

Nanotubes de carbone dans des conditions extrêmes de pression et de température

Merlen Alexandre
20 septembre 2005



NANOMATÉRIAUX SOUS CONDITIONS EXTRÊMES

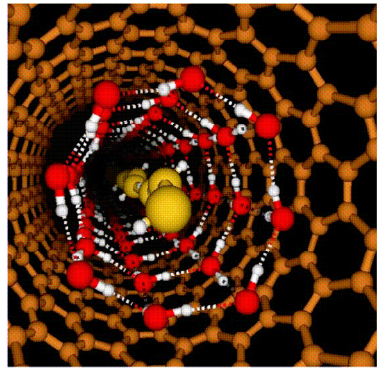


Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

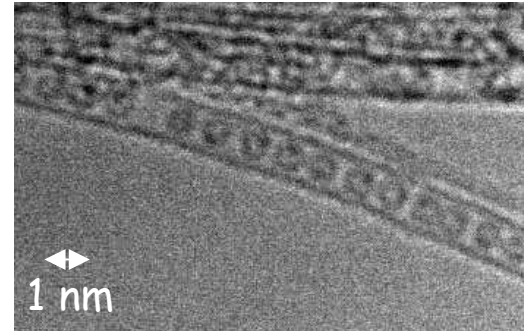


Les motivations

- Étude du confinement nanométrique

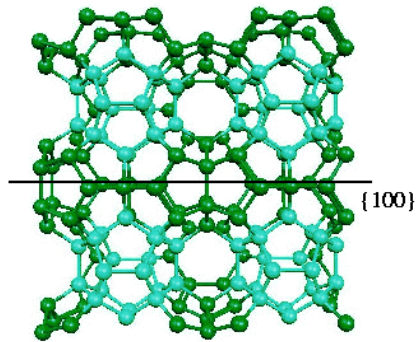


Kolesnikov et al., PRL (2004): $H_2O@SWNT$

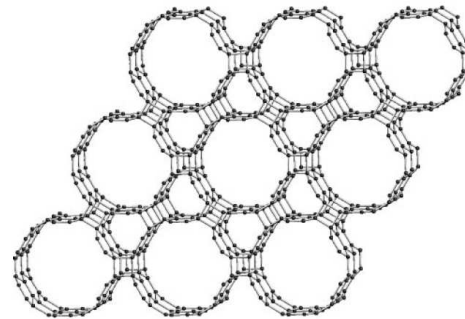


Peapods: $C_{60}@SWNT$

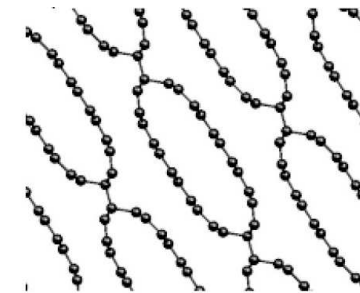
- Synthèse de nouveaux matériaux carbonés: clathrates de carbone, nanotubes de carbone polymérisés...



Blase et al., PRL (2004)



L. Chernozatonskii et al.
Phys. Rev B (2002)



Reich et al.,
phys. Stat. Sol. (b) (2003)

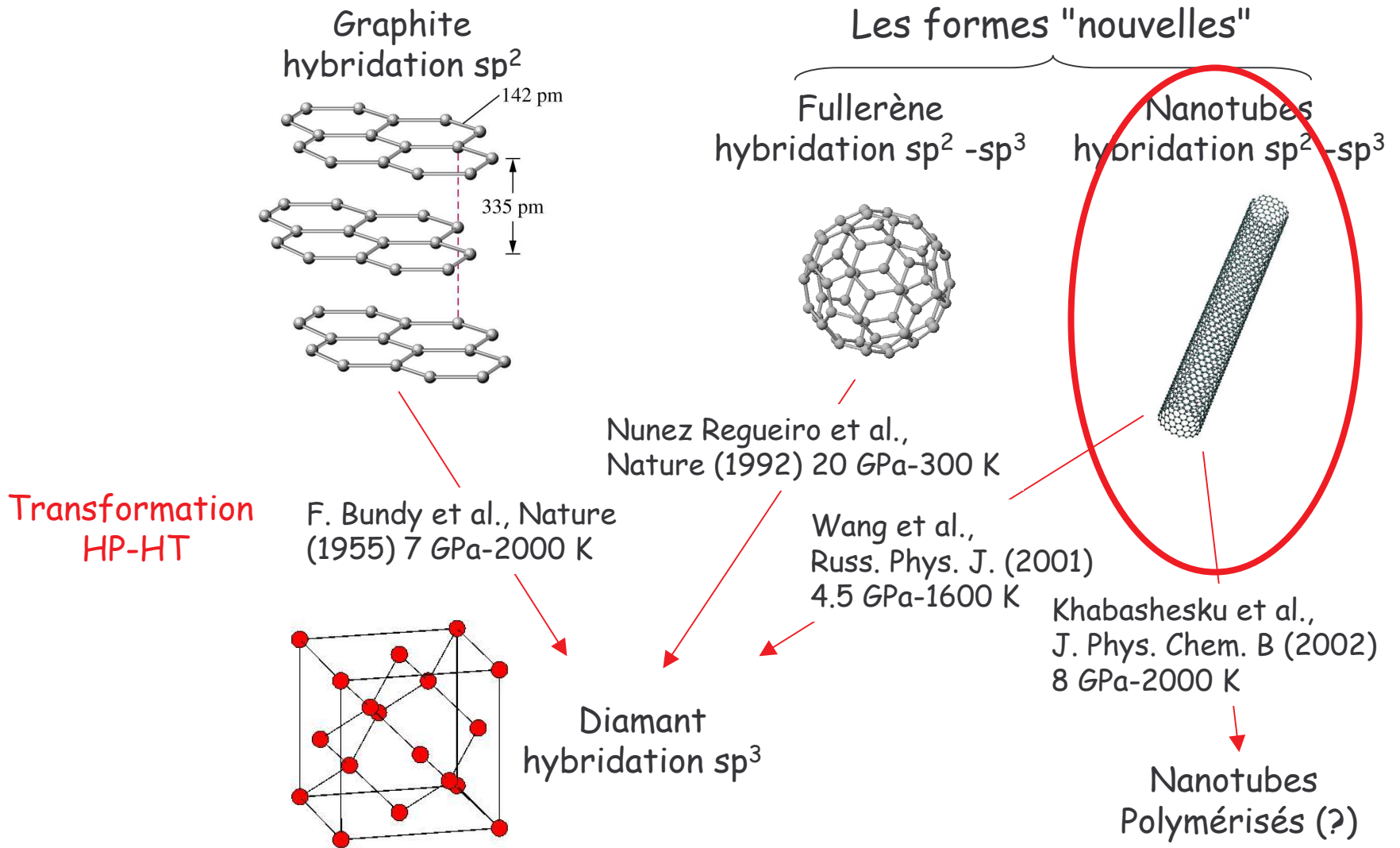


Plan de la présentation

- Introduction: généralités sur le carbone et les nanotubes de carbone, état actuel des connaissances.
- Les nanotubes de carbone sous pression
- Les nanotubes de carbone dopés sous pression

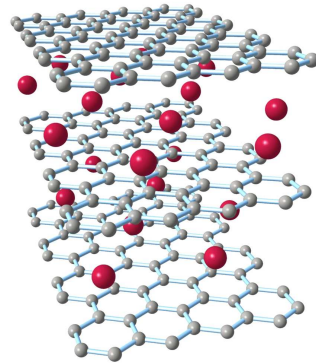


Synthèse HP-HT de phases carbonées

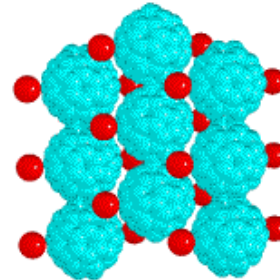


Synthèse HP-HT de phases carbonées

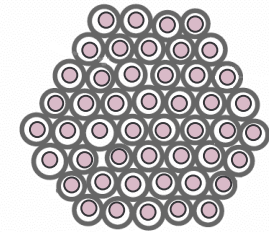
Graphite intercalé



Fullerène dopé



Nanotubes dopés



Transformation
HP-HT

Hirai et al., J. Phys.
Chem. Sol. (2004)

?



Les nanotubes de carbone monoparois

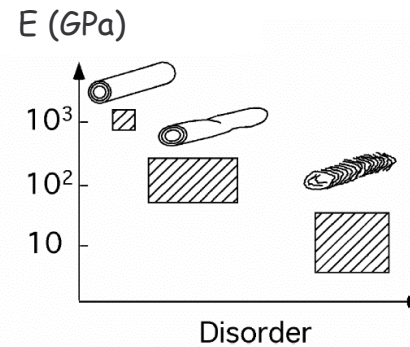
Structure et propriétés

Nanotubes multiparois:

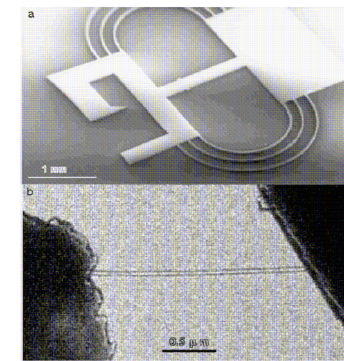
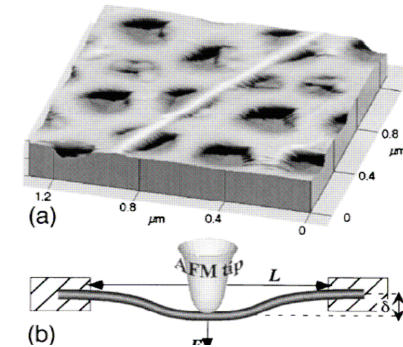
→ $E \sim 1 \text{ TPa}$
(diamant $E = 1.2 \text{ TPa}$)

→ Contrainte à la rupture : $\sim 150 \text{ GPa}$
(acier: 0.5 GPa)

→ 300 fois plus résistants et
6 fois plus légers que l'acier !



Salvetat et al., Appl. Phys. A (1999)

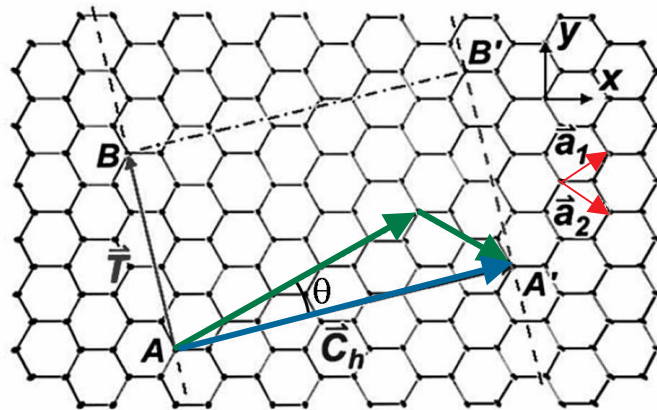
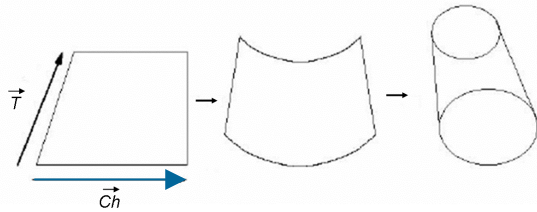


Demczyk et al. (2002)



Les nanotubes de carbone monoparois

Structure et propriétés

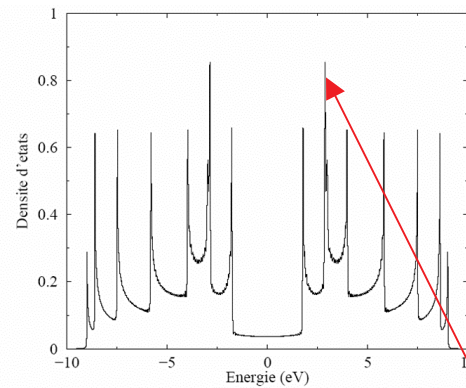
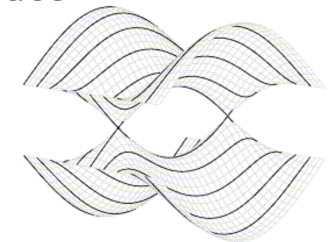


Nanotube (5,2)

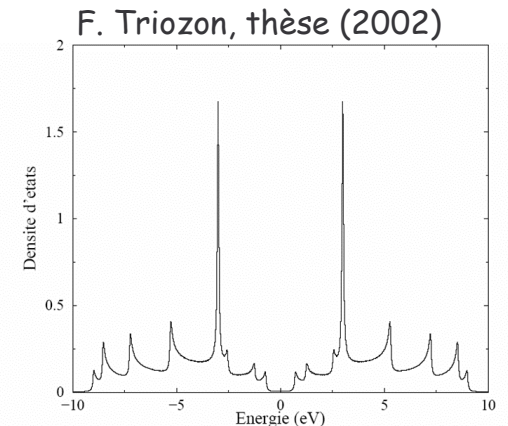
$$\vec{Ch} = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$$

Le couple (n,m) définit la **chiralité** du nanotube et ses propriétés électroniques

Si n-m est un multiple de 3 alors le nanotube considéré est métallique, sinon il est semi-conducteur.



Nanotube (5,5)
métallique



Nanotube (8,0)
Semi-conducteur

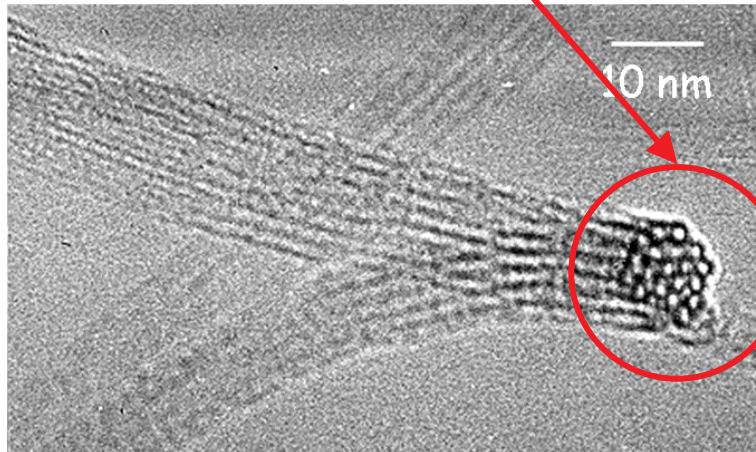
Singularités
de Van Hove



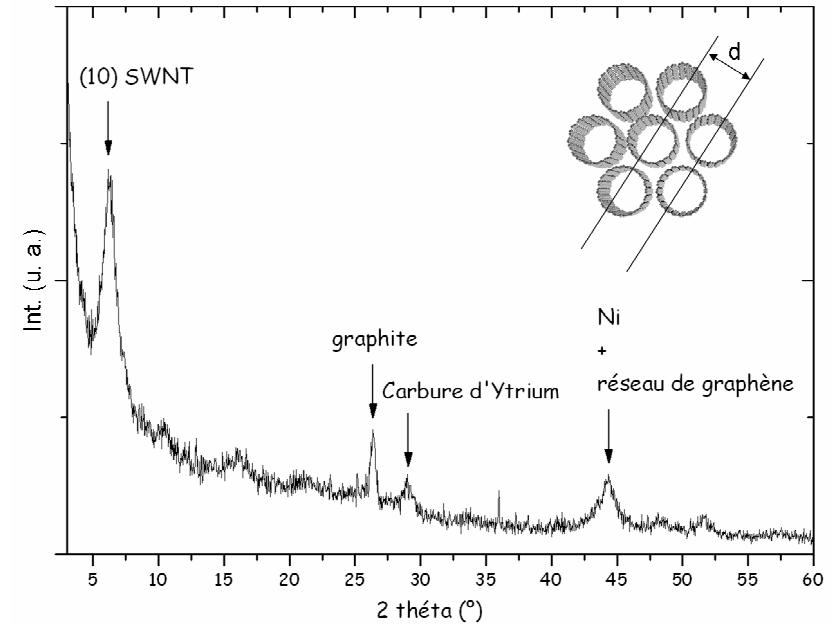
Les nanotubes de carbone monoparois

Structure et propriétés

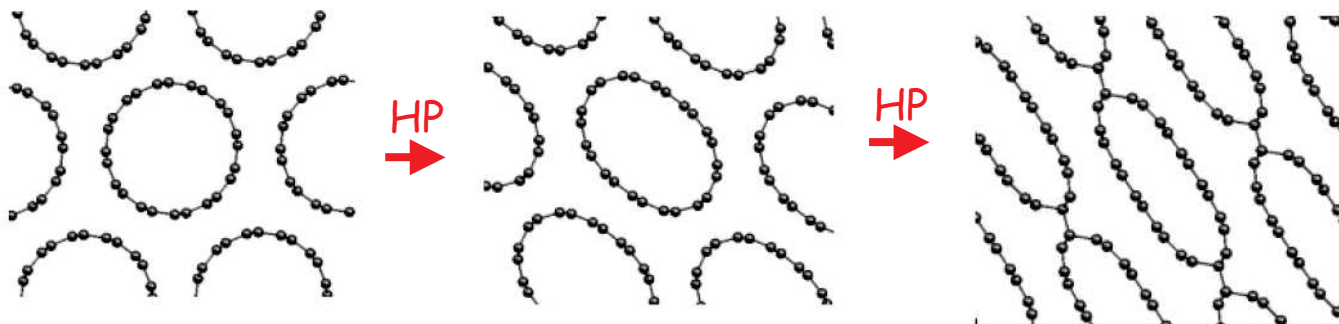
Organisation en fagots



C. Journet et al., Nature (1997)



Diffraction de rayons X des fagots
des nanotubes de carbone



Reich et al.,
phys. Stat.
Sol. (b)
(2003)



Les nanotubes de carbone sous pression

Connaissances générales sur les nanotubes sous pression ?

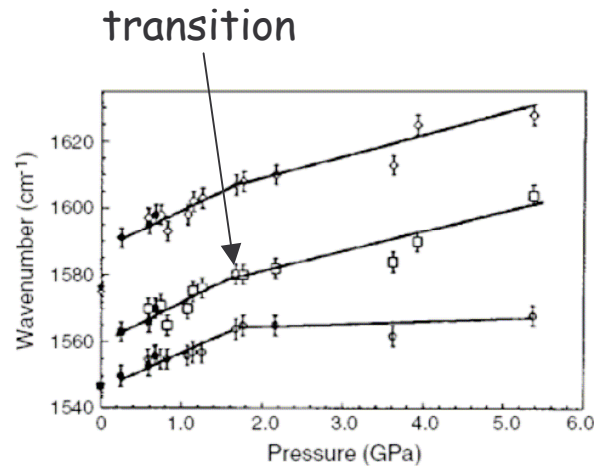
→ nombreuses études antérieures

- Diffraction de rayons X: Tang et al. (2000), Sharma et al. (2001), Kawasaki et al. (2004).
- Spectroscopie de neutrons: Rols et al. (2001)
- Mesure de résistivité sous pression: Bozkko et al. (1998), Gall et al. (2000), Monteverde et al. (2005)
- Spectroscopie Raman: Venkateswaran et al. (1999), Thomsen et al. (1999), Peters et al. (2000), Reich et al. (2000), Teredesai et al. (2000), Karamakar et al. (2003) etc.....
- Études théoriques: Yildirim et al. (2000), Sluiter et al. (2002), Chan et al. (2003), Elliot et al. (2004) etc...

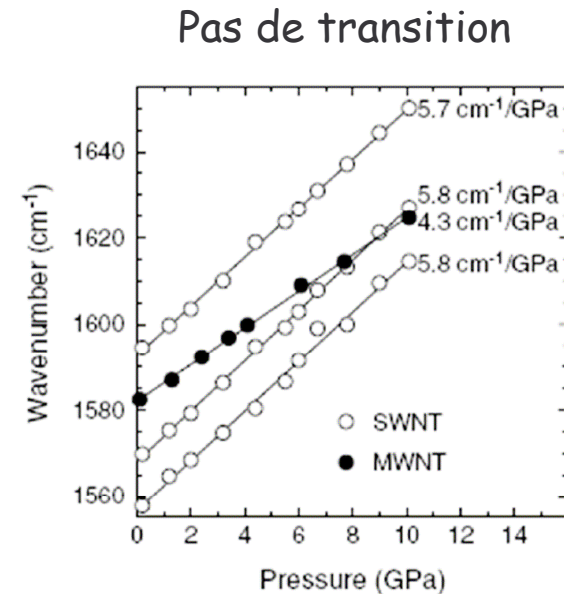


Les nanotubes de carbone sous pression

Très grande disparité de résultats: spectroscopie Raman sous pression



Peters et al. (2000)



Thomsen et al. (1999)

1. Transition à 2 GPa ? (Peters et al. (2000), Tang et al. (2000)...)
2. Transition à 10 GPa ? (Teredesai et al. (2000), Sharma et al. (2001)...)
3. Pas de transition ? (Kawasaki et al. (2004)...)
4. Interactions avec le milieu transmetteur de pression ?

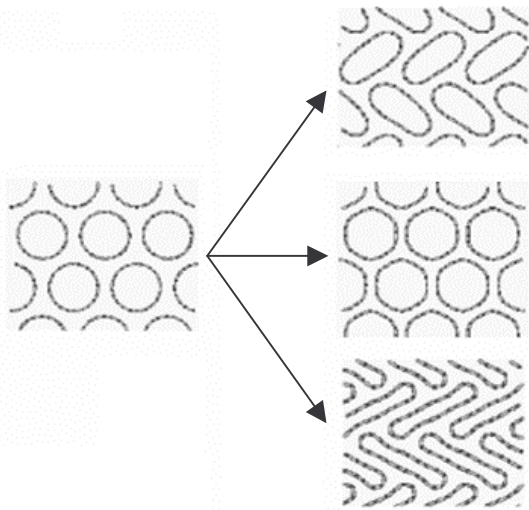


Les nanotubes de carbone sous pression

Comment évoluent les propriétés électroniques sous pression ?

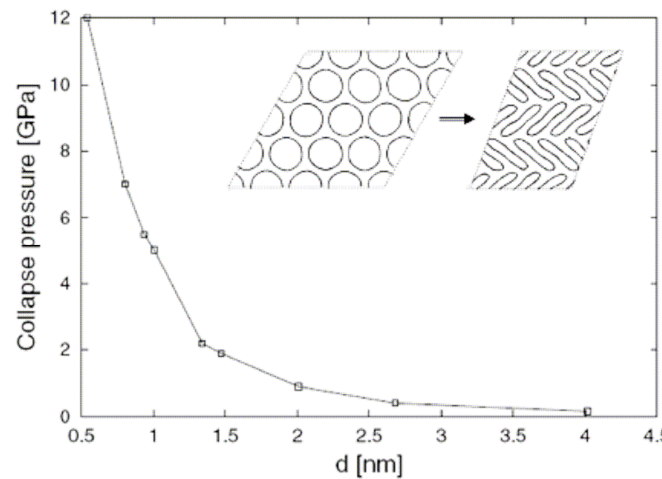
→ calculs théoriques.

Changement de section



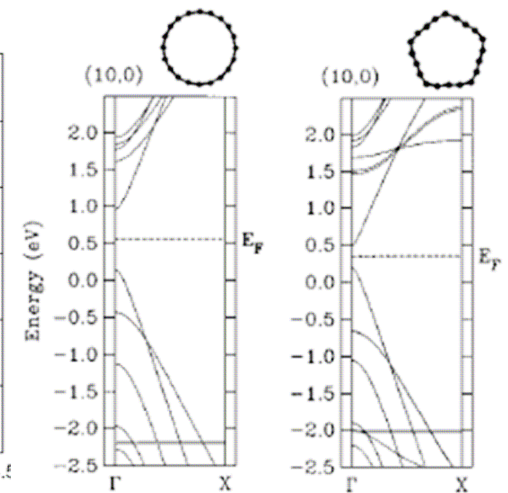
S.P. Chan et al. (2003)

Pression de transition



Elliot et al. (2004)

Évolution des propriétés électroniques

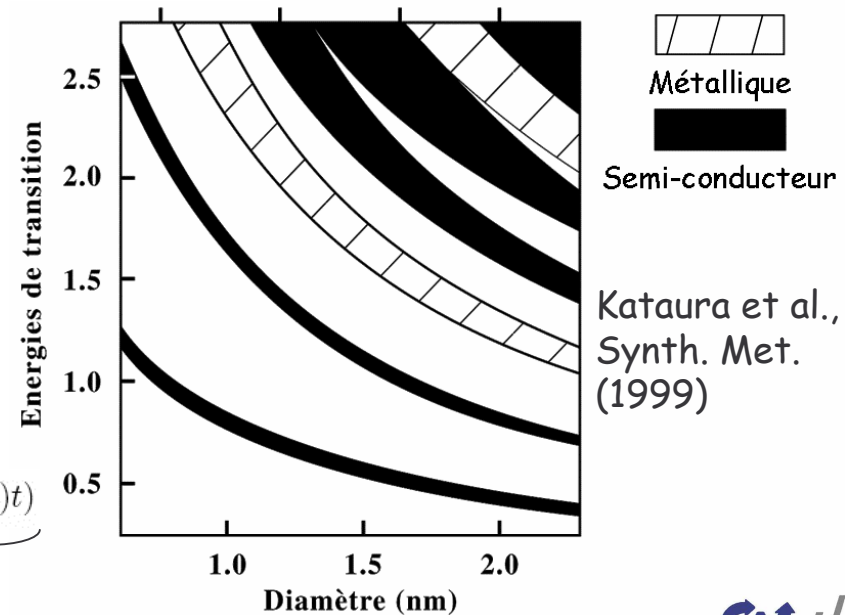
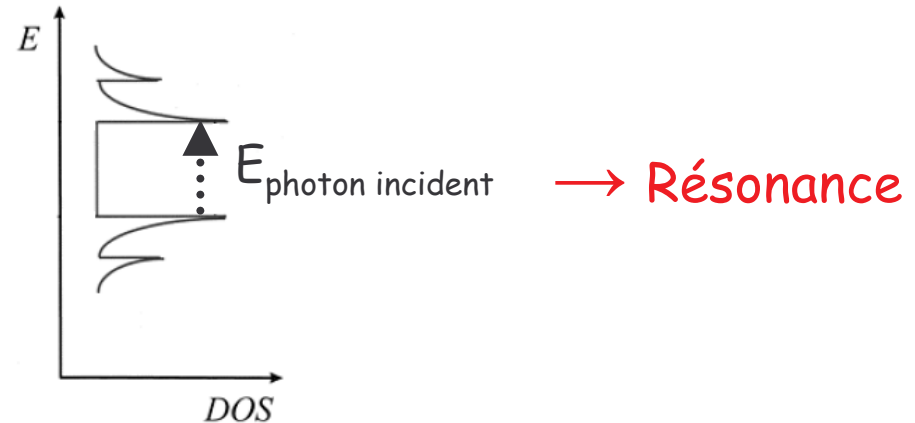
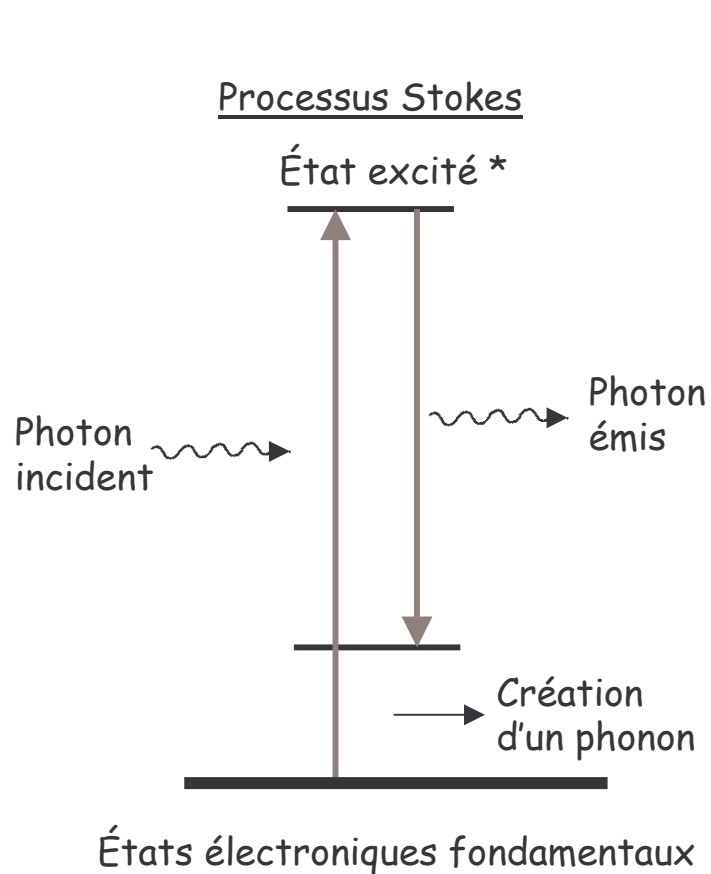


Charlier et al. (1996)



Les nanotubes de carbone monoparois

Spectroscopie Raman



$$P = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(\omega t)}_{\text{Diffusion élastique}} + \underbrace{\alpha_1 E_0 u \cos((\omega - \Omega)t) + \alpha_1 E_0 u \cos((\omega + \Omega)t)}_{\text{Diffusion inélastique}}$$



Spectroscopie Raman des nanotubes de carbone monoparois sous pression

Étude des nanotubes de carbone monoparois sous pression



Spectroscopie Raman des nanotubes de carbone monoparois sous pression

Les motivations de cette étude

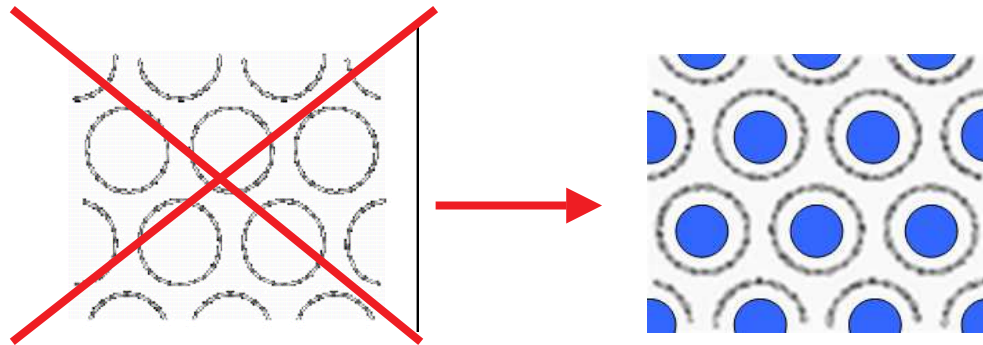
- Évolution des propriétés électroniques et structurales des nanotubes sous pression.
- Éventuelles transitions de phase sous pression.
- Synthèse de nouvelles phases carbonées.
- Très grande disparité de résultats dans les études antérieures.



Caractéristiques des nanotubes de carbone monoparois étudiés

Nanotubes monoparois Mer[®]

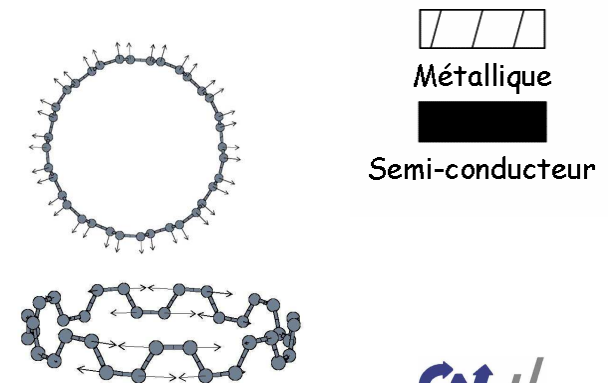
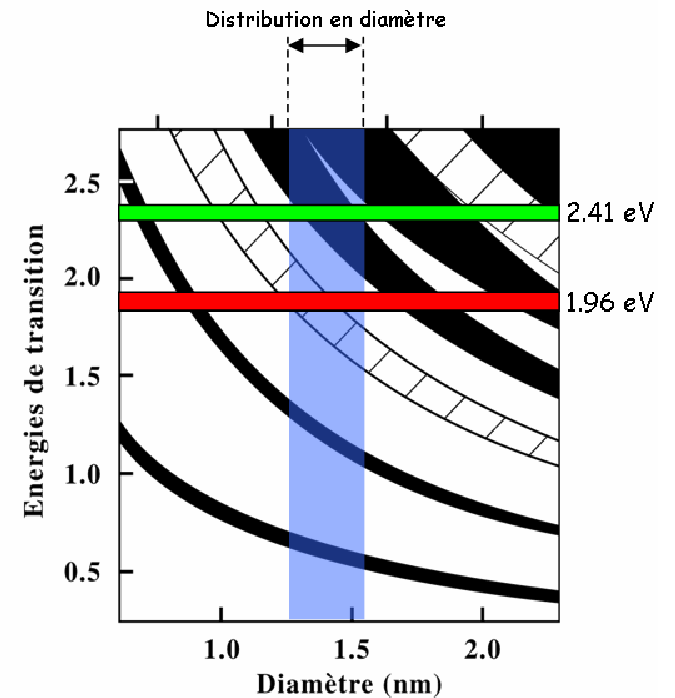
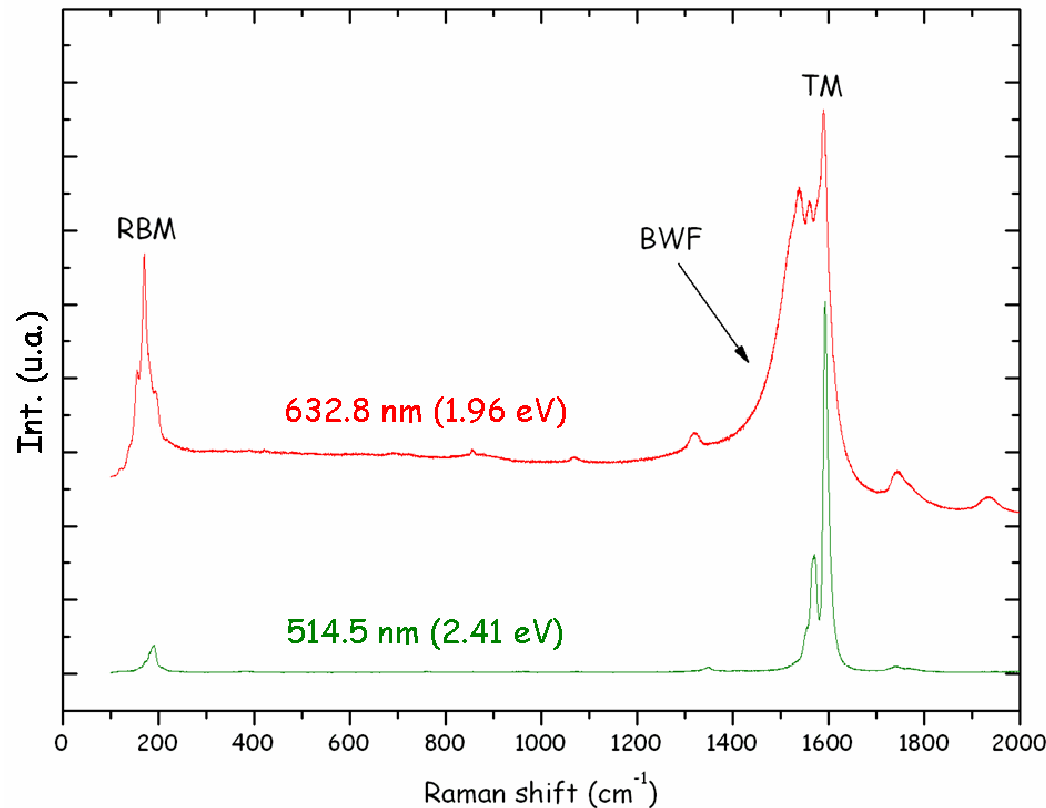
- synthèse par arc électrique (diamètre des tubes: 1.4 ± 0.1 nm).
 - échantillon purifié (pureté estimée à 95%).
- Très grande reproductibilité du signal Raman
- Nanotubes ouverts: l'argon pénètre dans les tubes (Rols et al, 2005)



2 longueurs d'onde d'excitation vont être utilisées: 514.5 nm (2.41 eV) et 632.8 nm (1.96 eV).



Spectroscopie Raman des nanotubes Mer: mise en évidence expérimentale du caractère résonnant



- Modes basses fréquences: modes de respiration

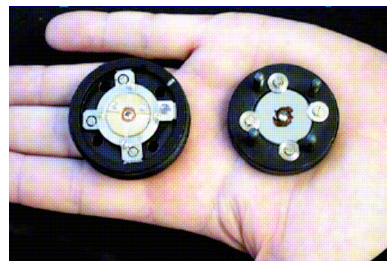
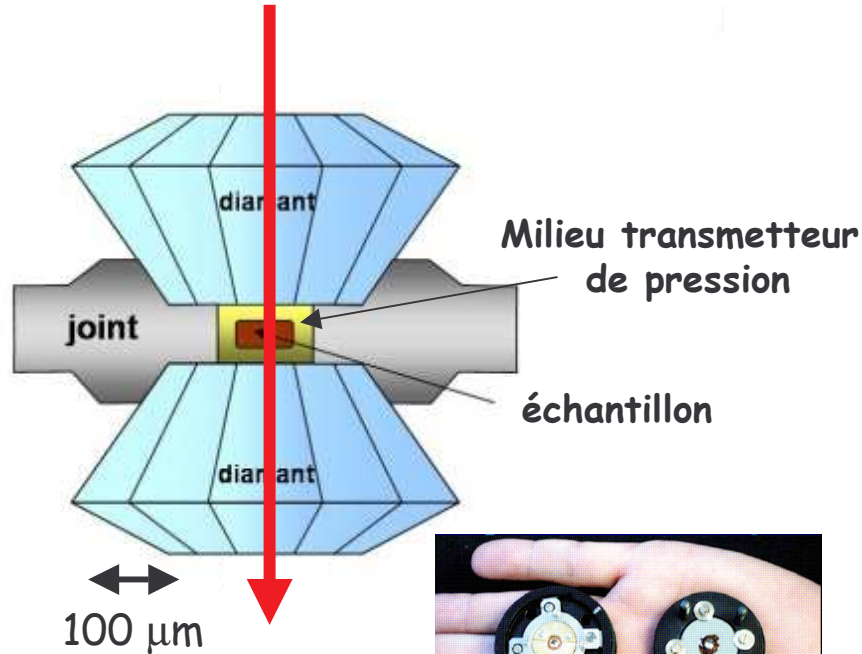
$$\nu_{\text{RBM}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 224(\text{nm cm}^{-1})/d(\text{nm}) + 14 \text{ cm}^{-1}$$

- Modes hautes fréquences: modes tangentiels

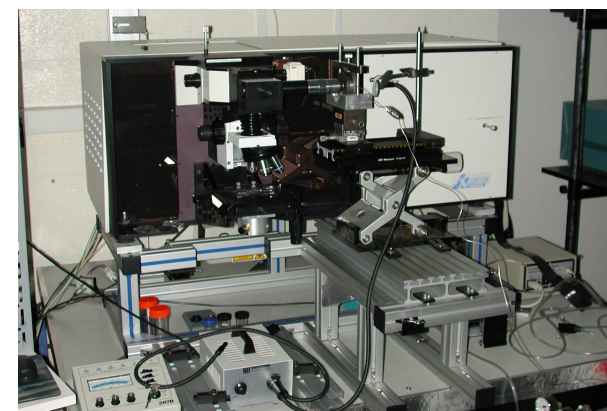
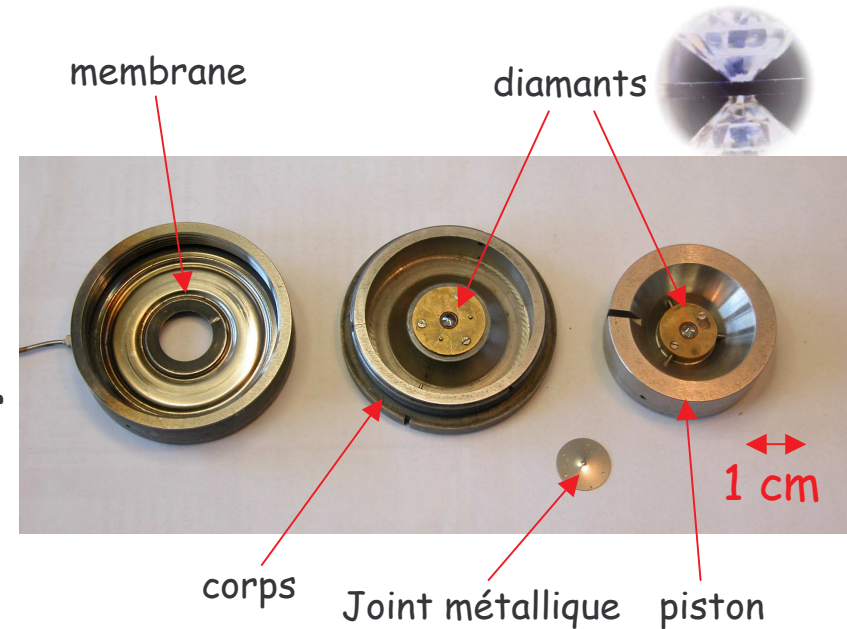


La cellule à enclumes de diamant

Spectroscopie optique
in situ



Milieu transmetteur: argon
(Limite d'hydrostaticité: ~ 9 GPa)



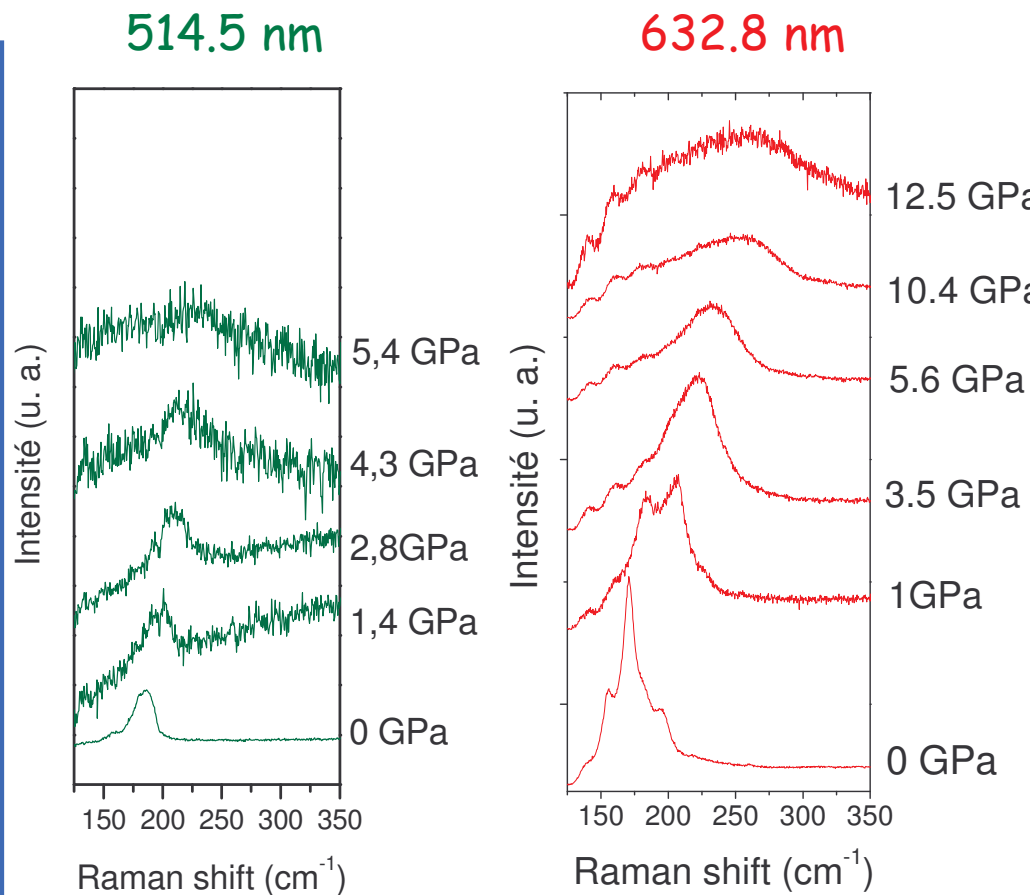
ENS-Lyon



Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures



Évolution des modes basses fréquences sous pression



Quelle soit la longueur d'onde:

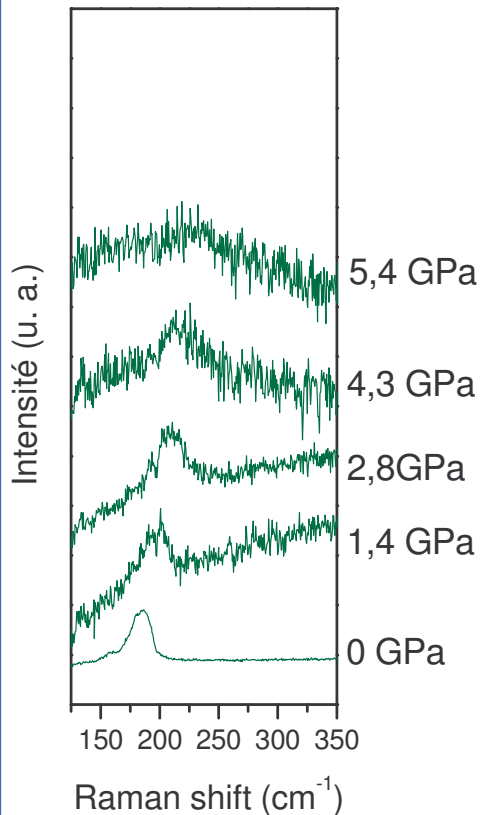
- déplacement des modes vers les plus hautes fréquences avec la pression.
- diminution de l'intensité des modes, changement de profil
- disparition complète

Milieu transmetteur: argon



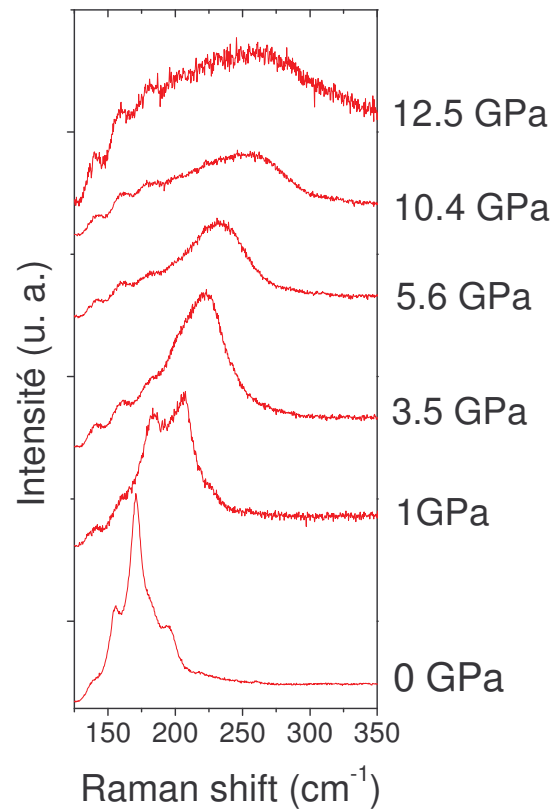
Évolution des modes basses fréquences sous pression

514.5 nm



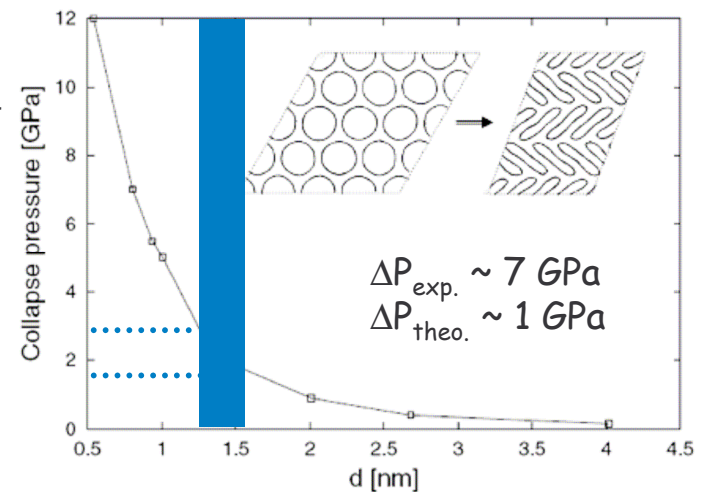
$P_{\text{disp}} \sim 5 \text{ GPa}$

632.8 nm



$P_{\text{disp}} \sim 12 \text{ GPa}$

La pression de disparition des modes basses fréquences dépend de la longueur d'onde d'excitation.



Elliot et al. (2004)

Pas de transition de phase

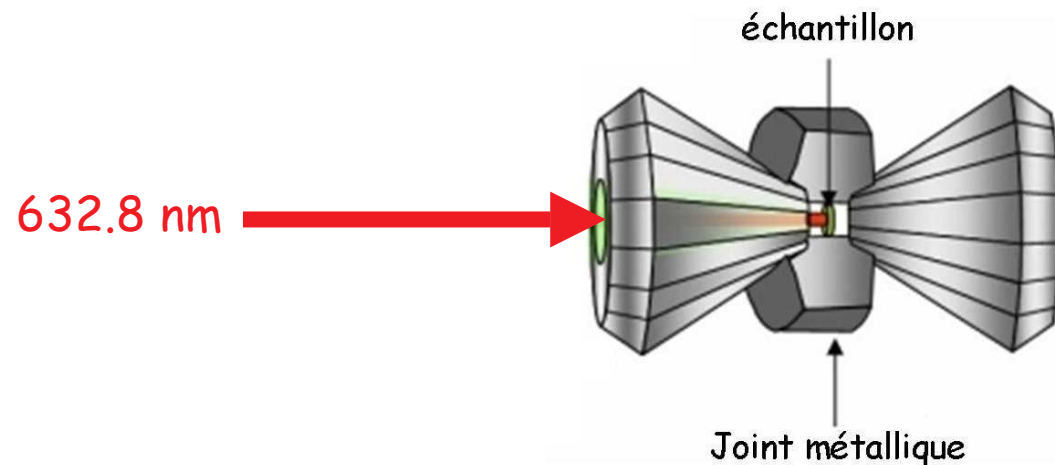
→ Perte de résonance ?



Évolution des modes hautes fréquences sous pression

Protocole expérimental original:

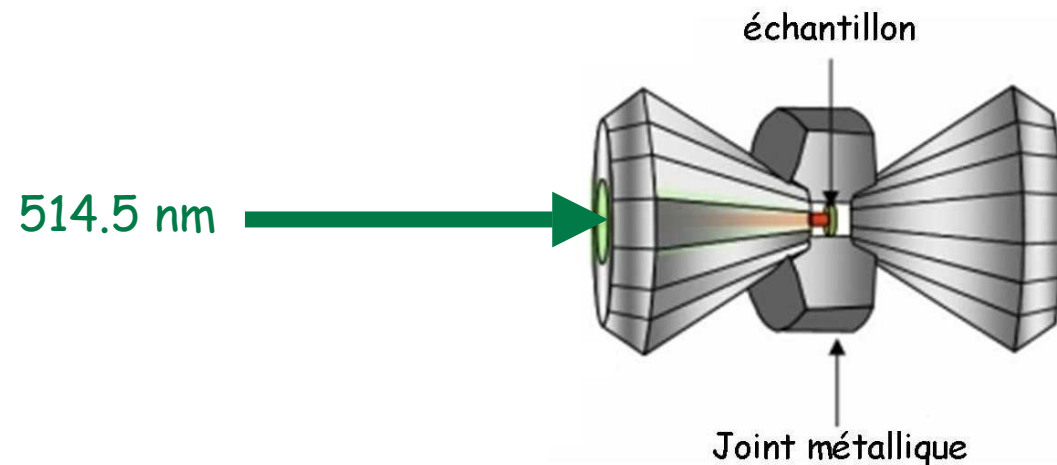
Utilisation systématique des deux longueurs d'onde d'excitation pour chaque pas en pression



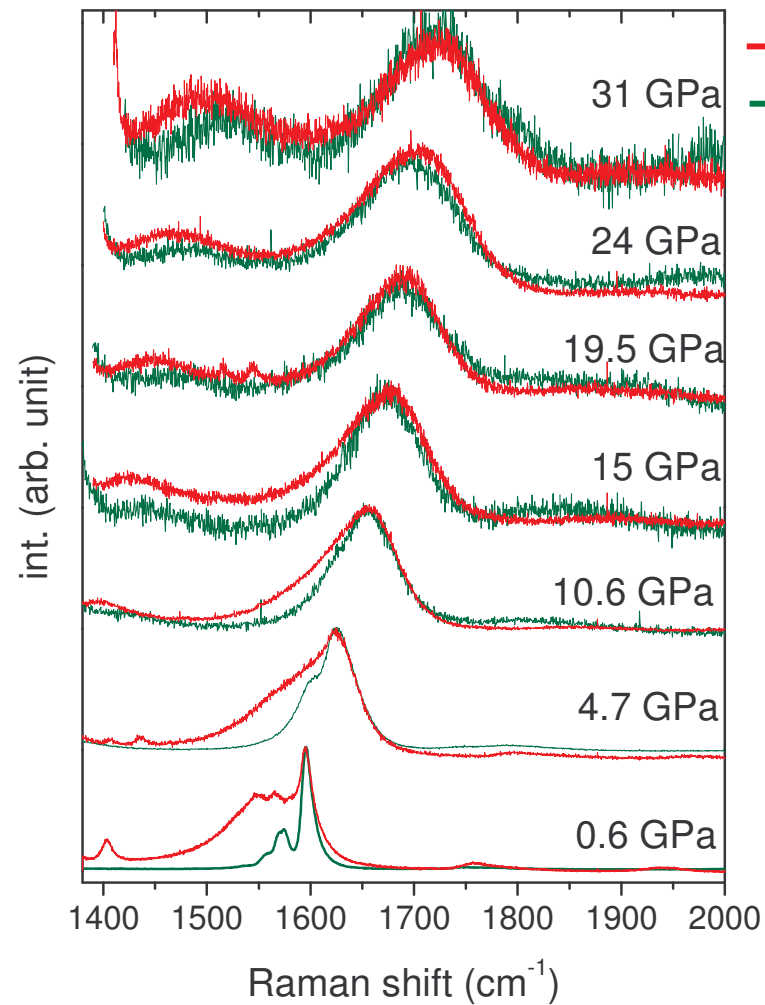
Évolution des modes hautes fréquences sous pression

Protocole expérimental original:

Utilisation systématique des deux longueurs d'onde d'excitation pour chaque pas en pression



Évolution des modes hautes fréquences sous pression



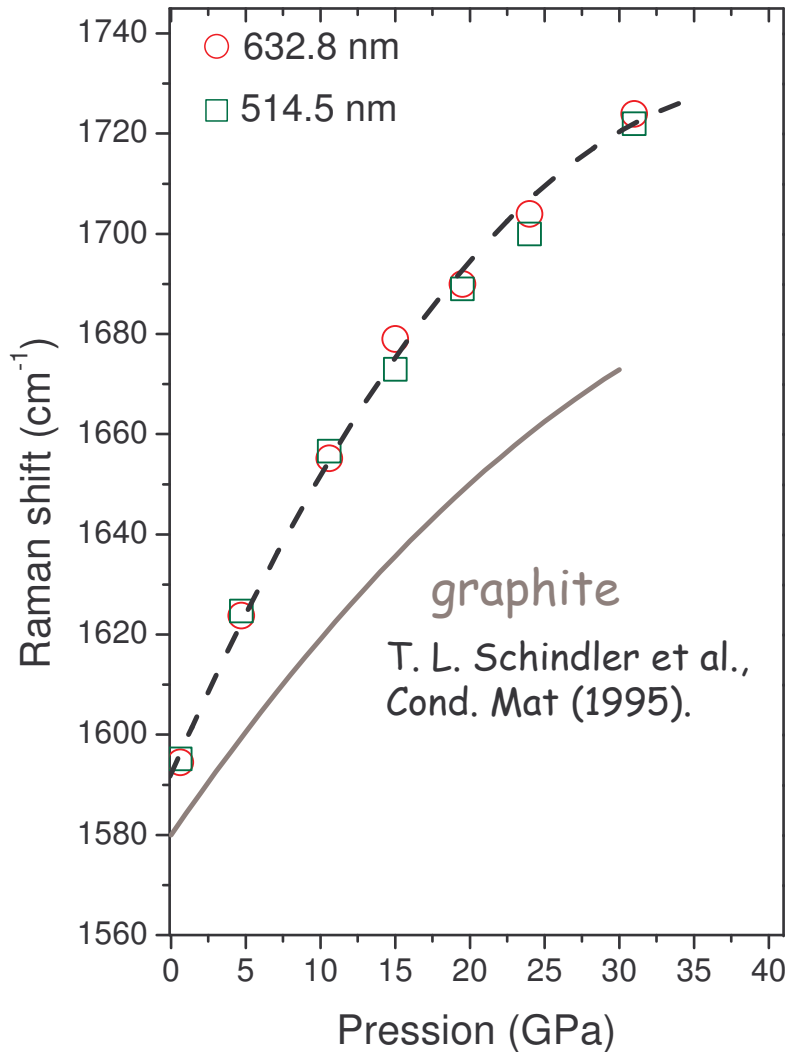
— 632.8 nm
— 514.5 nm

- déplacement des modes.
- Changement de profil.

→ perte de résonance progressive sous pression



Évolution des modes hautes fréquences sous pression

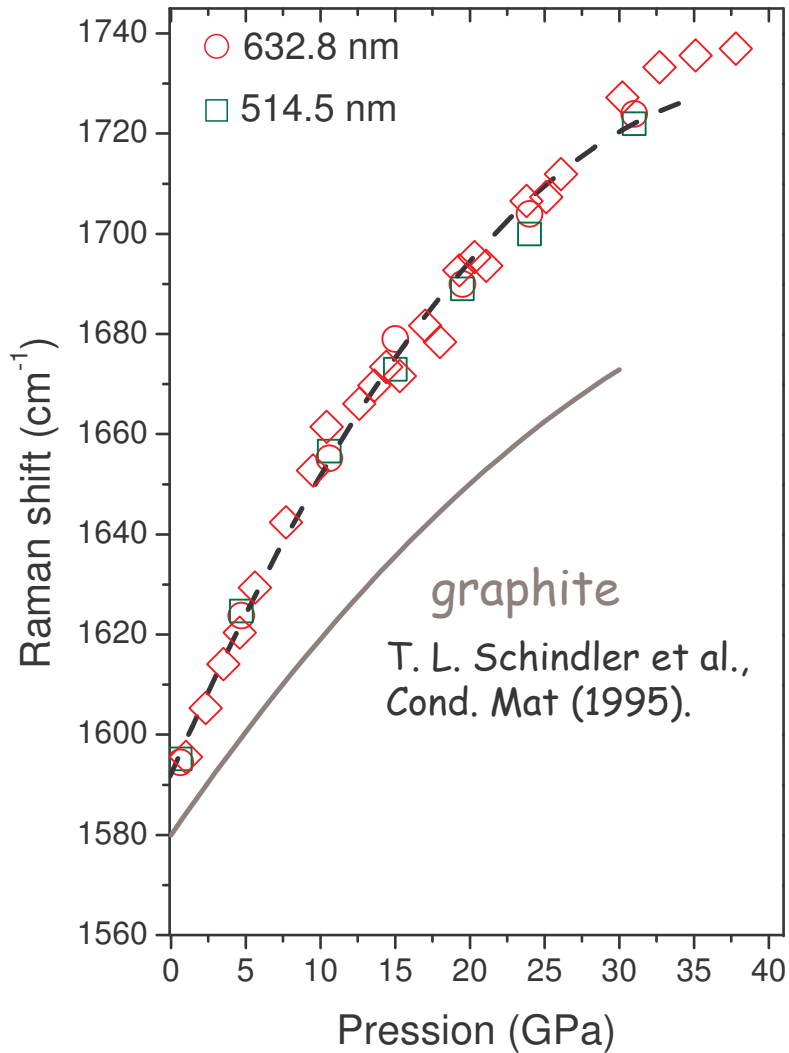


- Pas de transition de phase.
- Comportement non linéaire (analogue au graphite).

$$\nu_{SWNT}(cm^{-1}) = 1592,2 + 6,8 \times P - 0,08 \times P^2$$



Évolution des modes hautes fréquences sous pression



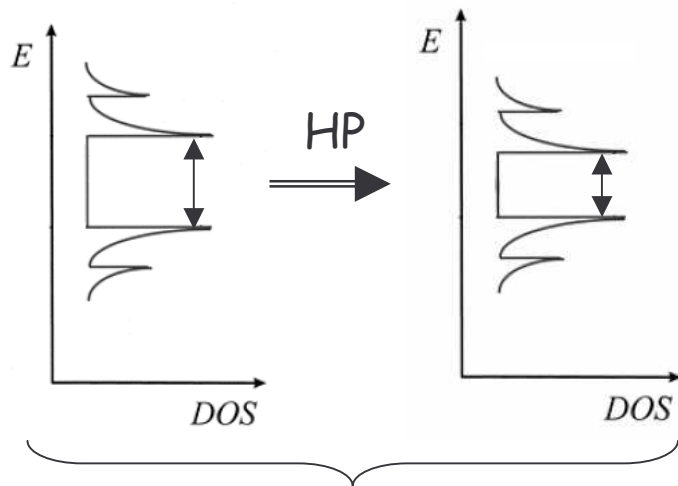
- Pas de transition de phase.
- Comportement non linéaire (analogue au graphite).

$$\nu_{SWNT}(cm^{-1}) = 1592,2 + 6,8 \times P - 0,08 \times P^2$$

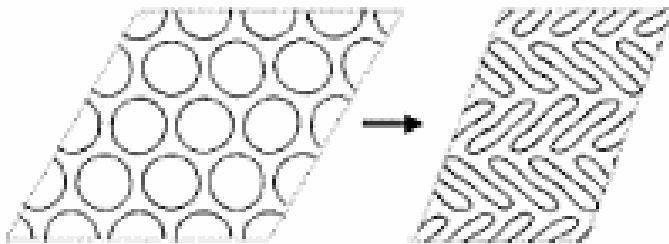
- Observation d'un signal jusque 40 GPa



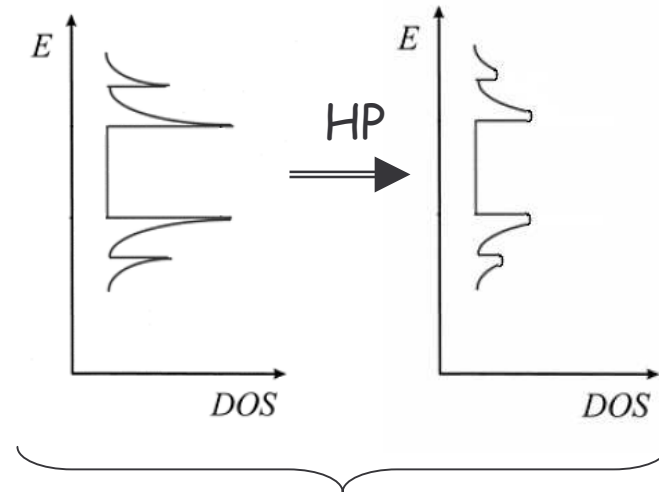
Perte de résonance sous pression



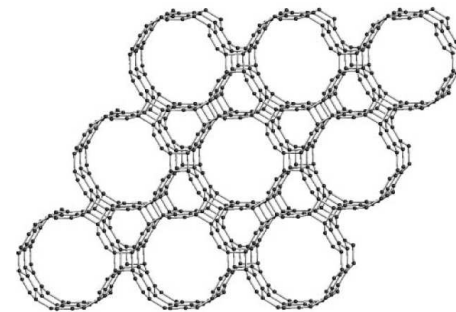
Changement de section
(polygonisation ou ovalisation)



S.P. Chan et al., (2003)



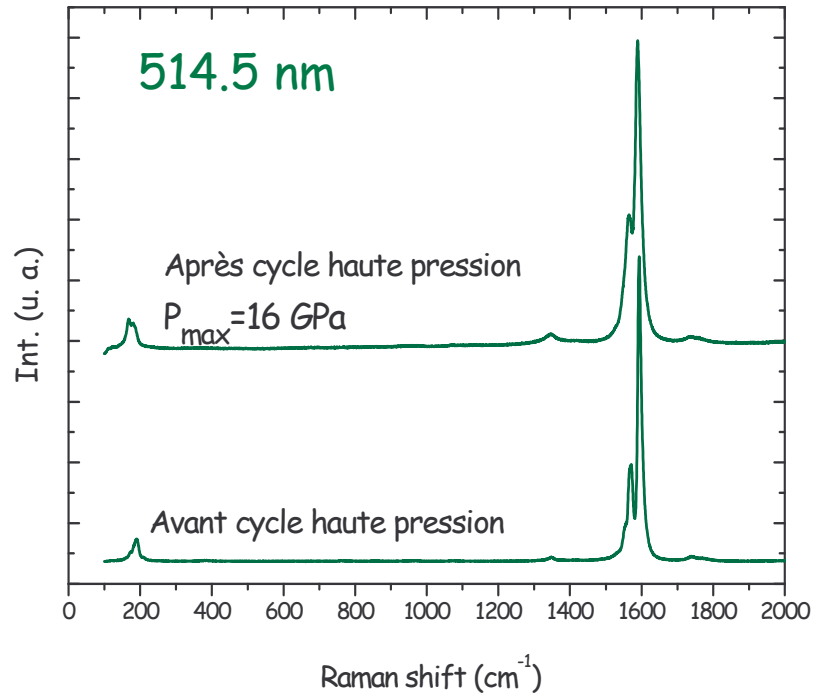
Perte du caractère nanométrique
unidimensionnel (polymérisation)



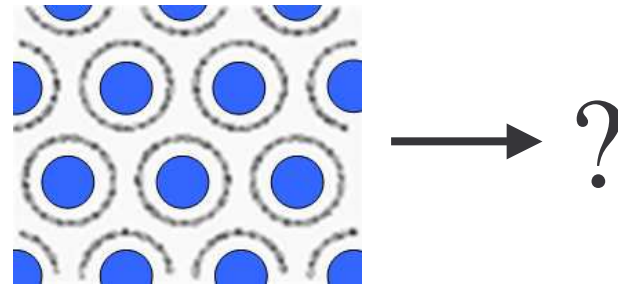
L. Chernozatonskii et al. , (2002)



Stabilité des nanotubes sous pression

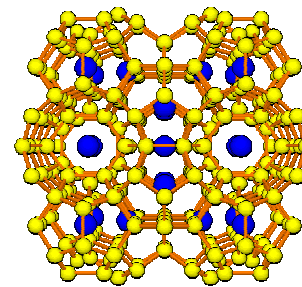


Parfaite réversibilité: très grande stabilité des nanotubes sous pression.



Effet du confinement nanométrique ?

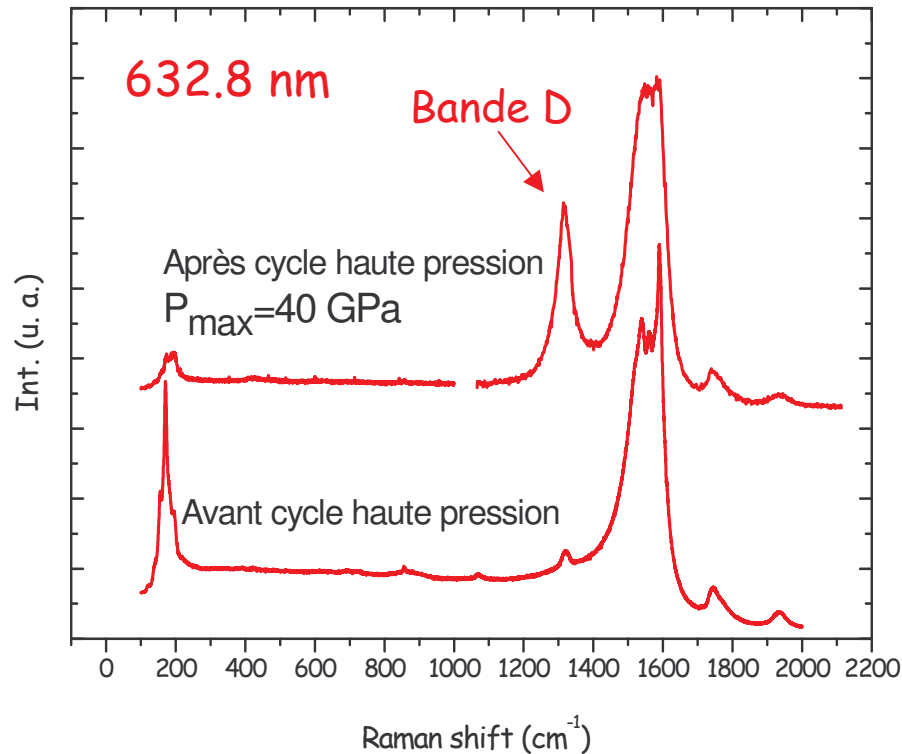
Clathrate de silicium:
grande stabilité sous pression



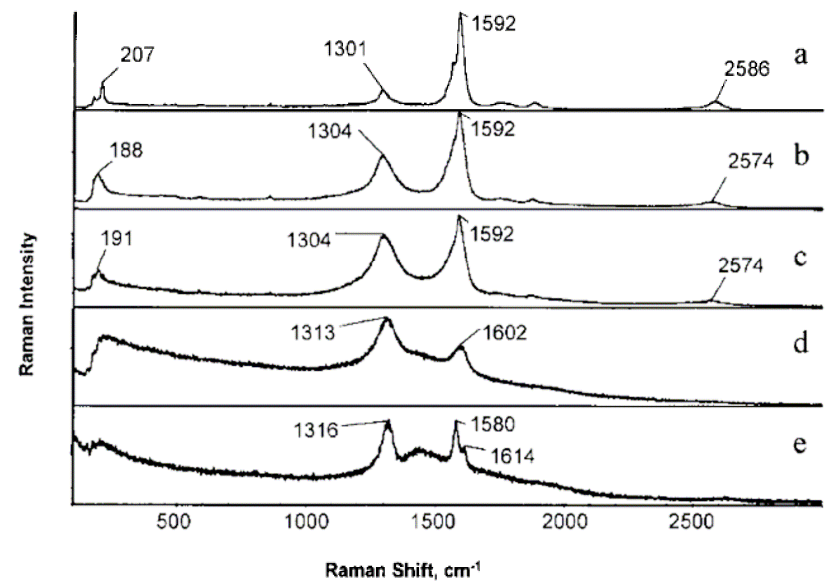
San Miguel et al. Eur. Phys. Lett. (2005)



Stabilité des nanotubes sous pression



Synthèse HP-HT (8 GPa, 200-1500°C)



Khabashesku et al.,
J. Phys. Chem. B (2002)

Réversibilité partielle du spectre: bande D intense

Polymérisation partielle des nanotubes ?



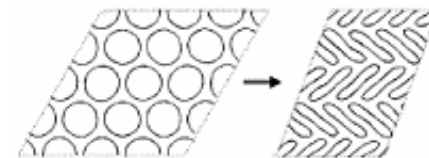
Étude des nanotubes de carbone sous pression

Spectroscopie Raman sous pression: 514.5 nm et 632.8 nm

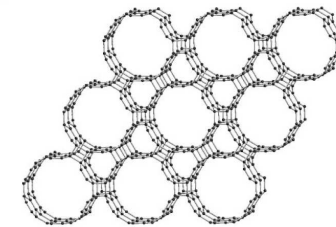
Milieu transmetteur: argon

- Perte de résonance progressive

→ Changement de section des nanotubes

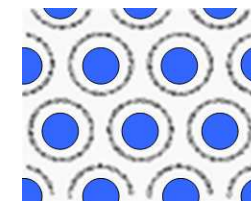


→ Polymérisation des nanotubes



- Très grande stabilité des nanotubes sous pression

→ Effet du confinement nanométrique



Les nanotubes de carbone monoparois dopés sous pression

Étude des nanotubes de carbone
monoparois dopés sous pression



Les nanotubes de carbone monoparois dopés sous pression

Les motivations de cette étude

- Une meilleure compréhension des interactions entre les nanotubes et le dopant.
- Éventuelles transitions de phase sous pression.
- Élaboration de nouvelles phases carbonées sp^3 .

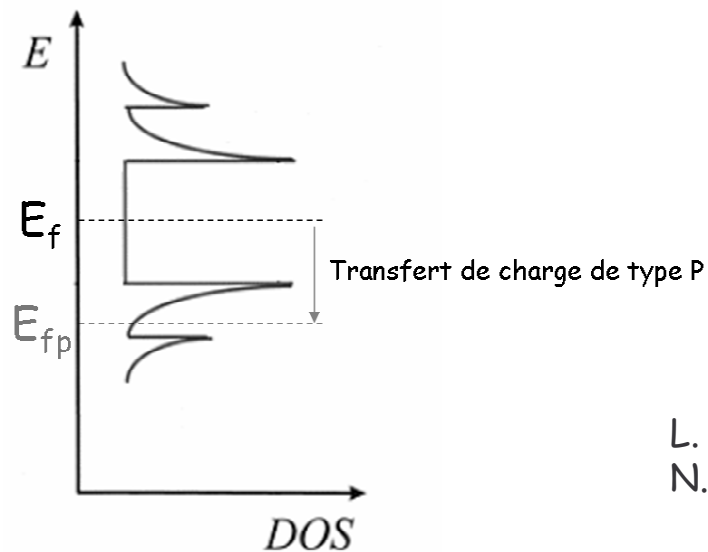


Le dopage des nanotubes de carbone

Nanotubes de carbone dopés à l'iode: I@SWNT

- Synthèse en phase liquide (Laboratoire des Colloïdes, Verres et nanomatériaux).
- Stable à l'air.

L'iode est un accepteur d'électrons:
Dopage → transfert de charges

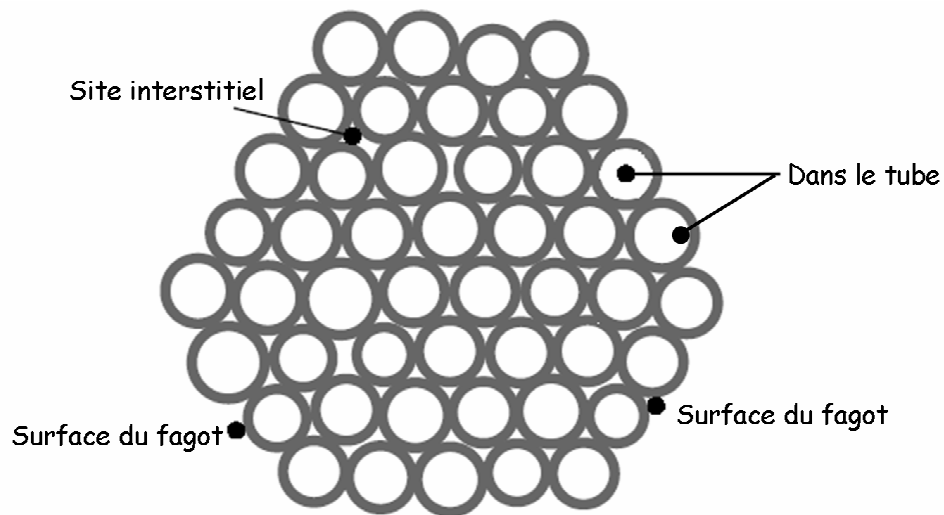


→ Perte de résonance

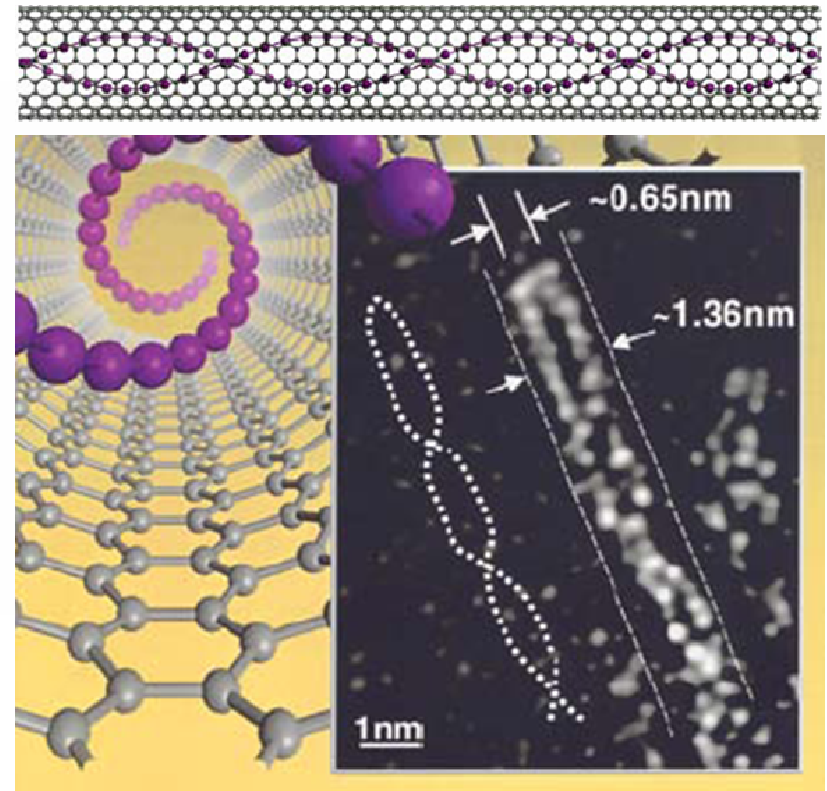
L. Grigorian et al., Phys. Rev Lett (1998)
N. Bendiab, thèse (2003)



Les nanotubes de carbone dopés à l'iode



Les différents sites d'accueil
confinement nanométrique



Fan et al. (PRL, 2000): modèle en double hélice

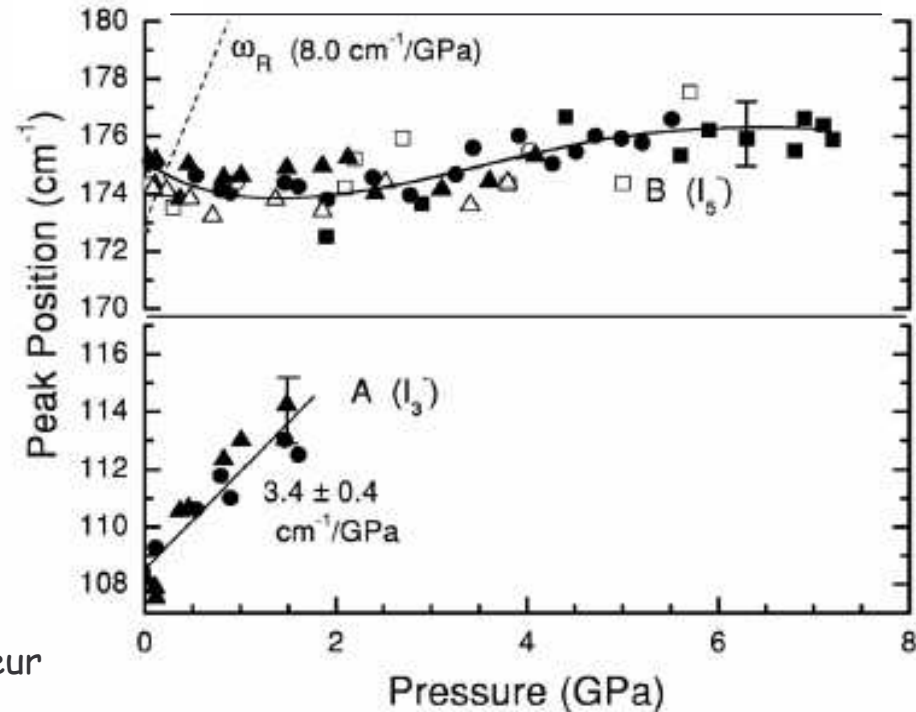
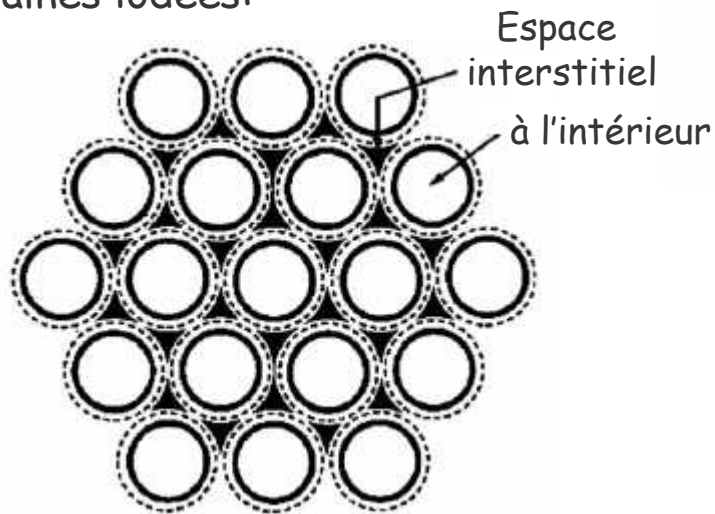


Les nanotubes de carbone dopés à l'iode sous pression

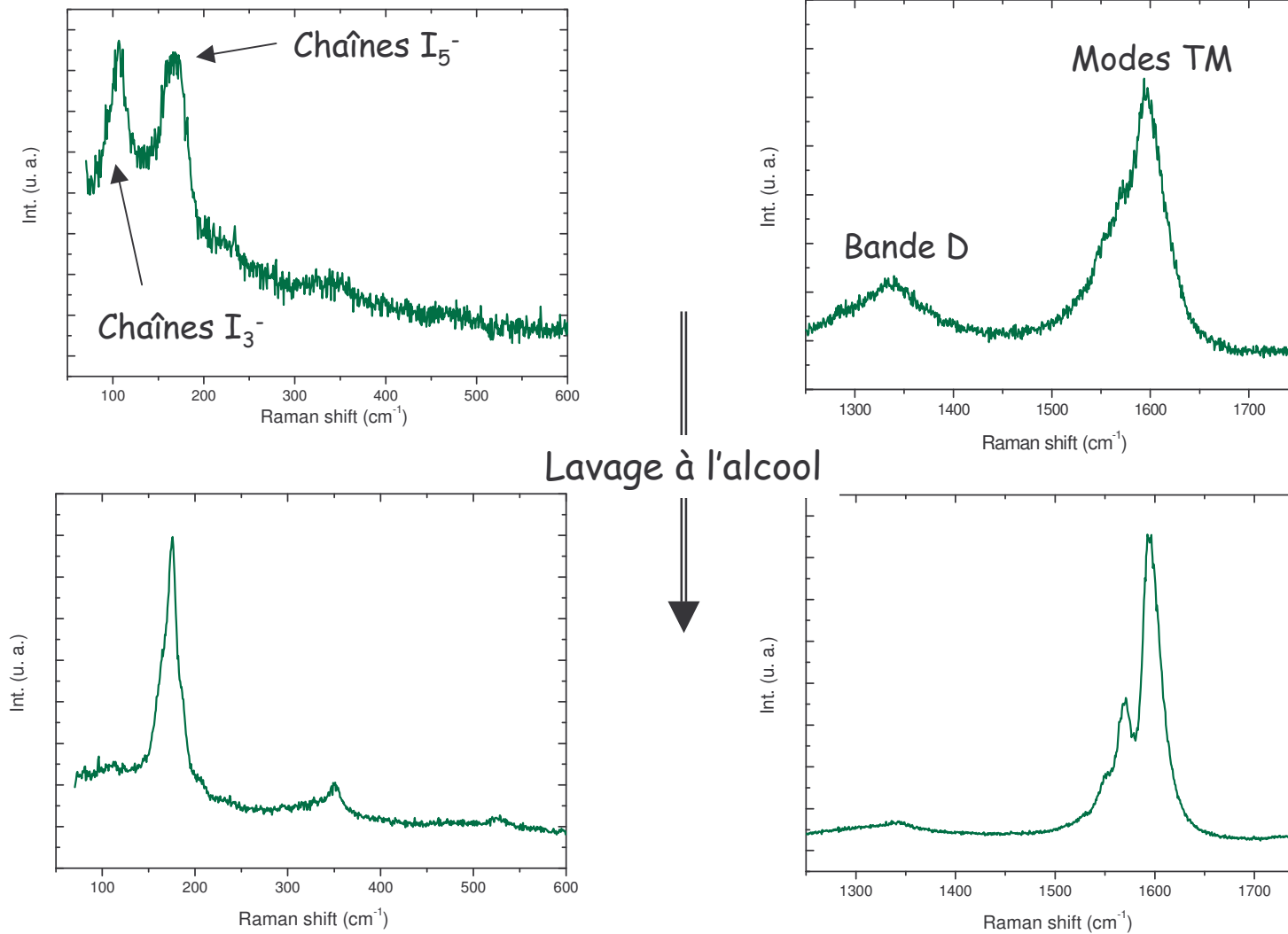
Venkateswaran et al. (2002):
Étude par spectroscopie Raman
sous pression en CED

Milieu transmetteur: 4:1
méthanol éthanol

→ Localisation des différentes
chaînes iodées:



Effet d'un lavage à l'alcool sur I@SWNT



→ 4:1 méthanol éthanol n'est pas adapté comme milieu transmetteur

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

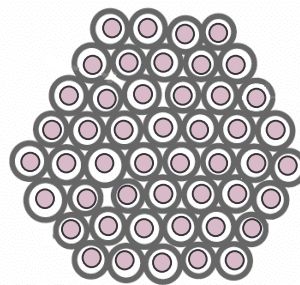


I@SWNT lavé

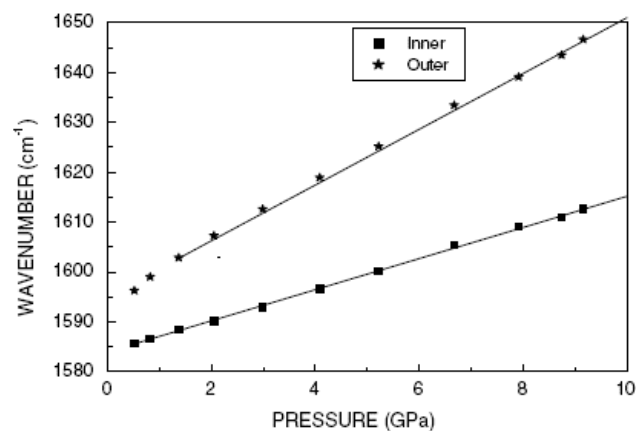
Spectroscopie Raman sous pression

Faible variation de la fréquence avec la pression
($1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$)

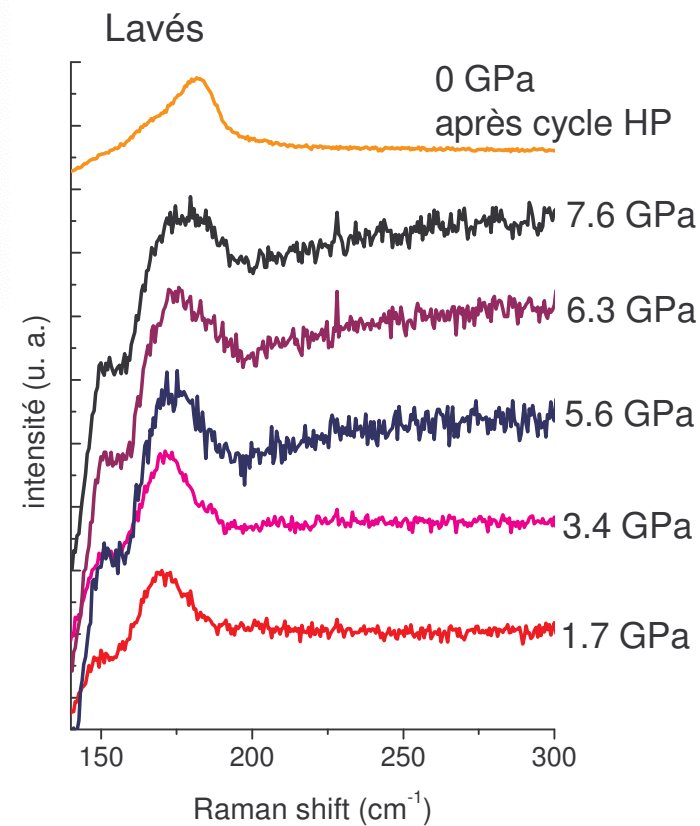
→ Effet du confinement
nanométrique:



DWNT sous pression (Puech et al., PRL
(2004))



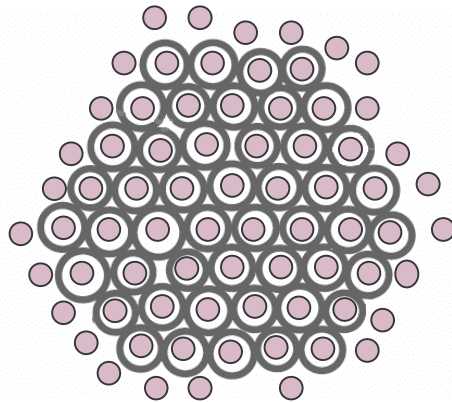
Coupure du filtre Notch: 150 cm^{-1}
 $\lambda=514.5 \text{ nm}$, Milieu transmetteur:
Argon



I@SWNT non lavé

Spectroscopie Raman sous pression

Apparition de deux pics basses fréquences.

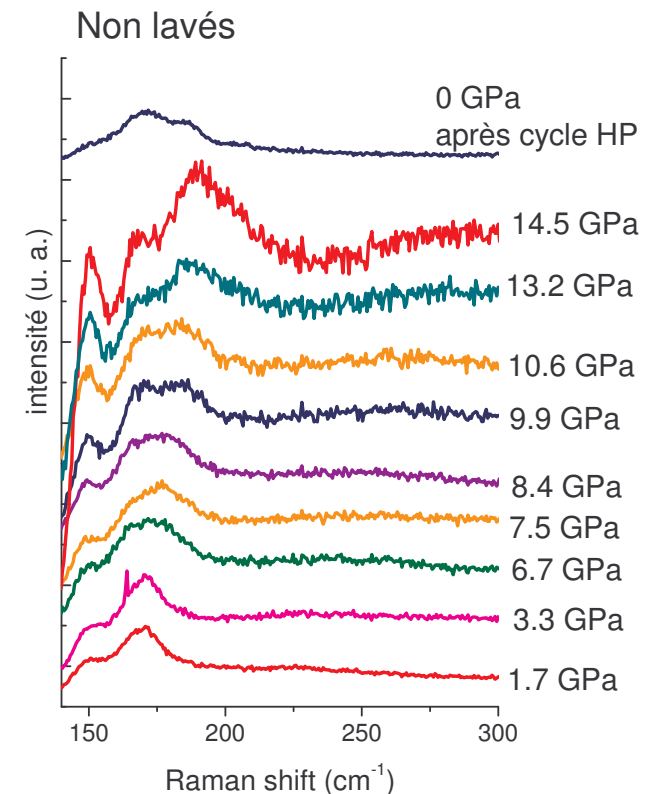


L'effet du lavage à l'alcool est parfaitement visible.

Mesures sous pression:

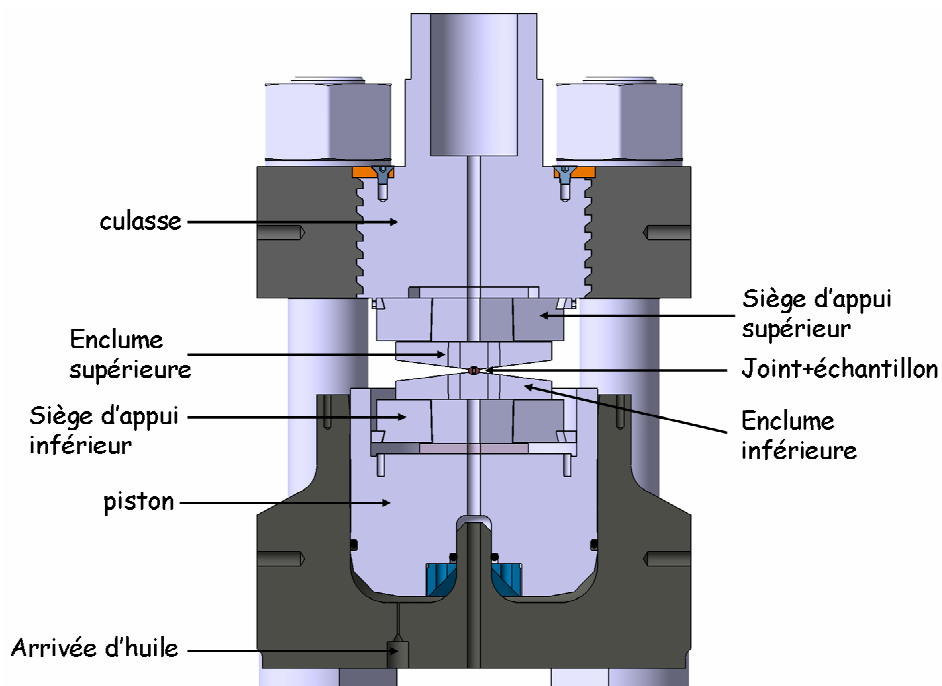
- effet du confinement nanométrique
- détermination de la localisation du dopant

Coupure du filtre Notch: 150 cm^{-1}
 $\lambda=514.5 \text{ nm}$, Milieu transmetteur:
Argon

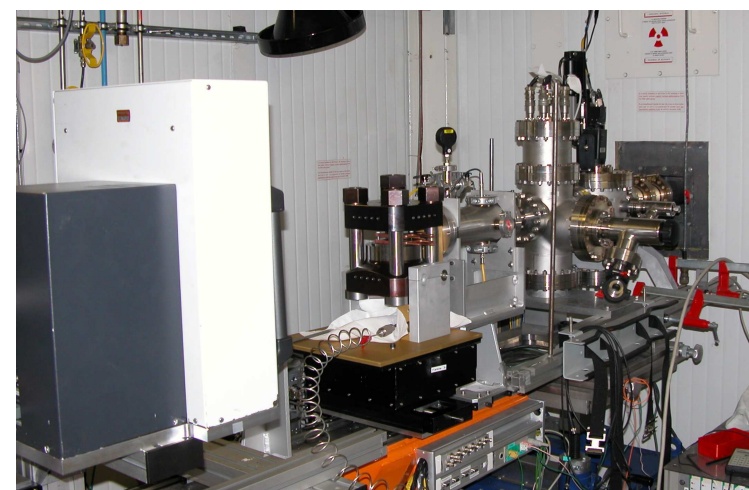


XAS des nanotubes de carbone dopés à l'iode sous pression

Mesures d'absorption de rayons X sous rayonnement synchrotron (BM29, ESRF) en presse Paris Edinburg.



Gamme de pression: 0-15 GPa
Gamme de température: 0-1500°C



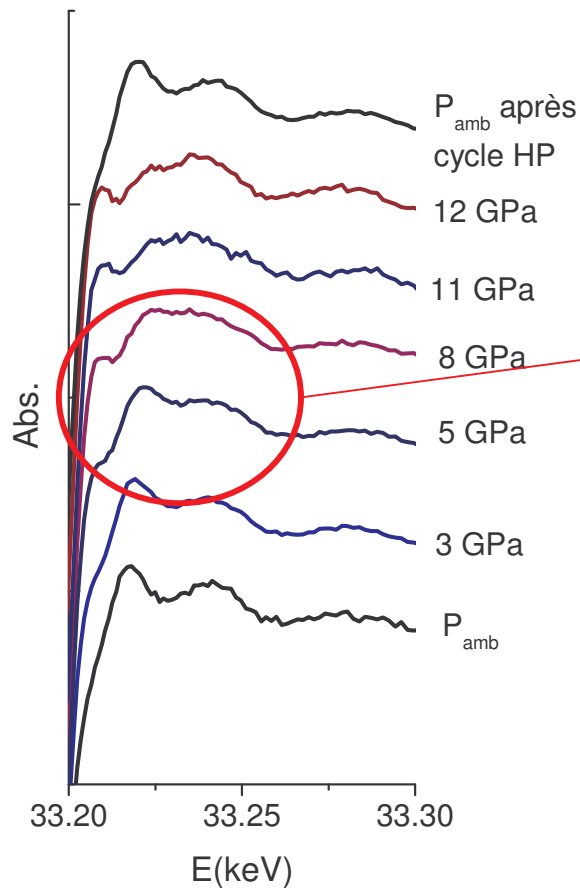
Ligne d'absorption BM29
(exafs classique)

→ Information sur l'environnement local de l'iode



XAS des nanotubes de carbone dopés à l'iode sous pression

Échantillon: I@SWNT lavé
Seuil K de l'iode (33.16 keV)
Domination de l'interaction Iode-Iode



Évolution progressive et réversible de la partie XANES du signal.

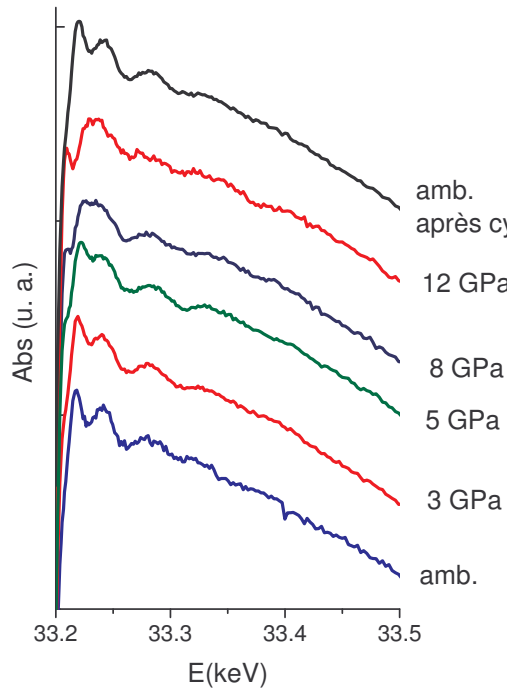
→ Transition entre 5 et 8 GPa

→ Changements de propriétés électroniques de l'iode sous pression.

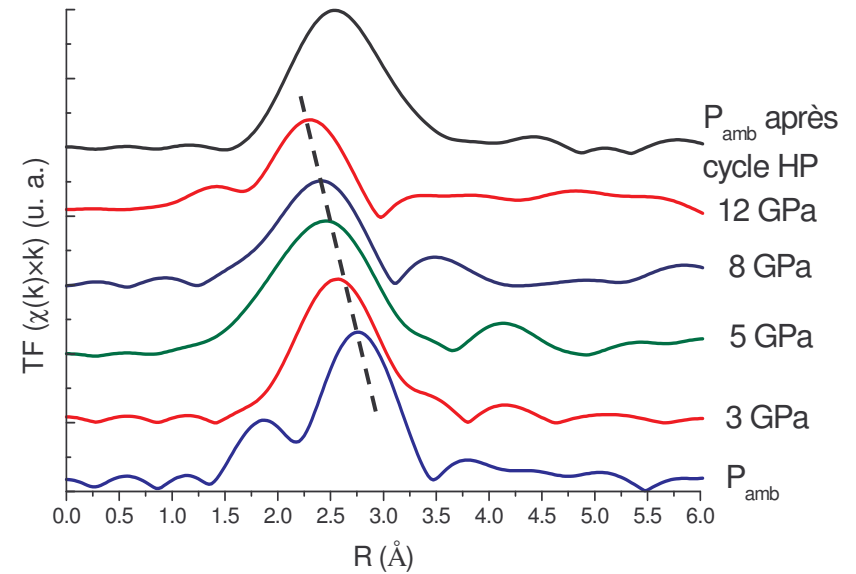


XAS des nanotubes de carbone dopés à l'iode sous pression

Échantillon: I@SWNT lavé
Seuil K de l'iode (33.16 keV)
Domination de l'interaction Iode-Iode



Extraction+TF



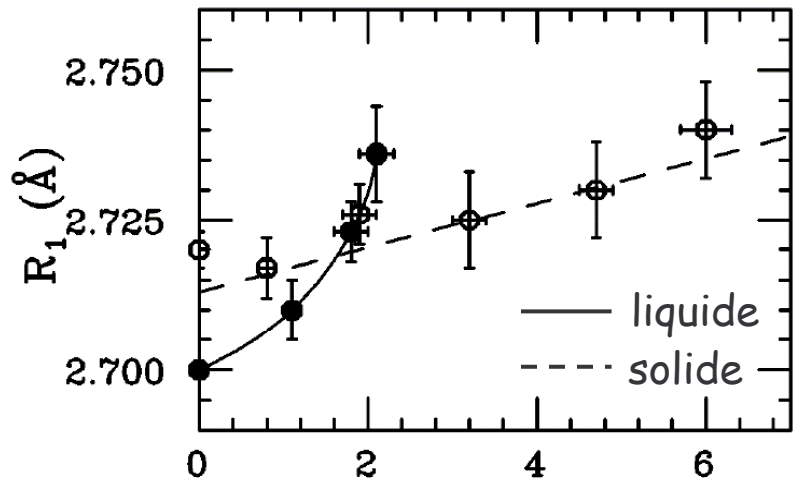
Diminution réversible de la distance Iode-Iode avec la pression.

Signal de faible amplitude
→ Travaux préliminaires

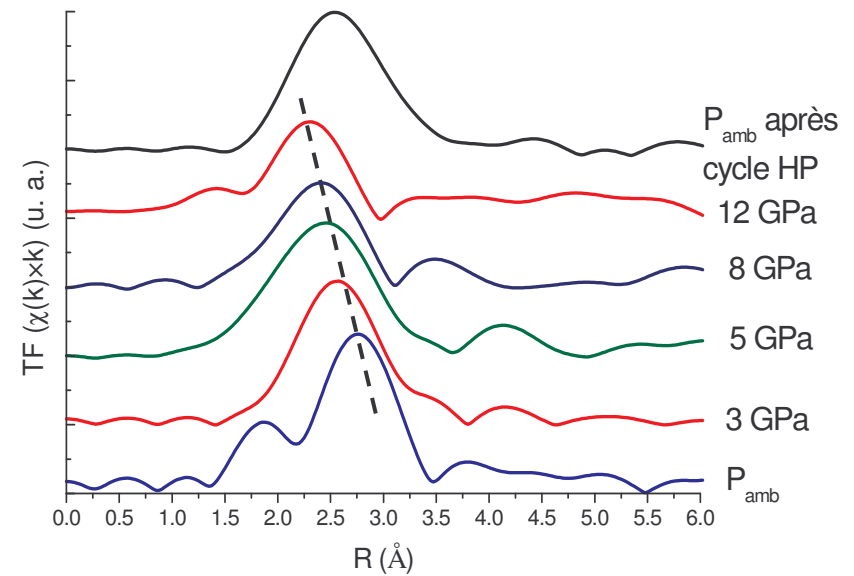


XAS des nanotubes de carbone dopés à l'iode sous pression

Échantillon: I@SWNT lavé
 Seuil K de l'iode (33.16 keV)
 Domination de l'interaction Iode-Iode



Cas de l'iode moléculaire
 Buontempo et al. (PRL, 1998)



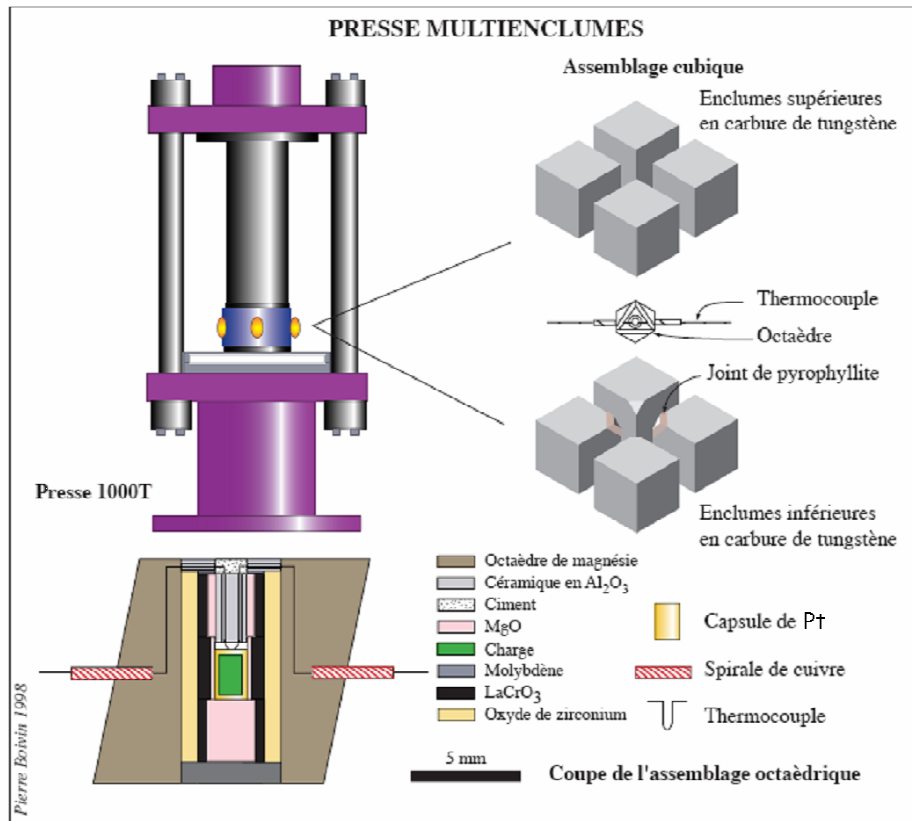
Diminution réversible de la distance Iode-Iode avec la pression.

→ Effet du confinement
 Nanométrique de l'iode



Synthèse de phases carbonées à partir de nanotubes de carbone

Synthèse en presse multi-enclumes

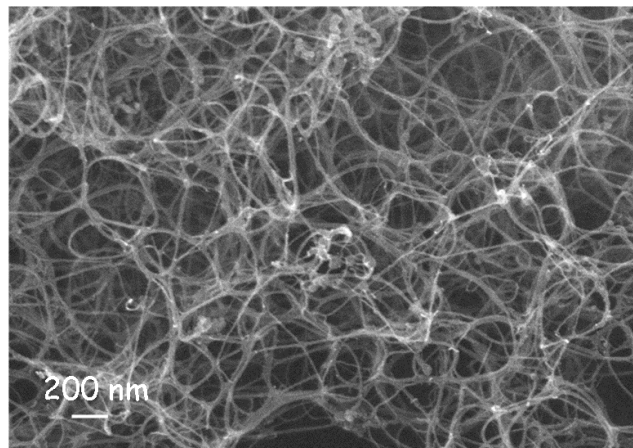


Gamme de pression: 0-20 GPa
Gamme de température: 0-2000°C



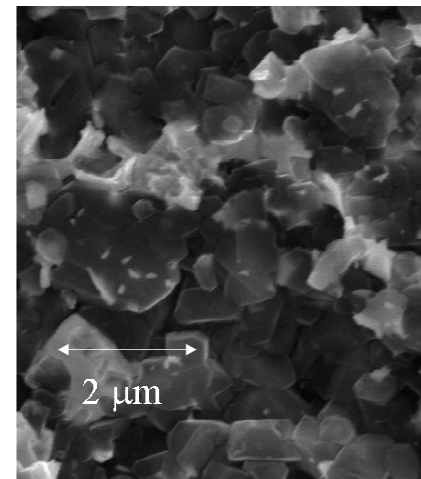
Synthèse de phases carbonées à partir de nanotubes de carbone

Conditions de synthèse: 14.5 GPa, 1500°C



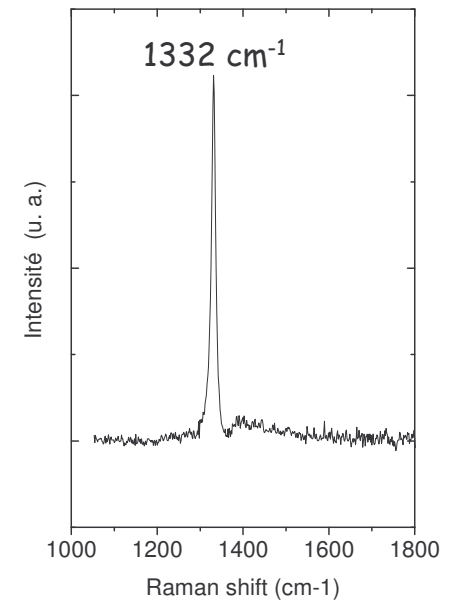
Nanotubes vierges
(Nanoledge®)

→
Synthèse
HP-HT



microcristallites

Spectre Raman



Synthèse de diamant

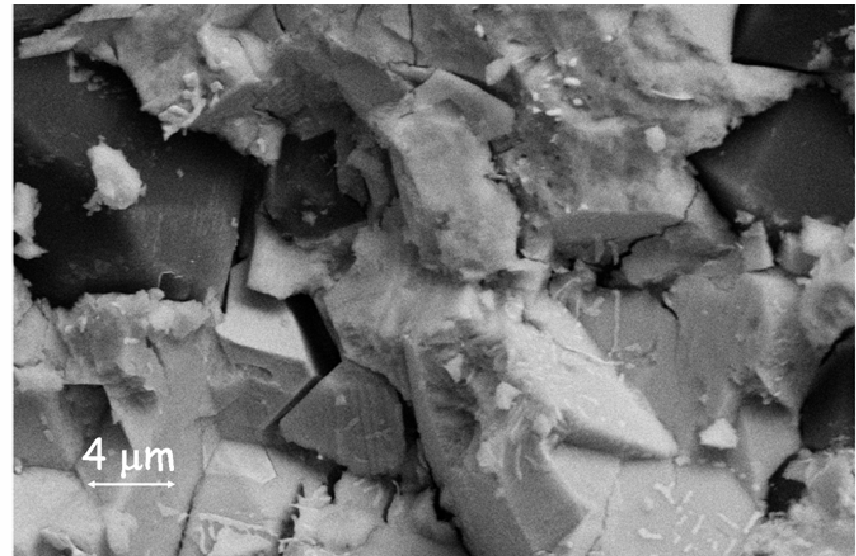


Synthèse de phases carbonées à partir de nanotubes de carbone dopés à l'iode

Conditions de synthèse: 14.5 GPa, 1500°C

Nanotubes dopés à l'iode
(non lavés)

→
Synthèse
HP-HT



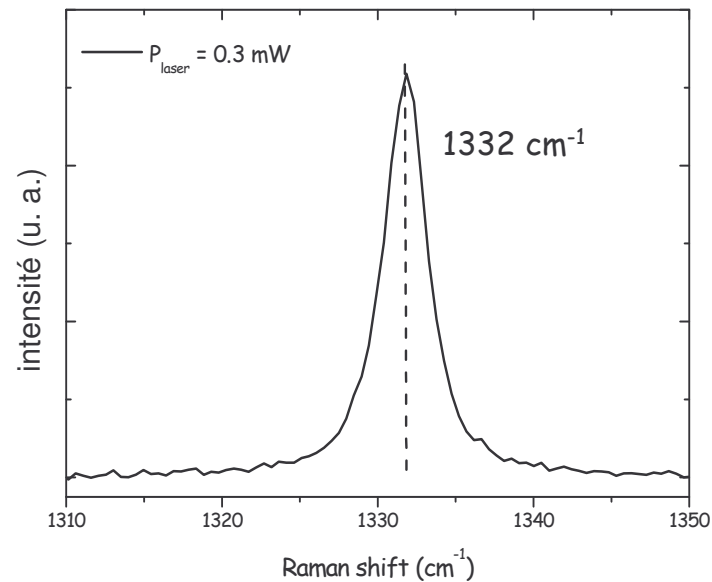
Microsonde: présence d'iode et de carbone.



Synthèse de phases carbonées à partir de nanotubes de carbone dopés à l'iode

Conditions de synthèse: 14.5 GPa, 1500°C

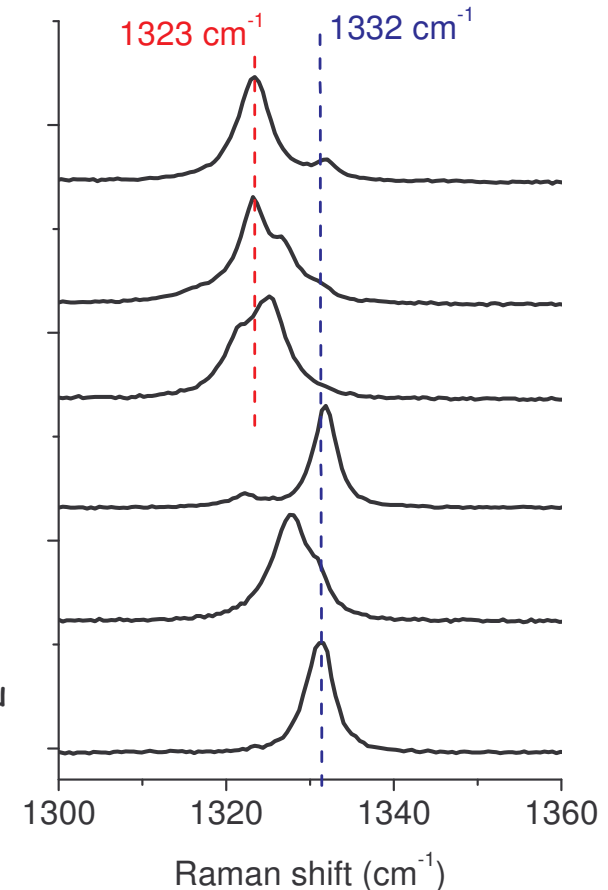
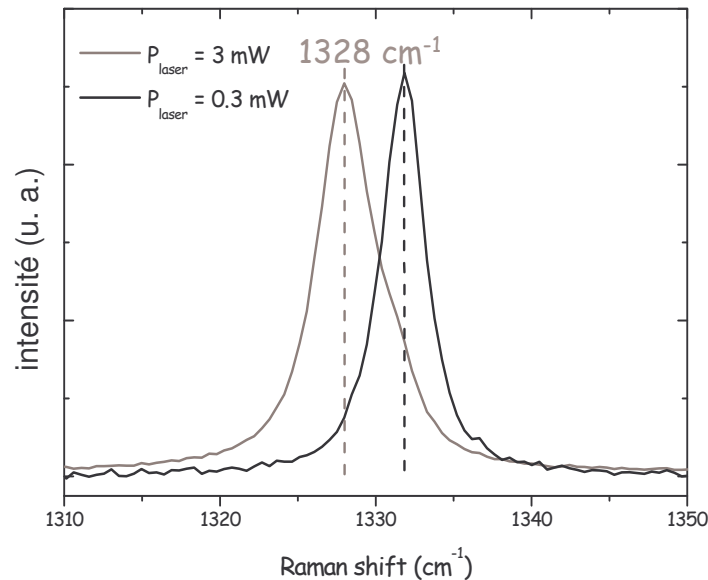
Spectroscopie Raman de l'échantillon synthétisé



Synthèse de phases carbonées à partir de nanotubes de carbone dopés à l'iode

Conditions de synthèse: 14.5 GPa, 1500°C

Spectroscopie Raman de l'échantillon synthétisé



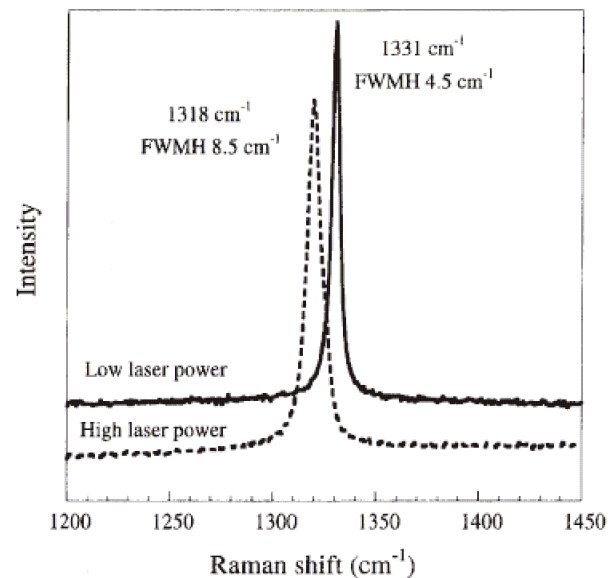
- Forte sensibilité de l'échantillon à la puissance du faisceau laser.
- Effet non observé pour le diamant synthétisé à partir de SWNT vierge.
- L'effet persiste après lavage à l'alcool.



Synthèse de phases carbonées à partir de nanotubes de carbone dopés à l'iode

Origine d'un déplacement vers les plus basses fréquences ?

- ~~Dopage à l'iode ?~~ pas d'influence de la puissance du faisceau laser (Bernard et al. 2004)
- ~~Diamant nanométrique ?~~ bande D très intense (Yoshikawa et al. 1995)
- **Diamant contraint ?** (météorites ou synthèse par choc laser)



E. Goresy et al.,
(2001)

Synthèse d'une phase carbonée sp³.

Origine de la contrainte ?



Conclusion générale

Au cours de cette thèse nous avons étudié:

- Les effets du confinement nanométrique sous pression
 - Nanotubes intercalés argon
 - Nanotubes dopés à l'iode
- La synthèse sous haute pression haute température de matériaux carbonés sp^3
 - Nanotubes dopés à l'iode: synthèse de diamant contraint



Perspectives

Poursuite de l'étude du confinement nanométrique

- Meilleure compréhension des interactions entre l'argon et les nanotubes (modélisation ?), effet d'autres milieux transmetteurs de pression
- Nanotubes dopés à l'iode: études du mode Raman associé à I_3^- , obtention d'un meilleur signal EXAFS (changement de seuil), effet du confinement nanométrique sur l'évolution de la distance I-I (modélisation ?)

Synthèse sous haute pression haute température de matériaux carbonés sp^3

- Meilleure caractérisation de l'échantillon synthétisé
- Poursuite des expériences de synthèse: nanotubes dopés aux alcalins



Remerciements

- A. San Miguel, P. Toulemonde, S. Le Floch, H. Feret, M. Rey, R Viennois....
- Aux membres du LPMCN
- ESRF (S. Pascarelli, R. Poloni, G. Morard, O. Mathon, M. Mezouar...)
- LCVN (J.L. Sauvajol, L. Alvarez, J.L. Bantignies, R. Almairac, N. Bendiab...)
- Communauté Hautes Pressions (T. Hammouda, J.P. Itié, Y. Le Godec...)
- ENS Lyon (I. Daniel, G. Montagnac, H. Cardon, J.P. Perillat...)

Merci à tous ceux qui m'ont soutenu et aidé au cours de cette thèse.

Enfin merci à vous tous d'être présents

