HAL open science

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

Alexandre Merlen

To cite this version:

Alexandre Merlen. Nanotubes de carbone monoparois dans des conditions extrêmes de pression et de température. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT : . tel-00011014

HAL Id: tel-00011014

https://theses.hal.science/tel-00011014v1

Submitted on 16 Nov 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N^o d'ordre:124-2005

THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD

pour l'obtention

du DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

par

M. Merlen Alexandre

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

Directeur de thèse:
Alfonso SAN MIGUEL

Jury:	M. Laurent DUCLAUX	Rapporteur
	M. Manuel NUNEZ-REGUEIRO	Rapporteur
	M. Jean Louis SAUVAJOL	Examinateur
	M. Xavier BLASE	Examinateur
	M. David DUNSTAN	Examinateur
	M. Jean Paul ITIÉ	Invité

N^o d'ordre:124-2005

THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD

pour l'obtention

du DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

par

M. Merlen Alexandre

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

Directeur de thèse:
Alfonso SAN MIGUEL

Jury:	M. Laurent DUCLAUX	Rapporteur
	M. Manuel NUNEZ-REGUEIRO	Rapporteur
	M. Jean Louis SAUVAJOL	Examinateur
	M. Xavier BLASE	Examinateur
	M. David DUNSTAN	Examinateur
	M. Jean Paul ITIÉ	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures de l'Université Claude Bernard de Lyon. Je remercie le directeur de ce laboratoire, M. Perez, de m'y avoir accueilli.

Ce travail fit l'objet de nombreuses collaborations, principalement avec l'European Synchrotron Radiation Facility, le Laboratoire des Sciences de la Terre de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, le Laboratoire Magmas et Volcans de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand et le Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux de l'Université de Montpellier.

Mes remerciements vont à l'équipe "Matériaux sous conditions extrêmes" du LPMCN: à son chef bien entendu, Alfonso San Miguel, mon directeur de thèse, mais aussi à l'ensemble de ses membres: Anna Aouizerat, Romain Viennois, Roberta Poloni, Nicolas Rey. Je tiens tout particulièrement à remercier chaleureusement celui qui a partagé mon bureau pendant ces trois années: Pierre Toulemonde.

Que soient également remerciés ceux qui font que la recherche expérimentale est possible: les ingénieurs et techniciens du LPMCN. Mes remerciements vont à Sylvie Le Floch qui m'a fait part de sa très grande expérience dans le domaine des hautes pressions (pour les crêpes il parait qu'elle est douée aussi mais j'ai jamais eu l'occasion de vérifier) et à Hervé Feret (avec un seul r), technicien dévoué qui m'a appris qu'il ne fallait pas faire tomber par terre n'importe quelle pièce en acier.

Enfin je tiens à remercier tous ceux avec qui j'ai été amené à collaborer: les membres du LCVN et plus particulièrement J. L. Sauvajol, J. L. Bantignies, L. Alvarez, N. Bendiab et R. Almairac.
Que soient également chaleureusement remerciés T. Hammouda et K. Koga sans qui les expériences en presse multi-enclumes à Clermont Ferrand n'auraient pas été possible. Ces deux grands spécialistes de la haute pression m'ont fait part de leur expérience.
Je tiens aussi à remercier S. Pascarelli, responsable des ligne ID24 et BM29 de l'ESRF, J. Aquilanti, O. Mathon, S. De panfilis, M. Mezouar et G. Morard qui m'a fait découvrir la manière si particulière dont les grenoblois fêtent leur

anniversaire.

Je tiens également à remercier tout le personnel du Laboratoire des Sciences de la Terre de l'ENS Lyon qui m'a chaleureusement accueilli lors des expériences de spectroscopie Raman, en particulier G. Montagnac, H. Cardon, J. P. Perrillat et I. Daniel.

Enfin que soient remerciés tous ceux que j'ai rencontré et qui ont fait de ma thèse une expérience humaine inoubliable.

A ma femme et à ma famille

Table des matières

1 Le carbone **12**
1.1 Le carbone dans tous ses états 12
1.1.1 Les formes de carbone classiques 13
1.1.2 les nouvelles formes de carbone 16
1.2 Le carbone sous pression 21
1.2.1 La synthèse du diamant 22
1.2.2 Vers de nouvelles phases carbonées 24
1.3 Les nanotubes de carbone monoparois: structure et propriétés 28
1.3.1 Structure des nanotubes de carbone monoparois 28
1.3.2 Propriétés électroniques 31
1.3.3 Spectroscopie Raman des nanotubes monoparois 33
1.4 Le dopage des nanotubes de carbone 37
1.4.1 Généralités 38
1.4.2 Spectroscopie Raman des nanotubes dopés 41

2 Les nanotubes de carbone sous pression **44**
2.1 Un point sur les connaissances actuelles 45
2.1.1 Les études théoriques 46
2.1.2 Les études expérimentales 51
2.2 Aspects expérimentaux 58
2.2.1 La cellule à enclumes de diamant 58
2.2.2 La spectroscopie Raman sous pression 61
2.3 Spectroscopie Raman des nanotubes de carbone monoparois sous pression 63
2.3.1 Effet de la longueur d'onde d'excitation 63
2.3.2 Effet du milieu transmetteur de pression et de l'origine des tubes 77
2.4 Conclusion 91

3 Les nanotubes de carbone dopés: étude sous pression et transformations à haute pression haute température 93
3.1 Etude des nanotubes de carbone dopés sous pression 94
3.1.1 Les nanotubes de carbone dopés à l'iode sous pression: étude par spectroscopie Raman 95
3.1.2 Les nanotubes de carbone dopés à l'iode sous pression: étude par spectroscopie d'absorption de rayons X . . . 106
3.2 Etude des nanotubes de carbone dopés sous haute pression et haute température: synthèse de matériaux carbonés 114
3.2.1 Synthèse de matériaux carbonés en presse multi- enclumes 114
3.2.2 Etude par spectroscopie d'absorption de rayons X des nanotubes de carbone dopés à l'iode sous haute pression et haute température 126
3.3 Conclusion 130

A La spectroscopie d'absorption de rayons X 135
A.1 Principes de la spectroscopie d'absorption de rayons X 135
A.1.1 Généralités 135
A.1.2 Formalisme semi-classique de la spectroscopie EXAFS . 138
A.1.3 Analyse standard d'un spectre d'absorption de rayons X138
A.2 Le cas particulier de l'Iode 141
A.2.1 Spectroscopie EXAFS de l'iode sans transfert de charge 141
A.2.2 Spectroscopie EXAFS de l'iode avec transfert de charge 142

B Spectroscopie Raman et Nanotubes de carbone 145
B.1 Principe de la spectroscopie Raman 145
B.2 Vers une approche plus élaborée: la théorie microscopique . . . 147
B.3 Le processus double résonnant 149

C Les développements techniques sur la presse Paris Edinburgh153
C.1 La situation en septembre 2002 153
C.2 Les nouveaux montages envisagés 155
C.3 Calibration du montage 5 mm 158
C.3.1 Calibration en pression 159
C.3.2 Calibration en température 162

D Les nanotubes intercalés C_{60} sous pression 164
D.1 Un point sur les connaissances actuelles 164
D.2 Aspects expérimentaux 166
D.3 Résultats et discussion 167

D.4 Synthèse de diamant à partir de *peapods* 170
Références 171

Introduction générale

A lui tout seul le carbone présente deux structures qui mobilisent une grande partie des capacités de réflexion et d'experimentation de la communauté scientifique internationale en ce début de 21° siècle: le nanotube de carbone, matériau *nanostructuré* dont la découverte aura bientôt 15 ans, et le diamant, bien connu des hommes depuis longtemps. Les nanotubes de carbone sont mondialement reconnus comme un formidable tremplin pour le développement des *nanotechnologies.* Le diamant, à défaut d'être éternel, reste pour l'instant le matériau le plus dur connu.

Au cours de cette thèse j'ai eu l'opportunité de travailler sur ces deux types de matériaux au combien différents, même s'ils sont tous deux constitués d'un même élément: le carbone. Le grand public l'ignore généralement mais l'homme sait synthétiser du diamant depuis les années 50. Une telle synthèse est réalisée à haute pression et haute température dans des presses, très proches de celles qui seront employées lors de cette thèse.

C'est certainement la possibilité de travailler sur le carbone qui m'a poussé à choisir cette thèse. A l'époque j'étais extrêmement motivé par la synthèse à partir de nanotubes de carbone sous haute pression et haute température de nouveaux matériaux carbonés aux propriétés attendues assez extraordinaires: les clathrates de carbone. Un tel projet était sans doute très ambitieux et certainement pas à la mesure d'une seule thèse. Il a fallu se fixer des objectifs plus modestes, à la mesure des moyens scientifiques (et financiers !) du groupe. Pourquoi d'abord ne pas étudier les nanotubes de carbone sous pression ? Une bonne connaissance de l'évolution de leur propriétés sous pression permettrait peut être de savoir s'ils sont de bons candidats pour la synthèse de nouveaux matériaux carbonés. En plus de nombreux travaux théoriques, plusieurs études avaient déjà été réalisées sur ce même sujet en utilisant des techniques diverses: diffraction de rayons X ou de neutrons, mesure de résistivité sous pression etc...Mais l'outil de caractérisation le plus employé était la spectroscopie Raman. Les résultats de ces études étaient très divers, parfois contradictoires. Pour essayer de mieux comprendre le comportement des nanotubes de carbone monoparois sous pression nous nous sommes intéressés

dans un premier temps à leur propriété de résonance, directement liées à leur structure électronique. Nous avons donc réalisé une étude par spectroscopie Raman sous pression en utilisant de manière systématique deux longueurs d'onde d'excitation au lieu d'une seule. Pour essayer de mieux comprendre la disparité des résultats des études antérieures, nous nous sommes également focalisés sur l'influence de l'origine des tubes et du milieu transmetteur de pression.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux nanotubes dopés, envisagés comme précurseurs pour la synthèse haute pression haute température de nouveaux matériaux carbonés. Pour des raisons de simplicité les expériences furent principalement réalisées sur des nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode. Ces échantillons présentent en effet l'énorme avantage d'être stables à l'air libre. Nous avons caractérisé leur comportement sous pression par spectroscopie Raman et spectroscopie d'absorption de rayons X.

Mais la synthèse sous haute pression et haute température restait un objectif de ma thèse et motiva une série d'expériences en presse multi-enclumes. Les résultats sont encourageants, même si à première vue aucun clathrate de carbone n'a été synthétisé, une phase diamant originale a été obtenue à partir de nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode. Malheureusement il fut très difficile de caractériser cette phase. Dans l'espoir de mieux en comprendre la structure une série d'expériences en spectroscopie d'absorption de rayons X sous haute pression et haute température fut menée.

Le chapitre 1 de cette thèse présente de manière très générale l'élément carbone et les nanotubes.
Dans le chapitre 2 les résultats de spectroscopie Raman des nanotubes de carbone monoparois sous pression sont présentés. L'évolution des propriétés de résonance sous pression est discutée ainsi que l'influence du milieu transmetteur de pression et de l'origine des nanotubes.
Le chapitre 3 présente les résultats concernant les nanotubes monoparois dopés à l'iode: caractérisation sous pression par spectroscopie d'absorption de rayons X et spectroscopie Raman, puis synthèse sous haute pression et haute température.

Les annexes présentent ensuite les deux techniques qui furent principalement employées au cours de cette thèse: la spectroscopie d'absorption de rayons X et la spectroscope Raman. Une autre annexe explique les développements techniques qui furent réalisés au cours de cette thèse sur la presse Paris Edimburgh. Enfin une dernière annexe présente les résultats obtenus par spectroscopie Raman sous pression sur les nanotubes de carbone intercalés C_{60}.

Chapitre 1

Le carbone

1.1 Le carbone dans tous ses états

Parmi tous les éléments du tableau périodique le carbone occupe une place à part. Tout d'abord parce qu'il constitue la brique élémentaire du monde vivant. Associé principalement à l'hydrogène et à l'oxygène, le carbone a permis à la vie de se développer sous la forme que nous lui connaissons tous. Même si la vie ne semble pour l'instant être présente que sur la Terre, il est possible de trouver des molécules organiques dans l'espace et notamment dans les météorites qui heurtent de temps en temps notre planète. Il n'est d'ailleurs pas exclu que la vie se soit développée grâce à cet apport "extraterrestre" de molécules organiques.

Mais (et heureusement pour ma thèse) le carbone est également présent sur Terre sous d'autres formes que la vie. Quel est le point commun entre une mine de crayon en papier, un diamant et de l'encre de Chine ? Le carbone bien évidemment. La mine de crayon est en fait du graphite, une des formes cristallines du carbone pur. Le diamant bien connu en bijouterie en est une autre forme. A priori, pourtant rien ne rapproche ces deux matériaux: il est bien connu qu'il est assez facile de casser une mine de crayon mais il est beaucoup plus difficile de briser un diamant. Le graphite est noir alors que le diamant est transparent avec de beaux reflets lumineux. Enfin l'encre de chine est une suspension de petites particules micrométriques d'une autre forme de carbone: le noir de carbone.

Dans cette partie je vais tenter de dresser un inventaire des différentes "formes" les plus communes que peut revêtir le carbone. Ce que je désigne comme *formes de carbone classiques* correspond en fait aux formes connues avant 1985.

1.1.1 Les formes de carbone classiques

Le graphite

C'est la forme du carbone thermodynamiquement stable à température et pression ambiante. Sous sa forme cristallisée sa structure est lamellaire. Elle est constituée d'un empilement de plans dénommés *graphènes*. Chaque plan est constitué d'un réseau hexagonal bidimensionnel d'atomes de carbone. Le paramètre de maille est de 0,246 nm pour une distance carbone-carbone de 0,142 nm. Dans un plan de graphène les orbitales des atomes de carbone sont hybridées sp^2 et forment des liaisons chimiques covalentes. Notons que

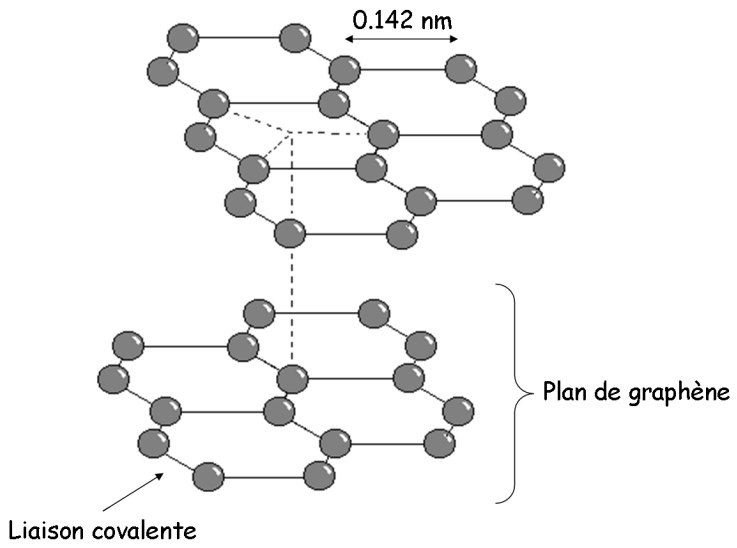

FIG. 1.1 – *Structure cristalline du graphite [1]. Chaque atome de carbone possède 3 voisins tous situés dans le même plan de graphène. La liaison est hybridée sp^2.*

l'énergie de ces liaisons est élevée, de l'ordre de 310 kJ/mol (0,32 eV/atome). Pour obtenir un cristal de graphite hexagonal (groupe d'espace: Fmmm) on empile des plans de graphènes (empilement de type ABA) avec une distance entre chaque plan de l'ordre de 0,335 nm (cf. figure 1.1). Les liaisons interplanaires sont de type van der Walls et expliquent l'existence de plans de clivage responsables de la relative fragilité d'une mine de crayon ! Si l'empilement est de type ABC on obtient du graphite rhomboédrique, une phase métastable de la forme hexagonale. Si l'empilement est désordonné, la distance entre les

plans augmente jusqu'à une valeur de 0,344 nm et on parle alors de graphite turbostratique.
Il est possible d'obtenir une structure de type graphite hexagonal proche d'un monocristal par craquage d'un gaz carboné suivi d'un recuit sous pression [2]. On désigne cette forme particulière de graphite par *Highly Oriented Pyrolitic Graphite* (HOPG).

Le noir de carbone

Le graphite très bien cristallisé n'existe pas dans la nature. A l'état naturel il est constitué d'une assemblée de petits microcristaux dont les plans de graphène sont plus ou moins aléatoirement orientés. On en trouve sous forme de paillettes dispersées dans des calcaires ou des schistes ou alors en veines et en poches. Si les plans de graphène sont incurvés et forment des microparticules sphériques on parle alors de noir de carbone. Cette variété de carbone est connue depuis plusieurs millénaires. Les chinois l'utilisaient en particulier pour la fabrication d'encres et de laques. Aujourd'hui il est principalement utilisé pour le renforcement des propriétés mécaniques des pneumatiques en caoutchouc [3].

Le diamant

Depuis la nuit des temps le diamant n'a cessé de fasciner les hommes. Il est synonyme de beauté et d'éternité. Les anciens croyaient que le soleil donnait son éclat au diamant car ils n'avaient découverts de diamants que dans des pays ensoleillés [4]. On sait aujourd'hui que cette idée est fausse: on trouve des mines de diamant en Sibérie et au Canada, régions qui ne sont pas réputées pour la douceur de leur climat.
Le diamant est une forme cristallisée du carbone de type cubique faces centrées (groupe d'espace: Fd3m). Le paramètre de maille est de 0,356 nm pour une distance carbone-carbone de 0,154 nm (cf. figure 1.2). Dans une telle structure les atomes de carbone sont tétravalents et leur état d'hybridation est de type sp^3. D'un point de vue électronique le diamant est un isolant. C'est en revanche un très bon conducteur de la chaleur avec une conductivité thermique comprise entre 1 000 et 2 600 W m^{-1} K^{-1}. Il est transparent car le gap entre les bandes de conduction et de valence se situe dans l'ultraviolet (5,45 eV) [5]. D'un point de vue mécanique c'est actuellement le matériau le plus dur connu, c'est à dire qu'il est extrêmement difficile de tailler un diamant à moins d'utiliser un autre diamant[1]. Bien que la notion de dureté soit assez empirique et difficile à appréhender d'un point de vue

1. De nous jours la taille laser est de plus de plus employée.

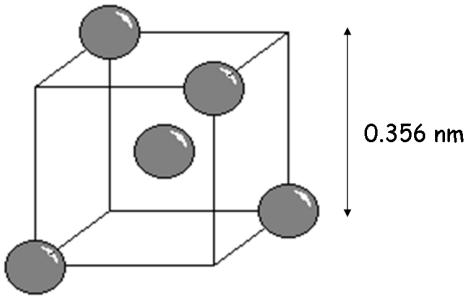

FIG. 1.2 – *Structure cristalline du diamant [1]. Chaque atome de carbone possède 4 voisins. La liaison est hybridée* sp^3.

microscopique, des études théoriques [6] et expérimentales [7] sont menées de manière active pour trouver des matériaux plus durs que le diamant. Dans tous les cas, ses propriétés de dureté font du diamant un excellent abrasif qui est massivement utilisé dans l'industrie. Elles sont la conséquence d'une très grande cohésion et d'une énergie de liaison entre atomes de carbone très élevées (360 kJ/mol).
En revanche et contrairement à une idée communément admise les diamants ne sont pas éternels [8]. En effet à température et pression ambiante nous avons déjà vu que la phase thermodynamiquement stable du carbone était le graphite. Le diamant n'en est donc qu'une phase métastable qui n'a besoin que d'un peu de temps pour redevenir du graphite....Cela dit la barrière cinétique est telle que vous ne risquez pas de voir vos bijoux se transformer en poudre noire du jour au lendemain !
Notons qu'il existe une autre forme de diamant que la forme cubique, c'est la forme hexagonale (groupe de symétrie: P63/mmc) que les géologues appellent *lonsdaléite*. Elle a été découverte pour la première fois en 1967 dans un cratère de météorite en Arizona. Cette forme de diamant est extrêmement rare et se rencontre sous la forme de cristaux de très petite taille d'origine météoritique ou produits dans des conditions particulières.

Il existe une forme de carbone hybridé sp^1 : les carbynes. Dans une telle structure les atomes de carbone n'ont que 2 voisins et forment des chaînes linéaires très proche des polymères. Cette forme de carbone a été découverte dans les années 70 [9].

1.1.2 les nouvelles formes de carbone

Les fullerènes

Ils ont été synthétisés et identifiés pour la première fois par H. Kroto de l'Université de Sussex, R. Smalley et R. Curl de l'Université de Rice à Houston en 1985 [10]. Tous les trois étaient récompensés en 1996 par le prix Nobel de Chimie pour leur découverte. Historiquement ces travaux étaient motivés par la détermination de la nature des phases carbonées présentes dans l'espace interstellaire.
On a vu précedemment qu'un feuillet de graphène constitué uniquement d'hexagones était parfaitement plan. Si maintenant on introduit des défauts dans une telle structure, comme par exemple un pentagone à la place d'un hexagone on peut briser la planéïté du feuillet de graphène et introduire une courbure (cf. figure 1.3). En multipliant le nombre de pentagones on peut

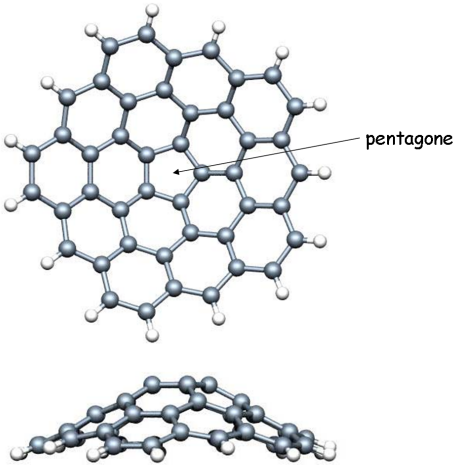

FIG. 1.3 – *Effet d'un défaut dans un plan de graphène [11]. La présence d'un pentagone courbe le plan de graphène.*

former une structure fermée. Cependant il y a une règle géométrique à respecter: pour obtenir une telle structure il faut qu'il y ait exactement douze pentagones pour un nombre quelconque d'hexagones. C'est la règle d'Euler[2]

2. **Leonhard Euler** (15 avril 1707 - 18 septembre 1783) était un mathématicien et un physicien suisse. Il est considéré comme le mathématicien le plus prolifique de tous les temps. Il domina les mathématiques du dix-huitième siècle et développa très largement ce qui s'appelait alors la nouvelle analyse. Il était complètement aveugle pendant les dix-sept dernières années de sa vie, et pendant cette période, il produisit presque la moitié de la totalité de son travail [13].

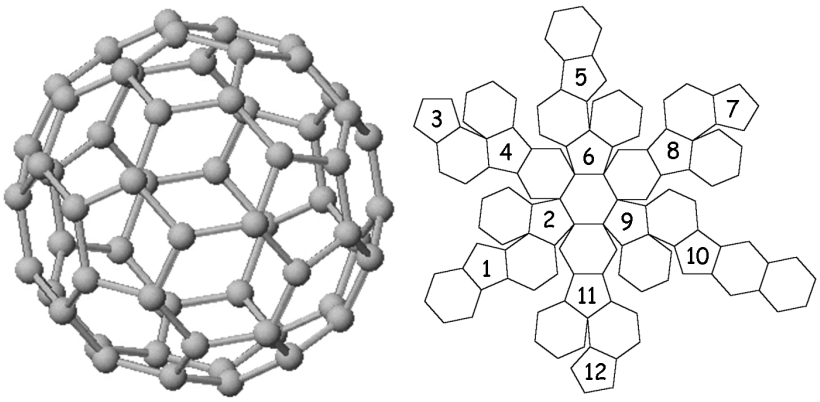

FIG. 1.4 – *Molécule de C_{60} [12]. Les douze pentagones nécessaires au respect de la règle d'Euler sont numérotés*

énoncée au 18e siècle. Vous pouvez aisément vérifier qu'un ballon de football obéit à cette règle.
Ce type de structure est devenue réalité en 1985 lorsque Curl, Kroto et Smalley essayèrent de simuler les conditions thermodynamiques de formation d'espèces carbonées à l'intérieur d'étoiles géantes. Pour cela ils vaporisèrent une cible de graphite dans un plasma chaud. L'analyse par spectroscopie de masse des produits formés montra une grande quantité de fragments de carbone faits de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes mais surtout un très grand nombre d'agrégats constitués exactement de 60 atomes de carbone. Ils postulèrent rapidement que cet amas était une cage moléculaire fermée: le C_{60}. Ce type de molécule fut tout d'abord dénommé buckminsterfullerène du nom de l'architecte R. Buckminster Fuller[3] dont les constructions rappellent la forme de la molécule C_{60}. Par la suite d'autres molécules du même type furent identifiées et le terme fullerène désigne aujourd'hui toutes les molécules carbonées de type cage. Le C_{60} bien sûr mais aussi les C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{82}.....
On a vu précédemment que dans un plan de graphène les atomes de carbone sont hybridés sp^2 alors que dans le réseau tridimensionnel du diamant ils sont hybridés sp^3. Dans une molécule fullerène l'état d'hybridisation est

3. **Richard Buckminster Fuller** (12 juillet, 1895 - 1 juillet, 1983) était un architecte, designer, inventeur et écrivain américain, créateur entre autres du concept de synergie et du dome géodésique. Le dome géodésique a été utilisé entre autres pour le pavillon des États-Unis à l'exposition internationale de 1967 à Montréal [13].

intermédiaire.
En 1990 Krätschmer [14] mettait au point un procédé de synthèse à grande échelle de fullerènes par sublimation d'une électrode en graphite par arc électrique, procédé dénommée *synthèse par arc électrique*.
Il est à noter cependant que si les fullerènes restent à ce jour des objets d'études passionnants pour l'ensemble de la communauté scientifique ils n'ont pour l'instant aucune application technologique concrète. *Wait and see....*

Les nanotubes de carbone

Cela peut paraître surprenant mais cela fait probablement longtemps que l'homme synthétise des nanotubes de carbone. Ils furent découvert presque par hasard par Iijima en 1991 [15]. Ce chercheur japonais de l'Université de Tsukuba étudiait des produits d'évaporation du graphite synthétisés par arc électrique. Cette technique était déjà employée pour synthétiser des fibres graphitiques. Ce qui était nouveau en revanche, c'était l'outil de caractérisation : un très puissant microscope électronique à transmission. C'est précisément cet outil particulièrement performant pour l'époque qui a permis à Iijima d'observer des structures tubulaires carbonées avec des diamètres voisins du nanomètre: les *nanotubes*. Il en existe deux types: les nanotubes

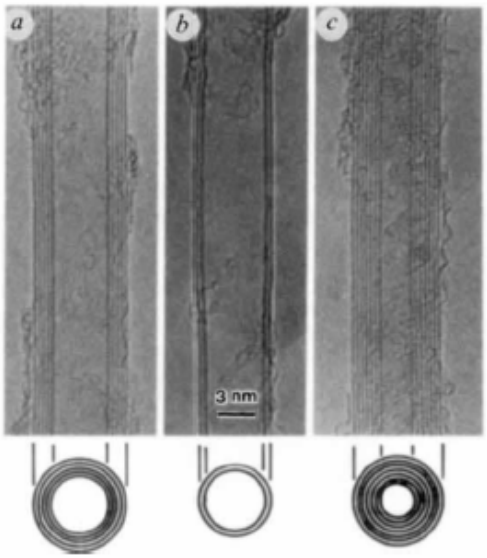

FIG. 1.5 – *Les nanotubes de carbone tels qu'ils furent observés par Iijima en 1991 [15]. Ce sont en fait des tubes multiparois. Le tube du milieu est un biparois.*

multiparois (en anglais: Multi Wall Carbon Nanotubes, MWNT) et les nano-

tubes monoparois (en anglais: Single Wall Carbon Nanotubes, SWNT). Historiquement ce sont les nanotubes multiparois qui ont été observés en 1991, les monoparois n'ayant été observés pour la première fois qu'en 1993 [16,17]. Pour obtenir un nanotube monoparoi, il suffit d'enrouler un plan de graphène sur lui même, de la même manière qu'un fumeur enroule du papier à cigarette. On obtient ainsi un tube constitué uniquement de carbone, parfaitement creux et de diamètre voisin du nanomètre.
Pour obtenir un nanotube multiparois on peut empiler comme des poupées russes des nanotubes monoparois de diamètre croissant. C'est ce type de structure qui est communément observé. Le diamètre du tube intérieur est de l'ordre de 2 nm alors que le diamètre extérieur peut atteindre la cinquantaine de nm. Il n'est pas possible d'obtenir des tubes aussi gros avec des monoparois. La distance qui sépare 2 plans de graphène enroulés est très proche de celle du graphite turbostratique (0,344 nm). Notons que la structure en poupée russe n'est pas la seule: on peut également envisager une structure de type "*rouleau de papier peint*" avec un unique plan de graphène enroulé avec un diamètre croissant. Il semble que cette structure ne puisse être observée que dans des cas très particuliers [18]. Les nanotubes sont considérés comme

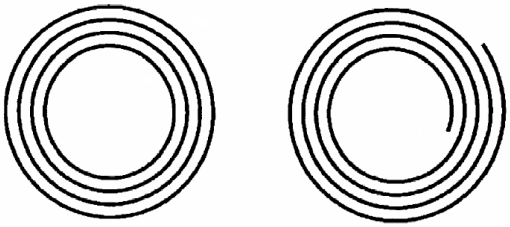

FIG. 1.6 – *Les deux types de nanotubes de carbone multiparois: à gauche de type poupée russe et à droite de type "rouleau de papier peint" [18].*

les précurseurs de la prochaine révolution industrielle. L'ensemble de leur propriétés dues à leur caractère unidimensionnel et nanométrique font espérer de multiples retombées technologiques dans de nombreuses disciplines. Toutes sortes d'applications ont été envisagées: en électronique [19–21], en physique des matériaux [22], pour le stockage d'énergie [23,24], en médecine [25]....Les nanotubes ont donné lieu à l'explosion de ce que l'on appelle *la nanotechnologie*[4]. Cet engouement a conduit à la création de *start-up* spécialisées dans la

4. La nanotechnologie est l'ensemble des techniques visant à produire, manipuler et mettre en oeuvre des objets et des matériaux à l'échelle du nanomètre. Plus précisement, on considère qu'une technique relève des nanotechnlogies si elle manipule des objets dont la taille se situe entre 1 et 100 nanomètres. Il s'agit donc de manipuler directement des molécules voir des atomes. Le physicien Richard Feynman, prix Nobel de physique en 1965,

production de nanotubes. On peut citer notamment Nanoledge®, en France, ou encore MER®, aux États Unis. Aujourd'hui les nanotubes attendent toujours de faire leur preuve et il semble que certaines applications ne seront pas si faciles à mettre en oeuvre. Une grande partie des difficultés vient du mode de production. Aujourd'hui trois techniques sont principalement mises en oeuvre pour produire des nanotubes en assez grande quantité:

- La synthèse par *arc électrique*: C'est la méthode historique. Elle consiste en la sublimation d'une électrode de graphite déclenchée par un arc électrique. En pratique elle se fait dans une enceinte contenant un gaz inerte (He ou Ar) dans lequel un barreau de graphite mobile (l'anode) se déplace vers un autre barreau fixe (la cathode). Entre ces deux électrodes on applique une tension de 30 V qui va déclencher l'arc électrique. Selon les conditions thermodynamiques et l'emploi ou non de catalyseurs on peut obtenir des nanotubes mono ou multiparois de plus ou moins grande pureté. C'est une technique dite *haute température*. Depuis les travaux de C. Journet *et al* [26] cette méthode permet une synthèse en grande quantité de nanotubes monofeuillets.
- La synthèse par *ablation laser*: il s'agit également d'une technique *haute température*. Elle repose sur l'évaporation d'une cible de graphite par irradiation laser [27]. C'est cette technique qui a été utilisée pour la synthèse des fullerènes. Elle a ensuite été adaptée aux nanotubes. Le laser employé est généralement un laser pulsé de puissance 30 mJ pour une durée de pulse de l'ordre de 5 ns. D'autres types d'irradiation ont également été employés, on peut notamment citer l'utilisation du rayonnement solaire [28, 29].
- La technique de *décomposition catalytique*: Ce terme désigne en fait un ensemble de techniques dites *moyenne température*. Elles ont pour avantages de permettre des synthèses en continu et d'envisager une organisation spatiale des tubes. Pour obtenir des nanotubes monoparois on fait appel au procédé HiPCO (High Pressure dismutation of Carbon Monoxyde) [30]. Les précurseurs chimiques sont dans ce cas du monoxyde de carbone CO et du pentacarbonyle de fer $Fe(CO)_5$ introduit dans une enceinte chauffée entre 800 et 1200°C. Le principal inconvénient de cette technique (ou avantage c'est selon) est que les nanotubes ainsi synthétisés ont une grande dispersion en diamètre, entre 0,6 et 2,4 nm selon les conditions de synthèse.

Toutes ces techniques ont leurs avantages et leurs inconvénients. Ainsi chaque fois qu'une expérience est menée sur des nanotubes il faudra bien veiller à repérer le mode de synthèse et les éventuelles propriétés qui en découlent. Le

est considéré comme le fondateur de cette technologie.

point commun de ces techniques est qu'aucune ne permet de synthétiser des nanotubes très propres (sans défauts), très purs (pas de résidus catalytiques ni de graphite ou de carbone amorphe) en grande quantité avec des propriétés structurales bien déterminées. Tout ceci pose des problèmes au niveau de l'ensemble des applications espérées. C'est la raison pour laquelle beaucoup d'efforts sont effectués par la communauté scientifique pour améliorer ces techniques au niveau de l'efficacité, du rendement et surtout du coût ![5]

1.2 Le carbone sous pression

En 1814 le chimiste anglais H. Davy[6] prouvait que le diamant était une forme cristalline du carbone. Il montra que la combustion d'un diamant (Quel dommage me direz vous de "brûler" un diamant mais il faut bien que la science avance !) ne dégageait que du dioxyde de carbone CO_2. Depuis cette découverte de nombreuses tentatives ont été effectuées pour synthétiser du diamant artificiel. Cette recherche frénétique de physiciens et de chimistes n'était pas sans rappeler les travaux des alchimistes qui essayaient au moyen-âge de transformer le plomb en or. Parmi ces tentatives on peut citer les travaux de Harvey, Moissan[7](qui nous a donné la moissonite, une imitation du diamant) ou Parson. Aucun d'entre eux n'a vraiment réussi. C'est un physicien américain, le professeur Percy W. Bridgman[8] de l'Université de Harvard qui prédit pour la première fois les conditions de température et de pression qui permettront la synthèse du diamant. L'analyse de ses expériences montre que lui même n'était pas loin de réaliser cette synthèse. Enfin en 1955 ont lieu les premières synthèses. La paternité n'est aujourd'hui pas véritablement attribuée entre General Electric pour les USA, la compagnie

5. Pour information 1g de nanotubes de qualité très moyenne (pureté de l'ordre de 40 %) coûte 65 euros !

6. **H. Davy** (1778-1829) était un physicien et un chimiste anglais. Il isola le sodium, le potassium, le baryum, le strontium et le calcium grâce à l'électrolyse en 1807 et 1808. Il est également l'inventeur de la lampe de sûreté à toile métallique pour les mineurs, dite lampe Davy (prévention des explosions dues au grisou ou au poussier) [13].

7. **Henri Moissan** (1852-1907) était un chimiste et pharmacologue français. Il réussit en 1886 à isoler le fluor. Il étudia aussi la fabrication de diamants artificiels, et pour cela construisit un four électrique simple. Pour ses travaux, Moissan a reçu le prix Nobel de chimie en 1906.

8. **Percy Williams Bridgman** (1882-1961) était un physicien américain. Ses travaux sur l'effet des hautes pressions sur les propriétés des matériaux débutent en 1905. Il étudia ainsi le comportement sous pression (compressibilité, résistivité, conductivité thermique, viscosité etc..) de plus d'une centaine de composés. Il développa un appareil haute pression qui porte son nom. Pour l'ensemble de ses travaux il obtient le prix Nobel de physique en 1946 [31].

ASEA pour la Suède et les travaux des scientifiques de l'Union Soviétique. Toujours est-il que le brevet de la synthèse du diamant appartient à la compagnie américaine qui apparemment a mieux su tirer son épingle du jeu que les autres [32]....Aujourd'hui la majeure partie du diamant utilisé dans le monde est du diamant synthétique. En joaillerie en revanche les gros diamants synthétiques ne sont pas encore suffisamment compétitifs pour prendre la place des diamants naturels.

Ce petit interlude sur le diamant permet de montrer que depuis le 19ème siècle de nombreuses études sur le carbone sous pression ont été menées. Des recherches ont toujours lieu pour améliorer la qualité des diamants synthétiques et pour comprendre leur mécanisme de croissance. L'apparition de nouvelles phases carbonées comme les fullerènes ou les nanotubes a depuis une dizaine d'années relancé l'intérêt de la communauté scientifique pour l'étude du carbone sous pression.

1.2.1 La synthèse du diamant

Pour synthétiser du diamant il "*suffit*" de placer un matériau à base de carbone dans des conditions de pression et de température suffisamment élevées pour que le diamant soit la phase du carbone thermodynamiquement stable. Ces conditions thermodynamiques de pression et de température sont reportées sur la figure 1.7, c'est à dire 15 GPa et 3000 K en pratique. Pour le diamant naturel ces conditions thermodynamiques existent dans le manteau terrestre. Notons qu'il est possible de synthétiser du diamant à des conditions thermodynamiques bien plus faibles. C'est effectivement ce qui est réalisé industriellement dans des procédés de synthèse dits *catalytiques*. Le catalyseur est un métal (fer, cobalt, nickel ou alliage de ces métaux) et joue le rôle de *solvant*. En effet lorsque l'on chauffe, le graphite se dissout dans le métal. Si l'on atteint les conditions thermodynamiques de stabilité du diamant on a formation de cristallites de diamant car la solubilité du diamant dans le métal est inférieure à celle du graphite. On peut ainsi diminuer de manière importante les conditions de pression et de température de synthèse, typiquement 5,5 GPa et 1900°K pour les catalyseurs les plus efficaces [7]. Il faut noter que les mécanismes de croissance du diamant ne sont toujours pas compris et que de nombreuses recherches théoriques ont lieu dans ce domaine. Les diamants que l'on synthétise ainsi sont de bonne qualité mais généralement d'assez petite taille, de l'ordre du micromètre, au mieux du millimètre. Ils sont très utilisés dans l'industrie en tant qu'abrasifs. Si l'on trouve de très gros diamants naturels, tels que ceux que l'on utilise en joaillerie, c'est parce que leur synthèse dans le manteau terrestre a lieu sur une échelle de temps géologique.

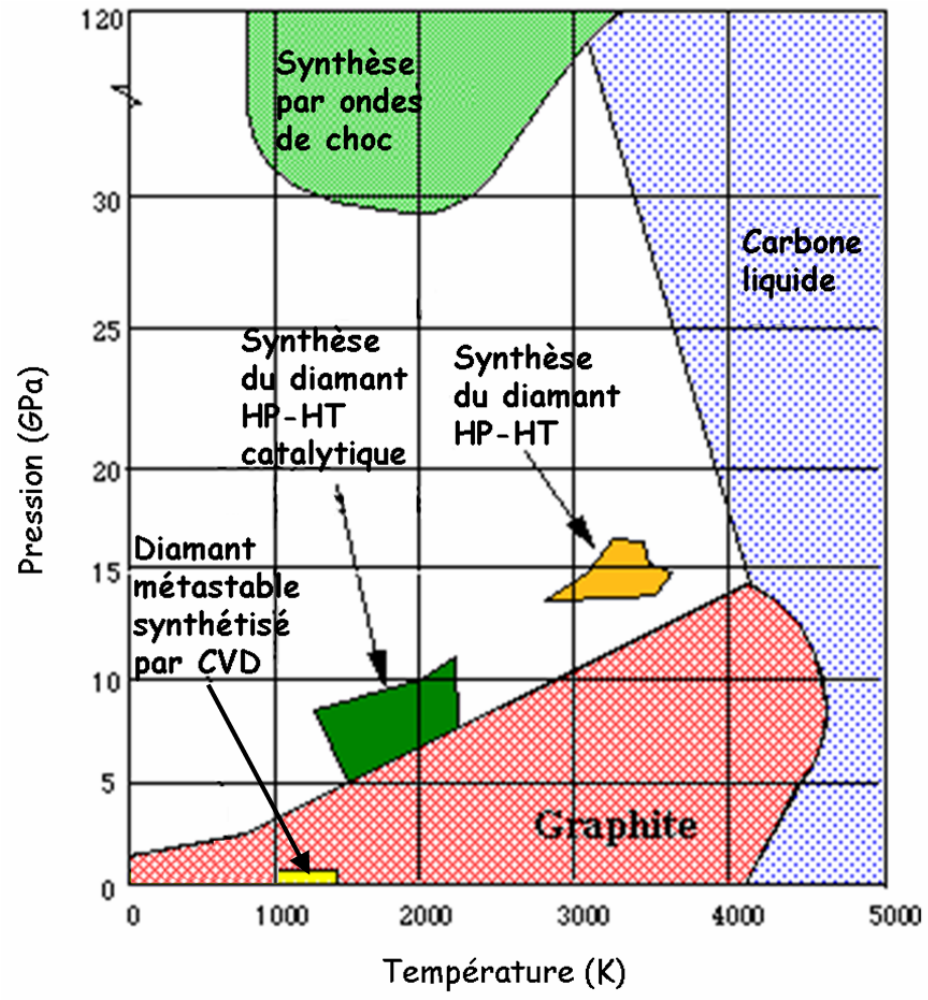

FIG. 1.7 – *Diagramme de phase du carbone [33]. Les trois méthodes de synthèse du diamant apparaissent sur ce diagramme: CVD, haute pression haute température catalytique ou non et ondes de choc.*

Une autre technique employée pour synthétiser du diamant est la technique par *ondes de choc* [34]. Cette fois ci la haute pression est générée par une onde de choc produite par une explosion. On a alors directement transformation de la cible de graphite en diamant. On estime que lors du choc les pressions atteintes sont de l'ordre de 30 GPa pour des températures de 1500 K. Ces conditions thermodynamiques sont maintenues pendant des temps très courts, quelques microsecondes typiquement. Les diamants ainsi synthétisés sont de très petite taille (60 μm) et polycristallins[9].

9. Notons qu'il existe une autre méthode de synthèse un peu particulière du diamant:

1.2.2 Vers de nouvelles phases carbonées

La découverte en 1985 des fullerènes a ouvert la voie pour la recherche de nouvelles phases carbonées. En utilisant des fullerènes à la place du graphite dans la synthèse haute pression haute température (HP-HT) ne serait il pas possible d'obtenir des matériaux plus durs que le diamant ? Dans un fullerène les liaisons carbone-carbone sont non saturées et donc particulièrement réactives. Sous l'action de la pression les molécules de C_{60} vont se rapprocher et

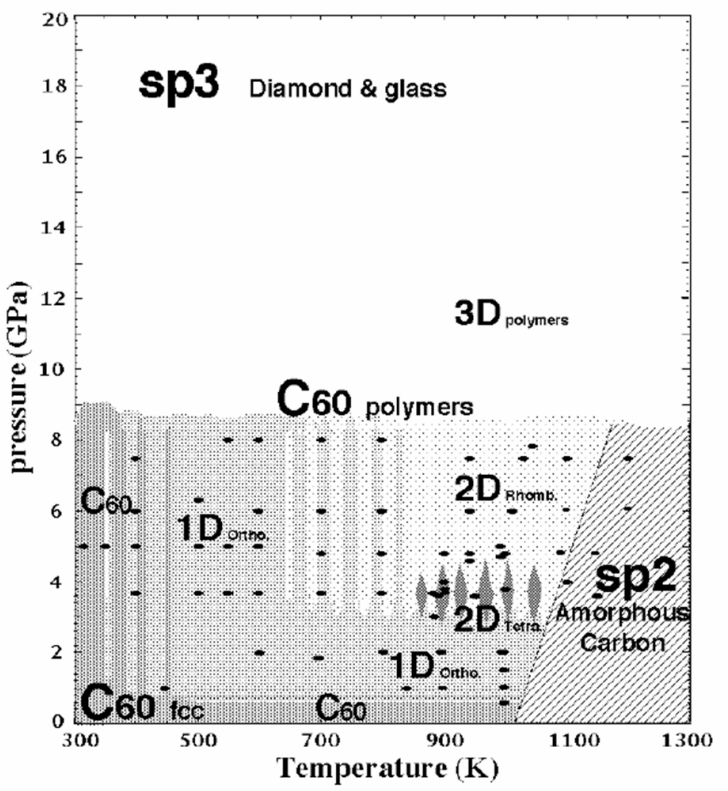

FIG. 1.8 – *Diagramme de phase du C_{60} (D'après M. Núñez-Regueiro et al. [36]).*

l'on va pouvoir former des dimères et des polymères par des mécanismes de cycloadditions. De nombreuses études ont alors été menées sur les propriétés des fullerènes sous pression dans l'espoir d'observer ces phases polymérisées du C_{60} [37, 38]. Dans ce domaine les travaux réalisés M. Núñez-Regueiro *et al.* à Grenoble on été précurseurs [39, 40] et ont conduit à l'établissement d'un diagramme de phase (cf. figure 1.8) [36].

la synthèse par CVD. J'invite le lecteur curieux à consulter la référence [35] pour plus de détails sur cette technique.

Différentes zones peuvent être mises en évidence dans ce diagramme:

– une zone basse pression: pour des pressions relativement modestes on obtient une structure de symétrie orthorombique composée de dimères et de chaînes polymérisées (cf. figure 1.9). Dans ce cas la polymérisation est dite 1 D.

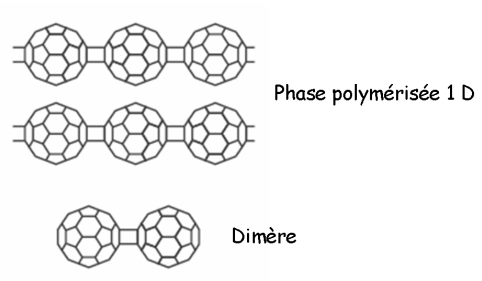

FIG. 1.9 – *Dimère et phase polymérisée 1 D du C_{60} [41].*

– une zone de pressions intermédiaires: pour des pressions plus importantes on peut former un réseau bidimensionnel où chaque molécule de C_{60} est connectée aux quatres voisines. La symétrie de cette phase est tétragonale. Si la molécule est connectée à 6 de ses voisines la symétrie est rhomboédrique. On désigne ces deux phases comme phase polymérisée 2 D (cf. figure 1.10).

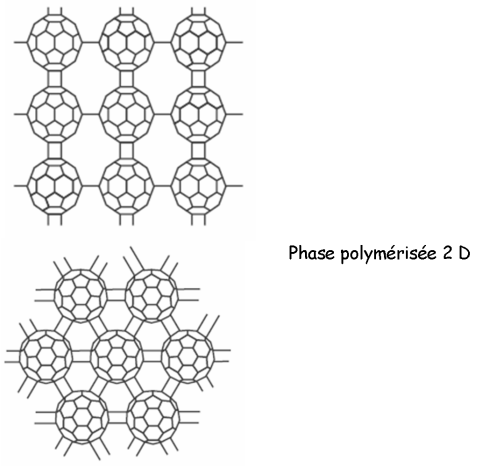

FIG. 1.10 – *Phase polymérisée 2 D du C_{60} [41].*

– une zone haute pression: il est possible d'y envisager la polymérisation 3 D des molécules de C_{60}. Plusieurs calculs théoriques montrent que cette phase pourrait être plus dure que le diamant. Notons tout de même qu'il est très difficile de prédire à partir de calculs théoriques la dureté[10] d'un matériau encore non synthétisé. Différentes structures ont été proposées pour ces phases polymérisées 3D du C_{60}.

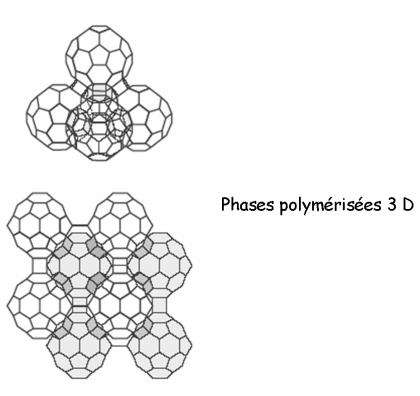

FIG. 1.11 – *Phases polymérisées 3 D possibles du C_{60} [41].*

Pour la synthèse de ces différentes phases polymérisées la température joue un rôle crucial. Elle permet d'assurer la libre rotation des molécules et favorise ainsi les mécanismes de cycloaddition. Des expériences sur d'autres fullerènes comme le C_{70} ont également été effectuées et des diagrammes de phase ont ainsi pu être établis.
Notons que pour une gamme de pression et de température assez élevée il est possible de synthétiser du diamant. Dans des conditions de pression fortement non hydrostatiques de l'ordre de 20±5 GPa, il est possible de provoquer l'effondrement des molécules fullerènes et la synthèse de diamant à température ambiante [39]. D'autres études ont également envisagé que le caractère partiellement sp^3 des atomes de carbone pourrait favoriser la formation de diamant et ainsi peut être diminuer les conditions expérimentales de synthèse du diamant. Dans les faits cette prédiction ne s'est pas révélée vraie. Le rendement en diamant n'est pas meilleur lorsqu'on utilise du C_{60} à la place du graphite comme matériau de départ. En revanche il a été prouvé que l'on

10. La définition de la duréte est purement empirique: elle consiste à mesurer la profondeur d'une marque laissée par une pointe en diamant. Elle s'exprime en GPa (90 GPa pour le diamant). Un matériau est dit ultradur s'il possède une dureté supérieure à 40 GPa. Pour qu'un matériau soit dur il doit avoir un grand module d'incompressibilité, un grand module de cisaillement et une structure cristalline qui ne favorise pas la propagation de dislocations [7].

pouvait améliorer ce rendement en utilisant un mélange de fullerènes et de graphite [42].
Pour synthétiser des matériaux carbonés ultradurs différents du diamant le graphite peut également être utilisé comme matériau de départ. Une étude récente [43] a montré que si l'on porte du graphite à 17 GPa à température ambiante une phase ultradure est observée. La structure de cette phase correspondrait à celle d'un graphite distordu avec une partie des atomes de carbone formant des liaisons σ entre les plans de graphène. Ce matériau est capable de rayer le diamant ce qui confirmerait son caractère ultradur.
Un cas particulier de phases carbonées sont les *clathrates* [11]. Ces phases n'ont pas encore été synthétisées dans le cas du carbone mais existe pour d'autres éléments de la quatrième colonne comme le silicium [44] ou le germanium [45]. Elles sont constituées d'un réseau d'atomes tétracoordonnés (liaisons de type sp^3) formant des hexagones ou des pentagones, de manière très similaire aux fullerènes. Le réseau ainsi formé est constitué de *cages* susceptibles d'accueillir un atome de dopant (voir figure 1.12). Dans le cas du silicium il en

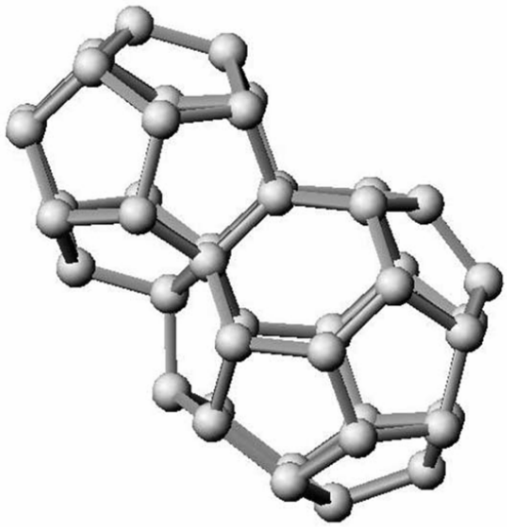

FIG. 1.12 – *Structure d'un clathrate de type 1. On distingue les deux types de cages: une à 20 atomes et l'autre à 24 atomes (d'après D. Connétable et al. [46]).*

existe deux types: les clathrates de type 1, synthétisés à Bordeaux pour la première fois en 1965 [44], de formule générique X_8Si_{46} (X=Ba, K, I etc...) comprenant des cages de 20 et 24 atomes de silicium et ceux de type 2 de formule X_ySi_{100} constitués cette fois de cages de 20 et 28 atomes de sili-

11. Clathrate est un mot d'origine grec signifiant cage.

cium. La découverte de la supraconductivité pour Ba_8Si_{46} (Tc=8 K) [47] a relancé l'intérêt de la communauté scientifique pour ces matériaux cages[12]. Plusieurs études théoriques ont montré le très grand potentiel de ce même type de phase pour le carbone: supraconductivité à haute température [46], comportement ultradur [6] etc... La synthèse de ce type de matériau est un défi pour la communauté expérimentale.

1.3 Les nanotubes de carbone monoparois: structure et propriétés

Nous avons déjà évoqué le fait qu'un nanotube monoparoi pouvait être vu comme un plan de graphène enroulé sur lui même. De fait, on s'attend à ce que les propriétés des nanotubes découlent de celles du graphite. Dans cette partie nous allons voir que c'est effectivement le cas. Mais leur caractère nanométrique et unidimensionnel entraîne des propriétés bien particulières, rendant ces nanotubes très excitants pour la communauté scientifique.

1.3.1 Structure des nanotubes de carbone monoparois

Il y a plusieurs façons d'enrouler un plan de graphène sur lui même. Sur

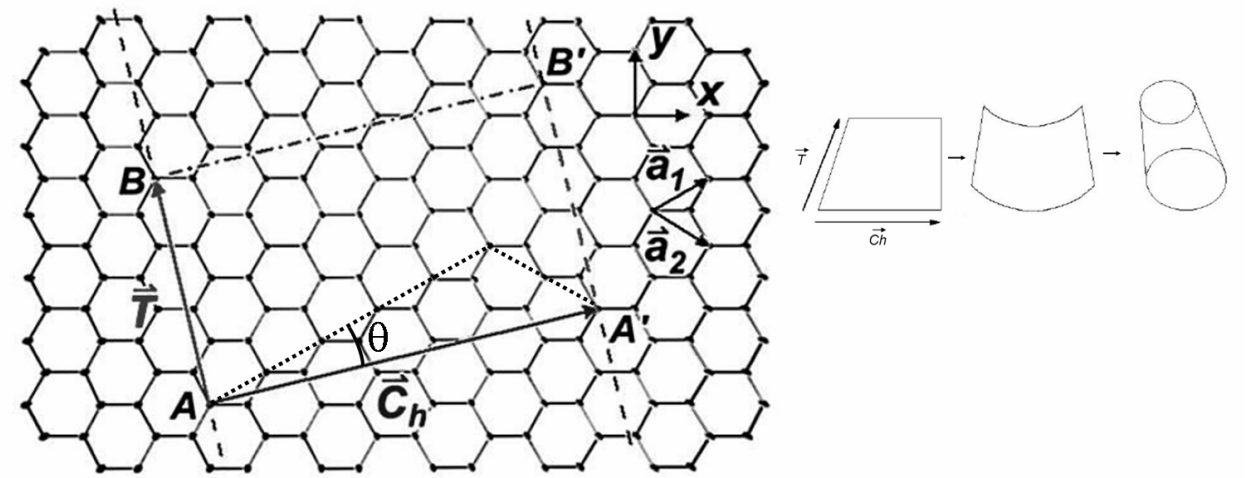

FIG. 1.13 – *Enroulement d'un plan de graphène pour un tube (5,2).*

la figure 1.13 on peut voir un plan de graphène. Pour l'enrouler il suffit de

12. Au cours de cette thèse une étude expérimentale sous pression sur Ba_8Si_{46} a montré que ce composé subissait une transition isostructurale entre 11,5 et 14 GPa [48].

joindre par exemple les points A et A' en courbant ce plan de graphène. On obtient ainsi un tube dont l'axe est donné par le vecteur $\overrightarrow{T}$. Le vecteur $\overrightarrow{Ch}$ est appelé vecteur *chiralité*. On peut le décomposer en fonction des vecteurs $\overrightarrow{a_1}$ et $\overrightarrow{a_2}$ du réseau direct du plan de graphène:

$$\overrightarrow{Ch} = n\overrightarrow{a_1} + m\overrightarrow{a_2} \tag{1.1}$$

Ces deux nombres entiers n et m, indiqués (n,m), définissent la manière dont on enroule le plan de graphène et par conséquent la chiralité[13]. On définit également l'angle chiral Θ comme l'angle formé entre les vecteur $\overrightarrow{Ch}$ et $\overrightarrow{a_1}$. Si cet angle vaut zéro, m vaut également zéro et le tube est dit *zigzag*. S'il vaut 30°, n et m sont égaux et le tube est désigné *chaise* (*armchair* en anglais). Si cet angle est quelconque on parle de tube *chiral*.

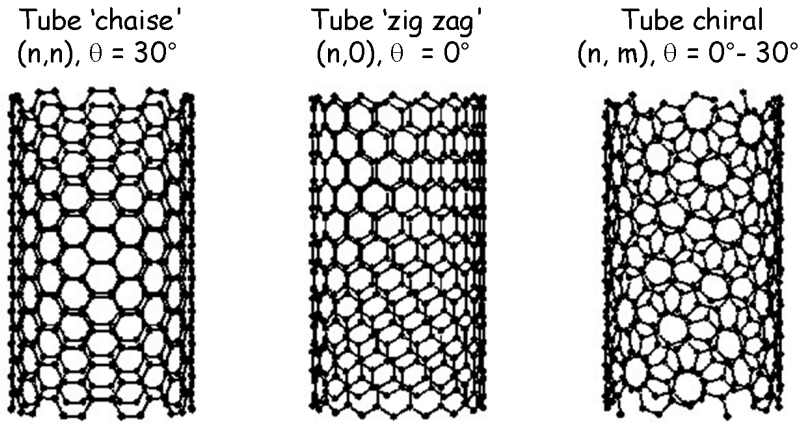

FIG. 1.14 – *Les différents types de nanotubes de carbone monoparois*

Il est très difficile d'obtenir un nanotube monoparoi isolé. lors de la synthèse les tubes s'arrangent toujours dans une structure hexagonale compacte dénommée *fagot* ou *faisceau*. Le paramètre de maille de cette structure dépend du diamètre des tubes et de la distance les séparant. Celle ci est pratiquement égale à celle séparant deux feuillets de graphènes dans le graphite (0,335 nm). Selon le mode de synthèse un fagot peut contenir d'une dizaine à une centaine de nanotubes monoparois.

Les fagots jouent un rôle dans la diffraction des nanotubes monoparois. C'est le réseau hexagonal que forment les tubes qui va diffracter le faisceau incident. Comme son paramètre de maille est très grand comparé aux longueurs

13. Notons au passage que le terme chiralité est particulièrement mal choisi pour désigner les propriétés de symétrie des nanotubes, un terme plus correct aurait été *hélicité* mais il n'a pas été retenu par la communauté scientifique internationale.

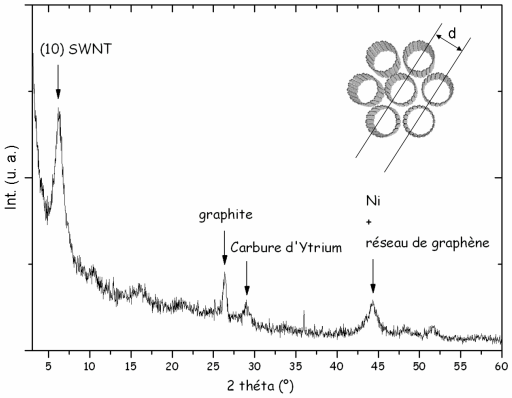

FIG. 1.15 – *Cliché de diffraction de rayons X (λ = 0,154 nm) d'un échantillon de nanotubes de carbone synthétisés par arc électrique étudiés dans cette thèse. La présence de nanotubes organisés en fagot se manifeste par la raie (10). On note également la présence de résidus graphitiques et de particules métalliques utilisées comme catalyseurs lors de la synthèse.*

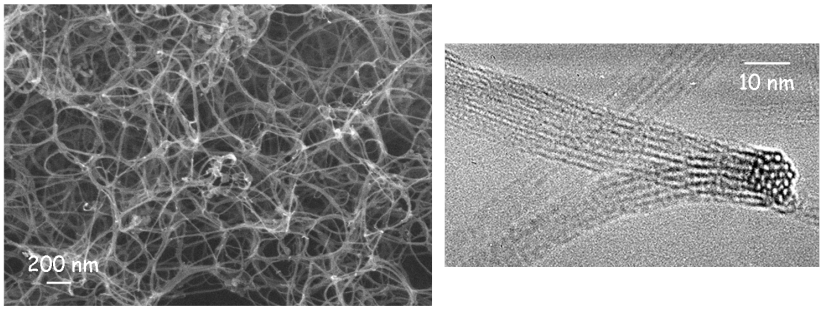

FIG. 1.16 – *A gauche cliché de microscopie électronique à balayage réalisé au centre de microscopie de l'Université de Lyon. Les "spaghettis" clairement visibles ne sont pas les nanotubes mais les fagots constitués eux même de plusieurs nanotubes monoparois. A droite cliché de microscopie électronique à transmission [26]. La composition d'un fagot en un réseau hexagonal de tubes monoparois apparaît clairement.*

d'onde de rayonnement couramment employées l'angle de diffraction est très faible. En pratique avec les diffractomètres de rayons X disponibles en laboratoire seule la raie (10) possède une intensité suffisante pour être aisément observée. Un diffractogramme typique de fagots de nanotubes monoparois étudiés dans cette thèse est présenté sur la figure 1.15. On voit clairement la raie (10) indiquant ainsi la grande qualité des fagots, c'est à dire leur bonne cristallinité et leur contenu en nanotubes assez grand. Pour des angles 2 θ

compris entre 7° et 25° d'autres raies du réseau sont visibles mais leur intensité est très faible. Notons au passage la présence de graphite et de catalyseurs indiquant ainsi que cet échantillon n'a pas été purifié. Sur les clichés de microscopie électronique (cf fig 1.16) on peut aisément voir l'organisation des tubes en fagot (cliché de droite). Lorsqu'on observe ce type d'échantillon à une échelle plus faible il n'est plus possible de distinguer les tubes constituant le fagot. L'échantillon apparaît alors comme un enchevêtrement de fagots de nanotubes, un peu comme un *plat de spaghettis* tel qu'observé sur le cliché de gauche de la figure 1.16.

1.3.2 Propriétés électroniques

Ce sont leur propriétés électroniques qui font des nanotubes de très bons candidats pour le développement de la nanoélectronique et peut être à terme pour le remplacement de la technologie du silicium en informatique.
Les méthodes théoriques de calculs de la densité d'états électroniques des nanotubes sont très bien expliquées dans diverses publications et ne seront pas détaillées ici. J'invite donc le lecteur curieux à consulter les ouvrages référencés s'il désire avoir une approche plus complète [49].
Comme indiqué plus haut les propriétés électroniques des nanotubes se déduisent de celles du graphite. La densité d'état électronique du graphite est telle qu'au point K, c'est à dire en bord de zone de Brillouin, les bandes π et π^* sont dégénérées. Cette particularité donne au graphite son caractère semi-métallique. En utilisant des techniques de *repliement de zone* (*zone folding* en anglais) on obtient la structure électronique d'un tube de chiralité donnée à partir de celle du graphite. Indiquons simplement que selon la chiralité du tube le croisement des bandes π et π^* en bord de zone peut être conservé ou non, comme on peut le vérifier sur la figure 1.17. Si ce croisement est conservé le tube est métallique, sinon il est semi conducteur. En pratique la règle suivante a été démontrée:

> *Si n-m est un multiple de 3 alors le tube est métallique, sinon il est semi-conducteur.*

Ainsi un tube (9,0) est métallique. Les tubes "chaises" sont toujours métalliques. Il faut noter cependant que dans l'approximation du modèle de repliement de zone les effets de courbure sont négligés [51].

Cette dépendance des propriétés électroniques avec la chiralité permet d'envisager la réalisation de *nanodiodes* en connectant un tube métallique à un semi conducteur. Des transistors à base de nanotubes ont déjà été réalisées ce qui fait espérer de nombreuses retombées technologiques [19, 20, 52].

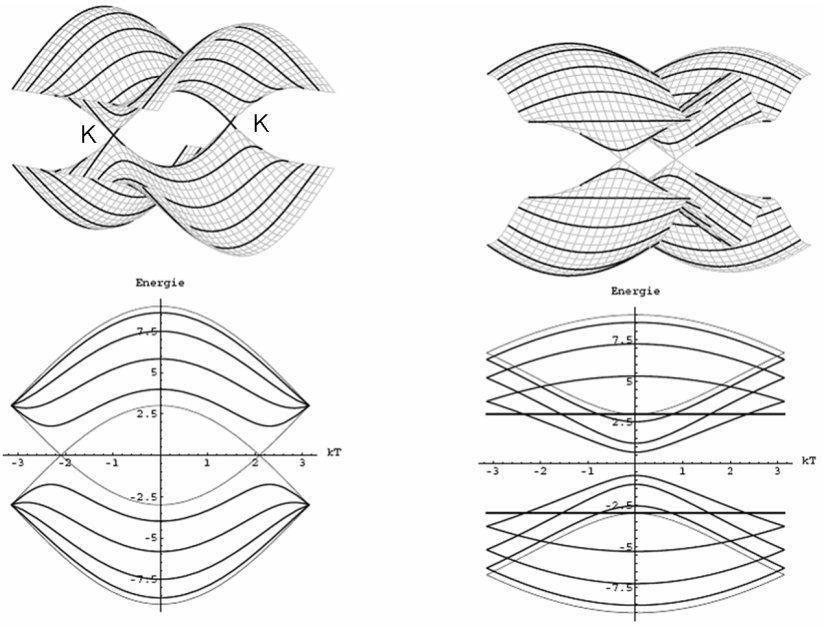

FIG. 1.17 – *Structure de bandes d'un nanotube métallique (5,5) à gauche et semi conducteur (8,0) à droite. Dans le cas du tube métallique le croisement des bandes π et π^* au point K est conservé (D'après la thèse de F. Triozon [50]).*

Une autre particularité de la densité d'état électronique des nanotubes est

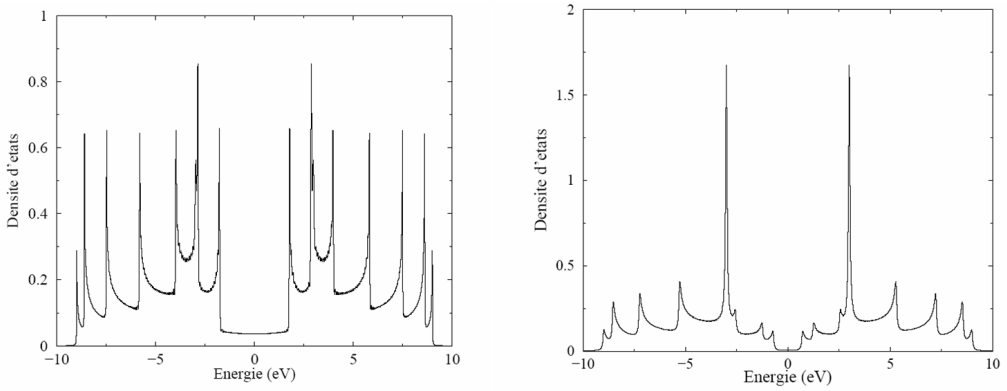

FIG. 1.18 – *Densité d'états électroniques calculées pour un tube (5,5) métallique à gauche et semi conducteur (8,0) à droite (D'après la thèse de F. Triozon [50]). Les singularités de Van Hove apparaissent comme les maxima extrêmement pointus.*

l'existence de *singularités*. Elles sont dues au caractère quasi unidimensionnel des tubes. La densité d'états électroniques proportionnelle à $1/(dE/dk)$ présente donc une singularité chaque fois que $dE/dk = 0$. On appelle ces singularités des *singularités de van Hove*. Elles apparaissent clairement sur les densités d'états électroniques calculées présentées dans la figure 1.18. Elles peuvent être observées expérimentalement par spectroscopie d'absorption ou microscopie par effet tunnel. Ces singularités jouent un rôle essentiel en spectroscopie Raman comme nous allons le voir dans la partie suivante.

1.3.3 Spectroscopie Raman des nanotubes monoparois

Un spectre Raman typique de nanotubes monoparois est présenté sur la figure 1.19. 3 régions peuvent être mises en évidence. Une première ré-

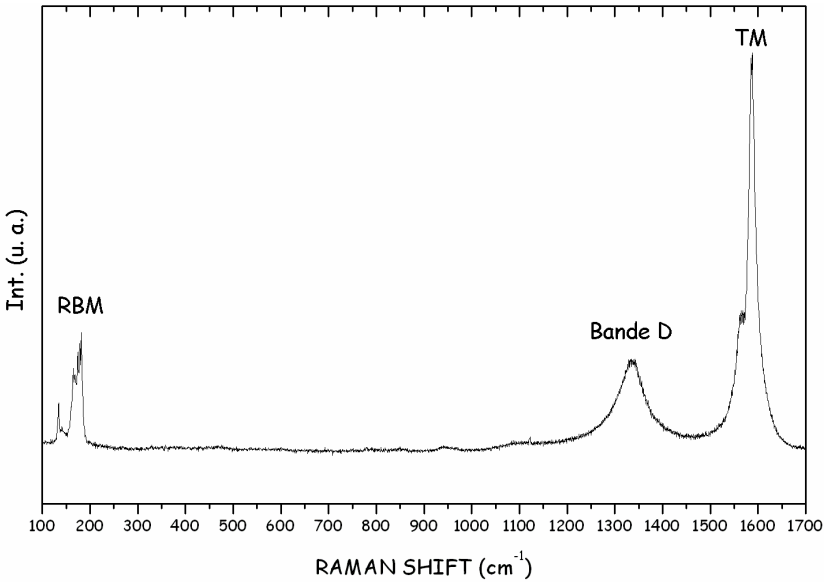

FIG. 1.19 – *Spectre Raman des nanotubes de carbone monoparois (origine: Nanoledge, synthèse par arc électrique, pas de purification). Longueur d'onde excitatrice: 514,5 nm. Les modes RBM et TM caractéristiques des nanotubes de carbone monoparois sont parfaitement visibles. La présence d'une bande D intense indique la présence de résidus graphitiques et de nombreux défauts dans la structure de ces tubes.*

gion, dite *basses fréquences*, pour des nombres d'ondes compris entre 50 et 200 cm^{-1} comprend plusieurs modes intenses appelés *modes de respiration* (*Radial Breathing Modes* en anglais, RBM). Ces modes correspondent à des vibrations radiales des tubes et sont donc directement liés au diamètre par

la relation [53]:

$$\omega(cm^{-1}) = \frac{222}{d(nm)} \tag{1.2}$$

Cette relation est valable pour un tube unique. Lorsque les tubes sont organisés en fagots il faut tenir compte des interactions intertubes de type van der Waals qui modifient la relation précédente de la façon suivante [53]:

$$\omega(cm^{-1}) = \frac{238}{d^{0,93}(nm)} \tag{1.3}$$

La deuxième région est comprise entre 300 et 1500 cm^{-1}. On la désigne *zone intermédiaire*. Elle comprend plusieurs modes de faible intensité qui ne sont pas visibles sur la figure 1.19. Seul un mode assez intense et de grande largeur à mi-hauteur est clairement visible. Il s'agit de la *bande D*. Cette bande est liée à la présence de défauts et de résidus graphitiques dans l'échantillon. Notons au passage que cette bande existe également pour le graphite mal cristallisée mais est absente pour le graphite HOPG et pour les nanotubes de carbone monoparois purifiés. Une dernière région correspondant à des nombres d'ondes compris entre 1500 et 1800 cm^{-1} comprend plusieurs modes très intenses. On la dénomme *région haute fréquence*. Ces modes sont appelés *modes tangentiels* (*Tangential Modes* en anglais, TM) et correspondent aux vibrations des atomes de carbone dans un rouleau de graphène.

Une particularité de la spectroscopie Raman des nanotubes monoparois est qu'elle est dite *résonnante*. Comme on peut le voir sur les spectre de la figure 1.20 si l'on change la longueur d'onde d'excitation on retrouve globalement les mêmes modes mais leur intensité et leurs profils varient considérablement et l'on observe même de léger déplacement en nombre d'ondes. Ce sont là les manifestations expérimentales du caractère *résonnant* des nanotubes de carbone monoparois. Ce caractère est la conséquence de leur structure électronique et plus particulièrement des singularités de van Hove. Si l'énergie du faisceau incident correspond à la différence d'énergie entre deux singularités de van Hove et que la transition est autorisée le signal Raman a une intensité considérablement augmentée, comme on peut le voir en comparant les figures 1.20 et 1.21. En déterminant théoriquement les énergies correspondant aux transitions entre singularités de van Hove il est possible de déterminer les tubes qui seront résonnants pour une longueur d'onde d'excitation donnée. C'est ce qu'a fait Kataura *et al* [55] en 1999 pour obtenir le diagramme de la figure 1.22 couramment dénommée *diagramme de Kataura*. En fonction du diamètre des tubes considérés et de la longueur d'onde d'excitation il est possible de savoir quels types de tubes seront résonnants. Notons que ce diagramme ne tient pas compte d'éventuels effets de courbure et que depuis

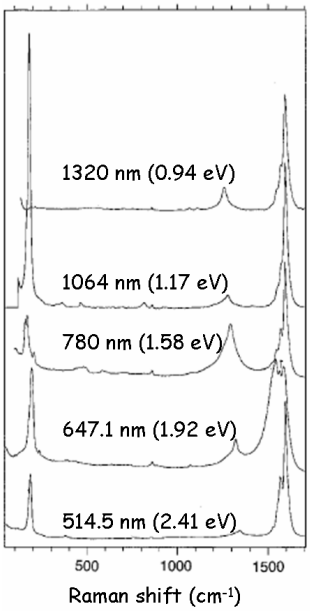

FIG. 1.20 – *Spectre Raman des nanotubes de carbone monoparois pour différentes longueurs d'onde d'excitation [54]. On note les variations d'intensité relatives des modes RBM et l'évolution du profil des modes TM. Le caractère résonnant des nanotubes de carbone est ainsi mis en évidence.*

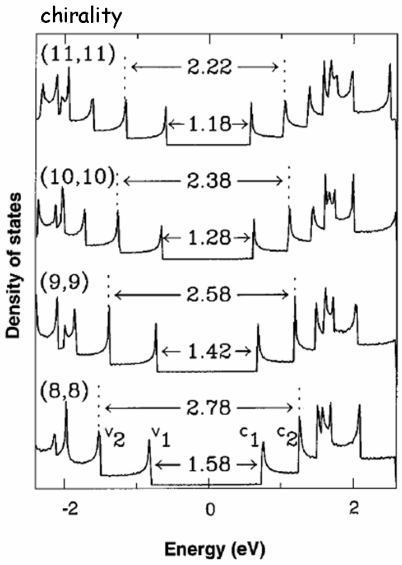

FIG. 1.21 – *Caractère résonnant des nanotubes de carbone [54]. Les énergies de transitions entre singularités de van Hove sont reportées pour des tubes de différentes chiralités (unité: eV).*

plusieurs études théoriques ont été menées afin d'améliorer ce diagramme, notamment en ce qui concerne les tubes de petits diamètres. Néanmoins le diagramme de Kataura s'est révélé particulièrement juste en confrontation avec les données expérimentales. Des spectres pour deux longueurs d'ondes

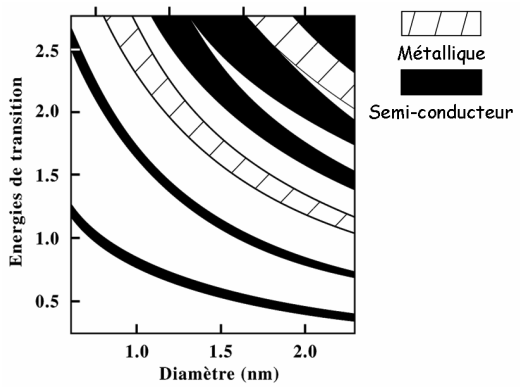

FIG. 1.22 – *Le diagramme de Kataura [29, 55]. Les énergies de transitions entre singularités de van Hove sont reportées en fonction du diamètre du tube considéré et de son caractère métallique ou isolant.*

différentes sont présentés sur la figure 1.23. Les nanotubes employés pour réaliser ces spectres avaient été produits par la société Mer. Ce sont des tubes synthétisés par arc électrique ayant subi un processus de purification. Sur le spectre on peut noter la différence d'intensité entre les modes RBM pour les deux longueurs d'onde d'excitation ainsi que la différence de profil des modes TM. Sur le diagramme de Kataura est reporté la distribution en diamètre correspondant à l'échantillon, c'est à dire 1,3 ± 0,2 nm. Lorsque la longueur d'onde d'excitation est de 514,5 nm (2,41 eV), les tubes semi-conducteurs sont résonnants alors qu'à 632,8 nm (1,96 eV), ce sont les métalliques. On peut remarquer que le profil des modes TM des tubes métalliques présente une composante particulière correspondant à un profil asymétrique dit *Breit Wigner Fano* (BWF). Cette composante est le résultat d'un couplage entre un continuum d'états électroniques et un phonon. Il faut noter que le modèle présenté ici correspond en fait à la *simple résonance*. Il existe un autre modèle dit de *double résonance*. Cette fois ci le processus est de second ordre et met en jeu l'existence de défauts. Cette approche a été initialement développée pour décrire l'évolution de la bande D du graphite en fonction de la longueur d'onde et a ensuite été appliquée à la bande D des nanotubes [56–59]. Si la bande D est aujourd'hui effectivement reconnue comme étant double résonnante il n'existe pas encore de preuves expérimentales pour les autres modes des nanotubes de carbone monoparois permettant de déterminer si le

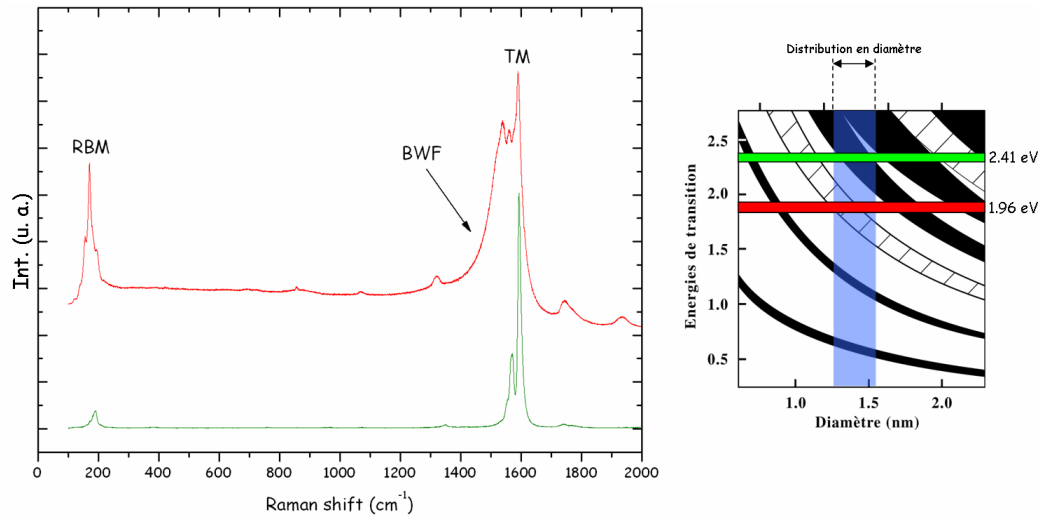

FIG. 1.23 – *Spectres Raman de SWNT Mer. La longueur d'onde d'excitation est 632,8 nm (en rouge) et 514,5 nm (en vert). Sur le diagramme de Kataura reporté à droite on peut déterminer pour la distribution de diamètre de l'échantillon quels types de tubes seront résonnants pour les deux énergies d'excitation.*

processus est simple ou double résonnant.

1.4 Le dopage des nanotubes de carbone

L'*intercalation* et le *dopage* consistent en l'insertion d'un hétéroatome ou d'une molécule au sein d'un matériau. Généralement on parle de dopage quand l'interaction entre le réseau hôte et l'élément inséré est forte et d'intercalation lorsqu'elle est plus faible, l'insertion étant dans ce cas réversible. Les deux se pratiquent pour l'ensemble des phases carbonées, excepté le diamant qui ne donne pas de composés d'intercalation. Pour le graphite notamment, les premières synthèses de composés intercalés datent des années vingt [60, 61] mais leur structure ne sera définitivement identifiée que dans les années soixante dix [62]. Pour ces composés l'intercalant était un alcalin: césium, rubidium, potassium ou lithium [63]. Ces atomes, que l'on appelle *intercalat*, se placent entre les plans de graphène pour former des composés à structure lamellaire. Selon l'alternance des couches carbone-intercalat on peut former différents *stades* d'intercalation, le stade 1 correspondant au cas où l'on a une parfaite alternance entre plan de graphènes et couche d'intercalats.

Des mécanismes de transfert de charge lors de l'intercalation peuvent modifier les propriétés électroniques du graphite, donnant selon les cas un caractère métallique ou isolant. Le caractère amphotère du graphite lui permet d'accepter des intercalats donneurs d'électrons (métaux alcalins comme le lithium, le cesium, le rubidium, le potassium et dans une moindre mesure le sodium) ou accepteurs d'électrons (halogènes comme le fluor et le brome), les mécanismes de transfert de charge entraînant alors un déplacement du niveau de Fermi.
Notons que le graphite intercalé au lithium est largement employé aujourd'hui dans les électrodes négatives des accumulateurs à ions lithium.
Les fullerènes peuvent eux aussi être dopés. On distingue alors 3 types de dopages. Le premier type est dit dopage *substitutionel*, un des atomes de carbone de la molécule fullerène est remplacé par un atome dopant. Le deuxième type est dit *endohedral*. Le dopant se trouve enfermé dans une cage de fullerène. Enfin le dernier type de dopage est dit *exohedral*, le dopant se place entre les molécules fullerènes. C'est ce dernier type de dopage qui se rapproche le plus des composés d'intercalation du graphite [64]. L'une des conséquences les plus spectaculaires de ce type de dopage est la découverte de composés supraconducteurs à haute température critique pour des composés de type M_3C_{60} ou M désigne un atome alcalin. Un tel comportement n'a pas été observé pour le C_{60} pur. La découverte de la supraconductivité des fullerènes dopés a entraîné un regain d'intérêt de la communauté scientifiques pour ce type de phase. Notons que les fullerènes dopés ne sont pas les seules phases carbonées dopées présentant un caractère supraconducteur. Une étude récente [65] a montré que le diamant dopé au bore synthétisé à haute pression et haute température présente lui aussi un caractère supraconducteur avec une température critique de 4 K.

1.4.1 Généralités

De manière analogue aux fullerènes il existe trois types de dopage pour les nanotubes de carbone: substitutionel, endohedral et exohedral. Le dopage substitutionel, notamment par des atomes de bore ou d'azote, présente un intérêt fondamental pour les nanotubes de carbone mais ne sera pas détaillé ici. Les nanotubes de carbone conservent le caractère amphotère du graphite et peuvent donc être dopés avec des accepteurs ou des donneurs d'électrons. Il est possible de doper les nanotubes monoparois et multiparois. Au cours de ma thèse je n'ai étudié que les nanotubes monoparois dopés et je me limiterai donc ici à ce type de tubes. J'invite le lecteur curieux à consulter les références bibliographiques s'il désire avoir d'autres précisions [66, 67]. Il existe différents sites pour placer l'élément étranger schématisés sur la figure 1.24.

Dans un fagot de nanotubes monoparois il en existe trois: dans les tubes, ce

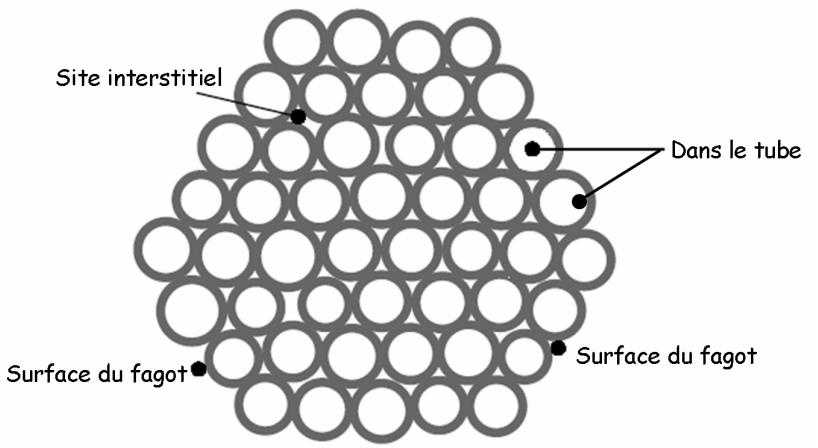

FIG. 1.24 – *Les différents sites d'intercalation*

qui correspond en fait au dopage ou intercalation endohedral, dans l'espace interstitiel situé entre les tubes et à la surface du fagot. Une partie des travaux concernant le dopage des nanotubes de carbone consiste à déterminer dans quel(s) site(s) se situe l'intercalat [68].
Au cours de mes travaux j'ai travaillé avec essentiellement quatre types d'intercalat: le rubidium, l'iode, le C_{60} et l'argon. Pour les deux premiers l'intercalation s'accompagne d'un transfert de charge alors qu'il n'y en a pas pour les deux autres.
Le rubidium est un métal alcalin donneur d'électrons. Les premiers dopages réalisés avec ce type d'éléments chimiques ont été réalisés par Lee *et al* [69] en 1997 avec du potassium. L'emplacement exact ou se placent les atomes de rubidium n'est pas clairement établi et de nombreuses études donnent des résultats contradictoires. Une étude récente de spectroscopie d'absorption de rayons X semble indiquer que les atomes de rubidium se situent préférentiellement dans les tubes et à la surface des fagots [70]. Il semble en fait que les résultats expérimentaux dépendent fortement de la cristallinité des tubes et de l'éventuel présence de défauts. Quoiqu'il en soit ce type de dopage s'accompagne d'un transfert de charge clairement mis en évidence expérimentalement [71]. En pratique le dopage au rubidium est réalisé en phase vapeur en utilisant un four à gradient de température [68]. La saturation s'obtient après 48 h de dopage. L'échantillon ainsi obtenu n'est pas stable à l'air et doit être manipulé en boîte à gants.
L'iode est un halogène accepteur d'électrons. Les premières tentatives de dopage des nanotubes avec l'iode ont été réalisées de manière similaire aux

alcalins, c'est à dire en phase vapeur. Les résultats expérimentaux ont montré que dans ce cas l'iode ne s'intercale pas [71]. Par la suite d'autres études ont été menées utilisant des techniques de dopage en phase liquide. Les résultats expérimentaux ont cette fois montré que l'iode s'intercalait bien [72, 73]. Comme pour le rubidium les emplacements d'intercalation de l'iode ne sont pas clairement définis et sont encore sujets à controverse dans la communauté scientifique.
Un cas original d'intercalation concerne les nanotubes et les fullerènes. La sublimation d'une cible en graphite à l'aide d'un laser pulsé permet de produire simultanément des fullerènes et des nanotubes. En 1998 Smith *et al.* [74] eurent l'idée d'observer par microscopie électronique haute résolution les produits résultants de ce type de synthèse. Ils observèrent des nanotubes monoparois dans lesquels des fullerènes avaient été encapsulés un peu à la manière de petits pois (*peapods* en anglais qui est le terme utilisé depuis pour ce type de structure). A l'époque le taux de remplissage des tubes était extrêmement faible mais depuis un processus de synthèse à haut rendement a été développé [75]. Des clichés de microscopie électronique sont présentés sur la

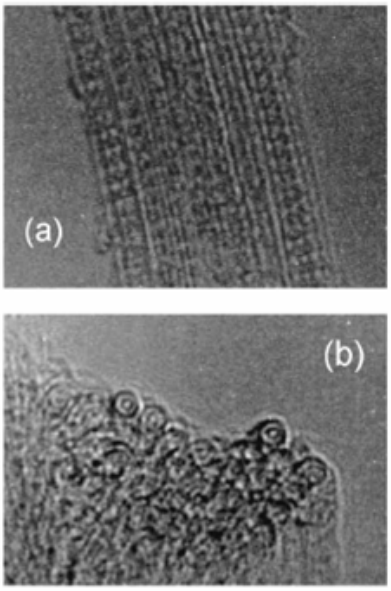

FIG. 1.25 – *Clichés de microscopie de peapods [75]. En (a) on observe un fagot de nanotubes remplis de fullerènes et en (b) une coupe transverse d'un autre fagot.*

figure 1.25. Notons que sous l'effet de la température ou d'un bombardement électronique les molécules de fullerènes intercalées coalescent et l'on a forma-

tion de nanotubes biparois.
Le dernier cas présenté est un peu particulier et concerne l'intercalation d'argon. L'argon est un gaz rare extrêmement inerte chimiquement. Il est utilisé comme milieu transmetteur de pression pour les expériences en cellule à enclumes diamant. Plusieurs études ont été menées sur l'intercalation d'argon à pression ambiante [76, 77]. Elles ont montré que dans le cas de nanotubes monoparois non purifiés l'argon ne pénètre pas dans les tubes et choisi préférentiellement comme site d'intercalation les espaces intersitiels et la surface du fagot. En revanche dans le cas d'échantillons purifiés l'argon pénètre dans les tubes. Ce résultat est la conséquence de la présence de nombreux défauts apparus lors de l'attaque acide du processus de purification. Nous verrons par la suite l'influence que peut avoir la présence d'argon dans les tubes sur l'analyse des données expérimentales.

1.4.2 Spectroscopie Raman des nanotubes dopés

Les mécanismes de transfert de charge consécutifs au dopage modifient les propriétés électroniques des nanotubes. Une conséquence directe en est la modification du spectre Raman [71]. Sur la figure 1.26 est schématisée la

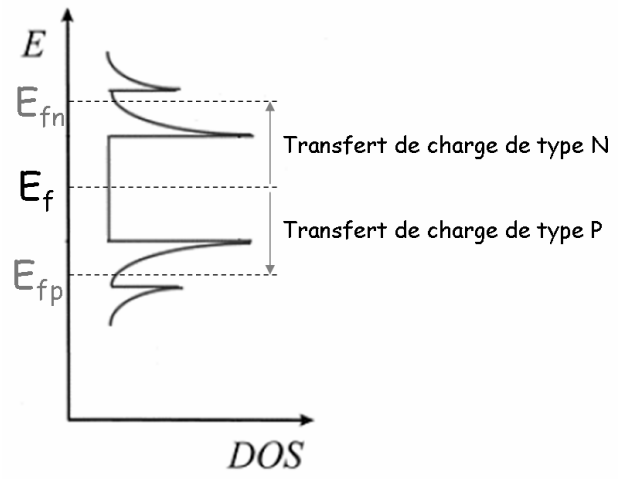

FIG. 1.26 – *Mise en évidence du transfert de charge dans le cadre d'un modèle de bande rigide. Dans le cas d'un apport d'électrons (transfert de charge de type N) le niveau de Fermi est déplacé vers les plus hautes énergies. Il est déplacé vers le bas pour un transfert de type P. On note que dans un cas comme dans l'autre les transitions électroniques entre singularités de van Hove ne sont plus possibles.*

densité d'états électroniques d'un nanotube. Si l'on dope avec une espèce

donneuse d'électrons, le niveau de fermi est déplacé vers le haut, il est déplacé vers le bas dans le cas d'une espèce accepteuse d'électrons. Dans un cas comme dans l'autre les transitions entre singularités de Van Hove ne sont plus possibles, le nanotube perd alors son caractère résonnant. Cette perte de résonance est clairement visible par spectrocopie d'absorption et spectroscopie Raman.

Dans le cas d'un dopage à l'iode le spectre Raman est fortement modifié

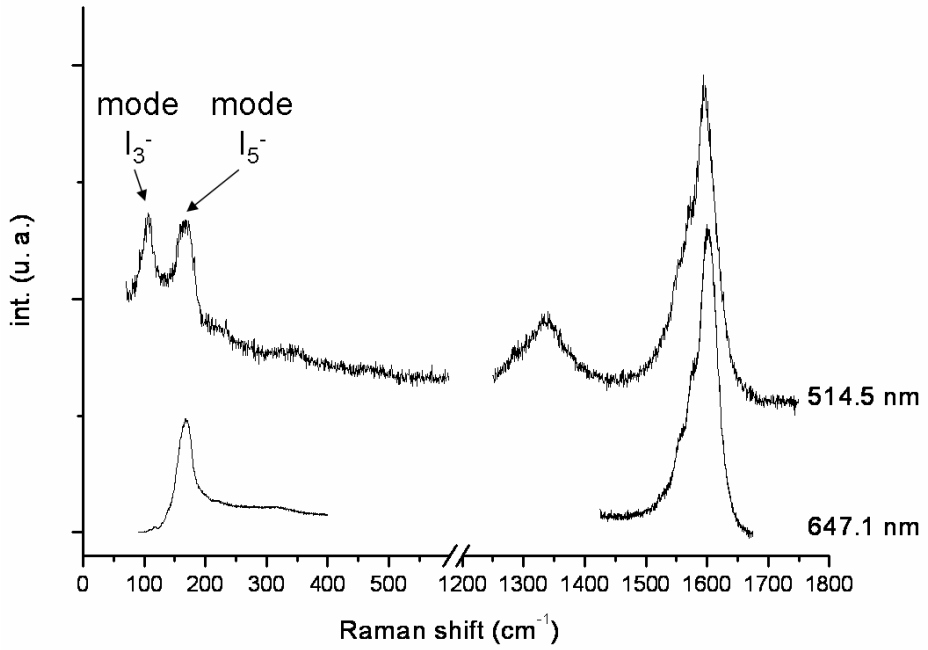

FIG. 1.27 – *Spectre Raman des nanotubes dopés à l'iode. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm et 647,1 nm (spectres réalisés au LCVN, Montpellier). On remarque que les profils des modes hautes fréquences sont devenus indépendants de la longueur d'onde d'excitation, conséquence de la perte de résonance suite au transfert de charge. L'iode étant résonnant pour la longueur d'onde d'excitation utilisée ici (514.5 nm), les modes I_3^- et I_5^- sont bien visibles.*

(figure 1.27). Dans la région basse fréquence on a apparition de deux modes situés l'un à 170 cm^{-1} et l'autre à 105 cm^{-1}. Ces modes ont été identifiés comme modes de vibration des molécules I_3^- et I_5^- [78]. Au niveau des modes TM on observe un déplacement vers les plus hautes fréquences. De plus lorsque l'on change la longueur d'onde les profils de ces modes varient très peu. Tous ces effets sur le spectre Raman sont la conséquence du transfert de charges et de la perte de résonance.

On observe des effets similaires dans le cas d'un dopage au rubidium: Les modes RBM ont une intensité très faible comparée au tubes bruts, les modes TM se déplacent vers les plus basses fréquences et présentent une composante Breit Wigner Fano très intense [79]. De nouveaux pics à l'intensité faible apparaissent dans la zone intermédiaire. L'indépendance du spectre Raman avec la longueur d'onde d'excitation confirme la perte de résonance. Ces effets importants observés dans le cas d'un dopage sont le résultat du transfert de charge.

Chapitre 2

Les nanotubes de carbone sous pression

Mes premiers travaux expérimentaux au cours de cette thèse ont porté sur l'étude par spectroscopie Raman des nanotubes de carbone sous pression. Comme nous allons le voir dans ce chapitre de nombreuses études antérieures avaient déjà été réalisées sur ce sujet. Les théoriciens, et particulièrement ceux de la communauté *ab initio*, s'intéressent en effet aux nanotubes monoparois en tant qu'objet nanométrique simple afin de comprendre les particularités du monde nanostructuré. Appliquer de hautes pressions est un moyen d'agir avec des énergies considérables au niveau atomique sur ce nano-objet et permettant la confrontation des modèles avec les données expérimentales. Il s'agit dès lors de comprendre le comportement des nanotubes monoparois sous pression aussi bien d'un point de vue mécanique (transition de phase, réversibilité après cycle haute pression) qu'électronique. Malheureusement et comme il a été évoqué dans le chapitre précédent les échantillons de nanotubes monoparois offrent des caractéristiques extrêmement sensibles à leur mode de synthèse. Les travaux antérieures présentent alors une diversité de résultats parfois contradictoires qui rendent une interprétation délicate.
Par rapport aux nanotubes multiparois, les nanotubes monoparois offrent plusieurs particularités: leur organisation en fagots laisse espérer l'existence de transitions de phase sous pression, objets de plusieurs études théoriques. De plus d'un point de vue expérimental leur spectre Raman est plus riche (présence de modes RBM assez intenses) et il est possible d'obtenir des informations sur leur organisation par diffraction de rayons X. De fait tous nos échantillons seront bien caractérisés par différentes techniques (Spectroscopie Raman, diffraction de rayons X et de neutrons) afin de disposer dès le départ d'un maximum d'information sur leurs propriétés.
Pour essayer d'améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu sous

l'action de la pression et pour peut être expliquer l'origine de la diversité de résultats nous avons essayé de systématiser nos expériences en étudiant l'influence de la longueur d'onde d'excitation, de l'origine des nanotubes et du milieu transmetteur de pression. Ce sont les résultats de ces travaux que je vais présenter dans ce chapitre.
Afin de bien comprendre le contexte de nos expériences, la première partie, essentiellement bibliographique, présentera l'ensemble des études expérimentales et théoriques antérieures.
La seconde partie portera sur l'étude de l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur des nanotubes monoparois purifiés en utilisant l'argon comme milieu transmetteur de pression. Deux longueurs d'excitation seront utilisées: 514,5 nm et 632,8 nm.
Enfin la dernière partie montrera l'influence que peuvent avoir l'origine des tubes et le milieu transmetteur de pression. Nous présenterons des travaux concernant des échantillons de nanotubes monoparois synthétisés par arc électrique mais dont un seul type a subit un processus de purification. Trois milieux transmetteurs de pression différents ont été employés: l'argon le mélange 4:1 méthanol éthanol et l'huile de paraffine.

2.1 Un point sur les connaissances actuelles

L'étude des nanotubes de carbone sous pression en tant qu'objets quasi-unidimensionnels présente un intérêt fondamental. La connaissance des paramètres gouvernant la stabilité mécanique sont importantes pour les éventuelles applications visant à exploiter les remarquables propriétés des nanotubes dans ce domaine. Pour indication le module d'Young de nanotubes de carbone monoparois organisés en fagot est estimé à environ 1 TPa [80], mais il est très difficile à déterminer expérimentalement et semble dépendre du mode de synthèse.
Les premiers travaux sous pression datent de la fin des années 1990. Il s'agissait alors de comprendre l'influence du caractère nanométrique et de la courbure du plan de graphène sur l'évolution des liaisons carbone-carbone sous pression et d'observer d'éventuelles transitions de phases. Certaines études se sont également portées sur les propriétés de transport des nanotubes de carbone et notamment l'évolution de leur conductivité électrique sous pression. Très rapidement les multiples études ont montré une très grande diversité de résultats. Un point cependant était rapidement acquis expérimentalement: les nanotubes de carbone peuvent subir des transitions de phase sous pression. Plusieurs équipes théoriques se sont également penchées sur la question dans l'espoir de mieux comprendre les résultats expérimentaux.

Dans cette partie je vais tacher de faire le point sur les travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux qui ont été réalisés par la communauté scientifique dans ce domaine. Au cours de ma thèse je me suis surtout intéressé aux propriétés structurales des nanotubes, les travaux concernant les propriétés de transport ne seront donc que brièvement évoquées.

2.1.1 Les études théoriques

Les premières études théoriques sur les nanotubes de carbone monoparois sous pression hydrostatique ont été réalisées en 1999 [81]. Elles étaient couplées à des travaux expérimentaux de spectroscopie Raman sous pression et faisaient appel à des méthodes de calcul de *dynamique moléculaire*[1] basées sur un modèle de *liaisons fortes*. Cette première étude montrait l'importance des interactions inter-tubes de type van der Walls. Une transition de phase était observée expérimentalement à 1,5 GPa mais les calculs ne semblaient pas la prédire et aucune supposition n'était alors faite sur sa nature.

Par la suite d'autres études théoriques s'intéressèrent au comportement des nanotubes sous pression. Différentes méthodes de calcul furent employées et on peut citer notamment la dynamique moléculaire classique [82, 83], les méthodes de calcul dites *ab initio* [84–87], approximation des milieux continus [88, 89] voir une combinaison de l'ensemble de ces techniques [90]. Les résultats présentent une très forte disparité, conséquence des approximations des différents modèles choisis et des contraintes liées au mode de calcul. Un résultat commun se dégage néanmoins de l'ensemble de ces travaux: quel que soit le type de calcul, des tubes monoparois placés dans un fagot subissent sous pression une transition de phase structurale. Cette transition consiste en un changement de forme de la section des tubes. Comme indiqué sur la figure 2.1 toute une gamme de sections différentes ont été proposées.

1. Une simulation de dynamique moléculaire consiste à calculer l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Ces simulations servent de modèles structuraux et dynamiques pour la compréhension de résultats expérimentaux. Dans ces simulations, le temps évolue de manière discrète et l'on souhaite connaître la position et la vitesse des particules à chaque pas de temps. Le calcul des forces d'interaction entre les particules permet de déterminer l'évolution des vitesses, et donc des positions, en utilisant les lois de la dynamique classique de Newton discrétisées. La méthode utilisée pour calculer les forces d'interaction (ou le potentiel dont elles dérivent) caractérise une simulation. Par exemple on parle de dynamique moléculaire *ab initio* si le potentiel est calculé à partir des premiers principes de la mécanique quantique. Si en revanche les forces dérivent d'un potentiel fixé empiriquement, on parlera de dynamique moléculaire *classique*. La dynamique moléculaire s'applique aussi bien à des systèmes isolés (molécules) qu'à des systèmes de grande taille. Néanmoins, les capacités de calcul étant limitées, le nombre de particules dans une simulation l'est aussi. [13].

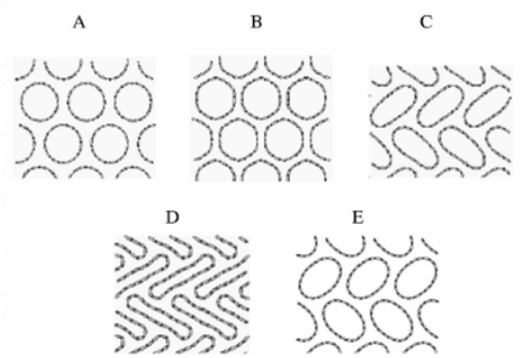

FIG. 2.1 – *Différentes sections de nanotubes de carbone (10,10) monoparois dans un fagot (d'après S. P. Chan et al. [86]). A est la forme stable à pression ambiante. B est une phase métastable obtenue à assez faible pression (1 GPa environ), précédant pour des pressions un peu plus élevées une ovalisation de type C ou E. La forme D est obtenue à très haute pression, de l'ordre de la quinzaine de GPa.*

A pression ambiante tous les tubes sont censés avoir une section circulaire[2] (figure 2.1 A). Selon les conditions de pression, le diamètre et la chiralité des tubes considérés, cette section peut fortement varier. On peut citer notamment la section hexagonale (figure 2.1 B), des formes plus ou moins ovalisées (figure 2.1 C et E) et tout un ensemble de sections plus originales les unes que les autres (des formes de cacahouètes ont été envisagées [82]). Les gammes de pression d'existence de ces phases dépendent des méthodes de calculs. A partir d'un modèle de milieu continu un diagramme de phase dépendant essentiellement du diamètre des tubes a été proposé [89]. Dans l'ensemble les calculs considèrent que les transitions se produisent à basse pression, aux alentours de 1 ou 2 GPa. Si l'on continue à augmenter la pression il a été proposé la formation de liaisons intertubes [84, 87, 89] comme, par exemple, indiqué sur la figure 2.2.

Une étude de Elliot *et al* [82] précise que l'ensemble de ces transitions dépend essentiellement du diamètre des tubes et non de la chiralité (voir figure 2.3). Les calculs théoriques permettent de mieux comprendre les données expérimentales mais ils ont cependant leurs limites. Notamment dans toutes les études évoquées il n'y a pas de distribution de diamètre des tubes dans un fagot. De plus, en général tous les tubes ont la même chiralité donc les même propriétés de symétrie. On peut ainsi aisément comprendre que les calculs réalisés sur un fagot de tubes tous compatibles avec la symétrie hexagonale

2. Ce qui n'est pas forcément toujours vrai: des tubes à section hexagonale ont déjà été observés [91].

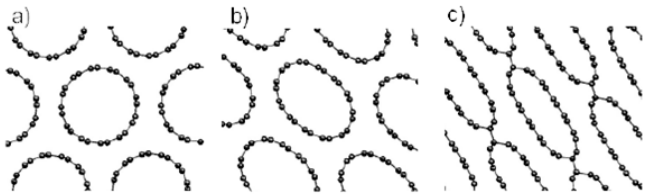

FIG. 2.2 – *Formation de liaisons intertubes (d'après S. Reich et al. [87]). La forme a) est celle stable à pression ambiante et b) à 7 GPa. La forme c) est proposée pour des pressions de l'ordre de 3,5 GPa si des liaisons intertubes sont possibles.*

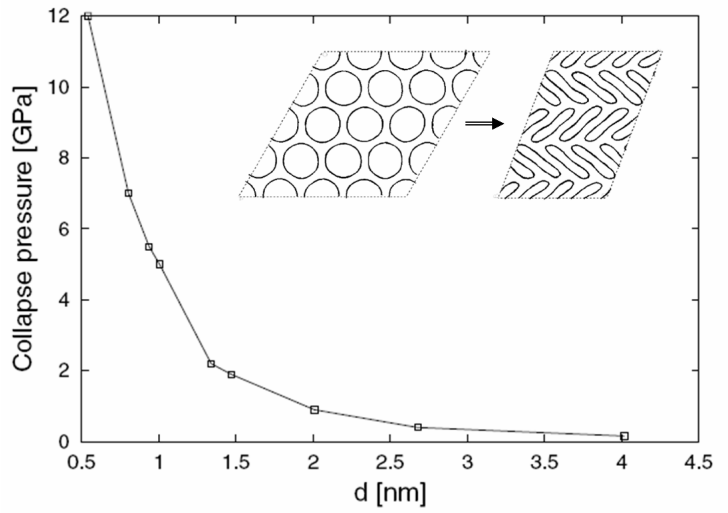

FIG. 2.3 – *Evolution de la pression de transition en fonction du diamètre (d'après J. Elliot et al. [82]). Les calculs font appel à des techniques de dynamique moléculaire classique. La pression de transition semble indépendante de la chiralité du tube considéré.*

montrent que les tubes adoptent sous pression une section hexagonale. De plus très peu de calculs considèrent l'existence d'un milieu transmetteur de pression, qui nous le verrons par la suite, joue un rôle fondamental. On sait notamment que l'argon qui est couramment employé comme milieu transmetteur de pression peut, dans certaines conditions particulières, pénétrer dans les tubes [77]. Or dans tous les modèles évoqués les tubes sont vides. Une seule étude considère la présence d'un milieu transmetteur *autour* des tubes [90]. On peut raisonnablement supposer que la présence de molécules ou d'atomes du milieu dans les tubes peut empêcher leur effondrement et favoriser au contraire la section circulaire au détriment d'autres offrant un

moins bon rapport section/périmètre. Des calculs réalisés par Xia *et al* [92] sur de l'hydrogène encapsulé dans les nanotubes ont montré que la présence de molécules à l'intérieur des tubes pouvait être responsable de forces de pression sur les tubes. Enfin tous les tubes considérés dans les calculs sont parfaits. Or on a vu précédemment que des tubes qui ont subi un processus de purification présentent de nombreux défauts. L'étude de Xia *et al* montre que les défauts dans la structure des nanotubes sont des points de faiblesse structurale vis à vis de contraintes.

Les nanotubes de carbone sous pression forment un système très intéressant à étudier d'un point de vue théorique, mais particulièrement délicat. Si l'on veut réaliser des calculs *ab initio* il faut se limiter à des systèmes de l'ordre d'une centaine d'atomes. Dans ce cas il ne sera évidemment pas possible de traiter l'ensemble d'un fagot et il faudra faire des approximations, comme celle de considérer qu'un fagot est constitué de nanotubes d'une même chiralité et donc d'un même diamètre. On peut également traiter les nanotubes comme un milieu continu. Même si cette approximation peut sembler discutable pour un système dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre du nanomètre, il est possible de réaliser avec une certaine validité ce type de calcul pour les nanotubes [88]. L'un des inconvénients de cette approche est que les propriétés de symétrie des tubes sont complètement ignorées. En fait, comme souvent pour des calculs théoriques, tout est affaire de compromis et il faut choisir les grandeurs pertinentes qui vont intervenir au premier plan.

Tous les calculs précédemment évoqués s'intéressent aux propriétés géométriques des nanotubes de carbone sous pression mais très peu se sont intéressés aux changements des propriétés électroniques induits par les différentes transitions de phases. Ce point est important car la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone dépend de leur structure électronique. En 1996 Charlier *et al* [93] s'intéressaient aux propriétés électroniques de tubes polygonalisés. Cette étude *ab initio* montrait qu'une transition semi-conducteur métallique pouvait se produire et que l'ensemble des propriétés électroniques en était affecté (voir figure 2.4). Une autre étude théorique réalisée par Lammert *et al* [94] en 2000 sur des tubes effondrés (voir figure 2.5) montrait qu'une telle déformation pouvait induire des transitions isolant-métal ou au contraire métal-isolant selon la chiralité. L'étude menée par Capaz *et al* [90] en 2004 a montré que des tubes ayant subi une ovalisation sous pression ont des propriétés électroniques modifiées. Notons également que plusieurs études théoriques se sont également intéressées aux propriétés électroniques de nanotubes soumis à des contraintes uniaxiales. Les études menées par Heyd *et al* [95] et Charlier *et al* [96] ont montré que dans de telles conditions le gap des nanotubes semiconducteur diminue avec la contrainte avec une transition

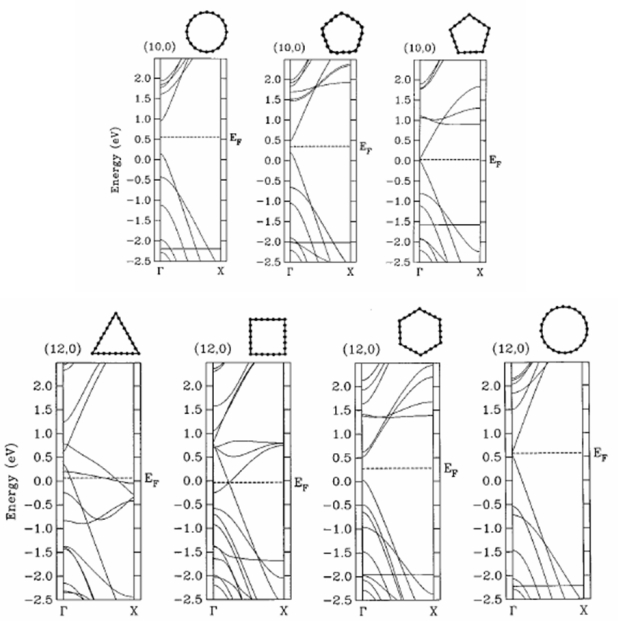

FIG. 2.4 – *Densités d'états électroniques de tubes polygonalisés (d'après J. C. Charlier et al. [93]). Certaines de ces sections sont difficilement envisageables en réalité, comme par exemple le carré ou le triangle. Cependant des formes comme le pentagone ou l'hexagone sont elles parfaitement possibles. Les calculs montrent clairement des changements de propriétés électroniques.*

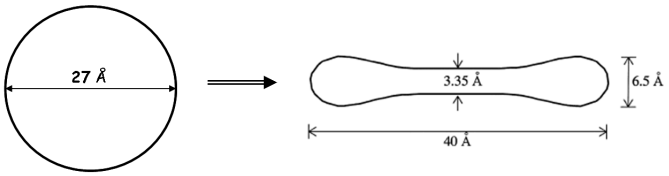

FIG. 2.5 – *Un exemple de tube effondré (d'après P. E. Lammert et al. [94]). Notons que le tube considéré est de gros diamètre (2,7 nm).*

isolant-métal possible. En revanche les tubes métalliques armchair semblent peu affectés. Même si ces études ne s'appliquent pas en apparence aux conditions d'hydrostaticité recherchées expérimentalement, elles possèdent un intérêt certain dans la mesure où il existe toujours des contraintes uniaxiales dans les expériences à haute pression.

2.1.2 Les études expérimentales

Différentes techniques expérimentales sont employées pour étudier les nanotubes de carbone monoparois sous pression. Dans ces travaux les caractéristiques des échantillons ne sont pas toujours bien précisées: mode de synthèse, distribution en diamètre, taille des fagots, présence de défauts ou pas etc... ce qui peut parfois compliquer l'interprétation cohérente des résultats.
La première étude par diffraction de rayons X a été réalisée en 2000 par Tang *et al.* [97] et a été suivie par d'autres travaux. Dans l'ensemble, et comme nous allons le voir, les résultats sont assez contradictoires. L'étude de Tang *et al* prétendait l'existence d'une transition irréversible vers 4 GPa en raison de la disparition de la raie (10). Sharma *et al* [98] en 2001 observaient cette disparition pour des pressions bien supérieures et concluaient à une transition réversible à 10 GPa (figure 2.6). L'utilisation du rayonnement synchrotron très intense par Kawasaki *et al.* [99,100] en 2004 leur permettait d'obtenir des diffractogrammes plus nets. S'ils observaient bien une diminution progres-

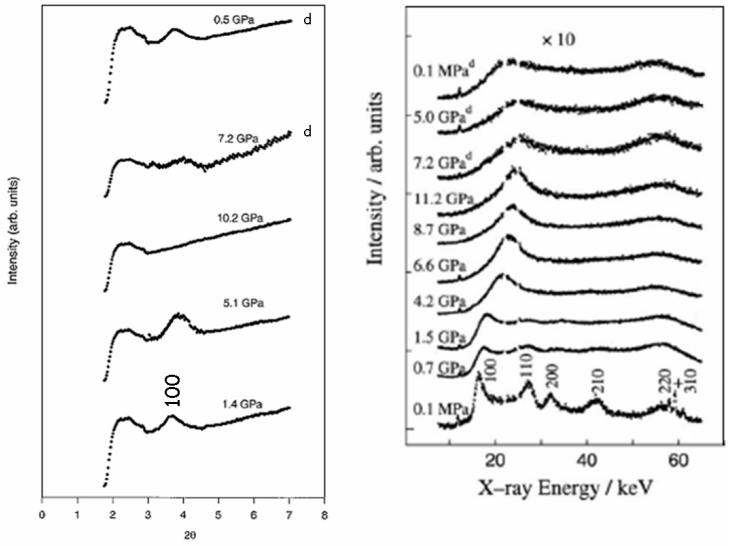

FIG. 2.6 – *Clichés de diffraction de nanotubes en fonction de la pression. A gauche en utilisant une source de rayons X classique et comme milieu transmetteur un mélange méthanol-éthanol (d'après S. M. Sharma et al. [98]) et à droite le rayonnement synchrotron sans milieu transmetteur (d'après S. Kawasaki et al. [99]). d indique que l'on baisse la pression.*

sive de l'intensité des pics de diffraction avec la pression, aucun changement abrupt (apparition ou disparition de pics) dans les clichés de diffraction ne leur permettait de conclure sur l'existence de transition de phase structurale.

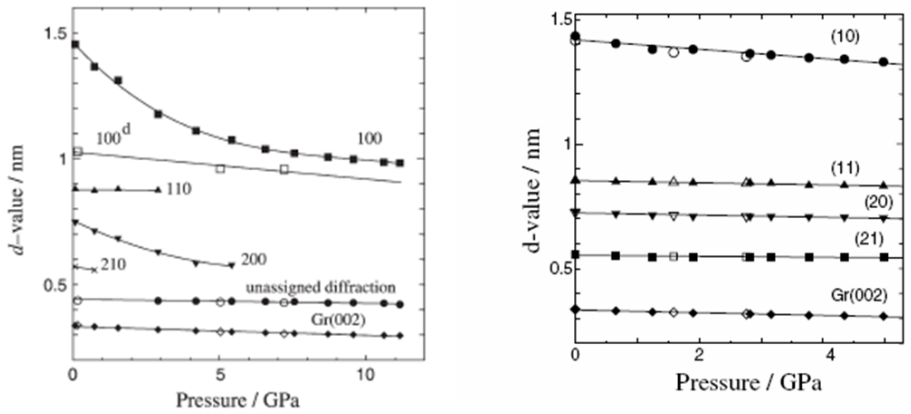

FIG. 2.7 – *Déplacement des raies des diffractogrammes en fonction de la pression (d'après S. Kawasaki et al. [99, 100]). A gauche dans des conditions de bonne hydrostaticité (mélange méthanol éthanol) et à droite dans des conditions de pression uniaxiale. L'influence des conditions d'hydrostaticité apparaît clairement sur le déplacement des raies avec la pression.*

En revanche leur étude montrait l'importance des conditions d'hydrostaticité comme on peut le voir sur la figure 2.7: le déplacement des raies associées aux différents plans de diffraction dépend de l'emploi d'un milieu transmetteur de pression.
Une étude par diffraction de neutrons a également été réalisée par Rols *et al* [101] en 2001 jusque 5 GPa. L'absence de milieu transmetteur ne permettait pas de garantir une bonne hydrostaticité de la pression transmise. La variation de la raie (10) du cliché de diffraction était interprétée comme le signe de la polygonisation progressive des tubes pour des pressions aux alentours de 5 GPa.
Plusieurs équipes se sont également intéressées aux mesures de résistivité des nanotubes monoparois sous pression [102–105]. Les résultats de quelques uns de ces travaux sont présentés sur la figure 2.8. Les mesures montrent l'existence de deux régimes: le premier correspond à une très forte diminution de la résistivité pour des pressions inférieures à 2 GPa. Le second régime correspond à une légère augmentation de la resistivité avec la pression. Pour des pressions supérieures à 2 GPa une chute de la résistivité à basse température est observée laissant supposer un comportement supraconducteur [104]. Les difficultés de ces mesures viennent de la présence d'impuretés métalliques qu'il est assez difficile d'éliminer complètement, même après purification.

Référence	Expérience	Type de tubes	Milieu transmetteur	Pression de transition
Tang *et al.* [97]	Diffraction de rayons X (synchrotron)	ablation laser 1,4 nm (non purifiés)	4:1 méthanol éthanol	4 GPa
Sharma *et al.* [98]	Diffraction de rayons X	arc électrique 1,4 nm (non purifiés)	4:1 méthanol éthanol	10 GPa
Kawasaki *et al.* [99, 100]	Diffraction de rayons X (synchrotron)	ablation laser (1,4-1,5 nm) (purifiés ou non)	pas de milieu ou 4:1 méthanol éthanol	pas de transition observée
Rols *et al.* [101]	Diffraction de neutrons	arc électrique 1,3 ± 0,2 nm (non purifiés)	pas de milieu	5 GPa

TAB. 2.1 – *Résumé des différents travaux de diffraction de rayons X et de neutrons sous pression.*

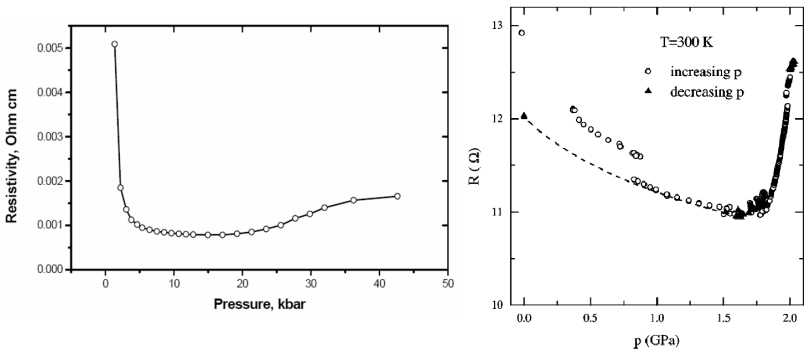

FIG. 2.8 – *Mesure de la résistivité sous pression (d'après A. D. Bozkko et al. [102] et R. Gaal et al. [103]). Les comportements observés pour ces deux études sont très similaires: une première étape où la résistivité diminue fortement avec la pression puis un deuxième régime où elle augmente très légèrement. Dans ces deux études réalisées en piston cylindre aucun milieu transmetteur n'était employé.*

La technique qui a été de loin la plus employée pour caractériser les nanotubes sous pression est la spectroscopie Raman. Associée à l'utilisation de la *cellule à enclumes de diamant* elle permet de caractériser les nanotubes de carbone pour des pressions très élevées dans de bonnes conditions

d'hydrostaticité. La première étude remonte à 1999 [81]. Le milieu transmetteur employé était un mélange 4:1 méthanol éthanol et la longueur d'onde d'excitation 514,5 nm (2,41 eV). A une telle énergie et pour les diamètres considérés ce sont les nanotubes semi-conducteurs qui sont résonnants (voir chapitre 1). La conclusion de cette première étude était qu'une perte de résonance pouvait se produire pour les nanotubes de carbone monoparois. Par la suite plusieurs autres équipes s'intéressèrent à la spectroscopie Raman des nanotubes sous pression et de nombreux travaux furent publiées [106–113]. Un premier article de revue sur ces travaux fut publié en 2003 [114]. Pour ces études différents milieux transmetteurs furent employés: mélange méthanol éthanol, eau, hélium ou pas de milieu. La plupart de ces études furent menées en utilisant une seule longueur d'onde, généralement 514,5 nm. Selon les groupes les tubes avaient des origines différentes (synthèse par arc électrique, ablation laser, ayant subi ou non un processus de purification). Devant une telle diversité de conditions expérimentales les résultats présentent eux aussi une grande diversité. Deux grandes familles de résultats contradictoires se dégagent de l'ensemble de ces travaux. La première considère qu'une transition caractérisée par la disparition des RBM (ou tout du moins une forte diminution de leur intensité) et un changement de pente des TM (voir figure 2.10) se produit à des pressions comprises entre 1 et 3 GPa [81,107,110,113]. Cette transition est supposée correspondre au changement de section prédit par les calculs théoriques. Il est à noter cependant que certaines études ont observé les modes RBM pour des pressions de l'ordre de 8 GPa [110].
La deuxième famille de résultats montre la présence d'une transition à plus haute pression, aux alentours de 10 GPa [109] (voir figure 2.11). Elle se caractérise par un changement de pente des TM, la disparition des RBM n'étant pas interprétée comme le signe révélateur d'une transition. Les travaux de Karmakar *et al* [112] ont montré que les changements de pente des TM sont très sensibles aux conditions d'hydrostaticité (voir figure 2.12). L'ensemble des résultats des études antérieures sur la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone sous pression est résumé dans le tableau 2.2.

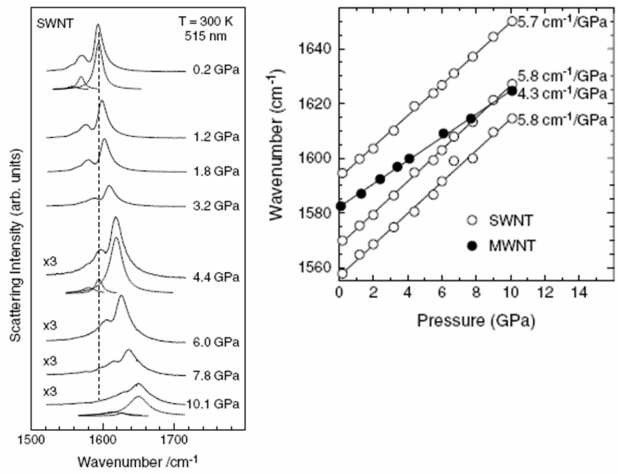

FIG. 2.9 – *Spectres des modes TM en fonction de la pression (d'après C. Thomsen et al. [106]). Dans cette étude la longueur d'onde d'excitation est 514,5 nm et le milieu transmetteur est un mélange 4:1 méthanol-éthanol. Le déplacement des modes TM avec la pression est parfaitement linéaire pour des pressions inférieures à 10 GPa.*

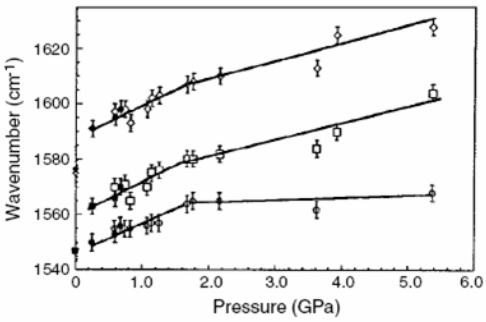

FIG. 2.10 – *Déplacement des modes TM en fonction de la pression (d'après M. J. Peters et al. [107]). Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. Milieu transmetteur: mélange 4:1 méthanol-éthanol. Un léger changement de pente apparaît vers 2 GPa, suggérant l'existence d'une transition de phase.*

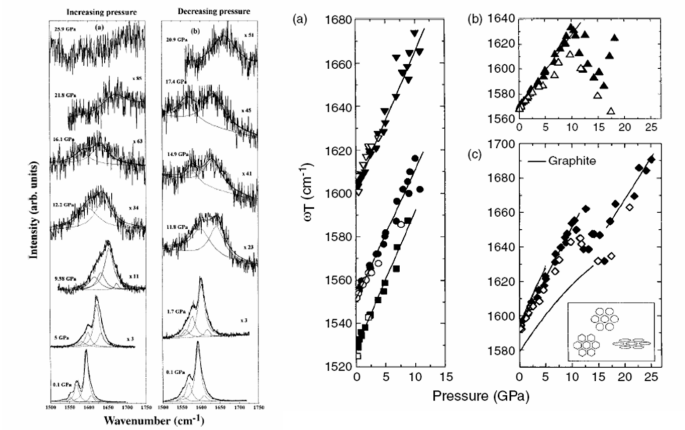

FIG. 2.11 – *Déplacement des modes TM en fonction de la pression (d'après P. V. Teredesai et al. [109]). Longueur d'onde: 514,5 nm Milieu transmetteur: mélange 4:1 méthanol éthanol. Une anomalie dans le déplacement des modes TM est clairement visible à 10 GPa.*

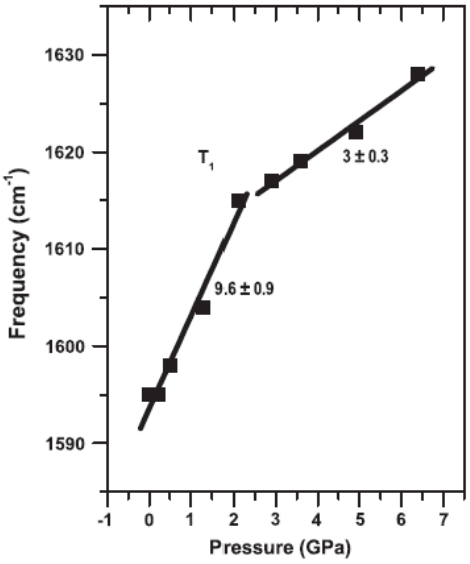

FIG. 2.12 – *Déplacement des modes TM en fonction de la pression dans des conditions non hydrostatiques (d'après S. Karmakar et al. [112]). Contrairement à la figure 2.10 le changement de pente à 2 GPa est flagrant. Il peut être la conséquence de l'absence de milieu transmetteur de pression.*

Référence	Type de tubes (synthèse et diamètre)	Milieu transmetteur	Longueur d'onde d'excitation	Pression de transition
Venkateswaran *et al.* [81]	ablation laser 1,4 nm (non purifiés)	4:1 Méthanol éthanol	514,5 nm	1,5 GPa
Thomsen *et al.* [106]	arc électrique (non purifiés)	4:1 Méthanol éthanol	514,5 nm	pas de transition
Peters *et al.* [107]	ablation laser 1,35 nm (non purifiés)	4:1 Méthanol éthanol	514,5 nm	1,7 GPa
Reich *et al.* [108]	arc électrique (non purifiés)	4:1 Méthanol éthanol	647,1 nm	pas de transition
Teredesai *et al.* [109]	arc électrique 1,2 nm (purifiés)	4:1 Méthanol éthanol et eau	514,5 nm	10 GPa
Venkateswaran *et al.* [110]	origines diverses	4:1 Méthanol éthanol et hélium	514,5 nm	2 GPa
Teredesai *et al.* [111]	arc électrique 1,2 nm (non purifiés)	4:1 Méthanol éthanol et eau	514,5 nm	pas de transition
Karamakar *et al.* [112]	arc électrique 1,5 nm (purifiés)	pas de milieu	514,5 nm	2 GPa

TAB. 2.2 – *Résumé des différents travaux expérimentaux. Il faut noter la très grande disparité de résultats concernant une éventuelle transition et les multiples origines des nanotubes de ces études.*

2.2 Aspects expérimentaux

2.2.1 La cellule à enclumes de diamant

C'est un système haute-pression développé aux États-Unis en 1959 [115]. Son principe général est d'appliquer une force sur deux diamants entre lesquels on place l'échantillon. La cellule que nous avons employé est dite *à membrane* [116]: on applique une pression d'Hélium sur une membrane qui transmet la force à un piston. L'enclume en diamant supérieure est solidaire de ce même piston. La pression d'hélium est générée par le *gonfleur*, petit système équipé d'une bouteille d'hélium sous pression ($P_{helium} \simeq 100$ bars), de vannes, d'un détendeur et d'un capteur de pression. Cette enclume appuie à son tour sur un joint métallique au centre duquel est percé un trou (typiquement 50-200 μm de diamètre) qui contient l'échantillon et le milieu transmetteur de pression. Une autre enclume en diamant est placé sous l'ensemble (voir figures 2.13 et 2.14). Le diamant étant le matériau le plus dur connu il est possible d'atteindre des pressions très élevées avec un tel système, de l'ordre de plusieurs mégabar [117]. L'inconvénient bien entendu est

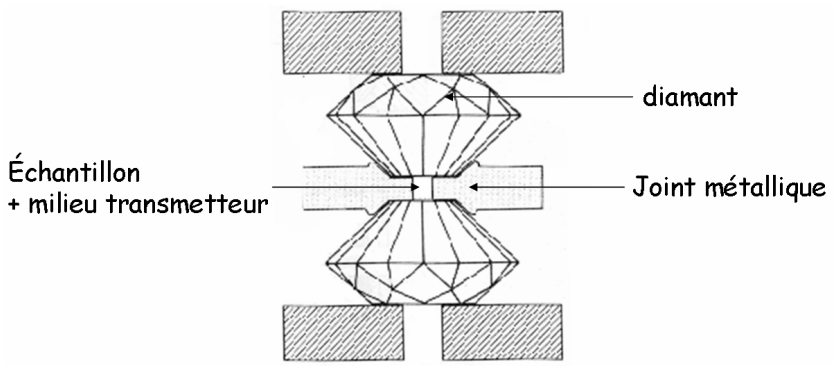

FIG. 2.13 – *Schéma d'une cellule à enclumes de diamant. Seule la partie centrale de la cellule est représenté. Il faut remarquer les dimensions de l'ensemble: la base d'un diamant fait 4 mm pour une hauteur de 2 mm. Le trou contenant l'échantillon a un diamètre typique de 50-200 μm et une hauteur de 30 μm.*

que les dimensions de l'ensemble sont limitées par la taille des enclumes en diamant. La dimension typique d'un échantillon est de l'ordre de quelques μm et on désigne la cellule à enclumes de diamant comme un système haute pression *petit volume*, par opposition à d'autres dispositifs qui seront évoqués

plus loin[3]. Un autre avantage de ce dispositif est qu'il permet de modifier les

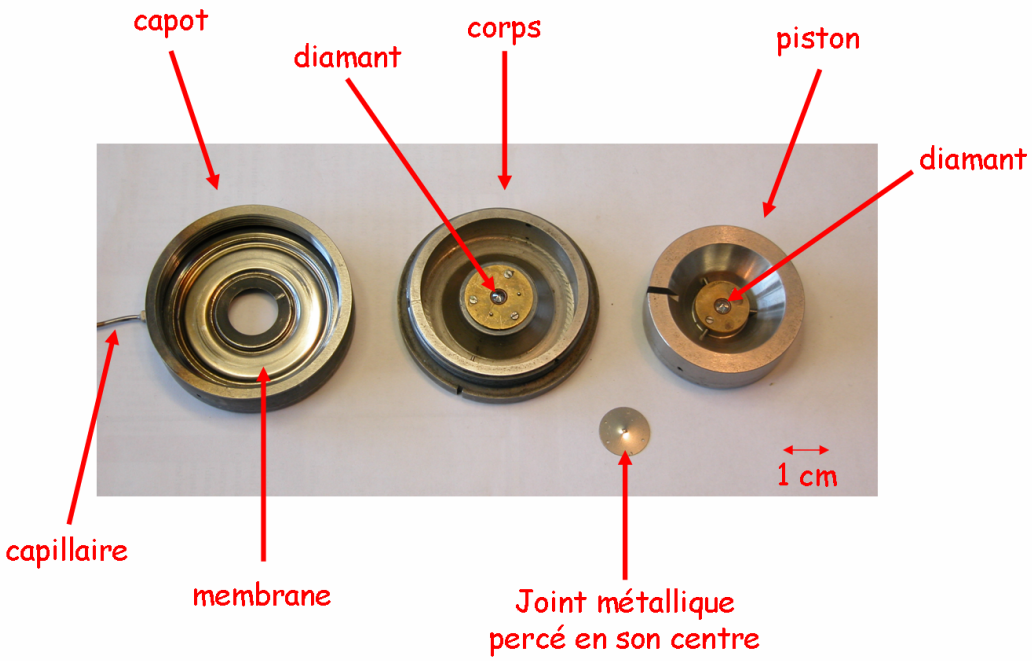

FIG. 2.14 – *La cellule à enclumes diamant "Sidoine" utilisée au cours de cette thèse. C'est une cellule à membrane.*

conditions d'hydrostaticité et l'environnement chimique par le choix du milieu transmetteur de pression. Il en existe plusieurs dont les caractéristiques principales sont résumées dans le tableau 2.3.

Les pressions limites d'hydrostaticité reportées dans le tableau ne sont pas faciles à déterminer et sont pour certaines sujet à discussion[4].
Le choix du milieu transmetteur doit être compatible avec le type de mesure envisagé, c'est à dire dans notre cas la spectroscopie Raman sur des nanotubes de carbone monoparois. La figure 2.15 est le spectre Raman de l'huile de silicone, un exemple de milieu particulièrement mal adapté pour nos expériences puisque de nombreux pics caractéristiques de l'huile se situent là où l'on attend le signal des nanotubes ! Par la suite nous avons utilisé l'argon et le mélange 4:1 méthanol éthanol qui eux ne présentent pas de modes Raman

3. Pour des informations complémentaires sur les cellules à enclumes de diamant j'invite le lecteur à consulter la référence [118].

4. La notion expérimentale de bonne hydrostaticité n'est pas claire. On peut la définir comme étant l'absence de contraintes uniaxiales ou comme l'homogénéité spatiale de toutes les contraintes. Selon l'approche les résultats peuvent être différents. Ainsi en pratique pour certains auteurs il n'est pas certain que le mélange méthanol-éthanol soit meilleur que l'argon.

Milieu	Pression maximale de bonne hydrostaticité à température ambiante (indiqué entre parenthèse la pression de solidification)
Huile de paraffine	2 GPa
Eau	2,5 GPa
Méthanol	8,6 GPa
4:1 Méthanol Éthanol	10,4 GPa (10,4 GPa)
16:3:1 Méthanol Éthanol Eau	14,5 GPa (14,5 GPa)
Hélium	60 GPa (11,8 GPa)
Argon	9 GPa (1,2 GPa)
Azote	13 GPa (2,4 GPa)

TAB. 2.3 – *Les milieux transmetteurs de pression [119, 120]. Pour certains milieux le solide obtenu après solidification peut encore être considéré comme suffisamment mou pour assurer d'assez bonnes conditions d'hydrostaticité. L'hélium est sans aucun doute le meilleur milieu transmetteur mais son utilisation nécessite un équipement permettant sa liquéfaction.*

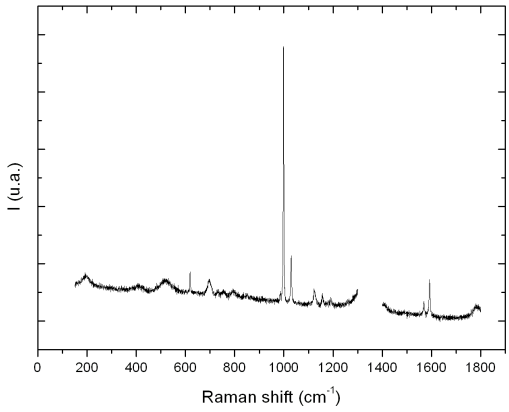

FIG. 2.15 – *Spectre Raman de l'huile de silicone (λ=514,5 nm). La présence de nombreux pics rend ce milieu particulièrement mal adapté pour nos expériences.*

dans la zone qui nous intéresse. Nous avons utilisé également de l'huile de paraffine et dans certaines conditions nous avons observé des modes de ce milieu superposé au signal de notre échantillon. Dans un tel cas il faut être très prudent sur l'interprétation des spectres.

2.2.2 La spectroscopie Raman sous pression

L'ensemble des expériences de spectroscopie Raman sous pression fut réalisé au Laboratoire des Sciences de la Terre à l'ENS Lyon. Le spectromètre que nous avons utilisé est un Jobin Yvon Labram HR800. L'utilisation d'un objectif de longue focale permet d'effectuer des mesures de microRaman compatibles avec l'encombrement d'une cellule à enclumes de diamant. La taille du spot est alors de l'ordre de 2 μm. Un paramètre important est la puissance du faisceau laser au niveau de l'échantillon, il faut en effet éviter de détériorer l'échantillon par un échauffement excessif[5]. Pour nos expériences l'ordre de grandeur de la puissance est toujours inférieur à 5 mW ce qui offre un bon compromis entre intensité du signal et échauffement modéré de l'échantillon. Deux longueurs d'onde d'excitation différentes ont été utilisées: la première

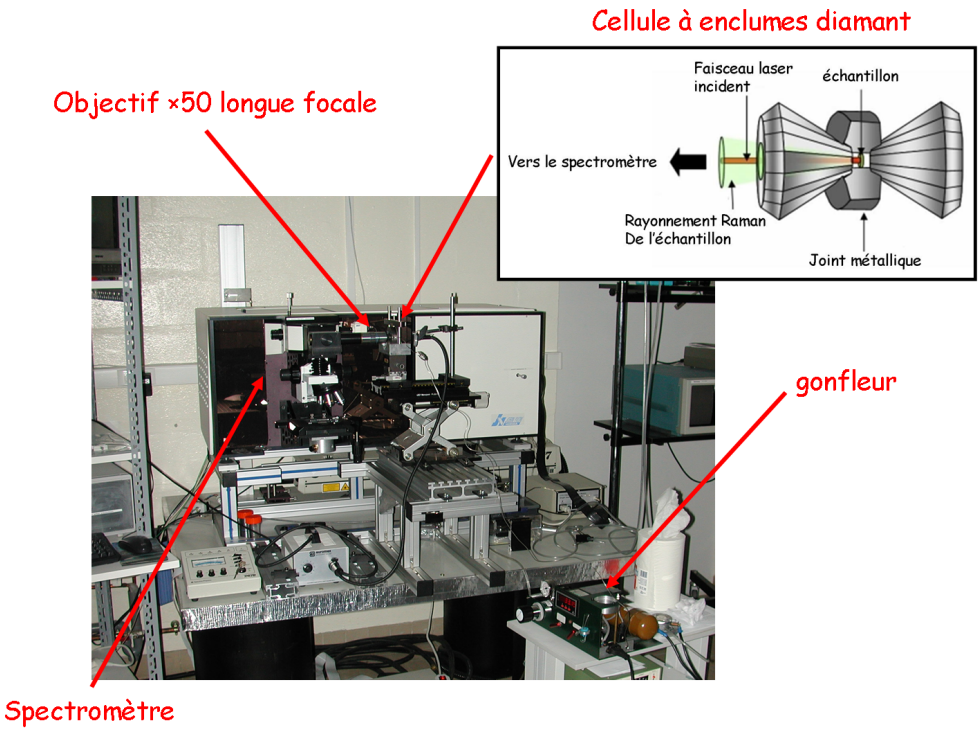

FIG. 2.16 – *Banc de spectroscopie Raman de l'ENS Lyon. Le spectromètre est un Jobin Yvon Labram HR800 [122]. Sa résolution est de l'ordre de 1 cm^{-1}.*

à 514,5 nm (2,41 eV, vert) est délivrée par un laser Argon, la seconde à 632,8

5. Il a été montré que pour un échantillon de diamant il suffit d'une puissance de 100 mW pour atteindre des températures de l'ordre de 800 K [121]!

nm (1,96 eV, rouge) par un laser Hélium Néon [122]. L'ensemble fonctionne en géométrie dite *rétrodiffusée* ce qui a l'avantage de ne pas nécessiter de préparation de l'échantillon. La lumière diffusée inélastiquement est détectée par un capteur CCD, un filtre rejecteur de bande dénommé *filtre Notch* élimine la raie excitatrice. La présence de ce filtre ne permet pas de détecter les modes de vibration inférieurs à 120-140 cm^{-1}. Tous les spectres présentés dans cette thèse pour des fréquences inférieures ont été obtenus au LCVN à Montepellier où le filtrage est réalisé par un triple monochromateur. Le signal est alors moins intense mais il est possible d'observer des fréquences très proches de la raie excitatrice.

On peut déterminer la pression subie par l'échantillon dans la cellule par

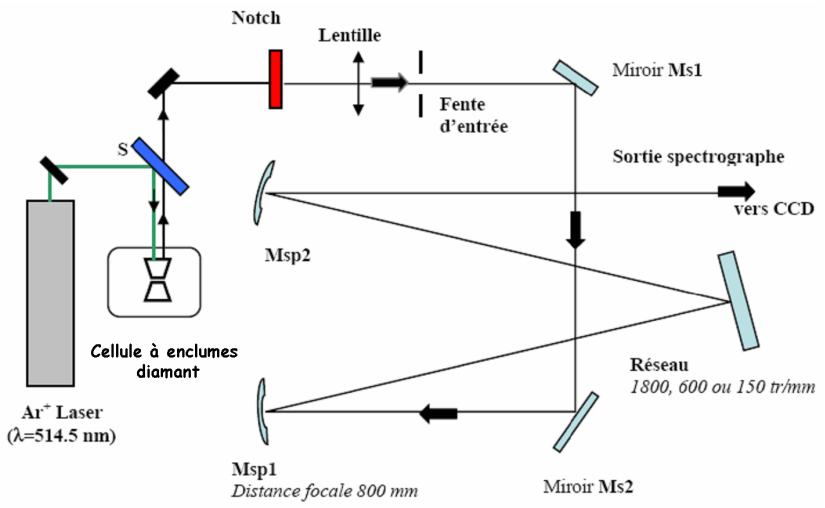

FIG. 2.17 – *Schéma du spectromètre Raman de l'ENS Lyon.*

la mesure de la fluorescence d'un rubis. Le rubis, ou Oxyde d'Aluminium Al_2O_3 dopé Chrome Cr_3^+, possède deux raies de fluorescence très intenses dénommées R_1 et R_2. Leur longueur d'onde est liée à la pression par la relation [123]:

$$P_{GPa} = 380{,}8((\frac{\lambda}{\lambda_0})^5 - 1) \tag{2.1}$$

où la pression est exprimée en GPa et la longueur d'onde en nanomètres, λ_0 étant la longueur d'onde à pression ambiante. La présence de ce doublet est de plus un bon indicateur des conditions d'hydrostaticité: si les deux pics restent bien résolus les conditions d'hydrostaticité sont bonnes.

Il est à noter qu'il est également possible de réaliser des expériences haute pression-haute température en utilisant un laser de puissance focalisé directement sur l'échantillon dans la cellule. Cette technique permet d'atteindre

des températures très élevées, de l'ordre de 1500 K mais de manière très localisée et inhomogène.

2.3 Spectroscopie Raman des nanotubes de carbone monoparois sous pression

Quand on compare l'ensemble des résultats des études antérieures le point le plus surprenant est la très grande disparité des résultats, aussi bien théoriques qu'expérimentaux.
L'un des aspects originaux qui a été abordé lors de nos études est l'influence de la longueur d'onde d'excitation. Comme on l'a vu dans le chapitre 1 le caractère résonnant des nanotubes les rend très sensible à la longueur d'onde d'excitation. En utilisant deux longueurs d'onde différentes, 514,5 nm et 632,8 nm, nous avons pu suivre l'évolution des propriétés de résonance sous pression.
De plus, la plupart des expériences évoquées dans la partie bibliographique font appel au mélange méthanol éthanol comme milieu transmetteur de pression. Peu d'études se sont intéressées à l'influence du milieu transmetteur. Cet aspect est important pour deux raisons: la première est que les caractéristiques géométriques des nanotubes de carbone offrent une très grande surface d'interaction qui les rend très sensibles à leur environnement chimique, la seconde est la possibilité d'intercalation endohedral d'atomes ou de molécules du milieu transmetteur. Nous avons donc étudié les nanotubes de carbone sous pression en utilisant trois milieux transmetteur de pression différents: le mélange 4:1 méthanol éthanol, l'huile de paraffine et l'argon.
Enfin une explication possible pour la grande disparité des résultats expérimentaux est la très grande diversité d'origine des nanotubes: arc électrique, ablation laser, HiPCO, purifiés ou pas.... Il nous est donc apparu intéressant de vérifier l'effet que pouvait avoir la provenance, donc la qualité, des nanotubes sur leur comportement sous pression.

2.3.1 Effet de la longueur d'onde d'excitation

Présentation des résultats

Quand on connaît les propriétés de résonance des nanotubes de carbone monoparois l'intérêt d'utiliser plusieurs longueurs d'onde d'excitation apparaît naturellement. Cependant aussi surprenant que cela puisse paraître la quasi totalité des études Raman sous pression des nanotubes de carbone se

sont contentées de l'utilisation d'une seule longueur d'onde d'excitation, généralement 514,5 nm (2,41 eV).
Les nanotubes que nous avons étudiés provenaient de la société Mer [124] et étaient de type arc électrique purifié (95 %). Ces échantillons ont l'avantage d'être très homogènes et contiennent de très faibles taux de résidus catalytiques et impuretés. Les fagots ont un diamètre moyen de 130 Å et contiennent une cinquantaine de tubes. Les mesures de diffraction indiquent que la distance entre deux tubes est de 17 ± 1 Å. Le diamètre moyen est de 14 ± 1 Å [77]. Sur le cliché de diffraction (figure 2.18) on peut noter la grande

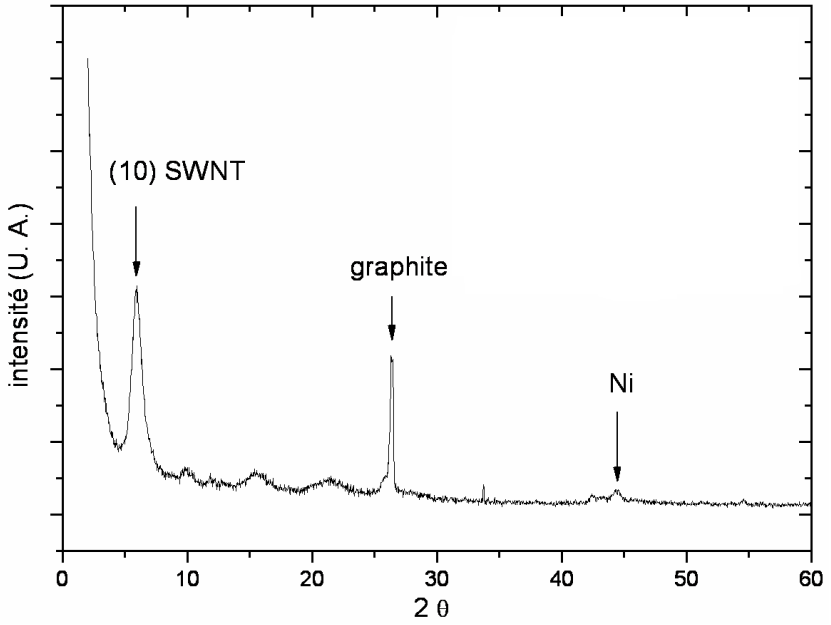

FIG. 2.18 – *Diffractogramme des nanotubes MER (λ=0,154 nm). La très grande intensité de la raie (10) indique que les tubes sont bien organisés en fagot. Il faut cependant remarquer la présence de graphite et de nickel résiduels malgré le processus de purification qu'ont subis ces tubes.*

intensité de la raie (10) des nanotubes indiquant que les tubes sont bien cristallisés dans la maille hexagonale des fagots. La présence de raie (200) du graphite montre que malgré le processus de purification l'échantillon contient encore beaucoup de résidus graphitiques. Le nickel a en revanche pratiquement disparu comme l'indique la très faible intensité de son pic de diffraction. L'ensemble des méthodes de caractérisation qui ont été employées pour ces nanotubes permettent d'avoir une connaissance très précise de leurs propriétés structurales.
Le spectre Raman de ces nanotubes à pression ambiante est reporté sur la

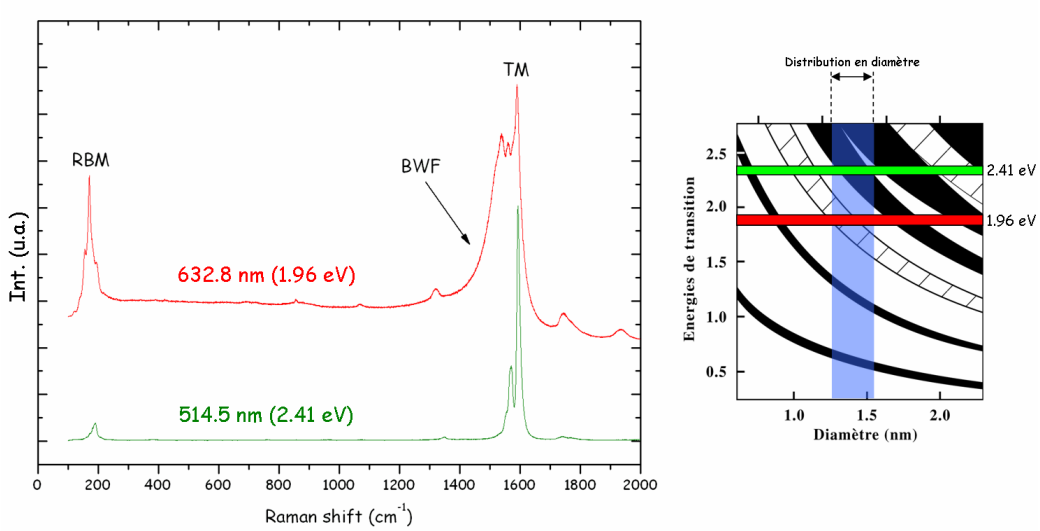

FIG. 2.19 – *A gauche spectre Raman des nanotubes MER. (λ=514,5 nm en bas 632,8 nm en haut). Le diagramme de Kataura à droite nous indique quels tubes sont résonnants pour les diamètres considérés et les deux longueurs d'onde d'excitation.*

figure 2.19 pour les deux longueurs d'onde d'excitation. Le diagramme de Kataura nous indique que pour la gamme de diamètres considérée les nanotubes métalliques sont résonnants pour une longueur d'onde d'excitation de 632,8 nm. Leur spectre présente la composante Breit Wigner Fano qui prouve leur organisation en fagots [55, 125]. Les nanotubes semi-conducteurs sont résonnants pour une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm. Sur le spectre on note les différences de profil pour les modes TM entre les deux longueurs d'onde, conséquence du caractère résonnant des tubes et de leur propriétés électroniques. On note également la différence de position entre les modes RBM qui s'interprète en terme de différence de diamètre des tubes conformément à la formule 1,3. On peut estimer numériquement cette différence à environ 0,2 nm.

Nous avons réalisé des expériences de spectroscopie Raman sous pression en utilisant deux longueurs d'onde d'excitation: 514,5 nm (2,41 eV) et 632,8 nm (1,92 eV). Le milieu transmetteur employé était l'argon. Dans une première série d'expériences, le choix de la longueur d'onde a été fixé au début et conservé tout au long de la montée en pression. Des spectres typiques pour différentes pressions et chacune des deux longueurs d'onde sont présentés sur la figure 2.20. Ils ont été obtenus pour deux chargements différents de la cellule à enclumes diamant. On observe un déplacement des modes TM vers les plus hautes fréquences lorsque la pression augmente. Ceci est la conséquence

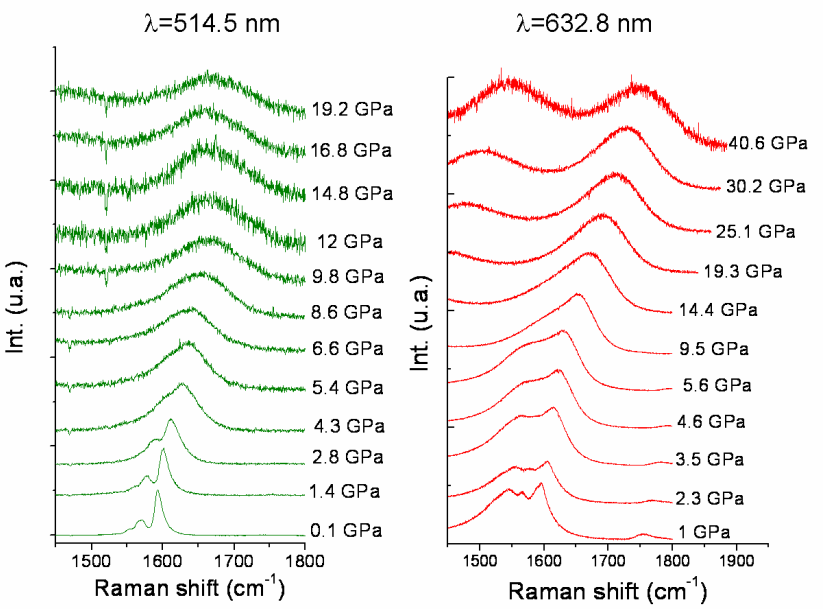

FIG. 2.20 – *Evolution des modes TM en fonction de la pression (milieu transmetteur: argon). Longueur d'onde d'excitation: 632,8 nm et 514,5 nm. Ces spectres ont été obtenus au cours de deux expériences différentes. On note le déplacement des modes vers les plus hautes fréquences. La bande très large qui apparaît dans le rouge à haute pression vers 1500 cm^{-1} est la bande D.*

du durcissement des interactions carbone-carbone. On peut déjà remarquer l'évolution des profils de ces modes: à très faible pression ils dépendent largement de la longueur d'onde, avec notamment dans le rouge la présence très nette de la composante BWF. Cependant avec l'augmentation de la pression les profils deviennent de plus en plus similaires ce qui est confirmé sur la figure 2.21. A 15 GPa la composante BWF a disparu et à 19 GPa les profils sont pratiquement identiques pour les deux longueurs d'onde d'excitation.

Pour la longueur d'onde d'excitation 514,5 nm le signal devient très faible pour des pressions supérieures à 20 GPa alors que pour 632,8 nm il a été possible d'observer un signal pour des pressions jusque 40 GPa.

L'étape suivante consiste à analyser les modes Raman en les décomposant en une somme de pics. A pression ambiante cette décomposition est bien connue [54] quelle que soit la longueur d'onde. L'évolution rapide du profil des modes et la disparition des pics les moins intenses rend cette décomposition délicate avec l'augmentation de la pression. Une décomposition rigoureuse des modes a bien été tentée mais nous nous sommes heurté à des problèmes de reproductibilité et d'incohérence : quand peut on considérer que tel ou tel

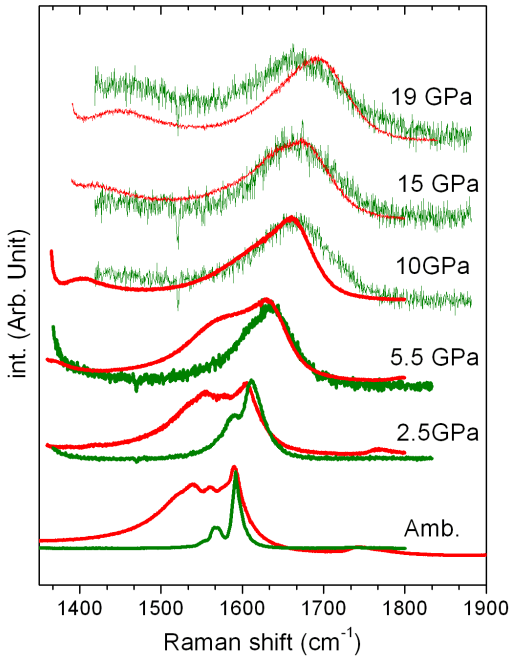

FIG. 2.21 – *Evolution des modes TM en fonction de la pression (milieu transmetteur: argon). Longueur d'onde d'excitation: 632,8 nm (en rouge) et 514,5 nm (en vert). Ces spectres ont été obtenus au cours de deux expériences différentes. A partir de 15 GPa le profil des modes TM est indépendant de la longueur d'onde d'excitation. On remarque cependant que la position des modes n'est pas tout à fait la même pour les deux longueurs d'onde à 19 GPa.*

pic a disparu? Comment varie le profil des modes avec l'augmentation de la pression? Ce type de difficultés est illustré sur la figure 2.22. La méthode qui finalement nous est apparu comme la plus fiable a été de pointer la position du pic le plus intense et de suivre son évolution en fonction de la pression. Pour les deux séries d'expériences précédemment évoquées les résultats sont indiqués sur la figure 2.23. Pour des pressions inférieures à 10 GPa on peut noter un comportement parfaitement similaire, quelle que soit la longueur d'onde excitatrice. Le signal Raman se déplace avec la pression de 6,9 cm^{-1}/GPa, valeur très proche de ce qui est reporté dans la littérature [114]. Au delà de 10 GPa le comportement n'est plus le même pour les deux longueurs d'onde. A 10 GPa dans le vert on observe une brusque rupture de pente: le pic ne se déplace pratiquement plus avec la pression (nouvelle valeur de la pente: 0,1 cm^{-1}/GPa), ce qui est confirmé sur la figure 2.21. On observe aussi un changement de pente dans le rouge mais il est moins important (nouvelle valeur de la pente: 3,5 cm^{-1}/GPa). Notons au passage que de tels changements de

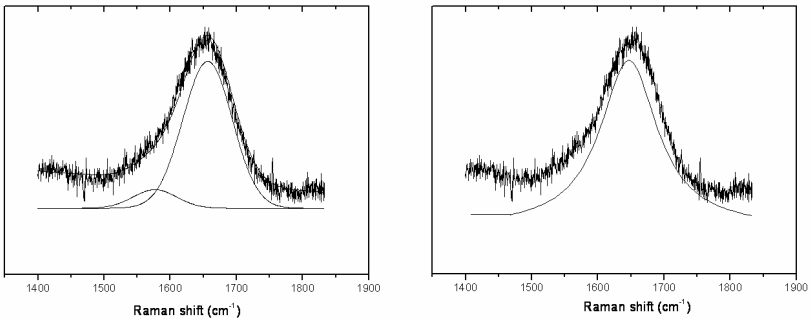

FIG. 2.22 – *Illustration de la difficulté d'analyse des modes Raman sous pression. Comment réaliser le meilleur ajustement de cette courbe expérimentale ? Apparemment deux pics donneraient un meilleur résultat mais peut-on physiquement considérer comme acceptable un pic très peu intense ? L'analyse des données expérimentales fut donc réalisée selon le protocole décrit dans le texte.*

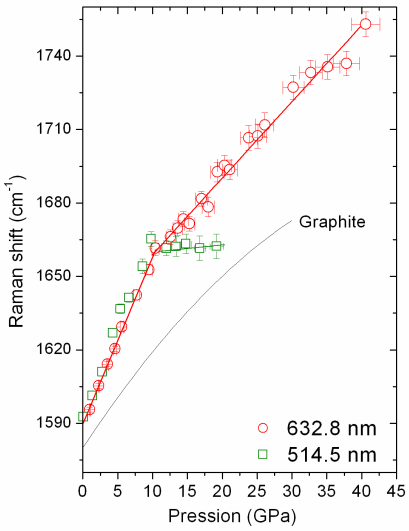

FIG. 2.23 – *Déplacement du mode TM le plus intense en fonction de la pression (milieu transmetteur: argon). Les données pour le graphite proviennent de la référence [126]. Pour des pressions inférieures à 10 GPa le comportement est indépendant de la longueur d'onde d'excitation. Au delà de 10 GPa il devient différent.*

pente n'existe que si l'on impose une loi linéaire au déplacement du pic en fonction de la pression. Néanmoins la différence de comportement entre les deux longueurs d'onde d'excitation pour des pressions supérieures à 10 GPa est flagrante. Ce résultat est d'ailleurs surprenant: Peut-on considérer que les

nanotubes métalliques et les semi-conducteurs ne subissent pas la pression de la même manière ? Ce résultat pour le moins étonnant nous est apparu suspect. C'est pourquoi nous avons réalisé une autre expérience. Cette fois

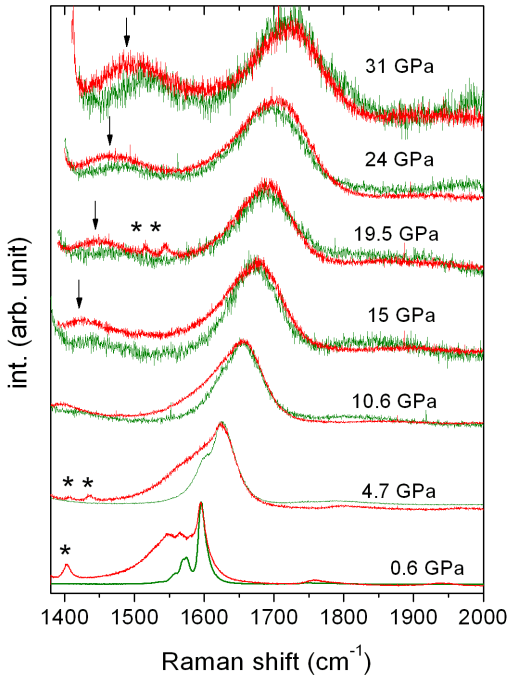

FIG. 2.24 – *Evolution des modes TM en fonction de la pression pour une même expérience (milieu transmetteur: argon). Longueur d'onde d'excitation: 632,8 nm (en rouge) et 514,5 nm (en vert). Cette fois les modes se superposent parfaitement à haute pression. Les pics peu intenses marqués par une * proviennent de la fluorescence du rubis utilisé pour déterminer la pression. La bande D est marquée par une flèche verticale.*

un seul chargement fut réalisé, en utilisant l'argon comme milieu transmetteur. Les spectres furent acquis pour les deux longueurs d'onde d'excitation, 514,5 nm et 632,8 nm, en basculant alternativement d'une longueur d'onde à l'autre à chaque pas en pression. De cette manière nous étions sûrs que les spectres obtenus soient bien ceux du même échantillon subissant les mêmes conditions de contraintes. Nous avons également veillé a ce que la puissance du faisceau laser sur l'échantillon soit pratiquement identique pour les deux longueurs d'onde. Les spectres obtenus sont reportés sur la figure 2.24. Le protocole expérimental était assez délicat et imposait de changer de longueur d'onde à chaque pas en pression. Les pas en pression furent donc un peu plus espacés que dans les expériences précédentes (5 GPa au lieu de 1 GPa). Il

fut possible d'obtenir du signal pour les deux longueurs d'onde jusqu'à la pression maximale atteinte, 31 GPa. Au niveau des profils des modes TM le comportement est identique à celui observé précédemment: il est indépendant de la longueur d'onde pour des pressions supérieures à 15 GPa.

Le déplacement du pic le plus intense avec la pression est reporté sur la

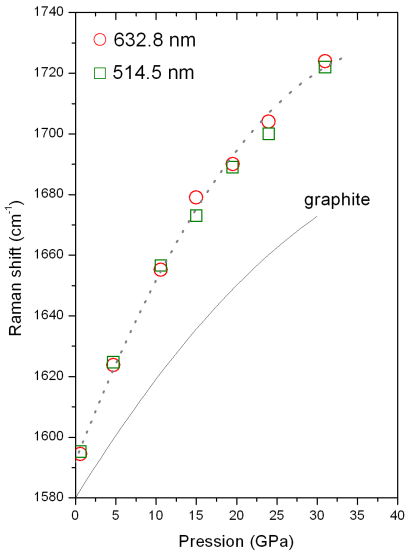

FIG. 2.25 – *Déplacement du mode TM le plus intense en fonction de la pression pour les deux longueurs d'onde d'excitation et pour la même expérience (milieu transmetteur: argon). Cette fois le déplacement des modes TM est identique pour les deux longueurs d'onde. Aucun changement n'apparaît à 10 GPa.*

figure 2.25. Contrairement aux deux séries d'expériences précédentes aucun changement de pente abrupt n'est observé à 10 GPa. Il est à noter que pour cette série de points nous avons réalisé un ajustement de la courbe avec un polynôme du second ordre. Dans la littérature aucun ajustement de ce type n'a été réalisé précédemment et seuls des relations linéaires ont été employées bien que ce choix arbitraire ait été déjà discuté dans des publications antérieures [127]. Cependant dans le cas du graphite il est connu que le déplacement du mode tangentiel avec la pression suit une loi de type polynôme de second ordre [126]. Nous avons donc appliqué une loi de ce même type et nous obtenons la relation suivante:

$$\nu_{SWNT}(cm^{-1}) = 1592{,}2 + 6{,}8 \times P - 0{,}08 \times P^2 \tag{2.2}$$

où la pression est indiquée en GPa. Cette formule peut être comparée à celle du graphite [126]:

$$\nu_{graphite}(cm^{-1}) = 1580{,}2 + 4{,}32 \times P - 0{,}04 \times P^2 \tag{2.3}$$

Dans notre étude nous n'avons observé aucun changement brusque dans les spectres Raman, excepté la disparition progressive des RBM: aucune apparition de nouveaux pics, aucun changement brusque dans les profils. Il est donc très difficile de conclure à la vue de ces seules données sur l'existence de transitions de phases pour les nanotubes de carbone monoparois purifiés sous pression dans l'argon.

Après l'étude des modes TM nous nous sommes intéressés aux modes RBM. L'évolution de ces modes avec la pression déterminée lors des deux premières séries d'expériences est reportée sur la figure 2.26. Les spectres présentés correspondent à deux chargements différents. Une fois encore les

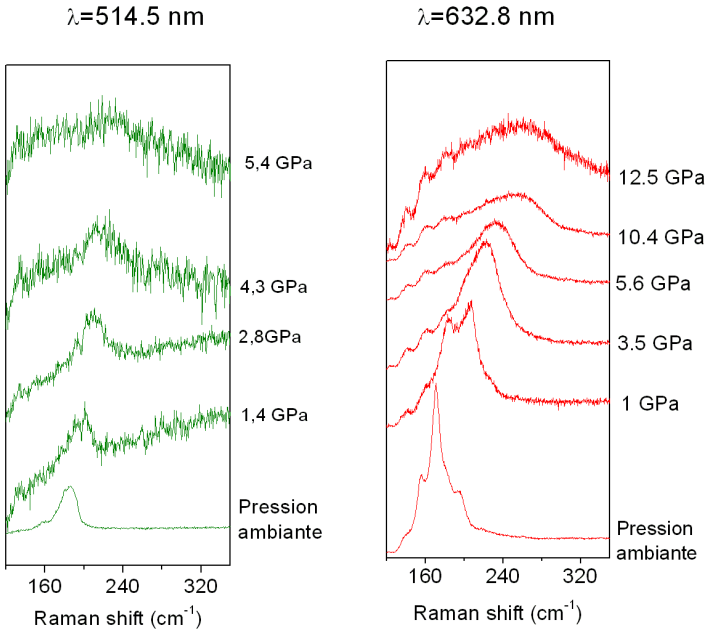

FIG. 2.26 – *Evolution des modes RBM en fonction de la pression pour deux expériences différentes. A gauche $\lambda_{excitation}$=514,5 nm, à droite $\lambda_{excitation}$=632,8 nm (milieu transmetteur: argon). A 514,5 nm les modes RBM ont totalement disparu pour des pressions supérieures à 5 GPa alors qu'à 632,8 nm il est possible de les suivre jusque 10 GPa.*

modes se déplacent vers les plus hautes fréquences et s'élargissent. Leur intensité diminue également. A 514,5 nm, il n'est plus possible d'observer ces

modes pour des pressions supérieures à 5 GPa. A 632,8 nm ces modes sont encore présents pour des pressions de l'ordre de 12 GPa. Ainsi la pression de disparition[6] des RBM dépend de la longueur d'onde d'excitation. C'est la première fois qu'un tel comportement est mis en évidence expérimentalement. En pointant "à la main" la position du mode le plus intense en fonction

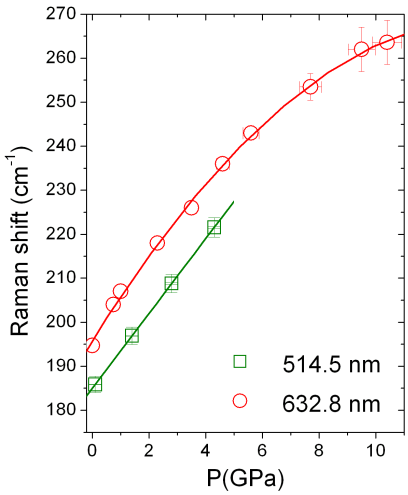

FIG. 2.27 – *Déplacement du mode RBM le plus intense en fonction de la pression pour les deux longueurs d'onde d'excitation (milieu transmetteur: argon).*

de la pression nous obtenons la figure 2.27. En raison de la différence de diamètres on observe une différence dans la position des modes entre les deux longueurs d'onde d'excitation, différence qui est conservée avec l'augmentation de la pression.

Un dernier point à évoquer est la réversibilité des spectres après cycle haute pression. Sur la figure 2.28 la comparaison des spectres montre que l'application de pressions modérées (inférieures à 16 GPa) induit très peu de changement dans les modes Raman après retour à pression ambiante. Les modes TM et RBM sont encore présents indiquant que les nanotubes n'ont pas subit de transition irréversible sous pression. On remarque juste une légère augmentation de la bande D et un élargissement notable de l'ensemble des modes.

Pour des pressions appliquées supérieures les changements sont plus importants comme on peut le voir sur la figure 2.29. Les modes RBM et TM sont présents indiquant que les nanotubes ont survécu à l'application d'une

6. Plutôt que pression de disparition il vaudrait mieux dire pression limite de détectabilité.

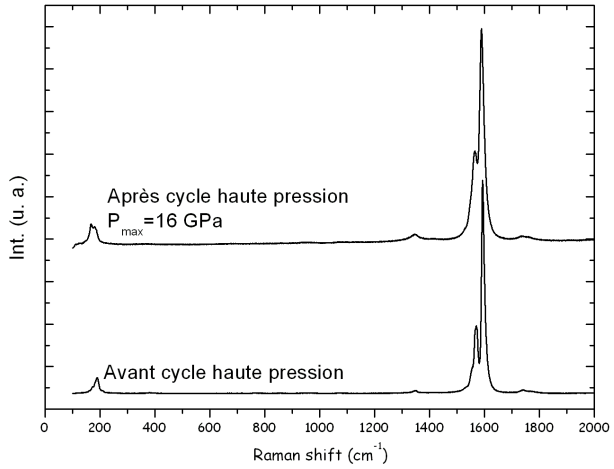

FIG. 2.28 – *Réversibilité après un cycle jusque 16 GPa. Milieu transmetteur: argon. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm.*

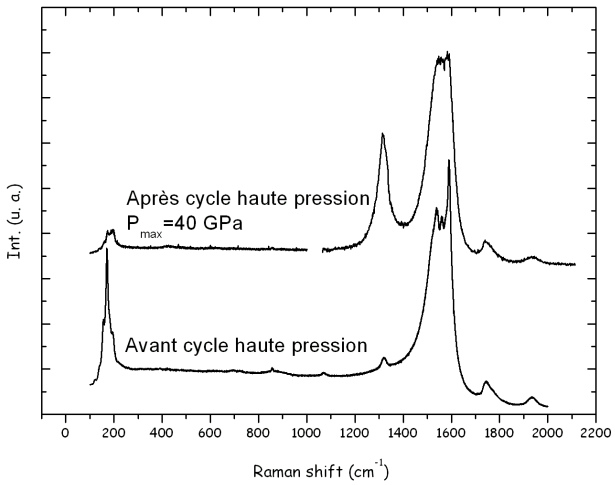

FIG. 2.29 – *Réversibilité après un cycle jusque 40 GPa. Milieu transmetteur: argon. Longueur d'onde d'excitation: 632,8 nm.*

pression aussi importante que 40 GPa. Mais l'intensité de la bande D a considérablement augmenté. Le profil des modes s'est également beaucoup élargi mais la composante BWF est encore clairement visible. La présence de la bande D indique que de nombreux défauts ont été créés dans la structure des nanotubes. Une graphitisation partielle est également envisageable.
La présence de cette bande D sous pression est un point intéressant. Sur la figure 2.24 cette bande apparaît clairement pour des pressions supérieures à 15 GPa. Il n'est malheureusement pas possible de savoir si elle est également

présente pour des pressions inférieures dans la mesure où elle est complètement masquée par le pic très intense des enclumes en diamant. Les positions de cette bande pour différentes pressions sont représentées sur la figure 2.30. Un point intéressant est que même à la plus haute pression atteinte la po-

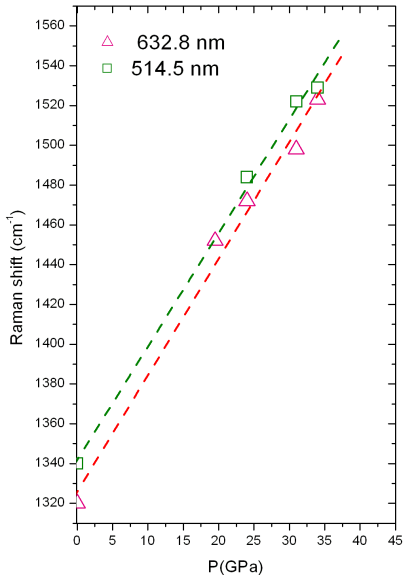

FIG. 2.30 – *Déplacement de la bande D avec la pression pour les deux longueurs d'onde d'excitation (632,8 nm et 514,5 nm). Milieu transmetteur: argon. Les points à pression ambiante proviennent de la référence [68]. L'absence de points entre 0 et 15 GPa est expliquée dans le texte (présence de la raie très intense du diamant). On remarque que même à très haute pression la position de la bande D dépend encore de la longueur d'onde d'excitation.*

sition de la bande D reste différente pour les deux longueurs d'onde d'excitation (écart de 20 cm^{-1}) et ce contrairement à ce qui est observé pour les modes TM des nanotubes. Cette particularité est parfaitement visible sur la figure 2.24. Cela signifie que même à très haute pression la bande D semble toujours avoir gardé ses propriétés de résonance. Or la bande D est considéré comme obéissant à un mécanisme de résonance de second ordre que l'on appelle la *double résonance* (voir annexe sur la spectroscopie Raman). Nos résultats indiqueraient donc que la densité d'états électroniques n'est pas suffisamment perturbée pour que le croisement des bandes π et π^* en bord de zone de Brillouin responsable du mécanisme de résonance du second ordre disparaisse.

Discussion

L'ensemble de ces résultats expérimentaux obtenus pour la première fois en utilisant systématiquement deux longueurs d'onde d'excitation permet de mieux comprendre certains aspects du comportement sous pression des nanotubes de carbone.
Le premier point concerne la disparition des modes RBM. Dans les études antérieures la disparition de ces modes a toujours été observée dans une gamme comprise entre 1,5 et 8 GPa pour une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm [114]. Nos résultats montrent que cette disparition dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation puisque nous observons une différence de 7 ± 1 GPa pour la pression de disparition entre 514,5 nm et 632,8 nm.
Nous pouvons supposer que la disparition des modes RBM correspond à une transition de phase structurale des nanotubes sous pression comme cela a été fait dans des études antérieures [114], il faudrait alors admettre que cette transition dépend fortement du type de tubes considéré. Or pour la distribution de diamètre de nos échantillons (1,4 ± 0,1 nm) aucune étude théorique ne justifie une telle différence dans la pression de transition. Il semble alors difficile d'associer la disparition des modes RBM avec l'existence d'une transition structurale. Il s'agit là de la première conclusion de cette étude.
Comment alors justifier la perte de ces modes RBM? L'étude des modes TM peut nous aider à répondre à cette question. Nous avons vu qu'en augmentant la pression le profil des modes TM devenait progressivement indépendant de la longueur d'onde d'excitation. Un tel comportement est également observé lors du dopage des nanotubes de carbone car le mécanisme de transfert de charge entraîne une perte de résonance. Le profil des modes TM devient alors indépendant de la longueur d'onde d'excitation. En observant le même type de comportement dans nos expériences nous pouvons raisonnablement penser que l'application de hautes pressions sur les nanotubes de carbone monoparois entraîne une perte de résonance. C'est la deuxième conclusion de cette étude. Cette perte de résonance permet également de justifier la disparition progressive des RBM, puisqu'une perte de résonance conduit toujours à une diminution de l'intensité des modes Raman.
L'utilisation systématique de deux longueurs d'onde d'excitation dans l'étude Raman des nanotubes de carbone monoparois sous pression nous permet donc de conclure que:

1. La disparition des modes RBM ne peut pas être associée à une transition structurale.
2. Une perte de résonance progressive sous pression explique la diminution progressive d'intensité des modes RBM et TM, et l'indépendance du profil des modes TM avec la longueur d'onde d'excitation.

Ce n'est pas la première fois qu'une perte de résonance sous pression est évoquée [81], mais dans notre étude elle apparaît parfaitement justifiée. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication [128].

Il s'agit de déterminer maintenant les processus qui sont responsables de la perte de résonance observée. Les propriétés de résonance des nanotubes de carbone monoparois sont la conséquence des singularités de van Hove dans la densité d'états électroniques. Une perte de résonance peut être la conséquence:

- d'un déplacement des singularités de van Hove.
- d'une disparition complète des singularités de van Hove.

Pour l'instant aucune étude théorique sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone sous pression ne permet de privilégier l'une ou l'autre de ces deux hypothèses. Des mesures de spectroscopie optique sous pression [129] ont montré que pour des pressions inférieures à 1 GPa on peut effectivement observer un déplacement des singularités de van Hove. Mais il n'y a pour l'instant aucune donnée pour des pressions plus élevées et il est dans l'état actuel des connaissances impossible de choisir entre les deux hypothèses.

En tout état de cause les deux hypothèses ont un point commun: elles supposent des changements importants dans la structure électronique des nanotubes. On peut alors s'interroger sur l'origine de ces changements. Les nombreux calculs théoriques présentés dans la partie introductive de ce chapitre évoquent la déformation de la section des tubes sous pression. Cette déformation peut conduire à des changements dans les propriétés électroniques des tubes (voir figure 2.4) qui pourraient justifier la perte de résonance.
Une autre hypothèse qui pourrait permettre d'expliquer la disparition des singularités de van Hove est une perte du caractère unidimensionnel. Lors de l'augmentation de pression les interactions intertubes deviennent de plus en plus fortes en raison du rapprochement des tubes dans le fagot. Des études théoriques ont déjà montré que la présence d'interactions intertubes dans un fagot est responsable de changements de propriétés électroniques des tubes [130]. Si l'on augmente fortement la pression on peut envisager une polymérisation des tubes. Même si aucune étude n'existe sur ces phases on peut raisonnablement envisager que leurs propriétés électroniques soient très différentes de celles des tubes individuels, expliquant ainsi une éventuelle perte de résonance. Cependant nous n'avons observé expérimentalement par spectroscopie Raman aucun signe d'un changement structural lors de l'augmentation de la pression. De plus et comme le suggèrent les travaux sur les phases polymérisées du C_{60} la polymérisation peut difficilement être envisagée à température ambiante. Une polymérisation partielle sous pression, aux endroits où l'organisation géométrique des nanotubes est compatible avec le

mécanisme de cyclo-addition, est cependant possible.
Enfin il faut considérer la possible influence du milieu transmetteur de pression qui n'est généralement pas pris en compte lors des calculs théoriques. Or l'argon est présent autour des fagots mais également dans les tubes et peut être dans une moindre mesure dans les espaces interstitiels [77]. Les études sur l'absorption d'hydrogène dans les nanotubes de carbone ont montré que la présence de molécules ou d'atomes à l'intérieur des tubes peut être responsable de contraintes très importantes sur les tubes [92]. Une fois encore

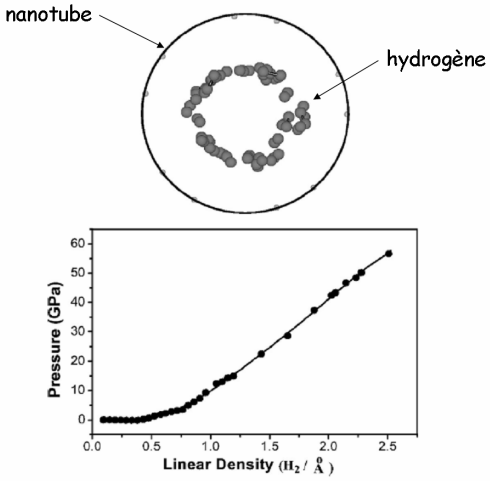

FIG. 2.31 – *Molécules d'hydrogène à l'intérieur d'un nanotube (d'après Xia et al. [92]). La courbe indique la pression subie en fonction de la densité d'hydrogène contenue dans le tube. On peut remarquer que la présence d'atomes encapsulés à l'intérieur du tube peut induire des contraintes considérables sur les parois du tube.*

il n'existe pas de calculs sur les modifications des propriétés électroniques résultantes de ces contraintes supplémentaires. On peut également se poser la question si l'encombrement stérique réalisé par les atomes encapsulés ne bloque pas les transitions prédites pas les calculs théoriques. Il nous est donc apparu intéressant d'étudier l'influence du milieu transmetteur de pression.

2.3.2 Effet du milieu transmetteur de pression et de l'origine des tubes

Comme il a été vu dans la partie bibliographique de ce chapitre les études antérieures menées sur les nanotubes sous pression ont portées sur une vaste gamme d'échantillons: nanotubes synthétisés par arc électrique,

HiPCO, CVD... ayant subis ou pas un processus de purification. Le mode de synthèse des tubes détermine en partie leur propriétés: diamètre, taille des fagots, présence de défauts ou d'impuretés etc...Peut être influence-t-il également le comportement des tubes sous pression ? C'est ce que nous avons voulu vérifier. Nous avons combiné cette série d'expériences sur deux types de tubes différents avec une étude de l'influence du milieu transmetteur de pression.
Nos résultats montrent que même si le comportement général des nanotubes monoparois sous pression est peu influencé par l'origine des tubes (s'ils sont de diamètres comparables) et le choix du milieu transmetteur, des effets sur les profils et les intensités des modes notamment ont été clairement observés.

Aspects expérimentaux

Nous avons étudié de manière systématique deux types d'échantillons:

- Des nanotubes MER [124]. Il s'agit de nanotubes synthétisés par arc électrique et ayant subis un processus de purification. Ce processus entraîne la création de nombreux défauts dans la structure. Des expériences d'absorption [131, 132] de différentes molécules montrent que ces tubes peuvent être considérés comme *ouverts*, c'est à dire que ces défaut vont pouvoir permettre à d'éventuels intercalants de pénétrer à l'intérieur.
- Des nanotubes synthétisés au LCVN à Montpellier. Ils ont également été synthétisés par arc électrique mais n'ont pas subi de purification. Par opposition aux tubes MER et du fait des taux d'absorption moléculaire nettement inférieurs on les désigne comme tubes *fermés*.

Cette distinction tubes ouverts et fermés doit être considérée avec prudence. En aucun cas on ne peut affirmer que tubes ouverts signifie qu'ils sont ouverts à leurs extrémités mais plutôt que de nombreux défauts sont présents dans les plans de graphènes enroulés. On peut comparer sur la figure 2.32 les clichés de diffraction des rayons X des deux types d'échantillon. L'ensemble de leurs caractéristiques sont résumés dans le tableau 2.4, où l'on peut vérifier que les distributions en diamètre sont très proches. Les principales différences concernent la taille des fagots, la pureté et bien sûr la présence de défauts dans la structure. Les échantillons fournis pas la société MER sont caractérisés par une très grande homogénéité ce qui n'est malheureusement pas le cas pour les tubes synthétisés au LCVN.
Les spectres Raman de ces deux échantillons à pression ambiante sont indiqués sur la figure 2.33. On y observe bien les modes RBM et TM caractéristiques de nanotubes semiconducteurs. Les expériences de spectroscopie Raman sous pression furent réalisées en cellule à enclumes de diamant en

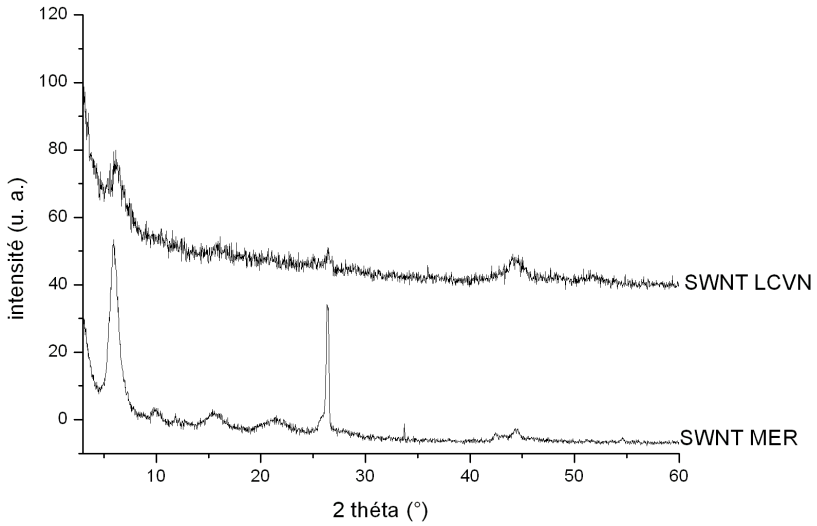

FIG. 2.32 – *Clichés de diffraction des deux types de nanotubes étudiés. λ=0,154 nm. On remarque la différence d'intensité de la raie (1,0) entre les deux types de nanotubes.*

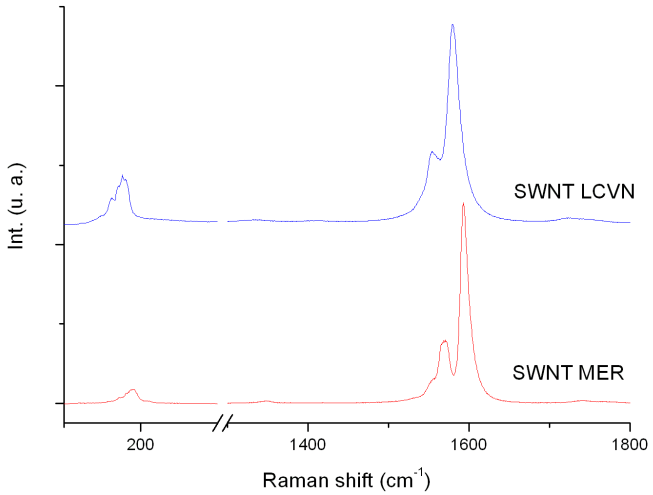

FIG. 2.33 – *Spectres raman des différents types de nanotubes. λ=514,5 nm. Les profils des modes RBM et TM sont très similaires.*

utilisant principalement deux milieux transmetteurs de pression différents: l'argon et le mélange 4:1 méthanol éthanol. L'huile de paraffine sera également utilisée mais de manière moins systématique.

	diamètre moyen	distance entre les tubes	nombre de tubes par fagot	pureté
Nanotubes Mer	1,4±0,1 nm	1,7±0,1 nm	50	95%
Nanotubes LCVN	1,4±0,1 nm	1,7±0,1 nm	30-50	<80%

TAB. 2.4 – *Caractéristiques principales des deux types d'échantillons. Les nanotubes MER sont des tubes purifiés présentant par conséquent de nombreux défauts dans leur structure. Les nanotubes synthétisés au LCVN ne sont eux pas purifiés. Ces deux types d'échantillons ont été synthétisés par arc électrique.*

La longueur d'onde du faisceau laser incident était 514,5 nm. Le diagramme de Kataura nous indique que pour les diamètres des deux types d'échantillon ce sont les nanotubes semi-conducteurs qui sont résonnant ce qui est confirmée sur les spectres de la figure 2.33 (pas de composante BWF pour les TM).

Les résultats

Les nanotubes sont très sensibles à leur environnement chimique. Une étude par spectroscopie Raman réalisée par Wood *et al.* en 1999 [133] a montré que les modes de vibration, et plus particulièrement la bande D*, étaient déplacés vers les plus hautes énergies lorsque les nanotubes étaient trempés dans divers liquides. Ces effets étaient comparés à l'application d'une pression hydrostatique obtenue en utilisant l'argon comme milieu transmetteur. Un tel déplacement des modes Raman fut également observé en 2001 par Teredesai *et al.* [111] lors de l'immersion dans un mélange 4:1 méthanol éthanol de tubes synthétisés par arc électrique. Nous avons donc nous aussi voulu vérifier si à pression ambiante (ou tout du moins très faible pression) des déplacements des modes Raman pouvaient être observés lors de l'immersion dans le milieu transmetteur de pression de nos deux types d'échantillon.
Ces expériences concernèrent surtout le mélange 4:1 méthanol-éthanol. Le protocole de cette première série d'expérience était identique à celui développé par Teredesai *et al.*: pour éviter l'évaporation de l'alcool sous l'effet du faisceau laser les expériences furent réalisées en cellule à enclumes de diamant. Aucune pression de membrane ne fut appliquée ce qui laisse supposer que l'échantillon était pratiquement à pression ambiante (P<0,1 GPa). Pour les deux types de tubes la comparaison des spectres Raman avant et après immersion sont indiqués sur la figure 2.34. Aucun effet n'est visible pour les nanotubes MER. Les modes RBM et TM ne se déplacent pas et il n'y a aucun changement de profil. Pour les nanotubes synthétisés au LCVN à Montpel-

lier les modes RBM et TM se déplacent vers les plus hautes fréquences d'une dizaine de cm^{-1} après immersion et perdent en intensité. Pour les modes TM on observe également une diminution de la largeur à mi-hauteur. Les deux types de nanotubes n'ont donc pas la même sensibilité vis à vis de l'immersion dans le mélange méthanol éthanol. Ce résultat est important puisque la plupart des études antérieures sur les nanotubes sous pression ont été réalisées en utilisant ce type de milieu transmetteur.

Malheureusement le protocole de chargement à l'argon, non liquide à tem-

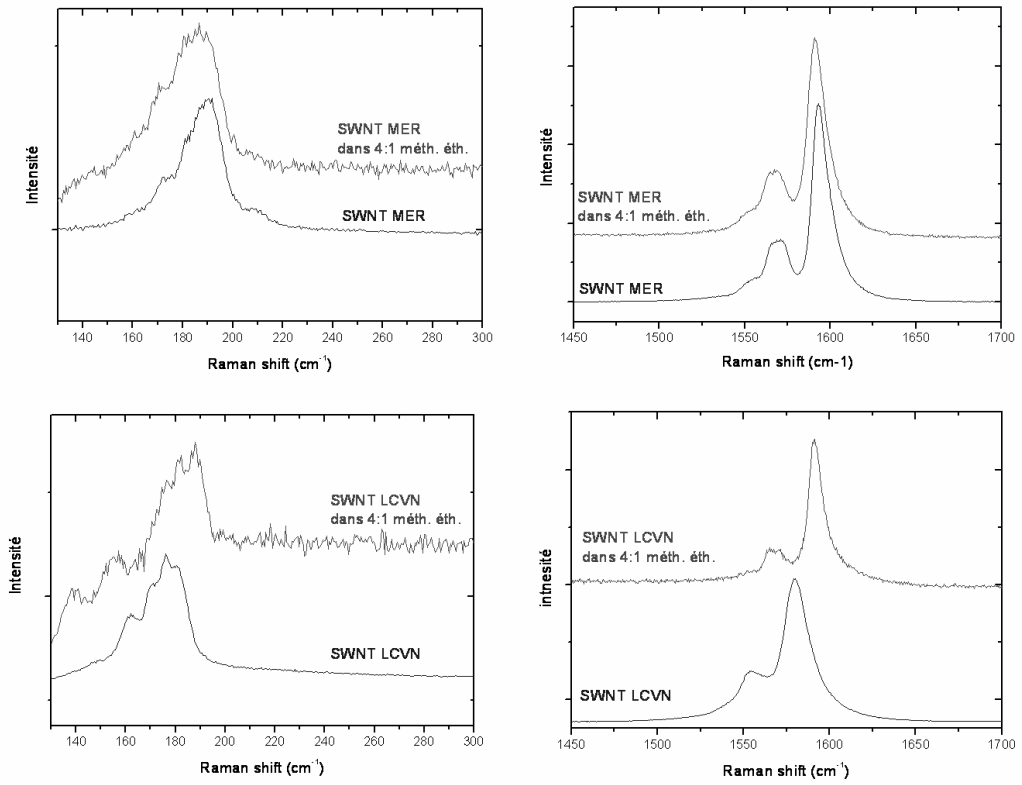

FIG. 2.34 – *Effet de l'immersion dans l'alcool pour les tubes MER et LCVN. λ=514,5 nm. Pour les tubes MER aucun effet n'est visible sur le spectre Raman. Pour les tubes synthétisés au LCVN on observe un déplacement vers les plus hautes fréquences de 10 cm^{-1} de l'ensemble des modes et une diminution de la largeur à mi-hauteur des TM.*

pérature et à pression ambiante, ne permet pas de vérifier les éventuels effets à basse pression de l'immersion des nanotubes dans un bain d'argon.

Il s'agit ensuite de comparer l'évolution des modes Raman pour les deux types de tubes et les deux milieux transmetteurs sous pression.

La figure 2.35 indique l'évolution des modes RBM avec la pression pour les deux types d'échantillons et les deux milieux employés. Quel que soit le type de tubes et le milieu on retrouve le comportement général des modes RBM sous pression: déplacement vers les plus hautes fréquences, augmentation de la largeur à mi-hauteur et diminution de l'intensité jusqu'à complète disparition.

Le déplacement du plus intense de ces modes avec la pression est reporté sur la figure 2.36. Quelle que soit l'origine des tubes et le milieu transmetteur, l'évolution des modes RBM avec la pression est linéaire. Aucune rupture de pente n'est observée ce qui suggère l'absence de transition de phase pour les gammes de pression considérées.

Les différents paramètres d'ajustement de l'évolution des RBM sous pression sont résumés dans le tableau 2.5. Les valeurs des pentes déterminées par ajustement linéaires sont très similaires exceptés pour les nanotubes non purifiés (nanotubes LCVN) dans le mélange méthanol éthanol. Cette particularité peut être corrélée au déplacement vers les plus hautes fréquences observé pour les RBM lors de l'immersion de ce type de tube dans l'alcool.

L'observation des modes TM sous pression peut nous apporter d'autres in-

Origine des tubes	Milieu transmetteur	Ordonnée à l'origine	Pente	Pression de disparition
Mer	Méth. éth.	185±2 cm^{-1}	9,5±0,5 cm^{-1}/GPa	6±1 GPa
Mer	Argon	185±2 cm^{-1}	8,5±0,5 cm^{-1}/GPa	5±1 GPa
LCVN	Méth. éth.	185±2 cm^{-1}	5±0,5 cm^{-1}/GPa	3±1 GPa
LCVN	Argon	177±2 cm^{-1}	10±0,5 cm^{-1}/GPa	6±1 GPa

TAB. 2.5 – *Résumé des paramètres d'évolution des modes RBM sous pression. λ=514,5 nm. Les pentes et ordonnées à l'origine proviennent de l'ajustement linéaire des courbes expérimentales. Les positions expérimentales des RBM à pression ambiante et sans milieu transmetteur sont 175 cm^{-1} pour les nanotubes LCVN et 190 cm^{-1} pour les nanotubes MER.*

formations. L'un des aspects les plus intéressants concernant ces modes est la comparaison de l'évolution de leur profil en fonction du type de tubes et du milieu transmetteur. Par la suite on désignera par *"bon milieu"* un milieu pour lequel à une pression donnée le doublet des modes TM est clairement visible. La figure 2.37 permet de comparer le profil des modes TM pour différents milieux et les deux types de nanotubes. On peut ainsi observer que pour les tubes MER (tubes "ouverts") le profil est plus net à haute pression en utilisant le mélange méthanol éthanol comme milieu transmetteur de pression. Le rapport signal sur bruit est également bien meilleur. Pour

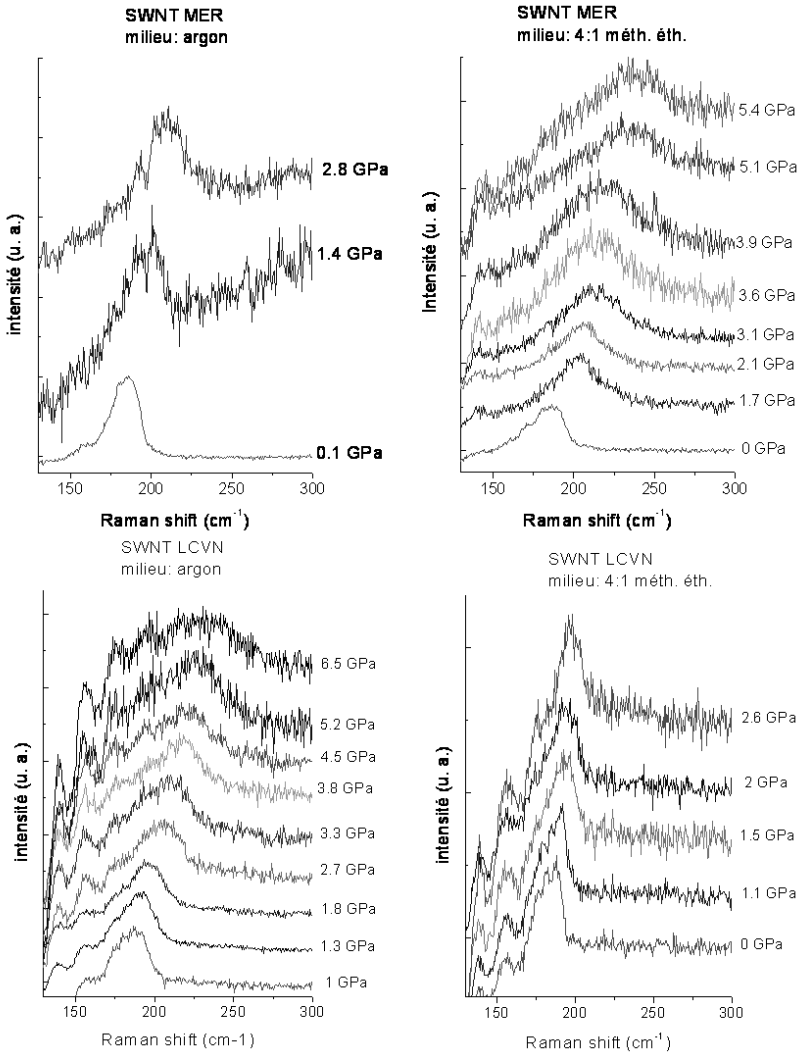

FIG. 2.35 – *Evolution des modes RBM sous pression. λ=514,5 nm. Les oscillations observées à basses fréquences proviennent de la coupure du filtre Notch.*
En haut: nanotubes MER purifiés dans l'argon à gauche et dans le mélange 4:1 méthanol-éthanol à droite.
En bas: nanotubes LCVN non purifiés dans l'argon à gauche et dans le mélange 4:1 méthanol-éthanol à droite.

les tubes du LCVN (tubes "fermés) c'est l'inverse ! L'argon est pour eux le milieu transmetteur qui permet d'avoir les profils des TM les plus nets.

Le tableau 2.6 résume le déplacement avec la pression des modes TM. On peut vérifier que pour un type de tube donné la pente dépend peu du choix

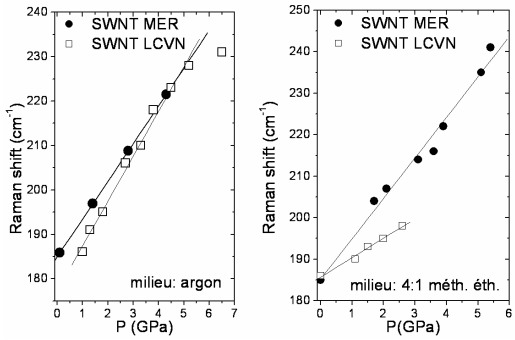

FIG. 2.36 – *Déplacement des modes RBM sous pression. λ=514,5 nm.*

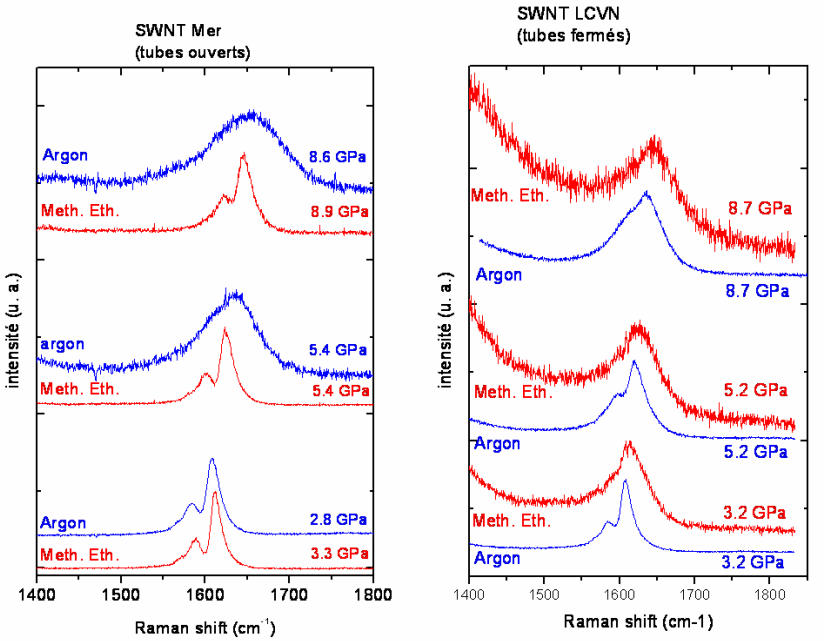

FIG. 2.37 – *Comparaison des TM pour différents types de tubes et milieux transmetteurs de pression. λ=514,5 nm.*
Pour les nanotubes MER les profils sont plus nets dans le mélange méthanol éthanol.
Pour les nanotubes LCVN les profils sont plus nets dans l'argon.

du milieu transmetteur, contrairement aux profils comme on vient de le voir. On peut cependant remarquer que la pente est légèrement plus importante dans le cas des tubes fermés. Cette différence est à considérer avec prudence du fait des fortes incertitudes expérimentales.

Origine des tubes	Milieu transmetteur	Ordonnée à l'origine	Pente
Mer	Méth. éth.	1591±2 cm^{-1}	6±0,5 cm^{-1}/GPa
Mer	Argon	1592±2 cm^{-1}	7±0,5 cm^{-1}/GPa
LCVN	Méth. éth.	1592±2 cm^{-1}	5,5±0,5 cm^{-1}/GPa
LCVN	Argon	1592±2 cm^{-1}	5,2±0,5 cm^{-1}/GPa

TAB. 2.6 – *Résumé des paramètres d'évolution des modes TM sous pression. λ=514,5 nm. Les pentes et ordonnées à l'origine proviennent de l'ajustement linéaire des courbes expérimentales. Les positions expérimentales des TM à pression ambiante et sans milieu transmetteur sont 1580 cm^{-1} pour les nanotubes LCVN et 1593 cm^{-1} pour les nanotubes MER.*

Un autre milieu transmetteur de pression fut utilisé pour les deux types d'échantillon au cours de ces expériences: l'huile de paraffine. Malheureusement nous nous sommes heurtés à des problèmes de reproductibilité des résultats, notamment en ce qui concerne le déplacement des modes TM avec la pression. Dans certaines expériences en effet un changement de pente fut observé à basse pression qui ne fut pas confirmé par la suite. Cela pose le problème de l'extrême sensibilité des nanotubes de carbone aux conditions expérimentales. Néanmoins nous avons observé une assez bonne reproductibilité des profils des modes TM pour des pressions inférieures à 10 GPa et nous avons estimé qu'ils pouvaient être comparés à ceux obtenus pour l'argon et le mélange méthanol-éthanol. Ces profils sont indiqués sur la figure 2.38. La comparaison avec les spectres de la figure 2.37 montre que l'huile de paraffine n'est pas un bon milieu transmetteur (au sens où on l'a définit précédemment) pour aucun des types de tube.

Pour clore l'étude sur l'influence du milieu transmetteur sur le comportement des nanotubes sous pression une dernière série d'expérience fut réalisée avec une longueur d'onde d'excitation de 632,8 nm. Il s'agissait de vérifier si selon leurs propriétés électroniques, les nanotubes subissaient les contraintes liées au milieu transmetteur différemment. En effet à 632,8 nm le diagramme de Kataura nous indique que ce sont les tubes métalliques qui sont résonnants. Cette série d'expérience fut réalisée uniquement sur les nanotubes MER.
La comparaison des profils pour différents milieux transmetteurs est indiquée sur la figure 2.39. On retrouve le comportement général qui avait été mis en évidence à 514,5 nm pour les nanotubes MER: le mélange méthanol éthanol

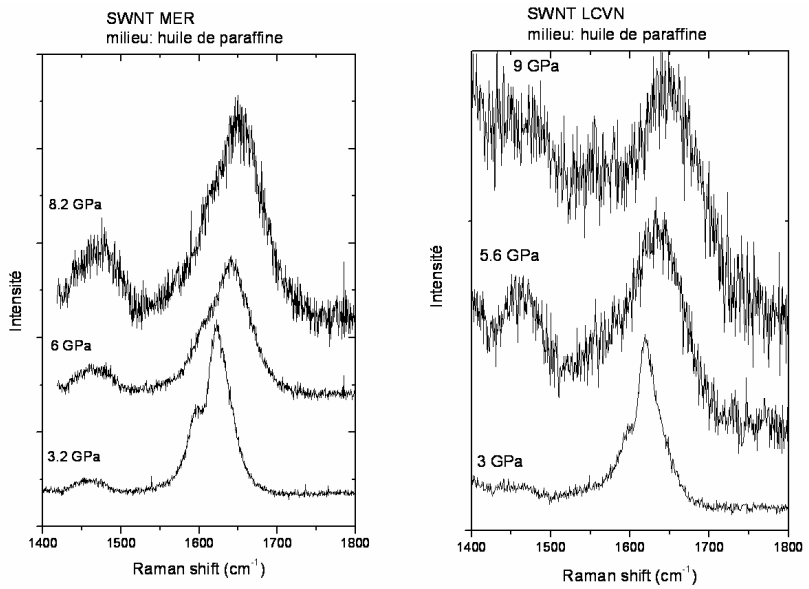

FIG. 2.38 – *Comparaison des TM pour différents types de tubes dans l'huile de paraffine. λ=514,5 nm. A gauche pour des tubes MER et à droite pour des tubes LCVN. Pour ce milieu le comportement sous pression est similaire pour les deux types de tubes. La bande vers 1450 cm^{-1} provient de l'huile de paraffine.*

est le meilleur milieu transmetteur de pression. Les profils sont sensiblement identiques pour l'argon et l'huile de paraffine. Les déplacements du mode TM le plus intense pour les nanotubes MER à 632,8 nm sont résumés dans le tableau 2.7. Une fois encore on peut vérifier que le choix du milieu transmetteur n'influence pas, à l'incertitude expérimentale près, le déplacement des modes TM sous pression.

L'ensemble des données expérimentales présentées dans cette partie concerne des pressions appliquées inférieures à 10 GPa. Dans la pratique la plupart des expériences furent menées à des pressions limites bien supérieures, en général de l'ordre de 20 GPa. Les résultats obtenus pour des pressions supérieures à 10 GPa nous ont posés des problèmes: dans certains cas nous avons observé un important changement de pente dans le déplacement des modes TM, comme on peut le voir sur la figure 2.40. Un tel changement de pente a été observé de manière aléatoire et sans aucune corrélation avec l'origine des tubes et le milieux transmetteur de pression. Il est à noter que Teredesai *et al.* [109] avaient observé un tel changement de pente à 10 GPa avec l'apparition de modes mous. Avec nos résultats expérimentaux nous n'avons pas pu

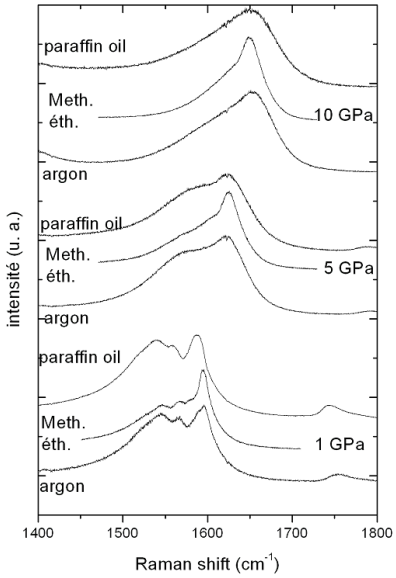

FIG. 2.39 – *Comparaison des TM des nanotubes MER dans différents milieux. λ=632,8 nm. On retrouve sensiblement le comportement déjà observé à 514,5 nm pour ce type de tubes: le mélange méthanol éthanol est le milieu transmetteur qui permet de garder le plus longtemps possible un profil des modes similaire à celui observé à pression ambiante.*

Milieu transmetteur	Ordonnée à l'origine	Pente
Méth. éth.	1595±2 cm^{-1}	6±0,5 cm^{-1}/GPa
Argon	1590±2 cm^{-1}	7±0,5 cm^{-1}/GPa
Huile de paraffine	1587±2 cm^{-1}	6,5±0,5 cm^{-1}/GPa

TAB. 2.7 – *Résumé des paramètres d'évolution des modes TM des nanotubes MER sous pression. λ=632,8 nm. Les pentes et ordonnées à l'origine proviennent de l'ajustement linéaire des courbes expérimentales. La position expérimentale du pic le plus intense des TM à pression ambiante et sans milieu transmetteur est 1590 cm^{-1}.*

nous prononcer de manière univoque sur l'existence de cette transition et les conditions de son apparition. Peut être est elle la conséquence de trop fortes contraintes. En tout cas elle illustre parfaitement la difficulté d'interprétation des expériences de spectroscopie Raman des nanotubes de carbone sous pression.

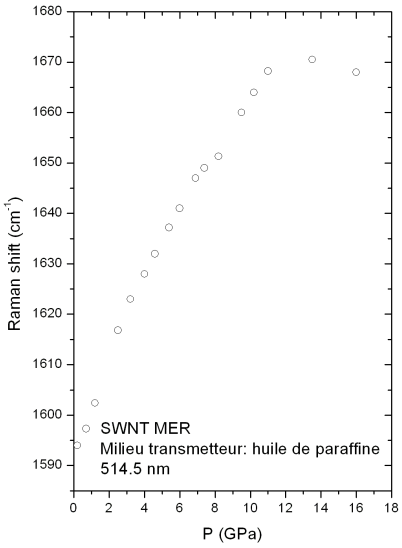

FIG. 2.40 – *Déplacement des modes TM avec la pression. λ=514,5 nm. Le changement de pente pour des pressions supérieures à 10 GPa apparaît clairement.*

Discussion

Les effets du milieu transmetteur sur la spectroscopie Raman des nanotubes sous pression peuvent être discutés en terme d'intercalation des molécules du milieu et de contraintes induites. D'autres hypothèses peuvent également être avancées: transfert de charge, effet de la porosité de l'échantillon, propriétés de mouillage..
Parmi tous les milieux employés l'argon est celui dont les caractéristiques d'adsorption dans les nanotubes sont les mieux connues. Deux études par diffraction de neutrons ont permis de déterminer les sites d'absorption de l'argon pour les deux types de tubes que nous avons employés. La première réalisée en 2003 par Bienfait *et al.* [76] portait sur des nanotubes arc électriques *non purifiés* et la seconde publiée en 2005 par Rols *et al.* [77] sur les nanotubes MER *purifiés*. Ces deux études montraient que:

- Dans le cas de nanotubes monoparois en fagot non purifiés l'argon ne pénètre pas dans les fagots. Il se contente de s'adsorber sur la surface. Seuls quelques espaces interstitiels suffisamment grands en raison de la distribution de diamètres des tubes dans un fagot sont susceptibles d'accueillir des atomes d'argon. Les tubes sont donc considérés comme *fermés*.
- Pour des nanotubes monoparois en fagot purifiés l'argon pénètre majo-

ritairement dans les tubes. C'est la raison pour laquelle ces tubes sont désignés *tubes ouverts*.

L'emplacement de l'argon à pression ambiante pour nos deux types d'échantillon est donc clairement défini. On peut considérer que la position différente des atomes d'argon entre nos deux types de nanotubes pourrait expliquer pourquoi pour les tubes MER l'argon n'est pas un bon milieu alors qu'il l'est pour les tubes du LCVN. En effet des calculs théoriques ont montré que la présence d'atomes dans les nanotubes peut être responsable de forces considérables sur les tubes (voir figure 2.31). Une augmentation de la pression ne peut qu'engendrer de plus fortes contraintes qui à leur tour conduisent à un élargissement des modes Raman et à une diminution de l'intensité telle qu'on l'observe pour les nanotubes MER dans l'argon. Dans tous les cas des calculs théoriques sur les nanotubes de carbone sous pression tenant compte de la présence d'un milieu transmetteur permettraient d'avoir une idée précise du champ de contrainte.

Si l'on peut comprendre en terme d'intercalation et de contraintes associées les résultats liés à l'argon pour les deux types de nanotubes, le cas du mélange 4:1 méthanol éthanol est plus délicat. En considérant uniquement l'encombrement stérique des molécules et atomes, si l'argon ne pénètre pas dans les fagots il est difficile d'envisager que l'alcool puisse y pénétrer. Des études expérimentales ont cependant montré que des nanotubes non purifiés pouvaient absorber de grandes quantités de méthane. La localisation des molécules dans les fagots n'est pas encore clairement identifiée bien que généralement il est considéré que le méthane ne rentre pas à l'intérieur de tubes fermés [134] et que pour des problèmes d'encombrement stérique il ne peut occuper les espaces interstitiels [135]. Les effets de mouillage et d'interactions entre molécules polaires et la surface hydrophobe des nanotubes peuvent également jouer un rôle. Ajoutons que les propriétés de mouillage de tels liquides peuvent être fortement influencé par des effets de porosité de l'échantillon. Suite à une étude sous pression sur des tubes synthétisés par ablation laser et non purifiés Venkateswaran *et al.* [81] avaient développé un modèle théorique qui suggérait que le mélange méthanol éthanol ne pénétrait pas dans les fagots. Nous pouvons donc raisonnablement supposer que l'alcool ne pénètre pas dans nos deux types de tube et que donc ce milieu transmetteur de pression n'induit pas de contraintes supplémentaires. C'est ce que nous avons effectivement constaté pour les nanotubes MER mais pas pour les nanotubes LCVN non purifiés. Or on ne peut raisonnablement pas supposer que l'argon ne rentrant pas à l'intérieur de ces tubes non purifiés l'alcool puisse y pénétrer. La dégradation du signal constatée pour les tubes

non purifiés dans le mélange méthanol-éthanol peut donc difficilement être interprété en terme d'intercalation.

Une autre hypothèse peut être avancée pour expliquer un tel état de fait: un transfert de charge entre l'alcool et les nanotubes. En effet nous avons constaté que la simple immersion des nanotubes non purifiés dans l'alcool entraînait un déplacement de 10 cm^{-1} de l'ensemble des modes Raman. Un tel déplacement est observé dans le cas d'un dopage à l'iode par exemple et peut être la conséquence d'un transfert de charges. S'il se produit un tel transfert de charge lors de l'immersion dans l'alcool les propriétés électroniques sont modifiées et l'on peut observer un changement de profil et une diminution de l'intensité des modes Raman. Un tel mécanisme permettrait d'expliquer pourquoi on observe le déplacement des modes Raman lors de l'immersion et pourquoi le profil des modes TM se dégrade plus rapidement dans le mélange d'alcools que dans l'argon. Dans nos expériences nous n'avons pas constaté pour les tubes MER purifiés de déplacement des modes Raman lors de l'immersion et le profil de ces modes est plus propre sous pression pour le mélange méthanol-éthanol que l'argon. Il faudrait donc conclure que pour ce type de tubes aucun transfert de charge ne se produit. Cette différence de comportement entre nos deux types de tubes ne peut être la conséquence que du processus de purification. L'attaque acide subit par les tubes lors de la purification pourrait modifier l'état de surface des nanotubes et par conséquent leur réactivité chimique. Une telle hypothèse est cependant à considérer avec beaucoup de prudence.

Nos expériences sur le comportement des nanotubes sous pression ont clairement montré l'importance de l'origine des tubes et du choix du milieu transmetteur. Cependant il est difficile dans l'état actuel des choses de justifier l'ensemble des résultats observés. Certaines hypothèses peuvent être avancées: effet de contrainte dû à la présence d'atomes ou de molécules à l'intérieur des tubes ou mécanismes de transfert de charge entre les tubes et le milieu transmetteur. Malheureusement aucune de ces deux hypothèses n'est complètement satisfaisante pour l'ensemble des résultats. Peut être faut il également tenir compte des propriétés de mouillage des échantillons et de leur porosité. Il semble que des expériences complémentaires devraient être menées pour mieux comprendre les interactions entre les nanotubes et le milieu transmetteur de pression. En tout cas notre étude suggère que les calculs théoriques sur les nanotubes sous pression devraient clairement être menés en tenant compte de la présence d'un milieu transmetteur.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu les effets que pouvaient avoir la longueur d'onde d'excitation, le choix du milieu transmetteur et l'origine des tubes sur la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone monoparois sous pression. Ces études systématiques apportent de nouveaux éléments à la compréhension du comportement des nanotubes sous pression. L'utilisation de deux longueurs d'onde d'excitation nous a ainsi permis de mettre en évidence un mécanisme de perte de résonance très similaire à celui observé lors d'un dopage. Enfin la comparaison du comportement de nanotubes purifiés ou pas selon le milieu transmetteur de pression a mis en évidence des effets sur l'évolution des profils et de l'intensité des modes Raman avec la pression. L'ensemble de ces résultats apportent de nouveaux éléments à l'étude des nanotubes de carbone sous pression.

Il s'agit dorénavant de comprendre l'origine de ces phénomènes. Plusieurs effets sont susceptibles d'expliquer une perte de résonance: est-elle due à un déplacement des singularités de van Hove ou alors à de profonds changements dans la structure électronique des nanotubes conduisant à une disparition progressive de ces singularités ? L'utilisation d'un nombre plus important de longueurs d'onde d'excitation afin de sonder une plus large gamme de nanotubes aux propriétés électroniques différentes pourrait permettre de répondre à cette question: un déplacement des singularités devrait conduire à une augmentation de l'intensité pour certaines longueurs d'onde d'excitation alors qu'une disparition de ces singularités entraînerait un comportement identique (perte d'intensité et changement de profil) pour toutes les longueurs d'onde d'excitation.

Quant aux effets du milieu et de l'origine des nanotubes il est pour l'instant très délicat d'en trouver une explication: les effets d'intercalation comme dans le cas de l'argon influencent certainement les contraintes subies par les nanotubes. Mais les sites d'intercalation des différents types de milieux n'étant pour l'instant pas clairement identifiés pour chaque type de nanotubes il est difficile d'en discuter les conséquences. D'autres effets doivent certainement intervenir comme dans le cas du mélange d'alcool mais nous ne pouvons dans l'état actuel des choses pas clairement les identifier. Le transfert de charge évoqué ne reste pour l'instant qu'une hypothèse que rien ne permet de justifier clairement. Des études complémentaires en utilisant d'autres types de tubes bien caractérisés (HiPCO ou ablation laser) et d'autres milieux transmetteurs (Hélium ou Azote) pourraient peut être apporter de nouveaux éléments de compréhension. Quoiqu'il en soit notre étude montre clairement

l'importance des interactions entre les nanotubes et le milieu transmetteur de pression, interactions dont il faut tenir compte dans l'interprétation des résultats. Contrairement aux systèmes non nanostructurés, le monde nanoscopique, comme dans le cas des nanotubes de carbone monoparois, approche celui de le physique des surfaces où l'interaction du système étudié avec son environnement joue un rôle majeur. Dans nos études sous pression, le système devient alors les nanotubes de carbone et le milieu transmetteur de pression. Des études théoriques tenant clairement compte de la présence d'un milieu dans différents sites d'intercalation apporteraient certainement quelques éléments à la compréhension des interactions entre les nanotubes et le milieu.

Chapitre 3

Les nanotubes de carbone dopés: étude sous pression et transformations à haute pression haute température

Lors des expériences sur les nanotubes de carbone monoparois sous pression nous avons vu l'importance que jouait l'interaction entre les nanotubes et leur environnement. Nous avons voulu poursuivre ces expériences en nous intéressant à des échantillons de nanotubes dont cet environnement aurait justement été fortement modifié: les nanotubes dopés. L'intercalation d'espèces chimiques dans les fagots de nanotubes monoparois modifient certainement les contraintes subies sous pression. C'est ce que nous avons voulu étudier en réalisant des expériences de spectroscopie Raman sous pression sur des nanotubes de carbone dopés à l'iode. Un tel dopage induit un transfert de charge qui modifie les propriétés de résonance des nanotubes de carbone et par conséquence leur spectre Raman. La connaissance du comportement sous pression d'une telle structure pourrait permettre d'avoir des informations sur l'interaction iode-carbone. En complément des mesures de spectroscopie Raman, des expériences d'absorption de rayons X en presse gros volume ont été réalisées sous rayonnement synchrotron à l'ESRF.
Nous nous sommes également intéressés aux possibilités qu'offrent les nanotubes de carbone dopés pour la synthèse de nouveaux matériaux carbonés. La présence d'atomes intercalés pourrait en effet favoriser des structures particulières lors de la transition sp^2-sp^3, ce que nous avons voulu vérifier. Pour cela nous avons réalisé des expériences en presse multi-enclumes en utilisant comme précurseur des nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode. Ces expériences ont conduit à la synthèse de diamants aux propriétés proches de

celles de diamants contraints, que malheureusement il n'a pas été possible de caractériser complètement.
La première partie de ce chapitre présente les résultats obtenus sur l'étude sous pression par spectroscopie Raman et spectroscopie d'absorption de rayons X des nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode.
La seconde partie présente les résultats de synthèse sous haute pression et haute température en utilisant comme précurseurs les nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode.
Dans l'ensemble ces travaux relativement innovateurs ne vont permettre d'obtenir que des résultats préliminaires, parfois difficiles à interpréter devant la faible connaissance de la structure de l'échantillon à pression ambiante. Cependant ces travaux sont encourageants et peuvent être considérés comme une base solide pour une étude sous pression plus systématique des nanotubes de carbone monoparois dopés.

3.1 Etude des nanotubes de carbone dopés sous pression

Nous avons vu dans le premier chapitre que le dopage des nanotubes de carbone monoparois permettait de modifier les propriétés électroniques. Nous nous sommes alors demandés quelles pouvaient en être les conséquences sur le comportement sous pression des nanotubes.
Nous avons essentiellement étudié un type d'échantillon, stable à l'air libre: les nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode. Quelques études ont été également menées sur les *peapods*, eux aussi stables à l'air, et sur les nanotubes de carbone dopés au rubidium qui eux ne sont pas stables à l'air et nécessitent par conséquent de nombreuses précautions dans leur manipulation.
Dans cette partie nous nous concentrerons donc sur les résultats concernant les nanotubes dopés à l'iode[1]. Plusieurs types d'expérience ont été réalisés: étude par spectroscopie Raman sous pression en cellule à enclumes de diamant, étude en spectroscopie d'absorption de rayons X en presse Paris Edinburgh et une série d'expériences de synthèse en presse multi-enclumes.

1. Ceux obtenus sur les peapods sont présentés en annexe.

3.1.1 Les nanotubes de carbone dopés à l'iode sous pression: étude par spectroscopie Raman

La synthèse des nanotubes de carbone dopés à l'iode

En 1992 Zhu *et al.* [136] réalisaient la première synthèse de fullerènes dopés iode. Le dopage était effectué en phase vapeur. Les clichés de diffraction analysés par affinement de Rietveld montrent que l'iode se situe entre les molécules de fullerènes sous forme I_2. Ce type d'échantillon fut analysé par spectroscopie Raman [137] et spectroscopie d'absorption de rayons X [138]. L'ensemble de ces travaux montre qu'un tel dopage conduit à de très faibles interactions entre le réseau carboné hôte et le dopant. Il n'y a alors dans ce cas pratiquement pas de transfert de charge.
Notons que pour l'instant le graphite n'a jamais pu être dopé à l'iode.

La première synthèse de nanotubes dopés à l'iode a été réalisée en 1998 par Grigorian *et al.* [72]. Un point particulier de cette synthèse est qu'elle doit se faire obligatoirement en phase liquide; en phase vapeur une étude a montré qu'il n'était pas possible de doper les nanotubes avec de l'iode [71]. Tous les échantillons de nanotubes dopés à l'iode ont été synthétisés au LCVN à Montpellier. Le protocole du dopage est entièrement décrit dans la référence [68]. Nous allons en rappeler les grandes étapes:

1. En premier lieu les nanotubes bruts sont sélectionnés par diffraction des rayons X. Seuls les copeaux d'échantillons présentant une raie (10) suffisamment intense signe d'une bonne organisation en fagot seront retenus pour un dopage.
2. Les copeaux sont soumis à un recuit sous vide secondaire à 250°C durant une cinquantaine d'heures. Cette étape permet de purifier les nanotubes de tous les gaz qu'ils ont pu adsorber. Après cette étape il faudra veiller à manipuler l'échantillon sous vide secondaire.
3. Dans un tube scellé on introduit de l'iode et les nanotubes. L'ensemble est chauffé à 140°C pendant 3 jours. Au cours de cette dernière étape on veillera à régulièrement agiter le tube afin que l'iode *mouille* bien tout l'échantillon.
4. La dernière étape est facultative: il s'agit d'un lavage à l'alcool dont les effets seront discutés plus loin.

Une fois le dopage effectué l'échantillon peut être manipulé à l'air libre. L'iode en excès s'évapore alors en raison de sa faible pression de vapeur saturante. Les clichés de diffraction des rayons X avant et après dopage sont représentés sur la figure 3.1. Les effets du dopage sont principalement une forte augmentation du bruit, conséquence de la présence d'iode dans l'échantillon, et un

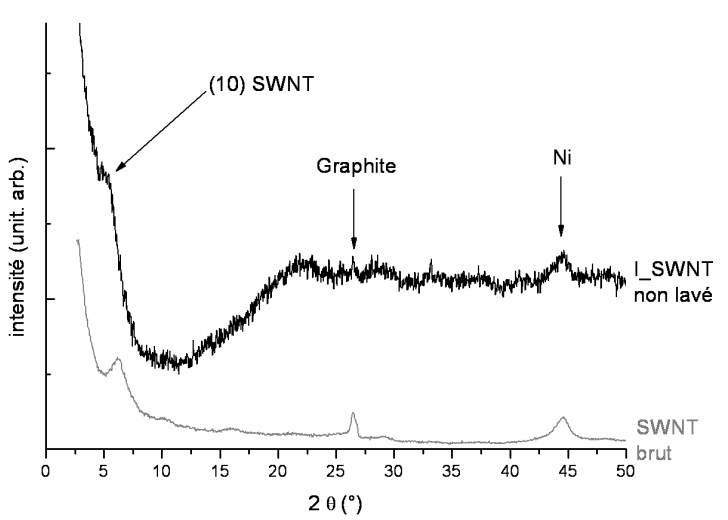

FIG. 3.1 – *Clichés de diffraction des nanotubes de carbone avant et après dopage. On remarque la présence d'impuretés présents dans les deux échantillons (essentiellement graphite et nickel). Les principaux effets du dopage sont clairement visibles: un déplacement de la raie (10) vers les plus petits angles et une forte augmentation du bruit en raison de la présence d'iode.*

déplacement de la raie (10) vers les plus petits angles. Un tel déplacement a longtemps été interprété comme une dilatation du réseau hexagonal des fagots en raison de l'intercalation de l'iode. Cette hypothèse est aujourd'hui controversée et des études par diffraction de neutrons ne confirment pas le déplacement de la raie (10) après dopage [68].
La figure 3.2 présente les spectres Raman de l'échantillon avant et après dopage réalisés avec une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm. Les effets caractéristiques du transfert de charge sont bien visibles sur ces spectres:

- On remarque à basse fréquence l'apparition de deux modes, l'un à 105 cm^{-1} et l'autre à 175 cm^{-1} interprétés respectivement comme les modes de vibrations des chaînes ioniques I_3^- et I_5^- [72]. Ces deux modes masquent totalement les RBM des nanotubes.
- Le profil des modes TM est fortement modifié. En raison du transfert d'électrons du réseau carboné vers l'iode l'ensemble des modes TM est déplacé vers les plus hautes fréquences, de 10 cm^{-1} environ.
- L'intensité des modes TM s'effondre alors que la bande D devient plus visible.

Si maintenant on compare les spectres Raman de ces nanotubes dopés à l'iode en utilisant deux longueurs d'ondes d'excitation différentes (632,8 nm et 514,5 nm) on obtient le résultat reporté sur la figure 3.3. La comparai-

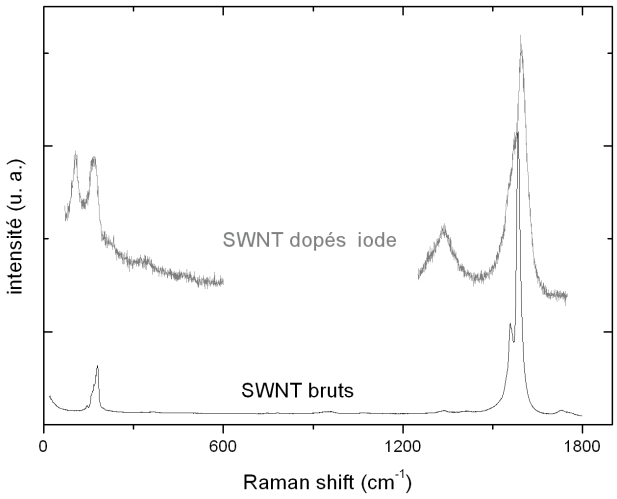

FIG. 3.2 – *Spectres Raman des nanotubes de carbone avant et après dopage (réalisés au LCVN à Montpellier). On note après dopage l'apparition de deux modes basses fréquences liés aux chaînes* I_3^- *et* I_5^-*. Pour les modes TM on observe un changement de profil ainsi qu'un déplacement vers les plus hautes fréquences. Tous ces effets sont caractéristiques d'un transfert de charge accepteur d'electrons.*

son des spectres confirme une fois encore le transfert de charge: le profil des modes TM est devenu indépendant de la longueur d'onde d'excitation conformément aux changements de structure électronique et de perte de résonance. Il est à noter la forte différence en intensité pour les modes basses fréquences entre les deux longueurs d'onde d'excitation: dans le vert l'iode est fortement résonnant. Par conséquent les deux modes observés correspondent bien aux chaînes I_3^- et I_5^-. Dans le rouge l'interprétation des modes basses fréquences est plus délicate, l'iode n'étant plus résonnant.

Un point sur les connaissances actuelles

Plusieurs études ont déjà été menées sur les nanotubes de carbone dopés à l'iode. Elles ont toutes confirmé la présence de l'iode sous la forme de chaînes I_3^- et I_5^-. En revanche la position exacte de ces chaînes n'est pas encore clairement établie et donne lieu à de nombreuses discussions. Des observations par microscopie électronique à transmission à contraste atomique réalisées par Fan *et al.* [139] en 2000 montrèrent que l'iode se trouve principalement à l'intérieur des tubes avec un arrangement de type hélicoïdal (voir figure 3.4). Une étude par spectroscopie Raman sous pression jusque 8 GPa a été réalisée par Venkateswaran *et al.* en 2002 [140]. Le mélange méthanol

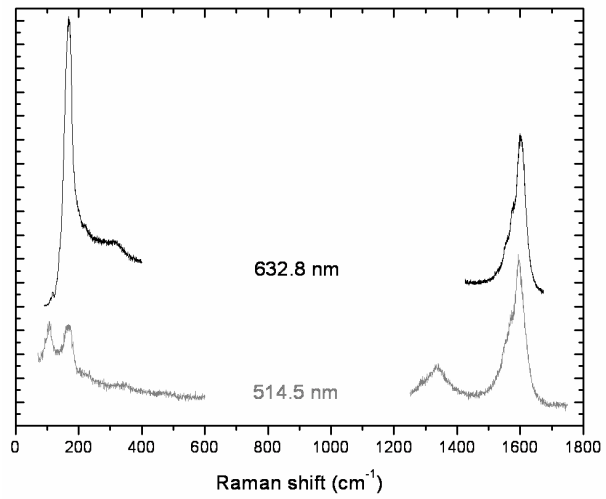

FIG. 3.3 – *Spectres Raman des nanotubes de carbone après dopage à l'iode pour deux longueurs d'onde d'excitation: 514,5 nm et 632,8 nm. Une fois encore les mécanismes induits par le transfert de charge sont clairement visibles, les modes TM sont identiques pour les deux longueurs d'onde d'excitation, signe d'une perte de résonance.*

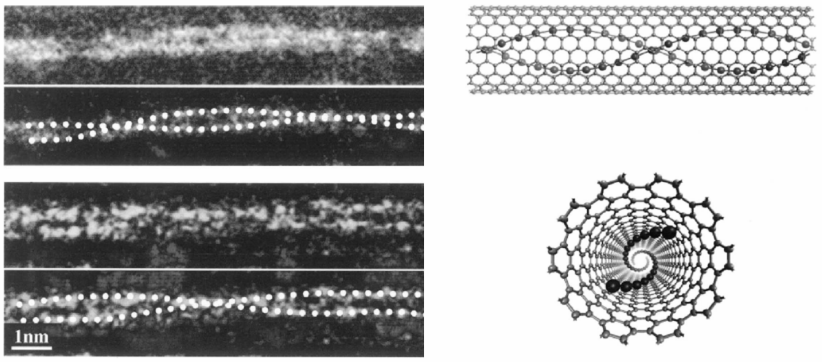

FIG. 3.4 – *L'arrangement des atomes d'iodes dans les nanotubes de carbone proposé par Fan* et al. *[139]. On peut observer à gauche les clichés de microscopie à contraste atomique et à droite le modèle qu'ils en déduisirent pour l'arrangement des atomes d'iode.*

éthanol était employé comme milieu transmetteur de pression. Elle montre que le déplacement des modes Raman I_3^- et I_5^- est très différent: les modes I_5^- se déplace très peu avec la pression contrairement à ceux de I_3^- (voir figure 3.5). La conclusion de cette étude est que les chaînes I_5^- se trouvent préférentiellement dans les tubes qui leur servent alors d'"*écran*" vis à vis de

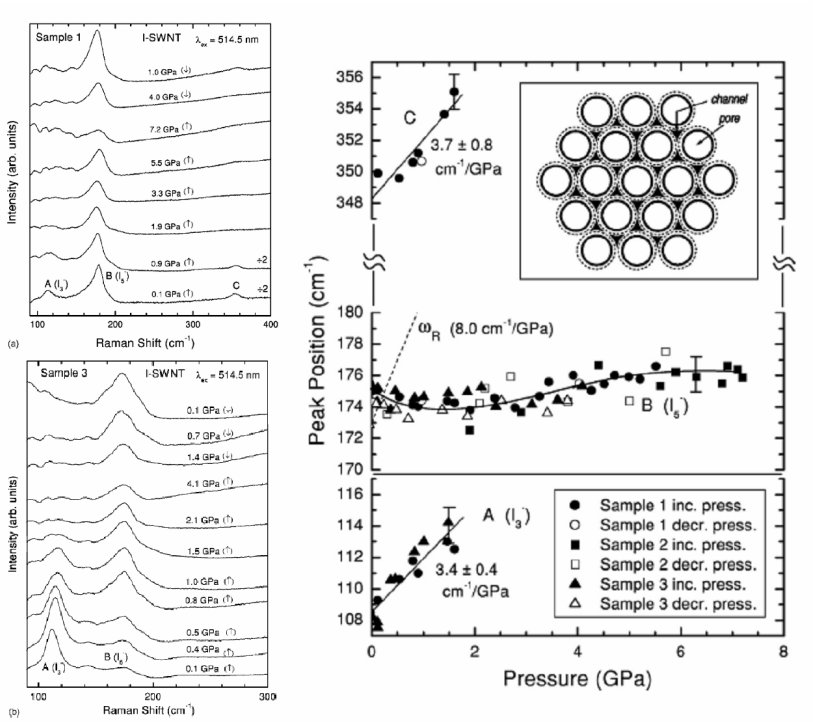

FIG. 3.5 – *Spectre Raman des nanotubes de carbone dopés à l'iode sous pression (d'après Venkateswaran* et al. *[140]). Le milieu transmetteur utilisé pour cette étude était un mélange méthanol-éthanol, malheureusement excellent solvant de l'iode. La longueur d'onde d'excitation était 514,5 nm. Sur le graphique de droite on voit clairement le comportement différent avec la pression des modes I_3^- et I_5^- observé au cours de ces travaux.*

la pression[2]. Les chaînes I_3^- se trouveraient dans les espaces interstitiels. Il est à noter que le choix du milieu transmetteur pour cette étude n'était pas particulièrement judicieux puisque l'alcool est un très bon solvant de l'iode et modifie par conséquent le dopage des nanotubes.

Effet du lavage à l'alcool des nanotubes de carbone dopés à l'iode

Cet effet du lavage des nanotubes de carbone soulève plusieurs questions. Une série d'expériences réalisées au LCVN à Montpellier a montré que les nanotubes monoparois dopés à l'iode étaient très sensibles à un lavage à

2. Comme c'est le cas pour les nanotubes double parois [141].

l'alcool[3]. Les spectres Raman de nanotubes dopés avant et après lavage à l'alcool sont très différents, comme on peut le voir sur la figure 3.6. Avant

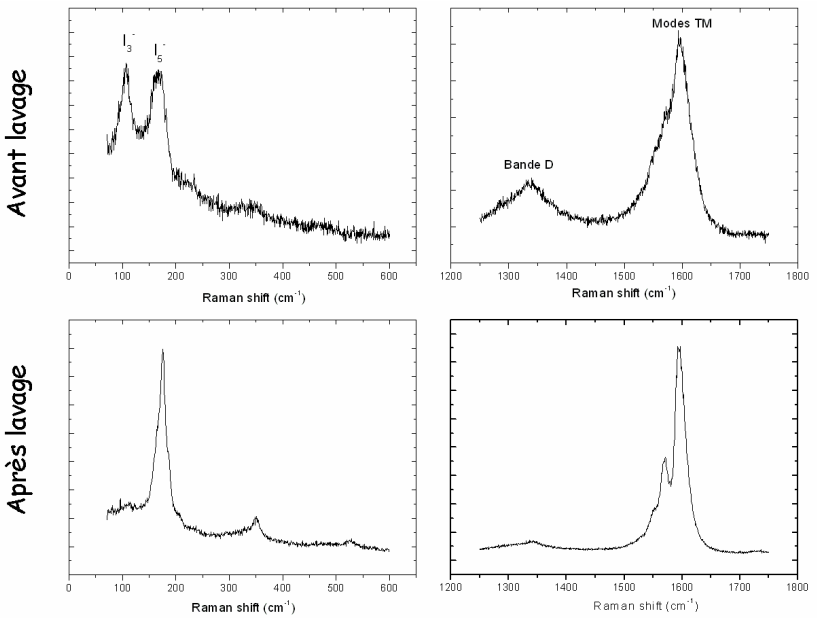

FIG. 3.6 – *Spectre Raman des nanotubes de carbone dopés à l'iode avant (en haut) et après lavage à l'alcool (en bas). Les spectres ont été obtenus au LCVN à Montpellier. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. Mode de synthèse des tubes: arc électrique. Les effets du lavage sont particulièrement importants: changement de profil des modes TM, forte atténuation du mode* I_3^- *à 105 cm*$^{-1}$*. Les mécanismes mis en jeu lors d'un tel lavage ne sont pas encore clairement compris.*

lavage on distingue bien dans la région basse fréquence les deux pics à 105 et 175 cm^{-1} de respectivement I_3^- et I_5^-. On distingue également un pic un peu moins intense à 350 cm^{-1} qui est généralement considéré comme un mode de second ordre de I_5^- [72], bien que certaines études remettent en cause cette interprétation [140]. Après lavage le spectre est assez modifié: on distingue toujours le pic à 175 cm^{-1} mais il est difficile de dire s'il correspond toujours au mode I_5^- ou à un mode radial des nanotubes. Le pic à 105 cm^{-1} de I_3^- est toujours présent bien que d'intensité fortement diminuée. La présence de ce mode même faiblement intense indique que les nanotubes sont toujours dopés à l'iode.

3. Le protocole de lavage est le suivant: les nanotubes sont trempés dans l'alcool. Le mélange est ensuite filtré. On recommence l'opération jusqu'à ce que l'échantillon ne colore plus la solution en jaune. Tout l'iode en excès a alors été éliminé.

Au niveau des modes hautes fréquences les changements dans le spectre sont eux aussi assez nombreux. Avant lavage les modes présentent une forte largeur à mi hauteur et le doublet caractéristique des modes TM des nanotubes de carbone n'est pas clairement séparé. Après lavage le profil des modes est plus net et leur intensité a augmenté. Une telle augmentation peut être la conséquence de la disparition de l'iode en excès qui pouvait induire un mécanisme de diffusion de la lumière conduisant à une perte d'intensité des modes Raman. En revanche que ce soit avant ou après lavage on observe toujours le décalage vers les plus hautes fréquences des modes TM par rapport aux nanotubes vierges. C'est une preuve supplémentaire que les nanotubes sont bien encore dopés et que le protocole de lavage n'a pas éliminé tout l'iode.
A partir de mesures d'absorption de rayons X au seuil K de l'iode il est possible d'estimer la quantité d'iode perdue au cours de lavage. La comparaison des spectres d'absorption de la figure 3.7 permet d'estimer cette perte à plus des deux tiers de la quantité d'iode initialement présente dans l'échantillon. Les mécanismes qui sont mis en jeu lors du lavage ne sont pas encore com-

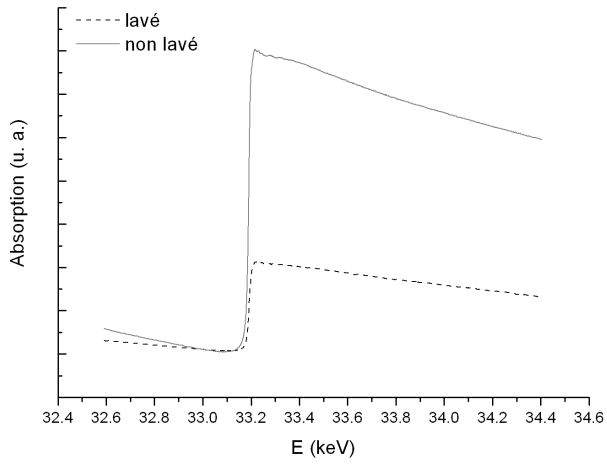

FIG. 3.7 – *Comparaison des spectres d'absorption de rayons X au seuil K de l'iode des échantillons de SWNT dopés à l'iode lavés et non lavés. Un point important est que, bien que l'alcool soit un excellent solvant de l'iode, l'opération de lavage n'a pas enlevé tout l'iode présent dans l'échantillon. Cet aspect est confirmé par le saut d'absorption clairement visible. Ce n'est par contre pas le cas pour des nanotubes multiparois ou une simple opération de lavage après dopage en phase liquide enlève tout l'iode.*

plètement compris. Néanmoins on peut supposer que avant lavage l'iode se trouve autour des fagots, dans les espaces interstitiels entre les tubes et dans les tubes. Le lavage va entraîner la dissolution de l'iode le plus faiblement

intercalé, c'est à dire principalement autour des fagots. La forte diminution en intensité des modes Raman I_3^- et I_5^- après lavage pourrait suggérer qu'en fait l'iode s'intercale principalement autour des fagots. Mais après lavage il resterait toujours de l'iode dans les tubes et peu être dans une moindre mesure dans les sites interstitiels[4].

Aspects expérimentaux

Nous avons réalisé plusieurs expériences de spectroscopie Raman sur des nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode. Elles concernèrent dans un premier temps uniquement les nanotubes non lavés. Malheureusement la coupure du filtre Notch du spectromètre ne permettait pas de descendre en dessous de 140 cm^{-1} et il ne fut par conséquent pas possible d'étudier les modes I_3^- même s'il était possible dans certaines conditions de détecter leur présence.
La première série d'expériences fut réalisée sur des tubes dopés non lavés avec une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm. Deux types de milieux transmetteur furent alors employés: l'huile de paraffine et le mélange méthanol-éthanol. Pour l'essentiel cette série d'expériences préliminaires conforta les résultats obtenus par Venkateswaran *et al.* [140]: les modes TM se déplacent vers les plus hautes fréquences avec l'application de la pression alors que les modes basses fréquences sont peu sensibles à la pression, ou tout du moins ceux de I_5^-. L'intensité des modes diminue avec la pression mais il fut possible d'observer des modes basses fréquences jusque 14,5 GPa contrairement aux RBM des tubes non dopés qui disparaissent pour cette longueur d'onde d'excitation vers 5 GPa.
Les déplacements des modes avec la pression dans le cas de tubes dopés et non dopés sont reportés dans le tableau 3.1.
Après cette première série d'expériences prospectives nous avons voulu vérifier l'influence du lavage sur le comportement des nanotubes dopés à l'iode sous pression, aspect qui n'avait jamais été pris en compte lors des études antérieures. Nous avons donc réalisé des expériences dans des conditions identiques pour des tubes lavés à l'alcool et des tubes non lavés. Pour éviter toute diffusion d'iode dans le milieu transmetteur comme cela se produit avec l'alcool nous avons utilisé l'argon comme milieu transmetteur.
Les spectres obtenus pour les modes basses fréquences sont reportés sur la

4. Il faut noter cependant que le grand rayon de Van de Waals de l'iode (2,2 Å) est difficilement compatible avec le faible espace disponible entre les tubes (de l'ordre de 3 Å au maximum). L'hypothèse de la présence d'iode dans les espaces interstitiels est donc à considérer avec prudence.

	SWNT vierges	SWNT dopés à l'iode
Modes basses fréquences	5 ± 0,5 cm^{-1}/GPa	1,9 ± 0,5 cm^{-1}/GPa
Modes hautes fréquences	5,5 ± 0,5 cm^{-1}/GPa	6 ± 0,5 cm^{-1}/GPa

TAB. 3.1 – *Déplacements des modes Raman des nanotubes vierges et dopés à l'iode avec la pression. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. Milieu transmetteur: mélange 4:1 méthanol éthanol.*

figure 3.8. Pour les tubes lavés il ne fut pas possible d'observer des modes

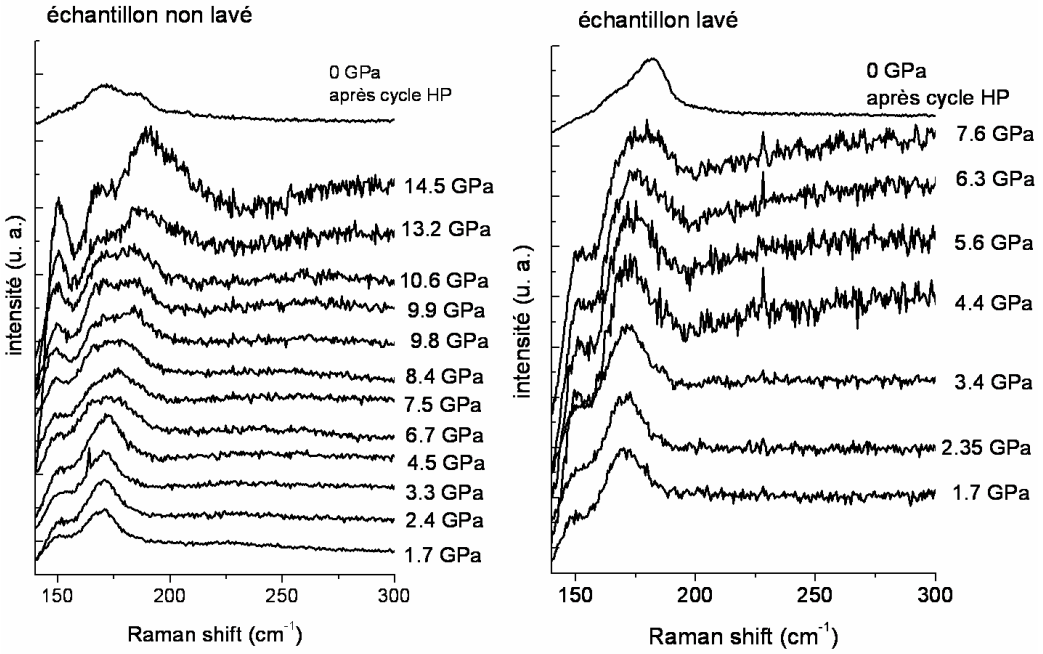

FIG. 3.8 – *Modes basses fréquences des nanotubes dopés à l'iode pour différentes pressions. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. Milieu transmetteur: argon. A gauche pour des tubes non lavés et à droite pour des tubes lavés. On note la coupure du filtre Notch vers 150 cm^{-1}.*

basses fréquences pour des pressions supérieures à 8 GPa. En revanche ces modes sont encore clairement présents à 14,5 GPa pour les échantillons non lavés. Les profils apparaissent également assez différents. Pour les tubes lavés un seul mode est clairement présent quelque soit la pression. Ce mode semble peu sensible à l'augmentation de la pression.
Pour les tubes non lavés un seul pic est également observé à basse fréquence pour des pressions inférieures à 6 ± 1 GPa. Au delà de cette pression la largeur de ce pic devient très importante et au delà de 10 GPa le mode se sépare

en deux composantes. La composante à plus basse fréquence a son intensité qui s'effondre rapidement et n'est plus visible au delà de 13 ± 1 GPa. L'autre composante garde une intensité importante jusqu'à la pression maximale atteinte. En revanche sa position semble beaucoup plus sensible à la pression. Notons que sur le spectre après cycle en pression les deux modes sont encore clairement visibles, l'un centré à 170 cm^{-1} ce qui correspond à peu près à la position standard du mode I_5^-, et l'autre à 182 cm^{-1}. Des différences de comportement évidentes sont ainsi mis en évidence entre les nanotubes monoparois dopés à l'iode ayant subi ou pas un processus de lavage.
Les modes hautes fréquences sont présentés sur la figure 3.10. Aucune diffé-

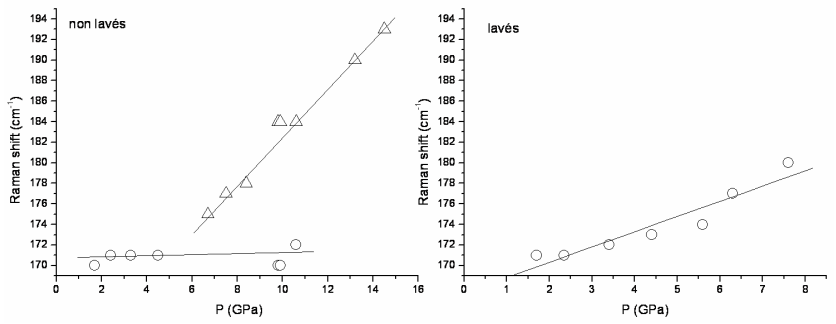

FIG. 3.9 – *Déplacement des modes basses fréquences pour les deux types d'échantillons. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. Milieu transmetteur: Argon. Dans le cas des nanotubes non lavés on observe bien l'apparition à 6 GPa de deux modes basses fréquences distincts.*

rence de comportement notable n'est visible entre nanotubes dopés lavés et non lavés.
Le déplacement des modes avec la pression pour les deux types d'échantillons sont indiqués dans le tableau 3.2.

	SWNT dopés à l'iode lavés	SWNT dopés à l'iode non lavés
Modes basses fréquences (dits I_5^-)	1,5 ± 0,5 cm^{-1}/GPa	0,5 ± 0,5 cm^{-1}/GPa
Modes hautes fréquences	5,3 ± 0,5 cm^{-1}/GPa	4,5 ± 0,5 cm^{-1}/GPa

TAB. 3.2 – *Déplacements des modes Raman des nanotubes vierges et dopés à l'iode avec la pression. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. Milieu transmetteur: Argon. Pour les tubes non lavés un second pic basses fréquences apparaît au delà de 6 GPa. Il se déplace de 2,3 ± 0,5 cm^{-1}/GPa.*

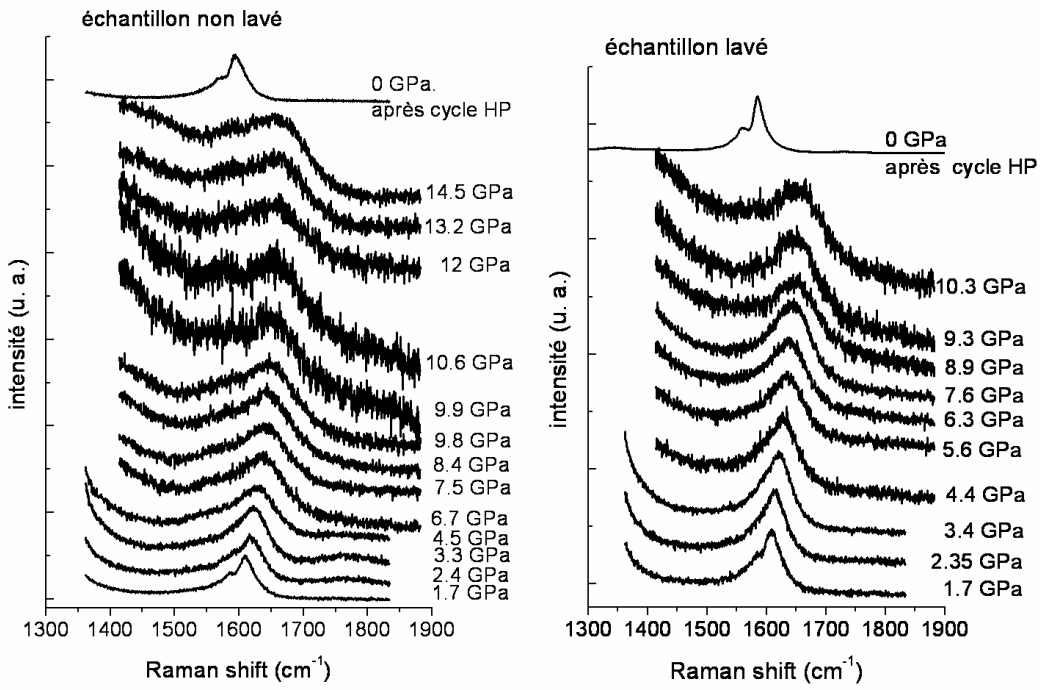

FIG. 3.10 – *Modes hautes fréquences des nanotubes dopés à l'iode pour différentes pressions. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. Milieu transmetteur: Argon. A gauche pour des tubes non lavés et à droite pour des tubes lavés.*

Discussion des résultats

La comparaison systématique du comportement des nanotubes monoparois dopés à l'iode lavés ou non a montré des différences de comportement entre les deux types d'échantillon. Cela pose la question de l'effet du lavage sur ce type d'échantillon. Les études antérieures [68] ont montré que l'iode pouvait s'intercaler dans différents emplacements: autour des fagots bien évidemment mais également dans les fagots et dans les tubes bien que l'hypothèse de l'occupation des sites interstitiels soit à évoquer avec prudence. Le lavage aura certainement pour effet de dissoudre l'iode qui est le plus facilement accessible. On peut supposer qu'au cours de cette opération l'iode autour des fagots est dissous et qu'il ne reste que l'iode présent dans les tubes. Cette hypothèse pourrait expliquer la différence de comportement observée pour les modes basses fréquences. Dans le cas des tubes non lavés les chaînes iodées contenues dans les tubes subiraient peu la pression et leur position varierait donc peu avec la pression. Au contraire celles situées autour des tubes seraient directement soumises à la pression.

Dans le cas des expériences de Venkateswaran *et al.* [140] un tel effet n'a pas été observé mais cela peut être la conséquence du milieu transmetteur employé, le mélange méthanol éthanol, qui peut lui même bien évidemment laver l'échantillon.
Ce n'est pas la première fois qu'un effet d'écrantage de la pression appliquée est mis en évidence pour les nanotubes de carbone. Une étude réalisée par Puech *et al.* en 2004 [141] sur des nanotubes double parois montrait un effet similaire. Le déplacement des modes TM avec la pression dépendait du tube: 5,6 cm^{-1}/GPa pour un tube extérieur subissant directement la pression et 3,1 cm^{-1}/GPa pour un tube intérieur, *protégé* en quelque sorte vis à vis de la pression par le tube extérieur. Dans notre étude la différence de déplacement avec la pression entre modes supposés provenir de l'iode enfermé dans les tubes et ceux de l'iode à l'extérieur est justement de 2 cm^{-1}/GPa, ce qui pourrait renforcer l'hypothèse selon laquelle le lavage a pour effet d'enlever l'iode situé à l'extérieur des tubes.

Pour avoir plus d'informations sur l'environnement des atomes d'iode nous avons décidé de réaliser des mesures d'absorption de rayons X sous rayonnement synchrotron.

3.1.2 Les nanotubes de carbone dopés à l'iode sous pression: étude par spectroscopie d'absorption de rayons X

La presse Paris Edinburgh

C'est une presse dite *gros volume*, le volume d'échantillon étant de l'ordre du mm^3. Elle a été développée au début des années 90 [142] essentiellement pour des études par diffraction de neutrons. Elle s'est ensuite révélée parfaitement adaptée aux études sous rayonnement synchrotron [143].
Le principe est similaire à celui de beaucoup de systèmes haute pression: une pression hydraulique est appliquée à un piston. Un jeu d'enclumes transmet cette pression à un joint en céramique qui contient l'échantillon. Le grand avantage de ce type de presse est la présence d'une fenêtre optique entre les deux enclumes, c'est à dire d'un espace contenant très peu de matière faiblement absorbante aux rayons X, qui permet d'utiliser les méthodes de caractérisation in-situ par rayons X ou neutrons.

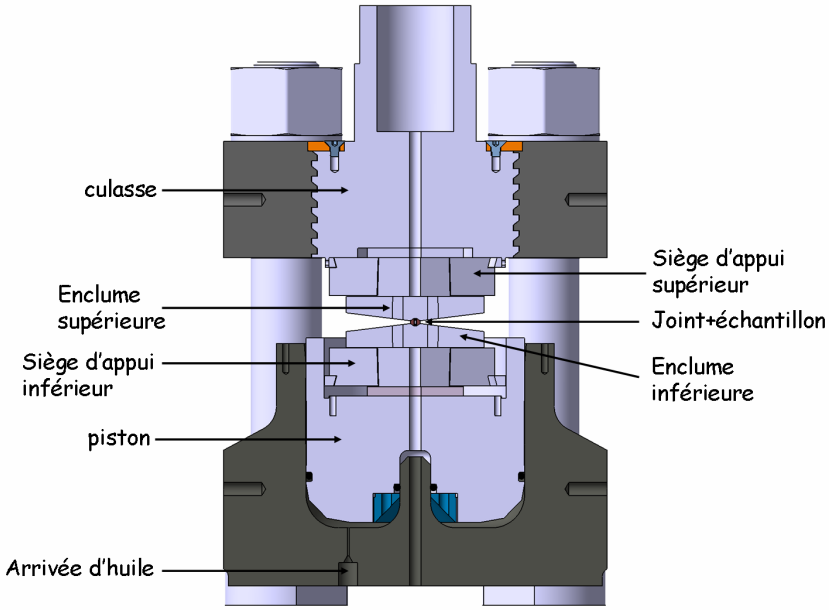

FIG. 3.11 – *Schéma en coupe d'une presse Paris Edinburgh V4. Il faut noter la présence de la fenêtre optique entre les enclumes qui permet des caractérisations in-situ, l'un des grands intérêts de ce type de presse.*

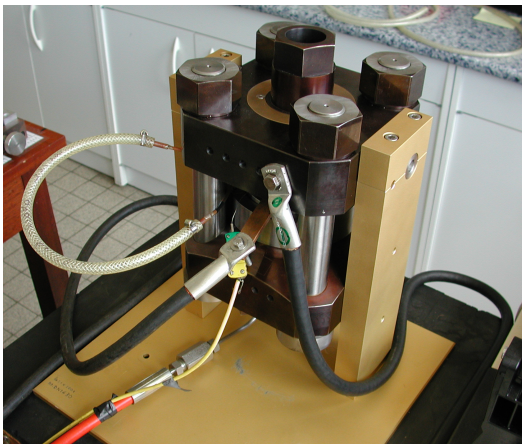

FIG. 3.12 – *La presse Paris Edinburgh V4 mise en place pour l'expérience. On distingue les cables d'alimentation électrique et le circuit de refroidissement des enclumes. En fonctionnement sous pression une cloche en plexiglas recouvre la presse et assure une protection en cas de casse des enclumes et de projections de débris.*

La ligne d'EXAFS BM29 à l'ESRF

La ligne BM29 de l'ESRF est une ligne spécialisée dans les expériences de spectroscopie d'absorption de rayons X. La gamme d'énergie accessible

s'étend de 7 à 75 keV. Le rayonnement synchrotron est fourni par un aimant de courbure. La sélection en longueur d'onde est réalisée par un monochromateur constitué de deux cristaux de silicium.

Les expériences d'absorption réalisées sur cette ligne sont dites *classiques* ou

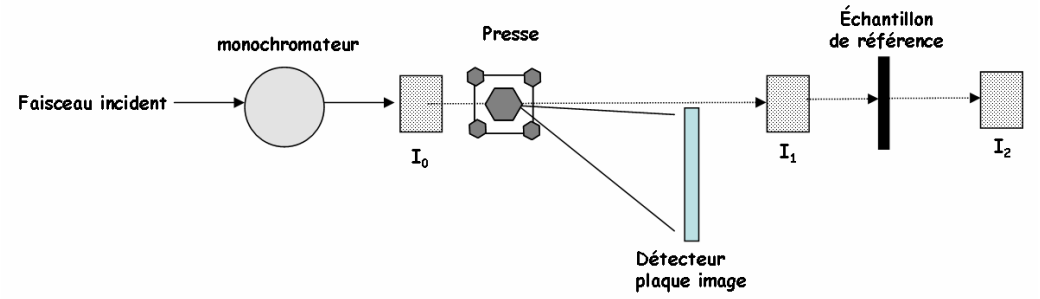

FIG. 3.13 – *Schéma de la ligne BM29. Le faisceau blanc incident est délivré par un aimant de courbure. Le monochromateur permet de sélectionner les photons X en énergie. Deux détecteurs permettent de mesurer l'intensité du faisceau avant et après traversée de l'échantillon. Le 3° détecteur est utilisé avec un échantillon de référence pour vérifier la stabilité en énergie du faisceau incident. On note la présence de la plaque image qui permet d'obtenir des clichés de diffraction.*

pas à pas, c'est à dire que pour acquérir le spectre d'absorption de l'échantillon on fait varier l'énergie du faisceau incident à l'aide du monochromateur. Cette méthode permet d'obtenir des spectres très propres mais impose des temps d'acquisition assez longs (au minimum de l'ordre de la vingtaine de minutes pour nos expériences) ce qui exclue les études résolues en temps. Autre ligne de lumière de l'ESRF, ID24 est une ligne d'absorption de rayons X en dispersion d'énergie qui permet les études résolues en temps sous pression en cellule à enclumes de diamant. Dans cette ligne le faisceau est dispersé par un polychromateur elliptique qui remplie plusieurs rôles:

1. Sélectionne une bande passante d'énergie
2. Focalise le faisceau sur l'échantillon
3. Établie une corrélation angle-énergie qui est à son tour transformée en corrélation position énergie par un détecteur de type CCD.

La ligne BM29 est très bien adaptée pour les expériences en presse Paris Edinburgh. La géométrie adoptée est reporté sur la figure 3.13. Jusqu'en 2004 cette ligne était également équipé d'un système original permettant d'obtenir des clichés de diffraction [144]. Ce système combinait des mesures en dispersion angulaire et dispersion d'énergie. Il a ensuite été avantageusement remplacé par une plaque image qui permet d'obtenir un cliché de diffraction

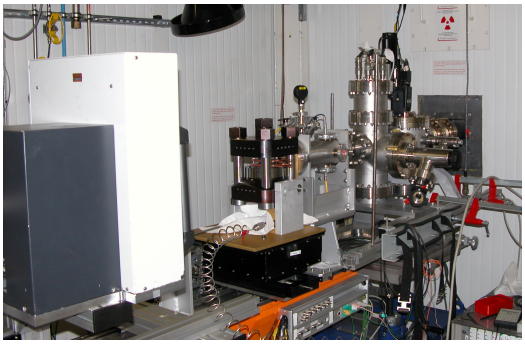

FIG. 3.14 – *La ligne BM29. La presse est en place. On distingue à gauche le détecteur plaque image qui permet de réaliser des clichés de diffraction.*

plus rapidement. Malheureusement la ligne n'est pour l'instant pas équipée d'un dispositif de type *fentes de Sollers* permettant d'éliminer le signal de l'environnement de l'échantillon. Les clichés de diffraction sont donc pollués par l'ensemble du montage haute pression. Les mesures de diffraction doivent être considérées comme complémentaires des mesures d'absorption. Elles permettent en tout cas une calibration in situ des conditions de pression et de température.

Présentation des résultats

Pour ces expériences à température ambiante l'échantillon a été introduit dans un creuset en BN d'un diamètre intérieur de 1,3 mm, lui même directement disposé dans le joint en bore epoxy. Pour éviter d'avoir un signal

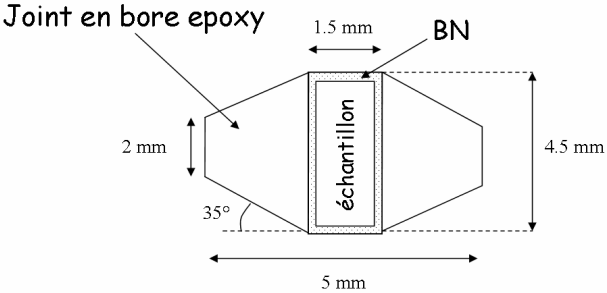

FIG. 3.15 – *Montage utilisé dans nos expériences d'absorption de rayons X à température ambiante. L'échantillon est introduit dans un creuset en BN. Le joint est en bore-epoxy. Les enclumes utilisées sont en diamant fritté.*

d'absorption entièrement dominé par le di-iode nous avons dans un premier

temps travaillé uniquement avec les échantillons dopés à l'iode *lavés*. Nous espérions alors que le lavage permettrait d'éliminer le di-iode en excès. Quelques spectres d'absorption seront cependant obtenus pour les échantillons non lavés. Ils seront présentés dans la partie *"Etude des nanotubes de carbone dopés sous haute pression et haute température: synthèse de matériaux carbonés"*.
Un spectre d'absorption typique obtenu pour ce type d'échantillon au seuil K de l'iode (33,17 keV) est présenté sur la figure 3.16. Sur ce spectre on peut

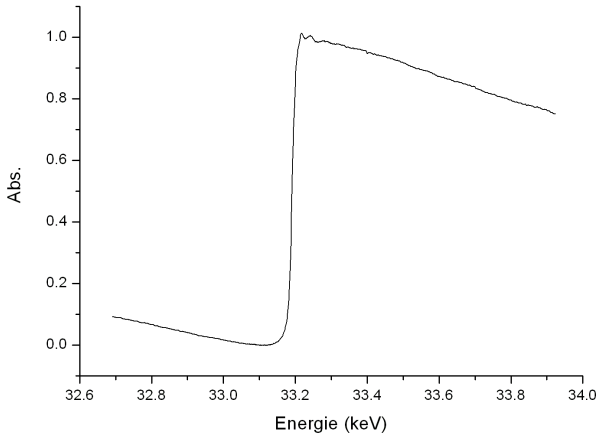

FIG. 3.16 – *Un spectre d'absorption typique obtenu au seuil K de l'iode (33,17 keV) pour des nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode et lavés à l'alcool. Ce spectre a été obtenu à pression et température ambiante. L'échantillon était cependant chargé dans la presse. On remarque la très faible amplitude des oscillations après seuil d'absorption.*

remarquer la très faible amplitude des oscillations après seuil: elle représente moins de 2 % de la hauteur totale du saut d'absorption, alors que généralement cette valeur se situe aux alentours de 5-10 %.
La partie XANES des spectres obtenus sous pression et à température ambiante est présentée sur la figure 3.17. On peut tout de suite remarquer la très nette évolution du signal: à partir de 5 ± 1 GPa on observe l'apparition d'un pic juste après seuil, absent à pression ambiante. On observe également le progressif élargissement des deux premières résonances du spectre. Pour des pressions supérieures à 8 ± 1 GPa ces deux résonances ont leur position et rapport d'intensité fortement changés. Après un cycle à haute pression le spectre d'absorption est identique à celui de départ indiquant que les changements observés sont réversibles.
L'évolution de l'énergie de seuil avec la pression ne présente aucun changement particulier: l'énergie du seuil d'absorption reste fixe à 33,191 keV à plus ou moins 50 eV.

Les spectres ont ensuite été extraits avec le programme *Autobk* (figure 3.18).

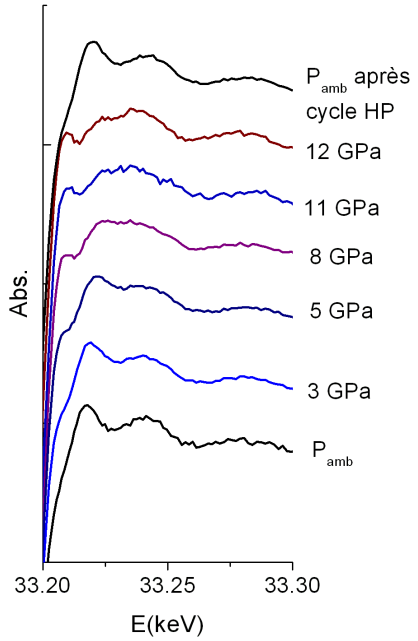

FIG. 3.17 – *Les spectres d'absorption sous pression. On observe une très nette évolution de la partie XANES du signal. Les changements opérés sous pression sont cependant parfaitement réversibles comme l'atteste le spectre après cycle haute pression.*

Le rapport signal sur bruit dans la partie EXAFS du signal (k $\geq$ 3 Å^{-1}) est faible. On peut remarquer que pour k $\geq$ 7 Å^{-1} le signal est masqué par le bruit ou la présence de *glitches* dans la plupart des spectres. L'observation de l'évolution des spectres EXAFS sous pression montre peu de changements contrairement à la partie XANES.

Discussion

Nous avons tenté de réaliser des simulations EXAFS sur les spectres. Nous avons travaillé en très forte collaboration avec le LCVN de Montpellier.
Pour les simulations la faible qualité du signal ne permet pas d'observer les éventuels effets attendus sur l'évolution de l'environnement de l'iode sous pression. Comme il est présenté dans l'annexe sur la spectroscopie EXAFS, la contribution de l'interaction Iode-Carbone aux oscillations est dominée par celle de l'interaction Iode-Iode, sauf à bas k. C'est effectivement à bas k que l'on observe expérimentalement des changements dans le spectre d'absorption, dans une région où malheureusement en théorie il faudrait tenir compte

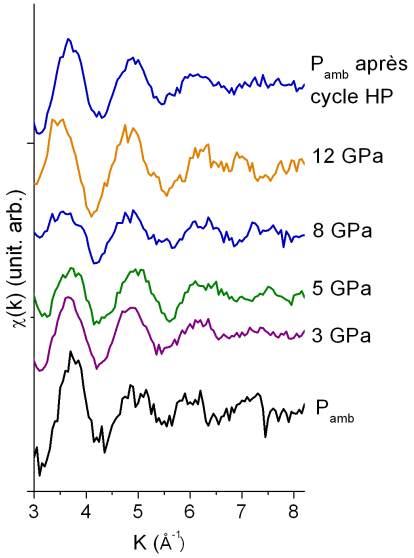

FIG. 3.18 – *Les spectres EXAFS sous pression. Ces spectres ont été obtenus après extraction avec le programme Autobk. On remarque que, contrairement à la partie XANES du signal, peu de changements se manifestent sous pression dans les spectres. On peut également noter la très faible qualité des spectres sous pression.*

des processus de diffusion multiple dans les simulations.
Un exemple de simulation réalisé est présenté sur la figure 3.19. Dans cette simulation le seul chemin de diffusion considéré correspond à la molécule de di-iode avec une distance iode-iode de 2,7 Å. Pour k $\geq$ 5,5 Å^{-1} l'accord entre simulation et spectre expérimental est très bon. Il est moins bon à plus bas k. Peut être est-ce le signe de l'interaction iode-carbone dont on attend justement les contributions à bas k (voir annexe sur la spectrocopie d'absorption). Des simulations plus détaillées n'ont pu être réalisées au cours de cette thèse par manque de temps. Quoiqu'il en soit la faible qualité des spectres expérimentaux ne permet pas des simulations très précises.
Sur la figure 3.20 sont présentées les transformées de Fourier des spectres EXAFS pour différentes pressions et intervalles en k. Un seul pic apparaît clairement correspondant à l'interaction iode-iode. On peut remarquer pour l'intervalle en k compris entre 3 et 8,2 Å^{-1} que la distance iode-iode semble diminuer sous l'action de la pression contrairement à ce qui a été observé dans des études antérieures sur l'iode moléculaire sous pression [145]. Peut être est-ce là une manifestation indirecte du confinement nanométrique de l'iode à l'intérieur des nanotubes de carbone. Cependant pour l'intervalle en

k compris entre 4 et 8,2 Å^{-1} aucune évolution notable de la distance iode-iode ne semble se produire.

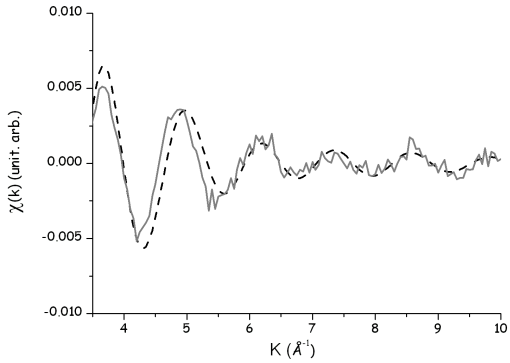

FIG. 3.19 – *Un exemple de spectre expérimental (en trait plein) et de spectre simulé (en pointillé). La pression est de 3 ± 1 GPa. La structure simulée est celle d'une simple molécule de di-iode (distance I-I 2,7 Å). On peut vérifier que le spectre expérimental et le spectre simulé sont très proches Pour k ≥ 5,5 Å^{-1}. A plus bas k l'accord est moins bon.*

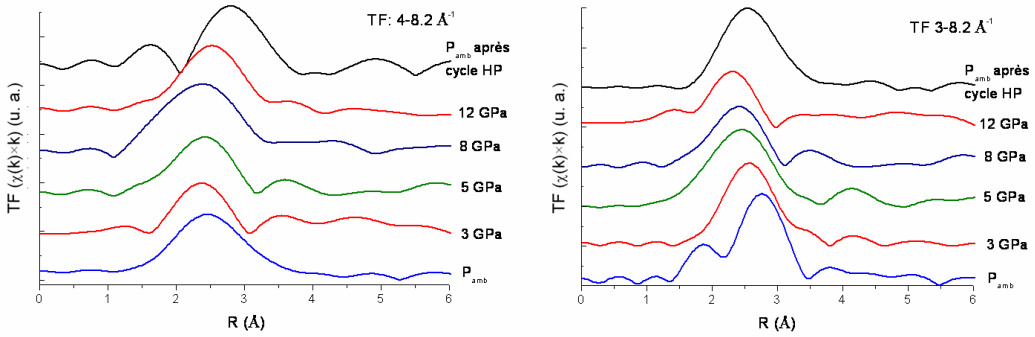

FIG. 3.20 – *Transformée de Fourier des spectres EXAFS. L'intervalle en k considéré est 4-8,2 Å^{-1} à gauche et 3-8,2 Å^{-1} à droite. On note la présence d'un pic unique correspondant à l'interaction iode-iode quel que soit l'intervalle en k. L'évolution de la distance iode-iode associé à ce pic unique semble dépendre de l'intervalle en k choisi.*

Comme les principaux effets de la pression sur les spectres d'absorption se manifestent dans la partie XANES du signal nous avons également tenté de réaliser quelques simulations XANES en utilisant *FEFF 8.00*. A l'heure où cette thèse est soumise les simulations se poursuivent.

Dans l'ensemble il est difficile de tirer une conclusion de ces données expérimentales d'absorption de rayons X au seuil K de l'iode sous pression sur

les nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode et lavés à l'alcool. Néanmoins certains effets expérimentaux sont observés, notamment dans la région à bas k. C'est justement dans cette région que l'interaction iode-carbone doit se manifester. Il est évident que la poursuite des simulations et la réalisation d'une expérience complémentaire dans l'espoir d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit permettrait d'avoir plus d'informations.

3.2 Etude des nanotubes de carbone dopés sous haute pression et haute température: synthèse de matériaux carbonés

3.2.1 Synthèse de matériaux carbonés en presse multi-enclumes

Cette série d'expériences à haute pression et haute température était motivée par la recherche de nouvelles phases carbonées. Par rapport au graphite aux liaisons purement sp^2, les liaisons carbone-carbone dans les nanotubes présentent un léger caractère sp^3. Dans l'optique de synthétiser sous conditions extrêmes de pression et de température des structures carbonées purement sp^3 les nanotubes peuvent être envisagés comme de bons matériaux précurseurs. Des études préliminaires [146] ont montré qu'il était possible de réaliser une polymérisation partielle des tubes pour des pressions et des températures de l'ordre de 8 GPa et 1500°C. Peut être pour une gamme de pression et de température supérieure peut-on envisager une polymérisation complète? Des études théoriques [147] ont déjà envisagé de telles structures.

La question se pose alors d'empêcher la transition nanotubes→diamant pour favoriser peut être d'autres structures sp^3. Un des moyens que nous avons envisagé est l'utilisation de nanotubes dopés comme précurseurs. La gène stérique représentée par les atomes intercalés pourrait gêner la transition vers le diamant au profit d'autres structures dans lesquelles les atomes de dopant serait encagés, comme c'est le cas dans les structures clathrates de silicium.
Notre choix s'est alors porté sur les nanotubes de carbone dopés iode. Dans l'optique de la synthèse de matériaux carbonés de type cages ce choix n'est peut être pas très judicieux car l'iode est un très gros atome (rayon de van der Waals de l'iode: ∼2,2 Å). Cependant ce type d'échantillon possède l'énorme avantage d'être stable à l'air et donc facile à manipuler.
Il fut également envisagé de travailler avec des nanotubes dopés au rubidium,

qui eux doivent être impérativement manipulés en boîte à gants, mais devant les difficultés purement techniques, ce projet fut abandonné.
Les résultats qui furent obtenus au cours de cette campagne d'expériences à Clermont-Ferrand et à l'ESRF sont assez encourageants. Comme nous allons le voir, même si une phase clathrate de carbone ne fut certainement pas synthétisée, une phase diamant un peu particulière fut tout de même obtenue. Ces travaux montrent que les nanotubes de carbone dopés peuvent parfaitement être envisagés comme matériaux de départ pour la synthèse de nouvelles structures carbonées sous haute pression et haute température.

La presse multi-enclumes

Depuis 1996 le laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand est équipé d'une presse multi-enclumes qui a le statut d'instrument national. La géométrie est de type octaédrique, c'est à dire que 8 enclumes compriment un milieu solide de forme octaédrique (le joint). La disposition et la forme

FIG. 3.21 – *La presse 1000 tonnes multi-enclumes. A gauche vue générale de la presse. En haut à droite vue du montage octaédrique. On distingue les 4 enclumes inférieures en carbure de tungstène et leur sommet tronqué. En bas à droite montage en place dans la presse.*

particulière des enclumes permet de transformer la poussée uniaxiale en une force répartie sur 3 axes orthogonaux. Les 8 enclumes cubiques dont l'un des sommets est tronqué se rapprochent lors de l'augmentation de la pression et compriment à leur tour un octaèdre en céramique (le joint, en MgO dopé au chrome dans nos expériences) chargé de transmettre la pression la plus

hydrostatique possible à l'échantillon. Un tel dispositif permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 25 GPa et des températures de 2500 K [148, 149] pour un volume de l'échantillon de l'ordre du mm^3. Contrairement à la presse Paris Edinburgh il n'y pas de fenêtres optiques et il n'est pas possible de réaliser de caractérisation in situ[5].
Le schéma du joint octaédrique et de la disposition de l'échantillon est présenté sur le figure 3.22. Le joint est en MgO dopé au chrome, le four en

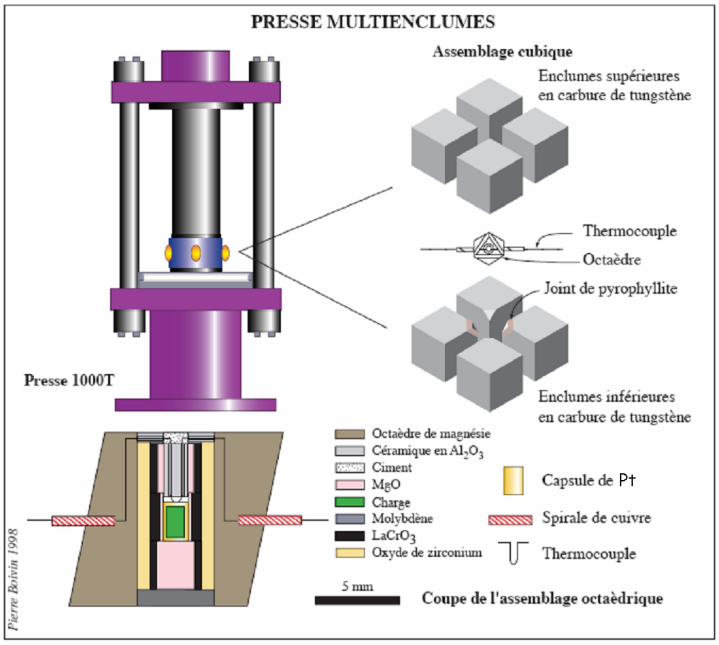

FIG. 3.22 – *Schéma du joint de la presse multi-enclumes (d'après Pierre Boivin [148]). Les éléments importants du montage sont le joint en MgO dopé chrome, le creuset en MgO et le four en $LaCrO_3$. La présence d'un thermocouple permet une détermination très précise de la température de l'échantillon.*

chromite de lanthane $LaCrO_3$ et le creuset en MgO. Pour éviter les réactions chimiques entre l'échantillon et son environnement (MgO, $LaCrO_3$...) on enferme ce dernier dans une capsule de platine.
La présence d'un thermocouple permet de connaître à tout moment la température de l'échantillon et permet de réguler la puissance électrique afin de maintenir des paliers constants en température. La pression est entièrement contrôlée par un groupe hydraulique commandé par ordinateur.

5. Pour une géométrie particulière il est possible de rendre ce type de presse compatible avec le rayonnement synchrotron [150, 151].

Les synthèses

Avec le dispositif haute pression haute température multi-enclumes nous avons réalisé des synthèses en utilisant deux types de matériaux:

- Des nanotubes monoparois vierges synthétisés par arc électrique et non purifiés (origine commerciale: Nanoledge). Ce type d'échantillon contient également de nombreuses impuretés graphitiques et des résidus métalliques (nickel essentiellement).
- Des nanotubes monoparois dopés à l'iode non lavés à l'alcool. Ces nanotubes étaient également synthétisés par arc électrique (résidus graphitiques et métalliques également présents) et étaient dopés en phase liquide selon la méthode précédemment décrite.

Avec ces échantillons nous nous sommes placés dans des conditions thermodynamiques comprises entre 1500°C et 2000°C pour une pression de 14,5 GPa, ce qui correspond à des puissances électriques de l'ordre de 400 et 600 W respectivement pour une pression d'huile appliquée sur les enclumes de 1000 bars. Le protocole expérimental était le suivant: la pression était augmentée à une vitesse de 12 s/bar, soit 3 à 4 heures de montée en pression. Une fois le palier atteint la puissance électrique était très rapidement (moins de 5 minutes) portée à la consigne. La durée des paliers était de deux heures pour 1500°C et de 5 minutes pour 2000°C, ceci afin d'éviter tout dommage pour les enclumes. A la fin du palier la puissance électrique était brusquement diminuée ce qui permettait de tremper l'échantillon. La pression était ensuite diminuée à une vitesse de 30 s/bar jusqu'à pression ambiante, soit plus de 8 heures de décompression.

L'ensemble des expériences réalisées est résumé dans le tableau 3.3.
Dans les conditions thermodynamiques atteintes le diamant est la phase

Échantillon	Pression	Température	Durée du palier	Produit synthétisé
SWNT Nanoledge	14,5 GPa	1500°C	2 heures	diamant
SWNT Nanoledge	14,5 GPa	2000°C	5 minutes	alliage C-Pt
SWNT dopés iode (non lavés)	14,5 GPa	1500°C	2 heures	diamant contraint
SWNT dopés iode (non lavés)	14,5 GPa	2000°C	5 minutes	alliage C-Pt

TAB. 3.3 – *Résumé des expériences réalisées en presse multi-enclumes.*

stable du carbone. Le diagramme de phase de l'iode (figure 3.23) nous indique que l'iode se trouve selon toute vraisemblance sous forme liquide [152]. Notons tout de suite que toutes les expériences qui ont été réalisées à 2000°C

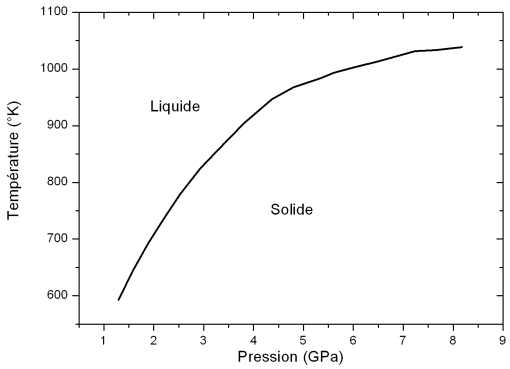

FIG. 3.23 – *Diagramme de phase de l'iode (données expérimentales provenant de [152]). Les pressions atteintes lors des synthèses en presse multi-enclumes se situent au delà de la gamme de pression présentée dans ce diagramme. Cependant on peut considérer par extrapolation que l'iode sera sous forme liquide pour toutes les synthèses.*

ont conduit à la formation d'un alliage carbone-platine.

Dans le cas des nanotubes vierges la phase synthétisé à 14,5 GPa et 1500°C est du diamant. Un cliché de microscopie électronique à balayage (réalisé au centre de microscopie de l'Université de Lyon) et les spectres Raman (obtenus sur le spectromètre Raman du LPCML Lyon) sont représentés sur la figure 3.24. Sur les spectres Raman on note la présence d'un pic unique centré à 1332 cm^{-1} caractéristique du diamant. L'absence de modes à basse fréquence confirme que la réaction est complète et que les nanotubes se sont en intégralité transformés en diamant. Les clichés de microscopie montrent que la taille des diamants est micrométrique. Sur cet échantillon l'analyse chimique par microsonde (réalisée sur le microscope électronique de l'ESRF) montre que les cristallites de diamant sont constituées essentiellement de carbone. Un peu de platine provenant du creuset a diffusé dans l'échantillon[6]. Dans certaines régions on observe également la présence de Nickel, résidu de la synthèse par arc électrique des nanotubes de carbone. Il est très difficile de dire si les impuretés de Nickel et de Platine sont incluses ou pas dans les cristallites de diamant. En tout cas, le nickel étant un catalyseur de la

6. Il n'a pas été possible d'effectuer une analyse chimique quantitative des diamants synthétisés.

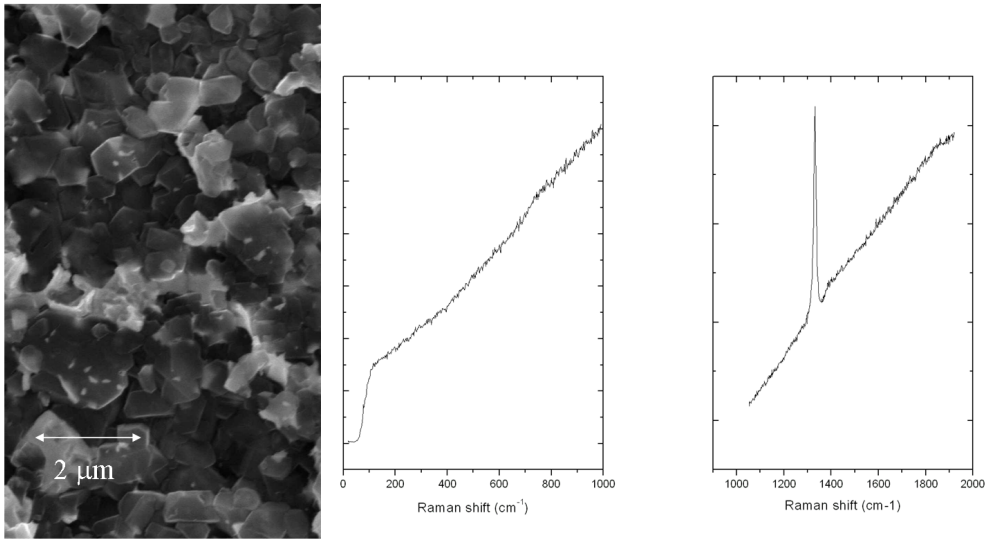

FIG. 3.24 – *A gauche cliché de microscopie électronique à balayage du diamant synthétisé à partir de nanotubes vierges (centre de microscopie de l'Université de Lyon). Les cristallites de diamant sont bien visibles et leur taille est de l'ordre du micromètre. A droite spectres Raman du produit obtenu (longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm, spectres réalisées au LPCML). Le fond de fluorescence très important est une conséquence technique du spectromètre employé.*

synthèse du diamant on ne peut exclure qu'il ait joué ce même rôle dans nos expériences de synthèse à partir de nanotubes de carbone monoparois.

Pour les nanotubes dopés à l'iode la phase qui a été synthétisée à 14,5 GPa et 1500°C est un peu particulière. Il n'a pour l'instant pas été possible de l'identifier de manière formelle mais nous avons émis plusieurs hypothèses. Les spectres Raman obtenus pour cette phase à différents endroits de l'échantillon sont reportés sur la figure 3.25. Sur cette série de spectres on observe des pics centrés sur 1332 cm^{-1} qui correspondent au diamant *classique*. Mais on observe également une série de pics nettement déplacés vers les plus basses fréquences, avec un déplacement pouvant atteindre 10 cm^{-1}.
Des études antérieures ont montré que l'on pouvait observer un tel déplacement du pic Raman pour les raisons suivantes:

1. Dopage du diamant: si l'on dope du diamant avec du bore on observe un déplacement du pic diamant vers les plus basses fréquences ainsi

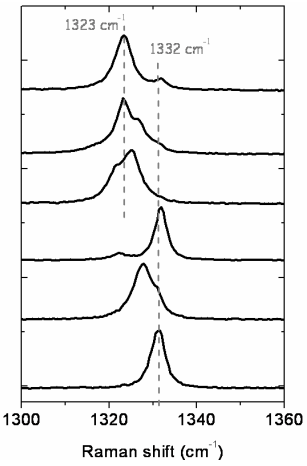

FIG. 3.25 – *Spectres Raman de la phase synthétisée à partir des nanotubes dopés iode. (longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm, Puissance du faisceau laser: 3 mW). Ces spectres ont été obtenus en divers endroits de l'échantillon synthétisé. Pour certaines zones le pic du diamant normalement attendu à 1332 cm^{-1} est fortement déplacé vers les plus basses fréquences.*

qu'une rapide diminution de son intensité [153] (voir figure 3.26).

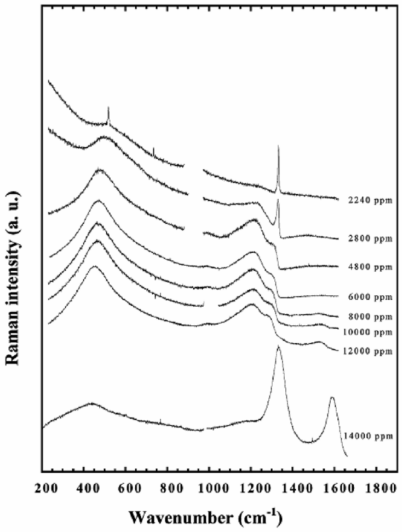

FIG. 3.26 – *Spectres Raman de diamant dopé Bore pour différents taux de dopage (d'après M. Bernard et al. [153]). Avec l'augmentation du taux de dopage on observe un déplacement du pic Raman vers les plus basses fréquences mais également un très fort changement de son profil.*

2. Cristallites de diamant de taille nanométrique: dans le cas du diamant synthétisé par choc laser la taille des cristallites peut être très faible, de l'ordre du nanomètre. Dans ce cas également on observe un déplacement du pic Raman vers les plus basses fréquences avec un profil fortement disymétrique (d'après M. Yoshikawa et al. [154]) (voir figure 3.27). Notons également que les nombreux défauts de ce type de diamant font apparaître une bande D fortement intense, ce que nous n'observons pas dans notre échantillon.

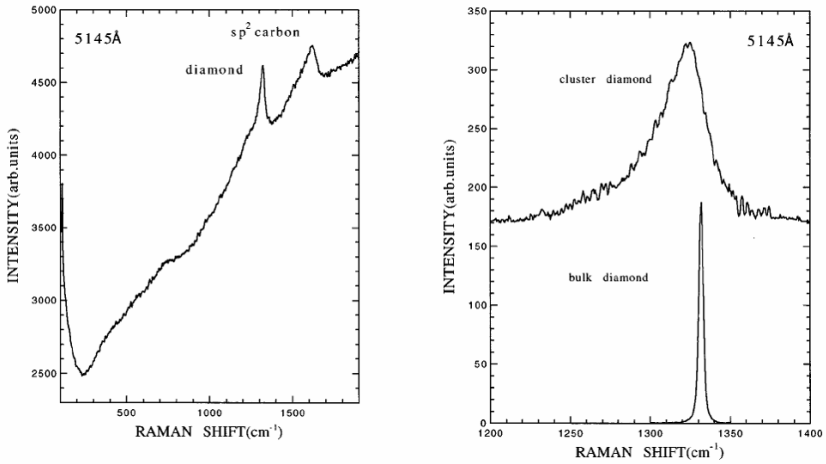

FIG. 3.27 – *Spectres Raman de cristallites de diamant nanométriques (d'après M. Yoshikawa et al. [154]). On note le profil fortement asymétrique contrairement au diamant massif et la présence d'une bande D intense.*

3. Cristallites de diamant fortement contraints: dans le diamant synthétisé sous choc au coeur de cratères d'impact entre des météorites et la surface de la Terre la présence de fortes contraintes résiduelles conduit là aussi à l'observation d'un déplacement du pic Raman [155]. Il faut noter cependant que le déplacement du pic Raman dépend fortement de la puissance du faisceau laser incident (voir figure 3.28). Un tel déplacement du pic Raman a également été observé dans le cas du diamant fortement contraint synthétisé par CVD [156].

Nous avons voulu dans un premier temps vérifier l'influence de la puissance du faisceau laser sur la position du pic Raman[7]. Les spectres présentés sur la figure 3.29 ont été obtenus exactement au même endroit de l'échantillon en faisant juste varier la puissance du faisceau laser. On voit ainsi bien que

7. Je tiens ici à remercier tout particulièrement Dr Obraztsova qui m'a suggéré lors du congrès GDRE nanotubes à Batz sur mer en novembre 2004 de vérifier l'influence de la puissance du faisceau laser sur le spectre Raman de mon échantillon.

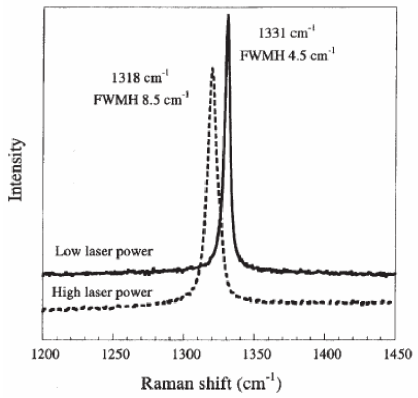

FIG. 3.28 – *Spectres Raman de cristallites de diamant choqués (d'après A. El Goresy et al. [155]). Il faut remarquer la dépendance de la position du pic et de la largeur à mi-hauteur avec la puissance du faisceau laser incident.*

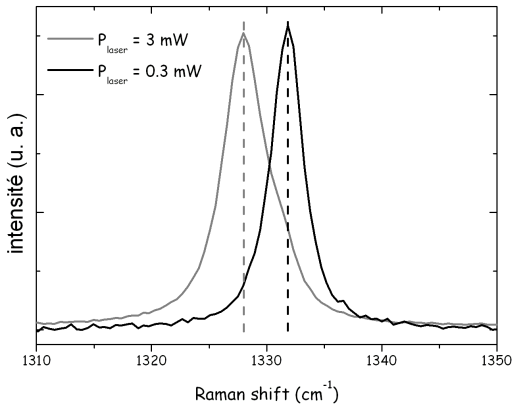

FIG. 3.29 – *Spectres Raman en fonction de la puissance Laser. Conformément à ce qui est observé pour des cristallites de diamant fortement contraint(voir figure 3.28) la position du pic Raman présente une forte sensibilité à la puissance du faisceau laser incident.*

conformément à ce qui a été observé pour des crystallites de diamant de petite taille ou pour les diamants contraints le déplacement du pic Raman vers les plus basses fréquences dépend fortement de la puissance du faisceau laser incident. A faible puissance le pic est centré à 1332 cm^{-1} alors qu'il se décale vers les plus basses fréquences lorsque l'on augmente la puissance. Cet effet est la conséquence direct de l'échauffement produit par le faisceau laser comme il a été montré par Zhao *et al.* en 1998 [121]. Dans cette étude il a été montré que l'échauffement induit par un faisceau laser d'une puissance de 100 mW sur des particules de diamant CVD de taille micrométrique pou-

vait atteindre 800 K. Cet échauffement conduisait à un déplacement du pic Raman vers les plus basses fréquences, de l'ordre de 15 cm^{-1}. Dans notre étude les puissances laser mis en jeu sont bien moins grandes (de l'ordre de quelques mW) mais l'effet de l'échauffement Laser ne doit pas être négligé.
L'échantillon a ensuite été analysé à l'ESRF par microscopie électronique à balayage avec analyse chimique. Un cliché typique est présenté sur la figure 3.30. On observe les facettes des crystallites de diamant très compa-

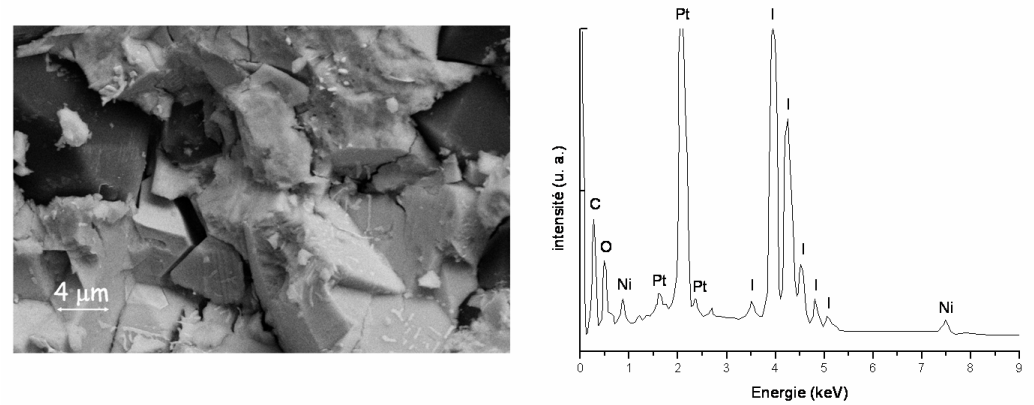

FIG. 3.30 – *A gauche cliché de microscopie électronique de l'échantillon synthétisé en presse multi-enclumes à partir de nanotubes dopés à l'iode. Ce cliché a été réalisé à l'ESRF. Des cristallites sont clairement visibles avec une taille caractéristique de l'ordre de quelques micromètres. A droite le spectre d'analyse chimique de la région correspondant au cliché.*

rable à ce qui reporté sur la figure 3.24 dans le cas de nanotubes non dopés. L'analyse chimique montre que l'échantillon se compose essentiellement de carbone, d'iode, de nickel et de platine. Tous les éléments chimiques présents dans l'échantillon de départ sont encore présents après le cycle haute pression haute température. La résolution spatiale de l'analyse chimique n'est pas suffisante pour savoir si l'iode est contenu dans les microparticules de diamant.
C'est pourquoi nous avons réalisé une étude par microscopie électronique à transmission également couplée avec une analyse chimique (Laboratoire de Cristallographie de Grenoble, micrscope Philips CM 300, 300 kV avec système d'analyse Kevex). Il est à noter tout de suite que la préparation d'un échantillon essentiellement constitué de diamant pour la microscopie relève de la gageure: le diamant étant le matériau le plus dur connu il est très difficile de le réduire en poudre fine [157]. Nous avons cependant essayer de le broyer dans un mortier mais finalement notre échantillon est apparu comme

extrêmement pollué, probablement par des débris provenant du mortier lui même.[8]. Peu de clichés ont pu être réalisés. Cependant nous n'avons jamais observé de grain contenant à la fois du carbone et de l'iode. Il est difficile de conclure à la suite de ces résultats très préliminaires sur l'incorporation de l'iode dans les diamants synthétisés et sur la position exacte de l'iode dans la structure.

Bilan et discussion

En utilisant une presse multi-enclumes nous avons réalisé des synthèses de matériaux carbonés à haute pression et haute température en partant de nanotubes de carbone monoparois vierges et de nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode non lavés.
En nous plaçant à 14,5 GPa et 1500°C nous avons obtenu dans le cas de nanotubes vierges du diamant caractérisé par un pic Raman unique situé à 1332 cm^{-1} indépendant de la puissance du faisceau laser d'excitation. Les clichés de microscopie montrent que les cristallites de diamant ont une taille micrométrique. Des impuretés de nickel et de platine sont également présentes.
Pour des conditions de pression et de température identiques le produit synthétisé en partant des nanotubes dopés à l'iode est également du diamant. Une des premières conclusions de cette étude est que, malgré un rayon de van der Waals très important (2,2 Å), les atomes d'iode n'empêchent pas la transition SWNT→diamant sous haute pression et haute température. Néanmoins la forme de diamant synthétisé possède quelques particularités. En premier lieu le pic Raman à 1332 cm^{-1} est fortement sensible à la puissance du faisceau laser incident. Des déplacements vers les plus basses fréquences de 10 cm^{-1} ont été observés pour un passage de la puissance de 0,3 à 3 mW. Les clichés de microscopie montrent que la taille des cristallites est également micrométrique et ne permet pas d'expliquer la sensibilité du pic Raman avec la puissance. Ce diamant particulier possède donc des caractéristiques très proches de celles des diamants choqués ou contraints observés dans les météorites ou par synthèse CVD. L'analyse chimique par microsonde montre qu'après la synthèse l'iode n'a pas diffusé et est toujours présent. Il est en revanche très difficile de conclure sur la position exacte des atomes d'iode dans la structure diamant. Les spectres Raman ne montrent la présence ni de di-iode ni de chaînes ioniques I_3^- ou I_5^- pourtant présentes dans le matériau de départ. Où peut se trouver l'iode ? Deux hypothèses peuvent être

8. Une autre méthode de préparation qui aurait pu être envisagée est l'amincissement ionique, processus long et délicat.

avancées:

- L'iode se trouve entre les crystallites de diamant.
- L'iode se trouve dans les crystallites de diamant en tant qu'élément dopant. Dans ce cas deux types de dopage peuvent être envisagés: en substitution ou en insertion.

Malgré leur faible qualité les clichés de microscopie TEM favorisent la première hypothèse puisque jamais l'iode et le carbone n'ont été observés ensemble. Cependant du fait du mode de préparation de l'échantillon il faut prendre avec beaucoup de précautions les résultats obtenus lors de cette caractérisation par TEM.
La présence de fortes contraintes détectées par spectroscopie Raman tend plutôt au contraire à favoriser l'hypothèse d'un dopage. En effet que ce soit en substitution ou en insertion la présence d'iode dans le réseau sp^3 du diamant crée certainement de fortes distorsions et par conséquent de nombreuses contraintes qui pourraient expliquer la forte sensibilité du pic Raman avec la puissance du faisceau laser.
L'iode n'a jamais été observé précédemment comme dopant du diamant, même si certaines phases carbonées mixtes sp^2-sp^3 amorphes ont été effectivement dopées [158]. Cependant dans le cas des phases sp^3 clathrates de silicium l'iode a déjà été observé en substitution du silicium [159]. Même si les distances mis en jeu dans un réseau sp^3 silicium sont différentes de celles dans le cas du carbone (dans une structure clathrate la longueur de la liaison Si-Si est d'environ 2,3 Å alors que dans le diamant la liaison C-C a une longueur de 1,5 Å) le dopage en substitution peut être envisagé.
Le dopage endohédral du diamant a également été observé dans le cas du lithium [160]. Lorsque l'on porte à 40 GPa un échantillon de graphite intercalé lithium on obtient une telle structure. Cependant le diamant n'est pas sous forme cubique mais hexagonale.
Il est donc actuellement difficile de conclure sur la nature exacte du diamant synthétisé. Peut être a-t-on effectivement réalisé du diamant dopé à l'iode[9]? L'état actuel de nos expériences ne permet pas de répondre à cette question. Plusieurs expériences peuvent être suggérées pour espérer y répondre. Il peut par exemple être tenté de mesurer le gap et voir s'il est modifié comme dans le cas d'un dopage au bore. Il serait également souhaitable de reprendre les observations TEM avec un meilleur protocole de préparation de l'échantillon. D'autres mesures par spectroscopie Raman en utilisant une autre longueur d'onde d'excitation peuvent également être envisagées. Toutes choses qui n'ont pu être réalisées au cours de cette thèse par manque de temps.

9. Par curiosité nous avons cherché à déterminer par mesure de susceptibilité magnétique si ce composé n'était pas supraconducteur. Le résultat est négatif.

3.2.2 Etude par spectroscopie d'absorption de rayons X des nanotubes de carbone dopés à l'iode sous haute pression et haute température

Cette série d'études fait suite aux synthèses qui ont été réalisées en presse multi-enclumes à Clermont-Ferrand. La question que nous nous posions alors était: "Où se retrouve l'iode lors de la synthèse de la phase diamant ?". Nous avons alors profité des développements techniques réalisés sur la presse Paris Edinburgh au cours de cette thèse pour espérer pouvoir synthétiser du diamant à partir de nanotubes de carbone (sans catalyseurs[10]). Autant le dire tout de suite nous n'y sommes pas arrivés ! Les formes que nous avons généralement obtenu se sont révélées être de type graphite fortement désordonné ou carbone amorphe[11]. Cependant il nous est apparu intéressant dans l'optique de mieux comprendre le rôle de l'iode d'étudier les nanotubes de carbone dopés sous haute pression et haute température par spectroscopie d'absorption de rayons X à l'ESRF. Ce sont les résultats de cette série d'expérience que je vais présenter dans cette partie.

Aspects expérimentaux

Cette expérience d'absorption de rayons X a été réalisée sur le ligne BM29 de l'ESRF. Le seuil K d'absorption de l'iode se situe à 33,169 keV. Pour de telles énergies nous avons utilisé le montage pour presse Paris Edinburgh présenté en annexe (four en languettes de rhénium, creuset en BN). Pour éviter des phénomènes de diffusion l'échantillon a été isolé du creuset par une feuille de tantale d'une épaisseur de 25 μm.
La pression d'huile maximale appliquée fut 500 bars avec l'espoir que pour une telle pression les enclumes ne casseraient pas. Les calibrations de la pression réalisée in situ par diffraction des rayons X indique que la pression subie par l'échantillon est de l'ordre de 12 $\pm$ 1 GPa, ce qui est inférieur

10. En utilisant un catalyseur Fe-Ni Solozhenko *et al.* [161] ont déjà réussi à synthétiser du diamant en presse Paris Edimburgh en 2002. Le précurseur était du graphite et les conditions thermodynamiques 6 GPa et 1700 K.

11. Les échecs répétitifs de la synthèse de diamant restent d'origine obscure. Les principales hypothèses sont une mauvais calibration de la pression ou de la température, la présence de fortes contraintes uniaxiales, l'existence de forts gradients thermiques en raison de la géométrie du four etc.... En tout cas, la casse systématique des enclumes en diamant fritté observée lors de ces expériences ne nous a pas permis de réaliser des tests de manière systématique. Les développements techniques sur la Paris Edinburgh sont à poursuivre !

aux pressions attendues d'après les expériences de calibration antérieures[12]. L'étude des enclumes après déchargement a montré de très nettes fissures. Les enclumes ont donc cassé, peut être lors de la montée en pression, ce qui pourrait expliquer pourquoi nous n'avons pas réussi à dépasser les 12 GPa.
A la pression maximum atteinte l'échantillon fut chauffé à une puissance électrique de 300 W pendant environ une heure. Après la chauffe la puissance électrique puis la pression furent diminuées progressivement afin d'éviter tout choc supplémentaire sur les enclumes.
Des spectres d'absorption furent acquis lors de la montée en pression, au cours de la chauffe, après la chauffe sous pression et après le cycle haute pression et haute température.

Résultats et discussion

Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 3.31. On remarque tout

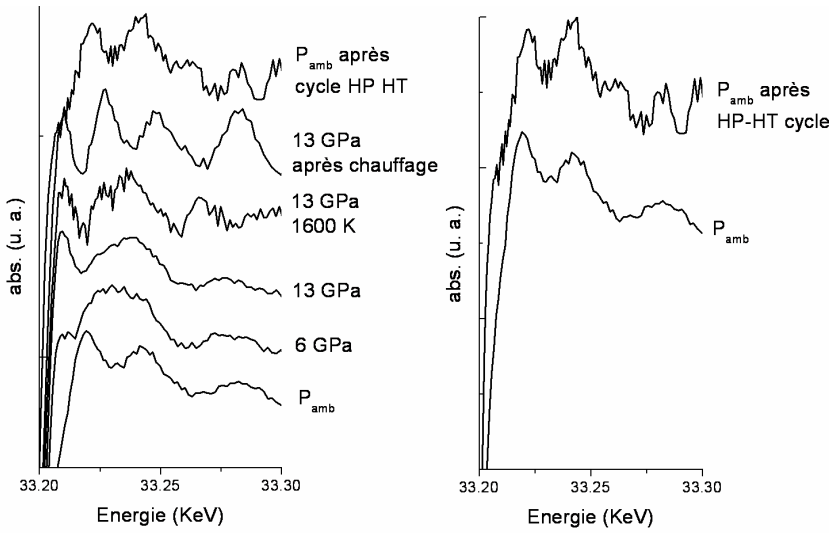

FIG. 3.31 – *Spectres d'absorption de rayons X des nanotubes de carbone dopés à l'iode sous haute pression et haute température. A droite la comparaison entre le spectre EXAFS avant et après cycle HP-HT montre que les changements d'environnement subis par l'iode sont irréversibles.*

d'abord le très mauvais rapport signal sur bruit pour l'ensemble des spectres.

12. Deux calibrants étaient présents dans le montage: BN et Ta. La pression de 12 GPa correspond à l'équation d'état du BN. Avec le Ta la pression déterminée est plus proche de celle estimée lors des campagnes de calibration, c'est à dire 15 GPa. Le fait que nous n'ayons pas réussi à synthétiser du diamant nous laisse supposer que c'est la pression la plus faible qui est correcte.

En conséquence il ne sera malheureusement pas possible d'aller au delà d'une discussion purement qualitative.
Plusieurs effets sont cependant clairement visibles. On observe notamment un changement clair dans l'allure du spectre d'absorption entre 5 ± 1 et 12 ± 1 GPa (200 et 500 bars de pression d'huile) à des pressions pour lesquelles aucun changement n'a été observé sur les spectres Raman. Ces effets indiquent un changement d'environnement pour les atomes d'iode.
L'action de la température à haute pression induit également de nombreux changements dans les oscillations du spectre. La comparaison entre les spectres avant et après cycle haute pression et haute température (figure 3.31 à droite) montrent que les changements d'environnement de l'iode sont irréversibles.
Pour essayer d'avoir un peu plus d'informations nous avons réalisé une analyse de l'échantillon ainsi synthétisé par spectroscopie Raman (LCVN, Montpellier, spectromètre en configuration triple monochromateur). Les spectres sont présentés sur la figure 3.32. On y distingue une bande D très intense signe

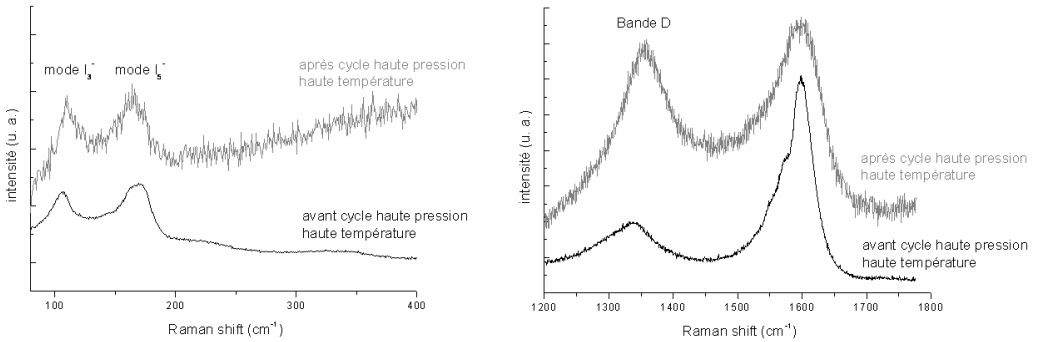

FIG. 3.32 – *Spectres Raman des nanotubes de carbone dopés à l'iode après cycle haute pression et haute température (Spectres réalisés au LCVN à Montpellier, spectromètre en configuration tripe monochromateur.). Les modes I_3^- et I_5^- sont présents après cycle haute pression haute température. La bande D a subi une forte augmentation en intensité.*

de nombreux défaut dans la structure sp^2 carbonnée. La bande également très intense observée vers 1600 cm^{-1} peut être la bande G du graphite. On obtient le même type de spectre Raman (bande D plus intense que la bande G) que pour les carbones de type vitreux[13]. Il n'y a selon toute vraisemblance plus de nanotubes de carbone dans l'échantillon. En revanche les mode I_3^- à 105

13. Il s'agit de carbone désordonné avec de nombreux micropores fermés (pores de diamètre < 2 nm). Les atomes de carbone sont majoritairement sp^2 et une partie seulement est sp^3 .

et I_5^- à 175 cm^{-1} sont toujours présents. On en conclu que l'iode se trouve encore sous forme de chaînes. De plus le mécanisme de transfert de charge semble avoir survécu au cycle haute pression haute température.

La comparaison des données Raman et spectroscopie d'absorption de rayons X permet de conclure que:

- La phase synthétisée n'est pas du diamant contrairement à ce qui a été observé en presse multi-enclumes pour des pressions légèrement supérieures (12 GPa au lieu de 14 GPa).
- Au cours du cycle haute pression haute température des changements d'environnements irréversibles de l'iode se produisent.
- Malgré ce changement d'environnement l'iode est toujours présent sous forme de chaînes de type I_5^- et I_3^-. Le mécanisme de transfert vers le réseau carboné de charge s'opère donc toujours.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats obtenus sur l'étude sous pression des nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode. En ce qui concerne la spectroscopie Raman nous avons comparé le comportement sous pression entre des échantillons lavés et non lavés. Les différences observées sous pression sur les modes basses fréquences donnent des indices sur la localisation des chaînes iodées avant et après lavage. La coupure du filtre Notch utilisé lors de nos expériences doit cependant inciter à considérer ces résultats avec prudence. Pour les confirmer il serait souhaitable de réaliser le même type d'expérience en utilisant un spectromètre triple monochromateur pour avoir des informations plus fiables sur les modes basses fréquences. Quant aux experiences de spectroscopie d'absorption de rayons X il est évident qu'il faut poursuivre les simulations. A l'heure où cette thèse est rédigée, elles se heurtent à la faible qualité des données expérimentales. A priori il ne sera pas possible d'en obtenir une information précise sur la localisation des chaînes iodées dans les fagots de nanotubes de carbone. Le débat sur la localisation des atomes d'iode avant et après lavage reste donc ouvert. Nos expériences de spectroscopie Raman sous pression suggèrent cependant que pour les échantillons lavés, l'iode se trouve principalement dans les tubes, alors que pour des échantillons non lavés il se trouve dans et hors des tubes.

En ce qui concerne les expériences de synthèse en presse multi-enclumes les résultats obtenus nous ont semblé particulièrement encourageants: le diamant synthétisé indique que malgré la très forte gène stérique représentée par les atomes d'iode la transition sp^2-sp^3 est possible sous haute pression et haute température. La phase synthétisée s'apparente à du diamant aux propriétés proches de celles de diamant contraint. Ces contraintes sont la conséquence directe de la présence d'atomes d'iode dans la structure au cours de la transition sp^2-sp^3. Malheureusement les mesures d'absorption de rayons X n'ont pas permis de déterminer l'exacte localisation de ces atomes après synthèse. D'un point de vue technique il s'agit de comprendre pourquoi la transition sp^2-sp^3 n'a pas pu être réalisée en presse Paris Edinburgh. Les développements techniques et les calibrations en pression se poursuivent sur cette presse au laboratoire.

Nos expériences montrent tout l'intérêt d'utiliser des phases carbonées dopées pour synthétiser de nouvelles structures sp^3 sous haute pression et haute température. Pour des raisons de commodité nos expériences ont porté exclusivement sur les nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode, stables

à l'air libre, mais d'autres structures peuvent être envisagées. Dans le cas des nanotubes il est bien évidemment possible de travailler avec d'autres dopants, comme le rubidium. D'autres phases pourraient également être utilisées comme précurseur: le graphite intercalé ou les fullerènes dopés. Notre équipe au LPMCN a déjà commencé à travailler sur ce type d'échantillon.

Conclusion générale

Les nanotubes de carbone sous pression sont maintenant étudiés par la communauté scientifique depuis 6 ans. Durant ces années de nombreux travaux, aussi bien théoriques qu'expérimentaux, ont été réalisés conduisant comme nous l'avons vu à une multitude de résultats, parfois contradictoires. Cette thèse n'avait certainement pas pour prétention de mettre fin aux débats en établissant de manière définitive un comportement général des nanotubes de carbone monoparois sous pression. Quelques expériences originales ont cependant été réalisées qui apportent de nouveaux éléments.

L'utilisation de deux longueurs d'onde d'excitation (514.5 nm et 632.8 nm) pour les études par spectroscopie Raman sous pression nous a ainsi permis de mettre en évidence que:

- La pression de disparition des RBM dépend de la longueur d'onde d'excitation, puisque nous avons observé une différence de 6±1 GPa pour cette pression de disparition entre nos deux longueurs d'onde d'excitation. Elle ne peut, par conséquent, pas être associée à une transition structurale brusque comme cela avait été supposé dans les études antérieures.
- La comparaison des profils des TM pour les deux longueurs d'onde d'excitation nous a permis de mettre en évidence une perte de résonance progressive des nanotubes sous pression, qui est complète pour des pressions supérieures à 20 GPa.
- Cette perte de résonance progressive peut également expliquer la disparition progressive des RBM sous pression.

Cette perte de résonance sous pression confirmée par nos expériences de manière univoque constitue un des résultats importants de cette thèse. L'utilisation de plusieurs longueurs d'onde d'excitation, jamais réalisée auparavant, s'est révélée être une méthode performante pour suivre l'évolution des propriétés électroniques sous pression. Dans nos expériences nous avons utilisé deux longueurs d'onde d'excitation mais il peut être parfaitement envisageable d'en utiliser un plus grand nombre pour avoir de meilleures informations sur l'évolution des propriétés électroniques des nanotubes de carbone

monoparois sous pression.

Un autre résultat important obtenu lors de ces expériences de spectroscopie Raman sous pression est que l'on ne peut pas dissocier les nanotubes de carbone de leur environnement. Ainsi étudier en cellule à enclumes de diamant des nanotubes de carbone monoparois c'est en fait étudier un système beaucoup plus compliqué associant les nanotubes et le milieu transmetteur de pression. Nous avons ainsi observé que la présence d'atomes d'argon à l'intérieur des nanotubes entraînait une dégradation rapide du profil des modes TM avec la pression. Une telle dégradation n'est pas observée avec le mélange 4:1 méthanol éthanol pour les nanotubes MER où les molécules d'alcool ne peuvent vraisemblablement pas entrer dans les tubes. Ces observations peuvent être discutées en terme d'intercalation d'atomes ou de molécules du milieu transmetteur dans la structure en fagot des nanotubes de carbone monoparois. Certains effets restent cependant difficiles à interpréter notamment en ce qui concernent les interactions entre les tubes fermés et les différents milieux transmetteurs. Pour améliorer la compréhension de ces effets il faudrait sans doute s'intéresser à la porosité de nos échantillons et aux propriétés de mouillage des différents milieux transmetteurs de pression. En tout état de cause des études sous pression sur des nanotubes isolés permettraient d'avoir des informations sur le rôle de l'organisation en fagot des nanotubes sur leur évolution électronique sous pression et les interactions avec le milieu transmetteur. On peut cependant conclure que, même si ma thèse est dissociée en deux parties distinctes sur les nanotubes de carbone dopés ou pas sous pression, elle porte uniquement sur l'étude de nanotubes de carbone monoparois *intercalés*, seule la nature de l'intercalant changeant.

L'étude des nanotubes de carbone dopés à l'iode par spectroscopie Raman et d'absorption de rayons X sous pression apporte également quelques indices sur les interactions entre le dopant et le réseau carboné. De la comparaison par spectroscopie Raman de l'évolution des modes basses fréquences avec la pression il est possible de supposer la localisation des chaînes d'iode dans les fagots de nanotubes: pour les tubes non lavés à l'alcool l'iode se trouverait dans les tubes et autour des fagots alors qu'après lavage il ne se trouverait que dans les tubes. Un point important de notre étude est l'utilisation d'argon comme milieu transmetteur de pression qui a l'avantage de ne pas dissoudre l'iode et par conséquent évite de laver l'échantillon. Les développements techniques réalisés au cours de cette thèse ont permis de réaliser des mesures de spectroscopie d'absorption de rayons X sur ce type d'échantillon pour des pressions voisines de 14 GPa.

Les expériences sous haute pression et haute température montrent enfin qu'il est possible d'envisager la synthèse de nouvelles structures carbonées à partir des nanotubes de carbone dopés. En travaillant en presse multi-enclumes à partir d'échantillons de nanotubes de carbone monoparois dopés à l'iode non lavés, il a été possible de synthétiser à 14.5 GPa et 1500°C du diamant un peu particulier. Ses propriétés, mesurées par spectroscopie Raman, microscopie électronique et microsonde, le rapprochent du diamant dopé ou fortement contraint. Bien évidemment les expériences de caractérisation sur les échantillons obtenus doivent continuer (microscopie électronique à transmission, spectroscopie d'absorption de rayons X, effet d'un lavage à l'alcool etc...). Peut être finalement a-ton réussi à synthétiser du diamant dopé à l'iode? Nos résultats ne permettent pas de répondre pour l'instant à cette question. Les développement techniques sur la presse Paris Edinburgh doivent également se poursuivent dans l'espoir de pouvoir y réaliser la transition sp^2-sp^3 et de mieux caractériser par spectroscopie d'absorption de rayons X les phases diamant synthétisées.

Quoiqu'il en soit ces résultats préliminaires, et par la même forcément incomplets, sont encourageants. La prochaine étape sera d'utiliser d'autres phases carbonées comme précurseur de synthèse: d'autres types de nanotubes de carbone dopés (aux alcalins par exemple), des graphites intercalés, des fullerènes dopés. Peut être un jour sera-t-il possible de synthétiser de cette manière des clathrates de carbone.

Annexe A

La spectroscopie d'absorption de rayons X

Les méthodes d'analyse par spectroscopie d'absorption de rayons X sont relativement récentes. Les premières études à ce sujet remontent aux années 1970. Leur développement est intimement lié aux progrès des sources de rayons X et plus particulièrement du rayonnement synchrotron[1].
Les différentes méthodes d'analyse permettent d'avoir des informations sur l'environnement local d'un type d'atome *photosélectionné* dans une structure donnée. Elle est en ce sens complémentaire d'autres techniques expérimentales comme la diffraction ou la spectroscopie Raman qui fournissent elles des informations sur la structure et les modes vibrationnels.
Dans la première partie de cette annexe je vais brièvement rappeler ce qu'est la spectroscopie d'absorption de rayons X. Dans une seconde partie je m'intéresserai au cas particulier qui nous a principalement intéressé au cours de cette thèse, celui de l'iode.

A.1 Principes de la spectroscopie d'absorption de rayons X

A.1.1 Généralités

Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un matériau son intensité décroît exponentiellement selon la loi de Beer-Lambert $I(x) = I_0 e^{-\mu x}$ où μ est le coefficient d'absorption du matériau considéré. Ce coefficient dépend de l'énergie de l'onde incidente: si cette énergie correspond à la transition entre des

1. Pour de plus amples informations le lecteur pourra consulter la référence [162].

niveaux électroniques de coeur (couches K,L_I,L_{II}...) vers des états vides situés juste au dessus du niveau de Fermi μ augmente brusquement. De telles discontinuités sont appelés *seuils d'absorption* et se situent dans la gamme d'énergie des rayons X. On peut en voir un exemple sur la figure A.1. Le seuil

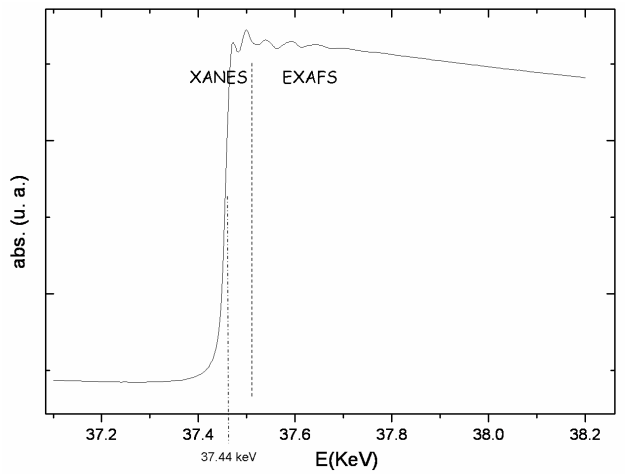

FIG. A.1 – *Seuil d'absorption K du barium (37,44 keV) dans le composé Ba_8Si_{46}. Les oscillations après seuil apparaissent clairement. Selon le libre parcours moyen du photoélectron on distingue les résonances XANES, où les processus de diffusions multiples dominent le signal, et les oscillations EXAFS dominées par les processus de diffusion simple.*

d'absorption qui y est représenté est celui du barium dont la valeur est 37,44 keV au seuil K [163].
On remarque juste après le saut d'absorption la présence d'oscillations. C'est cette partie du signal qui va nous permettre d'avoir des informations sur l'environnement proche de l'atome absorbant. L'électron excité par l'onde incidente, désigné *photoélectron* subit des mécanismes de diffusion sur les atomes environnants qui vont donner lieu à des interférences responsables des oscillations observées après le seuil d'absorption (figure A.2). L'énergie cinétique du photoélectron est alors E_{photon}-E_{seuil} où E_{photon} est l'énergie du photon incident et E_{seuil} le seuil d'absorption. Si cette énergie cinétique est faible (de l'ordre d'une dizaine d'eV) le libre parcours moyen du photoélectron est important (figure A.3) et les mécanismes de diffusion à plusieurs atomes dominent. C'est la partie *XANES* (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) du signal. A l'opposée si l'énergie cinétique est plus importante (comprise entre 10 et 1000 eV) le libre parcours moyen est faible (figure A.3) et ce sont les processus de diffusion simple qui dominent le signal. On parle alors de spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). C'est

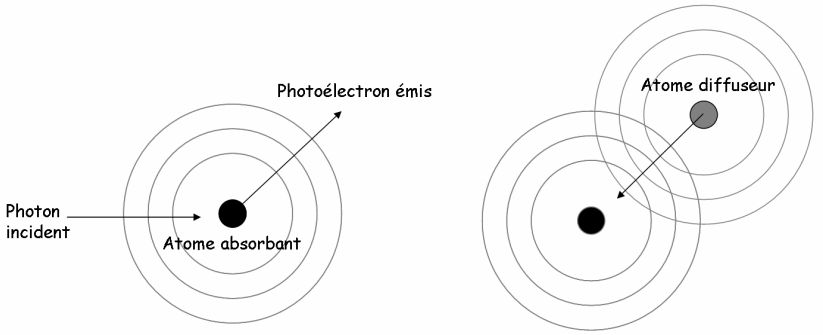

FIG. A.2 – *Schéma des mécanismes de simple rétrodiffusion. Sont représentées schématiquement les ondes associées au photoélectron avant et après diffusion par l'atome voisin diffuseur voisin de l'atome absorbant. Les interférences entre ces ondes sont responsables des oscillations observées après le seuil d'absorption et dépendent de la distance entre atome absorbant et atome diffuseur.*

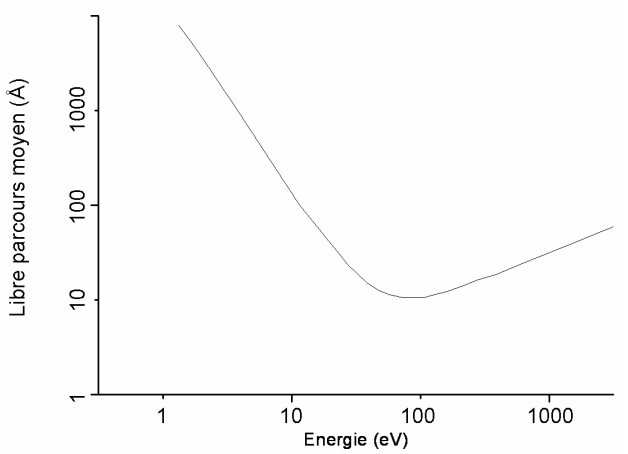

FIG. A.3 – *Libre parcours moyen des électrons dans la matière condensée [164].*

généralement cette partie qui peut donner lieu de manière assez simple à des simulations permettant de déterminer l'environnement local de l'atome absorbant.

A.1.2 Formalisme semi-classique de la spectroscopie EXAFS

Le signal EXAFS noté χ s'écrit:

$$\chi = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \tag{A.1}$$

où μ_0 (E) est l'absorption de l'atome isolé (qui ne présente bien évidemment pas d'oscillations) et μ (E) celle de l'atome dans le solide/liquide étudié.
Le coefficient d'absorption est donné par la règle d'or de Fermi [165]:

$$\mu = \sum_f | < f|H|i > |^2 \delta(E_i - E_f + h\nu) \tag{A.2}$$

où $|i >$ et $|f >$ sont les états initial et final de l'atome absorbant, H est l'hamiltonien d'interaction onde-matière, le dernier terme de l'équation exprimant la conservation de l'énergie.
On se place dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique [165] et on supposera que seuls les mécanismes de diffusion simple ont lieu. Pour des ondes planes le signal EXAFS exprimé dans l'espace des k s'écrit alors [166]:

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i N_i \frac{|f_i(\pi,k)|}{kR_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} sin(2kR_i + 2\delta_i + \Phi_i(\pi,k)) \tag{A.3}$$

où la somme se fait sur tous les chemins i de diffusion possible, R_i est la distance entre l'atome absorbant et l'atome diffuseur, σ_i est le facteur d'agitation thermique (dit pseudo Debye Waller), $f_i(\pi,k)$ est l'amplitude de diffusion, $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen du photoélectron de vecteur d'onde k, S_0^2 est un terme tenant compte des pertes de cohérence dues aux excitations multiélectroniques, δ_i est un déphasage dû à l'interaction coulombienne et Φ_i est un déphasage introduit lors de la rétrodiffusion.
Les interférences entre l'onde du photoélectron émis et l'onde retrodiffusée responsables du signal EXAFS sont liées au terme $sin(2kR_i + 2\delta_i + \Phi_i(\pi,k))$. Il dépend essentiellement de la distance R_i entre l'atome absorbant et le diffuseur mais aussi d'un terme de déphasage qu'il est difficile de déterminer expérimentalement.

A.1.3 Analyse standard d'un spectre d'absorption de rayons X

Dans toutes les expériences que nous avons réalisées les mesures d'absorption ont été effectuées en transmission [2] comme indiqué sur la figure A.4.

2. Il est possible de faire des mesures par fluorescence.

Le coefficient d'absorption est alors donné par $\mu = \frac{ln(I_0/I_1)}{e}$ d'après la loi de

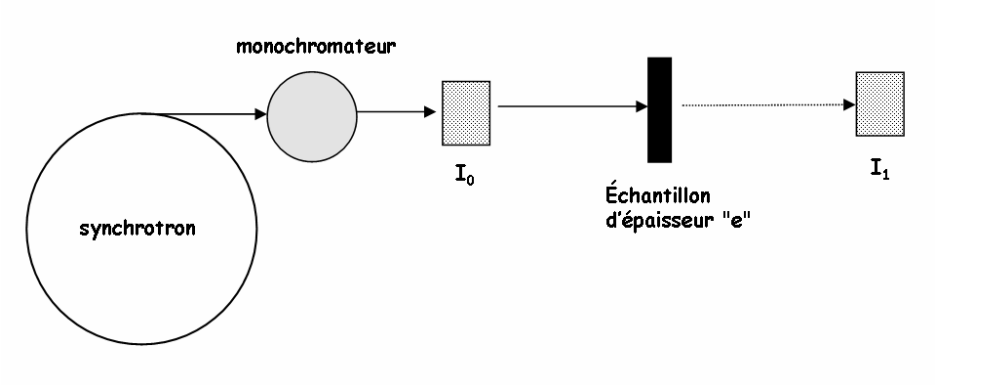

FIG. A.4 – *Schéma d'une ligne de mesure pas à pas d'absorption X. Les détecteurs pour déterminer I_0 et I_1 sont des chambres d'ionisation. Le monochromateur est un système à deux cristaux.*

Beer-Lambert.
L'analyse du spectre d'absorption de rayons X se déroule en deux étapes:

1. Une analyse purement qualitative: il s'agit dans un premier temps d'essayer d'obtenir un maximum d'informations sur l'allure du spectre: le nombre d'oscillations, le rapport signal sur bruit, la forme du signal XANES, l'énergie du seuil d'absorption etc...
   On réalise ensuite l'extraction des oscillations EXAFS en soustrayant l'absorption atomique, comme indiqué sur la figure A.5. Si la qualité du spectre est médiocre il n'est pas possible de passer à l'étape suivante.

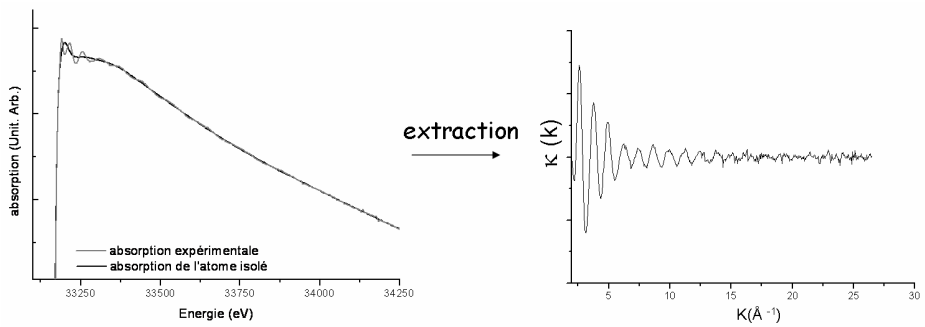

FIG. A.5 – *Méthode standard d'extraction d'un signal EXAFS. Échantillon: nanotubes dopés à l'iode à 10 K. Le spectre est obtenu en se plaçant au seuil d'absorption K de l'iode (33,1 keV). L'extraction du spectre a été obtenue avec le programme Autobk [167].*

2. La simulation: par des programmes basés sur des calculs *ab initio* il est possible de simuler le signal EXAFS d'une structure donnée. Un exemple de ce type de programme communément employé est le code *feff* [168]. En comparant le spectre calculé au signal expérimental on obtient des informations quantitatives sur le nombre de plus proches voisins, la distance entre atome absorbant et atomes diffuseurs, les facteurs d'agitation thermique etc...
   Des programmes comme *feffit* [169] réalisent les ajustements des paramètres pour que le spectre simulé soit le plus proche possible du spectre expérimental (figure A.6).

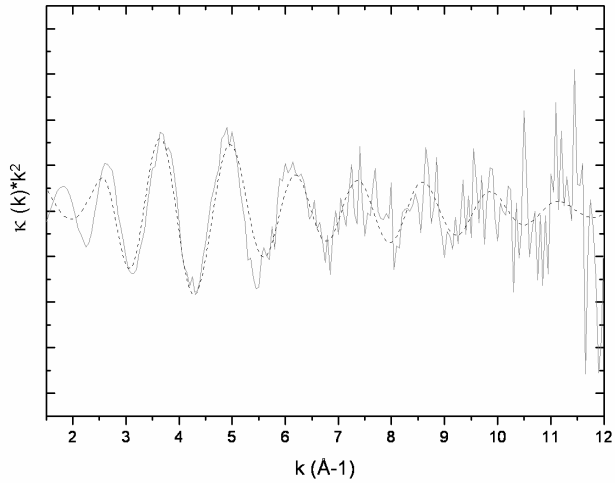

FIG. A.6 – *Simulation d'un spectre EXAFS au seuil K de l'iode. Le spectre calculé avec Feffit est en pointillé. Échantillon: nanotubes dopés à l'iode à température ambiante. Le spectre simulé est obtenu en considérant comme unique chemin de diffusion la plus courte distance iode-iode. Les limites de la simulation à bas k apparaissent clairement alors qu'à haut k la faible qualité du signal ne permet qu'une simulation imprécise.*

La spectroscopie d'absorption de rayons X est une méthode d'analyse très sensible. Quand les spectres sont de bonne qualité les informations recueillies par les méthodes de simulation sont très précises[3]. La condition malheureusement pour pouvoir réaliser ce type de simulation est d'avoir un minimum d'informations sur la structure du matériau étudié.

3. Avec le code feff développé en 1991 on estime l'incertitude sur la détermination des distances à 0,02 Å et sur le nombre de plus proches voisins à 20 %.

A.2 Le cas particulier de l'Iode

L'iode a déjà fait l'objet d'études par spectroscopie de rayons X portant sur ses différentes formes: le di-iode classique bien sûr mais aussi l'iode dissous dans des solutions organiques ou intercalé dans des fullerènes. L'ensemble de ces travaux a montré que quel que soit sa forme, le signal EXAFS de l'iode est toujours fortement dominé par la liaison intramoléculaire I-I. C'est ce que nous allons discuter dans cette partie en distinguant les cas où l'iode se trouve intercalé avec ou sans transfert de charge.

A.2.1 Spectroscopie EXAFS de l'iode sans transfert de charge

C'est le cas bien évidemment pour le di-iode mais également pour l'iode intercalé dans les fullerènes en phase vapeur [136].
Dans le cas du di-iode une étude réalisée au seuil K en 1997 par Buontempo *et al.* [170] portait sur ses trois phases: solide, liquide et gazeux. Les résultats montraient que le signal EXAFS était indépendant de l'état de l'iode et était par conséquent dominé par le signal provenant du chemin de diffusion I-I, c'est à dire les liaisons intramoléculaires. Seule une très faible variation de la distance I-I était trouvée: 2,681 Å pour la phase gazeuse, 2,696 Å pour la phase liquide et 2,720 Å pour la phase solide. Le domaine des k qui avait été considéré pour réaliser les simulations s'étendait entre 3 et 18 $Å^{-1}$.
Une étude réalisée en 1997 par Dumschat *et al.* [138] portait cette fois sur les fullerènes intercalés avec de l'iode en phase vapeur. Les études antérieures avaient montré que dans ce cas, et contrairement aux nanotubes dopés en phase liquide, l'intercalation ne conduit à aucun transfert de charge entre le réseau carboné et l'iode. Dans le cas de $C_{60}I_4$ les distances entre l'iode et le carbone varient entre 3,6 et 4 Å pour une distance iode-iode de 2,53 Å. Une fois encore le signal EXAFS est complétement dominé par la liaison intramoléculaire et aucune interaction I-C n'est visible dans le spectre EXAFS, même à très basse température (20 K).
La conclusion de ces deux études est que lorsque l'iode se trouve sous forme de molécules diatomiques il est très difficile de mettre en évidence d'autres contributions au signal EXAFS que celle de la liaison intramoléculaire.
Il est à noter qu'une étude par spectroscopie d'absorption de rayons X de l'iode moléculaire solide et liquide sous pression a été réalisée par Buontempo *et al.* en 1998 [145]. Ces travaux étaient alors motivés par l'étude de la métallisation et dissociation moléculaire sous pression communément observée pour les solides moléculaires. Elle a été réalisée en presse Paris Edinburgh sur la ligne BM29 de l'ESRF dans des conditions expérimentales similaires

aux nôtres. La principale observation de cette étude était l'existence d'une anomalie de comportement de la distance iode-iode dans la phase liquide sous pression, confirmant la possible métallisation à plus basse pression de la phase liquide par rapport à la phase solide (attendue à 16 GPa).

A.2.2 Spectroscopie EXAFS de l'iode avec transfert de charge

En plus du dopage des nanotubes de carbone que nous avons évoqué au cours de cette thèse, l'iode peut réaliser un transfert de charge avec des polymères ou lorsqu'il est dissous en solution organique. Dans ce cas on le trouve essentiellement sous forme de chaînes iodées de type I_3^- et I_5^-, espèces bien caractérisées par spectroscopie Raman.
Dans le cas de I_3^- la molécule est linéaire. Les deux liaisons sont pratiquement identiques (à 0,1 Å près) et varient entre 2,9 et 2,95 Å selon le contre-ion. Le nombre moyen de plus proches voisins attendue est alors de 4/3.
Pour I_5^- deux formes sont possibles: linéaire ou coudée. La molécule est centrosymétrique par rapport à l'atome d'iode central. Les longueurs des liaisons dépendent des contre-ions, elles varient entre 2,7 et 3,3 Å typiquement. Le nombre de plus proches voisins pour les deux types de liaisons est alors de 4/5.
L'ensemble de ces différentes liaisons est résumé sur la figure A.7. D'un point de vue EXAFS les effets du transfert de charges doivent donc se manifester sur la longueur de la liaison iode-iode et sur le nombre de plus proches voisins.
L'étude menée par Buontempo *et al.* [170] évoquait en plus de l'iode moléculaire les résultats d'absorption obtenus pour l'iode dissous dans des solutions organiques comme le benzène ou le toluène. Dans ces travaux aucune discussion sur la variation du nombre de plus proches voisins n'a été menée mais une très légère variation de la longueur de la liaison I-I a été reportée: 2,68 Å pour les deux solvants, au lieu de 2,72 Å pour l'iode solide. Ce résultat est à priori surprenant puisque la dissolution de l'iode en solution organique s'accompagne généralement d'un transfert de charge et l'on s'attendrait donc à ce que les distances mesurées soient celles de I_5^- ou I_3^- au lieu de I_2.
A l'inverse les travaux menés par Aasmundveit *et al.* [171] en 1999 sur du poly(octylthiophène) dopé à l'iode montrait clairement les changements du nombre de plus proches voisins et de la longueur de la liaison lié au transfert de charge. Pour un faible taux de dopage une seule distance iode-iode de 2,9 Å intervenait pour un nombre de plus proche voisin égal à 0,8, exactement les caractéristiques de l'espèce I_3^-. Pour les taux de dopage plus importants

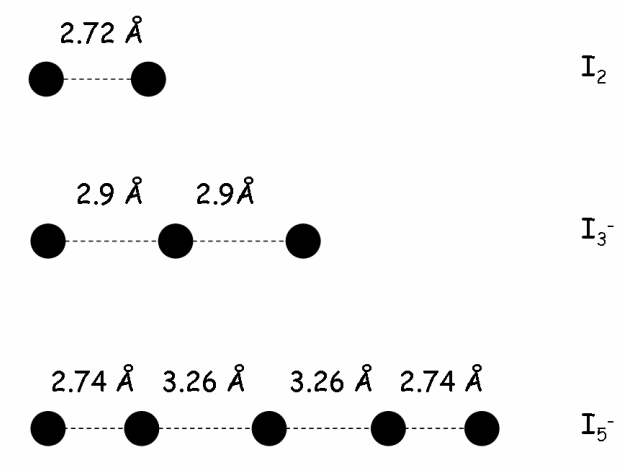

FIG. A.7 – *Les différentes liaisons iode-iode [171]. Selon le type de molécule et le transfert de charges la longueur de la liaison I-I varie significativement, suffisamment en théorie pour être décelable par spectroscopie d'absorption de rayons X. Le nombre de plus proches voisins dépend également de l'espèce chimique.*

deux liaisons iode-iode différentes étaient mis en évidence avec des caractéristiques très proches de celles de I_5^-. Les mécanismes de transfert de charge était ainsi clairement mis en évidence. Notons tout de même que dans cette étude aucun spectre expérimental n'était présenté.

Cette rapide présentation des résultats antérieurs sur la spectroscopie d'absorption de rayons X au seuil de l'iode montre la difficulté d'analyse des spectres recueillis. Il semble ainsi que quelque soit sa forme le signal de l'iode est toujours fortement dominé par la contribution de la liaison intramoléculaire. Aucune de ces études n'a reporté la présence d'une autre interaction, y compris dans le cas de l'intercalation des fullerènes qui est le plus proche de ce qui a été étudié au cours de cette thèse. Cette particularité, conséquence directe du très fort pouvoir de rétrodiffusion de l'iode, est illustrée sur la figure A.8. On voit clairement que les contributions de l'interaction I-C ne vont se manifester qu'à bas k (< 4 Å^{-1}) dans une région en énergie où le libre parcours moyen des électrons est important et où par conséquent il faudrait en théorie tenir compte des processus de diffusion multiple.

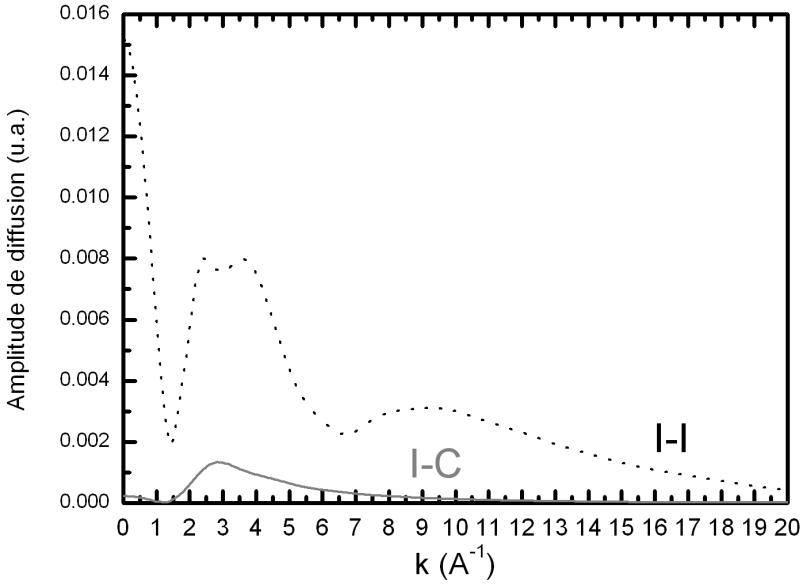

FIG. A.8 – *Les amplitudes de rétrodiffusion de la liaison I-I (2,7 Å en pointillé) et I-C (3,5 Å en ligne continue). (Avec l'aimable autorisation de J. L. Bantignies, LCVN.)*

Annexe B

Spectroscopie Raman et Nanotubes de carbone

L'effet Raman a été découvert en 1928 par un physicien indien, C. V. Raman[1]. Au cours des interactions entre la lumière et la matière la grande majorité du rayonnement est diffusée de manière élastique, c'est la diffusion *Rayleigh*. Une partie cependant peut interagir avec les modes de vibrations, les *phonons*, et donner lieu à des processus de diffusion inélastique. L'énergie du rayonnement diffusée n'est alors plus égale à celle du rayonnement incident: c'est l'effet Raman.
La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation d'un matériau particulièrement puissante utilisée aussi bien en chimie, physique, géologie, médecine etc...

B.1 Principe de la spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est illustré sur la figure B.1. Un photon incident interagit avec un quantum de vibration du réseau, un phonon. S'il y a création d'un phonon, l'onde diffusée est moins énergétique. C'est la diffusion Raman *Stokes*. S'il y a au contraire destruction d'un phonon l'énergie de l'onde diffusée est plus grande. C'est la diffusion Raman

1. Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) était un scientifique indien, professeur de physique à l'Université de Calcutta. Il obtient le prix Nobel de physique en 1930, pour ses travaux sur le diffusion inélastique de la lumière, effet qui porte son nom. C'était la première fois qu'un scientifique ayant entièrement travaillé en Inde recevait une telle récompense. Pendant la cérémonie de remise de son prix quelqu'un lui proposa de porter un toast. Strict buveur de thé Raman lui répondit: "Monsieur, vous avez vu ce qu'était l'effet Raman sur l'alcool ! S'il vous plait n'essayez pas de voir l'effet de l'alcool sur Raman!". En 1948 il fonde le Raman Research Institute [13].

anti-Stokes. Un spectre Raman typique comprend donc deux contributions

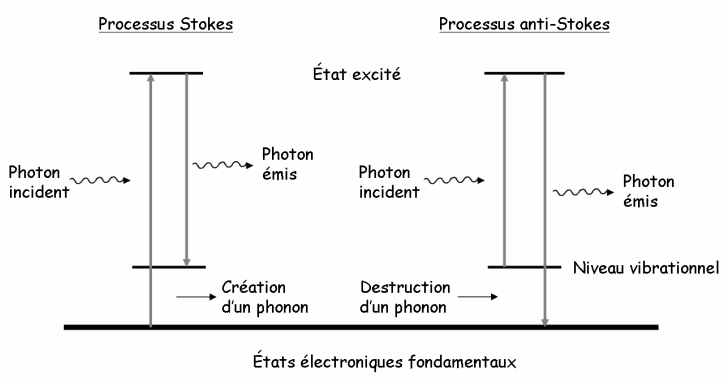

FIG. B.1 – *Principe de l'effet Raman. Dans le processus Stokes l'énergie du photon émis est inférieure à celle du photon incident. La différence d'énergie correspond à la création d'un phonon. A l'opposée dans le processus anti-Stokes l'énergie du photon émis est plus grande, la différence correspondant à l'énergie du phonon absorbée.*

parfaitement symétriques par rapport à l'énergie du faisceau incident, comme indiqué sur la figure B.2. Le spectre dépend donc des modes de vibration du

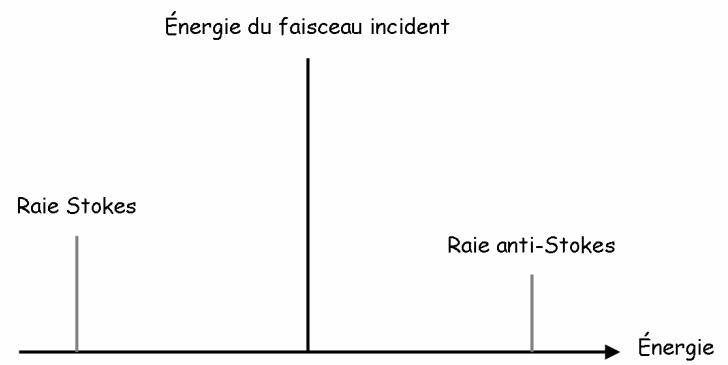

FIG. B.2 – *Allure générale d'un spectre Raman. Les deux raies Stokes et anti-Stokes sont symétriques en énergie par rapport à la raie rayleigh de diffusion élastique. Le rapport d'intensité entre les raie anti-Stokes et Stokes est donné par la relation B.3*

matériau. En raison des règles de conservation et des ordres de grandeur de la quantité de mouvement entre phonons et photons, seuls les modes de centre de zone de Brillouin (Modes optiques) sont observables.
Dans le cadre d'une théorie semi-classique, c'est à dire si l'on tient compte

du caractère quantique du rayonnement mais pas de celui du matériau, l'effet Raman s'explique par la dépendance de la polarisabilité électronique α du matériau vis à vis d'une déformation $u = u_0 \cos(\Omega t)$ du réseau cristallin. Cette déformation est causée par la vibration, c'est à dire le phonon, caractérisé par sa pulsation Ω. α peut alors s'exprimer en puissance de u:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + ... \tag{B.1}$$

Si on se limite au premier ordre, le moment dipolaire électrique induit par le champ électrique de l'onde incidente $E = E_0 \cos(\omega t)$ a alors pour expression:

$$P = \alpha E = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \alpha_1 E_0 u \cos((\omega - \Omega)t) + \alpha_1 E_0 u cos((\omega + \Omega)t) \tag{B.2}$$

Le premier terme de la formule B.2 correspond à la diffusion élastique Rayleigh du faisceau incident. Les second terme et troisième termes correspondent respectivement à la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes.
Pour qu'un mode de vibration soit actif Raman, il faut que les déformations du réseau cristallin induisent un changement de polarisabilité. Ce sont les règles de sélection que l'on détermine à partir des propriétés de symétrie du réseau cristallin. Elles ne donnent cependant aucune information sur l'intensité des raies attendues.
Dans le cadre d'une théorie plus élaborée on peut montrer que le rapport d'intensité entre la raie Stokes et anti-Stokes est donné par:

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = e^{\frac{-\hbar\Omega}{k_b T}} \tag{B.3}$$

Ce rapport permet de déterminer la température de l'échantillon.

B.2 Vers une approche plus élaborée: la théorie microscopique

L'approche particulièrement simple développée précédemment ne permet pas de tenir compte de certains effets caractéristiques de la spectroscopie Raman. On a vu notamment quelle importance pour les nanotubes joue le caractère résonnant de leur signal Raman. En fait le processus Raman ne fait pas uniquement intervenir un photon et un phonon. La *théorie microscopique de la diffusion Raman* prend en compte l'ensemble des phénomènes mis en jeu lors du processus de diffusion inélastique. Il faut alors tenir compte:

- du photon incident et diffusé avec une fréquence respective ω_i et ω_d.
- des électrons du matériau.

– du phonon de fréquence Ω.

Le processus de diffusion inélastique se déroule alors en trois étapes [172] (figure B.3):

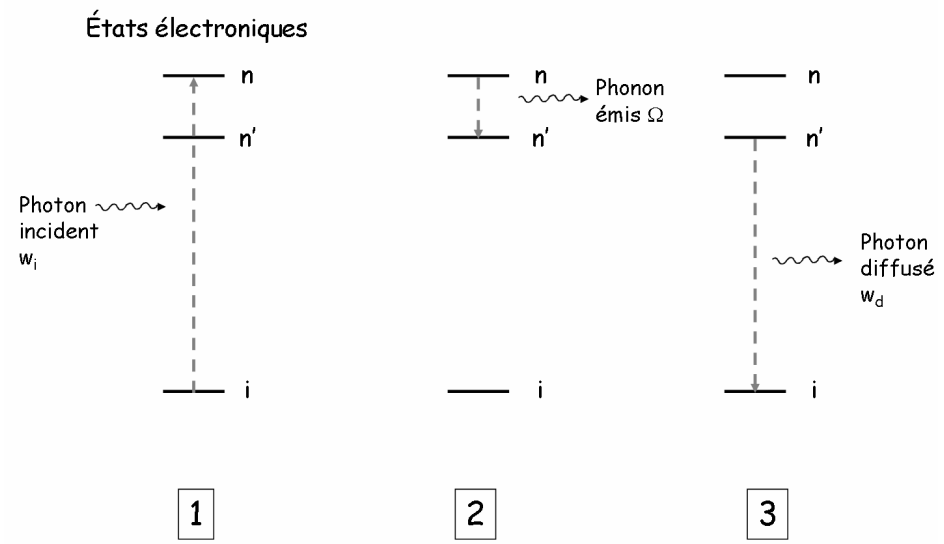

FIG. B.3 – *Les trois étapes du processus Raman Stokes. i correspond à l'état électronique fondamental, n et n' aux états électroniques excités. Il y aura résonance lorsque* $\hbar w_i = E_n - E_i$.

1. Le photon incident excite un électron du niveau fondamental vers un niveau excité. Il y a création d'une paire électron-trou.
2. Cette paire électron-trou est à son tour diffusée avec création ou destruction d'un phonon.
3. La paire électron-trou se recombine, l'électron retourne dans son état fondamental en émettant un photon.

Si l'on considère l'ensemble des phénomènes impliqués, la probabilité de diffusion inélastique Stokes est donnée par la règle d'or de Fermi:

$$P = (\frac{2\pi}{\hbar})|\sum_{n,n'} \frac{\langle i|H_{eR}(\omega_d)|n'\rangle\langle n'|H_{e-ion}(\omega_d)|n\rangle\langle n|H_{eR}(\omega_d)|i\rangle}{(\hbar\omega_i - (E_n - E_i))(\hbar\omega_i - \hbar\Omega - (E_{n'} - E_i))}|^2 \times \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_d - \hbar\Omega) \tag{B.4}$$

où n et n' sont des états électroniques intermédiaires d'énergie respective E_n et $E_{n'}$, i est l'état initial d'énergie E_i, H_{eR} est l'Hamiltonien d'interaction électron-onde incidente et H_{e-ion} est l'Hamiltonien d'interaction électron-phonon.

On voit ainsi que les transitions entre niveaux électroniques interviennent même si dans le bilan strictement énergétique elles n'apparaissent pas. Si

l'énergie du photon incident correspond à une transition électronique autorisée par les règles de sélection dipolaire électrique, il y aura alors résonance et on observera un pic Raman intense.

B.3 Le processus double résonnant

C'est un processus de second ordre mettant en jeu l'existence de défauts. Pour le décrire nous nous placerons dans le cas du graphite, au point K, en bord de zone de Brillouin. C'est en ce point que se croisent les bandes liantes

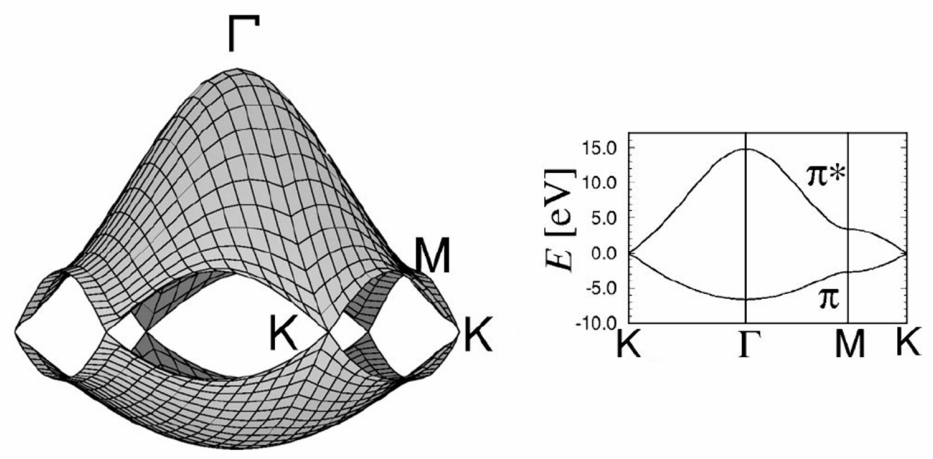

FIG. B.4 – *Courbe de dispersion en énergie des bandes π et π^* du graphite (d'après R. Saito et al. [173]). On remarque le croisement des bandes π et π^* au point K en bord de zone de Brillouin. Cette caractéristique donne au graphite son caractère semi-métallique.*

et anti-liantes π et π^* donnant au graphite son caractère semi-métallique. Sur la figure B.5 sont résumés les différents processus de diffusion Raman du premier au second ordre. Un processus du second ordre peut avoir lieu de deux manières différentes: en mettant en jeu 2 phonons (figure B.5 (c1) et (c2)) ou alors 1 phonon et un défaut (figure B.5 (b1), (b2), (b3) et (b4)). On désigne ce dernier processus comme processus 1 phonon second ordre. Nous décrirons le processus (b1) qui a lieu en 4 étapes:

1. L'électron de moment k est excité par le photon incident.
2. Il y création d'un phonon de moment $-q$. L'électron a alors un moment $k+q$.
3. L'électron intéragit avec un défaut pour retrouver un moment q.

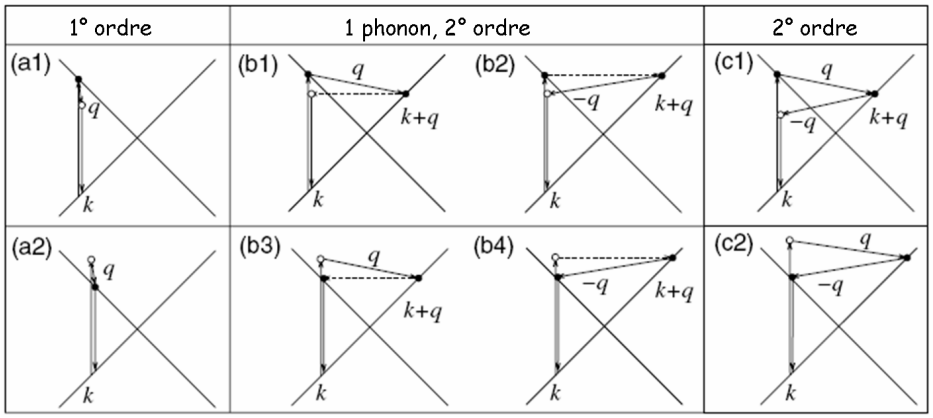

FIG. B.5 – *Les processus Raman du premier et second ordre présentés dans un diagramme (e,k)(d'après R. Saito et al. [174]). Dans le cas d'un processus de premier ordre un seul phonon intervient dans les mécanismes de diffusion. Pour un processus du deuxième ordre à un phonon les mécanismes de diffusion mettent en jeu un phonon et un défaut. Pour le second ordre deux phonons interviennent.*

4. L'électron se désexcite pour retourner dans son état initial en émettant un photon.

Dans un tel processus tous les phonons peuvent intervenir contrairement au processus simple résonnant où seuls les modes de centre de zone interviennent. Sur la figure B.6 est représentée la zone de Brillouin du graphite

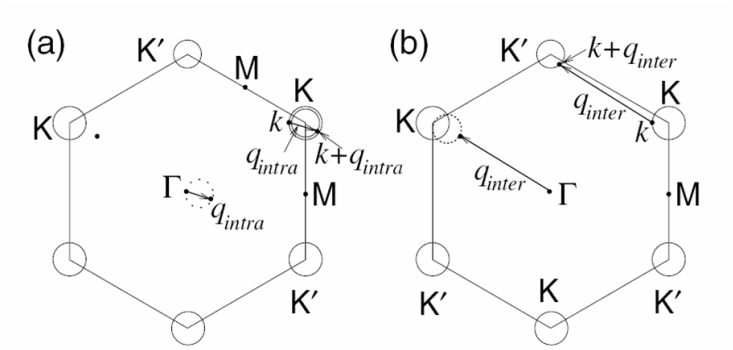

FIG. B.6 – *Processus Raman du second ordre pour le graphite (d'après R. Saito et al. [174]). A gauche processus intra-vallée, à droite inter-vallée.*

avec les différentes étapes de la double résonance. Si le processus met en jeu le même point K on parle de diffusion intra-vallée et la quantité de mouvement du phonon est q_{intra}. Si la diffusion intervient entre les deux points K

et K' la diffusion est inter-vallée. La quantité de mouvement du phonon est alors q_{inter}.
Dans le cas des nanotubes on a sensiblement les mêmes processus mais il faut en plus tenir compte des propriétés électroniques particulières: en raison du repliement de zone le long du diamètre d'un tube, tous les états électroniques ne sont pas autorisés. Le phonon créé lors du processus de diffusion Stokes doit avoir une quantité de mouvement qui satisfait aux conditions de transitions entre états électroniques.
L'intérêt du processus double résonnant est qu'il permet à partir de la détermination des modes Raman en fonction de l'énergie du faisceau d'excitation de déterminer la courbe de dispersion des phonons[2] (voir figure B.7).

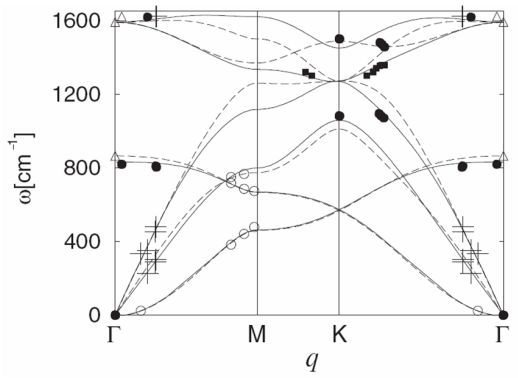

FIG. B.7 – *Courbe de dispersion des phonons du graphite (d'après R. Saito et al. [174]). La courbe théorique et quelques points expérimentaux déterminés par spectroscopie Raman sont reportés.*

Ainsi le mécanisme de diffusion Raman des nanotubes de carbone peut être simple ou double résonnant. Dans le cas d'un processus simple résonnant seuls les tubes dont les propriétés électroniques induisent une transition optique entre singularités de van Hove seront résonnants et participeront au signal Raman. On explique que l'on observe toujours un signal quelque soit la longueur d'onde par la distribution de chiralité des tubes. Si le processus est double résonnant tous les tubes peuvent participer au signal.
Aujourd'hui il est acquis que la bande D est de type double résonnant. Pour les autres modes il n'y a pas encore de réponse et de nombreuses études sont en cours [57, 175]. La spectroscopie Raman sur des tubes uniques de chiralité connue permettrait en théorie de déterminer expérimentalement et

2. La technique classique de détermination de la courbe de dispersion des phonons est la diffusion inélastique des neutrons.

de manière univoque à quel processus obéissent l'ensemble des modes des nanotubes de carbone monoparois[3]. Ajoutons qu'une étude récente [176] a montré l'importance que jouaient les excitons dans le processus de diffusion Raman des nanotubes de carbone.

3. Ce type de mesure est actuellement en cours au LCVN à Montpellier.

Annexe C

Les développements techniques sur la presse Paris Edinburgh

La presse Paris Edinburgh est l'appareil haute pression que j'ai probablement le plus employé. Au début de ma thèse l'objectif défini était de synthétiser à l'aide de cette presse de nouvelles phases carbonées. Dans un premier temps nous avons employé les montages *classiques* et les enclumes développées à Paris. Le concept original de ces enclumes dites conoïdales a en fait été originellement développé en Russie puis adapté à la presse Paris Edinburgh [177].
Au cours des premières expériences menées il s'est vite avéré que les gammes de pressions et de températures accessibles avec ce type de montage n'étaient pas suffisantes. Dès lors, une grande partie des travaux expérimentaux de ma thèse a consisté à développer un montage pour la presse Paris Edinburgh qui serait compatible avec la gamme de pression et de température voulue et les contraintes expérimentales liées à la spectroscopie d'absorption de rayons X. C'est l'ensemble de ces développements techniques que je vais développer dans cette partie [178].

C.1 La situation en septembre 2002

A cette date la presse Paris Edinburgh, fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Physique des Milieux Condensés (Paris VI) et l'université d'Edinburgh existe depuis une dizaine d'années. Les systèmes d'enclumes et montages développés ont déjà fait leur preuves pour des gammes de pression inférieures à 8 GPa et des températures de l'ordre de 1000-2000°C. Des expériences en spectroscopie de neutrons ont été réalisées à température ambiante à des pressions de l'ordre de 25 GPa [179]. Les enclumes dont nous

disposions alors au laboratoire étaient en carbure de tungstène et le joint en bore-epoxy ou en pyrophyllite recuite à 800°C. Un schéma complet du montage, que j'appellerai *montage standard*, est présenté sur la figure C.1. Le joint a alors un diamètre de 7 mm pour une hauteur d'environ 5,2 mm.

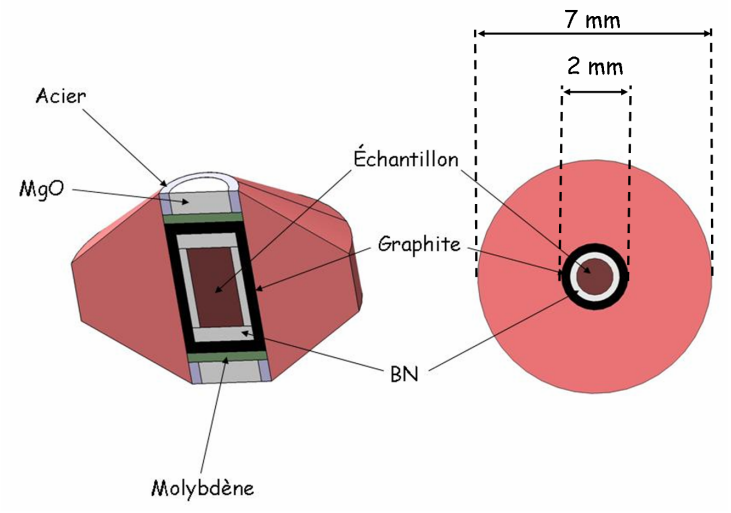

FIG. C.1 – *Schéma d'un montage HP-HT presse Paris Edinburgh. Le carbone est utilisé comme four tubulaire (élément résistif), le nitrure de bore comme creuset isolant l'échantillon du four. Le joint peut être en pyrophyllite recuite à 800°C pendant 24 h ou en mélange bore-epoxy.*

Le volume de l'échantillon est de l'ordre du mm^3. Ce type de montage est transparent aux rayons X pour des énergies supérieures à la dizaine de keV. Il est donc très bien adapté aux techniques d'absorption de rayons X.
Nous avons calibré[1] en pression ce type de montage au synchrotron LURE (Orsay, France) en utilisant comme calibrant NaCl. La courbe de calibration obtenue est reportée sur la figure C.2. Nous nous sommes limités à une pression d'huile appliquée inférieure à 650 bars afin d'éviter d'endommager les enclumes. La pression maximale envisageable pour l'échantillon est alors de 6,5 GPa environ. C'est la première limite de ce type de montage. Mais il y en a d'autres !
Les matériaux constituants le montage limitent eux aussi les conditions thermodynamiques accessibles. Le nitrure de bore constituant le creuset subit à température ambiante vers 13-14 GPa une transition de la phase hexagonale vers une phase de type wurtzite [180]. Au cours de cette transition le retrait en volume est de l'ordre de 20 %, ce qui risque de provoquer un effondrement

1. Calibrer une presse Paris Edinburgh consiste à déterminer la pression subie par l'échantillon en fonction de la pression hydraulique appliquée sur les enclumes.

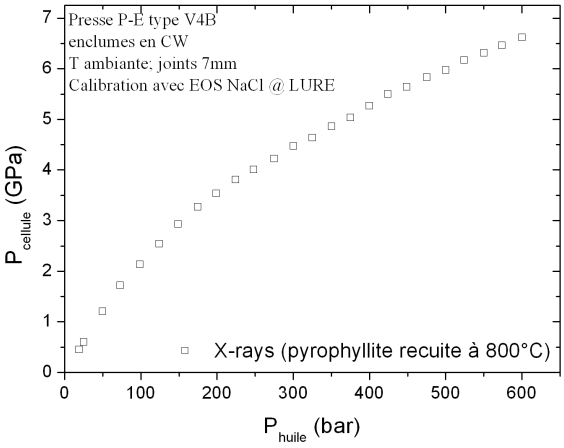

FIG. C.2 – *Courbe de calibration du montage 7 mm. $P_{cellule}$ indique la pression subie par l'échantillon contenu dans la cellule haute pression. P_{huile} est la pression d'huile appliquée sur les enclumes.*

de la cellule et donc la rupture des enclumes. Le carbone du four doit laisser passer le courant électrique pour chauffer efficacement l'échantillon par effet joule. Il faut donc éviter sous pression la transition graphite-diamant. En pratique la dégradation des qualités de conductivité thermique du graphite se produit dans des conditions thermodynamiques bien inférieures à celles de la synthèse du diamant.
Si l'on désire augmenter la gamme de pression-température il faut donc s'affranchir de l'ensemble des inconvénients du montage standard.

C.2 Les nouveaux montages envisagés

En 1995 S. Klotz *et al.* [179] diminuaient le diamètre du joint de 7 à 5 mm en espérant ainsi atteindre des pressions bien supérieures. Les contraintes appliquées aux enclumes devenaient également plus importantes et il fallut trouver un matériau plus résistant mécaniquement que le carbure de tungstène. Les nouvelles enclumes avaient une forme torroïdale et étaient réalisées en diamant fritté[2]. Avec ce type d'enclumes il fut possible d'atteindre à température ambiante des pressions de l'ordre de 25 GPa. Des tests furent réalisés

2. Le diamant fritté est réalisé par frittage d'une poudre de diamant avec un liant métallique comme le cobalt. La taille des cristallites de diamant est micrométrique (fournisseur de nos noyaux en diamant fritté: *Sumitomo Electric*, Japan.).

sur la ligne ID30 de l'ESRF qui montrèrent que le diamant fritté pouvait aussi être employé pour les enclumes conoïdales en vue d'expériences haute pression et haute température. En forte collaboration avec l'ESRF nous avons nous aussi décidé d'utiliser des enclumes conoïdales en diamant fritté. Les plans de ces enclumes sont reportés sur la figure C.3.

Il s'agissait ensuite de réaliser un montage qui serait compatible avec les

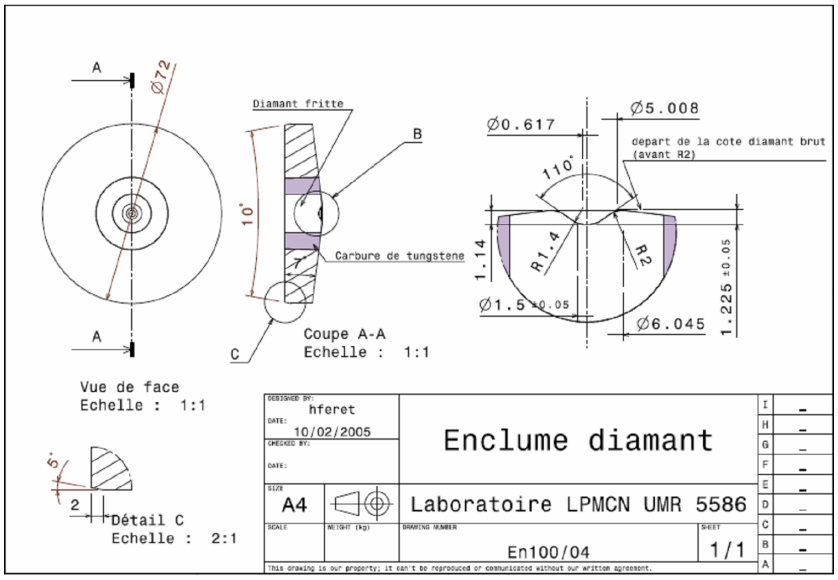

FIG. C.3 – *Plan des enclumes 5 mm en diamant fritté. On distingue les différents matériaux constituant l'enclume: le coeur en diamant fritté, une ceinture en carbure de tungstène et le reste en acier traité. Un tel assemblage de matériaux de dureté croissante assure une bonne tenue mécanique de l'ensemble. Le choix des dimensions exactes est encore en discussion.*

gammes de pression et de températures désirées (15 GPa-1500°C). Le nitrure de bore et le carbone ne pouvait plus être employés pour les raisons précédemment évoquées.

Pour réaliser le four il fallait un matériau conducteur électrique, stable à haute pression et haute température pouvant réaliser un chauffage homogène de l'ensemble de l'échantillon (absence de points chauds). Deux type de matériaux obéissent à ces contraintes:

- Les céramiques conductrices comme le chromite de lanthane ($LaCrO_3$). Ce dernier est couramment employé comme four dans les montages multi-enclumes avec une très grande efficacité [149]. Sa résistivité diminuant avec la température ce matériau permet d'éviter la formation de points chaud. Cependant, comme toutes les céramiques il est délicat

à usiner. C'est un matériau peu commun et il existe peu de fournisseurs[3]. Ajoutons à cela que la présence d'atomes lourds tels que le lanthane conduit à des forts coefficients d'absorption de rayons X dans la gamme d'énergie de nos expériences.

– Les métaux à haut point de fusion comme le rhénium. Ils ont l'inconvénient d'avoir une résistivité qui augmente avec la température, ce qui peut créer des points chauds. Il est en revanche facile de s'en procurer et leur mise en forme ne présente pas de difficultés. Selon la gamme d'énergie, ces métaux peuvent également présenter de très forts coefficients d'absorption de rayons X.

De nombreux tests ont été réalisés pour déterminer quel type de four devait être employé. Pour des raisons de simplicité (usinage et mise en forme) nous avons finalement opté pour un four métallique. Cela dit les tests ont montré que le chromite de lanthane est également utilisable bien que moins pratique. Notre montage devait avoir les qualités suivantes:

– Être stable pour des conditions thermodynamiques allant jusqu'aux alentours de 15 GPa et 1500°C.
– Être transparent aux rayons X pour un domaine d'énergie compris entre 10 et 40 KeV, compatible avec la spectroscopie EXAFS.

Le montage qui a été retenu est présenté sur la figure C.4. Le four est constitué de deux languettes de rhénium de 25 μm d'épaisseur disposées de part et d'autre d'un creuset en MgO. MgO présente en effet l'avantage de ne pas subir de transition de phase sous haute pression et haute température entraînant une forte diminution de son volume. Le joint est en bore epoxy avec un diamètre extérieur de 5 mm. La cavité percée dans le joint a un diamètre 1,5 mm. Le creuset en MgO a un diamètre extérieur de 1,3 mm et un diamètre intérieur de 0,8 mm. L'espace disponible entre le creuset et le joint permet de placer les languettes métalliques du four. Le reste du montage est classique. Il est assez transparent aux rayons X à condition que le faisceau ne traverse pas le rhénium. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour un four non cylindrique malgré les inconvénients qui en découlent[4]. Cependant il présente une très grande stabilité[5] et de bonnes propriétés de reproductibilité.

3. Notre fournisseur de $LaCrO_3$ est *Japan Ceramic Engineering*, Japan. Il n'est pas étonnant que beaucoup d'entreprises nous fournissant des matériaux pour nos expériences haute-pression soient japonaises, le Japon ayant une politique de recherche dans ce domaine particulièrement active.

4. Chauffage inhomogène, présence de gradients thermiques et de points chauds, risque de perte du contact électrique si les languettes se déchirent sous les contraintes.

5. Au cours d'une expérience sous pression nous avons maintenu une puissance de 300 W à 5% près pendant une heure sans régulation.

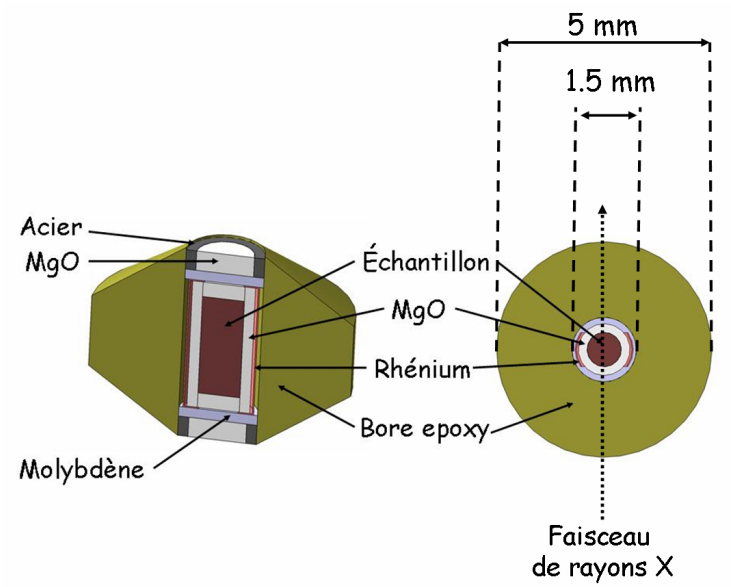

FIG. C.4 – *Montage 5 mm. Le four est constitué des deux languettes de rhénium, le montage est donc transparent aux rayons X dans la direction indiquée sur le schéma.*

Après avoir déterminé le montage que nous allions employé et vérifier sa faisabilité il ne nous restait qu'à le calibrer.

C.3 Calibration du montage 5 mm

La calibration de ce montage recouvre en fait deux aspects bien distincts. Le premier est la calibration en pression, c'est à dire la détermination de la pression effectivement subie par l'échantillon en fonction de la pression d'huile appliquée sur les enclumes. Le second est la calibration en température car nous n'avons pas utilisé de thermocouple dans notre montage comme cela se fait généralement. En effet la présence de ce thermocouple est un point de fragilité mécanique de l'ensemble du montage et nous avons eu des problèmes de court-circuit entre les enclumes par le thermocouple lors de nos premiers tests. Pour s'affranchir de ces difficultés techniques nous n'avons pas utilisé de thermocouple. Le four en rhénium ayant des caractéristiques courant-tension parfaitement reproductibles nous avons décidé de réaliser une calibration de la température en fonction de la puissance électrique.
L'ensemble de ces calibrations a pu être réalisé grâce à une collaboration active avec les lignes BM29 et ID30 (à présent ID27) de l'ESRF.

C.3.1 Calibration en pression

Nous avons réalisé cette calibration en deux étapes, une première au laboratoire qui nous a permis d'estimer grossièrement quelle gamme de pression nous pouvions vraiment espérer atteindre et une seconde plus précise sur ID30 à l'ESRF.
La première campagne faisait appel aux méthodes de calibration dites par *points fixes*. La connaissance de certaines transitions sous pression facilement mesurables permet une calibration facile à réaliser dans un premier temps. Certains métaux notamment subissent des transitions sous pression qui conduisent à une variation brusque de leur résistivité. Certaines de ces transitions les plus communément employées sont reportées dans le tableau C.1. Parmi toutes les transitions proposées dans le tableau C.1 celles du bismuth sont les plus faciles à observer.
Pour mesurer ces transitions un montage particulier a été réalisé (voir figure C.5). Ce montage permet d'éviter que le métal subisse un trop grand

Métal	Type de transition	Pression de transition
Bismuth	I⟶II	2,55 GPa
Thallium	II⟶III	3,67 GPa
Bismuth	III⟶V	7,69 GPa
Étain	I⟶II	9,4 GPa

TAB. C.1 – *Quelques points fixes de métaux [181].*

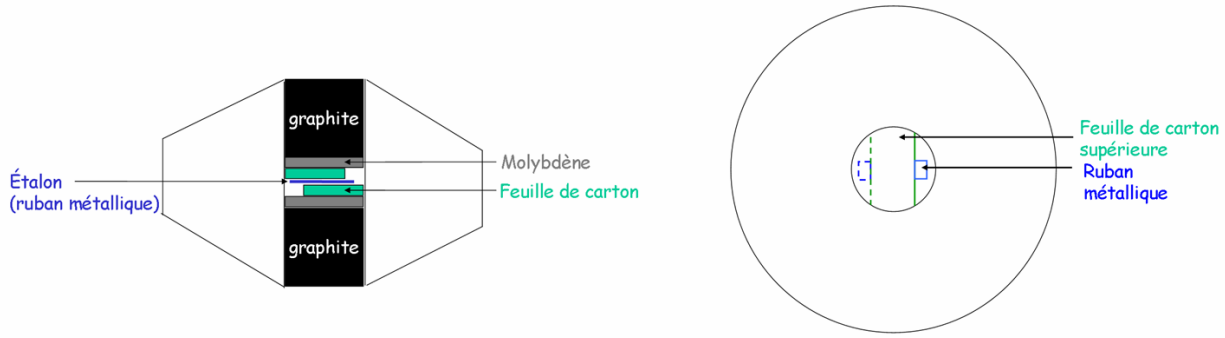

FIG. C.5 – *Montage de calibration par la méthode des points fixes. A gauche une vue en coupe et à droite une vue de dessus.*

gradient de pression. Les faibles fluctuations de résistance furent mesurées

par détection synchrone[6]. Dans le cas du bismuth et de l'étain la mesure de la résistance sous pression donne la courbe indiquée sur la figure C.6. Sur

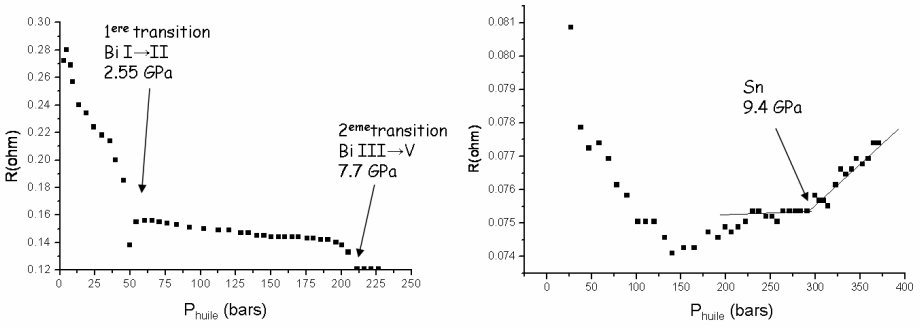

FIG. C.6 – *Mesure de la résistance d'un ruban de bismuth à gauche, et d'un ruban d'étain à droite sous pression. Les deux transitions du bismuth sont clairement visibles. La transition de l'étain est moins évidente.*

cette courbe on observe deux brusques variations de la résistance qui correspondent aux deux transitions du bismuth reportées dans le tableau C.1.
Avec cette méthode nous avons pu obtenir au laboratoire et de manière simple une première estimation des pressions accessibles en utilisant des enclumes en diamant fritté et un joint en bore epoxy de diamètre 5 mm. L'étape suivante est d'obtenir une calibration complète en utilisant la diffraction des rayons X fournis par le rayonnement synchrotron[7].
Cette deuxième étape a été réalisée à l'ESRF sur la ligne ID30. Nous avons utilisé le montage tel que présenté sur la figure C.4[8]. L'échantillon était un mélange de poudre de platine et de tungstène. Pour des raisons d'épaisseur d'absorption le diamètre interne du creuset en MgO était réduit à 0,1 mm. Nous avions donc dans notre montage 3 calibrants:

- MgO (équation d'état donnée par [182]).
- Tungstène (équation d'état donnée par [182]).
- Platine (équation d'état donnée par [183]).

6. La mesure à deux points était réalisée à travers les enclumes. La résistance mesurée était donc l'association en série des enclumes, des plots en graphite, des disques de molybdène et du calibrant. Pour cette raison et afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit l'étalon consistait en un ruban métallique de section la plus faible possible.

7. Le rayonnement synchrotron est seul capable de fournir un faisceau de rayons X suffisamment intense pour traverser l'ensemble du montage.

8. Au cours de cette campagne de calibration d'autres montages furent testés: four en plaquettes de chromite de lanthane, cylindre de rhénium d'épaisseurs diverses (25 ou 50 μm) ou combinaison des deux.

Pour des raisons inconnues nous avons très rapidement perdu le signal du platine. La courbe de calibration obtenue en pression est reportée sur la figure C.7. Au cours de cette campagne nous nous sommes limités à des pres-

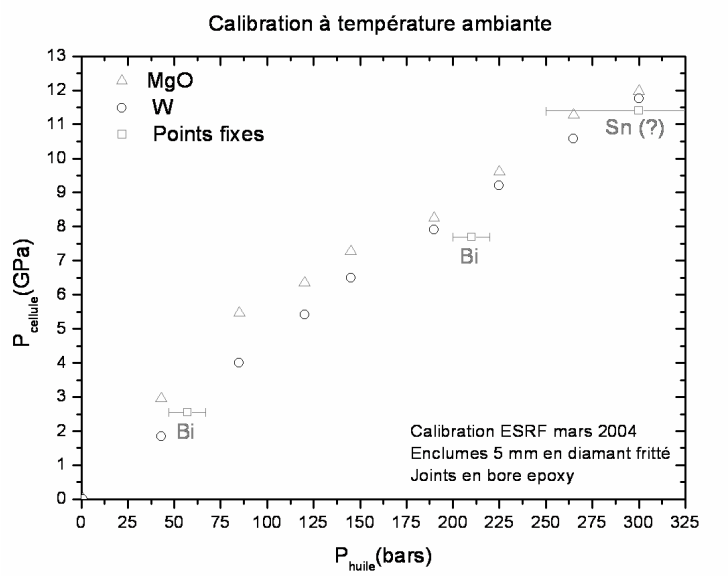

FIG. C.7 – *Courbe de calibration du montage 5 mm. Les points en pression obtenus lors de la calibration par méthode de points fixes sont également reportés.* $P_{cellule}$ *indique la pression subie par l'échantillon contenu dans la cellule haute pression.* P_{huile} *est la pression d'huile appliquée sur les enclumes.*

sions d'huile appliquées inférieures à 300 bars pour ne pas endommager les enclumes. Des expériences réalisées ensuite au laboratoire montreront qu'il est possible d'atteindre 350 bars à température ambiante sans risque pour les enclumes[9].

La comparaison entre les courbes de calibration obtenues avec un joint 7 mm et un de 5 mm montrent tout l'intérêt du changement de diamètre et de matériau. Le gain en pression est supérieur à un facteur 2.

9. Il faut cependant toujours veiller à limiter les fluctuations de pression le diamant fritté supportant mal les brusques changements de contraintes. On veillera notamment à effectuer une décompression suffisamment lente.

C.3.2 Calibration en température

Après avoir calibré en pression il reste à calibrer en température. En l'absence de thermocouple[10] il n'y a pas de méthodes simples pour réaliser cette étape en laboratoire. Nous avons donc encore une fois utilisé le rayonnement synchrotron. Le montage employé est toujours le même avec nos trois calibrants (MgO, W et Pt dont le signal sera encore une fois perdu !). Nous nous sommes placés à une pression d'huile appliquée de 100 bars, ce qui correspond pour l'échantillon à une pression d'environ 4,5 GPa. Encore une fois lors de ces tests préliminaires nous n'avons pas voulu nous placer trop haut en pression pour ne pas casser les enclumes. La relation entre puissance électrique appliquée et température des calibrants est indiquée sur la figure C.8. Même si nous disposons de courbes de calibration pression-température il est

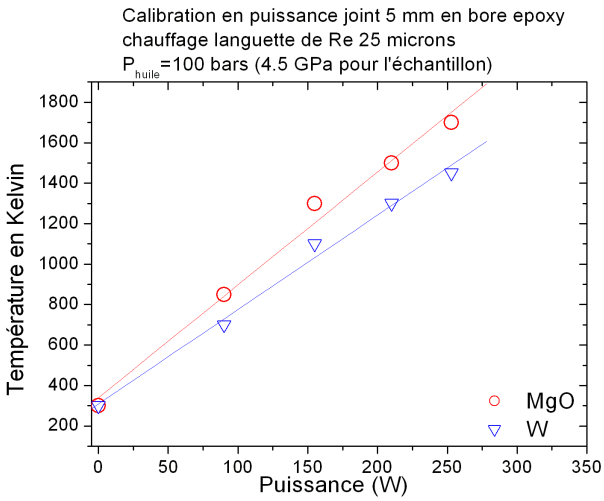

FIG. C.8 – *Courbe de calibration en température du montage 5 mm.*

toujours souhaitable lorsque cela est possible d'utiliser un calibrant pour effectuer des calibrations in-situ lors d'une expérience. Ce fut le cas pour nous lors de nos expériences sur BM29. En plus des expériences d'absorption cette ligne est équipée en diffraction ce qui rend possible la détermination assez précise des conditions de température et de pression subies par l'échantillon.

C'est lors de ces experiences sur BM29 que nous avons atteint les limites du montage. En effet pour des pressions supérieures à 350 bars nous avons observé de nombreuses casses d'enclumes. Le plus étonnant est que ces fractures observées dans le diamant fritté se produisent à l'arrière de l'enclume à

10. Sur les montages classiques 7 mm des tests ont été réalisés en utilisant un thermocouple. Ils montrent que la relation puissance-température de l'échantillon est assez bien reproductible.

un endroit ou les calculs par éléments finis prédisent très peu de contraintes. Un exemple de ce type de cassure est montré sur la figure C.9. La fragilité des

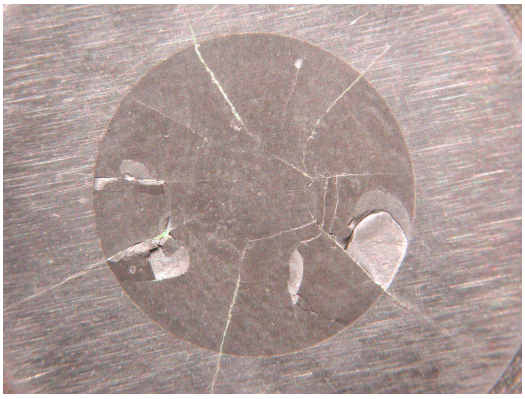

FIG. C.9 – *Photographie du dos d'une enclume en diamant fritté après cassure. On note que les fractures se prolongent du diamant fritté vers le carbure de tungstène. Une enclume dans un tel état n'est plus utilisable.*

enclumes limitent dès lors le domaine pression-température accessible. Nous n'avons ainsi jamais pu réaliser la synthèse de diamant à partir de nanotubes comme cela avait été fait sans difficultés en presse multi-enclumes dans le cadre de cette thèse (chapitre 3). Pour optimiser le duo joint 5mm+enclumes en diamant fritté il reste encore de nombreux tests à effectuer[11].

11. Le principal souci de ces tests est (on s'en doute !) d'ordre financier: une paire d'enclumes en diamant fritté coûte 4000 euros, usinage et matière première inclus.

Annexe D

Les nanotubes intercalés C_{60} sous pression

Les nanotubes intercalés C_{60} communément désignés "*peapods*" (petits pois) ont été observés pour la première fois en 1998 [74]. En vue de compléter notre étude sur les nanotubes de carbone sous pression ce type d'échantillon présente un intérêt particulier pour plusieurs raisons:

- La présence de molécules encapsulées à l'intérieur des tubes peut représenter une gène stérique très important susceptible peut être d'empêcher d'éventuelles transitions de phases sous pression.
- Les molécules encapsulées empêchent très certainement le milieu transmetteur de pénétrer à l'intérieur des tubes.
- Il n'y pas de transfert de charge entre molécules fullerènes et nanotubes (en tout cas pas dans nos échantillons). Le spectre Raman des peapods est donc pratiquement identique à celui des nanotubes non intercalés.
- L'application de la pression peut favoriser la polymérisation partielle des fullerènes intercalés.

On peut donc légitimement s'attendre à des différences de comportement sous pression par rapport aux nanotubes vierges.
Nous avons donc réalisé une petit série d'expériences de spectroscopie Raman des nanotubes intercalés C_{60} sous pression. Les résultats obtenus au cours des ces études très préliminaires montrent que le comportement sous pression des peapods est très semblable à celui des nanotubes vierges.

D.1 Un point sur les connaissances actuelles

Très peu d'études ont été menées sur les *peapods* sous pression. Une première étude réalisée par Rafailov *et al.* [184] en 2003 portait essentiellement

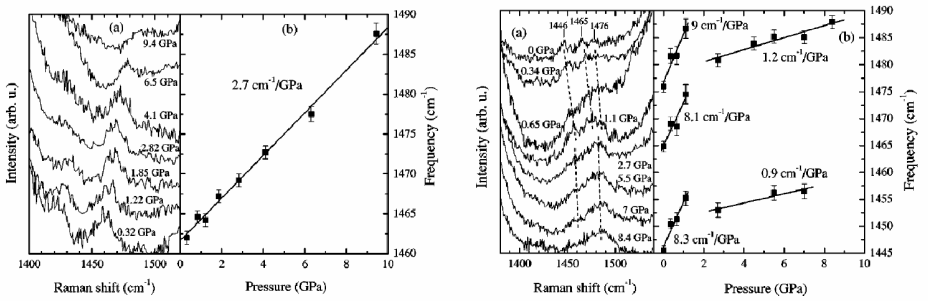

FIG. D.1 – *Spectres Raman des nanotubes intercalés C_{60} (à gauche) et C_{70} (à droite)sous pression (d'après Rafailov* et al. *[184]). Milieu transmetteur de pression: mélange 4:1 méthanol éthanol. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. Notez la très faible qualité des spectres Raman sous pression. Aucune transition n'est visible dans les spectres de gauche alors qu'un changement de pente avec discontinuité vers 2 GPa est observé pour les spectres de droite.*

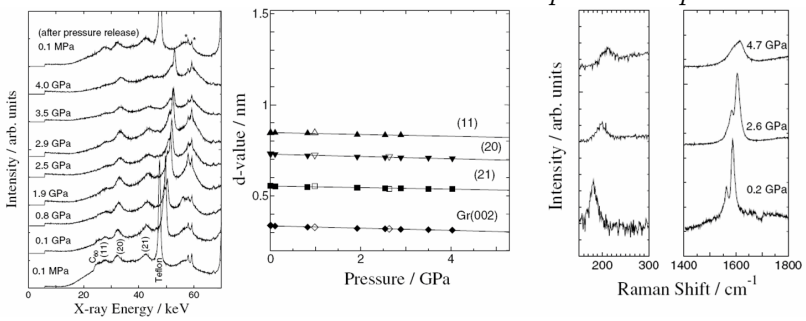

FIG. D.2 – *A gauche clichés de diffraction de rayons X en dispersion d'énergie de nanotubes de carbone intercalés C_{60} sous pression (d'après Kawasaki* et al. *[185]). Milieu transmetteur: mélange 4:1 méthanol éthanol. Au centre variation avec la pression de la distance entre plans de diffraction. A droite quelques spectres Raman(RBM et TM) sous pression. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm.*

sur la spectroscopie Raman résonnante des modes de vibration des C_{60} et C_{70} intercalés pour des pressions inférieures à 9 GPa. Le milieu transmetteur employé était le mélange 4:1 méthanol éthanol et les nanotubes étaient synthétisés par ablation laser (diamètre: 1,4 ± 0,1 nm). La longueur d'onde d'excitation variait entre 458 et 568 nm. Aucune transition n'était observée pour les nanotubes intercalés C_{60}. Une transition à 1,5 GPa était en revanche observée pour ceux intercalés C_{70} qui était interprétée comme une réorientation des molécules fullerènes à l'intérieur des tubes.
Deux autres études ont été réalisées par Kawasaki *et al.* en 2004 [186] et

2005 [185] par diffraction de rayons X sous rayonnement synchrotron et spectroscopie Raman sur des nanotubes également synthétisés par ablation laser (diamètre: 1,4-1,5 nm). La conclusion de ces travaux est que le comportement des nanotubes intercalés C_{60} sous pression est très proche de celui des nanotubes vierges fermés (c'est à dire n'ayant pas subi de processus de purification) et ce malgré la présence des molécules de fullerènes pourtant très dures à l'intérieur des tubes. Aucune transition de phase n'était observée jusqu'à la pression maximale atteinte de cette étude qui était de 13 GPa.

D.2 Aspects expérimentaux

Les *peapods* que nous avons étudié ont été synthétisés par P. Petit (ICS, Strasbourg) selon un protocole décrit dans la référence [187]. Des mesures par diffraction de rayons X donnent un taux de remplissage de C_{60} compris entre 75 et 95 %.
Le spectre Raman de cet échantillon est présenté sur la figure D.3. Il est pratiquement identique à celui des nanotubes vierges, confirmant ainsi l'absence de transfert de charge. Les modes TM et RBM apparaissent respectivement à 200 cm^{-1} et 1600 cm^{-1}.

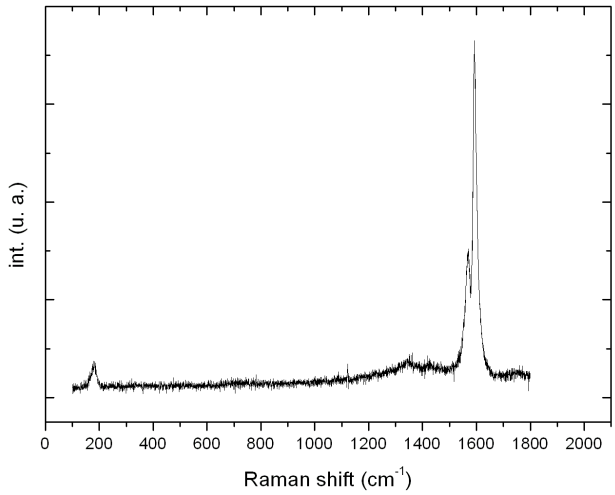

FIG. D.3 – *Spectre Raman des peapods. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. Comme pour les nanotubes vierges on observe les modes RBM à basse fréquence (autour de 180 cm^{-1}) et les modes TM à plus haute fréquence (autour de 1600 cm^{-1}).*

Les expériences de spectroscopie Raman sous pression furent réalisées en

cellule à enclumes de diamant. L'huile de silicone utilisée dans un premier temps comme milieu transmetteur se révéla inadaptée: ce milieu possède de nombreux pics Raman qui se superposent à ceux de l'échantillon. Finalement ce fut donc le mélange 4:1 méthanol-éthanol qui fut utilisé.
Une seule longueur d'onde d'excitation fut utilisée: 514,5 nm.

D.3 Résultats et discussion

Les modes TM pour différentes pressions dans le mélange 4:1 méthanol-éthanol sont représentés sur la figure D.4 à gauche. La comparaison avec les spectres des nanotubes vierges donnés dans le second chapitre de cette thèse montre que le comportement est très similaire. On observe en effet le déplacement de l'ensemble des modes vers les plus hautes fréquences avec la pression accompagné d'une augmentation de la largeur à mi hauteur et d'une diminution de l'intensité. Le déplacement du pic le plus intense est reporté

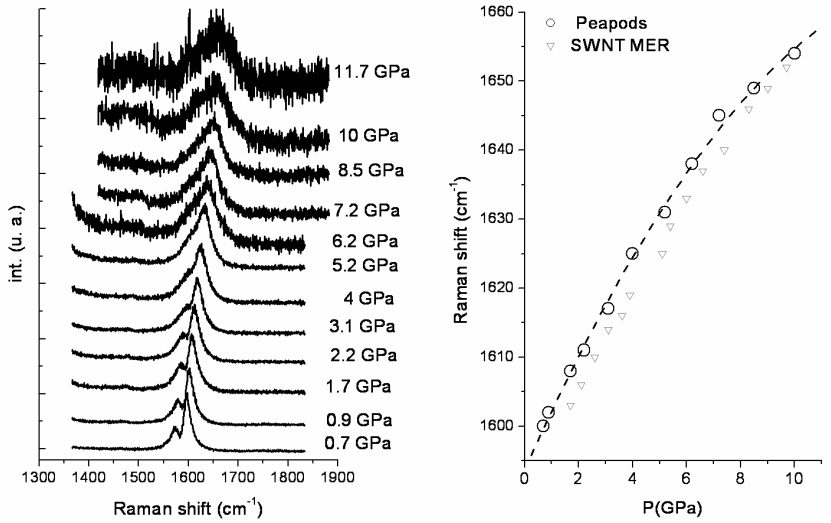

FIG. D.4 – *A gauche: TM des peapods sous pression. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. Milieu transmetteur: mélange 4:1 méthanol éthanol. L'évolution de l'allure générale de ces modes avec la pression est parfaitement similaire pour les peapods et les nanotubes vierges.*
A droite: Déplacement des TM des peapods avec la pression. La courbe expérimentale peut être ajustée avec un polynôme de second ordre comme pour les nanotubes vierges. Les données obtenues pour les SWNT MER pour la même longueur d'onde d'excitation et le même milieu transmetteur sont également rapportées.

sur la figure D.4 à droite. Comme pour les nanotubes de carbone vierges aucune transition n'apparaît clairement. La dépendance avec la pression de la position du pic le plus intense peut être très bien ajustée avec un polynôme de second ordre:

$$\nu_{peapods}(cm^{-1}) = 1593{,}7 + 8{,}7 \times P - 0{,}3 \times P^2 \tag{D.1}$$

à comparer avec celle obtenue pour des nanotubes vierges:

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

La contribution du terme non linéaire apparaît un peu plus importante pour les peapods, c'est la seule différence de comportement notable.
La position des RBM pour différentes pressions sont reportés sur la figure D.5. On observe comme pour les nanotubes vierges l'effondrement rapide de ces

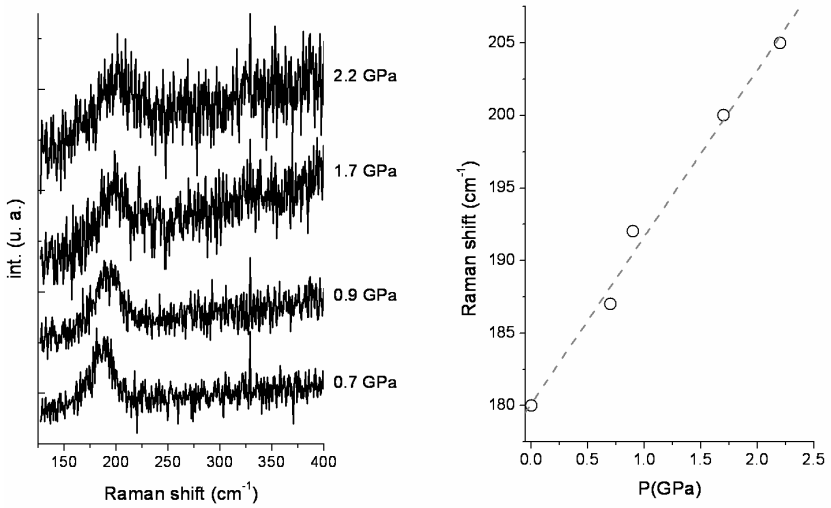

FIG. D.5 – *A gauche: Evolution des RBM des peapods sous pression. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. Milieu transmetteur: mélange 4:1 méthanol éthanol. On note l'effondrement rapide de ces modes. Il ne fut généralement pas possible de les observer pour des pressions supérieures à 4 GPa. A droite: Déplacement des RBM des peapods avec la pression. La courbe expérimentale est parfaitement ajustée par une relation linéaire.*

modes avec la pression. Il ne fut généralement plus possible d'observer les RBM des peapods pour une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm à des pressions supérieures à 4 GPa. La figure D.5 reporte le déplacement du pic le plus intense des RBM avec la pression. Sur la courbe aucun changement de

pente n'apparaît ce qui suggère l'absence de transition de phases. L'ajustement de la courbe par régression linéaire donne une pente de 11,5 cm^{-1}/GPa, à comparer aux 9 ± 1 cm^{-1}/GPa obtenus dans les mêmes conditions pour des nanotubes vierges.
La figure D.6 permet de comparer les spectres avant et après un cycle haute pression jusque 30 GPa avec le mélange 4:1 méthanol éthanol comme milieu transmetteur. Les nanotubes ont parfaitement survécu puisque l'on retrouve les modes RBM et TM. L'augmentation de la bande D suggère une graphitisation partielle et une augmentation des défauts structurales. Une fois encore le comportement est en tout point identique à celui des nanotubes vierges.

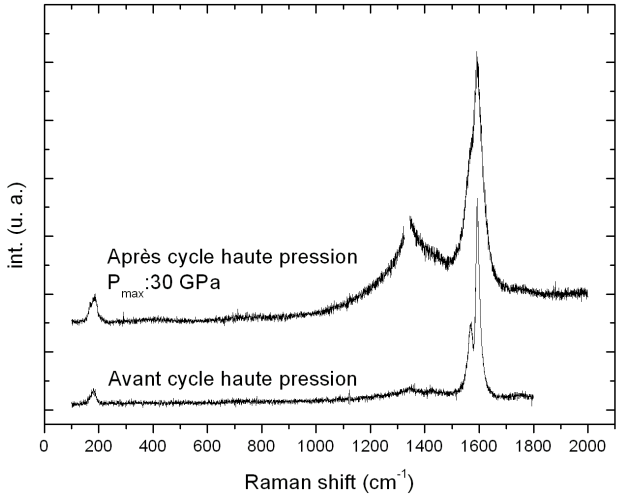

FIG. D.6 – *Spectres Raman des peapods avant et après cycle haute pression (P_{max}=30 GPa). Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. On note l'augmentation de la bande D et l'élargissement de l'ensemble des modes.*

L'ensemble de nos résultats expérimentaux montrent donc que le comportement sous pression des nanotubes intercalés C_{60} est pratiquement identique à celui des nanotubes vierges. Ce résultat est conforme à ce qui avait été observé par Kawasaki *et al.* et Rafailov *et al.*. Il est étonnant que la présence de molécules encapsulées dans les tubes et aussi dures que le C_{60} ne modifient pas les propriétés de compressibilité des nanotubes de carbone.
Dans l'ensemble de nos expériences nous n'avons observé aucun signe expérimental de la formation de dimères entre les C_{60} il est donc très difficile de conclure sur la possibilité de polymérisation sous pression des molécules encapsulées.
Enfin et même si nous n'avons pas réalisé de spectroscopie raman résonnante la disparition des RBM et le changement de profil des TM suggère égale-

ment une perte de résonance sous pression pour les peapods comme pour les nanotubes vierges.

D.4 Synthèse de diamant à partir de *peapods*

Nous avons réalisé quelques expériences de synthèse sous haute pression et haute température à partir de peapods. Ces expériences furent réalisées

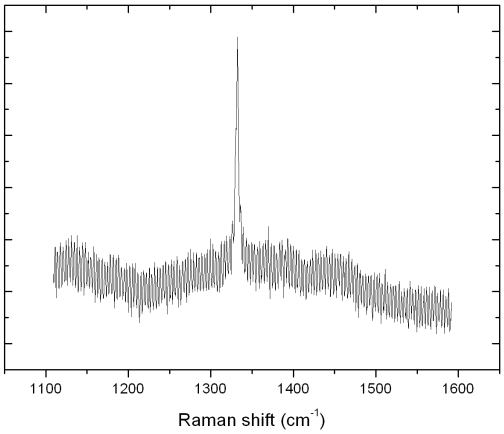

FIG. D.7 – *Spectres Raman du diamant synthétisé à partir de peapods. Longueur d'onde d'excitation: 514,5 nm. La synthèse a été réalisée en cellule à enclumes de diamant en utilisant KBr comme milieu transmetteur de pression. Les conditions thermodynamiques estimées de la synthèse sont: 12 GPa et 2000 K.*

en cellule à enclumes de diamant en utilisant le banc de chauffe laser de l'ENS Lyon [118]. Le laser de puissance est un laser CO_2 émettant dans l'infrarouge. Un tel système permet d'atteindre de très hautes températures (de l'ordre de 2000 K) mais de manière extrêmement inhomogène et sans véritable contrôle des conditions thermodynamiques. Ces expériences à haute température imposent le choix du milieu transmetteur de pression. En effet pour de telles températures les milieux transmetteurs organiques risquent de polymériser. Les conditions d'hydrostaticité s'en trouvent dégradées avec dans le pire des cas un risque de casse des diamants des enclumes. Nous avons donc utilisé comme milieu transmetteur de pression un sel KBr.
Le protocole expérimental était le suivant:

- Augmentation de la pression à température ambiante
- Chauffage Laser
- descente de la pression à température ambiante

– Ouverture de la cellule et récupération de l'échantillon

Nous avons travaillé à des pressions de l'ordre de la douzaine de GPa et des températures grossièrement estimées à 2000 K.
Le spectre Raman du produit synthétisé est montré sur la figure D.7, on reconnaît immédiatement le spectre caractéristique du diamant. Notons qu'en raison de la très grande hétérogénéité du chauffage tout l'échantillon ne s'est pas transformé.

Bibliographie

[1] chimie.scola.ac-paris.fr.

[2] P.Bernier et S. Lefrant : *Le carbone dans tous ses états.* Gordon and Breach, 1997.

[3] R. Perrin et J. P. Scharff : *Chimie industrielle.* Masson, 1993.

[4] www.gemmology.org.

[5] J. L. Davidson, W. D. Brown et J. P. Dismukes : *Diamond for electronic applications. A unique dielectric, semiconductor and thermal conductor.* The electronical society Interface Fall, 1995.

[6] X. Blase, P. Gillet, A. San Miguel et P. Mélinon, Phys. Rev. Lett., **92**, (2004).

[7] J. Haines, J. M. Léger et G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res., **31**, (2001).

[8] Ian Flemmings : Diamonds are forever.

[9] V. I. Kasatochkin, V. V. Korshak, U. P. Kudryavtsev, A. M. Sladkov et I. E. Sterenberg, Carbon, **2**, page 70 (1973).

[10] W. Kroto, , J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley, Nature (London), **318**, page 132 (1991).

[11] www.ewels.info.

[12] www.suusex.ac.uk.

[13] L'encyclopédie libre Wikipédia : (fr.wikipedia.org).

[14] W. Krätshmer, L. D. Lamb, K. Fostiropolos et D. R. Huffman, Nature (London), **347**, page 354 (1990).

[15] S. Iijima, Nature (London), **354**, page 56 (1991).

[16] S. Ijima et T. Ichihashi, Nature (London), **363**, page 603 (1993).

[17] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, J. Velasquez et R. Beyers, Nature (London), **363**, page 605 (1993).

[18] W. Ruland, A. K. Schaper, , H. Hou et A. Greiner, Carbon, **41**, page 423 (2003).

[19] S. Tans, A. Verschueren et C. Dekker, Nature (London), **393**, page 49 (1998).

[20] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. hertel et Ph. Avouris, Appl. Phys. Lett., **73**, page 2447 (1998).

[21] W. A. de Heer, A. Chatelain et D. Urgate, Science, **270**, page 1179 (1999).

[22] P. Zhang, P. E. Lammert et V. H. Crespi, Phys. Rev. Lett., **81**, page 5346 (1998).

[23] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. K. Kiong, D. S. Bethune et M. J. Bethune, Nature (London), **386**, page 377 (1997).

[24] C. Liu, Y. Y. Fan, H. T. Cong, H. M. Cheng et M. S. Dresselhaus, Science, **286**, page 1127 (1999).

[25] R. Baughman, C. Cui, A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. Barisci, G. Spinks, G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth et M. Kertesz, Science, **284**, page 1340 (1999).

[26] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. lefrant, P. Deniard, R. Lee et J. E. Fischer, Nature (London), **388**, page 756 (1997).

[27] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, , D. Tomanek, J. E. Fischer et R. E. Smalley, Science, **273**, page 483 (1996).

[28] D. Laplaze, P. Bernier, W. K. Maser, G. Flamant, T. Guillard et A. Loiseau, Carbon, **36**, page 685 (1998).

[29] Laurent Alvarez : *Mécanisme de croissance et étude vibrationnelle par spectroscopie Raman des nanotubes de carbone produits par la méthode solaire*. Thèse de doctorat.

[30] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith et R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., **313**, page 91 (1999).

[31] http://nobelprizes.com.

[32] F. Bundy, T. Hall et H. Strong, Nature (London), **176**, page 51 (1955).

[33] www.bris.ac.uk/depts/chemistry/motm/diamond/diamond.htm.

[34] G. Cowan, , B. Dunnington et A. Holtzman : Process for synthetizing diamond, 1968.

[35] P. W. May, Endeavour Magazine, **19**, page 101 (1995).

[36] M. Núñez-Regueiro, L. Marques et J-L. Hodeau : *Pressure studies on fullerenes*. Kluwer Academic, 2000. In The Physics of fullerene-based and fullerene-related materials.

[37] Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R. C. Haddon, L. J. Rothberg, K. B. Lyons, H. L. Carter, A. F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J. J. Krajewski, G. A. Thomas et T. Yagi, Science, **264**, page 1570 (1994).

[38] M. Nunez Regueiro, L. Marques, J. L. Hodeau, O. Béthoux et M. Perroux, Phys. Rev. Lett., **74**, page 278 (1995).

[39] M. Nunez Regueiro, P. Monceau et J. L. Hodeau, Nature, **355**, page 237 (1992).

[40] M. Nunez Regueiro, P. Monceau, A. Rassat, P. Bernier et A. Zahab, Nature, **354**, page 289 (1991).

[41] J. L. Hodeau, L. Marques et M. Núñez-Regueiro : Images de la physique: les fullerènes. 26.

[42] V. M. Davidenko, S. V. Kidalov, F. M. Shakhov, M. A. Yagovkina, V. A. Yashin et A. Y. Vul, Diam. and Rel. Mat., **13**, page 2203 (2004).

[43] W. L. Mao, H. K. Mao, P. J. Eng, T. P. Trainor, M. Newville, C. C. Kao, D. L. Heinz, J. Shu, Y. Meng, J. Shu et R. J. Hemley, Science, **302**, page 425 (2003).

[44] J. S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard et C. Cros, Science, **150**, page 1713 (1965).

[45] J. Gallmeier, H. Schäfer et A. Weiss, Z. Naturforsch, **24**, (1969).

[46] D. Connétable, V. Timoshevskii, B. Masenelli, J. Beille, J. Marcus, B. Barbara, A. M. Saitta, G. M. Rignanese, P. Melinon, S. Yamanaka et X. Blase, Phys. Rev. Lett., **91**, page 247001 (2003).

[47] S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka et M. Yasukawa, Inorg. Chem., **39**, page 56 (2000).

[48] A. San Miguel, A. Merlen, P. Toulemonde, T. Kume, S. Le Floch, A. Aouizerat, S. Paskarelli, G. Aquilanti, O. Mathon, T. Le Bihan, J.P. Itié et S. Yamanaka, Europhysics Lett., **69**, page 556 (2005).

[49] R. Saito, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus : *Physical properties of carbon nanotubes.* Imperial College Press, 1998.

[50] François Triozon : *Diffusion quantique et conductivité dans les systèmes apériodiques.* Thèse de doctorat.

[51] X. Blase, L. Benedict, E. Shirley et S. Louie, Phys. Rev. Lett., **72**, page 1878 (1994).

[52] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi et C. Dekker, Science, **294**, page 1317 (2001).

[53] Stéphane Rols : *Structure et dynamique des nanotubes de carbone. Une étude par diffusion élastique et inélastique des neutrons.* Thèse de doctorat.

[54] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus, Science, **275**, page 187 (1997).

[55] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka et Y. Achiba, Synth. Metals, **103**, page 2555 (1999).

[56] C. Thomsen et S. Reich, Phys. Rev. Lett., **85**, page 5214 (2000).

[57] J. Maultzsch, S. Reich et C. Thomsen, Phys. Rev. B, **65**, page 233402 (2002).

[58] J. Maultzsch, S. Reich et C. Thomsen, Phys. Rev. B, **64**, page 121407 (2001).

[59] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus et M. A. Pimenta, Phys. Rev. Lett., **88**, page 027401 (2002).

[60] K. Fredenhagen, G. Cadenbach et Z. Anorg, Anorg. Chem., **158**, page 249 (1926).

[61] A. Scleede et M. Wellmann, Z. Phys. Chem. B, **18**, page 1 (1932).

[62] P. Lagrange, D. Guérard et A. Hérold, Ann. Chim. Fr., **3**, page 143 (1978).

[63] C. Hérold et P. Lagrange, C. R. Chim., **6**, page 457 (2003).

[64] T. Enoki, M. Suzuki et M. Endo : *Graphite intercallation compounds and applications.* Oxford University Press, 2003.

[65] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson et S. M. Stishov, Nature (London), **428**, page 542 (2004).

[66] L. Duclaux, Carbon, **40**, page 1751 (2001).

[67] M. Monthioux, Carbon, **40**, page 1809 (2002).

[68] Nedjma Bendiab : *Structure et vibrations des nanotubes de carbone intercalés.* Thèse de doctorat.

[69] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess et R. E. Smalley, Nature (London), **388**, page 255 (1997).

[70] J. L. Bantignies, L. Alvarez, R. Aznar, R. Almairac, J. L. Sauvajol, L. Duclaux et F. Villain, Phys. Rev. B, **71**, page 195419 (2005).

[71] A. M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess et R.E. Smalley, Nature, **388**, (1997).

[72] L. Grigorian, G. U. Sumanasekera, A. L. Loper, S. Fang, J. L. Allen et P. C. Eklund, Phys. Rev. B, **58**, page 4195 (1998).

[73] P. Petit, C. Mathis, C. Journet et P. Bernier, Chem. Phys. Lett., **305**, page 370 (1999).

[74] B. W. Smith, M. Monthioux et D. E. Luzzi, Nature (London), **396**, page 323 (1998).

[75] H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba et W. Krätschmer, Synt. Met., **121**, page 1195 (2001).

[76] M. Bienfait, P. Zeppenfeld, N. Dupot-Pavlosky, J. P. Palmari, M. R. Johnson, T. Wilson, M. De Pies et O. E. Vilches, Phys. Rev. Lett., **931**, page 035503 (2003).

[77] S. Rols, M. R. Johnson, P. Zeppenfeld, M. Bienfait, O. E. Vilches et J. Schneble, to be published, (2005).

[78] L. Grigorian, K. A. Williams, S. Fang, G. U. Sumanasekera, A. L. Loper, E. C. Dickey et S. J. Pennycook P. C. Eklund, Phys. Rev. Lett., **80**, page 5560 (1998).

[79] N. Bendiab, E. Anglaret, J. L. Bantignies, A. Zahab, J. L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis et S. Lefrant, Phys. Rev. B, **64**, page 245424 (2001).

[80] R. S. Ruoff, D. Qian et W. K. Liu, C. R. Physique, **4**, page 993 (2003).

[81] U.D. Venkateswaran, A.M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R.E. Smalley et P.C. Eklund, Phys. Rev. B, **59**, (1999).

[82] J. Elliot, J. Sandler, A. Windle, R. J. Young et M. Shaffer, Phys. Rev. Lett., **92**, page 95501 (2004).

[83] J. Zang, A. Treibergs, Y. Han et F. Liu, Phys. Rev. Lett., **92**, page 105501 (2004).

[84] T. Yildrim, O. Gülseren, C. Kiliç et S. Ciraci, Phys. Rev. B, **62**, page 12648 (2000).

[85] M.H.F. Sluiter, V. Kumar et Y. Kawazoe, Phys. Rev. B, **65**, page 161402 (2002).

[86] S.P. Chan, W.L. Yim, X.G. Gong et Z.F. Liu, Phys. Rev. B, **68**, (2003).

[87] S Reich, C Thomsen et P Ordejon, Phys. Status Sol. B, **235**, (2003).

[88] C. Q. Ru, Phys. Rev. B, **62**, page 10405 (2000).

[89] M. Sluiter et Y. Kawazoe, Phys. Rev. B, **69**, page 22411 (2004).

[90] R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen et S. G. Louie, Phys. Stat. Sol. (b), **241**, page 3352 (2004).

[91] M. J. López, A. Rubio, J. A. Alonso, L.-C. Qin et S. Iijima, Phys. Rev. Lett., **86**, page 3056 (2001).

[92] Y. Xia, M. Zhao, Y. Ma, M. Ying, X. Liu, P. Liu et L. Mei, Phys. Rev. B, **65**, page 155415 (2002).

[93] J. C. Charlier, P. Lambin et T. W. Ebbesen, Phys. Rev. B, **54**, page 8377 (1996).

[94] P. E. Lammert, P. Zhang et V. Crespi, Phys. Rev. Lett., **84**, page 2453 (2000).

[95] R. Heyd, A. Charlier et E. McRae, Phys. Rev. B, **55**, page 6820 (1997).

[96] A. Charlier, E. McRae, R. Heyd et M. F. Charlier, J. Phys. Chem. Sol., **62**, page 439 (2001).

[97] J. Tang, L. Qui, T. Sasaki, M. Yudasaka, A. Matsushita et S. Ijima, Phys. Rev. Lett., **85**, page 1887 (2000).

[98] S.M. Sharma, S. Karmakar, S.K. Sikka, P.V. Teredesai, A.K. Sood, A. Govindaraj et C.N.R. Rao, Phys. Rev. B, **63**, page 205417 (2001).

[99] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, A. Yao, H. Touhara et K. Suito, J. of Phys. and Chem. of Sol., **65**, page 327 (2004).

[100] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, T. Yokomae, Y. Nojima, F. Okino, H. Touhara et H. Kataura, Phys. stat. sol. b, **241**, page 3512 (2004).

[101] S. Rols, I. N. Goncharenko, R. Almairac, J. L. Sauvajol et I. Mirebeau, Phys. Rev. B, **64**, page 153401 (2001).

[102] A. D. Bozkko, D. E. Sklovsky, V. A. Malinova, A. G. Rinzler, R. E. Smalley et J. E. Fischer, Appl. Phys. A, **67**, page 75 (1998).

[103] R. Gaal, J. P. Salvetat et L. Forro, Phys. Rev. B, **61**, page 6320 (2000).

[104] R. Falconi, J. A. Azamar et R. Escudero, Sol. Stat. Comm., **129**, page 569 (2004).

[105] M. Monteverde et M. Nunez-Regueiro, to be published.

[106] C. Thomsen, S. Reich, H. Jantoljak, I. Loa, K. Syassen, M. Burghard, G. S. Duesberg et S. Roth, Appl. Phys. A, **69**, pages 309–312 (1999).

[107] M.J. Peters, L.E. McNeil, J.P. Lu et D. Kahn, Phys. Rev. B, **61**, (2000).

[108] S. Reich, H. Jantoljak et C. Thomsen, Phys. Rev. B, **61**, page 13389 (2000).

[109] P.V. Teredesai, A.K. Sood, D.V.S. Muthu, R. Sen, A. Govindaraj et C.N.R. Rao, Chem. Phys. Let., **319**, pages 296–302 (2000).

[110] U. D. Venkateswaran, E. A. Brandsen, U. Schlecht, A. M. Rao, E. Richter, I. Loa, K. Syassen et P. C. Eklund, Phys. Stat. Sol. (b), **223**, page 225 (2001).

[111] P. V. Teredesai, A. K. Sood, S. M. Sharma, S. Karmakar, S. K. Sikka, A. Govindaraj et C. Rao, Phys. Stat. sol. b, **223**, page 479 (2001).

[112] S. Karmakar, S. Sharma, P. Teredesai, D. Muthu, A. Govindaraj, S. Sikka et A. Sood, New Journal of Physics, **5**, page 143 (2003).

[113] U. D. Venkateswaran, Phys. Stat. Sol. (b), **241**, page 3345 (2004).

[114] I. Loa, J. Raman Spectroscopy, **34**, pages 611–627 (2003).

[115] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg et E. N. Bunting, J. Nat. Bur. Stand. A, **63**, page 55 (1959).

[116] R. Letoullec, J. P. Pinceaux et P. Loubeyre, H. Press. Res., **1**, page 77 (1988).

[117] H. K. Mao et P. M. Bell, Science, **191**, page 851 (1976).

[118] http://www.ens-lyon.fr/planet-terre/infosciences/outils/celluledi amant-pg.html.

[119] R. Miletich, D. R. Allan et W. F. Kuhs : High pressure single crystal techniques. 191.

[120] A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys., **55**, page 65 (1983).

[121] X. Z. Zhao, K. A. Cherian, R. Roy et W. B. White, J. Mater. Res., **13**, page 1974 (1998).

[122] www.ens-lyon.fr/lst/raman/.

[123] J.A. Xu, H. K. Mao et P.M. Bell, Science, **232**, page 1404 (1986).

[124] A. Koleshnikov, J. M. Zanotti, C. K. Loong, P. Thiyagarajan, A. P. Moravsky, R. O. Loufty et C. J. Burnham, Phys. Rev. Lett., **93**, page 035503 (2004).

[125] N. Bendiab, R. Almairac, M. Paillet et J. L. Sauvajol, Chem. Phys. Lett., **372**, page 210 (2003).

[126] T. L. Schindler et Y. K. Vohra, J. Phys. Cond. Mat., **7**, page 637 (1995).

[127] Ulrich Schlecht : High pressure raman studies of solubilized nanotubes. Mémoire de D.E.A.

[128] A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, A. Aouizerat, A. San Miguel, J.L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon et P. Petit : Accepted in Phys. Rev. B.

[129] W. Shan, J. Wu, W. Walukiewicz, J. W. Ager, K. M. Yu, K. Kissel, S. M. Bachilo, R. B. Weisman et R. E. Smalley, Phys. stat. sol. b, **241**, page 3367 (2004).

[130] P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie et M. L. Cohen, Nature, **391**, page 466 (1998).

[131] H. Z. Geng, X. B. Zhang, S. H. Mao, A. Kleinhammes, H. Shimoda, Y. Wu et O Zhou, Chem. Phys. Lett., **399**, page 109 (2004).

[132] A. Kuznetsova, D. B. Mawhinney, V. Naumenko, J. T. Yates, J. Liu et R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., **321**, page 292 (2000).

[133] J. R. Wood, M. D. Frogley, E. R. Meurs, A. D. Prins, T. Peijs, D. J. Dunstan et H. D. Wagner, J. Phys. Chem. B, **103**, page 10388 (1999).

[134] S. Talapatra et A. D. Migone, Phys. Rev. B, **65**, page 045416 (2002).

[135] G. Stan, M. J. Bojan, S. Curtalo, S. M. Gatica et M. W. Cole, Phys. Rev. B, **62**, page 2173 (2000).

[136] Q. Zhu, D. E. Cox, J. E. Fischer, K. Kniaz, A. R. McGhie et O. Zhou, Nature, **355**, page 712 (1992).

[137] P. V. Huong, Solid. Stat. Comm., **88**, page 23 (1993).

[138] J. Dumschat, S. N. Kolesnik, G. Nowitzke, D. Herein, Y. S. Grushko et G. Wortmann, J. Phys. IV, **2**, page 649 (1997).

[139] X. Fan, E.C. Dickey, P.C. Eklund, K.A. Williams, L. Grigorian, R. Buczko, S.T. Pantelides et S.J. Pennycook, Phys. Rev. Lett., **84**, (2000).

[140] U. D. Venkateswaran, E. A. Brandsen, M. E. Katakowski, A. Harutyunyan, G. Chen, A. L. Loper et P. C. Eklund, Phys. Rev. B, **65**, page 054102 (2002).

[141] P. Puech, H. Hubel, D. J. Dunstan, R. R. Bacsa, C. Laurent et W. S. Bacsa1, Phys. Rev. Lett., **93**, page 095506 (2004).

[142] J. M. Besson, R. J. Nelmes, G. Hamel, J. S. Loveday, G. Weil et S. Hull, Physica B, **180**, page 907 (1992).

[143] M. Mezouar, J. M. Besson, G. Syfosse, J. P. Itié, D. Häusermann et M. Hanfland, Phys. Stat. Sol. b, **198**, page 403 (1996).

[144] A. Filipponi, V. M. Giordano, S. De Panfilis, A. Di Cicco, E. Principi, A. Trapananti, M. Borowski et J. P. Itié, Rev. Scient. Inst., **74**, page 2654 (2003).

[145] U. Buontempo, A. Filipponi, D. Martinez-Garcia, P. Postorino, M. Mezouar et J. P. Itié, Phys. Rev. Lett., **80**, page 1912 (1998).

[146] V.N. Khabashesku, Z. Gu, B. Brinson, J.L. Zimmerman, J.L. Margrave, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova et A.V. Rakhmanina, J. Phys. Chem. B, **106**, page 11155 (2002).

[147] L. Chernozatonskii, E. Richer et M. Menon, Phys. Rev. B, **65**, page 241404 (2002).

[148] T. Hammouda, N. Bolfan-Casanova, J. L. Fruquière et P. Cacault : Hautes pressions et hautes températures appliquées sur des gros volumes en presse multi-enclumes et quelques applications en sciences de la terre. *In Technologie des hautes pressions, conférences et communications*, 2002.

[149] M. Schmidt et J. P. Petitet : Les systèmes multi-enclumes. *In Technologie des hautes pressions, conférences et communications*, 1997.

[150] N. Bolfan-Casanova, T. Hammouda, D. Andrault, P. Raterron et P. Cordier : Presse multi-enclumes sur source synchrotron. *In Technologie des hautes pressions, conférences et communications*, 2004.

[151] W. Utsumi, T. Okada, T. Taniguchi, K. I. Funakoshi, T. Kikegawa, N. Hamaya et O. Shimomura, J. of Phys. : Cond. Matt., **16**, page 1017 (2004).

[152] V. V. Brazhkin, S. V. Popova et R. N. Voloshin, Physica B, **265**, page 64 (1999).

[153] M. Bernard, A. Deneuville et P. Muret, Diam. and Rel. Mater., **13**, page 282 (2004).

[154] M. Yoshikawa, Y. Mori, H. Obata, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida et A. Ishitani, Appl. Phys. Lett., **67**, page 694 (1995).

[155] A. El Goresy, P. Gillet, M. Chen, F. Künstler, G. Graup et V. Stähle, Amer. Miner., **86**, page 611 (2001).

[156] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert et E. Bustarret, Diam. and Rel. Mater., **13**, page 329 (2004).

[157] W. Liu, P. C. Yang, C. A. Wolden, R. F. Davis, J. T. Prater et Z. Sitar, J. Appl. Phys., **83**, page 7658 (1998).

[158] A. M. M. Omera, S. Adhikaria, S. Adhikaryb, H. Uchidab et M. Umenob, Diam. and Rel. Mat., **13**, page 2136 (2004).

[159] E. Reny, S. Yamanaka, C. Cros et M. Pouchard, Chem. Comm., **24**, page 2505 (2000).

[160] H. Hirai, K. Wanme, T. Yagi, A. Ikeda et T. Abe, J Phys. Chem. solid., **65**, page 933 (2004).

[161] V. L. Solozhenko, V. Z. Turkevich, O. O. Kurakevych, W. A. Crichton et M. Mezouar, J. Phys. Chem. B, **106**, page 6634 (2002).

[162] M. Grioni, C. Lamberti et A. San Miguel : *Applications of synchrotron radiation.* Editions Frontières, 1999.

[163] www.bmsc.washington.edu.

[164] C. R. Brundle, Surf. Science, **48**, page 99 (1975).

[165] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë : *Mécanique quantique.* Hermann, 1996.

[166] http://www.esrf.fr/exp-facilities/bm30b/sub-systems/xas-station/exafs/exafs.html.

[167] http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/autobk.html.

[168] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky et R. C. Allers, J. Am. Chem. Soc., **113**, page 5135 (1991).

[169] http://cars9.uchicago.edu/feffit/.

[170] U. Buontempo, A. Di Cicco, A. Filipponi, M. Nardone et P. Postorino, J. Chem. Phys., **107**, page 5720 (1997).

[171] K. E. Aasmundveit, E. J. Samuelsen, C. Steinsland, C. Meneghini et A. Filipponi, Synth. Met., **101**, page 363 (1999).

[172] P. Y. Yu et M. Cardona : *Fundamentals of Semiconductors.* Springer, 1999.

[173] R. Saito, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B, **61**, page 2981 (2000).

[174] R. Saito, A. Grüneis, Ge G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. Jorio, L. G. Cançado, C. Fantini, M. A. Pimenta et A. G. Souza Filho, New J. of Phys., **5**, page 157 (2003).

[175] J. Maultzsch, S. Reich, U. Schlecht et C. Thomsen, Phys. Rev. Lett., **91**, page 087402 (2003).

[176] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus et T. F. Heinz, Science, **308**, page 838 (2005).

[177] J. M. Besson : Dispositifs à enclumes opposées. *In Technologie des hautes pressions, conférences et communications*, 1997.

[178] A. Merlen, G. Morard, M. Mezouar, S. Pascarelli, O. Mathon, S. Le Floch, H. Feret, P. Toulemonde et A. San Miguel : Presse paris edinburgh pour exafs et synthèse hp-ht en laboratoire à des pressions supérieures à 12 gpa. *In Nouveaux outils et méthodes pour la recherche à haute pression*, 2004. 4eme forum technologique du réseau des hautes pressions.

[179] S. Klotz, J. M. Besson, G. Hamel, R. J. Nelmes, J. S. Loveday, W. G. Marshall et R. M. Wilson, Appl. Phys. Lett., **66**, page 1735 (1995).

[180] Yann Le Godec : Thèse de doctorat.

[181] B. Le Neindre : Métrologie: les mesures des pressions et des températures. *In Technologie des hautes pressions, conférences et communications*, 1999.

[182] JAMESION ET AL. : High pressure research in geophysics, 1982.

[183] Hixson et Fritz, J. Appl. Phys., **71**, page 1724 (1992).

[184] P. M. Rafailov, C. Thomsen et H. Kataura, Phys. rev B, **68**, page 193411 (2003).

[185] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, T. Yokemae Y. Nojima, F. Okino, H. Touhara et H. Kataura, Carbon, **43**, page 37 (2005).

[186] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, T. Yokemae Y. Nojima, F. Okino, H. Touhara et H. Kataura, Physica Status Solidi (B), **241**, page 3512 (2004).

[187] J. Cambedouzou, V. Pichot, S. Rols, P. Launois, P. Petit, R. Klement, H. Kataura et R. Almairac, Eur. Phys. J. B, **42**, page 31 (2004).