

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTÉ DES SCIENCES

ÉCOLE DE PHYSIQUE



MÉMOIRE DE MASTER

Transmission et diffraction d'atomes d'hydrogène et d'hélium à travers un feuillet de graphène

Promoteur : Xavier URBAIN

Lecteurs : Benoit HACKENS
Clément LAUZIN

Nicolas LEJEUNE 5695-15-00

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade académique de Master [120] en sciences
physiques, finalité approfondie

Année académique 2020-2021

Résumé

Le but de cette étude est de montrer expérimentalement comment des atomes d'hydrogène sont transmis ou diffractés lorsqu'ils sont envoyés perpendiculairement à une monocouche de graphène et de vérifier les prédictions théoriques liées à cette transmission et diffraction. Dans ce but, la discussion portera premièrement sur la production du faisceau d'hydrogène en lui-même. Dans un second temps, la discussion s'orientera sur la diffraction des atomes d'hydrogène à travers le graphène et sur les méthodes qui ont permis de la réaliser. Enfin les résultats expérimentaux seront comparés aux résultats attendus théoriquement. Cette expérience est basée sur le travail théorique de C. Brand *et al.* appelé "Coherent diffraction of hydrogen through the 246 pm lattice of graphene" publié en 2019 [1].

Remerciements

Je tiens à remercier personnellement :

Xavier Urbain pour avoir fait bien plus que m'encadrer, pour m'avoir transmis son savoir tant sur les concepts théoriques qu'expérimentaux liés à l'expérience et pour avoir effectué un grand nombre d'expériences en laboratoire. Je remercie également le professeur Xavier Urbain pour m'avoir montré comment mener à bien une recherche scientifique, ce qui était très gratifiant à titre personnel.

Benoit Hackens pour avoir fourni les échantillons de graphène sans lesquels l'expérience n'aurait pas eu lieu.

Raphaël Marion pour m'avoir aidé à comprendre certains concepts théoriques liés à l'expérience, notamment pour l'expérience du temps de vol.

Arnaud Dochain pour m'avoir grandement aidé lors de la génération des simulations de diffraction et du traitement des données de l'expérience, mais également pour avoir lancé un nombre incalculable d'expériences permettant d'avoir suffisamment de data.

Pauline de Crombrughe de Picquendaele pour m'avoir aidé à observer les échantillons de graphène au microscope, au spectromètre Raman et au SEM.

Thomas Corbo pour avoir conçu certaines pièces de l'expérience, notamment le support de la cible en graphène.

Clément Lauzin pour avoir lu et corrigé ce mémoire.

Toute l'équipe NAPS pour son accueil chaleureux.

Table des matières

Table des figures

1	Introduction	1
2	État de l'art sur la diffraction de l'hydrogène à travers le graphène	3
2.1	Cohérence et décohérence	3
2.2	Passage d'hydrogène à travers le potentiel du graphène	5
2.2.1	TDDFT	6
2.2.2	BOMD	6
2.2.3	Résultats de la TDDFT et de la BOMD	6
2.3	Simulation de la diffraction	8
2.3.1	Réseau de trous	9
2.4	Onde du faisceau d'hydrogène	10
2.5	Résultats de la simulation	11
2.6	Inclinaison du faisceau	12
2.7	Diffraction à travers une feuille de graphène ondulée	13
3	Faisceau d'hydrogène	15
3.1	Ionisation du gaz d'hydrogène	15
3.2	Neutralisation des ions d'hydrogène	16
3.2.1	Neutralisation laser	16
3.2.2	Neutralisation par un gaz	17
3.3	Conditions théoriques du faisceau	17
3.4	Émittance du faisceau	18
3.5	Montage expérimental	18
3.5.1	Source d'ions duoplasmatron	20
3.5.2	Filtre de Wien	21
3.5.3	Défecteurs plans	21
3.5.4	Défecteur cylindrique	22
3.5.5	Lentille électrostatique	23
3.5.6	Détecteur	24
3.5.7	Neutraliseur	24
3.5.8	Choix du montage final	25
3.6	Caractérisation du faisceau	26
3.6.1	Temps de vol	27
3.6.2	Incertitudes et élargissement des pics	29
3.6.3	Analyse du TOF pour la neutralisation par capture électronique	31

4	Caractérisation du graphène	33
4.1	Propriétés de l'échantillon	33
4.2	Fixation du graphène sur le support	34
4.3	Microscopie optique du graphène	35
4.4	Spectroscopie Raman	36
4.4.1	Principe de la spectroscopie Raman	36
4.4.2	Résultats expérimentaux	37
4.4.3	Spectre Raman du graphène bicouche	38
4.4.4	Défauts du graphène	39
4.5	Microscopie électronique à balayage	41
4.6	Adsorption et désorption	42
4.7	Grille de support	44
5	Résultats	47
5.1	Traitement des données	47
5.1.1	Signal et bruit	47
5.1.2	Diffusion et diffraction	48
5.1.3	Distribution radiale et angulaire	49
5.1.4	Diffraction et énergie du faisceau	51
5.2	Graphène bicouche	52
5.2.1	Résultats de la diffraction à travers le graphène bicouche	53
5.2.2	Simulation de la diffraction à travers du graphène bicouche AB	55
6	Annexes	63
6.1	Codes MATLAB	63
6.1.1	Simulation de la diffraction	63
6.1.2	Caractérisation du faisceau et temps de vol	65
6.1.3	Traitement des données	66
6.1.4	Simulation de la diffraction du graphène bicouche AB	70

Table des figures

1.0.1	Structure du graphène	1
2.1.1	Schéma expérimental de C. Brand <i>et al.</i>	4
2.1.2	Figure de diffraction simulée par C. Brand et al. du faisceau d'hydrogène reflétant la symétrie hexagonale du graphène	4
2.2.1	Simulation du potentiel du graphène ressenti par l'hydrogène suivant la direction du faisceau	7
2.2.2	Simulation du potentiel du graphène ressenti par l'hydrogène dans le plan du graphène	7
2.2.3	Simulation de la probabilité qu'ont les atomes d'hydrogène de diffracter en fonction de leur distance au centre de la maille de graphène	7
2.2.4	Simulation de l'angle de déflexion qu'ont les atomes d'hydrogène après être passés au travers du graphène en fonction de leur distance au centre de la maille de graphène	7
2.2.5	Simulation de l'énergie du faisceau d'hydrogène en fonction du temps lors du passage au centre d'une maille du graphène.	8
2.2.6	Comparaison entre les résultats de simulation pour la méthode BOMD et TDDFT	8
2.3.1	Réseau de trous dans le graphène	10
2.4.1	Réseau de trous avec éclaircissement gaussien	11
2.5.1	Simulation de la figure de diffraction du faisceau d'hydrogène à travers un feuillet de graphène	11
2.5.2	Simulation de la figure de diffraction du faisceau d'hydrogène à travers un feuillet de graphène zoomée.	11
2.6.1	Simulation de la figure de diffraction du faisceau d'hydrogène à 150 eV à travers un feuillet de graphène incliné	13
2.6.2	Évolution de la position de la figure de diffraction en fonction de l'angle d'inclinaison du graphène	13
2.7.1	Comparaison entre graphène plat et graphène ondulé	14
3.5.1	Schéma expérimental utilisant la neutralisation laser	19
3.5.2	Schéma expérimental utilisant la neutralisation par un gaz	19
3.5.3	Schéma d'un duoplasmatron	21
3.5.4	Simulation d'un défecteur cylindrique	22
3.5.5	Lignes équipotentielles dans une lentille électrostatique	23
3.5.6	Lignes équipotentielles dans une lentille électrostatique	23
3.6.1	Montage expérimental utilisé pour la mesure du temps de vol du faisceau atomique neutralisé par photodétachement	26
3.6.2	Montage expérimental utilisé pour la mesure du temps de vol du faisceau atomique neutralisé par capture électronique	27

3.6.3	Caractérisation du temps de vol d'un faisceau de deutérium	28
3.6.4	Comparaison entre les données expérimentales du temps de vol des ions neutralisés par photodétachement et leur fonction théorique d'évolution.	30
3.6.5	Comparaison entre les données expérimentales du temps de vol des ions neutralisés par capture électronique et leur fonction théorique d'évolution.	31
4.1.1	Échantillon de graphène de la marque graphenea	34
4.2.1	Support du graphène sans cellule chauffante	35
4.2.2	Support du graphène avec cellule chauffante	35
4.3.1	Échantillon Ted Pella usé A-1 sur support en cuivre côté graphène observé au microscope en grossissement X5	35
4.3.2	Échantillon E-10 produit en laboratoire sur support en nickel côté graphène observé au microscope en grossissement X5	35
4.4.1	Diagramme des énergies des différentes diffusions spontanées	36
4.4.2	Spectre Raman de l'échantillon SLG A1	37
4.4.3	Spectre Raman de l'échantillon SLG B1	37
4.4.4	Spectre Raman de l'échantillon SLG C1	38
4.4.5	Spectre Raman de l'échantillon SLG D1	38
4.4.6	Spectre Raman de l'échantillon BLG : B1	38
4.4.7	Spectre Raman théorique d'un échantillon de graphène bicouche	38
4.4.8	Spectre Raman du graphène monocouche	39
4.4.9	Spectre Raman du graphène hydrogéné	39
4.4.10	Graphe des rapports d'intensités des pics principaux des spectres Raman.	40
4.5.1	SEM de l'échantillon C1 de graphène monocouche en grossissement X1700	42
4.5.2	SEM de l'échantillon A1 de graphène bicouche en grossissement X45	42
4.6.1	Évolution du rapport $I(D)/I(G)$ en fonction du temps d'exposition au plasma	43
4.6.2	Évolution du rapport $I(D)/I(G)$ en fonction du temps d'exposition au plasma et de la température du traitement thermique	43
4.7.1	Couche de graphène posée sur une couche de Ru(0001)	45
4.7.2	Évolution du coefficient d'expansion thermique du graphène en fonction de la température	45
4.7.3	Évolution du rapport L_g/L_t en fonction de la température	45
5.1.1	Histogramme 2D du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 150 eV passant au travers du graphène monocouche.	48
5.1.2	Histogramme 2D du signal de diffraction pour un faisceau d'hydrogène à 300 eV passant au travers du graphène monocouche.	49
5.1.3	Histogramme de la diffusion et de la diffraction en fonction de l'énergie pour un faisceau d'hydrogène à 300 eV passant au travers du graphène monocouche.	49
5.1.4	Histogramme 1D de la distribution radiale du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 150 eV passant au travers du graphène monocouche.	50
5.1.5	Histogramme 1D de la distribution angulaire du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 150 eV passant au travers du graphène monocouche.	50
5.1.6	Histogramme 2D du signal de diffraction pour un faisceau d'hydrogène à 150 et 300 eV passant au travers du graphène mono-couche	51
5.1.7	Histogramme 2D du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 300 eV au travers du graphène monocouche	52
5.1.8	Histogramme 1D de la distribution radiale du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 300 eV passant au travers du graphène monocouche.	52

5.2.1 Représentation des empilements AA et AB du graphène.	53
5.2.2 Histogramme 2D du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 300 eV au travers du graphène bicouche	54
5.2.3 Histogramme 2D du signal de diffraction d'un faisceau d'hélium à 300 eV au travers du graphène bicouche	54
5.2.4 Histogramme 1D de la distribution radiale du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 300 eV passant au travers du graphène bicouche.	54
5.2.5 Histogramme 1D de la distribution angulaire du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 300 eV passant au travers du graphène bicouche. . . .	54
5.2.6 Réseau de trous réel du graphène bicouche en empilement AB	55
5.2.7 Réseau de trous simulé du graphène bicouche en empilement AB	55

Chapitre 1

Introduction

Le graphène est un matériau bidimensionnel composé uniquement d'atomes de carbone disposés en hexagones. Sa structure est montrée sur le schéma ci-dessous (1.0.1).

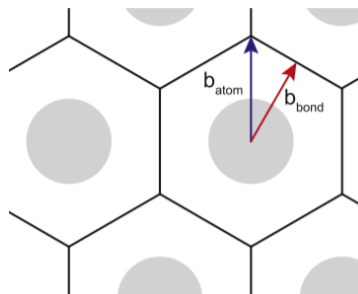


FIGURE 1.0.1: Structure du graphène. Chaque vertex d'un hexagone représente un atome de carbone, où $b_{\text{atom}}=142$ pm et $b_{\text{bond}}=123$ pm. La taille d'une maille de graphène est de 246 pm [1]. La zone grise est celle dans laquelle la déviation angulaire des atomes traversant le graphène est supposée négligeable (voir section 2.3.1).

La structure particulière du graphène lui confère une grande stabilité. Ceci est dû à la faible distance entre deux plus proches atomes de carbone ($b_{c-c}=141.9$ pm) et la forte liaison entre plus proches voisins. Un atome de carbone a six électrons autour de son noyau, avec la configuration $1s^2 2s^2 2p^2$. Les deux électrons de l'orbitale $1s^2$ sont les électrons de coeur et les 4 électrons des orbitales $2s^2 2p^2$ sont les électrons de valence. Parmi ces 4 électrons de valence, trois d'entre eux sont utilisés pour former des liaisons carbone-carbone (liaison σ) dont la longueur est b_{atom} . Le dernier électron est libre et possède une structure de bande spécifique ayant la forme d'un cône de Dirac [2] et qui est responsable de la grande mobilité électronique dans le graphène ($\mu = 200\,000 \frac{\text{cm}^2}{\text{V.s}}$) [3].

Depuis que des feuillets de graphène ont pu être isolés pour la première fois en 2004 par K. S. Novoselov et A. K. Geim [4], les scientifiques ont découvert que le graphène possède plusieurs propriétés intéressantes telles que sa grande conductivité thermique de $5000 \frac{\text{W}}{\text{m.K}}$ [5] et un module de cisaillement $G=2.5$ GPa ce qui en fait un matériau très résistant [6]. Mais la plus grande découverte à propos du graphène est certainement sa propriété de supraconductivité lorsque deux couches de graphène sont superposées et tournées l'une par rapport à l'autre d'un angle de 1.1° .

Toutes ces propriétés font du graphène un matériau important pour la création de nouvelles technologies. Il pourrait prochainement intervenir dans le stockage d'énergie, la création d'une nouvelle génération de transistors ultra rapides, dans des applications de supraconductivité,

pour la recherche théorique et plus encore. L'étude du graphène représente donc une étape majeure dans l'avancée technologique et la compréhension des matériaux en général.

L'article de C. Brand *et al.* [1] montre, à partir de simulations, que lorsqu'on envoie des atomes d'hydrogène à travers une feuille de graphène, le résultat est une diffraction des atomes d'hydrogène. Le choix des atomes d'hydrogène pour cette diffraction vient du fait qu'ils sont assez petits pour passer à travers la maille hexagonale du graphène. La taille maximum qu'un atome devrait avoir pour passer à travers ces mailles hexagonales est de 106 pm (246 pm moins le diamètre atomique du carbone mesurant 140 pm) or l'hydrogène a un rayon atomique de 53 pm (valeur calculée) ou de 25 pm (valeur empirique) [7]. Cette expérience doit être réalisée sous certaines conditions, sans quoi il peut y avoir destruction du graphène ou pas de diffraction du tout. Les simulations prédisent comme nous le verrons par la suite que lorsque le faisceau d'hydrogène diffracté est projeté sur un écran, il crée une structure particulière reflétant la géométrie hexagonale du graphène.

L'expérience de diffraction de l'hydrogène par le graphène n'ayant jamais été réalisée auparavant, le but de ce travail est de tenter de réaliser l'expérience et de confirmer ou d'infirmer les prédictions théoriques de C. Brand *et al.*

Pour cela, nous allons réaliser l'expérience de diffraction en laboratoire dans les conditions les plus proches possibles de celles décrites par l'article de C. Brand *et al.* [1]. Ensuite nous tenterons d'améliorer cette expérience pour arriver aux meilleurs résultats expérimentaux. Enfin nous analyserons les résultats obtenus pour tenter de comprendre un peu mieux le phénomène de diffraction observé.

Chapitre 2

État de l'art sur la diffraction de l'hydrogène à travers le graphène

Pour comprendre comment implémenter en laboratoire l'expérience décrite théoriquement dans l'article de C. Brand *et al.* [1], il faut tout d'abord s'intéresser à la littérature traitant de ce sujet. Dans les sections suivantes, nous tenterons de décrire et de comprendre, en utilisant les connaissances théoriques actuelles sur le sujet, l'expérience de diffraction de l'hydrogène à travers le graphène. Ceci nous permettra d'identifier les paramètres importants à ne pas négliger lors de l'expérience et nous permettra de créer un premier montage expérimental en laboratoire (qui sera décrit dans un chapitre suivant). Ensuite, nous ferons une simulation numérique de l'expérience en utilisant les paramètres du montage expérimental que nous créerons au laboratoire. Cette simulation est très importante car elle nous permettra de comparer les résultats expérimentaux que nous obtiendront aux prédictions théoriques de la figure de diffraction.

2.1 Cohérence et décohérence

En mécanique quantique, la dualité onde-particules implique que chaque particule peut être décrite comme une onde. Puisque la matière présente un comportement ondulatoire, comme c'est le cas dans l'expérience présentée ici, le faisceau d'hydrogène peut être diffracté comme le serait une onde. Cette onde s'appelle l'onde de matière et elle est caractérisée par sa longueur d'onde de de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.1)$$

Avec h la constante de Planck, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js et p l'impulsion de la particule, $p = \sqrt{2Em_H}$. Dans le cas de cette expérience, les limites d'énergie pour lesquelles l'hydrogène peut passer au travers du graphène sans risquer de le détruire étant 82.5 eV et 3.8 eV (voir 3.3), la longueur d'onde de de Broglie associée au faisceau d'hydrogène ira de 3.2 pm à 14.7 pm. L'expérience simulée par C. Brand *et al.* propose le schéma expérimental suivant :

Si dans ce montage les diamètres de $S1$ et $S2$ valent chacun $200 \mu m$ et que les distances L_1 et L_2 valent chacune 1m alors la cohérence spatiale transverse de l'onde de de Broglie peut être calculée pour une énergie de 80 eV :

$$C_t = \frac{2L_1\lambda}{S_1} = 32nm \quad (2.2)$$

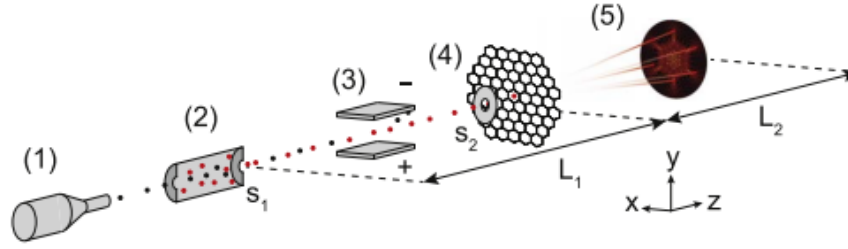


FIGURE 2.1.1: Schéma expérimental de C. Brand *et al.* Les ions d'hydrogène sont créés en (1) et neutralisés en (2) au moyen d'une cellule de gaz et passent par un premier collimateur d'un diamètre S_1 . Les ions non neutralisés sont éjectés de la trajectoire des neutres au moyen d'un déflecteur en (3). Ensuite en (4) et à une distance L_1 de la cellule de neutralisation, les atomes neutres passent au travers d'un second collimateur de diamètre S_2 et sont directement diffractés par la cible en graphène. Ils sont finalement détectés en (5) à une distance L_2 de la cible de graphène[1].

L'onde de de Broglie passe par le trou S_1 et est étendue spatialement, elle peut donc interférer avec elle-même. La cohérence spatiale est la longueur au niveau de la cible de graphène (ici en (4)) pour laquelle l'onde interfère de manière destructive avec elle-même (tache d'Airy). Cette longueur est suffisante pour éclairer de manière cohérente des milliers d'hexagones de graphène et permet donc d'obtenir un signal de diffraction convenable. L'interaction de l'onde de matière avec le graphène a été décrite par C. Brand *et al.* en utilisant la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) et en négligeant les forces de van der Waals (VdW) puisque l'énergie des atomes est de 80 eV et est donc beaucoup plus importante que les forces de VdW. Le signal de diffraction attendu a été simulé en utilisant deux méthodes : la propagation du paquet d'onde et l'approximation eikonale. Les résultats pour les deux méthodes sont similaires au-dessus de 50 eV et il en ressort la figure de diffraction suivante :

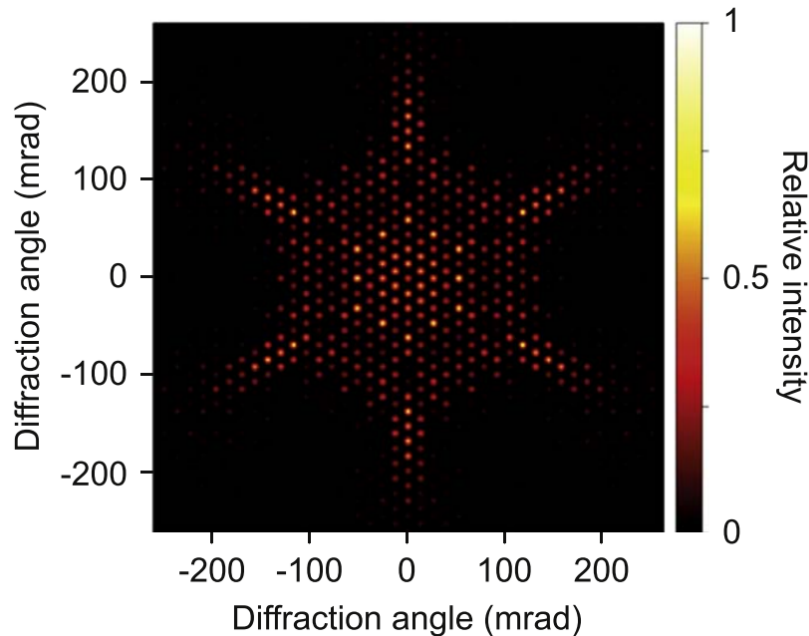


FIGURE 2.1.2: Figure de diffraction simulée par C. Brand et al. du faisceau d'hydrogène reflétant la symétrie hexagonale du graphène[1].

La figure 2.1.2 a été simulée en faisant l'hypothèse que la cohérence de l'onde de matière du faisceau était conservée lors du passage à travers le graphène. Or cette conservation de la cohérence est vérifiée uniquement si la longueur d'onde de de Broglie associée au transfert d'impulsion lors de la diffraction ($\lambda_{impuls} = h/\Delta p$) est inférieure à deux fois la distance séparant deux hexagones [1][8]. Autrement dit lorsque :

$$\lambda_{impuls} < 2b_{bond} \quad (2.3)$$

2.2 Passage d'hydrogène à travers le potentiel du graphène

Lorsque les atomes d'hydrogène se rapprochent du graphène, ils ressentent le potentiel des atomes de carbone qui agit comme une barrière énergétique. Ce potentiel va conditionner la manière dont les atomes d'hydrogène vont pouvoir passer au travers du graphène et la manière dont ils vont être diffractés ou diffusés. Il est donc intéressant de se pencher sur la structure de ce potentiel résultant de la distribution électronique du graphène. Pour ce faire, nous allons regarder les interactions au sein du graphène de très près.

Au vu de la taille des atomes de carbone constituant le graphène et des atomes d'hydrogène, ceux-ci appartiennent au monde quantique et sont soumis aux règles et aux équations de la mécanique quantique. En particulier ils sont soumis à l'équation fondamentale de la mécanique quantique : l'équation de Schrödinger qui s'écrit (sans les corrections relativistes) comme :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_A^n \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_A^2 - \sum_A^n \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i < j}^N \sum_j^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{B < A}^n \sum_A^n \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \right] \Psi \quad (2.4)$$

Avec H l'hamiltonien moléculaire et Ψ la fonction d'onde électronique. Les indices i et j réfèrent aux électrons des atomes et les indices A et B à leurs noyaux. Les deux premiers termes de cette équation sont respectivement les termes d'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois derniers termes sont respectivement les termes d'interaction électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

Pour faciliter les calculs, on peut utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer qui considère que les noyaux ne bougent pas, par rapport aux électrons qui eux sont très agités. Ainsi le terme d'énergie cinétique des noyaux est négligeable et le terme d'interaction noyau-noyau devient constant dans le temps [9].

À partir de cette équation, plusieurs méthodes permettent de simuler la structure électronique du graphène et son interaction avec les atomes d'hydrogènes incidents. En particulier deux méthodes largement utilisées dans la communauté scientifique ont été implémentées par C. Brand *et al.* Ces méthodes de calcul numérique sont la "Time-Dependent Density Functional Theory" (TDDFT) et la "ab initio Molecular Dynamics within the Born-Oppenheimer approximation" (BOMD) [10].

2.2.1 TDDFT

La méthode TDDFT est la version dépendante du temps de la méthode DFT décrite initialement par le modèle de Thomas-Fermi, utilisant une fonctionnelle de la densité électronique d'où son nom : Théorie de la Fonctionnelle de Densité. Une nouvelle version bien plus utile de cette méthode se base sur le calcul de la densité électronique $\rho(r)$ elle-même calculée à partir de la fonction d'onde électronique Ψ . L'équation centrale de la DFT est l'équation de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = H_{ref} \phi_i(\vec{r}) \quad (2.5)$$

L'équation de Schrödinger à un électron aussi appelée équation de Kohn-Sham utilise un potentiel effectif monoélectronique $V_{eff}(\vec{r})$ qui peut être calculé à partir de la densité électronique initiale. Ce potentiel est composé du potentiel externe créé par les noyaux et ressenti par les électrons, du potentiel électron-électron (interaction coulombienne) et d'une correction à l'énergie cinétique des électrons. La résolution de ces équations permet de calculer les fonctions propres $\phi_i(\vec{r})$ de l'opérateur à un électron H_{ref} qui permettent de calculer la nouvelle densité électronique. Cet algorithme est bouclé jusqu'à ce que les solutions soient stables [9].

2.2.2 BOMD

Les méthodes de dynamique moléculaire (appelée BOMD si elle prend en compte l'approximation de Born-Oppenheimer) classiques se basent sur le calcul des potentiels d'interaction entre les atomes pour calculer les forces du système. Les potentiels souvent utilisés sont le potentiel de Lennard-Jones et le potentiel de Coulomb-Buckingham. Ces calculs sont une approximation des interactions quantiques, ils permettent de faire des calculs plus rapides mais moins précis que la méthode ab initio.

La méthode ab initio ne se base pas sur un potentiel mais sur l'équation de Schrödinger 2.2 pour calculer les forces interatomiques. Ces forces se calculent après avoir déterminé l'hamiltonien du système par le théorème de Hellmann-Feynman :

$$F_X = -\frac{\partial E}{\partial X} = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial X} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.6)$$

Cette méthode comme la précédente sont dépendantes du temps et permettent donc de calculer comment interagissent les atomes d'hydrogène avec le graphène. Ces méthodes permettent également de prédire la quantité de mouvement échangée lors du passage au travers des mailles hexagonales du graphène en fonction de leur distance au centre. Ainsi il est possible de déterminer de quelle manière les atomes d'hydrogène vont être diffractés et diffusés par le graphène. Ces méthodes si elles sont bien implémentées permettent donc de simuler de manière très précise l'expérience de diffraction de l'hydrogène.

2.2.3 Résultats de la TDDFT et de la BOMD

En utilisant les méthodes de simulation décrites précédemment, la première chose qui a été calculée par C. Brand *et al.* est le potentiel du graphène ressenti par le faisceau d'hydrogène. Cette simulation a été effectuée sur les directions x, y et z de l'espace et ne prend pas en compte les interactions de Van der Waals (terme en $\frac{1}{r^6}$ du potentiel de Lennard-Jones) qui modifient le potentiel de moins de 1 %. Les résultats de ces simulations sont montrés ci-dessous :

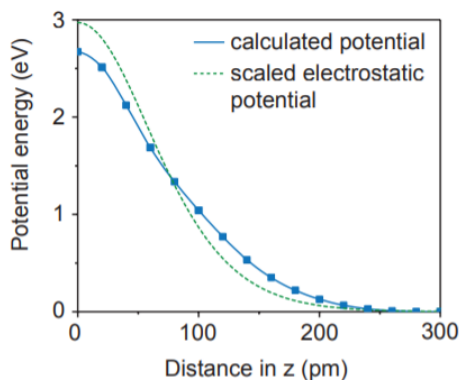


FIGURE 2.2.1: Simulation du potentiel ressenti par le graphène suivant la direction du faisceau (dans la direction z) [10].

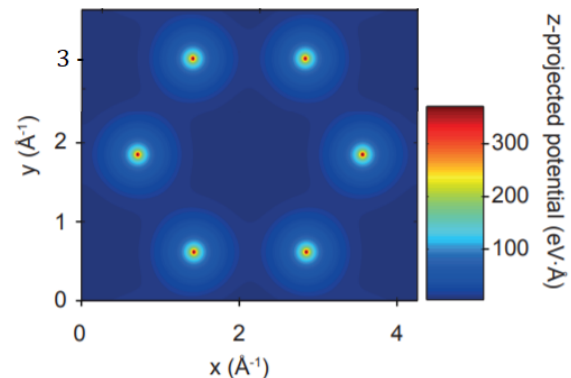


FIGURE 2.2.2: Simulation du potentiel du graphène ressenti par l'hydrogène dans le plan du graphène (dans le plan XY) [10].

La figure 2.2.1 montre le potentiel du graphène ressenti par les atomes d'hydrogène lorsque ceux-ci s'éloignent de la surface du graphène suivant la direction perpendiculaire au graphène. La mesure est simulée au centre des mailles de carbone. On voit que plus les atomes d'hydrogène s'éloignent du graphène, plus le potentiel ressenti est faible et tend vers 0 eV vers 250 pm. Lorsque les atomes sont dans le plan du graphène (à une distance $z=0$ pm), le potentiel ressenti est maximal et est de 2.7 eV.

Sur la figure 2.2.2, on peut voir que le potentiel du graphène dans le plan XY est très important au centre des atomes de carbone et décroît avec la distance. De plus on remarque que la zone où le potentiel du graphène est le plus faible forme un hexagone d'une taille de 150 pm ($b_{bondpot} = 75pm$). Pour voir l'incidence qu'a ce potentiel sur la trajectoire des atomes d'hydrogène, C. Brand *et al.* ont également simulé les figures suivantes 2.2.3 et 2.2.4.

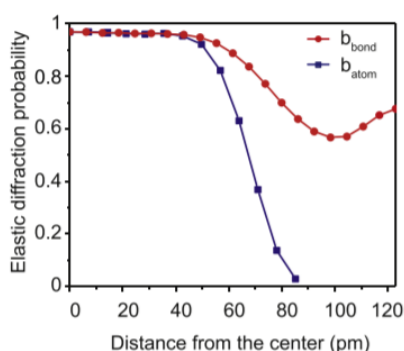


FIGURE 2.2.3: Simulation de la probabilité qu'ont les atomes d'hydrogène de diffracter en fonction de leur distance au centre de la maille de graphène [10].

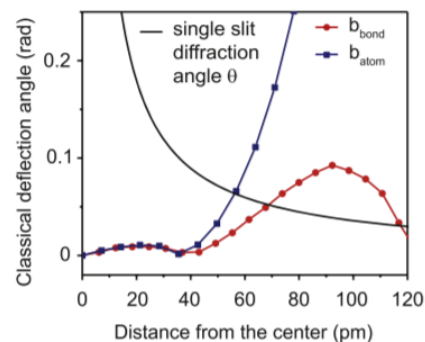


FIGURE 2.2.4: Simulation de l'angle de déflexion qu'ont les atomes d'hydrogène après être passés au travers du graphène en fonction de leur distance au centre de la maille de graphène [10].

Sur ces figures, on voit que les atomes ont une probabilité de diffraction maximum lorsqu'ils passent à moins de 40 pm du centre d'une maille de graphène. De plus les angles de déflexion pour ces distances sont très faibles. Ces données théoriques sont d'une importance capitale pour les simulations que nous voulons réaliser nous-mêmes. Au lieu de prendre la carte complète du potentiel d'interaction des atomes d'hydrogène avec le graphène (visible à la figure 2.2.2),

nous pouvons approximer cette carte de potentiel comme étant un trou circulaire ayant un rayon de 40 pm. Cela permettra de ne simuler que le passage des atomes ayant un petit angle de déflexion, ce qui nous intéresse car ce sont ces atomes-ci qui seront visibles sur le centre de la figure de diffraction et donc qui seront au centre du détecteur. Les autres atomes étant défléchis à de grands angles ne nous intéressent pas car cette grande ouverture angulaire ne leur permettra pas d'être observés par le détecteur.

Maintenant que le potentiel du graphène a bien été défini, il est possible de simuler le passage d'un atome d'hydrogène par une maille du graphène et d'en calculer la perte d'énergie comme cela est représenté sur la figure 2.2.5.

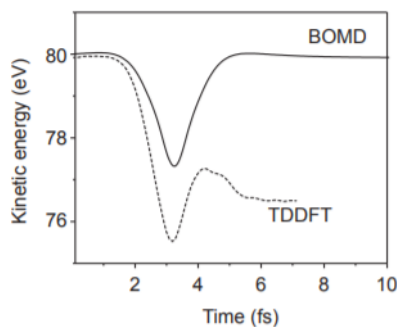


FIGURE 2.2.5: Simulation de l'énergie du faisceau d'hydrogène en fonction du temps lors du passage au centre d'une maille du graphène.[10].

	Distance from the center r (pm)	Deflection angle (mrad)	$p_{\text{coll}} \times 10^{23}$ (kg m/s)	Energy loss (eV)
BOMD	0	1	0.3	0.09
	43 (b_{bond})	4	0.9	0.12
	50 (b_{atom})	33	1.4	0.22
TDDFT	0	0	0.3	3.50
	43 (b_{bond})	2	1.0	4.21
	50 (b_{atom})	37	1.3	4.53

FIGURE 2.2.6: Comparaison des résultats de simulation pour la méthode BOMD et TDDFT [10].

Ces figures montrent que la méthode BOMD calcule une perte d'énergie des atomes d'hydrogène lorsque ceux-ci se rapprochent du graphène. La perte d'énergie maximale au centre des mailles de graphène (après 3.2 fs) est de 2.6 eV, cependant après être passé au travers de la maille, l'atome récupère presque entièrement son énergie perdue. La perte d'énergie totale change en fonction de l'endroit de la maille par lequel est passé l'atome mais reste inférieure à 1 eV pour les distances au centre de moins de 50 pm.

La méthode TDDFT donne des résultats similaires cependant la perte d'énergie dans ce cas est de l'ordre de 4 eV ce qui montre que le choc n'est pas élastique. Un autre résultat intéressant et caractéristique des deux méthodes est l'angle de déflexion des atomes diffractés. Plus l'atome s'éloigne du centre de la maille, plus son angle de déflexion va être important et plus il se rapproche des atomes de carbone (dans la direction b_{atom}), plus cette caractéristique est également exacerbée.

2.3 Simulation de la diffraction

Les simulations de diffraction que nous avons réalisées ont été codées sous MATLAB en utilisant l'approximation de Fraunhofer aussi appelée approximation en champ lointain. Ces simulations utilisent des méthodes de calcul moins poussées que les simulations effectuées par C. Brand *et al.*, cependant elles sont tout de même une bonne approximation et donnent des résultats très proches des simulations de C. Brand *et al.* De plus, comme ce sont nos simulations, nous pouvons les paramétrer de la même façon que notre montage expérimental pour simuler au mieux l'expérience que nous réaliserons en laboratoire.

L'approximation de Fraunhofer permet de calculer la figure de diffraction d'une onde à travers un objet sur un écran lointain de l'objet diffractant si la condition suivante appelée condition de Fraunhofer est respectée [11] :

$$\frac{\pi}{\lambda}[(x')^2 + (y')^2]_{Max} \ll z \quad (2.7)$$

Étant donné que la longueur d'onde (λ) du faisceau d'hydrogène est de l'ordre du pm, que les dimensions horizontales et verticales des mailles hexagonales dans le graphène (x', y') sont de l'ordre de la centaine de pm et que la distance graphène-détecteur (z) est de l'ordre du mètre, la condition pour pouvoir appliquer l'approximation de Fraunhofer est bien respectée.

La formule de diffraction de Fraunhofer permet de calculer $\Psi_0(x, y, z = 0)$, le champ de l'onde après la diffraction par le graphène et s'écrit comme suit[11][12] :

$$\Psi(x, y, z) = \exp(-ik_0 z) \frac{ik_0}{2\pi z} \exp\left[\frac{-ik_0}{2z}(x^2 + y^2)\right] \mathcal{F}[\Psi_0(x, y)] \Big|_{k_x = \frac{k_0 x}{z}, k_y = \frac{k_0 y}{z}} \quad (2.8)$$

Avec k_0 le nombre d'onde du faisceau d'hydrogène, x et y les distances horizontales et verticales sur l'écran et $\Psi_0(x, y, z = 0)$ le champ de l'onde arrivant sur le graphène. Ce champ de l'onde est modulé par le réseau de trous (voir section 2.3.1) et par la condition de cohérence transverse (voir section 2.4) . Le terme $\mathcal{F}[\Psi_0(x, y)] \Big|_{k_x = \frac{k_0 x}{z}, k_y = \frac{k_0 y}{z}}$ est la transformée de Fourier de ce $\Psi_0(x, y)$ évaluée en k_x et k_y .

Finalement pour avoir la distribution de l'intensité (ou irradiance), il suffit de prendre le carré de la distribution en champ :

$$I(x, y, z) = \left| \Psi(x, y, z) \right|^2 \quad (2.9)$$

Les codes MATLAB relatifs à cette simulation sont en annexe 6.1.1.

2.3.1 Réseau de trous

La première étape de cette simulation est de construire le réseau de trous par lesquels les atomes d'hydrogène pourront passer sans subir de déflexion notable. Comme expliqué précédemment, les trous sont approximés comme étant des cercles d'un rayon de 40 pm (voir discussion de la section 2.2.3). Comme on peut le voir sur la figure 1.0.1, on supposera que les atomes d'hydrogène ne peuvent passer que dans des trous circulaires au centre des hexagones de carbone. S'ils sont hors de ces trous, la barrière de potentiel du graphène les empêche de passer sans subir une déflexion importante, ce qui implique un transfert d'impulsion aux atomes de carbone les plus proches. Le réseau de trous, et donc le champ de l'onde passant à travers le graphène, peut donc être vu comme suit :

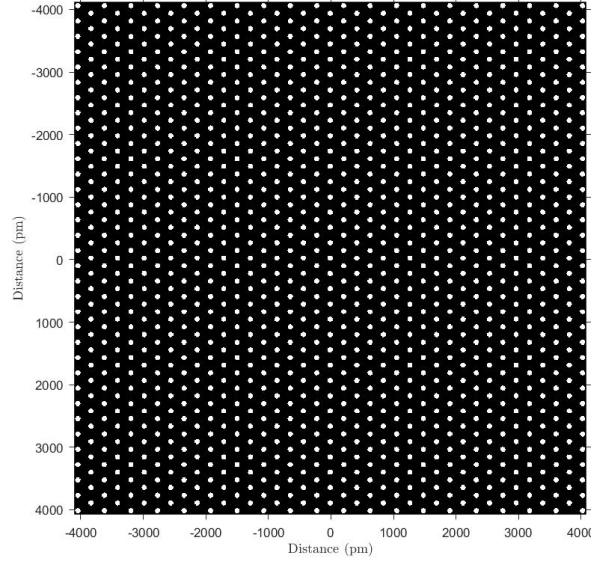


FIGURE 2.3.1: Réseau de trous dans le graphène Chaque trou (en blanc) a un rayon de 40 pm. L'intensité de luminosité graduée de 0 à 1 indique l'intensité "d'éclairement" des trous par le faisceau d'hydrogène

Le réseau présenté à la figure 2.3.1 a donc des trous d'un rayon de 40 pm. Ce rayon est celui qui correspond le mieux à la dimension réelle des trous par lesquels les atomes d'hydrogène peuvent passer à travers le graphène sans déviation notable [10]. Lorsque l'on fait le calcul de l'emplacement de ces trous, on remarque qu'ils ont la même structure hexagonale que le réseau d'atomes de carbone mais avec un trou en plus au centre des mailles hexagonales. La couleur blanche indique que le passage des atomes est possible et la couleur noire indique que le passage est bloqué.

2.4 Onde du faisceau d'hydrogène

Lorsque le faisceau arrive sur la cible en graphène, il est préalablement passé par une série de collimateurs, ce qui lui donne une certaine ouverture angulaire dont la résolution pour notre expérience est de 0.5 mrad. On peut donc approximer l'onde de matière au niveau de la cible par un profil gaussien correspondant à la cohérence transverse de notre faisceau. Le résultat de l'éclairement cohérent de la grille et donc de $\Psi_0(x, y)$ est visible sur la figure 2.4.1

Cette figure a été obtenue en multipliant le réseau de trous 2.3.1 par une fonction gaussienne en deux dimensions dont l'écart type σ est égal à 1000 pm pour permettre de bien voir son effet. Cependant la vraie valeur physique de ce σ dans la simulation est égale à la longueur d'onde de de Broglie du faisceau divisée par le sinus de la résolution angulaire, soit la cohérence transverse définie à la section 2.1.

$$G(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.10)$$

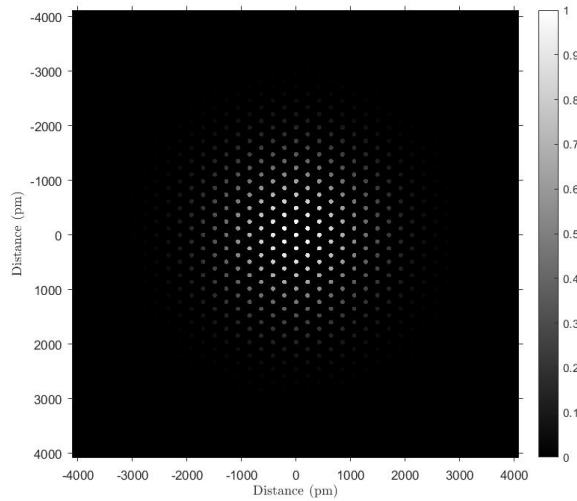


FIGURE 2.4.1: Réseau de trous "nets" avec éclairage gaussien. Chaque trou (en blanc) a un rayon de 40 pm. L'intensité de luminosité graduée de 0 à 1 indique l'intensité "d'éclairage cohérent" des trous par le faisceau d'hydrogène

2.5 Résultats de la simulation

Après avoir calculé la fonction d'onde passant à travers le réseau de trous $\Psi_0(x, y)$, il suffit maintenant de calculer sa figure de diffraction sur le détecteur par la formule de Fraunhofer (2.8). Les réseaux de trous montrés précédemment contiennent peu de trous pour permettre au lecteur de bien comprendre la situation. Cependant le réseau de trous utilisé pour le résultat final est beaucoup plus grand, il a une taille de 160 nm de côté et contient des trous de 80 pm de diamètre, ce qui est la limite de taille de matrice autorisée par MATLAB. Malgré que l'échantillon de graphène simulé soit bien plus petit que celui utilisé en laboratoire, cela reste une très bonne approximation et le calcul de diffraction donne des résultats très proches de ceux attendus. Le résultat de ce calcul est la figure de diffraction suivante :

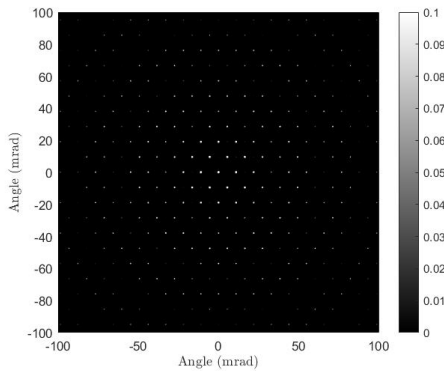


FIGURE 2.5.1: Simulation de la figure de diffraction du faisceau d'hydrogène à travers un feuillet de graphène. Pour une énergie de faisceau de 150 ev et une distance $z=0.93m$. L'intensité des taches a été artificiellement rehaussée pour une meilleure visibilité.

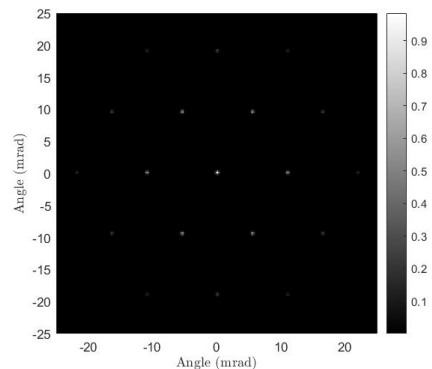


FIGURE 2.5.2: Simulation de la figure de diffraction du faisceau d'hydrogène à travers un feuillet de graphène zoomée. Pour une énergie de faisceau de 150 ev et une distance $z=0.93m$.

L'énergie du faisceau simulée que nous avons utilisée est de 150 eV alors que l'article de C. Brand *et al.* préconise un faisceau de 80 eV pour ne pas risquer d'abîmer le graphène. Cependant des limitations techniques liées à l'expérience dont nous discuterons dans la section 3.5 ne permettent pas de produire un faisceau atomique bien défini à 80 eV.

On voit que cette figure de diffraction reflète la structure hexagonale du graphène comme le montrait également la figure (2.1.2). Le résultat ci-dessus montre que plus on s'éloigne du centre de l'image, plus l'intensité d'éclairement par les atomes décroît. Cette décroissance est beaucoup plus marquée que celle la simulation de C. Brand *et al.* La tache centrale (aussi appelée ordre zéro de diffraction) est la plus intense et est donc l'endroit où le plus d'atomes d'hydrogène vont percuter le détecteur. Le premier ordre de diffraction est fait de six taches disposées en forme d'hexagone autour de la tache centrale. Dans les conditions de cette expérience, ces six taches sont toutes disposées à un angle de 10.95 mrad de la tache centrale ce qui équivaut à une distance de 10.4 mm sur le détecteur. La tache de diffraction de l'ordre 0 a un diamètre de 1.5 mm et celles de l'ordre 1 ont un diamètre de 1 pm. La taille des taches de diffraction diminue en fonction de leur distance à la tache centrale.

Comme le montrent nos simulations, l'éclairement est très intense sur la tache de diffraction de l'ordre zéro et diminue avec la distance au centre de la figure. En effet, l'efficacité de diffraction est modulée par la fonction d'Airy associée au passage par un trou unique.

2.6 Inclinaison du faisceau

Pour respecter les conditions du papier théorique de C. Brand *et al.*, l'échantillon de graphène doit être placé perpendiculairement au faisceau d'hydrogène. Dû à certaines contraintes expérimentales, il est probable que la cible soit inclinée d'un petit angle par rapport à cette position idéale. Il est alors intéressant de simuler cette légère inclinaison et de voir les effets sur la figure de diffraction.

Pour ce faire, il faut multiplier la fonction $\Psi_0(x, y)$ précédente par une exponentielle complexe :

$$I(x) = \exp\left(-2i\pi \frac{x \sin(\theta)}{\lambda}\right) \quad (2.11)$$

Cette fonction d'inclinaison est valide pour des petits angles θ et incline dans ce cas le plan de l'échantillon de graphène suivant l'axe des x. Lorsque l'on effectue le reste de la simulation comme décrit précédemment sur cette nouvelle fonction d'onde, on remarque que la figure de diffraction bouge en fonction de l'angle d'inclinaison du graphène. Ce comportement est visible sur les figures suivantes :

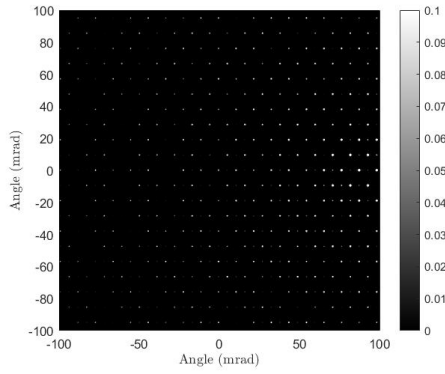


FIGURE 2.6.1: Simulation de la figure de diffraction du faisceau d'hydrogène à 150 eV à travers un feuillet de graphène incliné. L'inclinaison est de 5° sur l'axe horizontal. L'intensité des taches a été artificiellement rehaussée pour une meilleure visibilité.

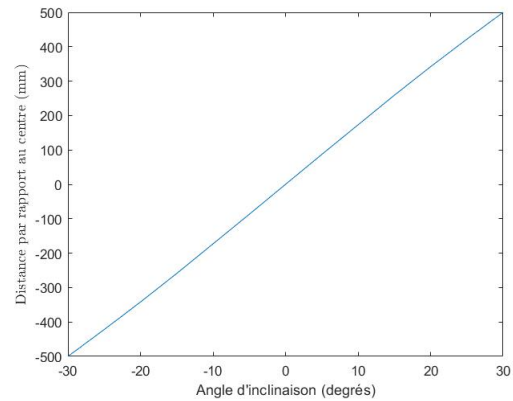


FIGURE 2.6.2: Évolution de la position de la figure de diffraction en fonction de l'angle d'inclinaison du graphène.

Sur ces figures, on peut voir que l'évolution de la position en fonction de l'angle d'inclinaison est linéaire pour des petits angles. De plus la structure de la figure de diffraction n'est pas modifiée par le changement de position horizontale. Lorsqu'on transforme la distance au centre (mm) en angle (degrés), on remarque que cette distance est égale à l'angle d'inclinaison du graphène comme le suggère la figure. Les effets d'inclinaison du graphène et du changement de position de la figure de diffraction se compensent donc. On peut conclure qu'une légère inclinaison de la cible en graphène par rapport à la position perpendiculaire au faisceau d'hydrogène ne perturbera pas la figure de diffraction obtenue sur le détecteur.

2.7 Diffraction à travers une feuille de graphène ondulée

Contrairement à ce qui a été considéré précédemment, le graphène n'est pas parfaitement plat. Il s'agit bien d'une feuille monocouche de carbone donc d'un cristal en deux dimensions mais il présente des ondulations qui lui donnent une extension dans l'espace en trois dimensions qui a donc des répercussions sur la figure de diffraction du faisceau. Le graphène ondulé peut alors être vu comme un assemblage de plusieurs monocristaux en 2D attachés et inclinés les uns par rapport aux autres. Le graphène plat monocouche a comme espace réciproque une zone de Laue d'ordre zéro ce qui implique qu'en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau, aucune atténuation des pics de diffraction ne devrait se produire contrairement au cas du graphène ondulé.

Le graphène ondulé représenté à la figure 2.7.1 (en **b**) a été simulé numériquement pour une température de 300K et il en ressort que la hauteur typique des ondulations est de $0.7 \text{ \AA}$ et d'une longueur de $80 \text{ \AA}$ [15]. Cette figure montre également (en **d**) que lorsque le graphène est ondulé, le réseau réciproque est un empilement d'hexagones légèrement inclinés les uns par rapport aux autres. De ce fait, l'espace réciproque dans lequel vivent les faisceaux de diffraction est également un empilement de barres rouges légèrement inclinées les unes par rapport aux autres (car perpendiculaires aux hexagones noirs), ce qui donne des formes de cônes. Pour des grands angles d'inclinaison des barres rouges, et donc une grande ouverture angulaire des cônes rouges, les taches de diffraction deviennent floues [13]. Chaque motif de diffraction est donc une coupe en deux dimensions de l'espace 3D donné par une section de la sphère d'Ewald. Ceci implique que lorsqu'on regarde l'intensité du signal diffracté, il y a un élargissement des pics

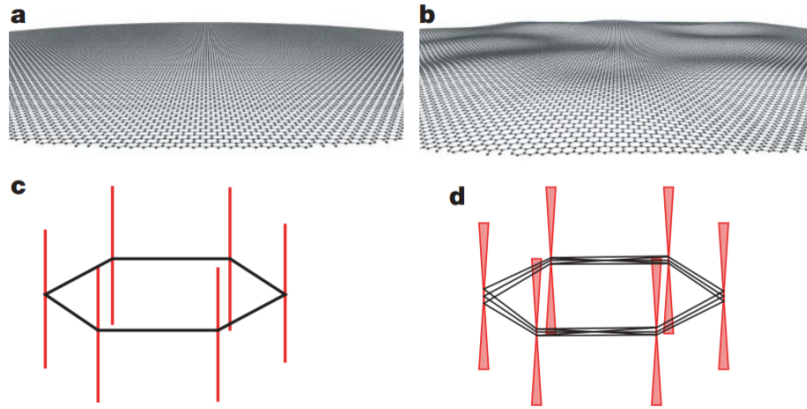


FIGURE 2.7.1: Comparaison entre graphène plat et graphène ondulé. En **a** et **b** respectivement, les représentations d'un feuillet de graphène plat et d'un feuillet de graphène ondulé. En **c** et **d** sont représentés le réseau réciproque du graphène (hexagone noir) et l'espace réciproque calculé par transformée de Fourier 3D (barres rouges) associé à un feuillet plat de graphène en **c** et à un feuillet ondulé en **d** [13][14].

de diffraction pour le graphène ondulé sans changer l'intensité des pics. Cette caractéristique du graphène ondulé permet, en analysant la figure de diffraction sur un écran lointain de la cible en graphène, de calculer la rugosité du graphène. [13]

Chapitre 3

Faisceau d'hydrogène

Pour réaliser l'expérience de diffraction, il faut utiliser des atomes d'hydrogène neutre et les envoyer sur une cible de graphène. Le problème est que les atomes d'hydrogène ne peuvent pas simplement être envoyés sur le graphène de manière aléatoire. Pour pouvoir détecter une figure de diffraction, les atomes doivent être concentrés en un faisceau monodirectionnel et mono-énergétique ce qui peut être fait en modulant la trajectoire d'un flux d'ions d'hydrogène avant leur neutralisation. Ces ions sont produits en utilisant un gaz d'hydrogène et une décharge électrique. Nous pouvons choisir d'utiliser des ions négatifs d'hydrogène (H^-) ou des ions positifs (H^+) créés par différents modes de fonctionnement de la source duoplasmatron (voir 3.5.3). Après être passés dans certains éléments d'accélération, de focalisation et de déflexion qui seront décrits plus tard (voir section 3.5), les ions forment un faisceau qui va être neutralisé puis envoyé sur la cible de graphène. Après leur neutralisation, les atomes d'hydrogène neutres n'ont plus de charge électrique et leur direction ne peut, par conséquent, plus être contrôlée par des électrodes le long de leur chemin comme précédemment.

Les sections qui suivent montrent par quels moyens le faisceau utilisé pour l'expérience de diffraction peut être produit, les différentes réactions mises en jeu et les propriétés du faisceau ainsi créé.

3.1 Ionisation du gaz d'hydrogène

Lorsqu'un courant passe dans un métal, celui-ci est chauffé par effet Joule, son énergie thermique augmente, ce qui augmente l'agitation thermique des atomes du métal. Si l'agitation thermique des atomes devient trop importante, les électrons du métal sont capables de vaincre les forces électrostatiques et peuvent être éjectés du métal. C'est ce qu'on appelle l'émission thermoionique.

Dans cette expérience, l'émission des électrons se fait en chauffant un fil de tungstène à l'intérieur de la source d'ions (voir 3.5.1). Ce métal est très favorable à la création d'électrons lors de l'émission thermoionique [16].

Les électrons créés vont alors être accélérés et entrer en collision avec du dihydrogène. S'ils ont une énergie suffisante, ils vont ioniser les molécules d'hydrogène d'où l'importance d'accélérer les électrons. L'ionisation peut se faire par différents procédés :

L'impact électronique : un électron ionise la molécule et induit sa dissociation :



Cette réaction crée donc dans ce cas des cations H^+ .

Une autre réaction sur les molécules de H_2 est l'attachement dissociatif : un électron entre en collision avec une molécule neutre et scinde la molécule en deux atomes.



Cette réaction crée un anion et un atome neutre.

On voit, lors des collisions entre molécules neutres et électrons que les ions produits sont, soit des anions, soit des cations. Ces ions seront, dans la source duoplasmatron, mélangés aux électrons dans ce que l'on appelle un plasma. En fonction de l'expérience, il faudra donc pouvoir sélectionner et sortir les ions utiles du plasma lors de l'extraction.

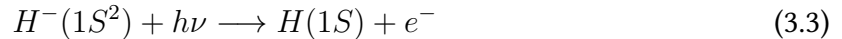
3.2 Neutralisation des ions d'hydrogène

Lors de l'expérience, nous ne savions pas comment obtenir un faisceau atomique neutre bien défini à faible énergie. Un des plus gros problèmes que nous avons rencontré pour avoir ce faisceau fut le choix de la méthode pour neutraliser les ions. Deux techniques ont pourtant été retenues pour neutraliser d'une part les cations (H^+) et d'autre part pour les anions d'hydrogène (H^-). Le choix de ces deux méthodes est détaillé dans les sections qui suivent. Les schémas des montages expérimentaux (3.5.1 et 3.5.2) montrent comment s'implémentent ces deux méthodes différentes dans l'expérience.

3.2.1 Neutralisation laser

La neutralisation laser (ou photodétachement) a été utilisée pour neutraliser les anions H^- . Cette neutralisation est basée sur l'effet photoélectrique. Lorsqu'un photon rencontre un ion H^- , le photon va céder son énergie à l'ion négatif et lui permettre d'expulser un électron. Cependant pour que la réaction soit efficace, il faut que le photon absorbé par l'atome ait une énergie supérieure à l'énergie requise pour éjecter l'électron, nommée affinité électronique. Celle de l'hydrogène vaut 0.754 eV [17].

La source de photons utilisée ici est un laser Nd :YAG dont la longueur d'onde est de 1064 nm, ce qui correspond à une énergie de photon de 1.165 eV. Cet effet suit donc la réaction suivante [18] :



Cette réaction est caractérisée par une section efficace dont la valeur précise a été mesurée récemment au laboratoire [19]. Cette dernière vaut $3.4810^{-21} m^2$ à 1064 nm. Le problème avec cette technique est qu'expérimentalement, elle donne un faible ratio de neutralisation à la puissance laser disponible ($\sim 1W$) et le nombre d'atomes neutres arrivant sur le détecteur est mille fois plus petit que le nombre requis. Ce ratio aurait pu être amélioré en utilisant des miroirs pour créer de multiples passages du laser sur le faisceau d'ions tout en utilisant une lentille pour concentrer le waist du laser sur ce faisceau. Cependant, l'utilisation de miroirs et d'une lentille n'aurait pu augmenter le nombre d'atomes neutres créés que d'un facteur dix, ce qui est toujours plus petit que la valeur nécessaire.

3.2.2 Neutralisation par un gaz

La neutralisation par un gaz, quant à elle, semble plus propice à la neutralisation des cations H^+ bien qu'elle soit également applicable à la neutralisation des H^- .

Lorsqu'un cation H^+ rencontre une molécule neutre d'un autre gaz X, il peut y avoir un transfert d'électron de X vers H^+ décrit par l'équation suivante :



Pour que ceci soit réalisable à basse énergie de collision, il faut que les deux gaz aient un potentiel d'ionisation très proche. Puisque le potentiel d'ionisation de l'hydrogène atomique est de 13.6 eV, le CO_2 et le N_2O semblent de bons candidats étant donné qu'ils ont respectivement un potentiel d'ionisation de 13.77 eV et 12.89 eV. Le gaz le plus adéquat pour cette neutralisation semble être le dioxyde de carbone puisque son potentiel d'ionisation est le plus proche de celui de l'hydrogène. Le potentiel d'ionisation du CO_2 étant plus grand que celui du H, la réaction de neutralisation ne demande que peu d'énergie, alors que la réaction entre H^+ et N_2O est faiblement exothermique.

Une autre approche serait d'utiliser l'argon pour réaliser la réaction suivante :



Cependant cette réaction demande trop d'énergie puisqu'elle doit expulser un électron de l'anion H^- , ce qui s'accompagne d'une diffusion angulaire importante au vu du rapport des masses.

Étant donné son caractère exothermique, c'est la réaction avec le protoxyde d'azote,



qui semble la plus adaptée pour la neutralisation des cations d'hydrogène. Pour nous en assurer nous avons fait le test des deux gaz N_2O et CO_2 et c'est bien le protoxyde d'azote qui donne un meilleur ratio de neutralisation, supérieur de 30% environ.

3.3 Conditions théoriques du faisceau

Lorsqu'un atome d'hydrogène arrive sur le graphène, celui-ci doit avoir une certaine énergie pour franchir le graphène. C. Brand *et al.* ont réalisé la simulation d'un faisceau d'hydrogène sur le graphène en utilisant la "time-dependent density functional theory molecular dynamics(TDDFT/MD)" (voir[1]). Cette simulation a révélé que l'énergie des atomes d'hydrogène doit se situer dans une fenêtre bien précise. L'énergie minimum pour passer à travers les mailles du graphène est de 3.8 ± 1.3 eV. Sous cette limite, les atomes d'hydrogène ont une énergie plus faible que celle de la barrière d'énergie du graphène et ils ne peuvent pas passer au travers (comme le suggère la figure 2.2.1). D'après [1], l'énergie maximum que le faisceau pourrait avoir est de 82.5 ± 2.5 eV. Au-dessus de cette limite, les atomes d'hydrogène seraient alors capables, par collision inélastique, d'éjecter un atome de carbone du graphène et donc de l'abîmer en créant des lacunes. Cependant nous verrons par la suite que cette limite maximum théorique ne constitue pas un handicap étant donné le faible flux de particules incidentes ($\sim 10^3 \text{ mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

3.4 Émittance du faisceau

Pour avoir un faisceau bien défini, il nous faut bien comprendre comment un faisceau peut évoluer spatialement et angulairement en fonction du guidage qui lui sera appliqué lors de l'expérience de diffraction. Cette caractérisation spatiale et angulaire peut se faire par ce que l'on appelle l'émittance.

Le faisceau est composé de plusieurs particules qui peuvent être caractérisées par leurs coordonnées canoniques : leur position (x,y,z) et leur impulsion (p_x,p_y,p_z) . Les particules du faisceau occupent alors un volume dans l'espace des phases à six dimensions. L'émittance transverse du faisceau est donc la caractérisation du volume dans l'espace des phases occupé par le faisceau perpendiculairement à sa propagation. L'ellipse d'émittance est souvent représentée dans un plan de coordonnées (X,θ) avec X la distribution spatiale et θ la distribution angulaire.

Une propriété importante de l'émittance est que le volume occupé par les particules dans l'espace des phases est conservé lors du transport des particules [20]. Ce résultat est une conséquence directe du théorème de Liouville et implique plusieurs propriétés explicitées ci-dessous qui seront utiles par la suite.

Puisque l'émittance est constante lorsque le faisceau est à vitesse constante, si la distribution spatiale augmente, alors la distribution angulaire doit diminuer pour garder une émittance constante et inversement. Ainsi, lorsque l'on souhaite concentrer le faisceau spatialement et angulairement, il faut d'abord diminuer la distribution angulaire ce qui augmente la distribution spatiale puis arrêter les particules trop éloignées du centre du faisceau [21]. C'est cette méthode qui est utilisée dans la lentille électrostatique du montage expérimental (voir 3.5). La lentille diminue l'ouverture angulaire et les collimateurs arrêtent les ions avec un trop grand écart spatial par rapport au centre du faisceau.

Un autre effet également observable dans la lentille électrostatique est l'accélération du faisceau. Lorsque le faisceau est accéléré, son émittance transverse diminue et lorsqu'il est décéléré, son émittance transverse augmente. Cette propriété va prendre son importance pour la focalisation du faisceau d'ions dans la lentille électrostatique (voir section 3.5.5).

3.5 Montage expérimental

Dans les chapitres précédents, nous avons vu un certain nombre de conditions théoriques pour espérer obtenir une figure de diffraction. Lors des nombreuses tentatives expérimentales, le montage expérimental a donc été modifié plusieurs fois pour implémenter ces conditions théoriques. Finalement deux versions du montage expérimental ont été sélectionnées (une pour chaque type de neutralisation utilisé) illustrées par les schémas suivants. Les raisons de ces choix sont expliquées dans les sections qui suivent. Le premier schéma représente l'expérience utilisant un laser pour la neutralisation d'anions et le deuxième la cellule de gaz pour la neutralisation de cations. Les expériences ont donc été réalisées en utilisant soit la cellule de gaz, soit le laser indépendamment l'un de l'autre comme expliqué à la section 3.2. Les différents éléments du montage sont placés à l'intérieur d'une enceinte métallique mise sous vide pour les protéger de l'extérieur et éviter la perturbation de l'expérience par un autre gaz. Dans ce but, des pompes à vide sont installées sur les trois grandes parties du montage : la partie où sont produits et accélérés les ions, la partie où se situent les déflecteurs appelée le tombeau et la partie où est placé le graphène. Ces trois parties ont chacune deux pompes à vide montées en série : une pompe primaire et une pompe secondaire dont le but est de limiter l'interaction des ions d'hydrogène avec d'autres particules et d'augmenter le libre parcours des ions d'hydrogène.

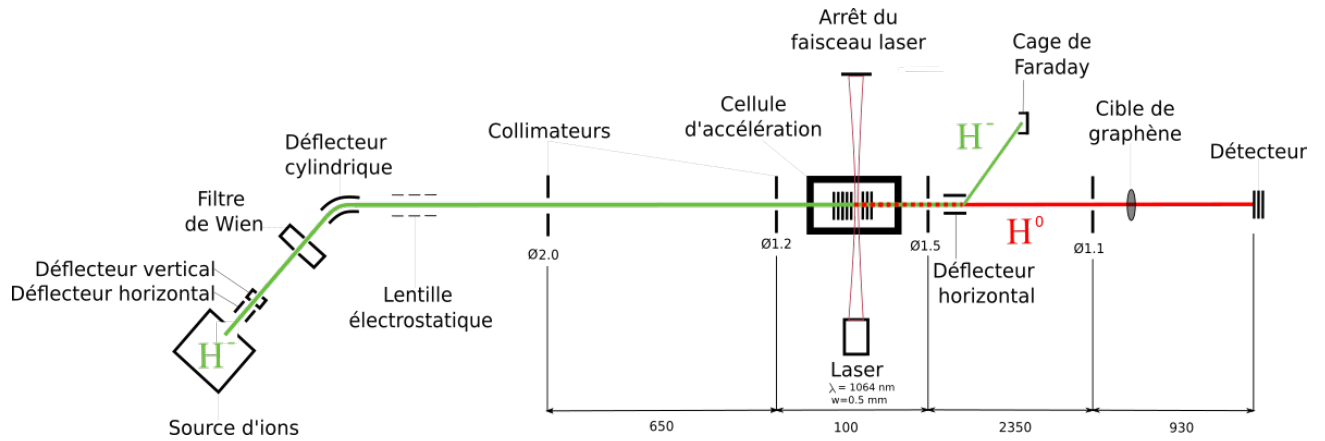


FIGURE 3.5.1: Schéma expérimental utilisant la neutralisation laser. Les anions d'hydrogène se déplacent de la source vers le détecteur en suivant la ligne verte continue. Arrivés à la cellule d'accélération (décélération), ils sont neutralisés par un laser et deviennent des atomes d'hydrogène neutre. Ces atomes continuent alors leur chemin vers le détecteur en suivant la ligne rouge. Les distances sont exprimées en mm.

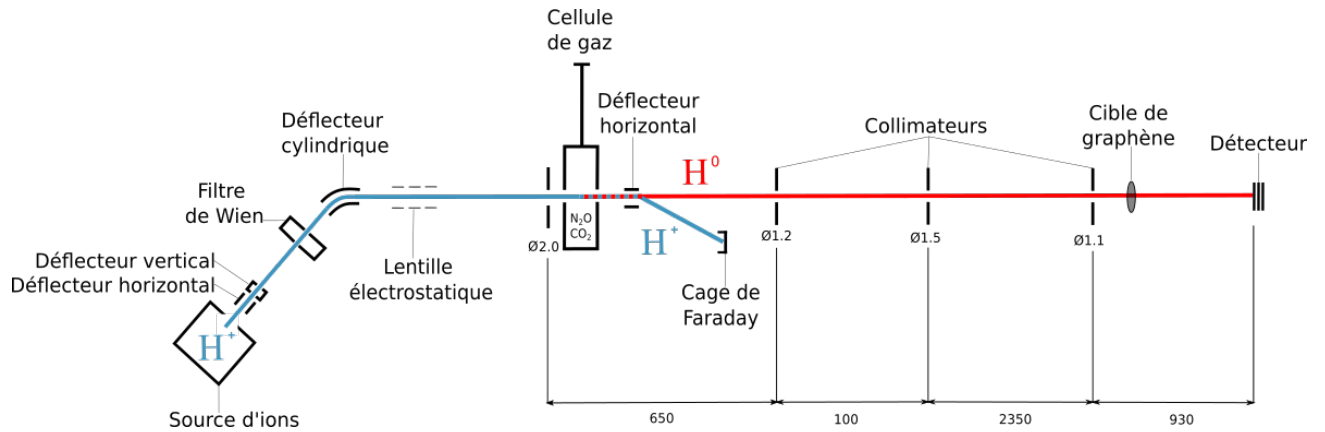


FIGURE 3.5.2: Schéma expérimental utilisant la neutralisation par un gaz. Les cations d'hydrogène se déplacent de la source vers le détecteur en suivant la ligne bleue continue. Arrivés à la cellule de gaz, ils sont neutralisés. Le faisceau passe par un déflecteur horizontal pour défléchir les cations restants ne laissant aller en ligne droite que les atomes d'hydrogène neutre. Les anions résiduels sont déviés en sortie de cellule. Ces atomes continuent alors leur chemin vers le détecteur en suivant la ligne rouge. Les distances sont exprimées en mm.

La pression d'hydrogène dans la source d'ions est de $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, alors que la pression dans le tombeau est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-7}$ mbar et de $5 \cdot 10^{-8}$ mbar dans la partie où se situe le graphène.

Ces schémas montrent que les ions d'hydrogène sont créés dans une source d'ions de type duoplasmatron portée au potentiel d'accélération. Ces ions sont extraits par une combinaison d'électrodes cylindriques. Ils passent ensuite par un déflecteur horizontal puis vertical, sont filtrés en masse par un filtre de Wien, puis sont filtrés en énergie cinétique et défléchis par un déflecteur cylindrique. À ce moment-là, le faisceau d'ions est aligné avec le détecteur et passe par une lentille électrostatique pour pouvoir être focalisé sur le détecteur. Le faisceau passe par une série de collimateurs tout au long du montage pour lui permettre d'être bien défini spatialement et est ensuite neutralisé. Lors de la neutralisation, une partie des ions n'est pas neutralisée et doit être éliminée du trajet des atomes neutres. Pour cela, un déflecteur horizontal est placé sur le chemin du faisceau et va défléchir les ions en les faisant suivre la ligne bleue (voir schéma 3.5.2) ou verte (voir schéma 3.5.1) jusqu'à la cage de Faraday où ils seront arrêtés. Les particules neutres ne réagissant pas au champ électrique du déflecteur vont continuer leur

chemin en ligne droite et suivre la ligne rouge. De cette manière, les ions d'hydrogène créés par la duoplasmatron et neutralisés à l'endroit voulu seront les seuls envoyés sur le détecteur. Les ions changés en atomes neutres passent de nouveau par des collimateurs, ce qui permet de définir l'acceptance du faisceau. Cette méthode permet d'avoir un faisceau d'hydrogène dont les atomes ont des trajectoires presque parallèles et dont la diffraction sera plus propre et plus simple à analyser. Ils sont enfin envoyés à travers la cible en graphène et leur figure de diffraction est mesurée sur le détecteur.

Les différents éléments constitutifs de ces montages expérimentaux et leur fonctionnement sont détaillés dans les sections suivantes.

3.5.1 Source d'ions duoplasmatron

La source d'ions de ce montage expérimental est une duoplasmatron. Elle est mise sous vide et composée d'une cathode, d'une électrode intermédiaire, d'une anode et d'un champ magnétique généré par une bobine. La création des ions fonctionne suivant les principes physiques expliqués dans le chapitre précédent 3.1.

Comme le montre le schéma suivant 3.5.3, le gaz de H_2 est injecté dans la duoplasmatron au niveau de la cathode. Elle est faite d'un fil de tungstène d'un mm de diamètre parcouru par un courant de 50 A qui émet des électrons par effet thermoionique produisant ce qu'on appelle une décharge cathodique. Ces électrons sont accélérés et focalisés au niveau de l'entrée de l'électrode intermédiaire.

Le champ magnétique créé par la bobine forme une bouteille magnétique à partir de l'électrode intermédiaire qui concentre les électrons sur l'axe reliant électrode intermédiaire et anode. Une différence de potentiel s'établit entre l'électrode intermédiaire et l'anode, renforçant encore la décharge.

La focalisation des électrons crée un faisceau d'électrons très énergétique qui ionise le gaz d' H_2 et crée un plasma dit cathodique. Ce processus crée une grande quantité d'électrons secondaires moins énergétiques et des ions. Ces ions et ces électrons moins énergétiques génèrent un plasma secondaire aussi appelé plasma anodique autour du faisceau d'électrons énergétique. C'est là que sont produits les anions H^- et les cations H^+ qui nous intéressent pour l'expérience de diffraction.

La dernière étape est l'extraction des ions d'hydrogène formés. Celle-ci est réalisée au niveau de l'anode qui est portée à la tension d'accélération et est percée d'un trou qui, dans le cas des anions, est excentré de 3 à 5 mm par rapport au trou de l'électrode intermédiaire de façon à maximiser la réaction d'attachement dissociatif décrite plus haut 3.2 [21].

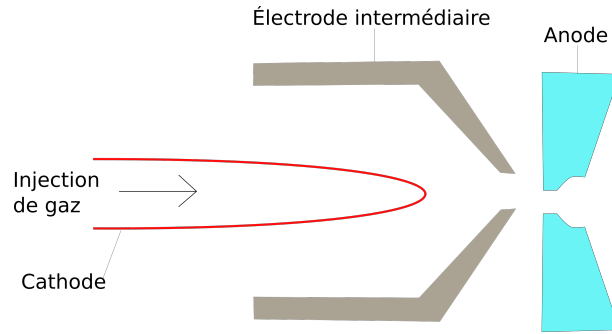


FIGURE 3.5.3: Schéma d'un duoplasmatron. Le gaz entre par la gauche, un plasma est créé au centre de l'image et le faisceau d'ions est éjecté par la droite.

3.5.2 Filtre de Wien

Le filtre de Wien est composé d'un déflecteur plan produisant un champ électrique E (voir section 3.5.3) et d'un secteur magnétique produisant un champ magnétique B perpendiculairement à E . Ces deux champs sont eux-mêmes perpendiculaires à la direction de propagation des ions. Les champs exercent une force de Lorentz sur les ions, donnée par la formule :

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (3.7)$$

Ce filtre de vitesses agit comme un séparateur de masses [22]. A énergie cinétique égale, la force exercée doit s'annuler pour la masse désirée et pas pour les autres masses. Les ions de masse non désirée sont donc défléchis tandis que les ions ayant la bonne masse continuent leur trajectoire en ligne droite.

Puisque le champ magnétique est perpendiculaire à la vitesse des ions et que la force s'annule pour les ions ayant la bonne masse, l'équation précédente s'écrit :

$$E = vB \quad (3.8)$$

Étant donné que $E = \frac{V}{d}$ et que $v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}}$ avec V la différence de potentiel sur les électrodes, d la distance entre les électrodes et E_c l'énergie cinétique des ions, l'équation s'écrit :

$$m = 2 E_c d^2 \left(\frac{B}{V} \right)^2 \quad (3.9)$$

En ajustant le champ magnétique et/ou le potentiel appliqués au filtre de Wien et en considérant l'énergie cinétique des ions, il est possible de ne sélectionner que les ions de masse voulue, c'est à dire la masse de l'hydrogène. Dans le montage utilisé, le champ magnétique est produit par des aimants permanents.

3.5.3 Déflecteurs plans

Les déflecteurs verticaux et horizontaux des schémas 3.5.1 et 3.5.2 sont en réalité identiques mais orientés différemment. Ces déflecteurs sont composés de deux électrodes parallèles à l'axe du faisceau, ce que l'on appelle aussi un condensateur plan. Leur but est de modifier la trajectoire du faisceau d'ions. Pour ce faire, les deux électrodes sont polarisées en opposition l'une par rapport à l'autre et une différence de potentiel V est appliquée entre les électrodes. Ceci crée un champ électrique perpendiculaire au plan des électrodes qui implique une force F

sur les ions dans la direction du champ électrique tant qu'ils sont dans le déflecteur. La norme de cette force est :

$$F = qE = q \frac{V}{d} \quad (3.10)$$

Avec d la distance entre les électrodes. Si l'ion entre dans le déflecteur avec une énergie cinétique E_c , la vitesse de l'ion (de masse m) parallèle à l'axe des électrodes avant qu'il entre dans le déflecteur est :

$$v_{//} = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} = \frac{l}{t} \quad (3.11)$$

Avec l la longueur des électrodes et t le temps que l'ion passe dans le déflecteur. La force perpendiculaire à sa trajectoire initiale confère à l'ion une vitesse additionnelle :

$$v_{\perp} = \frac{Ft}{m} = \frac{qVl}{md} \sqrt{\frac{m}{2E_c}} \quad (3.12)$$

Si l'angle de déflexion est petit, par approximation en série de Taylor, on trouve que l'angle est :

$$\theta \simeq \tan \theta = \frac{v_{\perp}}{v_{//}} = \frac{qVl}{md} \sqrt{\frac{m}{2E_c}} \sqrt{\frac{m}{2E_c}} = \frac{qVl}{2E_c d} \quad (3.13)$$

3.5.4 Déflecteur cylindrique

Comme explicité dans la section précédente, l'angle de déflexion d'un déflecteur plan est faible et ne permettra pas de mettre le faisceau d'ions dans l'axe du graphène et du détecteur. Pour obtenir une déflexion d'un angle plus élevé, il faut utiliser un déflecteur cylindrique. Le principe est le même que le déflecteur plan mais au lieu d'être composé de deux électrodes planes, les électrodes sont des sections de cylindre concentriques. La figure 3.5.4 représente la simulation d'un tel dispositif avec le logiciel SIMION.

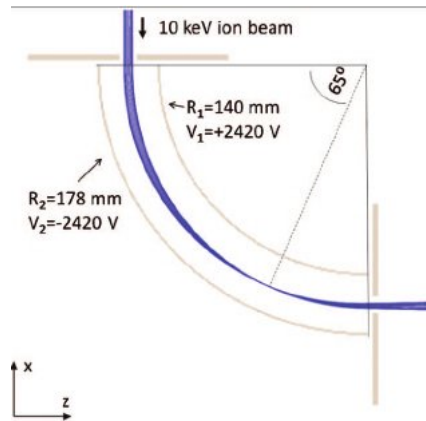


FIGURE 3.5.4: Simulation d'un déflecteur cylindrique. En bleu le faisceau d'ion défléchi d'un angle $\theta = 90^\circ$ [23]

Ce dispositif n'a pas comme seul effet de défléchir à grand angle les ions.

Il a un effet de sélecteur d'énergie cinétique. En effet, si un ion entre dans le déflecteur avec une vitesse trop élevée/trop faible, son énergie cinétique sera également trop élevée/trop faible et l'ion sera trop peu/ trop défléchi par le champ électrique entre les électrodes. Seuls les ions

ayant la bonne vitesse peuvent traverser le déflecteur sans être envoyés sur les parois de celui-ci.

Ce déflecteur est également une lentille électrostatique. Comme visible sur la figure 3.5.4, le faisceau d'ions est focalisé à l'angle $\theta = 65^\circ$ et s'élargit après comme une lentille convergente le ferait avec de la lumière. Cet effet est dû au fait que si un ion entre dans le déflecteur plus proche de l'électrode intérieure/extérieure que de l'électrode extérieure/intérieure, alors il est plus rapide/lent et il est moins/plus défléchi par le champ électrique [21].

Cet effet de focalisation est également présent, quoique dans une moindre mesure, dans les déflecteurs plans.

Dans le montage utilisé ici, le déflecteur cylindrique dévie le faisceau de 45° , ce qui reporte son point de focalisation à une certaine distance de sa sortie.

3.5.5 Lentille électrostatique

Maintenant que le faisceau est aligné avec le graphène et le détecteur, il faut le rendre le plus monodirectionnel possible pour obtenir une diffraction la plus propre possible. Pour cela, nous utilisons une lentille électrostatique.

La lentille électrostatique simple ou lentille Einzel est composée de trois électrodes cylindriques dont l'électrode centrale est polarisée et a un potentiel V_{einzl} . Les deux autres électrodes sont au même potentiel V_0 que la chambre à vide. Cette disposition crée un champ électrique au sein de la lentille qui est responsable de la focalisation ou de la défocalisation du faisceau. La symétrie cylindrique des électrodes implique que la composante perpendiculaire du champ électrique n'a pas d'effet sur les ions suivant l'axe des cylindres. Au contraire, plus un ion est excentré, plus la force transversale engendrée par le champ électrique sur cet ion sera grande. Pour avoir une accélération des ions à l'entrée, il faut que l'ion passe d'un potentiel V_0 à un potentiel V_{einzl} de signe opposé à la charge de l'ion et inversement pour la décélération. L'effet de focalisation est dû à la géométrie particulière des lignes équipotentielles entre les électrodes [24]. Ces lignes sont représentées sur la figure 3.5.5 et 3.5.6.

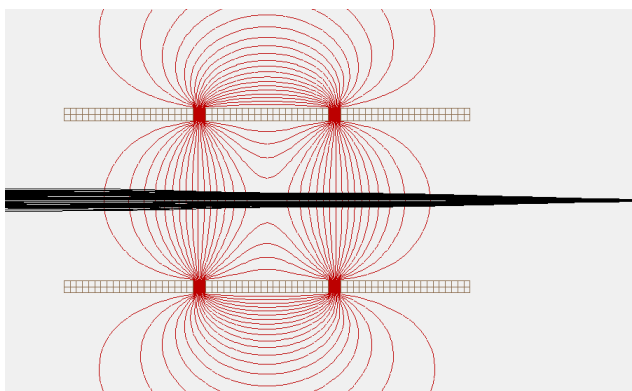


FIGURE 3.5.5: Lignes équipotentielles dans une lentille électrostatique simulées avec le logiciel SIMION pour une accélération puis une décélération du faisceau d'ions.

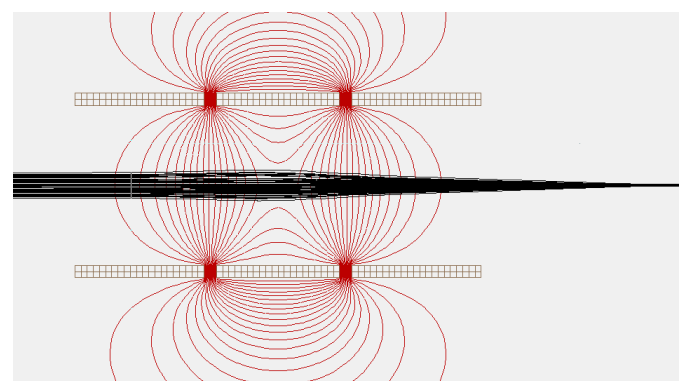


FIGURE 3.5.6: Lignes équipotentielles dans une lentille électrostatique simulées avec le logiciel SIMION pour une décélération puis une accélération du faisceau d'ions.

Sur ces simulations, le faisceau d'ions (en noir) va de la gauche vers la droite. Les lignes d'équipotentiel sont représentées en rouge et les électrodes sont représentées en coupe par les rectangles quadrillés.

On voit sur la première simulation 3.5.5 que le faisceau est d'abord focalisé puis défocalisé. Cependant puisque les ions sont plus rapides après la phase de focalisation (accélération), l'effet du champ électrique lors de la phase de défocalisation (décélération) sera moins important. Ainsi l'effet de focalisation de la lentille est plus important que l'effet de défocalisation et les ions sortants sont focalisés. Pour la deuxième simulation 3.5.6 il se passe l'effet inverse. Les ions sont d'abord défocalisés entre les deux premières électrodes puis focalisés entre les deux dernières électrodes. La défocalisation s'accompagne d'une décélération des ions, ce qui fait que lors de la phase d'accélération, puisque les ions sont plus près des électrodes, l'effet de focalisation est plus important que l'effet de défocalisation. Les deux lentilles sont donc focalisantes. Il est à noter cependant que les ions sont autant accélérés que décélérés suivant la direction de l'axe et que leur vitesse en sortie suivant l'axe de la lentille électrostatique est la même qu'à l'entrée.

3.5.6 Détecteur

Le détecteur utilisé dans cette expérience est fait d'un empilement de trois galettes de microcanaux ou Micro Channel Plates en anglais (MCP) placées devant une anode. Les galettes MCP sont faits d'une plaque en verre dopé d'un mm d'épaisseur percée de capillaires légèrement inclinés par rapport à la normale, dont le diamètre est typiquement de $10\mu m$, et qui sont répartis uniformément pour obtenir une transparence d'environ 60%. Lorsqu'une particule passe par un de ces trous, si elle a l'énergie cinétique suffisante, elle peut arracher un ou plusieurs électrons au MCP en frappant la surface inclinée. Ces électrons sont alors accélérés vers l'intérieur du microcanal grâce à la polarisation de la galette. Si l'accélération leur en donne l'énergie cinétique suffisante, ils vont à leur tour arracher d'autres électrons puisqu'ils entrent en collision avec les parois des microcanaux inclinés. C'est ce que l'on appelle une cascade électronique et ce flux d'électrons va être amplifié et mesuré sur l'anode résistive. La sensibilité du détecteur peut être réglée en modifiant la tension appliquée sur les MCP ce qui va permettre d'accélérer plus ou moins les électrons et permet d'avoir un courant en sortie mesurable.

Ce détecteur permet donc de mesurer la présence de particules chargées et non chargées et permet également de déterminer la position des particules incidentes avec une précision de l'ordre de la distance entre deux microcanaux [21].

Une autre caractéristique importante du détecteur est son efficacité de détection, qui chute rapidement lorsqu'on réduit l'énergie des particules incidentes. Cette efficacité est estimée à moins de 10% pour des atomes d'hydrogène de 100 eV [25]. Cela pénalise donc les mesures à basse énergie.

3.5.7 Neutraliseur

Comme expliqué dans la section 3.2, les ions d'hydrogène peuvent être neutralisés par deux mécanismes : Le photodétachement (neutralisation laser) et la capture électronique (neutralisation par un gaz). Les caractéristiques de ces mécanismes au sein du montage expérimental sont précisées ci-dessous.

Photodétachement

L'efficacité du mécanisme de photodétachement va dépendre des paramètres expérimentaux du laser utilisé et du faisceau d'ions. Ces paramètres sont : σ , Φ et τ où σ est la section efficace de photodétachement valant $3.48 \cdot 10^{-21} m^2$ (voir section 3.2.1), Φ le flux de photons, égal à $2P/(h\nu$

πw^2) avec P la puissance du laser (typiquement 1 W), w le waist du laser (0.5mm) et ν la fréquence du laser τ le temps d'interaction est égal à $2w/v$ (où v est la vitesse des H^-). Le calcul de l'efficacité (eff) de cette réaction est $eff = \sigma \tau \Phi$ cela donne une efficacité de 0.1 % pour des H de 100 eV et un laser de longueur d'onde égale à 1064 nm [26].

Capture électronique

L'efficacité du mécanisme de capture électronique va également dépendre des paramètres expérimentaux. Ces paramètres sont : σ , n et l , où σ est la section efficace de capture (typiquement $3 \cdot 10^{-15} cm^2$ [27]), $n = 2.7 \cdot 10^{16} \times P$ (mbar) cm^{-3} la densité, et l la longueur de la cible (2.5 cm). Le calcul de l'efficacité de cette réaction est $eff = n l \sigma$, on atteint une efficacité de 10% à une pression de $5 \cdot 10^{-4}$ mbar dans la cellule de gaz [26]. L'efficacité de ce mécanisme de neutralisation est bien meilleur que celui de la neutralisation par photodétachement.

3.5.8 Choix du montage final

La machine que nous utilisons pour ces expériences est à la base faite pour travailler avec un faisceau de grande énergie (typiquement 10000 eV). Travailler avec un faisceau de faible énergie (typiquement de 80 eV) bien défini spatialement et angulairement est donc compliqué. Les raisons de cette difficulté à produire un faisceau de 80 eV sont les suivantes.

Tout d'abord la source duoplasmatron est faite pour produire des faisceaux très énergétiques de plusieurs milliers d'eV. Le courant qui est perçu sur le détecteur est proportionnel à un facteur $V_{accel}^{3/2}$ à cause de la charge d'espace au niveau de la sortie de la duoplasmatron. Le passage d'une énergie de 10000 eV à une énergie de 150 eV (que l'on utilise lors de nos expériences) diminue le courant collecté sur le détecteur d'un facteur 544, ce qui est énorme. Descendre encore plus bas en énergie devient critique et ne permet plus d'avoir un courant assez important que pour être détecté.

Un autre facteur limitant la création de faisceau de faible énergie et bien défini est la tension à appliquer aux différents éléments permettant le guidage des ions. Les tensions de guidage, de l'ordre d'une dizaine de volts, doivent être extrêmement stables alors que les alimentations ont des valeurs en fond d'échelle de 500 à 6000 V. Enfin, le potentiel de contact des électrodes est typiquement de l'ordre d'un demi-volt, soit fort proche des tensions à appliquer. Guider un faisceau de quelques dizaines d'électron-volts dans ce système et en faire un faisceau monodirectionnel est extrêmement difficile puisque plus le faisceau est faible en énergie, plus il est sensible aux fluctuations de tension.

Les difficultés à produire un faisceau de 80 eV semblent ne pas pouvoir être résolues puisqu'elles viennent du fonctionnement même des différents éléments constitutifs de la machine. Cependant, nous avons vu qu'il est possible au moyen d'une cellule d'accélération (décélération) ou d'une lentille électrostatique de changer l'énergie du faisceau en l'accélération ou en le décélérant. Nous pourrions donc créer un faisceau atomique de haute énergie et le décélérer le plus possible pour qu'il ait une énergie de 80 eV au moment de sa neutralisation, énergie qu'il conservera en arrivant sur le graphène comme le préconise C. Brand *et al.*. Malheureusement comme expliqué à la section 3.5.5, décélérer ou accélérer le faisceau le focalise plus ou moins fortement, or nous avons besoin d'un faisceau unidirectionnel pour obtenir les meilleurs résultats de diffraction possibles. Créer un faisceau très énergétique et le décélérer de plusieurs centaines d'eV n'est donc pas chose facile et requiert une optique spécifique, impossible à mettre en oeuvre ici.

Dans le même ordre d'idées, nous voyons à la section 3.5.7 que l'efficacité du photodétachement dépend du temps d'interaction du laser avec le faisceau d'ions. Ce temps d'interaction peut être allongé en décélérant un maximum le faisceau ionique avant qu'il soit éclairé par le laser, ce qui augmenterait l'efficacité du photodétachement et pourrait nous faire atteindre des énergies de 80 eV comme expliqué plus haut. Cependant cela ferait diverger d'avantage le faisceau ionique. Nous aurions alors une réaction de photodétachement plus efficace que celle calculée dans la section précédente créant un faisceau atomique faiblement énergétique mais plus divergent, ce qui n'est pas acceptable dans notre expérience.

La méthode de neutralisation de protons (et le montage expérimental qui lui est associé) finalement sélectionnée est la neutralisation par un gaz de N_2O . C'est cette méthode présentant le plus d'avantages qui va être utilisée pour le reste de la discussion et qui nous permettra l'observation du phénomène de diffraction, même si les deux approches ont des domaines d'application complémentaires. En effet, seule la photoneutralisation permet de descendre en énergie sous la barre des 150 eV.

3.6 Caractérisation du faisceau

Puisque les deux méthodes de neutralisation évoquées précédemment permettent de neutraliser les ions d'hydrogène, nous allons faire un test par temps de vol (TOF) pour déterminer les caractéristiques du faisceau neutre créé par ces deux méthodes.

Dans le cas où le faisceau atomique est produit par photodétachement, on peut exploiter le fait que la neutralisation se fait sur une distance de l'ordre du mm, qui correspond au diamètre du faisceau laser. D'un faisceau d'énergie initiale fixe (150 eV ici), on peut ainsi produire des atomes d'énergie variable au sein d'une cellule polarisée (cellule d'accélération). Le temps de vol total (entre le début de la pulsation des ions par le déflecteur horizontal et la détection des atomes sur le détecteur) se compose alors d'une section parcourue à la vitesse initiale, suivie d'une accélération ou décélération dans un gradient de potentiel, le reste du parcours s'effectuant à l'énergie finale déterminée par la différence de potentiel entre la source d'ions et la tension appliquée. Grâce à la mesure du temps de vol, il est possible de caractériser le faisceau. Le montage expérimental permettant la mesure du temps de vol est le suivant :

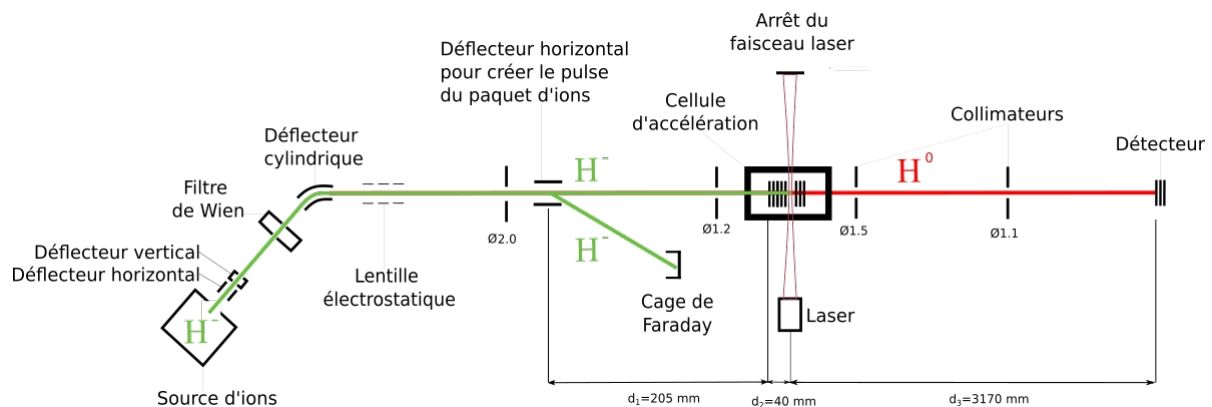


FIGURE 3.6.1: Montage expérimental utilisé pour la mesure du temps de vol du faisceau atomique neutralisé par photodétachement.

Les caractéristiques des différents éléments du montage ci-dessus sont détaillées dans la section 3.5.

La caractérisation du faisceau a également été effectuée dans le cas où le faisceau atomique est produit par capture électronique. La réaction utilisée pour la neutralisation ici est la suivante :



Comme pour l'expérience précédente, le faisceau a une énergie initiale de 150 eV. Puisque la méthode de neutralisation des ions est différente du photodétachement, le montage expérimental de la caractérisation du faisceau dans ce cas-ci est modifié en conséquence :

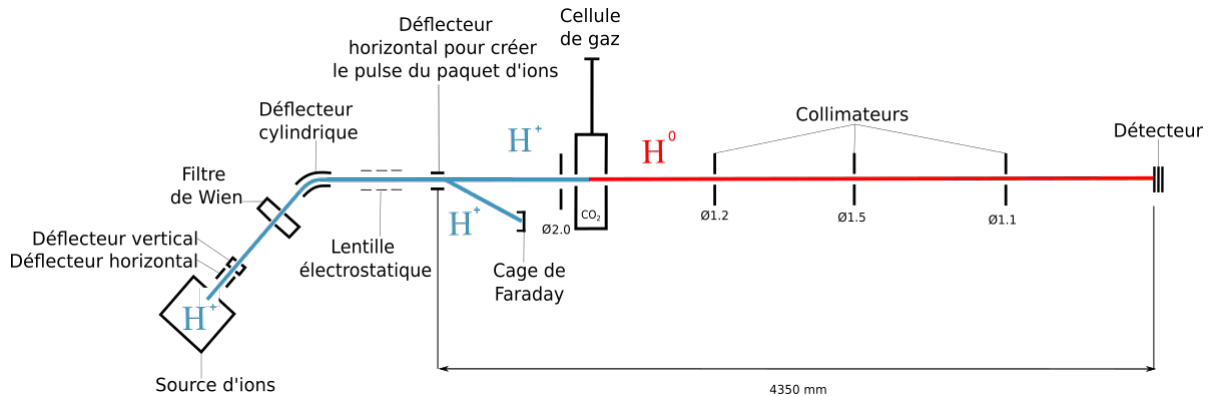


FIGURE 3.6.2: Montage expérimental utilisé pour la mesure du temps de vol du faisceau atomique neutralisé par capture électronique.

3.6.1 Temps de vol

La caractérisation du temps de vol est détaillée ci-dessous pour la réaction de neutralisation par photodétachement mais les résultats des tests pour les deux méthodes seront donnés à la fin des sections suivantes.

Comme on le voit dans le montage expérimental 3.6.1, le trajet des ions peut être découpé en trois parties. La première partie du trajet (juste après le pulse dû au déflecteur horizontal) suivant laquelle les ions ne sont pas déviés mesure 0.205 m. Dans la seconde partie, les ions sont accélérés par un champ électrique sur une longueur de 0.04 m. Puisque le champ électrique est distribué sur 0.04 m, les ions auront acquis leur vitesse finale seulement en sortant du dispositif d'accélération. L'approximation qui est faite est de considérer que pendant la deuxième étape du trajet, les ions ont gagné une énergie moyenne qui est la moitié de celle qu'ils auront gagnée en sortant du dispositif. Cette approximation est bonne puisque l'accélération est linéaire au sein de la cellule d'accélération. Finalement les ions à présent neutralisés traversent une dernière partie du trajet mesurant 3.17 m en ayant totalement acquis l'énergie conférée par le champ électrique de la cellule d'accélération.

Grâce à ces données et aux valeurs des énergies, le faisceau peut être caractérisé en utilisant la spectrométrie par temps de vol (TOF) [28]. Le temps de vol d'une particule de son pulse jusqu'à sa détection dans la machine est donné par l'expression :

$$TOF = \frac{d_1}{v_1} + \frac{d_2}{v_2} + \frac{d_3}{v_3} + t_0 \quad (3.15)$$

Le terme t_0 est un temps additionnel représentant le temps de propagation des signaux électriques dans le système et le temps de mise en marche et d'arrêt de la déflexion des atomes détectés. Étant donné que l'énergie cinétique d'une particule s'écrit comme $E = \frac{mv^2}{2}$, l'équation du temps de vol devient :

$$TOF = \frac{d_1}{\sqrt{\frac{2E_1}{m}}} + \frac{d_2}{\sqrt{\frac{2E_2}{m}}} + \frac{d_3}{\sqrt{\frac{2E_3}{m}}} + t_0 = \left(\sqrt{\frac{m}{2}} \sum_{k=1}^3 \frac{d_k}{\sqrt{E_k}} \right) + t_0 \quad (3.16)$$

Avec $k=1,2,3$ représentant les trois parties du trajet des particules. Ainsi, si les particules ont une énergie initiale E_i et si l'énergie gagnée ou perdue par le champ électrique lors de la deuxième partie du trajet est E_a , les énergies s'écrivent comme : $E_1 = E_i$; $E_2 = E_i - \frac{E_a}{2}$ et $E_3 = E_i - E_a$.

Le temps de vol a été déterminé expérimentalement. Pour être certain de suivre le temps de parcours d'une même particule du début à la fin, il faudrait envoyer seulement une seule particule à travers la machine ce que n'est pas réalisable. Cependant nous pouvons envoyer un groupe de particules pendant une fenêtre de temps d'une microseconde. Pour ce faire, il faut avoir préalablement dévié le faisceau de sa trajectoire au moyen d'un déflecteur puis éteindre le déflecteur pendant une microseconde et ensuite l'allumer à nouveau pour que les ions soient émis vers le détecteur pendant seulement une microseconde. Le groupe d'ions va être détecté quelques microsecondes plus tard par le détecteur et le temps mis pour l'atteindre est mesuré. L'expérience a été réalisée pour une énergie initiale du faisceau de 150 eV. En passant par la cellule de photoneutralisation (=cellule d'accélération), le faisceau est accéléré lui conférant une énergie cinétique différente de son énergie initiale. Lorsque l'énergie finale décrite sur le graphe 3.6.3 est de 250 eV, par exemple, cela signifie que l'expérience a été réalisée en accélérant le faisceau et en lui donnant une énergie cinétique supplémentaire de 100 eV. Cette procédure a été répétée pour plusieurs différences de potentiel au sein de la cellule de photoneutralisation. Les données de ces différentes expériences sont représentées sur le graphe suivant :

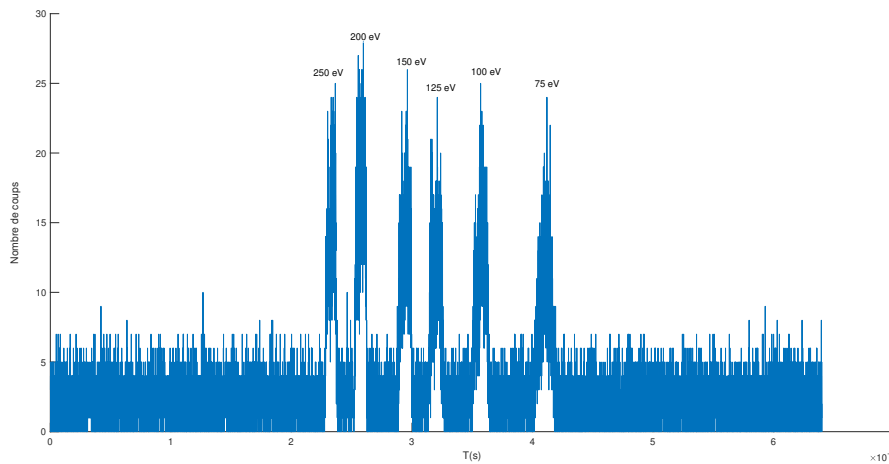


FIGURE 3.6.3: Caractérisation d'un temps de vol du faisceau de deutérium. Chaque pic représentant le nombre de particules détectées en fonction de leur temps de vol. Chaque pic a été enregistré dans les mêmes conditions mais pour une énergie finale différente. Le nombre de particules détectées hors pics n'est pas zéro à cause du bruit de fond sur le détecteur. L'histogramme du nombre de coups est enregistré avec un pas de 4 ns.

Grâce à un fit des données expérimentales avec la formule donnée ci-dessus pour le temps de vol, il est ressorti que la valeur de t_0 est de 648.47 ns, dont 500 ns viennent de la demi-largeur

de l'impulsion appliquée au déflecteur et le reste est le temps de propagation des signaux. Il ressort également que l'énergie initiale réelle est plus petite que celle que devraient avoir les ions initialement. Ce décalage d'énergie est probablement dû au potentiel du plasma ou une mauvaise précision des appareils de mesure de la tension appliquée. Ainsi, l'énergie réelle à prendre en compte dans nos calculs pour la k -ième énergie est : $E_{rk} = E_k - 3.1435 \text{ eV}$. Où les 3.1435 eV sont dû au décalage d'énergie initiale.

Étant donné que la formule du temps de vol 3.15 fait intervenir la masse, il est possible par cette formule et les valeurs expérimentales de vérifier que les particules observées sont les bonnes. Les particules utilisées pour ce test sont des atomes de deutérium (D) dont la masse atomique est de deux fois celle de l'hydrogène : $m_D = 2.014 \text{ uma}$ (unité de masse atomique) [29]. En prenant le temps de vol et son énergie associée sur le graphe 3.6.3 et en injectant ces valeurs dans l'équation 3.15, il est possible de retrouver leur masse. En prenant par exemple l'énergie finale de 250 eV dont le temps de vol associé est de $23 \mu\text{s}$, le calcul de la masse devient :

$$m = 2 \left((TOF - t_0) \frac{\sqrt{E_{r1} E_{r2} E_{r3}}}{(d_1 \sqrt{E_{r2} E_{r3}} + d_2 \sqrt{E_{r1} E_{r3}} + d_3 \sqrt{E_{r1} E_{r2}})} \right)^2 = 2.0787 \text{ uma} \quad (3.17)$$

Malgré une différence de 0.064 uma, il est certain que les atomes observés sont bien des atomes de deutérium, la différence pouvant être attribuée à la modélisation grossière du gradient de potentiel à l'entrée de la cellule polarisée (zone 2).

3.6.2 Incertitudes et élargissement des pics

Lorsque l'on débute la prise de données pour le temps de vol, les ions sont émis vers la cible pendant une microseconde. Cette fonction d'émission initiale peut être vue comme une fonction "porte" qui a une valeur zéro partout sauf sur l'intervalle de temps entre zéro secondes et une microseconde où la fonction porte vaut 1. Si tous les ions étaient initialement à la même vitesse, suivaient exactement le même trajet et subissaient la même accélération, le signal enregistré par le détecteur devrait être la même fonction porte que celle du début de l'expérience mais elle devrait apparaître plus loin dans le temps avec une différence de temps entre les deux portes correspondant au temps de vol.

Sur le graphe 3.6.3, les valeurs expérimentales de la répartition des particules détectées montrent une forme de porte évasée. Il s'agit en fait de la convolution du signal porte dû au pulse des ions convolué avec une fonction gaussienne. À cause de l'agitation thermique dans le plasma initial et l'inhomogénéité du potentiel dont les particules sont extraites, elles n'ont pas exactement toutes la même vitesse et donc la même énergie. Certaines particules pourtant émises en même temps peuvent donc arriver sur le détecteur à un temps différent. Ainsi au fur et à mesure que les ions avancent dans l'espace et le temps, la fonction porte qui les caractérisait s'élargit et se transforme en une gaussienne, représentative de leur dispersion de vitesse initiale. Cet élargissement peut être vu comme une convolution de la fonction porte avec une fonction gaussienne, cependant cette gaussienne n'est pas connue. Pour simuler les données obtenues expérimentalement, il est plus simple de simuler initialement une fonction porte et de lui donner une évolution en fonction du temps qui sera gaussienne. Pour cela, un facteur d'incertitude d'énergie (σ) est introduit dans la fonction du temps de vol :

$$TOF_i = \left(\sqrt{\frac{m}{2}} \sum_{k=1}^3 \frac{d_k}{\sqrt{E_k \pm \sigma_i}} \right) + t_0 \quad (3.18)$$

$$TOF_i - t_0 = \sqrt{\frac{m}{2}} \sum_{k=1}^3 \frac{d_k}{\sqrt{E_k}} (1 \mp \frac{\sigma_i}{2E_k}) \quad (3.19)$$

Avec i le numéro de la particule observée. La deuxième égalité est obtenue par développement en série de Taylor. De cette équation, l'incertitude d'énergie est isolée et son expression est :

$$\sigma_i = \frac{\sqrt{\frac{2}{m}}(TOF_i - t_0) - \sum_{k=1}^3 \frac{d_k}{\sqrt{E_k}}}{\sum_{k=1}^3 \frac{d_k}{2(E_k)^{3/2}}} \quad (3.20)$$

La probabilité gaussienne d'évolution de la fonction porte en fonction du temps est alors :

$$P = e^{-\left(\frac{\sigma_i}{\sigma}\right)^2} \quad (3.21)$$

En faisant évoluer la fonction porte par cette probabilité et en intégrant au programme MATLAB les bonnes valeurs des paramètres, le comportement des pics observés a pu être simulé et comparé aux données expérimentales comme le montre le graphe ci-après.

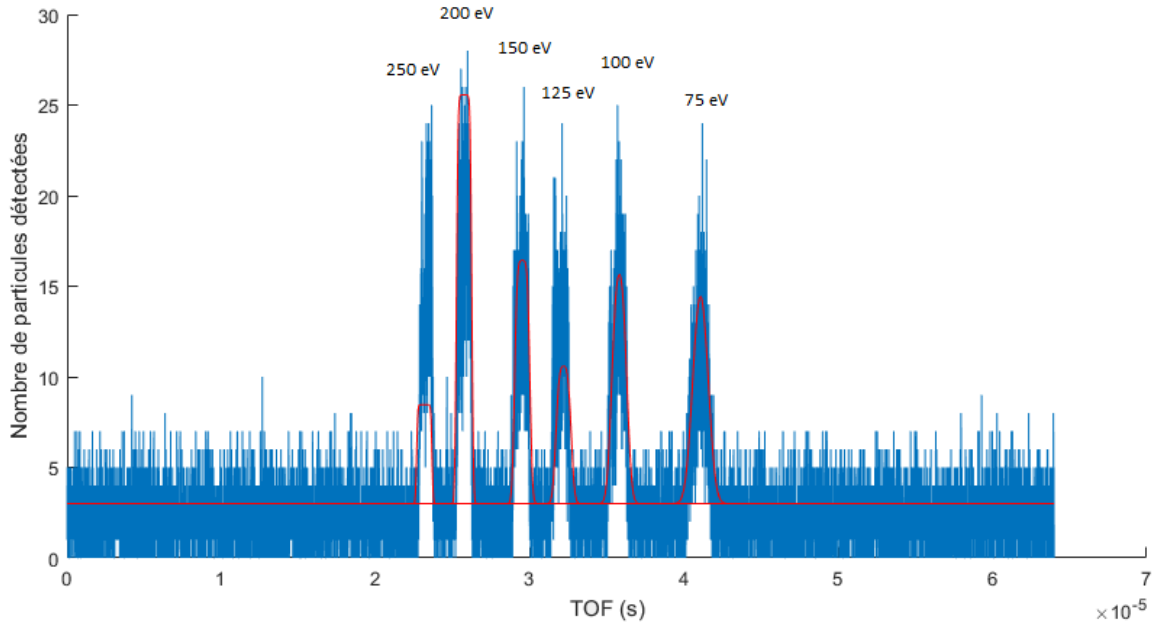


FIGURE 3.6.4: Comparaison entre les données expérimentales du temps de vol des ions neutralisés par photodétachement (en bleu) et leur fonction théorique d'évolution (en rouge).

De plus avec un fit entre les données expérimentales et la fonction d'évolution des ions dans le temps, il a été possible de trouver la valeur de σ pour chaque pic. Pour les énergies de 250 eV, 200 eV, 150 eV, 125 eV, 100 eV, 75 eV, les incertitudes sur l'énergie sont respectivement : 1.77, 0.59, 0.75, 1.15, 0.77, 0.68 eV. La source d'ions opérant toujours à 150 eV, la variation observée est représentative de la précision de la méthode utilisée. La valeur moyenne de l'incertitude relative sur l'énergie, $\sigma/E = 1.2 \%$ qui est une valeur très petite, ce qui s'avérera essentiel pour la visibilité de la figure de diffraction. Le code MATLAB pour la caractérisation du faisceau par temps de vol se trouve en annexe 6.1.2.

3.6.3 Analyse du TOF pour la neutralisation par capture électronique

Comme expliqué plus haut, l'expérience permettant d'analyser le temps de vol a également été réalisée pour la neutralisation par capture électronique. Cette analyse a été réalisée de la même manière que l'analyse précédente. Cependant, comme on le voit dans le montage expérimental 3.6.2, il n'y a pas de cellule d'accélération et la distance totale de parcours est modifiée (elle est de 4350 mm). Puisque l'énergie initiale du faisceau est de 150 eV et qu'il n'y a pas de cellule d'accélération, le graphe 3.6.5 ne montre qu'un seul pic. Une autre différence avec l'expérience précédente est la masse des ions. Ici, on n'utilise plus du deutérium mais de l'hydrogène qui a une masse atomique deux fois plus petite que le deutérium. Le fit des données expérimentales est le suivant :

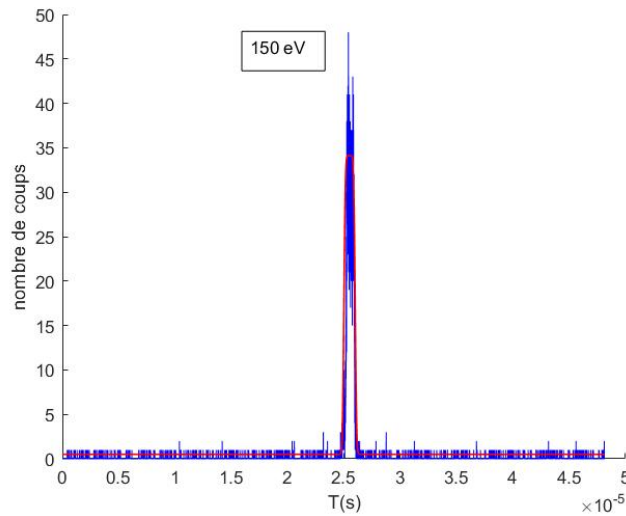


FIGURE 3.6.5: Comparaison entre les données expérimentales du temps de vol des ions neutralisés par capture électronique (en bleu) et leur fonction théorique d'évolution (en rouge).

Bien que le chemin total à parcourir par les atomes d'hydrogène soit plus long que dans l'expérience précédente, on remarque que les atomes d'hydrogène à 150 eV ici arrivent sur le détecteur en un temps plus court ($T = 2.6 \cdot 10^{-5}$ s) que les atomes de deutérium pour l'expérience précédente ($T = 2.9 \cdot 10^{-5}$ s). Les particules ici ont une plus grande distance à parcourir à la même énergie, elles devraient prendre plus de temps pour arriver sur le détecteur. Ceci est sans compter la masse des atomes d'hydrogène. On voit à la formule 3.16 que plus la masse atomique est grande, plus le temps de vol est grand. À cause de la masse des atomes d'hydrogène, le temps de vol a été diminué d'un facteur $\sqrt{2}$, ce qui explique pourquoi le temps de vol de l'expérience utilisant la capture électronique est plus court que le temps de vol de l'expérience utilisant le photodétachement.

On remarque également que sur le graphe 3.6.5, le bruit est moindre que le bruit du graphe 3.6.4. La raison est qu'il y a une somme de plusieurs expériences et donc de plusieurs jeux de données sur le graphe de la première expérience. Cela donne un bruit total égal à la somme des bruits de chaque expérience.

Lorsque l'on neutralise les ions par la réaction 3.14, il faut que les ions initiaux soient des ions H^+ . Pour créer ces cations, on utilise la même source duoplasmatron (voir section 3.5.3) mais dans un mode de fonctionnement différent de celui utilisé pour créer les anion H^- dans l'expérience précédente. Ce nouveau mode de fonctionnement de la source change probablement

l'énergie initiale du faisceau tout comme elle le faisait lorsqu'elle créait des anions d'hydrogène. En faisant un fit des données expérimentales, il est possible de déterminer ce décalage d'énergie initiale dû à la source. Ce fit nous indique que le décalage d'énergie est de +1.4 eV pour le mode "cation" de la source comparé à -3.14 eV que nous avons obtenu pour le mode "anion" de la duoplasmatron. Le fit des données révèle que l'incertitude sur l'énergie est pour ce pic de 1 eV. Ceci donne une incertitude relative sur l'énergie, σ/E de 0.66 %.

Les résultats de ces deux expériences montrent que l'énergie du faisceau est très bien définie quel que soit le mode de fonctionnement de la source. Puisque la taille de la figure de diffraction dépend de l'énergie du faisceau, (voir l'équation 5.3) une bonne définition de l'énergie du faisceau est primordiale dans notre expérience. Cela nous permet de conclure que les deux méthodes de neutralisation peuvent être utilisées lors de l'expérience.

Chapitre 4

Caractérisation du graphène

4.1 Propriétés de l'échantillon

Les échantillons de graphène utilisés lors de l'expérience sont des échantillons de graphène suspendu, c'est à dire qu'au moins une partie du graphène des échantillons ne repose pas sur un autre matériau. Ici, la feuille bidimensionnelle de graphène est posée sur une grille qui lui permet d'être soutenue et évite de déchirer l'échantillon. Le graphène est donc suspendu aux endroits troués de la grille. Étant donné que la grille a un certain taux de transmission, il faudra en tenir compte lors de la mesure de la diffusion des atomes d'hydrogène transmis.

Plusieurs types d'échantillons ont été utilisés lors de l'expérience : les premiers sont des échantillons produits industriellement par la société Ted Pella "PELCO® Single Layer Graphene on Ultra-fine 2000 Mesh Copper TEM Grid supported by 1 x 2mm Synaptek™ Slotted Grid". Dans ces échantillons le graphène repose sur une grille de cuivre dont le maillage est fait de trous circulaires de $6.5\mu m$ de diamètre. L'épaisseur du graphène suspendu est de 0.35 nm et sa transparence de 96.4 %.

Le deuxième type d'échantillon a été fabriqué localement par CVD (Chemical Vapour Deposition) une technique qui consiste à assembler le graphène en faisant s'évaporer des atomes de carbone sur un substrat métallique. Le substrat de ce deuxième type d'échantillons est fait de nickel et a un maillage carré de $11.5\mu m$ de côté dont l'espacement entre les mailles est de $5\mu m$.

L'expérience a également été réalisée avec d'autres échantillons de graphène de la marque Graphenea : "Suspended Monolayer Graphene on TEM Grids". Ils sont créés par CVD et transférés sur la grille TEM par spin-coated sacrificial poly(methyl methacrylate) (PMMA) layer. Le graphène est suspendu par des trous ronds de $2\mu m$ de diamètre sur un film d'or : "quantifoil gold". Ce film est lui-même monté sur une grille TEM (Transmission Electron Microscopy) carrée de $30\mu m$ de côté. Les détails de ces échantillons sont précisés sur l'image suivante : Les atomes d'hydrogène ne pouvant passer que par les trous ronds contenant le graphène suspendu, la transmission théorique de ces échantillons peut être calculée facilement. L'échantillon peut être vu comme un réseau de cellules carrées identiques composées d'un carré de film et de deux bords de la grille TEM. La surface totale d'une cellule est $S_{tot} = 1600\mu m^2$ et la surface totale des 97 trous composant une cellule est donné par :

$$S_{trous} = 97 \pi 1^2 \mu m^2 = 304.73 \mu m^2 \quad (4.1)$$

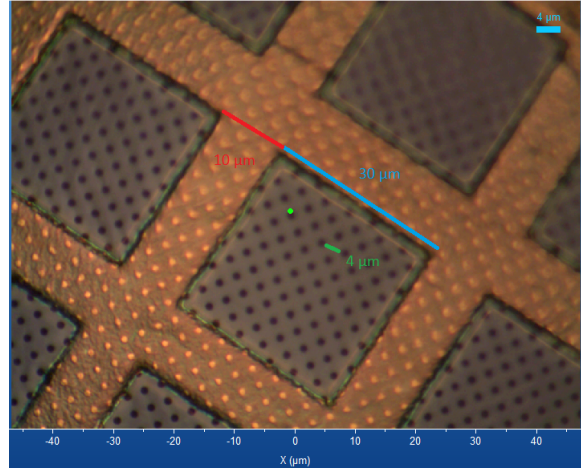


FIGURE 4.1.1: Échantillon de graphène de la marque graphenea vu au microscope. L'espacement entre deux trous est de $4\ \mu\text{m}$ et la nombre de trous sur cette grille est de 97.

La transmission de la grille est donc de :

$$T = \frac{304.73}{1600} = 19\% \quad (4.2)$$

Cette valeur de transmission est faible et peut expliquer que l'expérience de diffraction des atomes d'hydrogène n'a donné initialement aucun résultat avec de telles cibles. En effet, le rapport signal sur bruit de l'expérience avec ces échantillons de graphène est trop faible pour pouvoir voir une quelconque diffraction des atomes d'hydrogène.

Les échantillons qui ont donné les meilleurs résultats sont les échantillons de la marque Ted Pella et c'est en utilisant ces échantillons que nous avons obtenu tous les résultats expérimentaux discutés ci-après.

4.2 Fixation du graphène sur le support

L'échantillon de graphène ayant une seule couche atomique d'épaisseur, est très fragile. Il faut donc un support adapté pour maintenir le graphène en place dans le montage expérimental. La figure 4.2.1 montre la pièce ronde sur laquelle est monté la cible en graphène. Cette pièce est très lourde pour éviter les vibrations et se place au centre du chemin du faisceau d'hydrogène. Au centre de cette pièce se trouve un trou de 2mm de diamètre qui va tenir la cible en graphène. Ce disque vient se poser sur une plaque métallique qui va être placée dans la machine à l'endroit où passent les atomes d'hydrogène. Sa position verticale peut être ajustée à l'aide d'un manipulateur gradué. Ce système est fait pour que la grille de graphène soit mise perpendiculairement au faisceau et, puisque le trou fait 2mm, cela assure que le faisceau arrose bien toute la surface du graphène. Dans la pratique, un diaphragme de 1mm de diamètre est placé en amont de la cible. Ce support est doublé d'un disque chauffant doté d'une spirale de Thermocoax (visible en couleur bronze sur la figure 4.2.2) et d'une régulation de température. L'échantillon peut ainsi être porté à une température de 260°C , ce qui accélère la désorption. Ceci sera discuté plus en profondeur dans la section 4.6

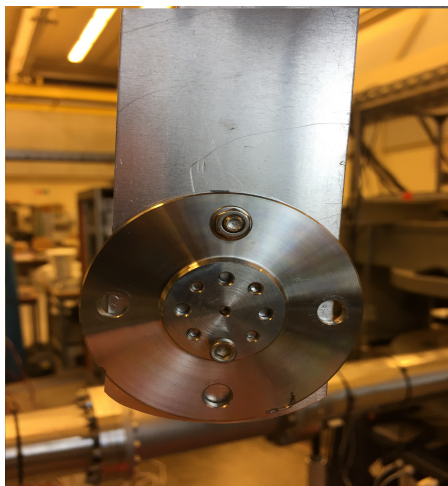


FIGURE 4.2.1: Support du graphène sans cellule chauffante.

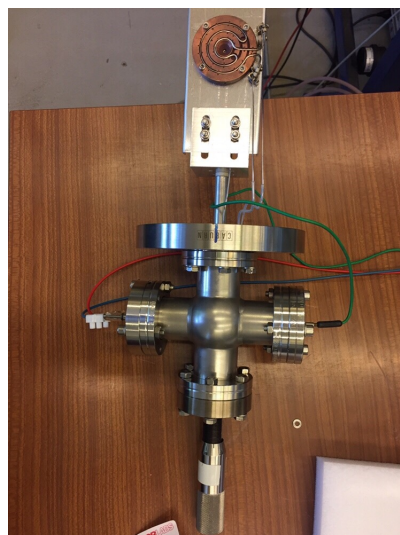


FIGURE 4.2.2: Support du graphène avec cellule chauffante.

4.3 Microscopie optique du graphène

Pour être certain que les échantillons contiennent bien du graphène, il faut les regarder de plus près.

La première méthode utilisée dans ce but est de regarder simplement le graphène au travers d'un microscope. Le problème est que puisque le graphène est monocouche, il laisse fortement passer la lumière. Dans les échantillons où le graphène est intact et uniformément réparti, il n'est donc pas possible de le voir simplement au microscope. Ce n'est pas le cas des échantillons dont le graphène est replié sur lui-même et forme une double couche ou encore des échantillons où le graphène est déchiré ce qui procure un contraste légèrement visible. Les deux images ci-dessous montrent les acquisitions au microscope de deux échantillons.

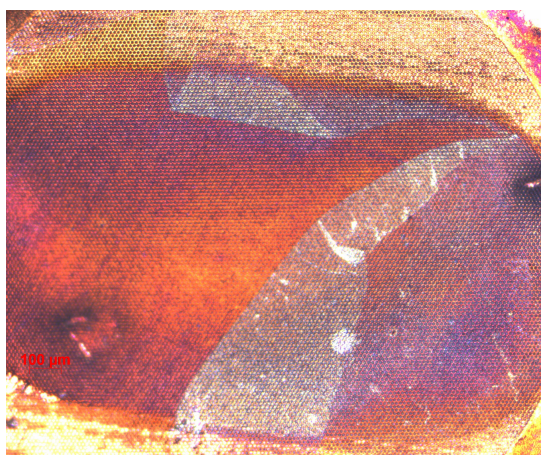


FIGURE 4.3.1: Échantillon Ted Pella utilisé A-1 sur support en cuivre côté graphène observé au microscope en grossissement X5

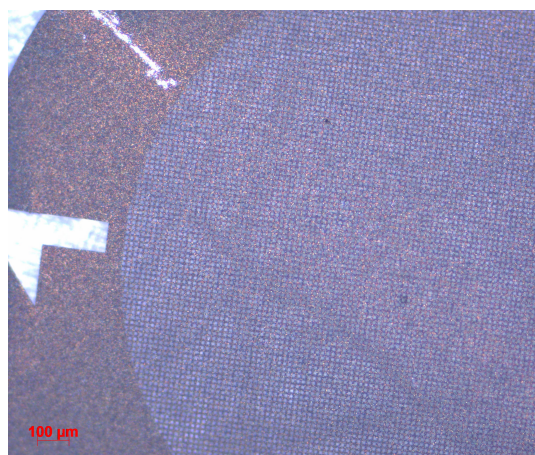


FIGURE 4.3.2: Échantillon E-10 produit en laboratoire sur support en nickel côté graphène observé au microscope en grossissement X5

On voit sur l'image de gauche, en couleur plus pâle ce qui s'apparente à des repliements du graphène sur lui-même ou bien des déchirures du graphène. Sur l'image de droite le contraste ne permet pas de visualiser si l'échantillon contient du graphène.

4.4 Spectroscopie Raman

4.4.1 Principe de la spectroscopie Raman

La seconde méthode utilisée pour vérifier la présence de graphène est la spectroscopie Raman. Comme son nom l'indique c'est une technique de caractérisation basée sur la diffusion Raman dont les énergies des différents modes de diffusion sont représentées sur la figure 4.4.1. Cette technique est souvent utilisée pour étudier le graphène car elle permet d'identifier le graphène sans le détruire, de déterminer l'orientation et le nombre des couches ainsi que d'autres paramètres permettant de caractériser le graphène [30][31].

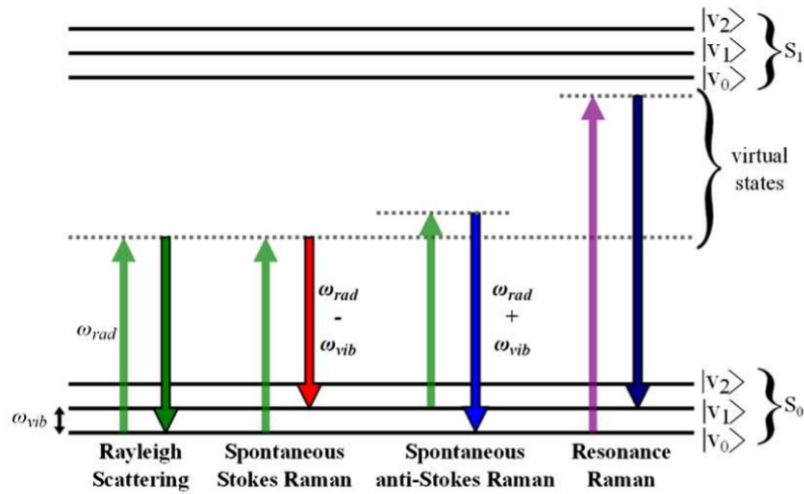


FIGURE 4.4.1: Diagramme des énergies des différentes diffusions spontanées [32]

Le principe de la spectroscopie Raman est d'envoyer une lumière monochromatique (un faisceau laser rouge dans notre analyse) sur un échantillon. Une partie de l'énergie des photons incidents va être absorbée par l'échantillon ce qui modifie la fréquence de la lumière diffusée. En fonction de la fréquence de la lumière diffusée par l'échantillon, il est possible de déduire certaines propriétés de l'échantillon comme les modes de vibration du réseau et donc de l'identifier.

Lorsque le laser qui n'est rien d'autre qu'un champ électrique E_0 oscillant à la fréquence ω_{rad} éclaire l'échantillon observé dont la polarisabilité est α , celui-ci induit un moment dipolaire :

$$\mu = \alpha E_0 \sin(\omega_{rad} t) \quad (4.3)$$

Ce moment dipolaire est responsable de l'émission ou de l'absorption de la lumière diffusée. Cependant la polarisabilité change lors des vibrations induites par l'absorption d'énergie de telle sorte que le moment dipolaire s'écrive maintenant :

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin(\omega_{rad} t) + \frac{E_0}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial x} \Big|_{x=0} x_0 (\cos[(\omega_{rad} - \omega_{vib})t + \phi] - \cos[(\omega_{rad} + \omega_{vib})t + \phi]) \quad (4.4)$$

Avec ω_{vib} la fréquence de vibration du réseau, ϕ la phase de vibration et x_0 le déplacement entre atomes dû aux vibrations.

Le dipôle de l'équation (4.4) envoie des ondes électromagnétiques aux fréquences $(\omega_{rad}, \omega_{rad} - \omega_{vib}, \omega_{rad} + \omega_{vib})$ représentant respectivement la diffusion Rayleigh, la diffusion Stokes Raman

et la diffusion anti-Stokes Raman [32] comme le montre la figure 4.4.1. En analysant ces ondes diffusées, il est donc possible de construire le spectre du décalage Raman de l'échantillon grâce à la formule :

$$\Delta\omega(cm^{-1}) = \left(\frac{10^7}{\lambda_{rad}(nm)} - \frac{10^7}{\lambda_{vib}(nm)} \right) \quad (4.5)$$

Avec λ_{rad} et λ_{vib} respectivement les longueurs d'onde de la lumière incidente et de la lumière diffusée par l'échantillon. [33]

4.4.2 Résultats expérimentaux

Les résultats de cette spectroscopie Raman sur les échantillons Ted Pella : A1, B1, C1, D1 (nommés par leur position dans la boîte) faite en laboratoire sont représentés sur les graphes ci-dessous. Avant de faire la spectroscopie du graphène, le spectromètre est calibré sur un substrat en silicium. Les spectres sont ensuite réalisés en posant sur ce même substrat l'échantillon de graphène. Cette méthode permet d'augmenter la qualité du spectre Raman acquis [34]. Le laser utilisé est un laser rouge de longueur d'onde 632 nm et dont l'intensité utilisée est de 10% de son intensité maximale focalisée sur une surface $33 \mu m^2$. Ce laser permet d'analyser le spectre Raman d'un seul trou de la grille de support à la fois. Pour caractériser tout un échantillon, il faudrait donc faire la manipulation des milliers de fois. À la place, nous avons analysé 6 trous par échantillon.

Les résultats expérimentaux bruts ont un background et un bruit assez élevés. Ceux-ci peuvent être dus à plusieurs facteurs comme la lumière ambiante de la pièce éclairant l'échantillon, le matériau sur lequel est posé le graphène, la faible intensité du laser utilisé pour la spectroscopie Raman et toute sorte d'autres facteurs dus à l'environnement. Pour pouvoir extraire les pics principaux et trouver un signal "propre", il faut réduire artificiellement le background et faire un fit du signal par des fonctions lorentziennes. Les pics qui nous intéressent pour l'analyse des défauts sont les pics D, G et D' dont les décalages Raman sont respectivement : $1330 cm^{-1}$, $1600 cm^{-1}$ et $1620 cm^{-1}$. Puisque ces pics se trouvent entre 1100 et $1700 cm^{-1}$ il n'est pas nécessaire de pousser l'analyse plus loin dans le décalage Raman.

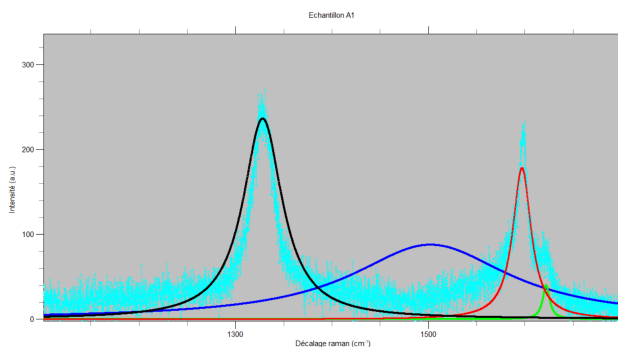


FIGURE 4.4.2: Spectre Raman de l'échantillon SLG A1 ayant donné des résultats positifs lors de l'expérience de diffraction [35].

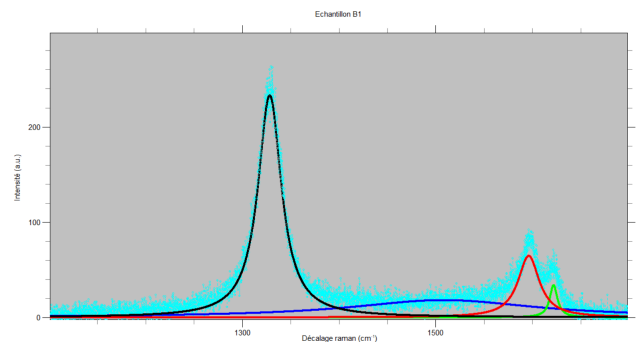


FIGURE 4.4.3: Spectre Raman de l'échantillon SLG B1 ayant donné des résultats négatifs lors de l'expérience de diffraction [35].

Les spectres "propres" ont été réalisés avec le programme Easyplot. Ils montrent tous les pics D, G et D' respectivement en noir, rouge et vert, en plus du spectre "brut" mesuré en bleu clair.

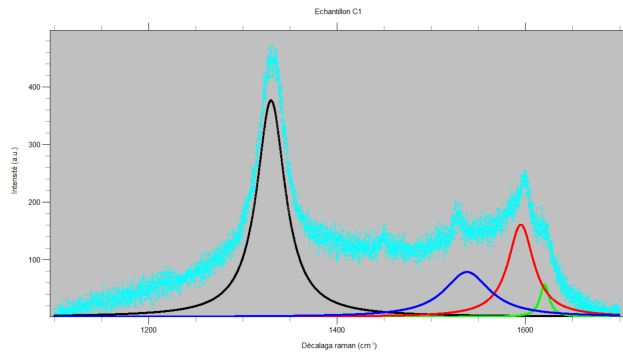


FIGURE 4.4.4: Spectre Raman de l'échantillon SLG C1 ayant donné des résultats positifs lors de l'expérience de diffraction[35].

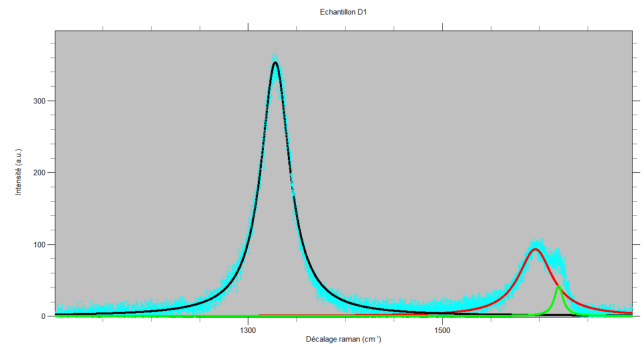


FIGURE 4.4.5: Spectre Raman de l'échantillon SLG D1 n'ayant pas été testé pour l'expérience de diffraction[35].

De plus les trois premiers graphes ont un pic bleu foncé centré à 1500 cm^{-1} qui n'est pas utile pour l'analyse des défauts mais qui permet de rendre compte du bruit de fond.

Le tableau suivant résume les intensités des pics obtenus après avoir enlevé le bruit des différents échantillons comme expliqué précédemment.

Échantillon	I(D) (a.u.)	I(1500) (a.u.)	I(G) (a.u.)	I(D') (a.u.)
A1	237	88	178	42
B1	233	19	65	34
C1	378	80	163	62
D1	355	none	95	43

4.4.3 Spectre Raman du graphène bicouche

Les spectres Raman du graphène bicouche ont été réalisés de la même manière que décrite précédemment. En plus des pics cités dans la section 4.4.2, le graphène monocouche a un important pic 2D à 1660 cm^{-1} et trois pics moins intenses : D+D'' à 2465 cm^{-1} , D+D' à 2950 cm^{-1} et 2D' à 3240 cm^{-1} (voir figure 4.4.8). Cependant le pic le plus intéressant pour voir si le graphène est bien bicouche est le pic 2D que l'on peut voir sur la figure suivante 4.4.6.

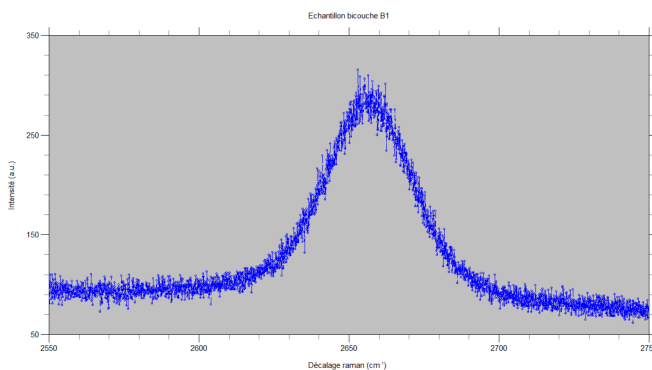


FIGURE 4.4.6: Spectre Raman de l'échantillon BLG : B1 ayant donné des résultats positifs lors de l'expérience de diffraction avec l'hydrogène.

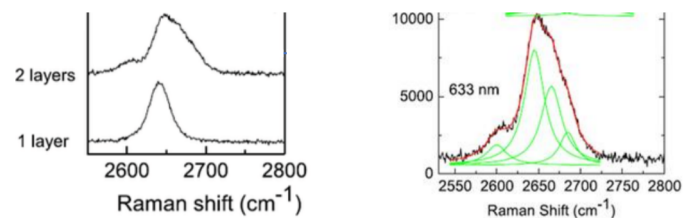


FIGURE 4.4.7: Spectre Raman théorique d'un échantillon de graphène bicouche[36]

On remarque que la figure 4.4.7 montre que le graphène bicouche a un pic 2D plus large que le pic 2D du graphène monocouche. Ceci est dû aux 4 différents pics qui composent le grand pic

2D du graphène bicouche (les pics $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$) visibles en vert sur cette même figure. Ces 4 pics étant très proches, il est difficile de les différencier et les retrouver à partir du pic 2D. De plus les résultats de la spectroscopie Raman sur l'échantillon B1 de graphène bicouche ont un background et un bruit trop élevé. Ces deux raisons empêchent de trouver, comme dans la section 4.4.2, les spectres "propres" des 4 pics composites.

L'analyse Raman du pic 2D a aussi été effectuée pour les échantillons de graphène monocouche. Celle-ci a révélé que certains pics 2D du monocouche et du bicouche sont identiques bien que fortement bruités. Cette constatation tend à montrer qu'au sein du graphène bicouche, il y a certaines zones qui sont monocouche ce qui explique également que la figure 5.2.2 montre une figure de diffraction.

4.4.4 Défauts du graphène

Pour comprendre pourquoi des échantillons de graphène monocouche issus de la même fabrication ont des spectres différents, il faut les comparer à ceux de la littérature. Les défauts du graphène peuvent être causés par trois mécanismes différents : Le remplacement d'un atome de carbone du graphène par un autre atome, l'absence d'un atome de carbone du graphène créant un trou ou la modification de certaines liaisons entre atomes de carbone typiquement la liaison sp^3 [37].

Ci-dessous les spectres d'un échantillon de graphène monocouche avec et sans défauts (à gauche 4.4.8) et d'un échantillon de graphène hydrogéné (à droite 4.4.9) :

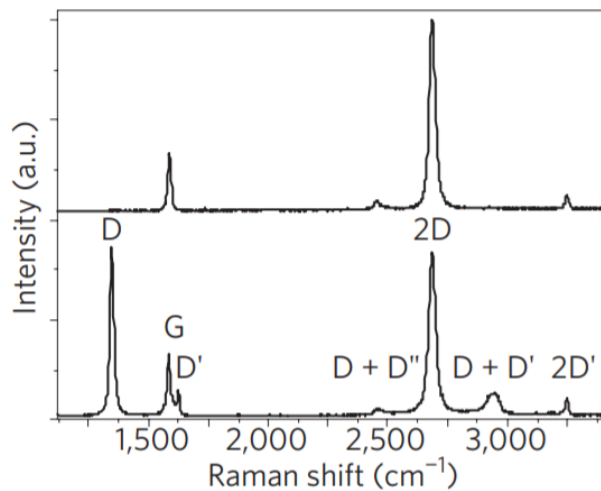


FIGURE 4.4.8: Spectre du graphène monocouche sans défauts en haut et avec défauts en bas. [30]

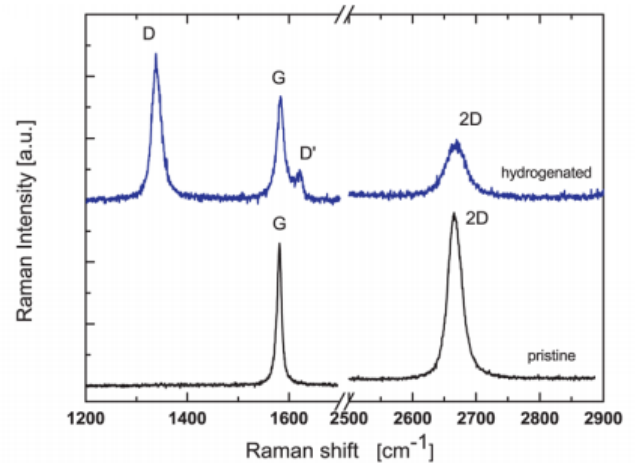


FIGURE 4.4.9: Spectre Raman du graphène hydrogéné. En bleu le spectre du graphène hydrogéné et en gris le spectre du graphène pur (pristine)[38]

On voit sur la figure 4.4.8 que pour un décalage Raman de moins de 2000 cm^{-1} (la gamme qui nous intéresse et qui est classiquement utilisé pour l'analyse des défauts), le pic important du graphène pur est le pic G (1580 cm^{-1}). Cependant, lorsque des défauts sont introduits dans le graphène, les pics D (1330 cm^{-1}) et D' (1620 cm^{-1}) apparaissent également ce qui montre qu'ils sont liés à la présence de défauts.

Le rapport entre l'intensité des pics D et D' noté $I(D)/I(D')$ est fortement dépendant de

la nature des défauts. Si ce rapport est proche de 13, cela indique la présence de liaisons sp^3 , s'il est de 7, cela indique la présence de défauts de type "lacunes" dans le graphène et si le rapport $I(D)/I(D')$ est proche de 3.5, les défauts sont dus à la substitution d'un atome de carbone par un autre atome. D'autre part, la concentration en défauts dépend du rapport entre les intensités du pic D et G noté $I(D)/I(G)$ [[37] [39]]. Cette dépendance suit la fonction suivante :

$$\frac{I(D)}{I(G)} \sim e^{1/L_d^2} \quad (4.6)$$

Avec L_d la distance moyenne entre défauts [40].

Pour pouvoir voir l'effet de ces rapports d'intensités, il faut les calculer pour chacun des échantillons et les mettre sous forme de graphe. L'opération expliquée à la section précédente pour nettoyer les graphes a été utilisée sur tous les spots analysés. Le graphe des rapports d'intensités des pics "propres" pour chaque spot est le suivant :

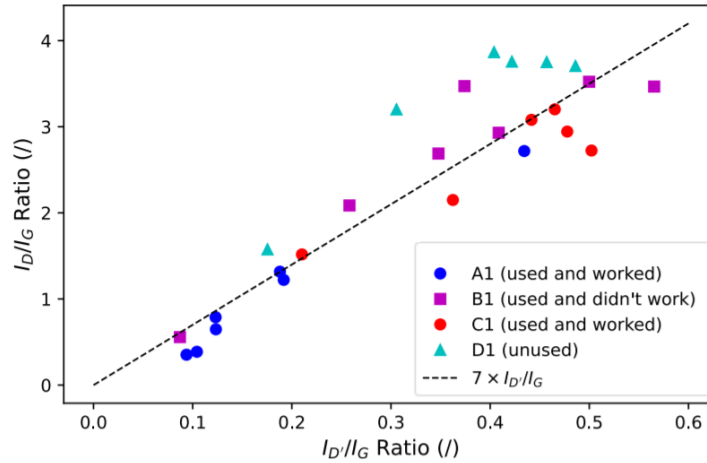


FIGURE 4.4.10: Graphe des rapports d'intensités des pics principaux des spectres Raman montrant la nature des défauts pour les 6 spots des 4 échantillons analysés[41].

La figure ci-dessus 4.4.10 montre que la tendance générale des rapports des intensités I_D/I_G en fonction de I_D'/I_G suit une ligne de pente 7. La moyenne du rapport d'intensités I_D/I_D' de tous ces points donne une valeur de $I_D/I_D' = 7.19 \pm 1.81$ ce qui indique que la nature des défauts dans ces échantillons est en général des lacunes dans le graphène. On remarque que les valeurs de ces rapports d'intensité sont plus petites que 7 pour les échantillons A1, B1 et C1 (ceux qui ont été utilisés pour l'expérience de diffraction) ce qui indique que la nature de leurs défauts tend légèrement vers la substitution des atomes de carbone. Cette légère tendance peut être expliquée par deux mécanismes : soit lors de l'expérience les atomes d'hydrogène à très haute énergie ont éjecté des atomes de carbone par collision (voir 3.3), soit lors des collisions, des atomes d'hydrogène se sont accrochés au graphène créant du graphène hydrogéné. Cette deuxième hypothèse est soutenue par la figure 4.4.9 qui montre que les pics les plus intenses du graphène hydrogéné sont le pic D puis le G puis le D' comme c'est le cas pour nos échantillons. De plus puisque la barrière d'énergie pour l'adsorption de l'hydrogène par le graphène est de 0.2 eV [38], la création de graphène hydrogéné est tout à fait plausible. Au vu du nombre d'événements de collisions lors des expériences, les phénomènes d'éjection et d'hydrogénation sont tous deux susceptibles d'apparaître sur le même échantillon.

Le calcul des rapports des intensités I_D/I_G qui est proportionnel à la concentration en défauts [37] donne les plus petits résultats pour les échantillons A1 et C1 (ceux ayant donné des résultats positifs lors de l'expérience de diffraction). Ce résultat est bien celui attendu puisque l'on s'attend à voir de la diffraction lorsque l'on utilise les échantillons ayant le moins de défauts. Cependant on peut aussi penser que la concentration de défauts comprend également les défauts dus à l'adsorption de molécules. Les échantillons A1 et C1 ayant donné de bons résultats, sont restés longtemps dans la chambre à vide de l'expérience et ont donc été longuement désorbés. Il est donc normal que la concentration de défauts soit moins élevée dans ces échantillons. Si ces deux échantillons ont été parfaitement traités thermiquement comme expliqué dans la section 4.6, il ne reste à présent que les défauts dus aux lacunes du graphène. Cependant ceci est contradictoire avec l'hypothèse d'hydrogénation du graphène précédemment mentionnée.

L'analyse dont nous venons de discuter n'utilise pas un grand nombre de données et n'est donc pas statistiquement significative. Cependant elle permet de constater que l'absence de diffraction est corrélée à une forte concentration en défauts. Ce qui est expliqué par le fait que le traitement thermique enlève une grande partie des défauts dus à l'adsorption ce qui permet d'améliorer le phénomène de diffraction. De plus l'échantillon D1 (qui n'a pas été utilisé pour l'expérience de diffraction) présente une concentration en défauts plus forte que les échantillons ayant subi un traitement thermique. On peut dans une certaine mesure confirmer le fait que le traitement thermique sur les échantillons soit utile pour obtenir un phénomène de diffraction.

4.5 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais utilise le même principe que la microscopie optique classique mais utilise un faisceau d'électrons à la place du faisceau de photons. Ces électrons sont créés par un canon à électrons et focalisés par une lentille électrostatique sur l'échantillon à analyser. Lorsque ces électrons, dits primaires, arrivent sur la cible, celle-ci va émettre des électrons secondaires et rétrodiffusés. Contrairement à la spectroscopie électronique en transmission (TEM), les électrons du SEM ne sont pas assez énergétiques pour être transmis à travers l'échantillon, le SEM permet donc d'avoir uniquement une image de la surface de l'échantillon.

Les électrons secondaires sont les électrons de l'échantillon analysé qui vont être éjectés lorsqu'ils entrent en collision avec un électron primaire. Cette réaction émet des électrons secondaires de faible énergie et ionise l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont les électrons primaires dont la direction est déviée par collision quasi élastique avec les noyaux de l'échantillon.

Tous ces électrons vont finalement être collectés par un détecteur. Le SEM peut bouger l'échantillon dans l'espace, ce qui permet au faisceau focalisé de balayer tout l'échantillon pour former une image de celui-ci. La résolution de l'image obtenue dépend de la longueur d'onde de de Broglie des électrons arrivant sur le détecteur. Par la formule 2.1, on peut voir que la longueur d'onde de de Broglie des électrons est plus courte que celle des photons puisque les électrons sont massifs et peuvent être accélérés. La résolution d'image pour un SEM est donc bien meilleure que celle de la microscopie optique et peut atteindre des valeurs de l'ordre du nanomètre [42][43].

Les grilles de support TEM sont adaptées à la microscopie SEM et permettent même au microscope de faire des images de l'échantillon incliné. Les images collectées par ce SEM sur les échantillons C1 monocouche et A1 bicouche sont les suivantes :

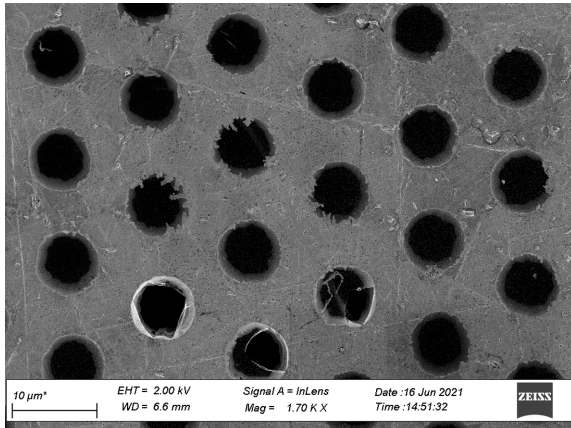


FIGURE 4.5.1: SEM de l'échantillon C1 de graphène monocouche en grossissement X1700.

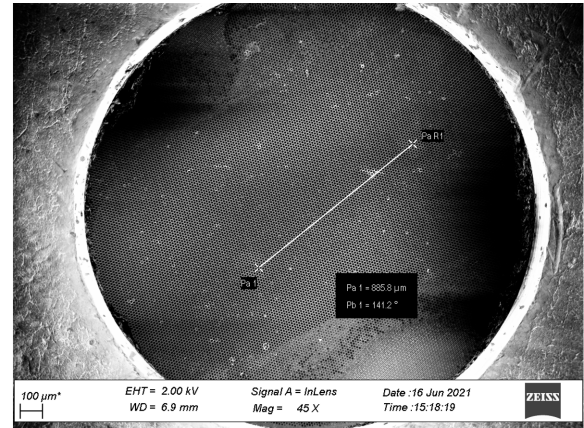


FIGURE 4.5.2: SEM de l'échantillon A1 de graphène bicouche en grossissement X45.

Malgré la grande précision de ce type de microscopie, il est impossible de voir le graphène et les atomes de carbone qui le composent. Nous ne pouvons pas voir les défauts de taille atomique décrits dans la section 4.4.4. Seul la grille TEM est visible ce qui fournit tout de même des données intéressantes. Les figures 4.5.1 et 4.5.2 montrent les défauts de la grille, ces défauts sont des irrégularités dans la découpe des trous, des couches de matière déposées sur les trous visible en couleur blanchâtre ou bien des déchirures de la grille. Sur la figure 4.5.2, deux zones de couleur légèrement différentes du reste de l'échantillon sont visibles. Ces deux zones sont séparées d'une distance de 885 μm et pourraient être des traces dues au cuivre de la grille. Tous ces défauts peuvent diminuer la qualité de la transmission et de la diffraction des atomes à travers le graphène. Pour avoir le meilleur signal de diffraction possible il est nécessaire de diminuer au maximum la quantité de ces défauts. La méthode pour y arriver est décrite dans la section suivante.

4.6 Adsorption et désorption

Les échantillons de graphène ont initialement des défauts comme montré précédemment et comme expliqué dans l'article de C. Brand *et al.* [1], la concentration en défauts de type "lacunes" ne peut qu'augmenter lors de l'expérimentation si le faisceau d'hydrogène incident a une énergie plus grande que 82.5 eV (voir 3.3). Bien que nous travaillons avec des énergies supérieures à 82.5 eV, la probabilité qu'un atome d'hydrogène rencontre un atome de carbone est très faible. En effet la densité d'atomes de carbone au sein du graphène est $n_C = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ atomes/pm}^2$, les cibles de graphène ayant une aire de 2 mm^2 , le nombre d'atomes de carbone sur une cible de graphène est de $7.6 \cdot 10^{13}$. Le nombre d'atomes d'hydrogène envoyés sur la cible en graphène est de l'ordre de 10^9 . La probabilité que des atomes d'hydrogène entrent en collision avec des atomes de carbone est très faible et donc négligeable. De plus les atomes d'hydrogène incidents pourraient être stoppés par les atomes de carbone et être adsorbés ce qui créerait une couche d'hydrogène sur le graphène ce qui augmenterait la quantité de défauts. Cependant la probabilité d'arrêter un atome d'hydrogène à 150 eV est complètement négligeable et ne constitue donc pas une source potentielle de défauts du graphène.

Les défauts initiaux peuvent être dus à des résidus déposés sur le graphène lors de sa fabrication et plus précisément du PMMA [44]. De plus à cause du mauvais vide, il peut y avoir adsorption de gaz résiduels présents dans la chambre où est placé le graphène. L'échantillon n'est alors plus monocouche ce qui pose problème pour notre expérience et peut changer les propriétés de transmission et de diffraction de l'échantillon. Pour désorber, c'est à dire pour enlever cette couche de gaz, il faut chauffer l'échantillon de sorte que l'agitation thermique lui permette de s'extirper de la barrière énergétique engendrée par la surface du graphène. De plus en pompant après avoir désorbé, le gaz est éjecté de la chambre et le vide deviendra meilleur.

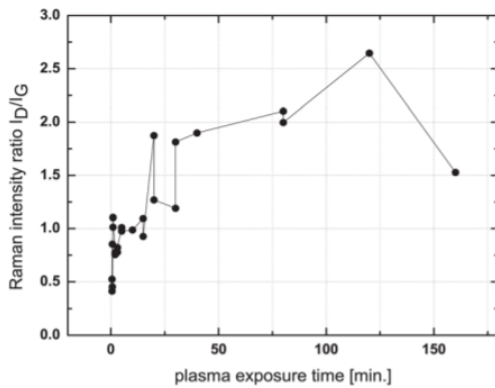


FIGURE 4.6.1: Évolution du rapport $I(D)/I(G)$ en fonction du temps d'exposition au plasma. Le rapport des intensités est proportionnel à la concentration en défauts du graphène et le plasma est ici du H_2 permettant l'hydrogénation du graphène [38]

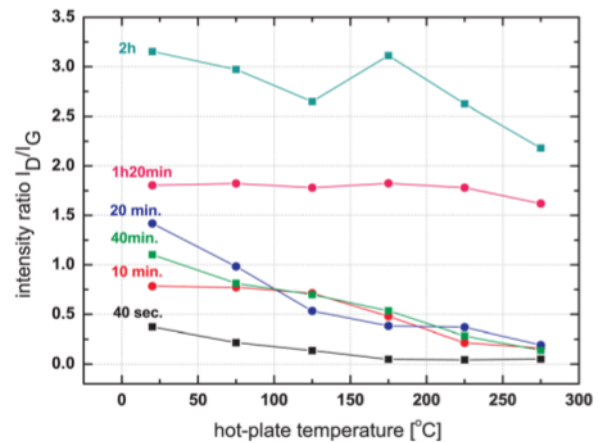


FIGURE 4.6.2: Évolution du rapport $I(D)/I(G)$ en fonction du temps d'exposition au plasma et de la température du traitement thermique[38]

Sur le schéma 4.6.1, on voit effectivement que l'exposition prolongée de la cible de graphène à un faisceau énergétique d'hydrogène (ici un plasma) augmente drastiquement la quantité de défauts du graphène. La figure 4.6.2 montre quant à elle qu'en chauffant le graphène contaminé à haute température, il est possible de désorber l'hydrogène du graphène. Cependant plus le rapport $I(D)/I(G)$ est élevé, plus il faudra chauffer longtemps et à haute température. Pour les échantillons dont le rapport $I(D)/I(G)$ est plus grand que 1.5, il faut des heures pour désorber tout l'hydrogène.

De plus, comme dit précédemment il y a initialement des défauts sur le graphène atténuables par chauffage ce qui augmente la durée de chauffage nécessaire pour désorber tous les gaz présents sur le graphène. Pour ce faire, plusieurs possibilités ont été envisagées.

La première est de chauffer la chambre de l'extérieur grâce à une résistance électrique à une température de $80^{\circ}C$. Cependant la température requise pour désorber tout le gaz sans que la couche de gaz ne vienne se reformer sur l'échantillon par après est beaucoup plus grande.

La deuxième possibilité est d'utiliser un chauffage ohmique utilisant une résistance en contact avec le support sur lequel est posé le graphène. Par contact thermique, la cible en graphène sera également chauffée et pourra désorber les atomes d'hydrogène. La température requise pour une désorption optimale se situe entre $250^{\circ}C$ et $360^{\circ}C$ pendant une journée. Cette méthode prend du temps mais est assez sûre puisque la température de la résistance peut être ajustée

en fonction du courant injecté et ne risque pas d'atteindre le seuil de températures qui peut endommager le graphène.

La troisième possibilité est d'éclairer le graphène d'une diode laser bleue de longueur d'onde de 445nm et de puissance 6W pendant quelques secondes ce qui fait augmenter la température très fortement pendant un court instant. Cette méthode a l'avantage d'être beaucoup plus rapide que le chauffage Ohmique mais a tout de même deux désavantages. Le premier est qu'à l'inverse du chauffage par résistance, la température de l'échantillon ne peut ici pas être déterminée précisément. De plus, une exposition de 2 minutes du graphène au laser peut faire monter le graphène à des températures de 1100°C à 1300°C en supposant que seulement 20 % de la puissance du laser soit absorbée par l'échantillon. Cependant la grille supportant le graphène étant faite de quantifoil, un matériau à base d'or dont la température de sublimation est de 1100°C, une exposition prolongée au laser peut détruire le support de l'échantillon et est donc à utiliser avec précautions [45].

Bien que nous n'ayons pas pu tester la troisième méthode de désorption par manque de moyens, les deux premières méthodes ont été testées. Finalement, par essais-erreurs, nous avons opté pour un chauffage ohmique par une cellule chauffante comme le montre la photo 4.2.2. Cette cellule chauffe l'échantillon de graphène à 200° pendant au moins 3 jours. Après cette période, la désorption est optimale et nous pouvons effectuer l'expérience de diffraction.

Après avoir été nettoyé par traitement thermique, le graphène peut redescendre en température mais devra être maintenu au-dessus de 100°C pendant 5 à 6 heures. Si la température descend en dessous de 100°C, le graphène va peu à peu être de nouveau contaminé. Il faut donc réchauffer la cible cette fois au-dessus de 200°C pour de nouveau enlever la contamination ou bien la maintenir à basse pression (environ 10^{-9} mbar) pour retarder la contamination de 1 à 2 h [44].

4.7 Grille de support

La désorption n'est pas le seul bénéfice du chauffage de la cible. Bien que le graphène soit bidimensionnel, il n'est pas en tout point plat d'une part à cause de son caractère naturellement ondulé (voir 2.7) et d'autre part à cause de la grille en cuivre qui le maintient. Comme dit précédemment, le graphène est déposé sur une grille. Cette grille est un réseau qui ne suit pas le réseau hexagonal du graphène. Une différence de 10% entre les pas des deux réseaux crée une structure de Moiré ce qui fait que, à certains endroits de la cible, le graphène est très proche du cuivre et à certains endroits ils s'éloignent l'un de l'autre. Une coupe de profil de la cible montre que le graphène n'est pas plat mais forme des vagues à une certaine fréquence spatiale. Le schéma suivant est la simulation d'une feuille de Ru(0001) sur laquelle est posée une feuille de graphène. Le graphène a une distance interatomique de 2.46 Å, alors que le Ru(0001) a une distance atomique de 2.71 Å[46].

Lorsque la cible est chauffée, la grille en cuivre se dilate ce qui a pour effet de tendre la grille et le graphène posé par-dessus. Cela permet de réduire voire même de supprimer le caractère naturellement ondulé du graphène. En rendant le graphène plan, cela permet d'avoir une diffraction plus localisée comme expliqué précédemment. Cet effet ne prend cependant en compte que le graphène posé sur la grille. Une dilatation macroscopique du support mène cependant à une meilleure planéité du graphène suspendu.

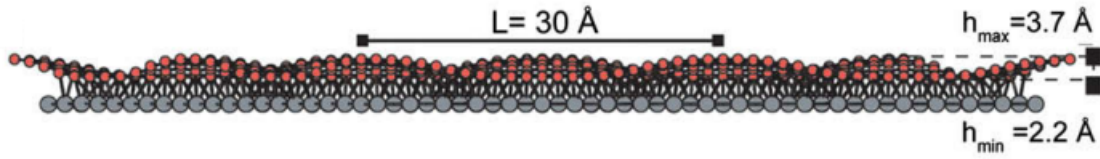


FIGURE 4.7.1: Couche de graphène posée sur une couche de Ru(0001) en vue de profil. L'espace entre la couche de graphène et la couche de ruthénium est compris entre $h_{max}=3.7 \text{ Å}$ et $h_{min}=2.2 \text{ Å}$. La distance entre deux h_{max} est $L=30 \text{ Å}$.

Bien que l'augmentation de température de la grille en cuivre permette de dilater celle-ci, il faut néanmoins regarder ce qu'il se passe en chauffant le graphène lui-même. En effet le graphène a un coefficient d'expansion thermique (TEC) négatif ce qui induit une contraction du graphène lorsqu'il est chauffé [47].

Le coefficient d'expansion thermique du graphène en fonction de la température peut être déterminé par spectroscopie Raman. En effet lorsque le graphène se contracte ou se dilate, cela a pour effet de changer la dispersion des phonons ce qui change la fréquence des pics G et 2D dans les spectres Raman du graphène. Ainsi en mesurant le changement de ces pics en fonction de la température, il est possible de calculer l'évolution du TEC du graphène comme montré sur la figure 4.7.2.

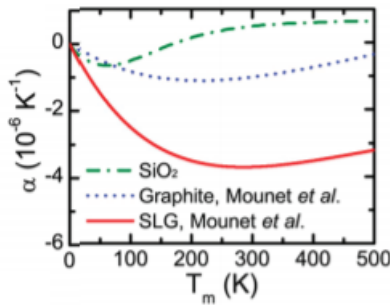


FIGURE 4.7.2: Évolution du coefficient d'expansion thermique du graphène monocouche en fonction de la température. En rouge, la courbe de α (TEC) pour le graphène monocouche et en vert la courbe pour son support ici en SiO_2 [47]

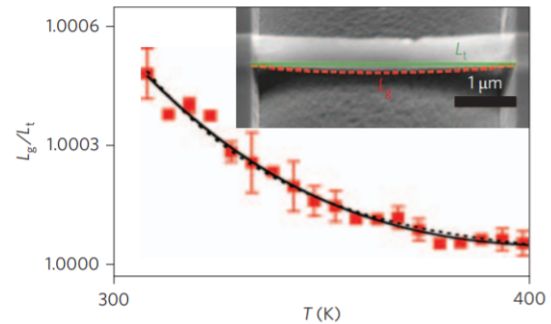


FIGURE 4.7.3: Évolution du rapport L_g/L_t en fonction de la température. L_g représente la longueur de la feuille de graphène et L_t la longueur de la grille de support. [48]

Le graphe de données expérimentales 4.7.2 montre effectivement que le graphène a un TEC négatif alors que le TEC du support est positif au-dessus d'une température de 200K. Le coefficient d'expansion thermique du graphène est également fortement dépendant de la température et bien qu'il augmente pour des températures plus hautes que 200 K, il reste cependant négatif pour des températures inférieures à 700 K et donc dans la gamme de température qui nous intéresse pour notre expérience.

Il y a donc deux mécanismes qui s'opposent lors du chauffage de la grille de support. L'augmentation de la température de la grille dilate celle-ci, ce qui applique une tension sur le graphène qui permet de le rendre plat. L'augmentation de la température du graphène quant à elle contracte celui-ci ce qui crée encore plus d'ondulations. Cependant la figure 4.7.3 montre qu'en chauffant l'échantillon, le rapport entre les tailles du graphène et de la grille tend à diminuer lorsque la température augmente. L'article [48] en conclut que le chauffage de l'échantillon à

des températures entre 450 K et 600 K permet de faire disparaître la majorité des ondulations préexistantes. Cependant lorsque l'échantillon est refroidi à 300 K, des ondulations apparaissent de nouveau avec une amplitude plus grande qu'auparavant.

Chapitre 5

Résultats

5.1 Traitement des données

5.1.1 Signal et bruit

Les difficultés de l'expérience ne permettent pas d'avoir un signal d'acquisition très important. La cause est un faible signal de diffraction, de l'ordre de quelques centaines de coups par seconde sur le détecteur et un bruit assez important de l'ordre 5 coups par secondes. Ces différents signaux créent un rapport signal sur bruit faible. Le faible signal de diffraction est dû notamment à la faible quantité d'atomes neutres d'hydrogène passant à travers la cible de graphène mais également au faible taux de détection du détecteur pour les faibles valeurs d'énergies du faisceau. Il faut donc un grand temps d'acquisition pour avoir un nombre d'événements suffisant pour voir la diffraction (de l'ordre de quelques heures). Le bruit quant à lui est principalement dû à l'arrachement aléatoire d'électrons dans les MCP sous l'effet de la tension de polarisation, déclenché par l'agitation thermique et les rayons cosmiques. Il est de l'ordre de 7 cps/seconde. L'essentiel du signal se concentre dans une tache centrale brillante qui correspond au passage des atomes à travers les zones de la grille dépourvues de graphène. A cela s'ajoute la diffusion par les impuretés adsorbées sur le graphène. Tous ces facteurs peuvent donc diminuer la qualité du signal de diffraction. Le signal obtenu à la sortie du détecteur est donc noyé dans le bruit et n'est pas utilisable sous sa forme brute.

Pour pallier à ce problème, il faut faire un histogramme en deux dimensions du signal qui regroupe un grand nombre de coups dans des boîtes (binning) ce qui permet de mieux voir les zones où la diffraction est détectée et les faire sortir du bruit.

L'histogramme ci-dessous 5.1.1 a été généré en utilisant des boîtes carrées de 1000 pixels de côtés. Les dimensions en pixels ont ensuite été converties en mrad comme le montrent les axes d'abscisse et d'ordonnée. Le signal n'était pas centré sur le détecteur. Pour le centrer sur notre histogramme, une partie des données a été enlevée et les axes de l'histogramme ont été modifiées en conséquence. C'est la raison pour laquelle les axes vont de -17 mrad à 17 mrad au lieu de -21.5 mrad à 21.5 mrad (la taille du détecteur faisant 20 mm de rayon). Le nombre de coups sur la tache centrale étant trop important, il a été artificiellement divisé par un facteur 500 pour le mettre au niveau des autres taches et rendre celles-ci plus visibles. Ceci donne un nombre de coups sur les taches de 20 à 30 par boîte contre 5 à 10 coups pour les zones hors des taches. Le nombre de coups très important de la tache centrale peut s'expliquer par le fait qu'il y a probablement des lacunes dans le graphène. Lorsque les atomes d'hydrogène passent par ces lacunes, ils ne sont pas diffractés et vont donc en ligne droite pour finalement être détectés

sur la tache centrale. Pour être sûr de la présence des lacunes du graphène, il faut faire une analyse poussée des défauts de celui-ci, ce qui a été fait au chapitre précédent 4.4.4

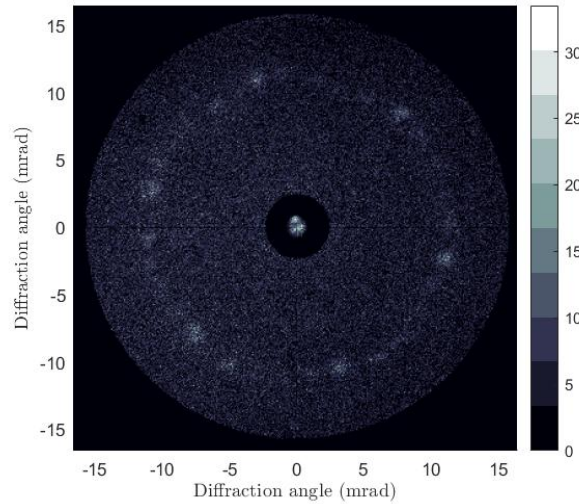


FIGURE 5.1.1: Histogramme 2D du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 150 eV passant au travers du graphène monocouche. Échantillon SLG : C1

Contrairement à ce qui a été discuté au chapitre 2, on peut voir sur l'histogramme ci-dessus que la figure de diffraction est un cercle et non un hexagone fait de six taches rondes. Le cercle que l'on voit est en fait une somme d'hexagones de diffraction tournés les uns par rapport aux autres. Cet effet provient du fait que l'échantillon de graphène utilisé pour l'expérience n'est pas un monocristal parfait. Le graphène est constitué de plusieurs aires monocristallines mises les unes à côté des autres et dont l'orientation est différente. Ce sont les différentes orientations des monocristaux qui donnent les différents hexagones de diffraction orientés différemment. Malgré que le signal du premier ordre de diffraction soit en forme de disque, il ressort tout de même deux hexagones de diffraction plus intenses que les autres. Plus l'intensité des taches constituant un hexagone est grande, plus l'aire du monocristal correspondant à cette orientation est grande. On peut donc conclure que le graphène utilisé a deux orientations monocristallines favorisées par rapport aux autres.

Les coups sur l'histogramme qui ne sont pas agglomérés sous forme de taches blanches sont les coups dûs au bruit mentionné précédemment. Cependant si le bruit était constitué majoritairement de signal de diffusion, il aurait comme le signal de diffraction, une structure hexagonale. Or on ne voit aucune structure se dégageant du bruit, ce signal semble être aléatoire et semble couvrir toute la figure 5.1.1 de manière uniforme. Le bruit ne serait donc pas constitué du signal de diffusion des atomes mais proviendrait d'un autre phénomène. Pour tenter de découvrir quelle est la nature du bruit et du signal de diffraction, il faut le dissocier du signal de diffraction.

5.1.2 Diffusion et diffraction

Pour améliorer la qualité du signal de diffraction, il est possible de déterminer la diffusion du signal à travers le graphène et de le soustraire au signal total ce qui permet de ne laisser que le signal de diffraction pur, en plus du bruit intrinsèque des MCP, supposé uniforme. Pour faire

cela, on détermine la diffusion en prenant la moyenne des histogrammes sur une couronne circulaire en-deçà et au-delà du avant et après le premier ordre de diffraction. Ces couronnes sont les intervalles rouges et bleus sur la figure 5.1.2. Cette figure montre l'histogramme 2D du signal obtenu après la diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 300 eV.

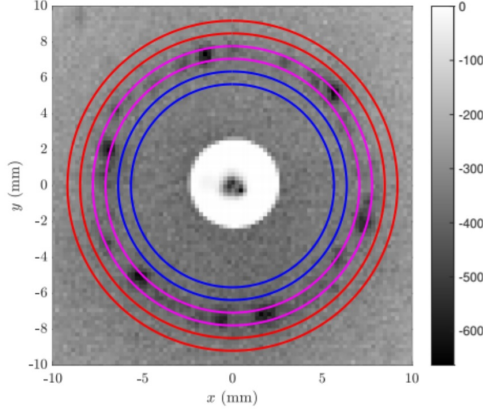


FIGURE 5.1.2: Histogramme 2D du signal de diffraction pour un faisceau d'hydrogène à 300 eV passant au travers du graphène monocouche. Les cercles roses délimitent le signal de la diffraction et les cercles rouges et bleus représentent la diffusion. [49]

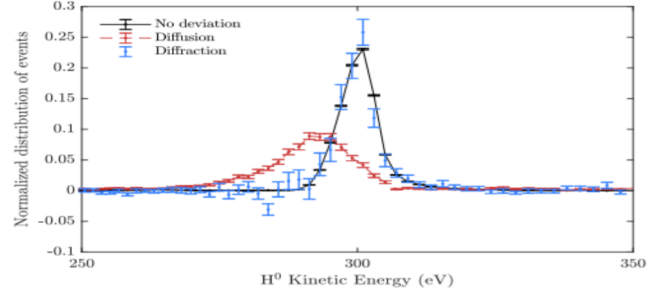


FIGURE 5.1.3: Histogramme de la diffusion et de la diffraction en fonction de l'énergie pour un faisceau d'hydrogène à 300 eV passant au travers du graphène monocouche.[49]

Pour réaliser l'histogramme du signal de diffraction et de diffusion en fonction de l'énergie (figure 5.1.3), il faut séparer le signal de diffraction et le signal de diffusion moyen comme expliqué plus haut. Ensuite, les données temporelles des atomes, acquises simultanément de la même façon qu'à la section 3.6.1, permettent de retrouver l'énergie que chaque atome a en arrivant sur la cible puisque l'énergie cinétique peut s'écrire comme :

$$E = \frac{m v^2}{2} = \frac{m d^2}{2 t^2} \quad (5.1)$$

Avec d la distance parcourue après le pulse du paquet d'ions, t le temps de parcours entre le graphène et le détecteur et m la masse des atomes. L'histogramme final est obtenu en discrétisant en petits intervalles l'énergie autour de 300 eV et en dessinant la valeur associée du signal pour la diffusion et la diffraction. Le nombre d'événements est normalisé et la hauteur des pics ne reflète donc pas leur réelle hauteur. Cependant on remarque que le pic de diffusion est plus large que le pic de diffraction.

On remarque également que l'énergie des atomes diffractés n'est pas modifiée par le passage au travers du graphène, alors que celle des atomes diffusés est réduite par rapport à l'énergie initiale du faisceau. Cependant les atomes diffractés et les atomes diffusés ont tous une interaction avec le graphène et devraient donc tous perdre la même quantité d'énergie, à moins qu'ils ne le traversent dans des zones distinctes. La différence entre les pertes d'énergie observée est en accord qualitatif avec les simulations de C. Brand *et al.* (tableau 2.2.6).

5.1.3 Distribution radiale et angulaire

Pour savoir où se situe exactement le cercle de diffraction sur le signal, il faut faire une analyse radiale. Dans cette section, bien qu'on parle de distances, celles-ci sont exprimées en angle pour

plus de facilité, la conversion distance-angle s'effectue par la formule 5.2. Le but de l'analyse radiale étant de faire un histogramme en une dimension des coups détectés en fonction de la distance du centre. Les boites utilisées pour ce graphe ont une taille de 0.089 mrad. Étant donné que la distribution des coups est rare, elle suit une loi de Poisson et son écart type c'est-à-dire l'erreur qui peut être faite sur la mesure est la racine carrée de la moyenne. Cette analyse radiale est représentée ci-dessous et ne comprend pas la tache centrale puisque l'on s'intéresse au premier ordre de diffraction. La conversion mrad-mm s'opère suivant la formule 5.2, avec d la distance (en mm) mesurée sur le détecteur, z la distance (en mm) graphène-détecteur, θ l'angle (en mrad) d'ouverture du faisceau diffracté.

$$d = z \tan(\theta) \quad (5.2)$$

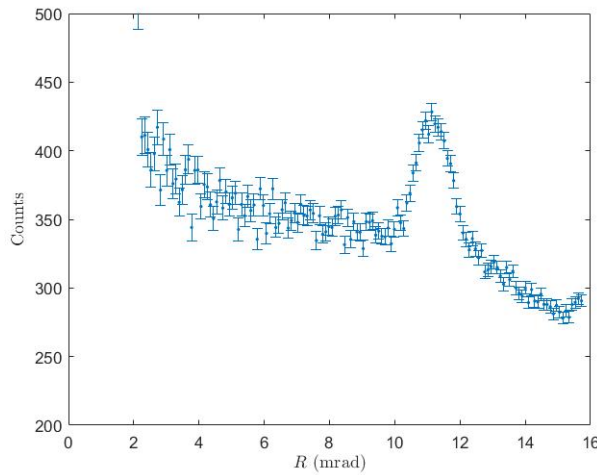


FIGURE 5.1.4: Histogramme 1D de la distribution radiale du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 150 eV passant au travers du graphène monocouche. Échantillon SLG : C1.

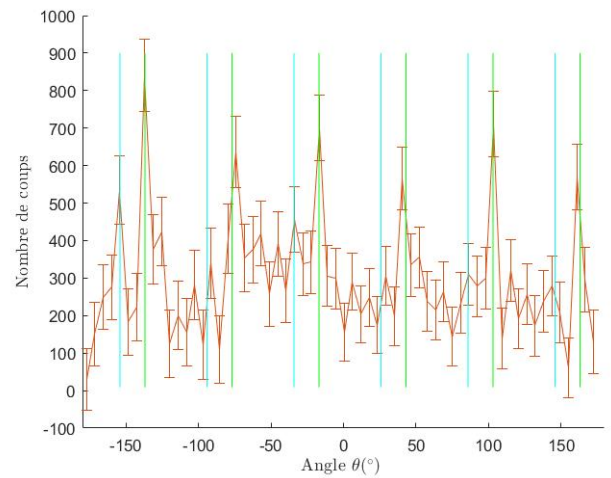


FIGURE 5.1.5: Histogramme 1D de la distribution angulaire du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 150 eV passant au travers du graphène monocouche. Échantillon SLG : C1. En rouge les données expérimentales et leur intervalle de confiance. Les lignes vertes représentent les angles auxquels devraient se trouver les taches les plus intenses et les lignes bleues les angles des taches légèrement moins intenses.

De la même manière, il est possible de trouver l'angle auquel apparaissent les taches de diffraction les plus intenses. Pour cela nous réalisons un histogramme en une dimension du nombre de coups détectés en fonction de l'angle en degrés 5.1.5. Les boites utilisées pour ce graphe ont une taille de 0.01 rad.

Le premier graphe montre que le pic le plus grand se trouve à une ouverture d'angle de 11.13 mrad correspondant à une distance radiale de 10.35 mm sur le détecteur d'après la formule 5.2. Ce pic correspond donc au premier ordre de diffraction qui est en forme de cercle sur la figure 5.1.1.

Pour trouver l'angle auquel se trouvent les taches les plus intenses du premier ordre de diffraction, il faut regarder la figure 5.1.5. Sur cet histogramme, les coordonnées converties par MATLAB donnent des angles disposés sur la sphère comme suit : 0° au nord, 90° à l'est, -90° à l'ouest et 180° ou -180° au sud. Les six pics les plus intenses se trouvent aux angles de : -136,

-77, -16, 41, 103, 160 ° représentés par les lignes vertes sur le graphe. Ce qui correspond bien aux taches les plus intenses sur l'histogramme du signal espacées de 60°. Le deuxième hexagone de diffraction du premier ordre le plus intense est celui dont les pics sont aux angles : -154, -91, -34, 29, 86, 143 ° représentés par les lignes bleues sur le graphe.

On remarque que la position angulaire des différents pics rouges oscille autour des lignes bleues et vertes. Comme évoqué à la section 5.1.1, le graphène possède deux orientations principales, chacune associée à un monocristal différent. Cette oscillation autour de la valeur de référence (les lignes bleues et vertes) supporte l'hypothèse selon laquelle ces deux monocristaux se situent à une position différente de la cible de graphène.

Puisque les hexagones de diffraction et leurs taches de diffraction sont décalés sur le détecteur, cela implique que la largeur du pic visible sur la figure 5.1.4 ne représente pas la largeur d'une seule tache de diffraction mais représente la somme radiale des largeurs des taches de diffraction décalées. La largeur des pics de l'histogramme radial surestime donc la taille réelle des taches de diffraction. Pour observer la taille réelle des taches de diffraction, il faudrait faire une coupe d'un seul hexagone de diffraction dans la distribution angulaire du signal 5.1.1 et en observer la distribution radiale résultante.

5.1.4 Diffraction et énergie du faisceau

Comme expliqué précédemment, l'expérience de diffraction a été réalisée pour plusieurs énergies du faisceau. Les résultats de ces expériences sont illustrés ci-dessous 5.1.6 et montrent que plus l'énergie du faisceau est élevée, plus les distances entre la tache centrale et les autres taches de diffraction est faible et donc il est possible de voir plus d'ordres de diffraction.

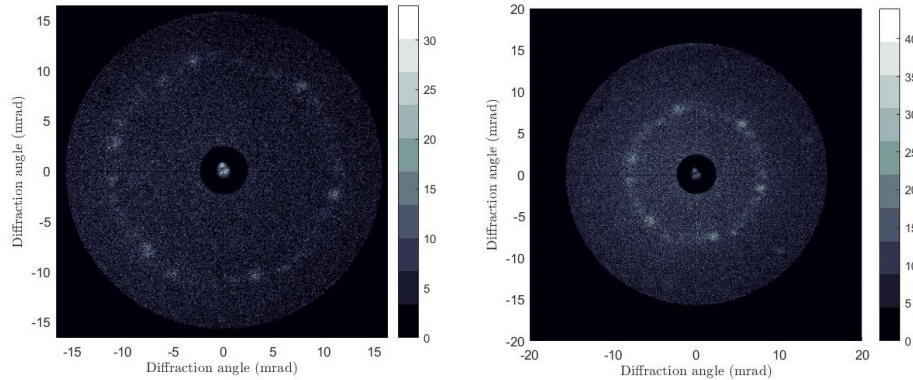


FIGURE 5.1.6: Histogramme 2D du signal de diffraction pour un faisceau d'hydrogène à 150 et 300 eV passant au travers du graphène mono-couche. Échantillon SLG : C1

Cette dépendance de la distance des ordres de diffraction en fonction de l'énergie s'écrit comme suit :

$$d(E) \propto \sqrt{\frac{1}{E}} \quad (5.3)$$

Ainsi, dans notre expérience, nous avons obtenu une distance entre la tache centrale et le premier ordre de diffraction de 11.13 mrad pour un faisceau de 150 eV. Si l'on double l'énergie, les distances sont multipliées par un facteur $\sqrt{1/2}$, ce qui donnerait une distance au premier

ordre de diffraction de 7.31 mrad pour un faisceau de 300 eV. Le rétrécissement des distances lorsque l'on augmente l'énergie permet donc de détecter plus d'ordres de diffraction. C'est ce que l'on observe sur la figure suivante :

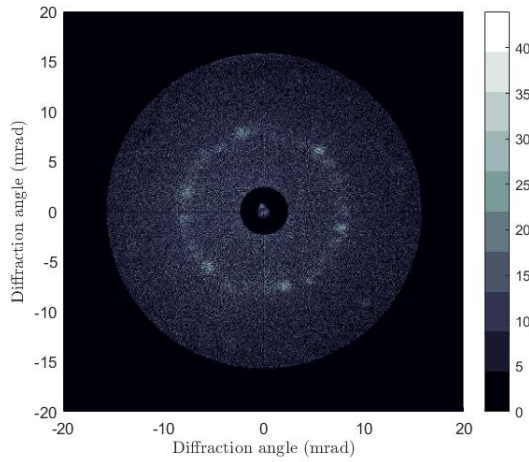


FIGURE 5.1.7: Histogramme 2D du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 300 eV au travers du graphène monocouche. Échantillon SLG : C1

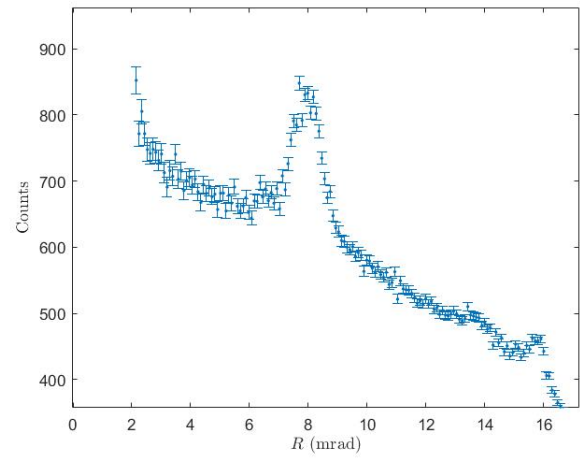


FIGURE 5.1.8: Histogramme 1D de la distribution radiale du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 300 eV passant au travers du graphène monocouche. Échantillon SLG : C1

Les différents ordres de diffraction visible sur la figure 5.1.7 sont représentés par les différents pics de l'histogramme sur les distances. Ces pics sont au nombre de trois et sont de moins en moins intenses plus la distance radiale augmente comme expliqué dans la section 2.5. Ces trois pics sont respectivement à des distances du centre de 7.98 mrad, 13.81 mrad et 15.91 mrad. Au vu de la structure géométrique des hexagones, le deuxième pic devrait se trouver à une distance au centre $\sqrt{3}$ fois plus grande que le premier pic et le troisième pic devrait se trouver à une distance au centre 2 fois plus grande que le premier pic. Les pics 2 et 3 devraient donc se trouver à des distances de 13.82 mrad et 15.96 mrad du centre ce qui est très proche de nos résultats expérimentaux et prouve que ces pics sont respectivement les pics des deuxièmes et troisièmes ordres de diffraction.

5.2 Graphène bicouche

Les expériences précédemment décrites et le traitement des données expérimentales ont également été réalisées avec comme cible du graphène bicouche (BLG). Le graphène utilisé dans cette expérience est le "2-Layer Graphene on Ultra-fine 2000 Mesh Copper TEM Grid supported by 1 x 2mm Synaptex™ Slotted Grid" de la marque Ted Pella. Tout comme le graphène précédemment utilisé, celui-ci est également suspendu et tenu par la même grille que le graphène monocouche utilisé précédemment. L'épaisseur du graphène bicouche suspendu est de 0.7 nm et a une transparence de 92.7 %. Il y a plusieurs façons d'empiler deux couches de graphène dont les plus communes sont l'empilement AA et l'empilement AB décrits sur la figure ci-dessous.

Les deux couches de graphène sont maintenues à très courte distance l'une de l'autre (0.334 nm) grâce aux forces de Van der Waals. En plus de ces différents empilements, les deux couches peuvent être tournées l'une par rapport à l'autre et créer pour certains angles une structure de Moiré. L'empilement AA (voir figure 4.4.6) a ses dimensions de mailles de carbone identiques à celles du graphène monolayer. Bien que le potentiel des mailles de carbone soit légèrement

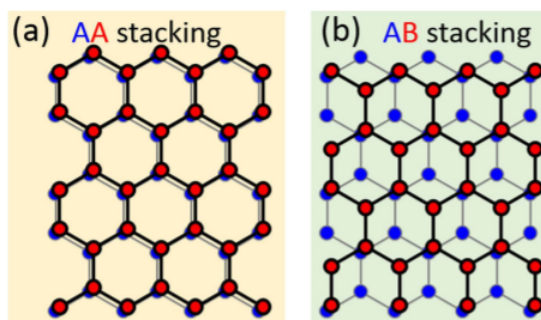


FIGURE 5.2.1: Représentation des empilements AA et AB du graphène. a) L'empilement AA (AA stacking) superpose parfaitement les deux couches de graphène. b) L'empilement AB (AB stacking) superpose les deux feuillets de graphène de manière décalée. Les hexagones sont décalés de 122.9 pm horizontalement et de 70.95 pm verticalement sur le schéma, de sorte que chaque atome de carbone soit ou bien en face d'un autre atome de carbone, ou bien au milieu d'une maille hexagonale. [50]

différent, l'expérience de diffraction du faisceau d'hydrogène devrait donner des résultats similaires aux expériences utilisant le graphène monocouche. Cependant l'empilement dans nos échantillons n'étant pas parfait, il est probablement composé de plusieurs empilements différents. Pour avoir une diffraction avec des échantillons dont l'empilement est AB, il faudrait des atomes plus petits que l'hydrogène. Le rayon atomique de l'hélium est de 31 pm (valeur calculée) ou de 120 pm (valeur empirique) [7] contre 53 pm (valeur calculée) ou de 25 pm (valeur empirique) pour le rayon de l'hydrogène. Des atomes d'hélium pourraient donc peut-être passer au travers du graphène bicouche malgré un empilement AB et pourraient donner une figure de diffraction. Cependant nous ne connaissons pas le potentiel d'interaction du graphène avec l'hélium, pour savoir si la diffraction est possible, il nous faut donc tenter l'expérience en laboratoire.

5.2.1 Résultats de la diffraction à travers le graphène bicouche

Comme annoncé précédemment, l'expérience de diffraction a été réalisée sur le graphène bicouche avec un faisceau d'hydrogène puis avec un faisceau d'hélium. Les histogrammes 2D des résultats pour ces deux expériences sont ceux ci-dessous.

Le premier graphe montre qu'il y a bien une diffraction mais les résultats obtenus ressemblent aux résultats obtenus précédemment avec le graphène monocouche. Pour déterminer si la figure de diffraction obtenue est celle du graphène monocouche ou bicouche, il convient de faire une analyse plus poussée des données obtenues.

Le second graphe 5.2.3 montre que dans les mêmes conditions expérimentales mais avec un faisceau d'hélium neutre, il n'y a aucun signal de diffraction ni de diffusion. La tache que l'on voit au milieu doit être due aux lacunes dans le graphène laissant passer les atomes d'He sans perturber leur trajet. Puisqu'il n'y a pas de signal, le traitement des données ne donne aucune valeur significative.

Le traitement des données effectué sur les données de la diffraction par le graphène bicouche est similaire à celui effectué précédemment (voir section 6.1.3). Grâce aux graphes suivants, il est possible de visualiser la position des taches de diffractions.

L'histogramme 5.2.4 montre les positions des pics des trois premiers ordres de diffraction. Le premier pic se trouve à une ouverture d'angle de 8 mrad et à une largeur à mi-hauteur de 1.5 mrad.

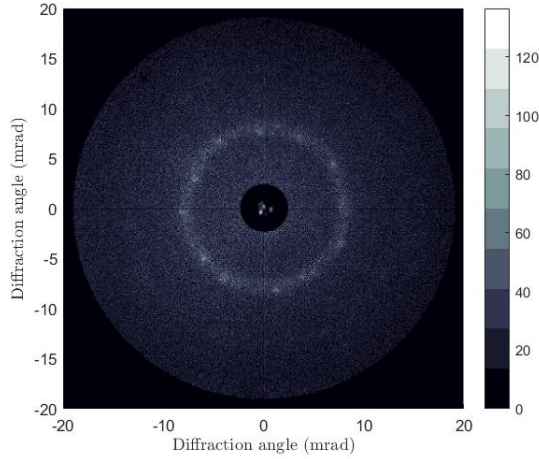


FIGURE 5.2.2: Histogramme 2D du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 300 eV au travers du graphène bicouche. Échantillon BLG : A1.

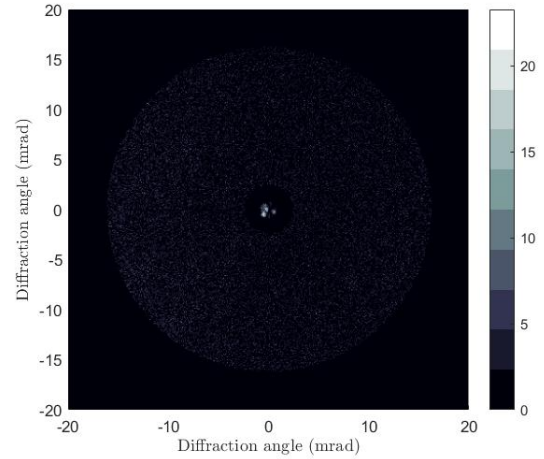


FIGURE 5.2.3: Histogramme 2D du signal de diffraction d'un faisceau d'hélium à 300 eV au travers du graphène bicouche. Échantillon BLG : A1.

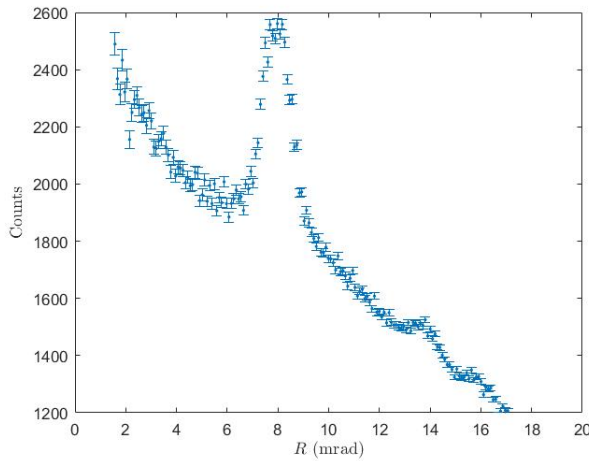


FIGURE 5.2.4: Histogramme 1D de la distribution radiale du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 300 eV passant au travers du graphène bicouche. Échantillon BLG : A1

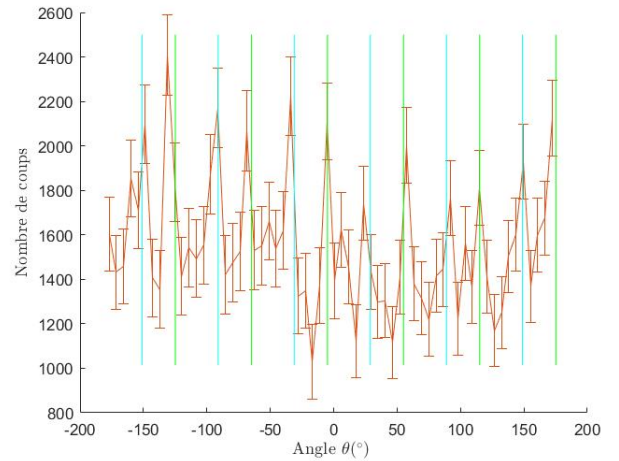


FIGURE 5.2.5: Histogramme 1D de la distribution angulaire du signal de diffraction d'un faisceau d'hydrogène à 300 eV passant au travers du graphène bicouche. Échantillon BLG : A1. En rouge les données expérimentales et leur intervalle de confiance. Les lignes vertes représentent les angles auxquels devraient se trouver les taches les plus intenses et les lignes bleues les angles des taches légèrement moins intenses.

Le deuxième pic visible se trouve à 13.8 mrad et à une largeur à mi-hauteur de 0.96 mrad.

Le dernier pic visible, qui est le pic du troisième ordre de diffraction, se trouve à une distance de 15.6 mrad et à une largeur à mi-hauteur de 0.76 mrad.

Ces données montrent que les pics se trouvent bien aux distances prédites en regardant la structure géométrique du graphène (voir section 5.1.4). De plus, on remarque que leur largeur à mi-hauteur suit la même logique géométrique ce qui indique que la taille des taches de diffraction diminue en fonction de leur distance au centre.

L'histogramme 5.2.5 montre les angles auxquels se trouvent les taches les plus intenses du premier ordre de diffraction. Comme attendu, les pics les plus intenses se trouvent à 60° les uns des autres et les pics légèrement moins intenses aussi. Nous avons donc affaire à deux hexagones de diffraction principaux tournés l'un par rapport à l'autre de 0.41 rad, ce qui équivaut à 23.49° .

5.2.2 Simulation de la diffraction à travers du graphène bicouche AB

Comme pour graphène monocouche, nous pouvons simuler la diffraction à travers une feuille de graphène bicouche en empilement AB puisque l'empilement AA n'est pas très différent du graphène monocouche. Les codes MATLAB relatifs à cette simulation se trouvent dans la section 6.1.4.

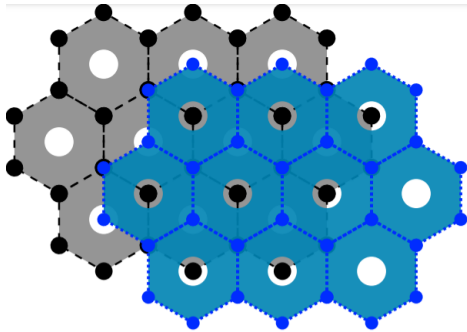


FIGURE 5.2.6: Réseau de trous réel du graphène bicouche en empilement AB.[51]

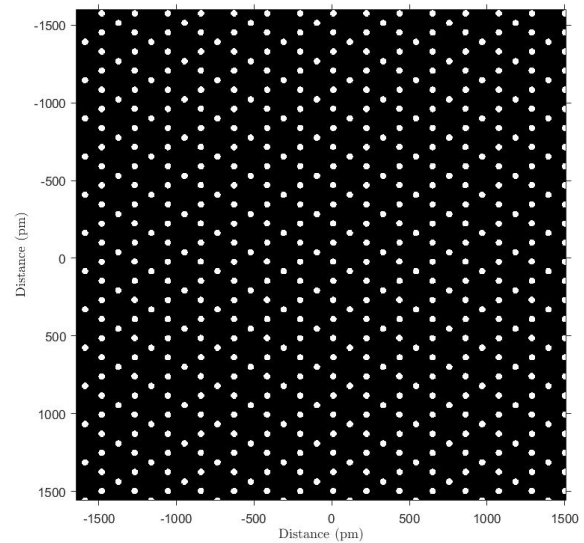


FIGURE 5.2.7: Réseau de trous simulé du graphène bicouche en empilement AB avec des trous de 40 pm de rayon.

On peut voir sur la figure 5.2.6 que l'empilement AB réduit considérablement la probabilité de passage des atomes au travers du graphène bicouche puisqu'il donne lieu à une superposition de deux réseaux de trous décalés l'un par rapport à l'autre d'une distance $b_{atom} = 142$ pm. Pour espérer avoir un passage des atomes d'hydrogène dans ces conditions, il faudrait que chacune des monocouches de graphène composant le graphène bicouche soit associée à un réseau de trou dont le rayon de chaque trou est plus grand que $b_{atom}/2 = 71$ pm.

Un tel réseau de trou est simulé à la figure 5.2.7. Ce réseau est fait de trous dont le rayon est de 40 pm pour permettre au lecteur de voir sa structure. Pour arriver à ce résultat, il faudrait que les trous de chaque monocouche de graphène aient un rayon de 111 pm. Comme il a été discuté dans la section 2.2, la taille des trous dépend du potentiel d'interaction entre l'atome incident et les atomes de carbone du graphène. Or, les trous du graphène monocouche ont un rayon de 40 pm, ce qui est bien inférieur à la valeur minimum de 71 pm pour avoir un réseau de trous comme à la figure 5.2.7. La diffraction de l'hydrogène à travers du graphène bicouche est donc impossible en empilement AB et la figure 5.2.7 donne un écran noir lors des simulations avec les bonnes distances.

Dans le cas de la diffraction du faisceau d'He à travers le graphène bicouche, la longueur d'onde de de Broglie du faisceau est modifiée. L'hélium est quatre fois plus lourd que l'hydrogène puisque son noyau est constitué de deux protons et de deux neutrons. Sa longueur d'onde de de Broglie est donc multipliée par un facteur $1/2$ comme le montre la formule 2.1, ce qui modifie la simulation de la diffraction. De plus l'hélium est plus petit que l'hydrogène et a plus d'électrons et un noyau différent de celui de l'hydrogène. L'équation de Schrödinger 2.2 donne alors un potentiel d'interaction entre atomes de carbone et atomes d'hélium différent de celui pour l'interaction carbone-hydrogène. Le potentiel d'interaction hélium-carbone étant différent, la taille des trous perçus par les atomes d'hélium est également modifiée. Ne connaissant pas cette information, nous ne sommes pas en mesure de simuler la diffraction de l'hélium à travers le graphène bicouche AB. Cependant la figure 5.2.3 ne montre pas de figure de diffraction ce qui prouve que l'hélium n'est pas propice à la diffraction à travers du graphène bicouche

La simulation de la diffraction d'un faisceau d'hydrogène à travers du graphène bicouche montre que la diffraction n'est pas possible ce qui contredit les résultats obtenus sur l'histogramme 5.2.2. Ces résultats font penser que la diffraction observée à la figure 5.2.2 n'est pas la diffraction à travers du graphène bicouche. Pour savoir si l'échantillon étudié est bien du graphène bicouche, il faut étudier plus en profondeur sa composition, ce qui a été fait dans la section 4.4.3.

Conclusion

Dans ce mémoire, nous avons réalisé et décrit la première expérience de diffraction d'un faisceau d'hydrogène par un feuillet de graphène. Nous avons également réalisé des simulations et des prédictions théoriques par rapport à l'expérience et enfin nous avons analysé les données obtenues lors des différentes expériences. Ces données nous prouvent que la diffraction d'un faisceau d'hydrogène à travers un feuillet de graphène est possible et que ce phénomène de diffraction n'est pas exclusif aux faibles énergies.

Cependant les simulations que nous avons réalisées prévoient un grand nombre d'ordres de diffraction alors que nous n'en avons observé que quelques-uns lors de nos expériences. La raison est que, comme nous l'avons vu, les grands ordres de diffraction sont associés à de grandes ouvertures angulaires des taches de diffraction. Or le détecteur ne faisant que 4 cm de diamètre, il ne peut pas détecter les taches de diffraction ayant une trop grande ouverture angulaire. Pour espérer détecter plus d'ordres de diffraction, une idée serait d'utiliser un détecteur plus grand qui pourrait ainsi détecter des taches de diffraction ayant une plus grande ouverture angulaire et donc de plus grands ordres de diffraction. Il faut cependant garder à l'esprit que l'extension de la figure de diffraction est limitée par la tache d'Airy de la zone de faible déflection. Une autre idée, également de nature géométrique, pour détecter plus d'ordre de diffraction serait de rapprocher le détecteur de la cible en graphène. Cependant, il est également possible de détecter plus d'ordres de diffraction sans changer le montage expérimental. Pour ce faire, il faudrait augmenter l'énergie du faisceau puisque, comme le montre la formule 5.3, plus l'énergie du faisceau est élevée, plus la figure de diffraction diminue en taille, ce qui permettrait d'augmenter le nombre d'ordres de diffraction visible sur le détecteur.

Le montage expérimental initialement décrit par C. Brand *et al.* a été modifié et amélioré au cours de nos diverses expérimentations. Cependant, il pourrait encore être amélioré ce qui augmenterait sûrement le rapport signal sur bruit détecté. Pour ce faire, il faudrait travailler avec des échantillons de graphène les plus parfaits possibles (avec un minimum de défauts) et il faudrait pouvoir caractériser de manière plus précise les défauts avant et après leur utilisation dans l'expérience de diffraction. Pour faire cela, une idée serait de faire la spectroscopie Raman directement sur l'échantillon placé dans le montage expérimental. Nous aurions ainsi la caractérisation de l'échantillon dans les mêmes conditions de pression et de température que celles de l'expérience. Cela éviterait d'ajouter des défauts supplémentaires ne provenant pas de l'expérience de diffraction.

Optimiser le faisceau atomique et son guidage au sein de la machine pourrait simplifier le montage expérimental et enlever certains paramètres critiques demandant une longue calibration. Une première étape dans ce but serait de travailler sur une machine plus adaptée au guidage des faisceaux de basse énergie. La machine utilisée lors de nos expérimentations est initialement prévue pour une utilisation à haute énergie (de l'ordre de 10000 eV). Une machine prévue pour des énergies de faisceau atomique de faible énergie pourrait permettre de voir un

signal de diffraction pour des énergies de 80 eV comme le suggérait l'article de C. Brand *et al.* Pour améliorer le rapport signal sur bruit, il faudrait diminuer autant que possible le bruit sur le détecteur. Une méthode serait de désorber d'avantage l'échantillon de graphène, ce qui est possible en diminuant d'avantage la pression dans la chambre à vide et en augmentant la température du graphène sans pour autant l'endommager. Nous avons également évoqué la possibilité de désorber la cible de graphène en utilisant un laser ce qui permettrait de désorber plus efficacement et en un temps bien plus court qu'avec la cellule chauffante.

Puisque le nombre de particules créées par la source augmente lorsque l'on augmente l'énergie initiale du faisceau, il devrait y avoir plus de signal détecté pour les hautes énergies. Cependant augmenter l'énergie du faisceau n'augmente pas le rapport signal sur bruit car le bruit est principalement dû à la diffusion et augmenter l'énergie du faisceau augmente le signal de diffusion et de diffraction.

Bien que l'expérience ait été réalisée avec un faisceau d'hydrogène et du graphène, il est peut-être possible d'utiliser d'autres matériaux bidimensionnels comme élément diffractant et d'autres atomes ou molécules au sein du faisceau. Comme dit dans la section 6.1.4, pour avoir un signal de diffraction en utilisant un matériau bidimensionnel, il faudrait que le potentiel d'interaction entre le faisceau et chaque monocouche du matériau forme des trous de rayon plus grand que 71 pm. Pour aller encore plus loin il doit être possible de faire de la diffraction par les matériaux multicouches comme ce qui a été tenté dans la section 5.2. Pour avoir une figure de diffraction dans ce cas-là, il faudrait un matériau avec des mailles assez grandes et un faisceau composé de petits atomes.

L'expérience réalisée pour ce mémoire peut donc encore être améliorée et modifiée, ce qui pourrait fournir de nouveaux outils dans le domaine de l'interférométrie atomique comme souligné par l'article de C. Brand *et al.* [1]. Cela pourrait permettre de répondre aux questions que nous nous sommes posées durant l'analyse des données : "Pourquoi les atomes diffusés perdent-ils de l'énergie lors du passage à travers le graphène et pas les atomes diffractés ? " et "Pourquoi le bruit visible sur la figure de diffraction ne suit-il pas la structure hexagonale du graphène comme la diffraction ?"

La réalisation de notre expérience ouvre donc la voie vers de nouvelles expériences du genre et peut-être vers une nouvelle compréhension de la matière.

Bibliographie

- ¹C. BRAND, M. DEBIOSSAC, T. SUSI, F. AGUILLON, J. KOTAKOSKI, P. RONCIN et M. ARNDT, « Coherent diffraction of hydrogen through the 246 pm lattice of graphene », *New Journal of Physics* **21**, 033004 (2019).
- ²J.-C. CHARLIER, *Physics of nanostructures (LMAPR2015)*, cours.
- ³K. I. BOLOTIN, K. J. SIKES, Z. JIANG, M. KLIMA, G. FUDENBERG, J. HONE, P. KIM et H. L. STORMER, « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Communications* **146**, 351-355 (2008).
- ⁴K. 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**, 666-669 (2004).
- ⁵A. A. BALANDIN, S. GHOSH, W. BAO, I. CALIZO, D. TEWELDEBRHAN, F. MIAO et C. N. LAU, « Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene », *Nano Letters* **8**, 902-907 (2008).
- ⁶Y. LIU, B. XIE, Z. ZHANG, Q. ZHENG et Z. XU, « Mechanical properties of graphene papers », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **60**, 591-605 (2012).
- ⁷J. C. SLATER, « Atomic Radii in Crystals », *The Journal of Chemical Physics* **41**, 3199-3204 (1964).
- ⁸M. S. CHAPMAN, T. D. HAMMOND, A. LENEFF, J. SCHMIEDMAYER, R. A. RUBENSTEIN, E. SMITH et D. E. PRITCHARD, « Photon Scattering from Atoms in an Atom Interferometer : Coherence Lost and Regained », *Physical Review Letters* **75**, 3783-3787 (1995).
- ⁹P. GEERLINGS, F. DE PROFT et W. LANGENAEKER, « Conceptual Density Functional Theory », *Chemical Reviews* **103**, 1793-1874 (2003).
- ¹⁰C. BRAND, M. DEBIOSSAC, T. SUSI, F. AGUILLON, J. KOTAKOSKI, P. RONCIN et M. ARNDT, « Coherent diffraction of hydrogen through the 246 pm lattice of graphene Supplementary Material », *New Journal of Physics* **21**, 033004 (2019).
- ¹¹T.-C. POON et J.-P. LIU, *Introduction to Modern Digital Holography with MATLAB*, Cambridge University Press (2014).
- ¹²E. HECHT, *Optics, Global Edition, 5th Edition Pearson* (2016).
- ¹³J. 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**, 60-63 (2007).
- ¹⁴J. C. MEYER, A. K. GEIM, M. I. KATSNELSON, K. S. NOVOSELOV, T. J. BOOTH et S. ROTH, « The structure of suspended graphene sheets : supplementary informations », *Nature* **446**, 60-63 (2007).
- ¹⁵A. FASOLINO, J. H. LOS et M. I. KATSNELSON, « Intrinsic ripples in graphene », *Nature Materials* **6**, 858-861 (2007).

- ¹⁶I. LANGMUIR, « The Effect of Space Charge and Residual Gases on Thermionic Currents in High Vacuum », *Physical Review* **2**, 450-486 (1913).
- ¹⁷D. B. KINGHORN et L. ADAMOWICZ, « Electron affinity of hydrogen, deuterium, and tritium : A nonadiabatic variational calculation using explicitly correlated Gaussian basis functions », *The Journal of Chemical Physics* **106**, 4589-4595 (1997).
- ¹⁸S. CHRIST-KOCH, U. FANTZ, M. BERGER et N. TEAM, « Laser photodetachment on a high power, low pressure rf-driven negative hydrogen ion source », *Plasma Sources Science and Technology* **18**, 025003 (2009).
- ¹⁹M. GÉNÉVRIEZ et X. URBAIN, « Animated-beam measurement of the photodetachment cross section of H^- », *Physical Review A* **91**, 033403 (2015).
- ²⁰X. URBAIN et C. LAUZIN, *Experimental methods in atomic and molecular physics(LPHYS2246)*, cours.
- ²¹A. DOCHAIN, communication privée.
- ²²M. TANAKA, M. TERAUCHI, K. TSUDA, K. SAITOH, M. MUKAI, T. KANEYAMA, T. TOMITA, K. TSUNO, M. KERSKER, M. NARUSE et T. HONDA, « Development of An 0.2eV Energy Resolution Analytical Electron Microscope », *Microscopy and Microanalysis* **8**, 68-69 (2002).
- ²³H. KRECKEL, H. BRUHNS, K. A. MILLER, E. WÄHLIN, A. DAVIS, S. HÖCKH et D. W. SAVIN, « A simple double-focusing electrostatic ion beam deflector », *The Review of Scientific Instruments* **81**, 063304 (2010).
- ²⁴T. KALVAS, « Beam Extraction and Transport », arXiv:1401.3951 [physics], arXiv: 1401.3951, 10.5170/CERN-2013-007 (2013).
- ²⁵B. L. PEKO et T. M. STEPHEN, « Absolute detection efficiencies of low energy H , H^- , H^+ , H_2^+ and H_3^+ incident on a multichannel plate detector », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **171**, 597-604 (2000).
- ²⁶X. URBAIN, communication privée.
- ²⁷H. TAWARA, « Cross sections for charge transfer of hydrogen beams in gases and vapors in the energy range 10 eV–10 keV », *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **22**, 491-525 (1978).
- ²⁸X. URBAIN et C. LAUZIN, *Experimental methods in atomic and molecular physics(LPHYS2246)*, cours.
- ²⁹M. WANG, G. AUDI, F. G. KONDEV, W. J. HUANG, S. NAIMI et X. XU, « The AME2016 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs and references », *Chinese Physics C* **41**, 030003 (2017).
- ³⁰A. C. FERRARI et D. M. BASKO, « Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene », *Nature Nanotechnology* **8**, 235-246 (2013).
- ³¹L. M. MALARD, M. A. PIMENTA, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, « Raman spectroscopy in graphene », *Physics Reports* **473**, 51-87 (2009).
- ³²D. W. SHIPP, F. SINJAB et I. NOTINGER, « Raman spectroscopy : techniques and applications in the life sciences », *Advances in Optics and Photonics* **9**, 315-428 (2017).
- ³³F. JOHN R., N. KAZUO et B. CHRIS W., *Introductory Raman Spectroscopy - Academic Press 2nd Edition* (2003).
- ³⁴E. KOLESOV, M. TIVANOV, O. KOROLIK, O. KAPITANOVA, H. CHO et T. KANG, « Phonon anharmonicities in supported graphene », *Carbon* **141**, 190-197 (2019).
- ³⁵P. D. C. D. PICQUENDAELE, communication privée.

- ³⁶A. FERRARI, J. MEYER, V. SCARDACI, C. CASIRAGHI, M. LAZZERI, F. MAURI, S. PISCANEC, D. JIANG, K. NOVOSELOV, S. ROTH et A. GEIM, « Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers », *Physical review letters* **97**, 187401 (2006).
- ³⁷A. ECKMANN, A. FELTEN, I. VERZHBITSKIY, R. DAVEY et C. CASIRAGHI, « Raman study on defective graphene : Effect of the excitation energy, type, and amount of defects », *Physical Review B* **88**, 035426 (2013).
- ³⁸M. WOJTASZEK, N. TOMBROS, A. CARETTA, P. H. M. v. LOOSDRECHT et B. J. v. WEES, « A road to hydrogenating graphene by a reactive ion etching plasma », *Journal of Applied Physics* **110**, 063715-1-063715-6 (2011).
- ³⁹A. ECKMANN, A. FELTEN, A. MISHCHENKO, L. BRITNELL, R. KRUPKE, K. S. NOVOSELOV et C. CASIRAGHI, « Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy », *Nano Letters* **12**, 3925-3930 (2012).
- ⁴⁰A. J. POLLARD, B. BRENNAN, H. STEC, B. J. TYLER, M. P. SEAH, I. S. GILMORE et D. ROY, « Quantitative characterization of defect size in graphene using Raman spectroscopy », *Applied Physics Letters* **105**, 253107 (2014).
- ⁴¹P. DE CROMBRUGGHE DE PICQUENDAELE, *Résumé de la 2e série résultats raman*, communication privée.
- ⁴²A. BOGNER, P. -H. JOUNEAU, G. THOLLET, D. BASSET et C. GAUTHIER, « A history of scanning electron microscopy developments : Towards “wet-STEM” imaging », *Micron, Microscopy of Nanostructures* **38**, 390-401 (2007).
- ⁴³R. K. BANSAL, A. KUBIS, R. HULL et J. M. FITZ-GERALD, « High-resolution three-dimensional reconstruction : A combined scanning electron microscope and focused ion-beam approach », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **24**, 554-561 (2006).
- ⁴⁴A. NIGGAS, J. SCHWESTKA, S. CREUTZBURG, T. GUPTA, D. EDER, B. C. BAYER, F. AUMAYR et R. A. WILHELM, « The role of contaminations in ion beam spectroscopy with freestanding 2D materials : A study on thermal treatment », *The Journal of Chemical Physics* **153**, 014702 (2020).
- ⁴⁵M. TRIPATHI, A. MITTELBERGER, K. MUSTONEN, C. MANGLER, J. KOTAKOSKI, J. MEYER et T. SUSI, « Cleaning graphene : Comparing heat treatments in air and in vacuum », *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **11**, 10.1002/pssr.201700124 (2017).
- ⁴⁶J. WINTTERLIN et M. -L. BOCQUET, « Graphene on metal surfaces », *Surface Science, Special Issue of Surface Science dedicated to Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Gerhard Ertl, Nobel-Laureate in Chemistry 2007* **603**, 1841-1852 (2009).
- ⁴⁷D. YOON, Y.-W. SON et H. CHEONG, « Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy », *Nano Letters* **11**, 3227-3231 (2011).
- ⁴⁸W. BAO, F. MIAO, Z. CHEN, H. ZHANG, W. JANG, C. DAMES et C. N. LAU, « Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes », *Nature Nanotechnology* **4**, 562-566 (2009).
- ⁴⁹A. DOCHAIN, *Diffraction d'un faisceau d'hydrogène sur une monocouche de graphène : document préparatoire*, communication privée.

⁵⁰F. MATSUI, R. EGUCHI, S. NISHIYAMA, M. IZUMI, E. UESUGI, H. GOTO, T. MATSUSHITA, K. SUGITA, H. DAIMON, Y. HAMAMOTO, I. HAMADA, Y. MORIKAWA et Y. KUBOZONO, « Photoelectron Holographic Atomic Arrangement Imaging of Cleaved Bimetal-intercalated Graphite Superconductor Surface », Scientific Reports **6**, 36258 (2016).

⁵¹A. DOCHAIN, communication privée.

Chapitre 6

Annexes

6.1 Codes MATLAB

6.1.1 Simulation de la diffraction

```
1 %% definitions
2 z = 0.93 * 10 ^ 12; % distance l'ecran en pm
3 n = 2 ^ 13; % taille totale du reseau
   reseau en pm
4 I_0 = 100; % intensit initiale
5 Energy = 150; % energie du faisceau en eV
6 lambda = 3.2 * sqrt(80 / Energy); % longueur d'onde de de
   broglie en pm
7 resol = 0.0005; % resolution angulaire en mrad
8 m = 1; % resolution du calcul (nbre
   de pm par pixels sur l'cran )
9
10 %% definition du reseau de graphene
11 Res = zeros(n); % reseau graphene
12 D = 426 / m; % distance entre 2 centres de mailles cotes a
   cote (haut et bas) 426 pm
13 d = 246 / m; % distance entre 2 centres de mailles cotes a
   cote (droite et gauche) 246 pm
14
15 %% definition d un trou de passage des atomes
16 R = round(d / 2); % taille du cote des carres des trous (passage
   des atomes)
17 x = 1 : R;
18 y = 1 : R;
19 [X, Y] = meshgrid(x, y);
20 Diam = d / 3; % diametre des trous en pm
21
22 ROND = (sqrt((2 * X / Diam - R / Diam) . ^ 2 + (2 * Y / Diam - R / Diam) . ^ 2)) * 0.4; %
   trou de passage de l hydrogene
23 ROND = (ones(R) - ROND);
24 ROND(ROND < 0.6) = 0; %enleve la diminution des proba au bord
```

```

    du cercle
25 ROND(ROND>0.6)=1;           %enleve la diminution des proba au bord
    du cercle

26
27 %% construction du reseau de trous de graphene
28 for it1=1:d:n
29     for jt1=1:D:n
30         Res(it1:(it1+R)-1,jt1:(jt1+R)-1)=ROND;
31     end
32 end
33 for it2=d/2:d:n
34     for jt2=D/2:D:n
35         Res(it2:(it2+R)-1,jt2:(jt2+R)-1)=ROND;
36     end
37 end
38
39 %% fonction d'onde du faisceau d hydrogene
40 Res=Res(1:n,1:n);
41 a = (1:n)-n/2;
42 b = (1:n)'-n/2;
43 p=3;                               % proportionalit pour
    r duire la taille des matrices
44 sigma = lambda/sin(resol)/p;
45 Res = Res.*exp(-(a.^2+b.^2)/(2*sigma^2))/(2*pi*sigma^2);
46
47 %% inclinaison du reseau
48 theta=0*pi/180;                   % angle d'inclinaison
49 Res = Res.*exp(-i*2*pi*a*sin(theta)/lambda);
50
51 %% transformee de fourier
52 E=fftshift(fft2(fftshift(Res)));   % transformee de fourier du
    reseau = figure de diffraction
53 I=conj(E).*E;
54
55 %% Mise a l echelle pour la transfo de fourier
56 xdet = linspace(-(n/2), n/2, n)*lambda/n/m;           %en
    radians
57 ydet = linspace(-(n/2), n/2, n)*lambda/n/m;
58 %
59 % xdet = atan(xdet)*z;               %en metres
60 % ydet = atan(ydet)*z;
61
62 %% diffraction 2D
63 figure(2);
64 r=0.15; %rectification des axes
65 imshow(I*I_0^2*5,'XData', xdet*10^3-r, 'YData', ydet*10^3-r);
66 xlabel('Angle (mrad)', 'interpreter', 'latex');
67 ylabel('Angle (mrad)', 'interpreter', 'latex');

```

```

68 axis on
69
70 %% reseau
71 figure(3);
72 Res=Res*2*pi*sigma^2;
73 axesreseau=(-n/2:10:n/2)*m;
74 imshow(I_0*Res,'XData', axesreseau, 'YData', axesreseau);
75 xlabel('Distance (pm)', 'interpreter', 'latex');
76 ylabel('Distance (pm)', 'interpreter', 'latex');
77 axis on
78 %caxis([0 0.01])

```

6.1.2 Caractérisation du faisceau et temps de vol

```

1 function fitfinal()
2 %% definitions
3     data = load('20201117_TOF.asc');           % donnees
4     tf = (1:size(data,1))*4e-9;                %temps entre debut
5     Val_exp= data(1:size(data,1),1);           %vecteur des
6     valeurs exp
7
8     %% optimisation
9     modelfun = @(b,x) Porte(b(1), b(2),x)+b(3); %parametre a
10    A0 = 1;                                     %parametre a
11    dE0 = 1;                                    %parametre a
12    beta0 = [A0, dE0, 2.5];
13
14    val_theo = modelfun(beta0, tf);
15
16    %% graphes
17    hold on;
18    plot(tf, Val_exp, 'b');
19    plot(tf, val_theo, 'r', 'LineWidth', 1.0);
20    xlabel('T(ns)')
21    ylabel('nombre de coups')
22    hold off;
23    beta = nlinfit(tf, Val_exp, modelfun, beta0);
24
25    A_out = beta(1)
26    de_out = beta(2)
27
28 end
29
30 function y=Porte(A,dE,tf)                      %A hauteur du pic

```

```

31     t1=0; %temps du debut de
        la porte initiale
32     t2=1; %temps de fin de
        la porte initiale
33     n=length(tf); %nbre iterations
34     k=100; %nbre de pics de
        dirac dans la porte initiale
35     int=(t2-t1)*10^-6/k; %intervalle entre
        2 pics
36     p=zeros(k,n);
37     for j=0:k-1
38         t_Tof=tf-j*int; %temps de vol
            restant apres j iterations
39         p(j+1,:)=probatof(t_Tof,dE); %probabilite
            associee au temps t_Tof
40     end
41     y=A*sum(p,1); %vecteur des
        valeurs theoriques finales
42
43     end

1 function p=probatof(tf,dE)
2 E=250; %ev
3 d1=0.205; %metres
4 d2=0.04; %metres
5 d3=3.17; %metres
6 tcable=648.47*10^-9; %s
7 accel=5; %ev
8 m=2.016; %uma
9 E1=E-3.1534; %ev
10 E2=E-3.1534+accel/2; %ev
11 E3=E-3.1534+accel; %ev
12 sigma=((tf-tcable)*sqrt(1.6*10^8/(1.66))*sqrt(2/m)-(d1/sqrt(E1)
    +d2/sqrt(E2)+d3/sqrt(E3)))/(d1/(2*E1^1.5)+d2/(2*E2^1.5)+d3
    /(2*E3^1.5)); %sigma des energies
13 p=exp(-(sigma/(2*dE)).^2); %poids des energies
14 m=((2.3*10^-5-tcable)*1.389*10^4*(sqrt(E1*E2*E3)/(d1*sqrt(E2*E3)
    +d2*sqrt(E1*E3)+d3*sqrt(E2*E1))))^2;
15
16 end

```

6.1.3 Traitement des données

```

1 clear all
2
3 %% definitions
4 data = load('alldata.txy'); %donnees
        experimentales
5 x= data(1:size(data,1),1)';

```

```

6  y= data (1:size (data ,1) ,2) ' -5;
7  z=0.93*10 ^3;                                     % distance
      detecteur graph ne en mm
8
9  % figure(1)                                         %
      representation brut des donnees experimentales
10 %  plot(x,y, '. ')
11
12 %% passage coord polaires
13 [theta ,R] = cart2pol (x,y);
14
15 %% passage en coord cartesiennes
16 [X,Y]=pol2cart (theta ,R);
17
18 %% enleve le bord du detecteur
19 theta=theta (R<=330);
20 R = R(R<=330);
21
22 %% histogramme 2D du signal
23 A_t=theta (R>=50);
24 A_R=R(R>=50);
25 [X_A,Y_A]=pol2cart (A_t,A_R);                     %ordre 1 de diffraction
26
27 B_t=theta (R<50);
28 B_R=R(R<50);
29 [X_B,Y_B]=pol2cart (B_t,B_R);                     %ordre 0 de diffraction (
      tache centrale)
30
31 edges_x=[ -500:2:500];
32 edges_y=[ -500:2:500];
33
34 nb_A=histcounts2 (X_A,Y_A, edges_x , edges_y);
35 nb_B=histcounts2 (X_B,Y_B, edges_x , edges_y);
36 nb_tot=nb_A+nb_B/500;
37
38 X_axe = (edges_x (1:end-1)+edges_x (2:end))/2;
39 Y_axe = (edges_y (1:end-1)+edges_y (2:end))/2;
40
41 [bin_X ,bin_Y]=meshgrid (X_axe , Y_axe);
42 bin_X=bin_X*40/900;                                %
      transformation de px      mm
43 bin_Y=bin_Y*40/900;
44 bin_X=atan (bin_X / z) *10 ^3;                      %
      transformation de mm      mrad
45 bin_Y=atan (bin_Y / z) *10 ^3;
46
47 figure (2)
48 hold on

```

```

49 graph = pcolor(bin_X,bin_Y,nb_tot);
50 colormap(bone(10));
51 graph.LineStyle = 'none';
52 pbaspect manual;
53 pbaspect([1,1,1]);
54 axis([-20 20 -20 20])
55 xlabel('Diffraction angle (mrad)', 'interpreter', 'latex');
56 ylabel('Diffraction angle (mrad)', 'interpreter', 'latex');
57 hold off
58
59 %% enleve grosse tache centrale
60 %     theta=theta(R>=50);
61 %     R = R(R>=50);
62
63
64 %% histogramme des coups en fonction du rayon
65     R=R(2:end);
66     theta=theta(2:end);
67
68 edges=[0:2:1000];
69 R_axes = (edges(1:end-1)+edges(2:end))/2;
70
71 nb_R = histcounts(R,edges);
72 err_R = sqrt(nb_R);
73
74
75 R_axes = R_axes(nb_R>0);
76 err_R = err_R(nb_R>0);
77 nb_R = nb_R(nb_R>0);
78
79 R_axes=R_axes*40/900;
80 R_axes=atan(R_axes/z)*10^3;
81
82 figure(3)
83 errorbar(R_axes, nb_R./R_axes, err_R./R_axes, '.');
84 axis([0 16 200 500])
85 xlabel('$R$ (mrad)', 'interpreter', 'latex');
86 ylabel('Counts', 'interpreter', 'latex');
87
88 %% calcul de la diffusion
89 Dt1=theta(R<=320); %tranche de cercle apres la
    diffraction
90 DR1=R(R<=320);
91 Dt1=Dt1(DR1>260); %tranche de cercle apres la
    diffraction
92 DR1=DR1(DR1>260);
93
94 Dt2=theta(R<=200); %tranche de cercle avant la

```

```

    diffraction
95 DR2=R(R<=200);
96 Dt2=Dt2(DR2>140); %tranche de cercle avant la
    diffraction
97 DR2=DR2(DR2>140);
98
99 Dt3=theta(R<=260); %tranche de cercle de la
    diffraction
100 DR3=R(R<=260);
101 Dt3=Dt3(DR3>200); %tranche de cercle de la
    diffraction
102 DR3=DR3(DR3>200);
103
104 %% histogramme des coups en fonction de l'angle sans diffusion
105 edges=[-pi:0.1:pi];
106 R_axes = (edges(1:end-1)+edges(2:end))/2;
107
108 nb_t1 = histcounts(Dt1,edges);
109 nb_t2 = histcounts(Dt2,edges);
110 err_t1 = sqrt(nb_t1);
111 err_t2 = sqrt(nb_t2);
112
113 nb_tdiffract = histcounts(Dt3,edges);
114 err_tdiffract = sqrt(nb_tdiffract);
115 figure(4)
116 hold on
117 %diffraction sans diffusion
118 errorbar(R_axes*180/pi, nb_tdiffract -(nb_t1+nb_t2)/2,
    err_tdiffract +(err_t1+err_t2)/2);
119 xlabel('Angle  $\theta$  ', 'interpreter', 'latex');
120 ylabel('Nombre de coups', 'interpreter', 'latex');
121 axis([-180 180 -100 1000])
122 %diffusion moyenne
123 % plot(R_axes, (nb_t1+nb_t2)/2, 'b');
124
125 for j=1:6 %taches d'hexagone
    les plus brillantes
126 A(j,:) = zeros(1,100) -2.39+pi*(j-1)*60/180;
127 end
128 for j=1:6
129 B(j,:) = (1:100)*9;
130 end
131 line(A'*180/pi,B', 'Color', 'green')
132
133 for j=1:6 %taches d'hexagone
    les moins brillantes
134 C(j,:) = zeros(1,100) -2.69+pi*(j-1)*60/180;
135 end

```

```

136 for j=1:6
137 D(j,:)=(1:100)*9;
138 end
139 line(C'*180/pi,D','Color','cyan')
140
141 hold off

```

6.1.4 Simulation de la diffraction du graphène bicouche AB

```

1 clear all
2
3 %% definitions
4 z=0.93*10^12; % distance l'ecran en pm
5 n=2^13; % taille totale du reseau
   reseau en pm
6 I_0=100; % intensit initiale
7 Energy=300; % energie du faisceau en eV
8 lambda=3.2*sqrt(80/ Energy); % longueur d'onde de de
   broglie en pm
9 resol=0.0005; % resolution angulaire en mrad
10 m=1; % resolution du calcul (nbre
   de pm par pixels sur l' cran )
11
12 %% definition du reseau de graphene
13 Res=zeros(n); % reseau graphene
14 RES=zeros(n); % reseau graphene bicouche
15 D=426/m; % distance entre 2 centres de mailles cotes a
   cote (haut et bas) 426 pm
16 d=246/m; % distance entre 2 centres de mailles cotes a
   cote (droite et gauche) 246 pm
17
18 %% definition d un trou de passage des atomes
19 R=round(d/2); % taille du cote des carres des trous (passage
   des atomes)
20 x=1:R;
21 y=1:R;
22 [X,Y]=meshgrid(x, y);
23 Diam=d/6; % diametre des trous en pm
24
25 ROND=(sqrt((2*X/Diam-R/Diam).^2+(2*Y/Diam-R/Diam).^2))*0.4; %
   trou de passage de l hydrogene
26 ROND=(ones(R)-ROND);
27 ROND(ROND<0.6)=0; %enleve la diminution des proba au bord
   du cercle
28 ROND(ROND>0.6)=1; %enleve la diminution des proba au bord
   du cercle
29
30 %% construction du reseau de trous de graphene
31 for it1=1:d/2:n

```

```

32     for jt1=1:D/2:n
33         Res(it1:(it1+R)-1,jt1:(jt1+R)-1)=ROND;
34     end
35 end
36
37 for it2=d/2:d:n
38     for jt2=D/2:D:n
39         Res(it2:(it2+R)-1,jt2:(jt2+R)-1)=ROND;
40     end
41 end
42
43
44 %% bicouche AB
45 for it3=1:d:n
46     for jt3=1:D:n
47         RES(it3+d/4:(it3+R)-1+d/4,jt3+D/4:(jt3+R)-1+D/4)=ROND;
48     end
49 end
50 for it4=d/2:d:n
51     for jt4=D/2:D:n
52         RES(it4+d/4:(it4+R)-1+d/4,jt4+D/4:(jt4+R)-1+D/4)=ROND;
53     end
54 end
55 Res=Res(1:n,1:n);
56 RES=RES(1:n,1:n);
57 Res=RES+Res;
58
59 %% fonction d'onde du faisceau d hydrogene
60
61 a = (1:n)-n/2;
62 b = (1:n)'.-n/2;
63 p=3; % proportionalit pour
64     r duire la taille des matrices
65 sigma = lambda/sin(resol)/p;
66 Res = Res.*exp(-(a.^2+b.^2)/(2*sigma^2))/(2*pi*sigma^2);
67
68 %% inclinaison du reseau
69 theta=0*pi/180; % angle d'inclinaison
70 Res = Res.*exp(-i*2*pi*a*sin(theta)/lambda);
71
72 %% transformee de fourier
73 E=fftshift(fft2(fftshift(Res))); % transformee de fourier du
74     reseau = figure de diffraction
75 I=conj(E).*E;
76
77 %% Mise a l echelle pour la transfo de fourier
78 xdet = linspace(-(n/2), n/2, n)*lambda/n/m; %en
79     radians

```

```

77 ydet = linspace(-(n/2), n/2, n)*lambda/n/m;
78 %
79 % xdet = atan(xdet)*z; %en metres
80 % ydet = atan(ydet)*z;
81
82 %% diffraction 2D
83 figure(2);
84 r=0.15; %rectification des axes
85 imshow(I*I_0 ^2*5, 'XData', xdet*10^3-r, 'YData', ydet*10^3-r);
86 xlabel('Angle (mrad)', 'interpreter', 'latex');
87 ylabel('Angle (mrad)', 'interpreter', 'latex');
88 axis on
89
90 %% reseau
91 figure(3);
92 Res=Res*2*pi*sigma ^2;
93 axesreseau=(-n/2:10:n/2)*m;
94 imshow(I_0*Res, 'XData', axesreseau, 'YData', axesreseau);
95 xlabel('Distance (pm)', 'interpreter', 'latex');
96 ylabel('Distance (pm)', 'interpreter', 'latex');
97 axis on
98 %caxis([0 0.01])

```