mode de phonons permis en infrarouge. Dans un spectre infrarouge, ce dernier apparaît comme une bande asymétrique qui peut être modulée en ajustant le potentiel chimique du système [63, 64, 205]. La première partie de ce Chapitre montre que la grande surprise en ce domaine survient lorsque le graphène monocouche, comme les nanotubes, sont endommagés par le greffage de groupements halogénophényles qui perturbent le réseau en agissant comme des centres de diffusion d'hybridation sp^3 . Nous observons alors l'apparition d'intenses antirésonances dans le spectre infrarouge du graphène monocouche et des nanotubes de carbone, ainsi qu'une importante modification du pic de conductivité THz, dans sa position, son amplitude et sa largeur. Afin de compléter notre étude, il est tout naturel d'étendre les mesures au prochain membre de la famille du carbone graphénique : le graphène bicouche.

8.3.1 Influence du dopage sur la résonance de Fano

Nous avons suivi le comportement de la résonance de Fano du graphène comportant des îlots de bicouches en modifiant le potentiel chimique par dopage chimique et électrostatique. Nos échantillons issus de la croissance sur cuivre par dépôt chimique en phase vapeur comportent typiquement une quantité donnée d'îlots de bicouches d'un diamètre de l'ordre de 5 à 20 μm sur une couche complète de graphène monocouche. Les mesures ont été faites à l'aide de différentes techniques. Nous présentons dans cette section des résultats acquis en réflexion totale interne atténuée, en microscopie infrarouge et en réflexion spéculaire externe.

8.3.1.1 Dopage chimique

Les échantillons de graphène comportant des îlots de bicouches ont été préparés sur un substrat de silicium dopé n^{++} avec 300 nm de SiO_2 . Pour commencer, nous avons sélectionné deux zones de différentes densités d'îlots de graphène bicouche afin de suivre l'évolution du signal propre au graphène bicouche. Les images MEB présentées aux Figures 8.10(a) et (d) montrent effectivement la présence d'îlots de graphène bicouche (taches sombres) à une proportion de respectivement 15 % et 37 % pour la faible et la haute densité par rapport au recouvrement purement monocouche, tel qu'évalué par le ratio des niveaux de gris. Les cartes Raman hyperspectrales viennent confirmer le diagnostic (échelle différente que celle des clichés MEB). En (b) et (e), nous pouvons observer la cartographie de l'intensité de la bande G où les taches claires appartiennent à des îlots de bicouches. Les îlots apparaissent aussi clairement en cartographiant l'intensité de la bande 2D en (c) et (f). Les mesures de réflectance sur ces échantillons ont été effectuées en microscopie infrarouge au synchrotron *Canadian Light Source* de Saskatoon, Sk. Les Figures 8.11(a) et (b) exposent les spectres sur la gamme d'acquisition complète pour des échantillons dopés de manière séquentielle au DDQ 1 mM et à l'hydrazine 10 mM. Un agrandissement de la zone autour du mode de phonon E_{1u} est montré en (c) et (d). La gamme d'acquisition est limitée vers les basses énergies par l'utilisation d'une couche d'oxyde sur le silicium, car celui-ci absorbe fortement en infrarouge. L'évolution du signal de fond du graphène est régie par le principe d'exclusion de Pauli et présente dans notre cas un minimum de réflectance à $\sim 5\,500\text{ cm}^{-1}$. Superposée à ce signal, nous distinguons tout d'abord une large bande débutant à $2\,800\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 350\text{ meV}$) imputable aux contributions des transitions entre les sous-bandes $1 \rightarrow 2$ ou $3 \rightarrow 4$ ajoutées à celles des transitions $1 \rightarrow 3$ et $2 \rightarrow 4$ [pour la numérotation des sous-bandes, voir le diagramme à la Figure 1.9(b)]. Une anomalie est aussi observée à $1\,590\text{ cm}^{-1}$ attribuable à la résonance de Fano rapportée précédemment pour les bicouches de graphène [205, 229, 346]. Ces deux derniers attributs sont clairement

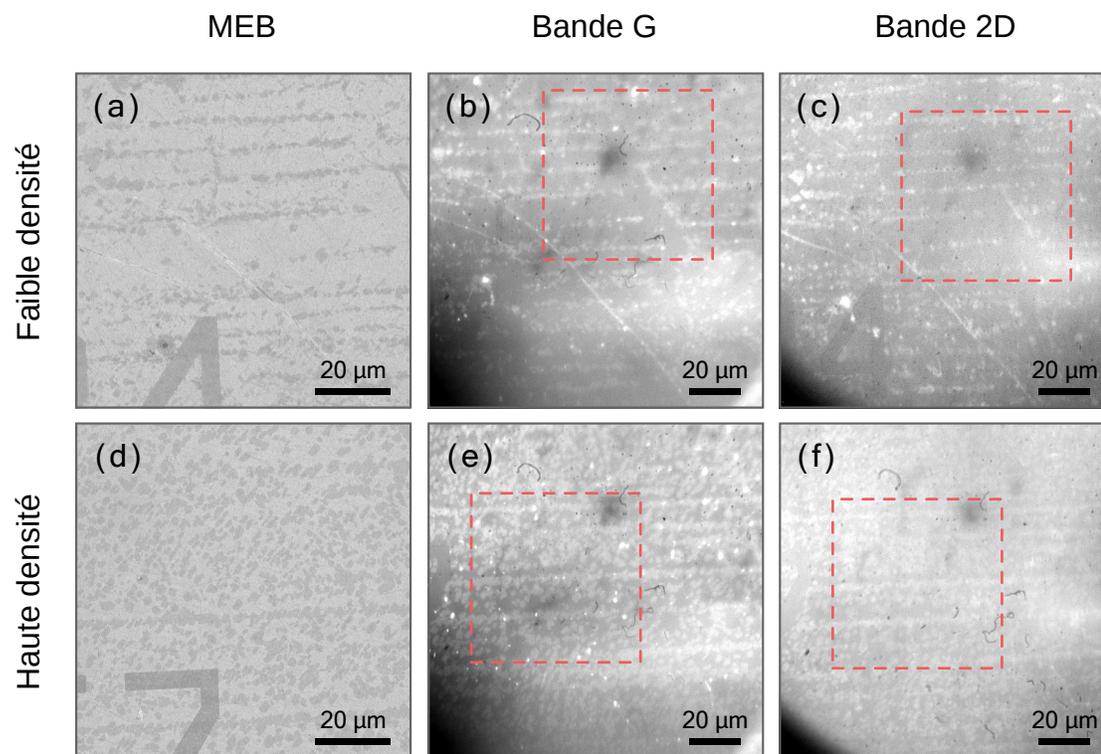


Figure 8.10 – Clichés de microscopie électronique à balayage et cartes Raman hyperspectrales du graphène comportant des îlots de bicouches à faible et haute densité. (a)-(c) Zone de faible densité d'îlots de bicouches. (d)-(f) Zone de haute densité d'îlots de bicouches. (a) Cliché de MEB de la zone à faible densité. Cartes Raman de l'intensité de la (b) bande G et de la (c) bande 2D de la zone à faible densité. (d) Cliché de MEB de la zone à haute densité. Cartes Raman de l'intensité de la (e) bande G et de la (f) bande 2D de la zone à haute densité.

apparents à l'état dopé de type p , mais disparaissent lorsque le graphène est dédopé par l'hydrazine ; le niveau de Fermi se retrouve alors à proximité du point de Dirac.

Nous avons fait l'ajustement du profil de Fano à l'anomalie propre au phonon E_{1u} et avons obtenu les valeurs rapportées au Tableau 8.I. L'ajustement décrit de très près les données expérimentales, comme l'attestent les paramètres de qualité χ^2 réduit et R^2 ajusté. Il est intéressant d'y constater que la position apparente de la résonance E_0 est décalée de près de 10 cm^{-1} vers les basses énergies par rapport à l'énergie connue du mode de phonons tangentiels du graphite (1588 cm^{-1}) [274]. De plus, la largeur de bande Γ est beaucoup plus fine ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) que celle que

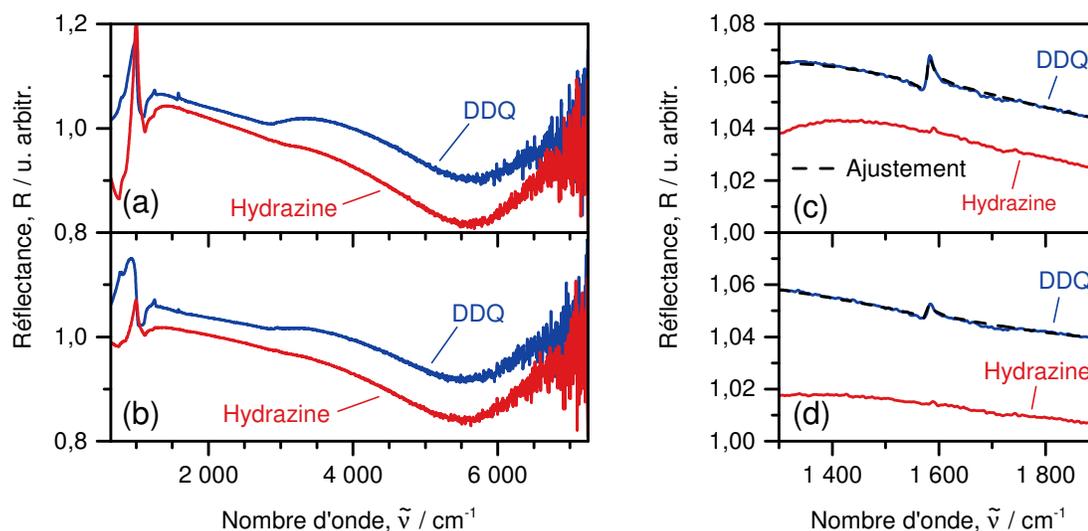


Figure 8.11 – Spectres en microscopie (mode réflexion) dans le moyen-infrarouge de graphène comportant des îlots de bicouches avant et après dopage au DDQ 1 mM : (a) haute densité d’îlots de bicouches, (b) faible densité. Agrandissement de la zone autour du mode de phonon E_{1u} montrant l’ajustement au profil de Fano pour le graphène dopé au DDQ 1 mM pour (c) une haute densité et (d) une faible densité d’îlots de bicouches.

nous avons mesurée pour la résonance de Fano du mode similaire des nanotubes de carbone ($37,6 \text{ cm}^{-1}$ pour le DDQ, voir Chapitre 4). Cela reflète sans doute un couplage électron-phonon plus faible que dans le cas des nanotubes. Le paramètre d’ajustement a , quant à lui, varie en fonction du nombre d’îlots de bicouches. Le rapport entre les a de haute et faible densités est en effet approximativement égal au rapport entre la proportion d’îlots observés par MEB ou cartographie Raman hy-

Tableau 8.I – Paramètres de l’ajustement du profil de Fano à l’anomalie due au mode de phonons E_{1u} du graphène comportant des îlots de bicouches et dopé au DDQ 1 mM.

Îlots	E_0 / cm^{-1}	Γ / cm^{-1}	q	$a / 10^{-5} \text{ a. u.}$	$\chi^2 \text{ réd.} / 10^{-7}$	$R^2 \text{ ajust.}$
37 %	$1579,1 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,3$	$1,71 \pm 0,03$	314 ± 7	1,9	0,909
15 %	$1579,5 \pm 0,3$	$8,5 \pm 0,4$	$1,58 \pm 0,05$	157 ± 6	0,97	0,771

perspectrale. Nous confirmons ainsi sans ambiguïté que le signal est bien propre au graphène bicouche. Finalement, le facteur de forme q adopte une valeur supérieure à 1, signifiant ainsi que la contribution à la résonance du moment de transition de l'état discret μ_φ est plus importante que dans le cas des nanotubes pour lesquels $q \sim 0,5$. L'anomalie du graphène bicouche épouse en effet un profil asymétrique beaucoup plus près d'une véritable résonance que ne pouvaient l'être les anomalies des nanotubes de carbone qui exhibaient une forme de quasi antirésonance.

Nous avons poussé l'étude de la dépendance de la résonance de Fano du mode E_{1u} à l'état de dopage par des mesures en réflexion totale interne atténuée (ATR). Pour ce faire, nous avons déposé du graphène comportant des îlots de bicouches sur les deux faces principales d'un parallélépipède de germanium de $50 \times 20 \times 2$ mm dont les facettes des bouts ont été taillées à 45° . De cette manière, nous bénéficions de multiples réflexions afin de rehausser le signal. À partir de la longueur de l'échantillon, nous estimons qu'un total de 12 réflexions sondent le graphène. Les spectres ATR sont présentés à la Figure 8.12 avec un agrandissement autour de la région de la résonance de Fano en encadré. Les astérisques (*) dénotent les bandes qui appartiennent au dopant. En commençant la mesure à l'état dédopé, puis en procédant par incréments de DDQ pour ajuster le potentiel chimique de la solution vers les énergies inférieures, nous avons pu observer des modifications à la résonance de Fano du graphène bicouche pour des différences de $1 \mu\text{M}$ de DDQ. La possibilité de mesurer une variation de signal pour de petites variations de dopants devient fortement intéressante dans le contexte de capteurs. Nos résultats sont aussi cohérents avec la haute sensibilité du graphène aux charges de l'environnement mesurée par transport électrique [217].

8.3.1.2 Dopage électrostatique

Kuzmenko et coll. ont fait la mesure en microscopie infrarouge (à la normale de l'échantillon) de l'évolution de la résonance de Fano en fonction du potentiel de grille V_G appliqué et ont observé la variation attendue du signal de fond [205]. Nous avons reproduit leur expérience, mais dans une géométrie différente (en réflexion spé-

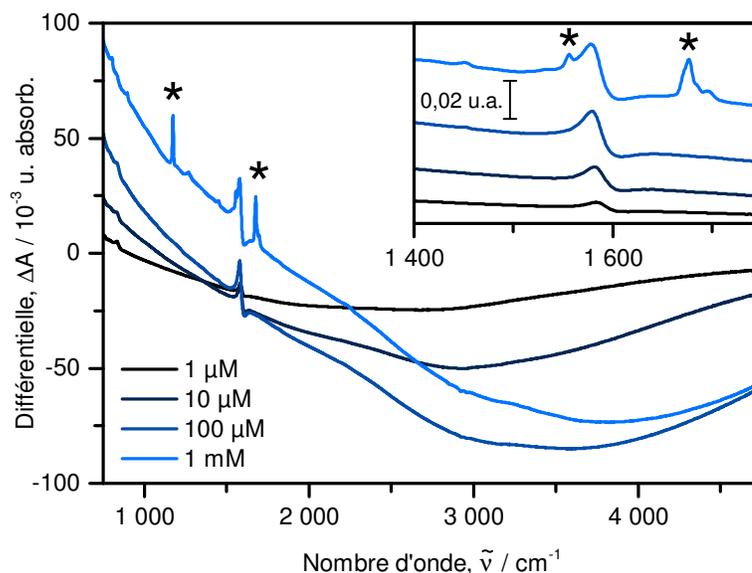


Figure 8.12 – Spectres ATR de graphène comportant des îlots de bicouches déposé sur un parallélépipède de germanium en fonction de la concentration en DDQ de la solution de dopage. Encadré : Agrandissement autour de la résonance de Fano des modes tangentiels (spectres décalés verticalement). Les astérisques (*) désignent les bandes propres au DDQ.

laire à 30°). Nous avons déposé du graphène comportant des îlots de bicouches (environ 20×15 mm) sur un substrat de $\text{Si } n^{++} / \text{SiO}_2$ 300 nm et nous avons défini par dessus des électrodes interdigitées de 30 nm Pd / 0,5 nm Ti par photolithographie. En imposant une différence de potentiel entre la grille et les électrodes interdigitées, nous avons réussi à moduler électrostatiquement l'état de dopage du graphène. Des mesures *in situ* en réflexion à 30° par rapport à la normale dans l'infrarouge ont été effectuées permettant d'observer l'évolution de la réflectance de l'échantillon en fonction du potentiel de grille. La Figure 8.13(a) montre les spectres obtenus. Le spectre de référence était le graphène à un $V_G = 0$ V. À un potentiel de grille négatif, le dopage de type p du graphène est augmenté, alors qu'un potentiel positif pousse le niveau de Fermi vers les plus hautes énergies. Il est à noter que le graphène utilisé est généralement dopé de type p de telle manière qu'en transport électrique, le point de Dirac n'est souvent visible qu'à $V_G > 50$ V. Ainsi, nous n'observons pas le point de neutralité dans nos spectres, mais modulons le niveau de Fermi en deçà

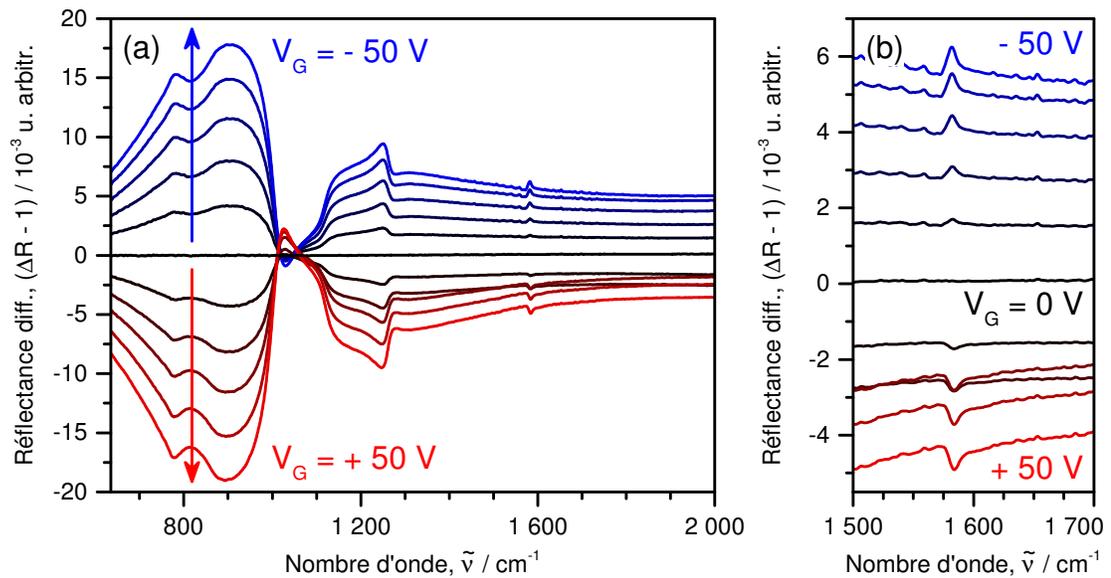


Figure 8.13 – Spectres moyen-infrarouges en réflexion de graphène comportant des îlots de bicouches sur Si n^{++} / SiO₂ 300 nm en fonction du potentiel de grille V_G appliqué. (a) Gamme large. (b) Agrandissement de la zone autour de la résonance de Fano du mode tangentiel. Chaque spectre correspond à un saut $\Delta V_G \pm 10$ V.

du point de Dirac. Les caractéristiques les plus évidentes dans nos spectres de différence sont les importantes bandes entre 700 et 1 000 cm^{-1} ainsi qu'aux environs de 1 250 cm^{-1} . L'explication la plus plausible les attribue à une non-linéarité dans la réflectance du SiO₂. Il est toutefois étonnant que ces bandes varient avec le potentiel appliqué, bien qu'il soit possible d'y voir la manifestation de l'effet Stark vibrationnel faisant en sorte que le spectre infrarouge d'une substance est modifié par un champ électrique [35, 78, 80]. Il est toujours possible qu'il s'agisse des bandes propres au graphène désordonné prédites par les calculs de nos collaborateurs Rousseau et Côté (voir § 8.2.4).

Maintenant, à la Figure 8.13(b), nous pouvons voir un agrandissement de la zone autour du mode de phonon E_{1u} . La résonance de Fano du graphène bicouche y apparaît et varie en fonction du potentiel V_G , conformément aux observations de Kuzmenko et coll. [205]. Néanmoins, la modulation de la résonance de Fano que nous arrivons à obtenir est près d'un ordre de grandeur moindre que dans le cas de Kuzmenko et coll., en raison probablement de la géométrie de notre système. Nous

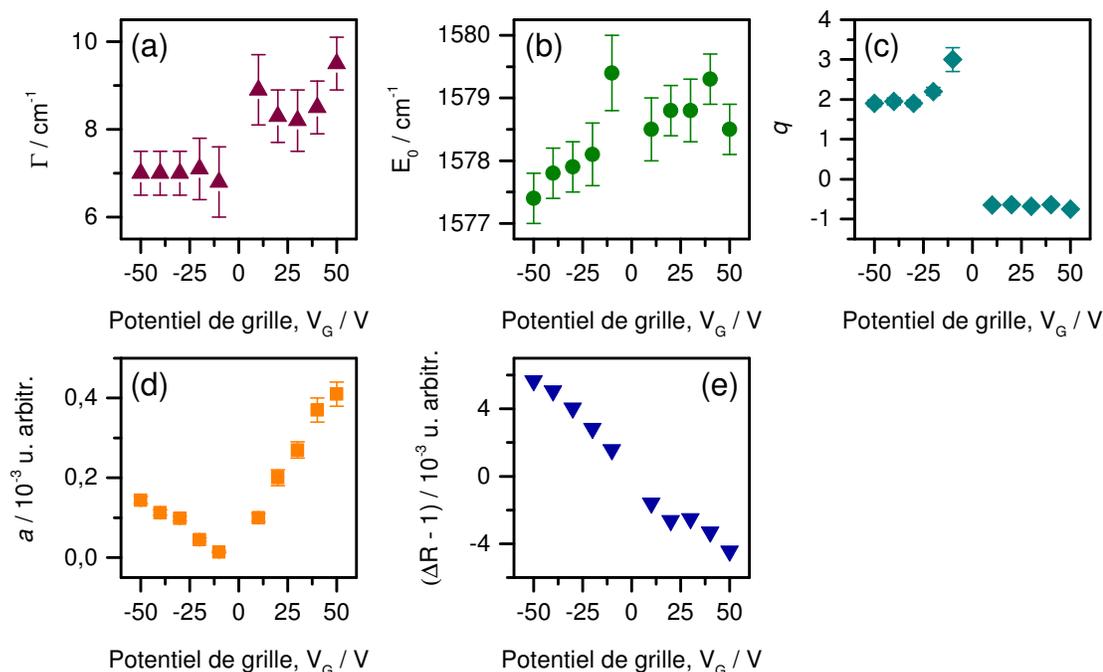


Figure 8.14 – Évolution des paramètres de l’ajustement du profil de Fano aux spectres présentés en Figure 8.13(b). (a) Largeur de bande, (b) position de la résonance, (c) facteur de forme, (d) facteur d’ajustement et (e) réflectance différentielle du signal de fond à la résonance de Fano.

avons procédé à l’ajustement du profil de Fano sur chacun des spectres pour le mode TM à $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ et les résultats sont présentés à la Figure 8.14. L’analyse de ces paramètres est cependant compliquée par le fait que les spectres obtenus sont le résultat d’un signal différentiel, un changement entre l’état à $V_G = 0 \text{ V}$ et le potentiel appliqué. En d’autres termes, le signal que nous mesurons est l’évolution relative de la résonance de Fano et non sa réflectance absolue. La discontinuité de chacune des sous-figures s’explique par l’incapacité à faire un ajustement sur le spectre obtenu à $V_G = 0 \text{ V}$. En (a), nous pouvons constater que la largeur spectrale est très fine et inférieure à 10 cm^{-1} . Cette dernière tend à augmenter avec la hausse de V_G . L’évolution de la position apparente de la résonance de Fano est montrée en (b). Encore là, E_0 est inférieure à l’énergie du mode TM du graphite (1588 cm^{-1}), mais se durcit avec l’augmentation de V_G . Quant au paramètre q présenté en (c), il montre deux régimes distincts au deçà et au-delà de 0 V , simple signe que la résonance de Fano

évolue continuellement sur la gamme de potentiels appliqués. Il en va de même pour le paramètre d'ajustement a de la sous-figure (d) : nous pouvons y observer qu'il augmente à mesure que V_G s'éloigne de 0 V, décrivant ainsi adéquatement l'évolution de la résonance de Fano de la Figure 8.13(b). Finalement, la réflectance due au signal de fond varie de manière linéaire en fonction de V_G . Ce signal de fond est dû, entre autres, aux transitions entre les sous-bandes des bicouches, mais aussi au pic d'excitation des porteurs libres aux basses énergies. Son évolution est concomitante avec l'état de dopage du graphène.

8.3.2 Influence du désordre sur la conductivité optique

Aux Chapitres 6 et 8 de cette thèse, nous avons démontré respectivement pour les nanotubes de carbone et le graphène monocouche que le désordre de type défaut sp^3 fait apparaître les antirésonances dues aux phonons dans la conductivité optique. Dans cette section, nous présentons les résultats pour une expérience similaire portant sur le graphène comportant des îlots de bicouches. Pour ce faire, nous avons préparé un échantillon sur substrat de CaF_2 comportant un morceau de graphène brut et un morceau fonctionnalisé aux greffons iodophényles. L'échantillon a été dopé 20 minutes par du DDQ à 1 mM dans l'acétonitrile. À la Figure 8.15, nous pouvons constater que le désordre a objectivement un effet majeur sur la conductivité optique de la bicouche de graphène. Tout d'abord, le signal de fond est beaucoup plus élevé dans le cas de l'échantillon fonctionnalisé comparativement à l'échantillon brut. Ce comportement peut être attribué à la diminution du temps de relaxation τ dans le modèle de Drude [voir Équation (1.18)], ce qui élargit le signal provenant des transitions intrabandes. L'effet principal du désordre se trouve néanmoins dans le « spectre vibrationnel » de l'échantillon fonctionnalisé. Alors qu'une faible antirésonance est observable à environ 1580 cm^{-1} dans le tracé bleu, le tracé violet présente quant à lui d'intenses fenêtres de transparence à 1230 et 1580 cm^{-1} . Ce comportement coïncide avec la montée du signal de fond vers les basses énergies qui est attribuable aux excitations collectives de nature électronique.

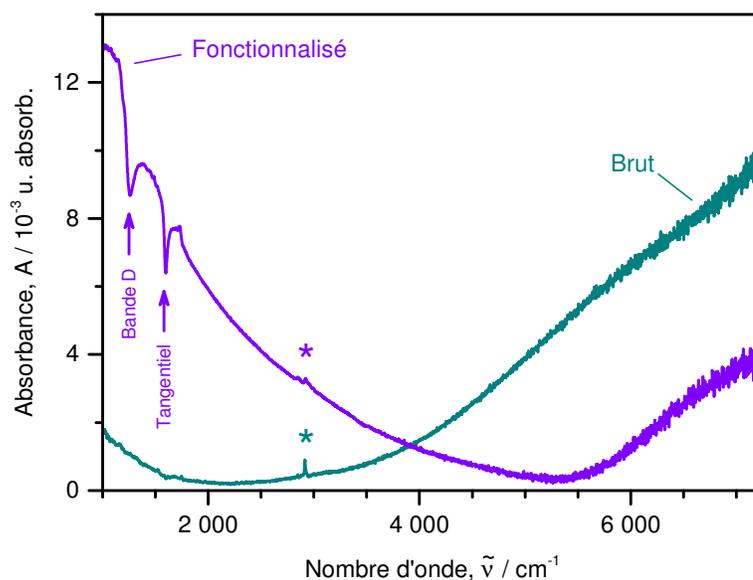


Figure 8.15 – Spectres moyen-infrarouges en transmission de graphène comportant des îlots de bicouche sur CaF_2 à l'état brut et fonctionnalisé par des greffons iodo-phényles. L'échantillon a été dopé au DDQ 1 mM dans l'acétonitrile dans les deux cas. L'astérisque (*) dénote des bandes d'absorption C–H.

Il est plutôt étonnant de ne pas observer une résonance de Fano avec un signal positif pour le graphène non fonctionnalisé et dopé, comme c'est le cas pour d'autres mesures faites sur silicium. Nous conjecturons qu'il s'agit d'un effet dû à l'indice de réfraction du substrat qui est foncièrement différent dans le cas du CaF_2 (1,39 à $6 \mu\text{m}$) et du Si (3,42) [24].

De ce fait, nos observations sur bicouche de graphène sont en accord avec nos mesures sur NTC-MP et graphène monocouche. Elles supportent ainsi la théorie voulant que le désordre élargisse le pic de nature électronique à basse énergie, ce qui permet une convolution plus importante entre les modes de phonons et le continuum électronique. Nos observations se placent néanmoins en porte à faux avec les propositions précédentes concernant le graphène bicouche que l'on peut trouver dans la littérature, notamment celles de Kuzmenko et coll. [64, 205] et Tang et coll. [346], voulant que la résonance de Fano dans le graphène bicouche provienne du couplage exclusif avec des transitions interbandes.

8.3.3 Alternative au modèle de Cappelluti, Kuzmenko et coll.

Le modèle de Rousseau et Côté (§ 8.2.4) peut potentiellement s'appliquer au graphène bicouche, bien qu'il n'ait été développé strictement que pour le graphène monocouche désordonné. Il est à noter qu'admettre le modèle de Rousseau et Côté n'exclut pas *de facto* le modèle de Cappelluti, Kuzmenko et coll. (§ 2.2.2) [63, 64]. L'un et l'autre décrivent des phénomènes différents : le modèle de Cappelluti s'intéresse à la contribution des modes de phonons permis par la symétrie à la conductivité optique due aux transitions interbandes du graphène bicouche, alors que le modèle de Rousseau et Côté explique la contribution apportée par des modes de phonons décalés du centre de la zone de Brillouin à la conductivité optique due aux transitions intrabandes.

Dans le cas qui nous intéresse ici, le modèle de Cappelluti, Kuzmenko et coll. ne peut être invoqué afin de rendre compte des anomalies observées dans la conductivité optique du graphène comportant des îlots de bicouches et fonctionnalisé, car il est dénué de mécanisme adéquat. En effet, leur modèle ne prend en considération que les modes de phonons actifs en infrarouge de $\mathbf{q} = 0$, alors que certaines bandes observables dans nos spectres ne sont explicables qu'en invoquant des modes de $\mathbf{q} \neq 0$. Les fondements du modèle de Rousseau et Côté en font un modèle mieux adapté pour prendre en considération le comportement face au désordre et au dopage. Il incorpore d'abord une dépendance face au potentiel chimique en considérant la dispersion des phonons, puis au désordre par l'intermédiaire d'un terme de proportionnalité avec le nombre d'impuretés dans le réseau. Il est donc réaliste de penser que ce modèle puisse être transposé au graphène bicouche.

8.4 Conclusions

Bien que le graphène monocouche brut ne possède pas de signal propre aux phonons dans l'infrarouge, nous avons démontré au cours de ce chapitre que la fonctionnalisation par des greffons iodophényles induit une signature similaire à une

résonance de Fano aux énergies des modes de phonons. Des mesures en microscopie infrarouge ont été effectuées et ont permis d'observer un signal asymétrique à $1\,580\text{ cm}^{-1}$ dépendant de l'état de dopage du graphène fonctionnalisé. L'utilisation d'un substrat transparent (BaF_2) en transmission nous a permis d'identifier plusieurs modes formant des antirésonances dans la conductivité optique du graphène monocouche fonctionnalisé, y compris une « bande D » à environ $1\,250\text{ cm}^{-1}$, une bande supplémentaire à environ $1\,050\text{ cm}^{-1}$ et un signal asymétrique à 860 cm^{-1} . À partir de la théorie de nos collaborateurs Rousseau et Côté, nous proposons que les signaux à $1\,580$ et 860 cm^{-1} soient attribuables à des transitions près du centre de la zone de Brillouin des phonons ($\mathbf{q} \sim \Gamma$), sans être exactement au centre où les probabilités de transition seraient nulles. Les signaux à $1\,250$ et $1\,050\text{ cm}^{-1}$ sont quant à eux assignés à des transitions impliquant des phonons de $\mathbf{q} \sim \pm K$. La conservation de la quantité de mouvement serait respectée grâce à une diffusion simultanée sur un défaut dans le réseau cristallin. Le mécanisme proposé est donc du deuxième ordre et met en jeu des interactions entre les phonons, les électrons et les défauts dans des transitions de type intrabande, mais intra- ou intervallée.

Nous avons aussi revisité la spectroscopie infrarouge du graphène comportant des îlots de bicouches et l'influence du dopage sur la résonance de Fano observable à $1\,580\text{ cm}^{-1}$. En mode ATR et en réflexion externe, respectivement, nous avons utilisé le dopage chimique et le dopage électrostatique pour faire varier la résonance de Fano du mode tangentiel, actif en infrarouge, du graphène bicouche et nous avons trouvé un comportement similaire à ce que Kuzmenko et coll. ont rapporté précédemment [205]. Néanmoins, en soumettant un échantillon de graphène comportant des îlots de bicouches au greffage assisté par électrochimie, nous avons observé par des mesures en transmission dans le moyen-infrarouge l'apparition d'antirésonances dans la conductivité optique du graphène fonctionnalisé aux unités iodophényles. Les modes présents dans le spectre étant les mêmes que pour le graphène monocouche (« bande D », mode tangentiel), nous proposons que le modèle de Rousseau et Côté s'applique aussi au graphène bicouche, en surplus du modèle du phonon chargé de Cappelluti et coll. [64]. Ainsi, les modes de phonons de centre de zone,

permis en infrarouge par la symétrie, apparaissent dans les spectres en tant que résonances de Fano et leur dépendance face au potentiel chimique est décrite par le modèle du phonon chargé. Quant aux modes interdits par la symétrie, ils nécessitent un mécanisme supplémentaire impliquant la diffusion sur des impuretés dans le réseau cristallin.

Par des expériences de fonctionnalisation covalente sur le graphène, nous avons mis au jour l'importance du désordre sur la conductivité optique de ce matériau bidimensionnel, nous menant ainsi à comprendre comment des modes interdits en infrarouge peuvent devenir actifs par le biais d'un mécanisme de deuxième ordre. Il s'agit là d'une propriété fondamentale et inédite des structures de faible dimensionnalité que le graphène partage avec les nanotubes de carbone.

CONCLUSION

L'avènement des nanostructures a fait émerger un nouveau paradigme en sciences des matériaux : la dimensionnalité est devenue aussi importante pour définir les propriétés de la matière que sa composition ou son agencement. Le confinement qui s'ensuit de la dimensionnalité réduite induit non seulement une quantification des propriétés, mais mène aussi à d'importantes interactions à plusieurs corps. Chaque charge, défaut ou quasi-particule en cohabitation forcée a une influence puissante sur l'autre et donc sur le comportement électronique ou optique du nanomatériau. Ceci est d'autant plus vrai pour les nanostructures de carbone sp^2 auxquelles cette thèse a été consacrée, car la construction pseudo-unidimensionnelle des nanotubes de carbone et bidimensionnelle du graphène les conçoit purement comme une surface, une mince feuille d'atomes de carbone en interaction directe avec l'environnement.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la spectroscopie des nanotubes de carbone et du graphène à des énergies où apparaissent typiquement les vibrations moléculaires, les modes de phonons et les excitations électroniques « molles » dans le but de comprendre les mécanismes fondamentaux à l'origine de leur réponse infrarouge. L'espace paramétrique que nous avons exploré à cet effet est défini par la dimensionnalité du matériau (pseudo-1D et 2D), le potentiel chimique et le niveau de désordre. Nous avons ainsi réussi à élucider les principaux phénomènes à l'origine de la conductivité optique dans l'infrarouge de ces nanostructures. Nos contributions scientifiques ont permis d'amender la compréhension de la spectroscopie infrarouge des nanotubes de carbone et du graphène prévalant avant cette thèse. Globalement, nos travaux ont montré que les interactions à plusieurs corps (photons, électrons, phonons, défauts) prédominent dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et nous avons étayé les phénomènes observés par les explications théoriques idoines.

À la section suivante, nous détaillons nos principales contributions regroupées par nanostructures. Ensuite, nous présentons une synthèse de notre compréhension

actuelle de la réponse optique des nanostructures de carbone sp^2 telle que modifiée par nos propres apports scientifiques.

Principales contributions

Nanotubes de carbone Pour commencer, nous avons démontré au Chapitre 4 que les bandes observées dans les spectres moyen-infrarouges des nanotubes de carbone monoparois sont le résultat d'interactions électron-phonon et non pas de l'absorption linéaire des modes de phonons. La forme de ces bandes est décrite par le modèle de la résonance de Fano qui fournit une explication phénoménologique de l'hybridation entre un mode discret (le phonon) et un continuum d'états (les transitions intrabandes).

Par la suite, au Chapitre 5, nous avons utilisé la fonctionnalisation covalente monovalente afin d'étudier l'effet du dosage des défauts par spectroscopie infrarouge. Nos mesures ont démontré que le pic de conductivité dans le térahertz subit un déplacement hypsochromique, ainsi qu'un élargissement et une baisse d'intensité, avec l'accroissement de la densité de désordre. Ce pic peut être simulé par un modèle de polaritons plasmons de surface, ce qui fait du nanotube de carbone une nanoantenne en quelque sorte. Le parallèle que nous avons effectué avec des mesures de transport électrique nous amène à conclure que la fonctionnalisation monovalente induit des états localisés dans la bande interdite des espèces semi-conductrices. Notre apport en cette matière permet donc de mieux comprendre les contributions au pic de conductivité dans le térahertz pour lequel demeure une certaine polémique quant à sa nature.

Le Chapitre 6 s'intéresse à l'effet du dosage des défauts créés par fonctionnalisation monovalente sur les résonances de Fano des nanotubes de carbone. Nos mesures de spectroscopie infrarouge ont permis de démontrer pour la première fois que les résonances de Fano sont activées par l'induction de défauts dans la paroi des nanotubes, ce qui permet de comprendre comment des modes de phonons ayant des vecteurs d'onde non nuls peuvent être observés par le biais de collisions élastiques

sur des défauts. Nous avons ensuite vérifié que l'amplitude subséquente de ces résonances ne varie pas linéairement avec la quantité de désordre. Nous avons proposé que le pic de conductivité dans le térahertz soit un meilleur élément que les résonances de Fano afin de quantifier les défauts dans les nanotubes de carbone.

Graphène Dans le but d'utiliser la fonctionnalisation covalente monovalente comme moyen d'induire du désordre dans le réseau du graphène, nous avons développé une méthode d'électrogreffage rapide et efficace utilisant des dérivés anilines. Nous avons présenté au Chapitre 7 les résultats de la fonctionnalisation assistée par électrochimie tels qu'évalués par spectroscopie Raman et par spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X. Notre méthode ouvre la porte à une riche chimie de surface grâce à la large gamme de dérivés anilines disponibles. De ce fait, nous entrevoyons la possibilité de créer des matériaux composites novateurs à partir du graphène.

Au Chapitre 8, nous avons démontré par des mesures de microscopie infrarouge en réflexion un phénomène inédit. Nous avons observé que le graphène monocouche devient actif en infrarouge après fonctionnalisation monovalente de son plan basal, un phénomène analogue à celui que nous avons observé dans les nanotubes de carbone. L'anomalie dans le signal apparaît à l'énergie du mode de phonons tangentiels, elle dispose d'un profil de bande asymétrique et elle varie en fonction du potentiel chimique, ce qui rappelle une résonance de Fano. Des mesures en transmission ont permis d'identifier d'autres modes de phonons, dont la « bande D » et un mode transversal hors du plan. Des collaborateurs ont élaboré une théorie permettant de comprendre comment des modes de phonons décalés du centre de la zone de Brillouin peuvent coupler aux transitions intrabandes par diffusion élastique sur des défauts. Nos mesures sur le graphène comportant des îlots de bicouches ont complété nos observations. Nous concluons de ces mesures que le phénomène observé avec le graphène monocouche lors de la fonctionnalisation monovalente s'applique aussi au graphène bicouche, en surcroît à la résonance de Fano du mode actif en infrarouge.

Synthèse

Deux contributions de natures différentes engendrent le spectre infrarouge des nanotubes de carbone et du graphène : les excitations de type électronique et les résonances de modes de phonons. Le couplage électron-phonon constitue la particularité de ces systèmes, et nous en observons la signature dans leur conductivité optique.

Le signal de fond des spectres infrarouges des nanotubes de carbone et du graphène est attribuable à des contributions électroniques. Dans le proche-infrarouge, elles sont dues à des transitions interbandes, alors qu'à basses énergies, vers le lointain-infrarouge, ce sont les transitions intrabandes qui contribuent au signal. Dans cette thèse, nous avons négligé les transitions interbandes, car leur physique est bien connue et elles ne participent pas aux phénomènes que nous rapportons. En revanche, les transitions intrabandes deviennent particulièrement importantes parce qu'elles exhibent une dépendance en fonction de la densité de porteurs de charge et de la quantité de désordre. Spécifiquement aux nanotubes de carbone, le pic de conductivité dans le térahertz (PCT) comporte une participation de résonances géométriques du type polaritons plasmons de surface (nanoantenne) qui peut être ajustée par l'induction de défauts. Cette contribution s'ajoute à celle des porteurs libres (modèle de Drude) et des transitions interbandes.

En ce qui concerne les modes de phonons, nous pouvons distinguer deux cas particuliers par rapport à l'activité infrarouge du mode (permis ou non par la symétrie du système et les règles de sélection de l'infrarouge). Si le mode est permis, le mode de phonons apparaît comme une résonance de Fano dans le spectre infrarouge. Son amplitude et sa forme de bande sont alors dépendantes du potentiel chimique, car la résonance de Fano est le fruit d'interactions électron-phonon entre le mode de phonons (discret) et le continuum de transitions intrabandes de nature électronique. Dans le cas où le mode de phonons n'est pas permis par la symétrie, il ne peut être observé dans le spectre infrarouge que si le mode a la possibilité de coupler au continuum intrabande par l'intermédiaire d'une diffusion élastique sur des défauts. Il est

alors observable sous une forme asymétrique ou une antirésonance (similaire à une résonance de Fano sans en être strictement une). Le signal du mode de phonons permis par le désordre est aussi variable en fonction du potentiel chimique et il est attendu qu'il soit fonction de la densité d'impuretés.

Dès lors, le désordre devient un paramètre important dans les phénomènes optiques de basse énergie des nanostructures graphitiques. Le défaut γ est le médiateur d'un nouveau mécanisme d'interaction à plusieurs corps (photon, phonon, électron et défaut) similaire en concept à la résonance de Fano (aussi une interaction à plusieurs corps : photon, phonon, électron), mais qui couple des transitions électroniques intrabandes aux phonons sur l'entièreté de leurs zones de Brillouin respectives. Le désordre est aussi un facteur important dans la détermination de l'énergie, de la largeur spectrale et de l'amplitude de i . la résonance des modes polaritons plasmons de surface des nanotubes de carbone, ainsi que ii . du pic de Drude du graphène. Finalement, il a aussi pour effet d'induire des états localisés de faible énergie existant dans la bande interdite des nanotubes de carbone semi-conducteurs.

PERSPECTIVES

Les contributions scientifiques de cette thèse laissent plusieurs points en suspens. Nous laisserons donc le lecteur avec nos réflexions sur les questions ouvertes et sur les perspectives de progrès futur.

Radicaux dans le carbone sp^2 Il appert que la fonctionnalisation monovalente des nanostructures graphéniques par addition radicalaire a tendance à laisser le réseau avec une valence insatisfaite, qui se concrétise essentiellement par des radicaux distribués sur plusieurs atomes de carbone et qui induit possiblement des moments magnétiques. L'exceptionnelle stabilité des radicaux dans les nanotubes de carbone et le graphène offre une formidable opportunité d'étudier cette espèce chimique évasive, habituellement très réactive et de courte durée de vie. En effet, le radical est délocalisé dans le réseau du graphène sur près de 10 000 atomes de carbone [276], ce qui correspond à un rayon de ~ 10 nm — une dimension extraordinaire. Par conséquent, ces nanostructures pourraient bien s'avérer adéquates pour des applications en spintronique [156, 341, 356]. Directement dans le sillage de cette thèse, il serait pertinent de mesurer en infrarouge l'effet d'un champ magnétique sur les bandes induites par le désordre (antirésonances, résonances de Fano).

Valence des greffons Nous avons exploité les greffons monovalents comme méthode privilégiée pour induire du désordre dans le réseau cristallin de manière contrôlée. Or, nous avons ainsi négligé les autres types de dérivés, dont les greffons divalents tels que les dérivés méthylènes. Il est connu que les dérivés méthylènes, dans leur configuration ouverte, préservent les propriétés électroniques des nanotubes de carbone [50]. Leur effet sur les résonances de Fano dans l'infrarouge n'est cependant pas documenté, bien que le groupe de Haddon ait mesuré une baisse importante du pic de conductivité dans le THz sur fonctionnalisation aux unités dichlorométhylènes [159, 180].

Règles de sélection Nous avons démontré que les bandes de phonons observables dans l'infrarouge des nanostructures graphéniques proviennent du couplage électron-phonon et que ce couplage donne accès à des modes de phonons de vecteur d'onde $q \neq 0$. Les règles de sélection de ce couplage entre les transitions intrabandes et les phonons demeurent néanmoins un des éléments de notre thèse qui demande à être clarifié. Peut-on établir un lien entre la géométrie, la symétrie d'un système et le couplage électron-phonon ? Par exemple, peut-on déterminer la symétrie de l'excitation intrabande et décider par la symétrie du phonon s'il y aura une antirésonance dans le spectre infrarouge ?

Spectroscopie de l'état solide Est-ce que les résonances de Fano dans les nanotubes de carbone et les anomalies observées dans le graphène sont sensibles à la *nature* des inclusions dans le réseau ? Peut-on, par exemple, s'attendre à un signal différent pour une reconstruction de type Stone-Wales, pour une lacune ponctuelle ? Aussi, la substitution d'atomes de carbone dans le réseau par des atomes de bore ou d'azote entraîne de nouveaux modes de phonons possiblement observables par la résonance de Fano. Nous avons travaillé avec des densités de greffons sur le graphène tournant autour de 1 pour 60 atomes de carbone, bien en deçà d'une monocouche, et pourtant, des antirésonances facilement résolubles en transmission sont apparentes dans les spectres infrarouges et attribuables à un effet des défauts. Ainsi, quelle est la « limite de détection » de la résonance de Fano ? Est-ce qu'un effet similaire à l'absorption infrarouge rehaussée par la surface (*surface-enhanced infrared absorption*, SEIRA) peut être obtenu avec le graphène ou les nanotubes [55] ?

Plasmonique dans l'infrarouge À ce jour, la plasmonique a été développée surtout dans le domaine du visible et du proche-infrarouge, faisant usage de nanoparticules et nanostructures de métaux tels que l'or et l'argent. Nous sommes d'avis que l'activité de recherche portant sur la plasmonique dans l'infrarouge sera l'objet dans les prochaines années d'une croissance importante, et que les nanostructures graphéniques seront des matériaux de choix pour la conception de sys-

tèmes dans cette gamme du spectre électromagnétique. Déjà, le domaine a pris de l'élan avec plusieurs publications par des acteurs tels que Ph. Avouris [233, 373] et F. Wang [178].

Modulateur optoélectronique En utilisant des nanotubes de carbone à doubles parois comme l'électrode active d'un modulateur optoélectronique, nous avons développé en collaboration avec P. Gagnon de l'École Polytechnique de Montréal une méthode permettant de moduler la radiation moyen-infrarouge et térahertz avec efficacité (article en préparation). Cette application vise à combler un manque de composants optiques efficaces pour le régime du térahertz. Notre modulateur utilise une couche mince de nanotubes de carbone à doubles parois (5 ou 20 nm) et atteint une atténuation élevée par modulation du pic de conductivité dans le térahertz par l'utilisation d'une grille électrolytique. Nous pensons que la vitesse de modulation peut être considérablement accrue par actuation optique plutôt qu'électrolytique. Nous avons aussi observé la modulation de la résonance de Fano, ce qui laisse présager une utilisation comme filtre optoélectronique modulable à bande passante étroite.

Nanotubes de carbone encapsulés Il existe un rapport de Kazachkin et coll. où ces derniers démontrent par spectroscopie infrarouge l'écrantage du dipôle de molécules d'acétone encapsulées à l'intérieur de nanotubes de carbone [187]. Or, nos mesures en spectroscopie Raman sur des systèmes hybrides de colorants encapsulés dans des nanotubes laissent penser qu'il n'y a pas d'écrantage efficace dans le domaine du visible [128]. Cette divergence de points de vue demande des études supplémentaires pour comprendre la photophysique des nanotubes encapsulés.

Graphène La question du couplage des îlots de bicouches au feuillet de graphène sous-jacent demeure ouverte, car il semble qu'une proportion non négligeable d'îlots sont découplés du plan de graphène. Est-ce que les îlots découplés du graphène montrent des résonances de Fano ? Il est possible de postuler que les îlots induisent un désordre de longue portée dans le feuillet. Dans ce cas, quel est le modèle ap-

plicable, celui de Cappelluti et coll. [63] ou notre modèle (§ 8.2.4) ? Cette question pourrait être résolue par une étude comparative en cartographie Raman et en microscopie infrarouge.

De plus, dans le cadre du modèle du phonon chargé, nous comprenons que les charges et les dopants génèrent un potentiel de distorsion du réseau similaire à une onde de densité de charge (*charge density wave*) couplée aux modes de phonons. Est-il possible d'observer cette distorsion du réseau par microscopie électronique à basse énergie (LEEM) ou par microscopie à effet tunnel (STM) ?

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. H. Abedinpour, G. Vignale, A. Principi, M. Polini, W.-K. Tse et A. H. MacDonald. Drude weight, plasmon dispersion, and ac conductivity in doped graphene sheets. *Physical Review B*, 84(4):045429, 2011. Référencé en p. 43.
- [2] D. S. L. Abergel et V. I. Fal'ko. Optical and magneto-optical far-infrared properties of bilayer graphene. *Physical Review B*, 75(15):155430, 2007. Référencé en p. 29.
- [3] C. M. Aguirre, P. L. Lévesque, M. Paillet, F. Lapointe, B. C. St-Antoine, P. Desjardins et R. Martel. The Role of the Oxygen/Water Redox Couple in Suppressing Electron Conduction in Field-Effect Transistors. *Advanced Materials*, 21(30):3087–3091, 2009. Référencé en pp. 63, 107.
- [4] N. Akima, Y. Iwasa, S. Brown, A. M. Barbour, J. Cao, J. L. Musfeldt, H. Matsui, N. Toyota, M. Shiraishi, H. Shimoda et O. Zhou. Strong Anisotropy in the Far-Infrared Absorption Spectra of Stretch-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*, 18(9):1166–1169, 2006. Référencé en pp. 72, 104, 145.
- [5] O. E. Alon. Number of Raman- and infrared-active vibrations in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 63(20):201403, 2001. Référencé en p. 54.
- [6] L. An, Q. Fu, C. Lu et J. Liu. A simple chemical route to selectively eliminate metallic carbon nanotubes in nanotube network devices. *Journal of the American Chemical Society*, 126(34):10520–10521, 2004. Référencé en pp. 127, 131.
- [7] P. W. Anderson. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Physical Review*, 109(5):1492–1505, 1958. Référencé en p. 127.

- [8] P. W. Anderson. Localized Magnetic States in Metals. *Physical Review*, 124(1): 41–53, 1961. Référencé en p. 77.
- [9] T. Ando, Y. Zheng et H. Suzuura. Dynamical Conductivity and Zero-Mode Anomaly in Honeycomb Lattices. *Journal of the Physical Society of Japan*, 71 (5):1318–1324, 2002. Référencé en p. 29.
- [10] E. Anglaret, F. Dragin, A. Pénicaud et R. Martel. Raman studies of solutions of single-wall carbon nanotube salts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (9):3949–3954, 2006. Référencé en p. 114.
- [11] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp et M. C. Hersam. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnology*, 1(1):60–65, 2006. Référencé en p. 63.
- [12] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco et R. B. Weisman. Narrow (n,m)-Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown Using a Solid Supported Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 125(37):11186–11187, 2003. Référencé en p. 50.
- [13] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley et R. B. Weisman. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 298(5602):2361–2366, 2002. Référencé en p. 74.
- [14] J. L. Bahr et J. M. Tour. Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. *Chemistry of Materials*, 13(11):3823–3824, 2001. Référencé en pp. 3, 84, 127.
- [15] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley et J. M. Tour. Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts : A Bucky Paper Electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 123(27):6536–6542, 2001. Référencé en pp. 88, 148.
- [16] P. Ball. Material witness: Graphene finds its place. *Nature Materials*, 13(3): 226, 2014. Référencé en p. 2.

- [17] S. Banerjee et S. S. Wong. Selective Metallic Tube Reactivity in the Solution-Phase Osmylation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(7):2073–2081, 2004. Référencé en p. 85.
- [18] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny et S. S. Wong. Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*, 17(1):17–29, 2005. Référencé en p. 88.
- [19] F. Banhart, J. Kotakoski et A. V. Krasheninnikov. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano*, 5(1):26–41, 2011. Référencé en p. 10.
- [20] J.-L. Bantignies, J.-L. Sauvajol, A. Rahmani et E. Flahaut. Infrared-active phonons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74(19):195425, 2006. Référencé en pp. 68, 69, 70, 104, 108, 114.
- [21] S. Bar-Ad, P. Kner, M. Marquezini, S. Mukamel et D. S. Chemla. Quantum Confined Fano Interference. *Physical Review Letters*, 78(7):1363–1366, 1997. Référencé en p. 77.
- [22] S. Baranton et D. Bélanger. Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(51):24401–24410, 2005. Référencé en pp. 98, 169, 170, 172.
- [23] E. B. Barros, A. Jorio, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 431(6):261–302, 2006. Référencé en pp. 50, 57.
- [24] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan et E. Van Stryland. *Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics*, volume IV de *Hanbook of Optics*. McGraw Hill Professional, 3^e édition, 2009. Référencé en p. 212.

- [25] E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer et R. C. Haddon. Chemical Modification of Epitaxial Graphene: Spontaneous Grafting of Aryl Groups. *Journal of the American Chemical Society*, 131(4): 1336–1337, 2009. Référencé en pp. 88, 167.
- [26] D. Bélanger et J. Pinson. Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chemical Society Reviews*, 40(7):3995–4048, 2011. Référencé en pp. 127, 170.
- [27] J. Berashevich et T. Chakraborty. On the Nature of Interlayer Interactions in a System of Two Graphene Fragments. *Journal of Physical Chemistry C*, 115: 24666–24673, 2011. Référencé en pp. 14, 15.
- [28] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First et W. A. de Heer. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(52):19912–19916, 2004. Référencé en p. 9.
- [29] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First et W. A. de Heer. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777): 1191–1196, 2006. Référencé en p. 177.
- [30] V. M. Bermudez. Adsorption on Carbon Nanotubes Studied Using Polarization-Modulated Infrared Reflection–Absorption Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 109(20):9970–9979, 2005. Référencé en pp. 69, 104, 108.
- [31] V. M. Bermudez et L. M. Ericson. Infrared Spectroscopic Study of O₂ Interaction with Carbon Nanotubes. *Langmuir*, 22(5):2258–2263, 2006. Référencé en pp. 68, 69, 120.

- [32] V. M. Bermudez et J. T. Robinson. Effects of Molecular Adsorption on the Electronic Structure of Single-Layer Graphene. *Langmuir*, 27(17):11026–11036, 2011. Référencé en p. 41.
- [33] J. Bernal. The Structure of Graphite. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(740):749–773, 1924. Référencé en p. 14.
- [34] M. Biron. *Croissance et transfert de graphène pour la fabrication d'électrodes transparentes*. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2013. Référencé en pp. 96, 97, 179.
- [35] D. M. Bishop. The vibrational Stark effect. *The Journal of Chemical Physics*, 98(4):3179–3184, 1993. Référencé en p. 209.
- [36] R. Bistritzer et A. H. MacDonald. Transport between twisted graphene layers. *Physical Review B*, 81(24):245412, 2010. Référencé en pp. 15, 16.
- [37] R. Bistritzer et A. H. MacDonald. Moire bands in twisted double-layer graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(30):12233–12237, 2011. Référencé en p. 16.
- [38] X. Blase, E. Bustarret, C. Chapelier, T. Klein et C. Marcenat. Superconducting group-IV semiconductors. *Nature Materials*, 8(5):375–382, 2009. Référencé en p. 117.
- [39] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer et U. Hofmann. Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 316:119–127, 1962. Référencé en p. 8.
- [40] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer et U. Hofmann. Dünnsche Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift für Naturforschung*, 17b:150–153, 1962. Référencé en p. 8.

- [41] H. P. Boehm, R. Setton et E. Stumpp. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Carbon*, 24(2):241–245, 1986. Référencé en p. 8.
- [42] H.-P. Boehm, R. Setton et E. Stumpp. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Pure and Applied Chemistry*, 66(9):1893–1901, 1994. Référencé en pp. 8, 14.
- [43] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim et H. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10):351–355, 2008. Référencé en p. 2.
- [44] F. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, W. S. Bacsa, W. A. de Heer et L. Forro. EVIDENCE OF ANISOTROPIC METALLIC BEHAVIOUR IN THE OPTICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES. *Solid State Communications*, 99(7):513–517, 1996. Référencé en pp. 71, 141, 144.
- [45] F. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, W. S. Bacsa, W. A. de Heer et L. Forro. The optical response of carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 86(1-3):2307–2308, 1997. Référencé en pp. 71, 141.
- [46] F. Borondics, K. Kamarás, M. Nikolou, D. B. Tanner, Z. H. Chen et A. G. Rinzler. Charge dynamics in transparent single-walled carbon nanotube films from optical transmission measurements. *Physical Review B*, 74(4):045431, 2006. Référencé en pp. 72, 141, 142.
- [47] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn et E. Rotenberg. Quasiparticle dynamics in graphene. *Nature Physics*, 3(1):36–40, 2006. Référencé en p. 39.
- [48] D. Bouilly, J. Cabana et R. Martel. Electrical Transport of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with Monovalent Phenyl Groups. *ECS Transactions*, 45(20):47–55, 2013. Référencé en p. 133.

- [49] D. Bouilly. *Transport électrique dans les nanotubes de carbone et leurs dérivés fonctionnalisés*. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2013. Référencé en pp. 4, 60, 61, 130, 132, 133, 145.
- [50] D. Bouilly, J. Cabana et R. Martel. Unaltered electrical conductance in single-walled carbon nanotubes functionalized with divalent adducts. *Applied Physics Letters*, 101:053116, 2012. Référencé en p. 221.
- [51] D. Bouilly, J. Cabana, F. Meunier, M. Desjardins-Carrière, F. Lapointe, P. Gagnon, F. L. Larouche, E. Adam, M. Paillet et R. Martel. Wall-selective probing of double-walled carbon nanotubes using covalent functionalization. *ACS Nano*, 5(6):4927–4934, 2011. Référencé en p. 131.
- [52] C. Branca, F. Frusteri, V. Magazù et A. Mangione. Characterization of Carbon Nanotubes by TEM and Infrared Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 108:3469–3473, 2004. Référencé en p. 70.
- [53] I. Brihuega, P. Mallet, H. González-Herrero, G. Trambly de Laissardière, M. M. Ugeda, L. Magaud, J. M. Gómez-Rodríguez, F. Ynduráin et J.-Y. Veullen. Unraveling the Intrinsic and Robust Nature of van Hove Singularities in Twisted Bilayer Graphene by Scanning Tunneling Microscopy and Theoretical Analysis. *Physical Review Letters*, 109(19):196802, 2012. Référencé en p. 16.
- [54] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith et R. E. Smalley. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19(4):1800–1805, 2001. Référencé en p. 50.
- [55] L. V. Brown, K. Zhao, N. King, H. Sobhani, P. Nordlander et N. J. Halas. Surface-Enhanced Infrared Absorption Using Individual Cross Antennas Tailored to Chemical Moieties. *Journal of the American Chemical Society*, 135(9): 3688–3695, 2013. Référencé en p. 222.

- [56] S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito et K. Kneipp. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 63(15):155414, 2001. Référencé en p. 105.
- [57] P. J. Burke. Quantitative theory of nanowire and nanotube antenna performance. *IEEE Transactions On Nanotechnology*, 5(4):314–334, 2006. Référencé en pp. 65, 72, 141, 142.
- [58] J. Cabana. *Fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone : propriétés, réversibilité et applications dans le domaine de l'électronique*. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2010. Référencé en pp. 4, 88.
- [59] J. Cabana, S. Lavoie et R. Martel. Thermal Chemistry of Methylene- and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 132(4):1389–1394, 2010. Référencé en pp. 88, 148, 149.
- [60] J. Cabana et R. Martel. Probing the reversibility of sidewall functionalization using carbon nanotube transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 129(8):2244–2245, 2007. Référencé en pp. 88, 131.
- [61] J. Cabana, M. Paillet et R. Martel. Directed Assembly of SWNTs by Electrostatic Interactions and its Application for Making Network Transistors. *Langmuir*, 26(1):607–612, 2010. Référencé en p. 3.
- [62] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang et R. P. H. Chang. Random Laser Action in Semiconductor Powder. *Physical Review Letters*, 82(11):2278–2281, 1999. Référencé en p. 127.
- [63] E. Cappelluti, L. Benfatto et A. Kuzmenko. Phonon switching and combined Fano-Rice effect in optical spectra of bilayer graphene. *Physical Review B*, 82(4):041402(R), 2010. Référencé en pp. 38, 83, 84, 203, 213, 224.

- [64] E. Cappelluti, L. Benfatto, M. Manzardo et A. B. Kuzmenko. Charged-phonon theory and Fano effect in the optical spectroscopy of bilayer graphene. *Physical Review B*, 86(11):115439, 2012. Référencé en pp. 23, 38, 83, 84, 177, 192, 198, 203, 212, 213, 214.
- [65] G. W. Castellan. *Physical Chemistry*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, Massachusetts, 3^e édition, 1983. Référencé en p. 136.
- [66] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov et A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, 2009. Référencé en pp. 11, 13, 21, 25.
- [67] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly et M. Cardona. Effect of Free Carriers on Zone-Center Vibrational Modes in Heavily Doped p-type Si. II. Optical Modes. *Physical Review B*, 8(10):4734–4745, 1973. Référencé en p. 77.
- [68] D.-H. Chae, T. Utikal, S. Weisenburger, H. Giessen, K. v. Klitzing, M. Lippitz et J. Smet. Excitonic Fano Resonance in Free-Standing Graphene. *Nano Letters*, 11(3):1379–1382, 2011. Référencé en pp. 32, 36, 77.
- [69] C. K. Chan, T. E. Beechem, T. Ohta, M. T. Brumbach, D. R. Wheeler et K. J. Stevenson. Electrochemically Driven Covalent Functionalization of Graphene from Fluorinated Aryl Iodonium Salts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(23):12038–12044, 2013. Référencé en p. 175.
- [70] J.-H. Chen, W. G. Cullen, C. Jang, M. S. Fuhrer et E. D. Williams. Defect Scattering in Graphene. *Physical Review Letters*, 102(23):236805, 2009. Référencé en p. 42.
- [71] J. Chen, M. Badioli, P. Alonso-González, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, M. Spasenović, A. Centeno, A. Pesquera, P. Godignon, A. Z. Elorza, N. Camara, F. J. García de Abajo, R. Hillenbrand et F. H. L. Koppens. Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons. *Nature*, 487(7405):77–81, 2012. Référencé en p. 39.

- [72] H. Choi, F. Borondics, D. A. Siegel, S. Y. Zhou, M. C. Martin, A. Lanzara et R. A. Kaindl. Broadband electromagnetic response and ultrafast dynamics of few-layer epitaxial graphene. *Applied Physics Letters*, 94(17):172102, 2009. Référencé en pp. 41, 43.
- [73] H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie et M. L. Cohen. Defects, Quasibound States, and Quantum Conductance in Metallic Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13):2917–2920, 2000. Référencé en p. 133.
- [74] Y. Choi, I. S. Moody, P. C. Sims, S. R. Hunt, B. L. Corso, I. Perez, G. A. Weiss et P. G. Collins. Single-Molecule Lysozyme Dynamics Monitored by an Electronic Circuit. *Science*, 335(6066):319–324, 2012. Référencé en p. 3.
- [75] S. Choubak, M. Biron, P. L. Lévesque, R. Martel et P. Desjardins. No Graphene Etching in Purified Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(7): 1100–1103, 2013. Référencé en p. 97.
- [76] C. K. Chua et M. Pumera. Covalent chemistry on graphene. *Chemical Society Reviews*, 42(8):3222–3233, 2013. Référencé en p. 86.
- [77] L. Cognet, D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour et R. B. Weisman. Stepwise Quenching of Exciton Fluorescence in Carbon Nanotubes by Single-Molecule Reactions. *Science*, 316(5830):1465–1468, 2007. Référencé en p. 74.
- [78] E. U. Condon. Production of Infrared Spectra with Electric Fields. *Physical Review*, 41:759–762, 1932. Référencé en p. 209.
- [79] I. Crassee, M. Orlita, M. Potemski, A. L. Walter, M. Ostler, T. Seyller, I. Gaponenko, J. Chen et A. B. Kuzmenko. Intrinsic Terahertz Plasmons and Magnetoplasmons in Large Scale Monolayer Graphene. *Nano Letters*, 12(5):2470–2474, 2012. Référencé en p. 43.
- [80] M. F. Crawford et I. R. Dagg. Infrared Absorption Induced by Static Electric Fields. *Physical Review*, 91(6):1569–1570, 1953. Référencé en p. 209.

- [81] C. da Fonseca, F. Ozanam et J.-N. Chazalviel. In situ infrared characterisation of the interfacial oxide during the anodic dissolution of a silicon electrode in fluoride electrolytes. *Surface Science*, 365:1–14, 1996. Référencé en p. 194.
- [82] M. Damnjanović, I. Milošević, T. Vuković et R. Sredanović. Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes. *Physical Review B*, 60(4):2728–2739, 1999. Référencé en p. 54.
- [83] 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(4):210–215, 2008. Référencé en p. 27.
- [84] A. Das, A. K. Sood, A. Govindaraj, A. M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri et C. N. R. Rao. Doping in Carbon Nanotubes Probed by Raman and Transport Measurements. *Physical Review Letters*, 99(13):136803, 2007. Référencé en pp. 74, 105.
- [85] J. M. Dawlaty, S. Shivaraman, J. Strait, P. George, M. Chandrashekhar, F. Rana, M. G. Spencer, D. Veksler et Y. Chen. Measurement of the optical absorption spectra of epitaxial graphene from terahertz to visible. *Applied Physics Letters*, 93(13):131905, 2008. Référencé en p. 43.
- [86] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman et A. J. Hart. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science*, 339(6119):535–539, 2013. Référencé en p. 3.
- [87] G. Diankov, M. Neumann et D. Goldhaber-Gordon. Extreme Monolayer-Selectivity of Hydrogen-Plasma Reactions with Graphene. *ACS Nano*, 7(2):1324–1332, 2013. Référencé en p. 88.
- [88] J. Ding, Z. Li, J. Lefebvre, F. Cheng, G. Dubey, S. Zou, P. Finnie, A. Hrdina, L. Scoles, G. P. Lopinski, C. T. Kingston, B. Simard et P. R. L. Malenfant. Enrich-

- ment of large-diameter semiconducting SWCNTs by polyfluorene extraction for high network density thin film transistors. *Nanoscale*, 6(4):2328–2339, 2014. Référencé en p. 3.
- [89] L. Ding, A. Tselev, J. Wang, D. Yuan, H. Chu, T. P. McNicholas, Y. Li et J. Liu. Selective Growth of Well-Aligned Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 9(2):800–805, 2009. Référencé en p. 3.
- [90] E. Dobardžić, I. Milošević, B. Nikolić, T. Vuković et M. Damnjanović. Single-wall carbon nanotubes phonon spectra: Symmetry-based calculations. *Physical Review B*, 68(4):045408, 2003. Référencé en pp. 54, 55, 108, 119.
- [91] C. J. Docherty et M. B. Johnston. Terahertz Properties of Graphene. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 33(8):797–815, 2012. Référencé en p. 43.
- [92] H. Dong, L. Li, W. Wang, S. Zhang, C. Zhao et W. Xu. Terahertz plasmon and infrared coupled plasmon–phonon modes in graphene. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(9):1889–1893, 2012. Référencé en p. 40.
- [93] M. P. Doyle et W. J. Bryker. Alkyl Nitrite-Metal Halide Deamination Reactions. 6. Direct Synthesis of Arenediazonium Tetrafluoroborate Salts from Aromatic Amines, tert-Butyl Nitrite, and Boron Trifluoride Etherate in Anhydrous Media. *Journal of Organic Chemistry*, 44(9):1572–1574, 1979. Référencé en pp. 169, 172.
- [94] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito et A. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409(2):47–99, 2005. Référencé en pp. 44, 57, 73, 74, 119, 120, 136, 148, 149, 152.
- [95] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus et A. Jorio. *Group Theory: Applications to the Physics of Condensed Matter*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008. Référencé en pp. 17, 18, 20, 197.

- [96] C. A. Dyke et J. M. Tour. Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 125(5):1156–1157, 2003. Référencé en pp. 91, 150.
- [97] T. Eberlein, U. Bangert, R. R. Nair, R. Jones, M. Gass, A. L. Bleloch, K. S. Novoselov, A. K. Geim et P. R. Briddon. Plasmon spectroscopy of free-standing graphene films. *Physical Review B*, 77(23):233406, 2008. Référencé en p. 32.
- [98] P. C. Eklund, J. M. Holden et R. A. Jishi. VIBRATIONAL MODES OF CARBON NANOTUBES; SPECTROSCOPY AND THEORY. *Carbon*, 33(7):959–972, 1995. Référencé en pp. 70, 108, 119.
- [99] 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(5914):610–613, 2009. Référencé en pp. 4, 42, 84, 86, 127.
- [100] J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, E. Spiecker, F. Hauke, A. Hirsch, J. M. Gottfried et H.-P. Steinrück. Covalent bulk functionalization of graphene. *Nature Chemistry*, 3(April):279–286, 2011. Référencé en pp. 88, 170.
- [101] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K.-H. Han et T. Butz. Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite. *Physical Review Letters*, 91(22):227201, 2003. Référencé en p. 13.
- [102] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, K. W. West et L. N. Pfeiffer. Controlling the sign of quantum interference by tunnelling from quantum wells. *Nature*, 390(180):589–591, 1997. Référencé en p. 77.
- [103] L. Falkovsky et S. Pershoguba. Optical far-infrared properties of a graphene monolayer and multilayer. *Physical Review B*, 76(15):153410, 2007. Référencé en p. 43.

- [104] J. A. Fan, C. Wu, K. Bao, J. Bao, R. Bardhan, N. J. Halas, V. N. Manoharan, P. Nordlander, G. Shvets et F. Capasso. Self-assembled plasmonic nanoparticle clusters. *Science*, 328(5982):1135–1138, 2010. Référencé en p. 77.
- [105] Z. Fang, Z. Liu, Y. Wang, P. M. Ajayan, P. Nordlander et N. J. Halas. Graphene-Antenna Sandwich Photodetector. *Nano Letters*, 12(7):3808–3813, 2012. Référencé en p. 40.
- [106] Z. Fang, Y. Wang, Z. Liu, A. Schlather, P. M. Ajayan, F. H. L. Koppens, P. Nordlander et N. J. Halas. Plasmon-Induced Doping of Graphene. *ACS Nano*, 6(11):10222–10228, 2012. Référencé en p. 40.
- [107] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124(6):1866–1878, 1961. Référencé en pp. 76, 79, 80, 111, 115.
- [108] U. Fano et J. Cooper. Line profiles in the far-UV absorption spectra of the rare gases. *Physical Review*, 137(5A):A1364–A1379, 1965. Référencé en pp. 79, 80, 161.
- [109] U. Fano. Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d’arco. *Nuovo Cimento*, 12:154–161, 1935. Référencé en p. 76.
- [110] U. Fano. On the absorption spectrum of noble gases at the arc spectrum limit. [arXiv:cond-mat/0502210](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0502210), pages 1–9, 2005. Traduction de l’article : U. Fano, *Nuovo Cimento*, 12:154–161, 1935. Éditée par G. Pupillo, A. Zannoni et C. W. Clark. Référencé en p. 76.
- [111] M. Farhat, S. Guenneau et H. Bağcı. Exciting Graphene Surface Plasmon Polaritons through Light and Sound Interplay. *Physical Review Letters*, 111(23):237404, 2013. Référencé en p. 40.
- [112] D. B. Farmer, R. Golizadeh-Mojarad, V. Perebeinos, Y.-M. Lin, G. S. Tulevski, J. C. Tsang et P. Avouris. Chemical doping and electron-hole conduction asym-

- metry in graphene devices. *Nano Letters*, 9(1):388–392, 2009. Référencé en p. 88.
- [113] A. Fasolino, J. H. Los et M. I. Katsnelson. Intrinsic ripples in graphene. *Nature Materials*, 6(11):858–61, 2007. Référencé en p. 11.
- [114] Z. Fei, A. S. Rodin, G. O. Andreev, W. Bao, A. S. McLeod, M. Wagner, L. M. Zhang, Z. Zhao, M. Thiemens, G. Dominguez, M. M. Fogler, A. H. Castro Neto, C. N. Lau, F. Keilmann et D. N. Basov. Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging. *Nature*, 487(7405):82–85, 2012. Référencé en p. 39.
- [115] Z. Fei, G. O. Andreev, W. Bao, L. M. Zhang, A. S. McLeod, C. Wang, M. K. Stewart, Z. Zhao, G. Dominguez, M. Thiemens, M. M. Fogler, M. J. Tauber, A. H. Castro-Neto, C. N. Lau, F. Keilmann et D. N. Basov. Infrared Nanoscopy of Dirac Plasmons at the Graphene–SiO₂ Interface. *Nano Letters*, 11(11):4701–4705, 2011. Référencé en p. 39.
- [116] E. E. Ferguson et F. A. Matsen. Enhancement of Infrared Absorption Bands of Charge Transfer Complexes. *The Journal of Chemical Physics*, 29(1):105, 1958. Référencé en p. 82.
- [117] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth et A. K. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18):187401, 2006. Référencé en pp. 47, 48, 188, 189.
- [118] A. C. Ferrari et D. M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4):235–246, 2013. Référencé en p. 44.
- [119] M. Fouquet, H. Telg, J. Maultzsch, Y. Wu, B. Chandra, J. Hone, T. F. Heinz et C. Thomsen. Longitudinal Optical Phonons in Metallic and Semiconducting

- Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 102(7):075501, 2009. Référencé en pp. 73, 115, 119.
- [120] A. D. Franklin, M. Luisier, S.-J. Han, G. Tulevski, C. M. Breslin, L. Gignac, M. S. Lundstrom et W. Haensch. Sub-10 nm Carbon Nanotube Transistor. *Nano Letters*, 12(2):758–762, 2012. Référencé en p. 2.
- [121] K.-J. Fu, W. L. Karney, O. L. Chapman, S.-M. Huang, R. B. Kaner, F. Diederich, K. Holczer et R. L. Whetten. Giant vibrational resonances in $A_6 C_{60}$ compounds. *Physical Review B*, 46(3):1937–1940, 1992. Référencé en pp. 49, 82.
- [122] P. Gagnon, F. Lapointe, M. Biron, P. Desjardins et R. Martel. Double-Walled Carbon Nanotubes Film as Active Electrode in THz Modulator. En préparation, 2014. Référencé en p. 145.
- [123] F. L. Galeener. Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. *Physical Review B*, 19(8):4292–4297, 1979. Référencé en p. 194.
- [124] L. Gan, D. Zhang et X. Guo. Electrochemistry: an efficient way to chemically modify individual monolayers of graphene. *Small*, 8(9):1326–1330, 2012. Référencé en pp. 88, 98, 172, 174.
- [125] W. Gao, J. Shu, C. Qiu et Q. Xu. Excitation of Plasmonic Waves in Graphene by Guided-Mode Resonances. *ACS Nano*, 6(9):7806–7813, 2012. Référencé en p. 40.
- [126] F. J. García de Abajo. Multiple Excitation of Confined Graphene Plasmons by Single Free Electrons. *ACS Nano*, 7(12):11409–11419, 2013. Référencé en p. 39.
- [127] M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair et A. K. Geim. Free-standing graphene at atomic resolution. *Nature Nanotechnology*, 3(11):676–681, 2008. Référencé en p. 32.

- [128] E. Gaufrès, N. Y.-W. Tang, F. Lapointe, J. Cabana, M.-A. Nadon, N. Cottenye, F. Raymond, T. Szkopek et R. Martel. Giant Raman scattering from J-aggregated dyes inside carbon nanotubes for multispectral imaging. *Nature Photonics*, 8(1):72–78, 2014. Référencé en p. 223.
- [129] A. K. Geim et K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature*, 6(3):183, 2007. Référencé en pp. 2, 3, 7, 11, 26.
- [130] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger et A. Hirsch. Organic Functionalization of Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 124(5):760–761, 2002. Référencé en pp. 3, 84.
- [131] V. Geringer, M. Liebmann, T. Echtermeyer, S. Runte, M. Schmidt, R. Rückamp, M. Lemme et M. Morgenstern. Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂. *Physical Review Letters*, 102(7):076102, 2009. Référencé en p. 11.
- [132] S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. A. Simonette, K. M. Beckingham et R. B. Weisman. Oxygen Doping Modifies Near-Infrared Band Gaps in Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 330(6011):1656–1659, 2010. Référencé en p. 74.
- [133] C. Gómez-Navarro, P. J. de Pablo, J. Gómez-Herrero, B. Biel, F. J. Garcia-Vidal, A. Rubio et F. Flores. Tuning the conductance of single-walled carbon nanotubes by ion irradiation in the Anderson localization regime. *Nature Materials*, 4(7):534–9, 2005. Référencé en p. 127.
- [134] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold et L. Wirtz. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, 7(2):238–242, 2007. Référencé en pp. 48, 188.
- [135] R. Graupner, J. Abraham, D. Wunderlich, A. Vencelová, P. Lauffer, J. Röhl, M. Hundhausen, L. Ley et A. Hirsch. Nucleophilic-Alkylation-Reoxidation: A Functionalization Sequence for Single-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of the*

- American Chemical Society*, 128(20):6683–6689, 2006. Référencé en pp. 85, 148.
- [136] P. R. Griffiths et J. A. de Haseth. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2^e édition, 2007. Référencé en p. 106.
- [137] A. N. Grigorenko, M. Polini et K. S. Novoselov. Graphene plasmonics. *Nature Photonics*, 6:749–758, 2012. Référencé en p. 39.
- [138] 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(17):176801, 2013. Référencé en pp. 42, 127, 177.
- [139] V. Gusynin, S. Sharapov et J. Carbotte. Unusual Microwave Response of Dirac Quasiparticles in Graphene. *Physical Review Letters*, 96(25):256802, 2006. Référencé en p. 43.
- [140] A. Hagen, M. Steiner, M. B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Qian, A. J. Meixner et A. Hartschuh. Exponential Decay Lifetimes of Excitons in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(19):197401, 2005. Référencé en p. 74.
- [141] N. Hamada, S.-i. Sawada et A. Oshiyama. New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10):1579–1581, 1992. Référencé en p. 60.
- [142] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang et P. Kim. Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(20):206805, 2007. Référencé en p. 4.
- [143] Z. Han, A. Kimouche, D. Kalita, A. Allain, H. Arjmandi-Tash, A. Reserbat-Plantey, L. Marty, S. Pairis, V. Reita, N. Bendiab, J. Coraux et V. Bouchiat.

- Homogeneous Optical and Electronic Properties of Graphene Due to the Suppression of Multilayer Patches During CVD on Copper Foils. *Advanced Functional Materials*, 24(7):964–970, 2014. Référencé en pp. 94, 179, 182.
- [144] G. W. Hanson. Fundamental Transmitting Properties of Carbon Nanotube Antennas. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 53(11):3426–3435, 2005. Référencé en pp. 65, 72, 141, 142.
- [145] J. Hao et G. W. Hanson. Infrared and Optical Properties of Carbon Nanotube Dipole Antennas. *IEEE Transactions On Nanotechnology*, 5(6):766–775, 2006. Référencé en pp. 65, 72, 141.
- [146] Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C. K. Koo, Z. Shen et J. T. L. Thong. Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy. *Small*, 6(2):195–200, 2010. Référencé en p. 189.
- [147] W. A. Harrison. *Solid State Theory*. Dover Books on Physics. Dover Publications, New York, dover édition, 1980. Référencé en pp. 31, xxxii.
- [148] M. Hase, J. Demsar et M. Kitajima. Photoinduced Fano resonance of coherent phonons in zinc. *Physical Review B*, 74(21):212301, 2006. Référencé en p. 77.
- [149] J. Hass, F. Varchon, J. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. de Heer, C. Berger, P. First, L. Magaud et E. Conrad. Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(000 $\bar{1}$) Behaves Like a Single Sheet of Graphene. *Physical Review Letters*, 100(12):125504, 2008. Référencé en p. 16.
- [150] E. A. Henriksen, P. Cadden-Zimansky, Z. Jiang, Z. Q. Li, L.-C. Tung, M. E. Schwartz, M. Takita, Y.-J. Wang, P. Kim et H. L. Stormer. Interaction-Induced Shift of the Cyclotron Resonance of Graphene Using Infrared Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 104(6):067404, 2010. Référencé en p. 40.
- [151] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich et J. Crochet. Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-D semiconductors: single-wall carbon nanotubes. *ACS Nano*, 4(12):7161–7168, 2010. Référencé en p. 74.

- [152] A. Hirsch et O. Vostrowsky. Functionalization of Carbon Nanotubes. *Topics in Current Chemistry*, 245:193–237, 2005. Référencé en p. 127.
- [153] T. Hisch, M. Liertzer, D. Pogany, F. Mintert et S. Rotter. Pump-Controlled Directional Light Emission from Random Lasers. *Physical Review Letters*, 111(2):023902, 2013. Référencé en p. 127.
- [154] M. S. Hofmann, J. T. Glückert, J. Noé, C. Bourjau, R. Dehmel et A. Högele. Bright, long-lived and coherent excitons in carbon nanotube quantum dots. *Nature Nanotechnology*, 8(7):502–505, 2013. Référencé en p. 75.
- [155] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Henrich, M. Kappes, R. Weiss et F. Jellen. Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(21):4002–4005, 2001. Référencé en p. 84.
- [156] J. Hong, E. Bekyarova, P. Liang, W. A. de Heer, R. C. Haddon et S. Khizroev. Room-temperature magnetic ordering in functionalized graphene. *Scientific Reports*, 2:624, 2012. Référencé en p. 221.
- [157] J. Hong, S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, N. Amos, D. Litvinov, C. Berger, W. A. de Heer, S. Khizroev et R. C. Haddon. Effect of nitrophenyl functionalization on the magnetic properties of epitaxial graphene. *Small*, 7(9):1175–1180, 2011. Référencé en pp. 13, 14, 175.
- [158] J. Horng, C.-F. Chen, B. Geng, C. Girit, Y. Zhang, Z. Hao, H. A. Bechtel, M. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen et F. Wang. Drude conductivity of Dirac fermions in graphene. *Physical Review B*, 83(16):165113, 2011. Référencé en pp. 31, 43.
- [159] H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis et R. C. Haddon. Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Addition of Dichlorocarbene. *Journal of the American Chemical Society*, 125(48):14893–14900, 2003. Référencé en pp. 70, 71, 122, 149, 221.

- [160] E. H. Hwang et S. Das Sarma. Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene. *Physical Review B*, 75(20):205418, 2007. Référencé en pp. 30, 31, 39.
- [161] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991. Référencé en pp. 50, 51.
- [162] S. Iijima et T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603–605, 1993. Référencé en p. 51.
- [163] M. E. Itkis, S. Niyogi, M. E. Meng, M. A. Hamon, H. Hu et R. C. Haddon. Spectroscopic Study of the Fermi Level Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 2(2):155–159, 2002. Référencé en pp. 71, 104, 122, 141, 145.
- [164] M. Jablan, H. Buljan et M. Soljačić. Plasmonics in graphene at infrared frequencies. *Physical Review B*, 80(24):245435, 2009. Référencé en pp. 31, 39.
- [165] M. Jablan, M. Soljačić et H. Buljan. Unconventional plasmon-phonon coupling in graphene. *Physical Review B*, 83(16):161409, 2011. Référencé en p. 40.
- [166] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom et H. Dai. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature*, 424(6949):654–657, 2003. Référencé en p. 127.
- [167] G. S. Jeon et G. D. Mahan. Microscopic origin of infrared activity in graphite. *Physical Review B*, 71(18):184306, 2005. Référencé en p. 36.
- [168] G. S. Jeon et G. D. Mahan. Theory of infrared-active phonons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72(15):155415, 2005. Référencé en pp. 55, 56, 65, 108, 119.

- [169] D.-e. Jiang, B. G. Sumpter et S. Dai. How do aryl groups attach to a graphene sheet? *The Journal of Physical Chemistry. B*, 110(47):23628–23632, 2006. Référencé en p. 86.
- [170] Z. Jiang, E. A. Henriksen, L. C. Tung, Y.-J. Wang, M. E. Schwartz, M. Y. Han, P. Kim et H. L. Stormer. Infrared Spectroscopy of Landau Levels of Graphene. *Physical Review Letters*, 98(19):197403, 2007. Référencé en p. 40.
- [171] L. Jiao, B. Fan, X. Xian, Z. Wu, J. Zhang et Z. Liu. Creation of nanostructures with poly(methyl methacrylate)-mediated nanotransfer printing. *Journal of the American Chemical Society*, 130(38):12612–3, 2008. Référencé en p. 97.
- [172] Z. Jin, T. P. McNicholas, C.-J. Shih, Q. H. Wang, G. L. C. Paulus, A. J. Hilmer, S. Shimizu et M. S. Strano. Click Chemistry on Solution-Dispersed Graphene and Monolayer CVD Graphene. *Chemistry of Materials*, 23(14):3362–3370, 2011. Référencé en p. 171.
- [173] Y. S. Joe, A. M. Satanin et C. S. Kim. Classical analogy of Fano resonances. *Physica Scripta*, 74(2):259–66, 2006. Référencé en p. 78.
- [174] A. C. Johnson, C. M. Marcus, M. P. Hanson et A. C. Gossard. Coulomb-Modified Fano Resonance in a One-Lead Quantum Dot. *Physical Review Letters*, 93(10):106803, 2004. Référencé en p. 77.
- [175] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis et R. Saito. Resonance Raman spectroscopy (n,m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71(7):075401, 2005. Référencé en p. 64.
- [176] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito et G. F. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011. Référencé en pp. 16, 17, 44, 45, 47, 73, 74, 119.

- [177] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Le-frant, P. Deniard, R. Lee et J. E. Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388(6644): 756–758, 1997. Référencé en p. 50.
- [178] L. Ju, B. Geng, J. Horng, C. Girit, M. Martin, Z. Hao, H. A. Bechtel, X. Liang, A. Zettl, Y. R. Shen et F. Wang. Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials. *Nature Nanotechnology*, 6(10):630–634, 2011. Référencé en pp. 31, 40, 223.
- [179] S.-Y. Ju, W. P. Kopcha et F. Papadimitrakopoulos. Brightly Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes via an Oxygen-Excluding Surfactant Organization. *Science*, 323(5919):1319–1323, 2009. Référencé en p. 74.
- [180] K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao et R. C. Haddon. Covalent Bond Formation to a Carbon Nanotube Metal. *Science*, 301(5639):1501, 2003. Référencé en pp. 66, 71, 84, 104, 142, 221.
- [181] T. Kampfrath, K. von Volkman, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, M. Krenz, C. Frischkorn, M. Wolf et L. Perfetti. Mechanism of the Far-Infrared Absorption of Carbon-Nanotube Films. *Physical Review Letters*, 101(26):267403, 2008. Référencé en pp. 72, 104, 141.
- [182] C. L. Kane et E. J. Mele. Size, Shape, and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 78(10):1932–1935, 1997. Référencé en pp. 62, 71, 141.
- [183] C. Kang, I. H. Maeng, S. J. Oh, S. C. Lim, K. H. An, Y. H. Lee et J.-H. Son. Terahertz optical and electrical properties of hydrogen-functionalized carbon nanotubes. *Physical Review B*, 75(8):085410, 2007. Référencé en p. 141.
- [184] N. Karousis, N. Tagmatarchis et D. Tasis. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews*, 110(9):5366–5397, 2010. Référencé en pp. 88, 127, 148.

- [185] J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D. N. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper et H. Zandbergen. Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 221:53–58, 1994. Référencé en p. 68.
- [186] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka et Y. Achiba. Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Synthetic Metals*, 103(1-3):2555–2558, 1999. Référencé en pp. 64, 113.
- [187] D. V. Kazachkin, Y. Nishimura, H. A. Witek, S. Irle et E. Borguet. Dramatic reduction of IR vibrational cross sections of molecules encapsulated in carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 133(21):8191–8198, 2011. Référencé en pp. 71, 149, 223.
- [188] J. Y. Kim, C. Lee, S. Bae, K. S. Kim, B. H. Hong et E. J. Choi. Far-infrared study of substrate-effect on large scale graphene. *Applied Physics Letters*, 98(20):201907, 2011. Référencé en p. 43.
- [189] K. Kim, S. Coh, L. Tan, W. Regan, J. Yuk, E. Chatterjee, M. Crommie, M. Cohen, S. Louie et A. Zettl. Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene : Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure. *Physical Review Letters*, 108(24):246103, 2012. Référencé en pp. 16, 48, 188.
- [190] P. Kim, T. W. Odom, J.-L. Huang et C. M. Lieber. Electronic Density of States of Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotubes: Van Hove Singularities and End States. *Physical Review Letters*, 82(6):1225–1228, 1999. Référencé en p. 62.
- [191] U. J. Kim, X. M. Liu, C. A. Furtado, G. Chen, R. Saito, J. Jiang, M. S. Dresselhaus et P. C. Eklund. Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(15):157402, 2005. Référencé en pp. 68, 104.

- [192] U. J. Kim, C. A. Furtado, X. Liu, G. Chen et P. C. Eklund. Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(44):15437–15445, 2005. Référencé en p. 68.
- [193] C. T. Kingston, Z. J. Jakubek, S. Dénommée et B. Simard. Efficient laser synthesis of single-walled carbon nanotubes through laser heating of the condensing vaporization plume. *Carbon*, 42(8-9):1657–1664, 2004. Référencé en pp. 50, 89.
- [194] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell et D. E. Resasco. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts. *Chemical Physics Letters*, 317(3–5):497–503, 2000. Référencé en p. 50.
- [195] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2^e édition, 2012. Référencé en p. xxx.
- [196] K. Kobayashi, H. Aikawa, A. Sano, S. Katsumoto et Y. Iye. Fano resonance in a quantum wire with a side-coupled quantum dot. *Physical Review B*, 70(3):035319, 2004. Référencé en p. 77.
- [197] W. Kohn. IMAGE OF THE FERMI SURFACE IN THE VIBRATION SPECTRUM OF A METAL. *Physical Review Letters*, 2(9):393–394, 1959. Référencé en pp. 19, 46.
- [198] F. H. L. Koppens, D. E. Chang et F. J. García de Abajo. Graphene Plasmonics : A Platform for Strong Light—Matter Interactions. *Nano Letters*, 11(8):3370–3377, 2011. Référencé en p. 39.
- [199] C. Kramberger, R. Hambach, C. Giorgetti, M. Rümmeli, M. Knupfer, J. Fink, B. Büchner, L. Reining, E. Einarsson, S. Maruyama, F. Sottile, K. Hannewald, V. Olevano, A. Marinopoulos et T. Pichler. Linear Plasmon Dispersion in

- Single-Wall Carbon Nanotubes and the Collective Excitation Spectrum of Graphene. *Physical Review Letters*, 100(19):196803, 2008. Référencé en p. 66.
- [200] V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anissimova, K. S. Novoselov et A. K. Geim. Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption. *Physical Review B*, 81(15):155413, 2010. Référencé en p. 32.
- [201] M. Kroner, A. O. Govorov, S. Remi, B. Biedermann, S. Seidl, A. Badolato, P. M. Petroff, W. Zhang, R. Barbour, B. D. Gerardot, R. J. Warburton et K. Karrai. The nonlinear Fano effect. *Nature*, 451(7176):311–314, 2008. Référencé en p. 77.
- [202] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(14):162–163, 1985. Référencé en p. 48.
- [203] U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfänder, P. Bernier, C. Journet et C. Thomsen. Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 294:237–240, 1998. Référencé en pp. 68, 104.
- [204] U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfänder, C. Journet, P. Bernier et C. Thomsen. Infrared Reflectance of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Synthetic Metals*, 103:2506–2507, 1999. Référencé en p. 68.
- [205] A. Kuzmenko, L. Benfatto, E. Cappelluti, I. Crassee, D. van der Marel, P. Blake, K. Novoselov et A. Geim. Gate Tunable Infrared Phonon Anomalies in Bilayer Graphene. *Physical Review Letters*, 103(11):116804, 2009. Référencé en pp. 37, 77, 83, 124, 177, 203, 204, 207, 209, 212, 214.
- [206] A. B. Kuzmenko, I. Crassee, D. van der Marel, P. Blake et K. S. Novoselov. Determination of the gate-tunable band gap and tight-binding parameters in bilayer graphene using infrared spectroscopy. *Physical Review B*, 80(16):165406, 2009. Référencé en p. 40.

- [207] A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone et D. van der Marel. Universal Optical Conductance of Graphite. *Physical Review Letters*, 100(11):117401, 2008. Référencé en pp. 29, 33.
- [208] J. Kyoung, E. Y. Jang, M. D. Lima, H.-R. Park, R. O. Robles, X. Lepró, Y. H. Kim, R. H. Baughman et D.-S. Kim. A reel-wound carbon nanotube polarizer for terahertz frequencies. *Nano Letters*, 11(10):4227–4231, 2011. Référencé en p. 72.
- [209] F. Lapointe, E. Gaufrès, I. Tremblay, N. Tang, P. Desjardins et R. Martel. Fano Resonances in the Midinfrared Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 109(9):097402, 2012. Référencé en pp. 67, 138.
- [210] M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz et F. Mauri. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion : Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite. *Physical Review B*, 78(8):081406, 2008. Référencé en pp. 18, 19, 21.
- [211] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. Ferrari et J. Robertson. Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes. *Physical Review B*, 73(15):155426, 2006. Référencé en pp. 105, 114, 115.
- [212] A. J. Lee, X. Wang, L. J. Carlson, J. A. Smyder, B. Loesch, X. Tu, M. Zheng et T. D. Krauss. Bright fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 11(4):1636–1640, 2011. Référencé en p. 74.
- [213] C. Lee, J. Y. Kim, S. Bae, K. S. Kim, B. H. Hong et E. J. Choi. Optical response of large scale single layer graphene. *Applied Physics Letters*, 98(7):071905, 2011. Référencé en p. 43.
- [214] P. A. Lee et T. V. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 57(2):287–337, 1985. Référencé en p. 127.

- [215] J. Lefebvre, D. G. Austing, J. Bond et P. Finnie. Photoluminescence Imaging of Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 6(8):1603–1608, 2006. Référencé en p. 74.
- [216] T. Lefèvre, F. Paquet-Mercier, S. Lesage, M.-E. Rousseau, S. Bédard et M. Pézolet. Study by Raman spectromicroscopy of the effect of tensile deformation on the molecular structure of Bombyx mori silk. *Vibrational Spectroscopy*, 51(1):136–141, 2009. Référencé en p. 166.
- [217] P. L. Lévesque, S. S. Sabri, C. M. Aguirre, J. Guillemette, M. Siaj, P. Desjardins, T. Szkopek et R. Martel. Probing charge transfer at surfaces using graphene transistors. *Nano Letters*, 11(1):132–137, 2011. Référencé en pp. 26, 27, 28, 170, 207.
- [218] L. Levi, M. Rechtsman, B. Freedman, T. Schwartz, O. Manela et M. Segev. Disorder-enhanced transport in photonic quasicrystals. *Science*, 332(6037):1541–1544, 2011. Référencé en p. 127.
- [219] A. Lherbier, B. Biel, Y.-M. Niquet et S. Roche. Transport Length Scales in Disordered Graphene-Based Materials: Strong Localization Regimes and Dimensionality Effects. *Physical Review Letters*, 100(3):036803, 2008. Référencé en p. 177.
- [220] G. Li, A. Luican, J. M. B. Lopes dos Santos, A. H. Castro Neto, A. Reina, J. Kong et E. Y. Andrei. Observation of Van Hove singularities in twisted graphene layers. *Nature Physics*, 6(2):109–113, 2009. Référencé en p. 16.
- [221] W. Li, B. Chen, C. Meng, W. Fang, Y. Xiao, X. Li, Z. Hu, Y. Xu, L. Tong, H. Wang, W. Liu, J. Bao et Y. R. Shen. Ultrafast All-Optical Graphene Modulator. *Nano Letters*, 2014. Référencé en pp. 42, 44.
- [222] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo et R. S. Ruoff. Large-area synthesis of

- high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932): 1312–4, 2009. Référencé en pp. 96, 97.
- [223] Z. Q. Li, E. A. Henriksen, Z. Jiang, Z. Hao, M. C. Martin, P. Kim, H. L. Stormer et D. N. Basov. Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy. *Nature Physics*, 4(7):532–535, 2008. Référencé en pp. 34, 43.
- [224] Z. Li, C. H. Lui, E. Cappelluti, L. Benfatto, K. F. Mak, G. L. Carr, J. Shan et T. F. Heinz. Structure-Dependent Fano Resonances in the Infrared Spectra of Phonons in Few-Layer Graphene. *Physical Review Letters*, 108(15):156801, 2012. Référencé en pp. 35, 38, 124, 177.
- [225] Y. T. Liang et M. C. Hersam. Towards Rationally Designed Graphene-Based Materials and Devices. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213(10-11): 1091–1100, 2012. Référencé en p. 86.
- [226] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert et R. E. Smalley. Fullerene pipes. *Science*, 280(5367):1253–1256, 1998. Référencé en pp. 85, 89.
- [227] M. Liu, X. Yin, E. Ulin-Avila, B. Geng, T. Zentgraf, L. Ju, F. Wang et X. Zhang. A graphene-based broadband optical modulator. *Nature*, 474(7349):64–67, 2011. Référencé en pp. 34, 42.
- [228] M. Liu, X. Yin et X. Zhang. Double-Layer Graphene Optical Modulator. *Nano Letters*, 12(3):1482–1485, 2012. Référencé en p. 42.
- [229] Z. Liu, X. Lu, P. Peng, W. Wu, S.-S. Pei, Q. Yu et J. Bao. Room-temperature Fano resonance tunable by chemical doping in few-layer graphene synthesized by chemical-vapor deposition. *Physical Review B*, 82(15):155435, 2010. Référencé en pp. 38, 177, 204.
- [230] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang et J. M. Tour. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene

- sheets. *Journal of the American Chemical Society*, 130(48):16201–16206, 2008. Référencé en pp. 88, 167.
- [231] J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres et A. H. Castro Neto. Graphene Bilayer with a Twist: Electronic Structure. *Physical Review Letters*, 99(25):256802, 2007. Référencé en p. 16.
- [232] A. López-Bezanilla, F. Triozon, S. Latil, X. Blase et S. Roche. Effect of the chemical functionalization on charge transport in carbon nanotubes at the mesoscopic scale. *Nano Letters*, 9(3):940–944, 2009. Référencé en p. 86.
- [233] T. Low et P. Avouris. Graphene Plasmonics for Terahertz to Mid-Infrared Applications. *ACS Nano*, 8(2):1086–1101, 2014. Référencé en pp. 39, 223.
- [234] T. Low, F. Guinea, H. Yan, F. Xia et P. Avouris. Novel Midinfrared Plasmonic Effects in Bilayer Graphene. *Physical Review Letters*, 112(11):116801, 2014. Référencé en p. 40.
- [235] C.-C. Lu, Y.-C. Lin, Z. Liu, C.-H. Yeh, K. Suenaga et P.-W. Chiu. Twisting bilayer graphene superlattices. *ACS Nano*, 7(3):2587–2594, 2013. Référencé en p. 16.
- [236] M. Lucchese, F. Stavale, E. M. Ferreira, C. Vilani, M. Moutinho, R. B. Capaz, C. Achete et A. Jorio. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5):1592–1597, 2010. Référencé en pp. 47, 149, 169.
- [237] C. H. Lui, E. Cappelluti, Z. Li et T. F. Heinz. Tunable Infrared Phonon Anomalies in Trilayer Graphene. *Physical Review Letters*, 110(18):185504, 2013. Référencé en p. 38.
- [238] C. H. Lui, Z. Li, K. F. Mak, E. Cappelluti et T. F. Heinz. Observation of an electrically tunable band gap in trilayer graphene. *Nature Physics*, 7(12):944–947, 2011. Référencé en p. 35.

- [239] C. H. Lui, L. Liu, K. F. Mak, G. W. Flynn et T. F. Heinz. Ultraflat graphene. *Nature*, 462(7271):339–41, 2009. Référencé en p. 11.
- [240] B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Gies-sen et C. T. Chong. The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Nature Materials*, 9(9):707–715, 2010. Référencé en p. 77.
- [241] H. Luo, T. Xiang, X. Wang, Z. Su et L. Yu. Fano Resonance for Anderson Impurity Systems. *Physical Review Letters*, 92(25):256602, 2004. Référencé en p. 77.
- [242] X. Luo, T. Qiu, W. Lu et Z. Ni. Plasmons in graphene: Recent progress and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74(11):351–376, 2013. Référencé en pp. 31, 39, 142.
- [243] Y.-Z. Ma, M. W. Graham, M. A. Prantil, A. J. Van Tassle et G. R. Fleming. Vibrational Spectra and Dynamics of Electronically Excited Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(50): 16030–16034, 2008. Référencé en p. 69.
- [244] G. D. Mahan. *Many-Particle Physics*. Plenum Press, New York, 2^e édition, 1990. Référencé en pp. 77, 165, 199.
- [245] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, New York, 2007. Référencé en p. 65.
- [246] K. F. Mak, L. Ju, F. Wang et T. F. Heinz. Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet. *Solid State Communications*, 152 (15):1341–1349, 2012. Référencé en pp. 31, 32, 43, 142.
- [247] K. F. Mak, C. H. Lui, J. Shan et T. F. Heinz. Observation of an Electric-Field-Induced Band Gap in Bilayer Graphene by Infrared Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 102(25):256405, 2009. Référencé en p. 40.

- [248] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, J. A. Misewich et T. F. Heinz. The evolution of electronic structure in few-layer graphene revealed by optical spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(34): 14999–15004, 2010. Référencé en p. 35.
- [249] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich et T. F. Heinz. Measurement of the Optical Conductivity of Graphene. *Physical Review Letters*, 101(19):196405, 2008. Référencé en pp. 29, 33, 34.
- [250] K. F. Mak, J. Shan et T. F. Heinz. Electronic Structure of Few-Layer Graphene: Experimental Demonstration of Strong Dependence on Stacking Sequence. *Physical Review Letters*, 104(17):176404, 2010. Référencé en p. 35.
- [251] K. F. Mak, J. Shan et T. F. Heinz. Seeing Many-Body Effects in Single- and Few-Layer Graphene: Observation of Two-Dimensional Saddle-Point Excitons. *Physical Review Letters*, 106(4):046401, 2011. Référencé en pp. 32, 33, 34, 36, 77.
- [252] L. M. Malard, M. H. D. Guimarães, D. L. Mafra, M. S. C. Mazzoni et A. Jorio. Group-theory analysis of electrons and phonons in N-layer graphene systems. *Physical Review B*, 79(12):125426, 2009. Référencé en p. 17.
- [253] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6):51–87, 2009. Référencé en pp. 21, 44, 45.
- [254] M. Manzardo, E. Cappelluti, E. van Heumen et A. B. Kuzmenko. Infrared phonon activity in pristine graphite. *Physical Review B*, 86(5):054302, 2012. Référencé en p. 36.
- [255] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel et P. Avouris. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 73(17): 2447–2449, 1998. Référencé en p. 2.

- [256] C. Mattevi, H. Kim et M. Chhowalla. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10):3324, 2011. Référencé en p. 96.
- [257] J. Maultzsch, S. Reich et C. Thomsen. Raman scattering in carbon nanotubes revisited. *Physical Review B*, 65(23):233402, 2002. Référencé en p. 197.
- [258] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt et P. Ordejón. Phonon Dispersion in Graphite. *Physical Review Letters*, 92(7):075501, 2004. Référencé en pp. 19, 22.
- [259] D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. J. Yates, J. Liu et R. E. Smalley. Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes : Ozone Oxidation at 298 K. *Journal of the American Chemical Society*, 122(10):2383–2384, 2000. Référencé en pp. 70, 149.
- [260] E. McCann, K. Kechedzhi, V. I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando et B. L. Altshuler. Weak-Localization Magnetoresistance and Valley Symmetry in Graphene. *Physical Review Letters*, 97(14):146805, 2006. Référencé en p. 177.
- [261] E. McCann et V. I. Fal'ko. Landau-Level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer. *Physical Review Letters*, 96(8):086805, 2006. Référencé en p. 23.
- [262] N. D. Mermin. Crystalline Order in Two Dimensions. *Physical Review*, 176(1):250–254, 1968. Référencé en p. 11.
- [263] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth et S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131):60–63, 2007. Référencé en p. 11.
- [264] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge et J. L. Margrave. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 296(1-2):188–194, 1998. Référencé en p. 86.

- [265] A. Miroshnichenko, S. Mingaleev, S. Flach et Y. Kivshar. Nonlinear Fano resonance and bistable wave transmission. *Physical Review E*, 71(3):036626, 2005. Référencé en p. 77.
- [266] A. E. Miroshnichenko, S. Flach et Y. S. Kivshar. Fano resonances in nanoscale structures. *Reviews of Modern Physics*, 82(3):2257–2298, 2010. Référencé en pp. 77, 78.
- [267] K. S. Mistry, B. A. Larsen et J. L. Blackburn. High-Yield Dispersions of Large-Diameter Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes with Tunable Narrow Chirality Distributions. *ACS Nano*, 7(3):2231–2239, 2013. Référencé en p. 3.
- [268] Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu et K. Matsuda. Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification. *Nature Photonics*, 7(9):715–719, 2013. Référencé en p. 75.
- [269] M. Monthieux et V. L. Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9):1621–1623, 2006. Référencé en p. 50.
- [270] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang et A. K. Geim. Strong Suppression of Weak Localization in Graphene. *Physical Review Letters*, 97(1):016801, 2006. Référencé en p. 177.
- [271] S. H. Mousavi, I. N. Kholmanov, K. B. Alici, D. Purtseladze, N. Arju, K. Tatar, D. Y. Fozdar, J. W. Suk, Y. Hao, A. B. Khanikaev, R. S. Ruoff et G. Shvets. Inductive Tuning of Fano-Resonant Metasurfaces Using Plasmonic Response of Graphene in the Mid-Infrared. *Nano Letters*, 13(3):1111–1117, 2013. Référencé en p. 40.
- [272] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres et A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transpa-

- rency of graphene. *Science*, 320(5881):1308, 2008. Référencé en pp. 29, 30, 33, 34.
- [273] R. R. Nair, M. Sepioni, I.-L. Tsai, O. Lehtinen, J. Keinonen, A. V. Krasheninikov, T. Thomson, A. K. Geim et I. V. Grigorieva. Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects. *Nature Physics*, 8(3):199–202, 2012. Référencé en pp. 13, 86.
- [274] R. J. Nemanich, G. Lucovsky et S. A. Solin. Infrared active optical vibrations of graphite. *Solid State Communications*, 23(2):117–120, 1977. Référencé en pp. 18, 35, 205.
- [275] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Y. You et Z. Shen. Reduction of Fermi velocity in folded graphene observed by resonance Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 77(23):235403, 2008. Référencé en p. 16.
- [276] S. Niyogi, E. Bekyarova, J. Hong, S. Khizroev, C. Berger, W. de Heer et R. C. Haddon. Covalent Chemistry for Graphene Electronics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(19):2487–2498, 2011. Référencé en pp. 11, 13, 84, 86, 127, 167, 170, 221.
- [277] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos et A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, 2005. Référencé en pp. 2, 22, 177.
- [278] 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(5696):666–9, 2004. Référencé en pp. 8, 177.
- [279] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman et R. E. Smalley. Band Gap Fluorescence from Individual Single-

- Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 297(5581):593–596, 2002. Référencé en pp. 67, 74.
- [280] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn et E. Rotenberg. Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. *Science*, 313(5789):951–954, 2006. Référencé en p. 23.
- [281] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo et L. M. K. Vandersypen. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nature Materials*, 7(2):151–157, 2008. Référencé en p. 31.
- [282] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung et C. M. Lieber. Energy Gaps in "Metallic" Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 292(5517):702–705, 2001. Référencé en pp. 62, 71, 72, 141.
- [283] M. Paillet, T. Michel, J. Meyer, V. Popov, L. Henrard, S. Roth et J.-L. Sauvajol. Raman Active Phonons of Identified Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 96(25):257401, 2006. Référencé en pp. 74, 119.
- [284] H. Park, A. Afzali, S.-J. Han, G. S. Tulevski, A. D. Franklin, J. Tersoff, J. B. Hannon et W. Haensch. High-density integration of carbon nanotubes via chemical self-assembly. *Nature Nanotechnology*, 7:787–791, 2012. Référencé en p. 3.
- [285] G. L. C. Paulus, Q. H. Wang et M. S. Strano. Covalent electron transfer chemistry of graphene with diazonium salts. *Accounts of chemical research*, 46(1):160–170, 2013. Référencé en pp. 86, 167, 170.
- [286] A. Pekker, A. Botos, A. Ruzsnyak, J. Koltai, J. Kürti et K. Kamarás. Vibrational Signatures in the Infrared Spectra of Single-and Double-Walled Carbon Nanotubes and Their Diameter Dependence. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2:2079–2082, 2011. Référencé en pp. 70, 104.

- [287] A. Pekker et K. Kamarás. Wide-range optical studies on various single-walled carbon nanotubes : Origin of the low-energy gap. *Physical Review B*, 84(7): 075475, 2011. Référencé en pp. 72, 104, 141.
- [288] V. Perebeinos, J. Tersoff et P. Avouris. Effect of Exciton-Phonon Coupling in the Calculated Optical Absorption of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 94(2):027402, 2005. Référencé en p. 70.
- [289] V. Perebeinos, J. Tersoff et P. Avouris. Electron-Phonon Interaction and Transport in Semiconducting Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 94(8): 086802, 2005. Référencé en p. 105.
- [290] V. M. Pereira, F. Guinea, J. M. B. Lopes dos Santos, N. M. R. Peres et A. H. Castro Neto. Disorder Induced Localized States in Graphene. *Physical Review Letters*, 96(3):036801, 2006. Référencé en pp. 11, 42, 88, 177.
- [291] V. M. Pereira, J. M. B. Lopes dos Santos et A. H. Castro Neto. Modeling disorder in graphene. *Physical Review B*, 77(11):115109, 2008. Référencé en pp. 11, 42.
- [292] N. M. R. Peres, F. Guinea et A. H. Castro Neto. Coulomb interactions and ferromagnetism in pure and doped graphene. *Physical Review B*, 72(17):174406, 2005. Référencé en p. 13.
- [293] N. M. R. Peres, F. Guinea et A. H. Castro Neto. Electronic properties of disordered two-dimensional carbon. *Physical Review B*, 73(12):125411, 2006. Référencé en pp. 11, 29, 42.
- [294] L. Perfetti, T. Kampfrath, F. Schapper, A. Hagen, T. Hertel, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, C. Frischkorn et M. Wolf. Ultrafast Dynamics of Delocalized and Localized Electrons in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 96(2): 027401, 2006. Référencé en pp. 72, 141, 145.

- [295] P. Petit, C. Mathis, C. Journet et P. Bernier. Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 305(5-6):370–374, 1999. Référencé en p. 66.
- [296] J. C. Phillips. Covalent Bond in Crystals. I. Elements of a Structural Theory. *Physical Review*, 166(3):832–838, 1968. Référencé en p. 36.
- [297] Y. Piao, B. Meany, L. R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G. C. Schatz et Y. Wang. Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp³ defects. *Nature Chemistry*, 5(10):840–845, 2013. Référencé en p. 75.
- [298] T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, A. Rinzler et R. E. Smalley. Localized and Delocalized Electronic States in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 80(21):4729–4732, 1998. Référencé en p. 66.
- [299] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari et J. Robertson. Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite. *Physical Review Letters*, 93(18):185503, 2004. Référencé en pp. 19, 22.
- [300] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. Ferrari et F. Mauri. Optical phonons in carbon nanotubes : Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects. *Physical Review B*, 75(3):035427, 2007. Référencé en pp. 57, 74, 105, 114.
- [301] A. N. Poddubny, M. V. Rybin, M. F. Limonov et Y. S. Kivshar. Fano interference governs wave transport in disordered systems. *Nature Communications*, 3 (May):914, 2012. Référencé en pp. 77, 127.
- [302] P. Poncharal, A. Ayari, T. Michel et J.-L. Sauvajol. Raman spectra of misoriented bilayer graphene. *Physical Review B*, 78(11):113407, 2008. Référencé en pp. 16, 48, 188.
- [303] K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta et R. L. Opila. Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface

- structure of thermally oxidized silicon. *Journal of Applied Physics*, 87(3):1322, 2000. Référencé en p. 194.
- [304] L. V. Radushkevich et V. M. Lukyanovich. O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 26:88–95, 1952. Référencé en pp. 50, 51.
- [305] S. Reich et C. Thomsen. Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 362(1824):2271–2288, 2004. Référencé en pp. 17, 18, 19, 177.
- [306] S. Reich, C. Thomsen et J. Maultzsch. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2004. Référencé en pp. 54, 55, 119.
- [307] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus et J. Kong. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 9(1):30–35, 2009. Référencé en p. 97.
- [308] A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M. S. Dresselhaus, Z. Liu et J. Kong. Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(46):17741–17744, 2008. Référencé en p. 97.
- [309] L. Ren, Q. Zhang, C. L. Pint, A. K. Wójcik, M. Bunney, T. Arikawa, I. Kawayama, M. Tonouchi, R. H. Hauge, A. A. Belyanin et J. Kono. Collective antenna effects in the terahertz and infrared response of highly aligned carbon nanotube arrays. *Physical Review B*, 87(16):161401, 2013. Référencé en p. 72.
- [310] L. Ren, C. L. Pint, T. Arikawa, K. Takeya, I. Kawayama, M. Tonouchi, R. H. Hauge et J. Kono. Broadband terahertz polarizers with ideal performance based on aligned carbon nanotube stacks. *Nano Letters*, 12(2):787–790, 2012. Référencé en p. 72.

- [311] L. Ren, C. L. Pint, L. G. Booshehri, W. D. Rice, X. Wang, D. J. Hilton, K. Takeya, I. Kawayama, M. Tonouchi, R. H. Hauge et J. Kono. Carbon nanotube terahertz polarizer. *Nano Letters*, 9(7):2610–2613, 2009. Référencé en p. 72.
- [312] L. Ren, Q. Zhang, J. Yao, Z. Sun, R. Kaneko, Z. Yan, S. Nanot, Z. Jin, I. Kawayama, M. Tonouchi, J. M. Tour et J. Kono. Terahertz and infrared spectroscopy of gated large-area graphene. *Nano Letters*, 12(7):3711–3715, 2012. Référencé en pp. 42, 44.
- [313] M. J. Rice. Organic linear conductors as systems for the study of electron-phonon interactions in the organic solid state. *Physical Review Letters*, 37(1):36–39, 1976. Référencé en pp. 36, 82, 83, 177, xxxiii.
- [314] M. J. Rice et H.-Y. Choi. Charged-phonon absorption in doped C₆₀. *Physical Review B*, 45(17):10173–10176, 1992. Référencé en p. 49.
- [315] M. J. Rice, C. B. Duke et N. O. Lipari. Intramolecular vibrational stabilization of the charge density wave state in organic metals. *Solid State Communications*, 17(9):1089–1093, 1975. Référencé en p. xxxiv.
- [316] B. Ruzicka, L. Degiorgi, R. Gaal, L. Thien-Nga, R. Bacsa, J.-P. Salvetat et L. Forró. Optical and dc conductivity study of potassium-doped single-walled carbon nanotube films. *Physical Review B*, 61(4):R2468, 2000. Référencé en p. 122.
- [317] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio et M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 60(3):413–550, 2011. Référencé en pp. 44, 48.
- [318] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus et M. A. Pimenta. Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering. *Physical Review Letters*, 88(2):027401, 2001. Référencé en p. 68.

- [319] R. Saito, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998. Référencé en pp. 9, 10, 24, 51, 52, 60, 70.
- [320] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} . *Physical Review B*, 46(3):1804–1811, 1992. Référencé en p. 60.
- [321] G. G. Samsonidze, E. B. Barros, R. Saito, J. Jiang, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus. Electron-phonon coupling mechanism in two-dimensional graphite and single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 75(15):155420, 2007. Référencé en p. 105.
- [322] S. Sarkar, E. Bekyarova et R. C. Haddon. Covalent chemistry in graphene electronics. *Materials Today*, 15(6):276–285, 2012. Référencé en p. 86.
- [323] J.-L. Sauvajol, E. Anglaret, S. Rols et L. Alvarez. Phonons in single wall carbon nanotube bundles. *Carbon*, 40:1697–1714, 2002. Référencé en p. 119.
- [324] K. Sbai, A. Rahmani, H. Chadli, J.-L. Bantignies, P. Hermet et J.-L. Sauvajol. Infrared Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(25):12388–12393, 2006. Référencé en p. 70.
- [325] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson et K. S. Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9):652–655, 2007. Référencé en p. 27.
- [326] J. Schiefele, J. Pedrós, F. Sols, F. Calle et F. Guinea. Coupling Light into Graphene Plasmons through Surface Acoustic Waves. *Physical Review Letters*, 111(23):237405, 2013. Référencé en p. 40.
- [327] G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, J.-P. Bourgoin et P. Chenevier. Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences. *Chemistry: A European Journal*, 15(9):2101–2110, 2009. Référencé en pp. 86, 87, 148.

- [328] H. Schmidt, K. L. Campman, A. C. Gossard et A. Imamoğlu. Tunneling induced transparency: Fano interference in intersubband transitions. *Applied Physics Letters*, 70(25):3455–3457, 1997. Référencé en p. 77.
- [329] F. Schwierz. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 5(7):487–496, 2010. Référencé en p. 3.
- [330] B. Sensale-Rodriguez, R. Yan, M. M. Kelly, T. Fang, K. Tahy, W. S. Hwang, D. Jena, L. Liu et H. G. Xing. Broadband graphene terahertz modulators enabled by intraband transitions. *Nature Communications*, 3:780, 2012. Référencé en p. 44.
- [331] B. Sensale-Rodriguez, R. Yan, S. Rafique, M. Zhu, W. Li, X. Liang, D. Gundlach, V. Protasenko, M. M. Kelly, D. Jena, L. Liu et H. G. Xing. Extraordinary control of terahertz beam reflectance in graphene electro-absorption modulators. *Nano Letters*, 12(9):4518–4522, 2012. Référencé en p. 44.
- [332] S. Shallcross, S. Sharma, E. Kandelaki et O. A. Pankratov. Electronic structure of turbostratic graphene. *Physical Review B*, 81(16):165105, 2010. Référencé en pp. 15, 16.
- [333] R. Sharma, J. H. Baik, C. J. Perera et M. S. Strano. Anomalously large reactivity of single graphene layers and edges toward electron transfer chemistries. *Nano Letters*, 10(2):398–405, 2010. Référencé en p. 88.
- [334] M. V. Shuba, A. G. Paddubskaya, A. O. Plyushch, P. P. Kuzhir, G. Y. Slepian, S. A. Maksimenko, V. K. Ksenevich, P. Buka, D. Seliuta, I. Kasalynas, J. Macutkevici, G. Valusis, C. Thomsen et A. Lakhtakia. Experimental evidence of localized plasmon resonance in composite materials containing single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 85:165435, 2012. Référencé en pp. 65, 72, 139, 141, 142.

- [335] M. M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H.-Y. Chen, H.-S. P. Wong et S. Mitra. Carbon nanotube computer. *Nature*, 501(7468):526–530, 2013. Référencé en p. 2.
- [336] A. Sinitskii, A. Dimiev, D. A. Corley, A. A. Fursina, D. V. Kosynkin et J. M. Tour. Kinetics of diazonium functionalization of chemically converted graphene nanoribbons. *ACS Nano*, 4(4):1949–1954, 2010. Référencé en pp. 88, 167.
- [337] G. Y. Slepyan, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia, O. Yevtushenko et A. V. Gusakov. Electrodynamics of carbon nanotubes: Dynamic conductivity, impedance boundary conditions, and surface wave propagation. *Physical Review B*, 60(24):17136–17149, 1999. Référencé en p. 65.
- [338] G. Y. Slepyan, M. V. Shuba et S. A. Maksimenko. Theory of optical scattering by achiral carbon nanotubes and their potential as optical nanoantennas. *Physical Review B*, 73(19):195416, 2006. Référencé en pp. 65, 72, 129, 141, 142.
- [339] G. Y. Slepyan, M. V. Shuba, S. A. Maksimenko, C. Thomsen et A. Lakhtakia. Terahertz conductivity peak in composite materials containing carbon nanotubes: Theory and interpretation of experiment. *Physical Review B*, 81:205423, 2010. Référencé en pp. 65, 72, 129, 141, 142, 145, 147, xxxv.
- [340] G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 3^e édition, 2000. Référencé en p. 194.
- [341] Y.-W. Son, M. L. Cohen et S. G. Louie. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444(7117):347–349, 2006. Référencé en p. 221.
- [342] T. S. Sreeprasad et V. Berry. How do the electrical properties of graphene change with its functionalization? *Small*, 9(3):341–350, 2013. Référencé en p. 88.

- [343] E. Stolyarova, K. T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen et G. W. Flynn. High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(22):9209–9212, 2007. Référencé en p. 10.
- [344] A. J. Stone et D. J. Wales. THEORETICAL STUDIES OF ICOSAHEDRAL C_{60} AND SOME RELATED SPECIES. *Chemical Physics Letters*, 128(5,6):501–503, 1986. Référencé en p. 12.
- [345] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour et R. E. Smalley. Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization. *Science*, 301(5639):1519–1522, 2003. Référencé en pp. 84, 85, 88, 128, 138, 142, 153.
- [346] T.-T. Tang, Y. Zhang, C.-H. Park, B. Geng, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, S. G. Louie, Y. R. Shen et F. Wang. A tunable phonon-exciton Fano system in bilayer graphene. *Nature Nanotechnology*, 5(1):32–36, 2010. Référencé en pp. 36, 37, 124, 177, 203, 204, 212.
- [347] D. B. Tanner, C. S. Jacobsen, A. A. Bright et A. J. Heeger. Infrared studies of the energy gap and electron-phonon interaction in potassium-tetracyanoquinodimethane (K-TCNQ). *Physical Review B*, 16(8):3283–3290, 1977. Référencé en p. 82.
- [348] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren et C. Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393(6680):49–52, 1998. Référencé en p. 2.
- [349] H. Terrones, R. Lv, M. Terrones et M. S. Dresselhaus. The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons. *Reports on Progress in Physics*, 75(6):062501, 2012. Référencé en pp. 10, 11, 12, 13.

- [350] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer et R. E. Smalley. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*, 273(5274):483–487, 1996. Référencé en p. 50.
- [351] C. Thomsen et S. Reich. Double resonant raman scattering in graphite. *Physical Review Letters*, 85(24):5214–5217, 2000. Référencé en pp. 68, 197.
- [352] S. Thongrattanasiri, F. H. L. Koppens et F. J. García de Abajo. Complete Optical Absorption in Periodically Patterned Graphene. *Physical Review Letters*, 108(4):047401, 2012. Référencé en p. 31.
- [353] S. Thongrattanasiri, I. Silveiro et F. J. García de Abajo. Plasmons in electrostatically doped graphene. *Applied Physics Letters*, 100:201105, 2012. Référencé en p. 39.
- [354] F. V. Tikhonenko, A. A. Kozikov, A. K. Savchenko et R. V. Gorbachev. Transition between Electron Localization and Antilocalization in Graphene. *Physical Review Letters*, 103(22):226801, 2009. Référencé en p. 177.
- [355] J. L. Tomaino, A. D. Jameson, J. W. Kevek, M. J. Paul, A. M. van der Zande, R. A. Barton, P. L. McEuen, E. D. Minot et Y.-S. Lee. Terahertz imaging and spectroscopy of large- area single-layer graphene. *Optics Express*, 19(1):1312–1314, 2011. Référencé en p. 43.
- [356] N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman et B. J. van Wees. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. *Nature*, 448(7153):571–574, 2007. Référencé en p. 221.
- [357] G. Trambly de Laissardière et D. Mayou. Conductivity of graphene with resonant and non resonant adsorbates. *Physical Review Letters*, 111:146601, 2013. Référencé en pp. 42, 177.

- [358] A. Ugawa, A. G. Rinzler et D. B. Tanner. Far-infrared gaps in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 60(16):R11305, 1999. Référencé en pp. 71, 104, 141, 145.
- [359] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea et J. M. Gómez-Rodríguez. Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism. *Physical Review Letters*, 104:096804, 2010. Référencé en p. 13.
- [360] C. Underhill, S. Y. Leung, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus. Infrared and Raman spectroscopy of graphite-ferric chloride. *Solid State Communications*, 29(11):769–774, 1979. Référencé en p. 35.
- [361] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud et J.-Y. Veullen. Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC(000-1): A scanning tunneling microscopy study. *Physical Review B*, 77(16):165415, 2008. Référencé en p. 16.
- [362] J. Wagner et M. Cardona. Electronic Raman scattering in heavily doped p-type germanium. *Physical Review B*, 32(12):8071–8077, 1985. Référencé en p. 77.
- [363] P. R. Wallace. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634, 1947. Référencé en pp. 8, 20.
- [364] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus et T. F. Heinz. The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons. *Science*, 308(5723):838–841, 2005. Référencé en pp. 64, 66.
- [365] F. Wang, Y. Zhang, C. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie et Y. R. Shen. Gate-variable optical transitions in graphene. *Science*, 320(5873):206–209, 2008. Référencé en pp. 30, 34, 35.
- [366] Q. H. Wang, Z. Jin, K. K. Kim, A. J. Hilmer, G. L. C. Paulus, C.-J. Shih, M.-H. Ham, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero et M. S. Strano. Understanding and controlling the substrate effect

- on graphene electron-transfer chemistry via reactivity imprint lithography. *Nature Chemistry*, 4(9):724–732, 2012. Référencé en pp. 88, 167, 170.
- [367] Y. Y. Wang, Z. H. Ni, Z. X. Shen, H. M. Wang et Y. H. Wu. Interference enhancement of Raman signal of graphene. *Applied Physics Letters*, 92(4):043121, 2008. Référencé en p. 191.
- [368] P. Weis, J. L. Garcia-Pomar, M. Höh, B. Reinhard, A. Brodyanski et M. Rahm. Spectrally Wide-Band Terahertz Wave Modulator Based on Optically Tuned Graphene. *ACS Nano*, 6(10):9118–9124, 2012. Référencé en p. 44.
- [369] X. Wu, X. Li, Z. Song, C. Berger et W. A. de Heer. Weak Antilocalization in Epitaxial Graphene: Evidence for Chiral Electrons. *Physical Review Letters*, 98(13):136801, 2007. Référencé en p. 177.
- [370] Y. Wu, J. Maultzsch, E. Knoesel, B. Chandra, M. Huang, M. Sfeir, L. Brus, J. Hone et T. Heinz. Variable Electron-Phonon Coupling in Isolated Metallic Carbon Nanotubes Observed by Raman Scattering. *Physical Review Letters*, 99(2):027402, 2007. Référencé en p. 105.
- [371] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard et A. G. Rinzler. Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science*, 305(5688):1273–1276, 2004. Référencé en pp. 71, 90.
- [372] M. Yamamoto, T. L. Einstein, M. S. Fuhrer et W. G. Cullen. Charge inhomogeneity determines oxidative reactivity of graphene on substrates. *ACS Nano*, 6(9):8335–8341, 2012. Référencé en pp. 88, 167, 170.
- [373] H. Yan, X. Li, B. Chandra, G. Tulevski, Y. Wu, M. Freitag, W. Zhu, P. Avouris et F. Xia. Tunable infrared plasmonic devices using graphene/insulator stacks. *Nature Nanotechnology*, 7(5):330–334, 2012. Référencé en pp. 40, 223.

- [374] H. Yan, Z. Li, X. Li, W. Zhu, P. Avouris et F. Xia. Infrared Spectroscopy of Tunable Dirac Terahertz Magneto-Plasmons in Graphene. *Nano Letters*, 12(7):3766–3771, 2012. Référencé en p. 43.
- [375] H. Yan, T. Low, F. Guinea, F. Xia et P. Avouris. Tunable phonon-induced transparency in bilayer graphene nanoribbons. [arXiv:1310.4394](https://arxiv.org/abs/1310.4394), pages 1–22, 2013. Référencé en pp. 39, 40.
- [376] H. Yan, T. Low, W. Zhu, Y. Wu, M. Freitag, X. Li, P. Avouris et F. Xia. Damping pathways of mid-infrared plasmons in graphene nanostructures. *Nature Photonics*, 7:394–399, 2013. Référencé en pp. 40, 120.
- [377] H. Yan, F. Xia, W. Zhu, M. Freitag, C. Dimitrakopoulos, A. A. Bol, G. Tulevski et P. Avouris. Infrared spectroscopy of wafer-scale graphene. *ACS Nano*, 5(12):9854–9860, 2011. Référencé en pp. 41, 43, 44.
- [378] L. Yang, J. Deslippe, C.-H. Park, M. Cohen et S. Louie. Excitonic Effects on the Optical Response of Graphene and Bilayer Graphene. *Physical Review Letters*, 103(18):186802, 2009. Référencé en p. 32.
- [379] Z. Yao, C. L. Kane et C. Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13):2941–2944, 2000. Référencé en p. 2.
- [380] O. V. Yazyev. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 73(5):056501, 2010. Référencé en p. 13.
- [381] K. Yoshizawa, T. Yumura, T. Yamabe et S. Bandow. The Role of Orbital Interactions in Determining the Interlayer Spacing in Graphite Slabs. *Journal of the American Chemical Society*, 122(48):11871–11875, 2000. Référencé en p. 14.
- [382] P. Y. Yu et M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 3^e édition, 2010. Référencé en p. xxxii.

- [383] S. Yuan, R. Roldán, H. De Raedt et M. I. Katsnelson. Optical conductivity of disordered graphene beyond the Dirac cone approximation. *Physical Review B*, 84(19):195418, 2011. Référencé en p. 42.
- [384] R. Zallen. Symmetry and Reststrahlen in Elemental Crystals. *Physical Review*, 173(3):824–832, 1968. Référencé en pp. 36, 176.
- [385] R. Zan, Q. M. Ramasse, U. Bangert et K. S. Novoselov. Graphene Reknits Its Holes. *Nano Letters*, 12(8):3936–3940, 2012. Référencé en p. 13.
- [386] H. Zhang, E. Bekyarova, J.-W. Huang, Z. Zhao, W. Bao, F. Wang, R. C. Haddon et C. N. Lau. Aryl Functionalization as a Route to Band Gap Engineering in Single Layer Graphene Devices. *Nano Letters*, 11(10):4047–4051, 2011. Référencé en pp. 4, 88, 166, 175.
- [387] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo et Z. Du. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(16):3712–3718, 2003. Référencé en pp. 70, 149.
- [388] L. M. Zhang, Z. Q. Li, D. N. Basov, M. M. Fogler, Z. Hao et M. C. Martin. Determination of the electronic structure of bilayer graphene from infrared spectroscopy. *Physical Review B*, 78(23):235408, 2008. Référencé en pp. 34, 35.
- [389] L. Zhang, X. Tu, K. Welsher, X. Wang, M. Zheng et H. Dai. Optical Characterizations and Electronic Devices of Nearly Pure (10,5) Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 131(7):2454–2455, 2009. Référencé en p. 3.
- [390] Q. Zhang, E. H. Hároz, Z. Jin, L. Ren, X. Wang, R. S. Arvidson, A. Lüttge et J. Kono. Plasmonic nature of the terahertz conductivity peak in single-wall carbon nanotubes. *Nano Letters*, 13(12):5991–5996, 2013. Référencé en pp. 73, 145.

- [391] Y. Zhang, V. W. Brar, C. Girit, A. Zettl et M. F. Crommie. Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene. *Nature Physics*, 5(10):722–726, 2009. Référencé en p. 167.
- [392] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer et P. Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene. *Nature*, 438(7065): 201–204, 2005. Référencé en pp. 8, 177.
- [393] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen et F. Wang. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 459(7248):820–823, 2009. Référencé en pp. 24, 31, 36, 40.
- [394] J. Zhao, H. Park, J. Han et J. P. Lu. Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(14):4227–4230, 2004. Référencé en pp. 88, 128.
- [395] W. Zhou, J. Lee, J. Nanda, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook et J.-C. Idrobo. Atomically localized plasmon enhancement in monolayer graphene. *Nature Nanotechnology*, 7(3):161–165, 2012. Référencé en p. 39.

Annexe I

Relation des observables en spectroscopie et de la conductivité

Nota bene : Le système cgs a été utilisé pour cette section.

La quantité donnée dans les spectres expérimentaux en transmission à incidence normale est l'absorbance A , définie ainsi :

$$A \equiv -\log T, \quad (I.1)$$

$$T = \frac{\hat{T}}{\hat{T}_0} \simeq \frac{I_t}{I_{t,0}}, \quad (I.2)$$

où T est la transmittance, \hat{T} et \hat{T}_0 sont respectivement la transmissivité de l'échantillon et de la référence :

$$\hat{T} = \frac{I_t}{I_{\text{src}} - I_r}, \quad \hat{T}_0 = \frac{I_{t,0}}{I_{\text{src}} - I_{r,0}}, \quad (I.3)$$

I_t est l'intensité (simple faisceau) mesurée au détecteur pour l'échantillon sur le substrat et $I_{t,0}$ est l'intensité mesurée pour la référence (substrat en absence d'échantillon) alors que I_{src} est l'intensité du faisceau incident et I_r et $I_{r,0}$ sont respectivement les intensités des faisceaux réfléchis de l'échantillon et de la référence. I_t et $I_{t,0}$ sont respectivement assimilables à $|E_t|^2$ de l'échantillon et de la référence, les amplitudes des champs électriques transmis. En négligeant les pertes par réflexion, la transmittance T est donnée par l'expression habituelle $I_t/I_{t,0}$ [Équation (I.2)].

Selon [Klingshirn](#), la transmissivité totale \hat{T} d'un échantillon faiblement absorbant est donnée par [195, éq. (3.29b), p. 50] :

$$\hat{T}(\omega) \simeq [1 - \hat{R}(\omega)]^2 e^{-\alpha(\omega)d}, \quad (I.4)$$

où ω est la fréquence de la lumière et α est le coefficient d'extinction global correspondant à la somme des contributions de l'absorption et de la diffusion, c'est-à-dire $\alpha_{\text{abs}} + \alpha_{\text{diff}}$ et d est l'épaisseur du matériau. Si le matériau est un absorbeur puissant, la réflexion à chaque interface ($1 \rightarrow 2$ et $2 \rightarrow 1$) doit être traitée indépendamment et l'Équation (I.4) devient :

$$\hat{T}(\omega) = [1 - \hat{R}^{1 \rightarrow 2}(\omega)] \cdot \exp[-\alpha(\omega)d] \cdot [1 - \hat{R}^{2 \rightarrow 1}(\omega)]. \quad (\text{I.5})$$

La réflectance à incidence normale est définie comme :

$$R = \frac{\hat{R}}{\hat{R}_0} = \frac{I_r}{I_{r,0}}, \quad (\text{I.6})$$

où $\hat{R} = |r|^2 = I_r/I_{\text{src}}$ et $\hat{R}_0 = |r_0|^2 = I_{r,0}/I_{\text{src}}$ sont respectivement la réflectivité de l'échantillon et du substrat, avec les coefficients de réflexion (provenant des équations de Fresnel) de l'échantillon $r = E_r/E_{r,\text{src}}$ et du substrat $r_0 = E_{r,0}/E_{r,\text{src}}$. Finalement, rappelons l'expression de l'indice de réfraction complexe \tilde{n} :

$$\tilde{n} = n + i\kappa = \sqrt{\mu\tilde{\epsilon}}, \quad (\text{I.7})$$

où n est l'indice de réfraction et κ est reliée à l'absorption par la relation (c est la vitesse de la lumière et μ est la perméabilité magnétique) :

$$\alpha_{\text{abs}} = \frac{2\omega}{c} \kappa(\omega). \quad (\text{I.8})$$

Ainsi, la réflectivité à incidence normale pour un faisceau provenant du milieu d'indice \tilde{n}_1 vers le milieu d'indice \tilde{n}_2 peut être calculée par :

$$\hat{R} = |r|^2 = \left| \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \right|^2. \quad (\text{I.9})$$

Pour un indice de réfraction $\tilde{n}_1 = 1$ du milieu environnant, l'expression devient :

$$\hat{R} = \frac{(n_2 - 1)^2 + \kappa_2^2}{(n_2 + 1)^2 + \kappa_2^2}. \quad (\text{I.10})$$

La conductivité complexe $\tilde{\sigma}$ est reliée à l'indice de réfraction complexe \tilde{n} par l'intermédiaire de la fonction diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}$ [Équation (I.7)] [147] :

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon + \frac{4\pi i}{\omega} \tilde{\sigma}, \quad (\text{I.11})$$

$$= \epsilon_1 + i\epsilon_2, \quad (\text{I.12})$$

avec ϵ pour la constante diélectrique redevable aux électrons de cœur et :

$$\epsilon_1 \simeq n^2 + \kappa^2, \quad \epsilon_2 \simeq 2n\kappa. \quad (\text{I.13})$$

Si $\sigma = \text{Re}[\tilde{\sigma}]$, alors $2n\kappa = (4\pi/\omega)\sigma$. Par simple substitution, nous pouvons maintenant relier σ à α_{abs} par l'entremise de κ [382, p. 307] :

$$\alpha_{\text{abs}} = \frac{4\pi\mu\sigma(\omega)}{cn}. \quad (\text{I.14})$$

Par conséquent, l'absorbance est directement proportionnelle à la conductivité $\sigma(\omega)$.

Annexe II

Formalisme du modèle du phonon chargé

Spécifiquement, pour un système formé d'une chaîne linéaire, le modèle du phonon chargé est défini par l'hamiltonien [313] :

$$\begin{aligned} H = \sum_k E_k \theta(E_B - |E_k|) a_k^\dagger a_k + V(\rho_{q_0} + \rho_{-q_0}) \\ + \sum_n \sum_q^G [b_n^\dagger(\mathbf{q}) b_n(\mathbf{q}) + 1/2] \omega_n(\mathbf{q}) \\ + N^{-1/2} \sum_n \sum_q^G g_n Q_n(\mathbf{q}) \rho_{-\mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

Les deux premiers termes correspondent à la partie électronique. Le vecteur d'onde des électrons de conduction est \mathbf{k} . Les électrons sont d'une énergie E_k et ils se déplacent dans un potentiel périodique V de vecteur d'onde \mathbf{q}_0 . Ce potentiel V peut être perçu comme une modulation périodique induite par les dopants complexés à la chaîne du semi-conducteur. L'opérateur de création des électrons de conduction est a_k^\dagger et l'opérateur $\rho_{\mathbf{q}} = \sum_k a_k^\dagger a_{k+\mathbf{q}}$ crée une fluctuation dans la densité électronique de vecteur d'onde \mathbf{q} . Dans la troisième partie, nous retrouvons les phonons (indexés par un nombre n allant de 1 jusqu'à G , le nombre total de modes de phonons), de fréquences $\omega_n(\mathbf{q})$ et qui correspondent à un ensemble de G bandes en absence d'interactions. Leurs opérateurs de création/annihilation sont respectivement dénotés par $b_n^\dagger(\mathbf{q})$ et $b_n(\mathbf{q})$. Le quatrième terme concerne les interactions électron-phonon (é-ph), portées par le terme g_n qui donne la constante des couplages électron-phonon permis par la symétrie du système. $Q_n(\mathbf{q}) = b_n(\mathbf{q}) + b_n^\dagger(-\mathbf{q})$ correspond à l'opérateur de déplacement du mode normal associé à la n -ième bande de phonons.

En essence, cet hamiltonien signifie qu'une onde de densité de charges est induite dans la structure du semi-conducteur par l'imposition d'un potentiel péri-

dique externe V . En présence d'interactions électron-phonon, la valeur moyenne du mode normal $\langle Q_n(\mathbf{q}) \rangle$ et de l'opérateur de fluctuation de densité électronique $\langle \rho_{-\mathbf{q}} \rangle$ dictent la condition $\omega_n(\mathbf{q}) \langle Q_n(\mathbf{q}) \rangle + (2N^{-1/2})g_n \langle \rho_{-\mathbf{q}} \rangle = 0$ [315]. Conséquemment, un potentiel $(g_n N^{-1/2}) \langle Q_n(\mathbf{q}_0) \rangle$ est créé par la distorsion de la structure et de la distribution des charges, caractérisé par une amplitude Δ_n et une phase φ_n . C'est ensuite par l'entremise d'un propagateur $D_\varphi(\omega)$ pour les oscillations de phase (similaire à un propagateur de phonons), et à travers les méthodes standards pour le calcul de la conductivité optique $\sigma(\omega)$, que ces oscillations affectent la réponse optique du semi-conducteur.

Annexe III

Polaritons plasmons de surface

Afin de calculer la conductivité effective en accord avec le modèle de Slepyan et coll. [339], nous calculons tout d'abord l'indice de réfraction effectif (formule de Waterman-Truell) en faisant la sommation sur toutes les espèces de nanotubes j présentes dans notre échantillon :

$$n_{\text{eff}}(\omega) \cong \sqrt{1 + \frac{4\pi f}{3k^2} \sum_j \int_0^\infty F_j(0, \omega, L) N_j(L) dL}. \quad (\text{III.1})$$

Dans cette expression, N_j est la distribution de population des nanotubes j en fonction de la longueur L , f est la fraction volumique occupée par les nanotubes, $k = 2\pi/\lambda = \omega/c$ est le vecteur d'onde en espace libre et $F_j(0, \omega, L) \equiv \lim_{\theta \rightarrow 0} F_j(\theta, \omega, L)$ est l'amplitude de diffusion vers l'avant. L'amplitude de rétrodiffusion $F_j(\pi, \omega, L)$ est considérée égale à $F_j(0, \omega, L)$ et elle a été prise en compte dans l'expression. La polarisabilité axiale $\alpha_j(\omega, L)$ des nanotubes j dans l'espace libre [donnée par l'Équation (5.4)] est reliée à l'amplitude de diffusion vers l'avant ainsi :

$$\alpha_j(\omega, L) = k^{-2} F_j(0, \omega, L). \quad (\text{III.2})$$

Par conséquent, la conductivité optique effective σ_{eff} est :

$$\sigma_{\text{eff}}(\omega) = \frac{\omega [n_{\text{eff}}^2(\omega) - 1]}{4i\pi}. \quad (\text{III.3})$$