



**HAL**  
open science

# Systèmes unidimensionnels de fullerènes C60 et C70 confinés dans les nanotubes de carbone : transformations structurales et dynamique

Matthieu Chorro

► **To cite this version:**

Matthieu Chorro. Systèmes unidimensionnels de fullerènes C60 et C70 confinés dans les nanotubes de carbone : transformations structurales et dynamique. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT : . tel-00534766

**HAL Id: tel-00534766**

**<https://theses.hal.science/tel-00534766>**

Submitted on 10 Nov 2010

**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.

UNIVERSITÉ PARIS XI  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

# THÈSE

présentée à l'Université Paris XI  
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI, ORSAY  
SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

## Systèmes unidimensionnels de fullerènes $C_{60}$ et $C_{70}$ confinés dans les nanotubes de carbone : transformations structurales et dynamique

par

**Matthieu CHORRO**

Soutenue le 24 Novembre 2008 devant le jury composé de :

Robert Almairac	Rapporteur
Julien Cambedouzou	Co-directeur de thèse
Jean-Christophe Charlier	Examineur
Jean-Louis Hodeau	Rapporteur
Pascale Launois	Directrice de thèse
Brigitte Pansu	Présidente
Stéphane Rols	Invité
Alfonso San Miguel	Examineur



# Remerciements

Je voudrais dans un premier temps adresser mes remerciements à messieurs Jean Paul Pouget, directeur du laboratoire de Physiques de Solides, et Michel Héritier directeur adjoint de l'école doctorale ED107 pour m'avoir accueilli au Laboratoire de Physique des Solides.

J'adresse également mes remerciements à Robert Almairac et Jean-Louis Hodeau pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Par la même occasion, mes remerciements vont à Brigitte Pansu pour avoir présidé le jury ainsi qu'à Jean-Christophe Charlier et Alfonso San Miguel pour leur participation au jury.

J'ai effectué ma thèse sous la direction de Pascale Launois et la co-direction de Julien Cambedouzou. C'est tout naturellement vers eux que j'adresse mes plus chaleureux remerciements, pour leur investissement et pour tout ce que j'ai appris à leur côté.

J'ai sincèrement apprécié ces trois années passées au sein du groupe RIX dont je salue l'ensemble des membres. Je voudrais remercier Pierre-Antoine Albouy pour son soutien constant, ses nombreux conseils tant au niveau théorique qu'expérimental ainsi que sa grande disponibilité. De la même manière, un grand merci à Stéphan Rouzière pour sa participation aux expériences de diffraction.

Je tiens à remercier Denis Petermann, Gilles Guillier, Mickael Pelloux, Brahim Kasmi, Marc Bottineau, pour tout le travail accompli sur les améliorations techniques et la finalisation du nouveau diffractomètre.

Un immense merci à Nadine Mehl pour sa gentillesse et son aide précieuse pour tout ce qui concerne le domaine administratif.

J'ai pu durant ma thèse interagir avec les autres groupes du laboratoire. Je tiens à remercier Odile Stéphan et Mathieu Kociak du groupe STEM pour m'avoir formé à la microscopie électronique. Mais également Vincent Klein et Sambath Saranga du service instrumentation et électronique pour le développement de l'électronique du nouveau diffractomètre.

Je voudrais à présent remercier nos collaborateurs Laure Noé et Marc Monthieux du CEMES à Toulouse pour nous avoir fourni des échantillons tout au long de cette thèse et pour m'avoir accueilli afin de m'apprendre la synthèse des peapods. Mes remerciements vont également à Bertil Sundqvist et Agnieszka Iwasiewicz-Wabnig de l'université de Umeå en Suède avec qui nous avons collaboré sur les expériences de hautes pressions



et hautes températures. Dorothée Colson et Anne Forget du SPEC CEA Saclay, avec qui nous avons réalisé les expériences de diffraction sous hautes températures. Finalement, je voudrais remercier Stéphane Rols de l'institut Laue Langevin à Grenoble pour tout ce qu'il m'a appris sur la diffusion inélastique des neutrons, son enthousiasme et sa passion pour la recherche.

Je voudrais saluer les stagiaires, post docs et thésards du groupe avec qui j'ai passé de bons moments durant ces trois ans Vasile, Axel, Cyril, Sylvain, Vincent, Fanny, Andreas, Arnaud, ainsi que l'ensemble des thésards du laboratoire.

Plus personnellement, je remercie mes amis Julien, Nicolas, Eve, Pauline et tous les autres pour m'avoir encouragé depuis le sud de la France tout au long de la thèse.

Je dédie finalement ce manuscrit aux membres de ma famille et plus particulièrement à mes parents, mon frère et ma soeur, qui m'ont soutenu durant toutes mes études et m'ont permis d'en arriver là.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
1.1	Les formes allotropiques du carbone . . . . .	1
1.1.1	Le graphite . . . . .	1
1.1.2	Le diamant . . . . .	2
1.2	Les fullerènes . . . . .	3
1.2.1	Le fullerène $C_{60}$ . . . . .	3
1.2.2	Les phases cristallines du $C_{60}$ . . . . .	4
1.2.3	Le fullerène $C_{70}$ et ses phases cristallines . . . . .	4
1.3	Les nanotubes de carbone . . . . .	5
1.3.1	Structure des nanotubes de carbone . . . . .	6
1.3.2	Organisations des nanotubes de carbone . . . . .	8
1.3.3	Propriétés des nanotubes de carbone . . . . .	8
1.3.4	Autres types de nanotubes . . . . .	10
1.4	Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone . . . . .	11
1.4.1	Les méthodes de synthèse à haute température . . . . .	11
1.4.1.1	Arc électrique . . . . .	11
1.4.1.2	Ablation laser . . . . .	11
1.4.1.3	Ablation solaire . . . . .	11
1.4.2	Les méthodes de synthèse à température modérée . . . . .	12
1.4.2.1	CCVD . . . . .	12
1.4.2.2	HiPCO . . . . .	12
1.5	Les composés hybrides à base de nanotubes de carbone . . . . .	12
1.6	Motivation de la thèse . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Les méthodes expérimentales</b>	<b>17</b>
2.1	La diffraction des rayons X . . . . .	17
2.1.1	Généralités . . . . .	17
2.1.1.1	Production des rayons X . . . . .	17
2.1.1.2	Interaction des rayons X avec la matière . . . . .	18
2.1.2	Diffraction par un cristal . . . . .	19
2.1.3	Diffraction par une poudre . . . . .	21
2.1.4	Montage expérimental . . . . .	23
2.2	La microscopie électronique . . . . .	28
2.2.1	Principe . . . . .	28
2.2.2	Mode image en champ clair . . . . .	30
2.2.3	Mode diffraction . . . . .	30

2.3	La diffusion des neutrons . . . . .	31
2.3.1	Généralités . . . . .	31
2.3.1.1	Production des neutrons . . . . .	31
2.3.1.2	Interaction des neutrons avec la matière . . . . .	32
2.3.2	Diffusion inélastique des neutrons . . . . .	33
2.3.3	Spectromètres . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Structure des peapods de fullerènes <math>C_{60}</math></b>	<b>39</b>
3.1	Méthodologie de l'analyse d'un diagramme de poudre . . . . .	39
3.2	Diffraction de poudre des nanotubes de carbone . . . . .	39
3.2.1	Calcul de l'intensité diffractée . . . . .	39
3.2.2	Diagrammes expérimentaux et interprétations . . . . .	46
3.2.3	Effet de la lyophilisation . . . . .	48
3.3	Diffraction de poudre des peapods de $C_{60}$ . . . . .	50
3.3.1	Simulation de l'intensité diffractée . . . . .	50
3.3.2	Diagrammes expérimentaux et interprétations . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Structure des peapods de <math>C_{70}</math></b>	<b>59</b>
4.1	Diffraction de poudre des peapods de $C_{70}$ . . . . .	60
4.1.1	Calcul de l'intensité diffractée . . . . .	60
4.1.1.1	Facteur de forme du fullerène $C_{70}$ . . . . .	60
4.1.1.2	Poudre de peapods de $C_{70}$ lying . . . . .	63
4.1.1.3	Poudre de peapods de $C_{70}$ standing . . . . .	66
4.1.1.4	Poudre de peapods de $C_{70}$ en rotation isotrope . . . . .	66
4.1.1.5	Discussion . . . . .	67
4.1.2	Diffraction des rayons X . . . . .	70
4.1.2.1	Données expérimentales . . . . .	70
4.1.2.2	Simulations des diagrammes de diffraction . . . . .	72
4.1.2.3	Conclusion . . . . .	75
4.1.3	Diffraction des électrons . . . . .	76
4.1.3.1	Diffraction par un fagot de peapods . . . . .	76
4.1.3.2	Analyse d'un cliché de diffraction électronique . . . . .	76
4.2	Énergie des peapods de $C_{70}$ . . . . .	79
4.2.1	Le potentiel de van der Waals . . . . .	79
4.2.2	Énergie d'interaction tube-fullerène . . . . .	81
4.2.2.1	Formalisme mathématique . . . . .	81
4.2.2.2	Résultats . . . . .	82
4.2.3	Énergie d'interaction fullerène-fullerène . . . . .	83
4.2.3.1	Formalisme mathématique . . . . .	83
4.2.3.2	Résultats . . . . .	83
4.2.4	Énergie totale d'interaction . . . . .	85
4.2.5	Discussion . . . . .	86
4.3	Conclusion . . . . .	88

<b>5</b>	<b>Evolutions structurales des chaînes de fullerènes dans les nanotubes de carbone sous l'effet de la pression et de la température</b>	<b>89</b>
5.1	Orientation des molécules de $C_{70}$ selon la température . . . . .	89
5.1.1	Basses températures . . . . .	90
5.1.1.1	Échantillon et montage expérimental . . . . .	90
5.1.1.2	Résultats expérimentaux . . . . .	90
5.1.2	Hautes températures . . . . .	91
5.1.2.1	Présentation du montage expérimental . . . . .	91
5.1.2.2	Résultats expérimentaux . . . . .	93
5.1.3	Interprétation . . . . .	95
5.2	Polymérisation des fullerènes . . . . .	98
5.2.1	Présentation du protocole expérimental . . . . .	99
5.2.2	Résultats expérimentaux . . . . .	100
5.2.3	Discussion . . . . .	102
5.2.3.1	Polymérisation des fullerènes $C_{60}$ . . . . .	102
5.2.3.2	Polymérisation des fullerènes $C_{70}$ . . . . .	105
5.3	Conclusion et perspectives . . . . .	107
<b>6</b>	<b>Coalescence des fullerènes dans les peapods : synthèse de nanotubes de carbone bifeuillets</b>	<b>109</b>
6.1	Introduction . . . . .	109
6.2	Diffraction de poudre des nanotube de carbone bifeuillets . . . . .	112
6.2.1	Intensité diffractée . . . . .	112
6.2.2	Simulation des diagrammes de diffraction . . . . .	113
6.2.2.1	Distance d'équilibre de van der Waals . . . . .	114
6.2.2.2	Rayon constant . . . . .	116
6.2.3	Conclusion préliminaire . . . . .	118
6.3	Etude comparative par diffusion des rayons X des nanotubes de carbone bifeuillets issus des recuits des peapods de fullerènes $C_{60}$ et $C_{70}$ . . . . .	119
6.3.1	Résultats expérimentaux . . . . .	119
6.3.2	Conclusion préliminaire . . . . .	121
6.3.3	Analyses des diagrammes de diffraction expérimentaux . . . . .	122
6.3.3.1	Nanotubes de carbone K58 . . . . .	122
6.3.3.2	Nanotubes bifeuillets DW60 . . . . .	123
6.3.3.3	Nanotubes bifeuillets DW70 . . . . .	124
6.3.3.4	Conclusions . . . . .	126
6.4	Discussions et interprétations . . . . .	126
6.4.1	Quels fullerènes se transforment en tube interne? . . . . .	126
6.4.2	Structure des DWNT . . . . .	127
6.4.3	Mécanisme de la coalescence . . . . .	127
6.4.3.1	La collision des molécules . . . . .	128
6.4.3.2	La cyclo-addition [2+2] . . . . .	129
6.4.3.3	Les rotations de liaisons C-C par mécanisme de Stone-Wales . . . . .	129
6.4.3.4	Atomes de carbone libres . . . . .	130
6.4.4	Interprétation des résultats expérimentaux . . . . .	130
6.4.5	Conclusion . . . . .	132

<b>7</b>	<b>Dynamique des peapods de fullerènes <math>C_{60}</math> et <math>C_{70}</math></b>	<b>133</b>
7.1	La diffusion inélastique des neutrons . . . . .	133
7.1.1	La diffusion des neutrons parmi les techniques de spectroscopie . . .	133
7.1.2	Description des zones d'intérêt dans un spectre de diffusion neutro- nique . . . . .	134
7.1.2.1	Diffusion élastique . . . . .	135
7.1.2.2	La diffusion Quasi-Élastique . . . . .	136
7.1.2.3	Diffusion inélastique . . . . .	138
7.2	Dynamique des peapods de fullerènes $C_{60}$ . . . . .	141
7.2.1	Introduction . . . . .	141
7.2.2	Conditions expérimentales . . . . .	143
7.2.3	Résultats expérimentaux . . . . .	143
7.2.4	Discussion sur l'effet de confinement . . . . .	146
7.2.5	Conclusion . . . . .	146
7.3	Dynamique des peapods de fullerènes $C_{70}$ . . . . .	147
7.3.1	But de l'étude . . . . .	147
7.3.2	Conditions expérimentales . . . . .	147
7.3.2.1	Choix des spectromètres . . . . .	147
7.3.2.2	Les échantillons . . . . .	148
7.3.3	Résultats expérimentaux . . . . .	149
7.3.4	Conclusion et perspectives . . . . .	158
	<b>Liste des publications</b>	<b>164</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>164</b>

# Chapitre 1

## Introduction générale

### 1.1 Les formes allotropiques du carbone

Le carbone (symbole C), est le premier élément de la famille des cristallogènes. Il a pour numéro atomique  $Z = 6$ , une masse atomique  $M=12\text{g.mol}^{-1}$  et une structure électronique dans l'état fondamental  $1s^2 2s^2 2p^2$ . C'est un élément tétravalent qui a la particularité de former des complexes moléculaires d'une grande stabilité. De ce fait, le carbone tient une place importante sur la Terre puisqu'il est l'élément de base de la chimie du monde du vivant.

Le carbone est connu depuis l'antiquité sous deux formes allotropiques minérales : le graphite et le diamant.

#### 1.1.1 Le graphite

Le graphite est la forme minérale la plus commune du carbone. Elle est constituée de feuillets de graphène empilés. Le feuillet de graphène est composé d'atomes de carbone organisés sur un réseau hexagonal à la manière d'un nid d'abeilles. Les atomes de carbone de la feuille de graphène sont hybridés  $sp^2$ .

Le graphite a une structure hexagonale avec un empilement de type ABA et de groupe d'espace  $P_{\frac{63}{m}}^2 mc$  avec un paramètre  $a = b = 2,46\text{Å}$  et  $c = 6,71\text{Å}$  et une distance interfeuillets de  $3,35\text{Å}$  (voir figure 1.1). Il se peut cependant qu'il existe des fautes d'empilement comme dans le graphite turbostratique. La distance interfeuillets est alors voisine de  $3,45\text{Å}$ . La cohésion des feuillets de graphène est due aux forces de van der Waals. Ces forces de cohésion faibles sont à l'origine du caractère friable du graphite. Il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et très communément comme mine de crayon.

Il est à présent possible d'étudier les propriétés physiques d'un unique feuillet de graphène. Le feuillet peut être isolé de l'échantillon de graphite et déposé sur un substrat à l'aide de la méthode d'exfoliation par ruban adhésif ou il peut être directement synthétisé sur un substrat de silice par la méthode de couche épitaxiée à partir d'un carbure de silice SiC. Le graphène connaît actuellement un engouement particulier car il présente des propriétés de conduction électroniques remarquables, les électrons s'y comportent comme des particules de masse nulle [1]. Ceci en fait un matériau prometteur dans les études physiques fondamentales ou pour des applications futures dans le domaine de l'électronique.

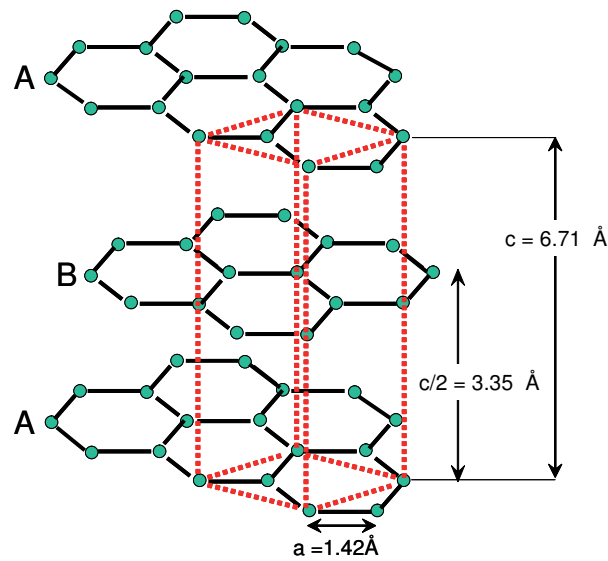


FIG. 1.1 – Représentation de la structure du graphite.

### 1.1.2 Le diamant

La seconde forme allotropique du carbone est le diamant (voir figure 1.2). La structure du diamant dérive de la structure cubique à faces centrées avec l'occupation supplémentaire de 4 des 8 sites tétraédriques. Le diamant a pour groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  avec des paramètres de maille  $a = b = c = 3,5997 \text{ \AA}$ . Les atomes de carbone y sont hybridés  $sp^3$ . Le diamant existe également sous une forme appelée lonsdaléite qui est le diamant hexagonal. Le diamant un matériau transparent possédant des propriétés mécaniques uniques puisqu'il est le plus dur des matériaux naturels.

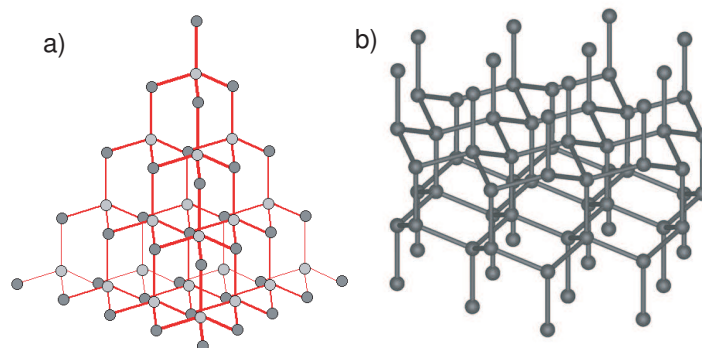


FIG. 1.2 – a) structure diamant b) structure diamant hexagonal (lonsdaléite).

## 1.2 Les fullerènes

### 1.2.1 Le fullerène $C_{60}$

En 1985, Kroto *et al.* [2] ont tenté de synthétiser en laboratoire des molécules à base de carbone qui pouvaient être hypothétiquement présentes dans le milieu interstellaire. La méthode de synthèse consistait à sublimer du graphite dans une enceinte où la pression et la température étaient contrôlées afin de reproduire les conditions interstellaires. H. Kroto, R.F. Curl et R.E. Smalley mirent alors en évidence la formation d'une molécule composée de 60 atomes de carbone : le fullerène  $C_{60}$ . Ils venaient de synthétiser pour la première fois une nouvelle forme allotropique du carbone, une molécule tridimensionnelle en forme de cage. Cette découverte leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996. Les études des propriétés physiques des fullerènes ont pu être menées dans les années 1990 avec les premières synthèses par arc électrique en masse (méthode de synthèse que nous détaillerons dans le paragraphe 1.4.1.1) réalisées par Kräschmer *et al.* [3].

Il est intéressant de noter que les molécules de fullerènes avaient été imaginées théoriquement par D. Jones dès 1966. Il montra qu'un défaut dans la feuille de graphène (un pentagone à la place d'un hexagone) peut entraîner une courbure jusqu'à la formation d'une molécule tridimensionnelle. La stabilité et les propriétés électroniques de ces molécules avaient également été prédites dans les années 1970 par Ozawa ou Bochvar et Gal'perin [4, 5].

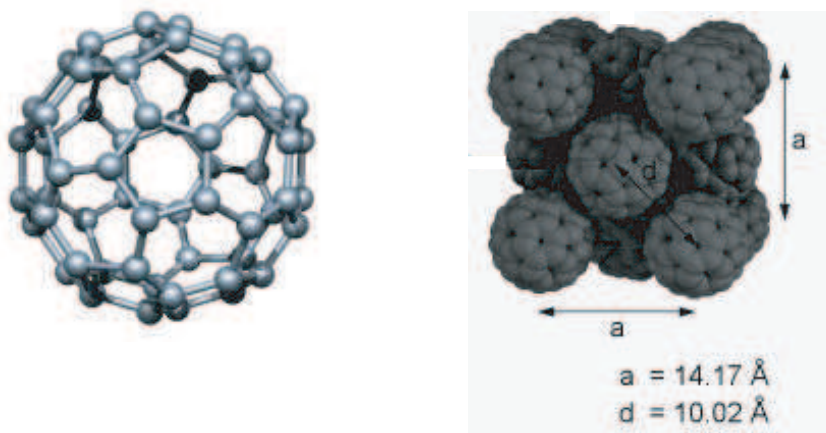


FIG. 1.3 – Représentation d'un fullerène  $C_{60}$  et de la phase cubique faces centrées. La distance plus proche voisins est  $d = a\sqrt{2}/2$ , où  $a$  est le paramètre de maille.

Ces molécules ont été nommées fullerènes en hommage à l'architecte Buckminster Fuller, célèbre pour ses constructions géodésiques. Les fullerènes sont également appelés "Buckyballs" en raison de leur ressemblance avec un ballon. Le  $C_{60}$  est une molécule sphérique de rayon  $3.55\text{\AA}$  (voir fig 1.3). Il est composé de 12 pentagones et de 20 hexagones et possède la structure d'un icosaèdre tronqué dont le groupe ponctuel de symétrie  $I_h$  représente le plus haut degré de symétrie moléculaire.

Le fullerène  $C_{60}$  possède 30 doubles liaisons réparties sur les 20 hexagones. Ces doubles liaisons sont très réactives et sont utilisées par exemple pour fonctionnaliser la molécule.



Une des propriétés directement liées à la réactivité des doubles liaisons de la molécule est la polymérisation des fullerènes, c'est à dire la création de liaisons covalentes entre les molécules. Les fullerènes peuvent se lier avec des liaisons simples ou avec des liaisons doubles par cyclo-addition [2+2]. La réaction de polymérisation peut être induite par des traitements haute pression et haute température [6, 7] ou par photopolymérisation sous l'action d'un laser [8].

### 1.2.2 Les phases cristallines du $C_{60}$

Dans la phase solide, les  $C_{60}$  s'organisent en une structure cubique à faces centrées de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (voir figure 1.3). Les fullerènes plus proche voisins, c'est à dire positionnés sur la diagonale d'une face sont distants d'environ 10Å. Dans les phases polymères, la distance entre  $C_{60}$  liés par cyclo-addition [2+2] est d'environ 9.2Å.

Les phases polymères du  $C_{60}$  dans le cristal sont de trois sortes [9, 10, 11] :

- la phase dimère reste structurée sur le réseau cubique à faces centrées malgré un désordre important [12],
- la phase orthorhombique (O) de groupe d'espace  $Pmnn$  dans laquelle les fullerènes forment des chaînes polymères [13],
- la phase tétragonale (T) de groupe d'espace  $P\frac{4_2}{m}mc$  dans laquelle les fullerènes forment des structures polymères bidimensionnelles et où l'on compte 4 cycloadditions [2+2] par fullerène [14],
- la phase rhomboédrique (R) de groupe d'espace  $R\bar{3}m$  dans laquelle les fullerènes forment des structures polymères bidimensionnelles et où l'on compte 6 cycloadditions [2+2] par fullerène.

La figure 1.4 présente les différentes phases du  $C_{60}$  en fonction de la pression et de la température, d'après [15].

### 1.2.3 Le fullerène $C_{70}$ et ses phases cristallines

Le fullerène  $C_{70}$  est après le  $C_{60}$  le fullerène le plus abondant lors de la production par arc électrique. C'est un fullerène de forme ovoïde que l'on peut concevoir comme une molécule de  $C_{60}$  à laquelle on aurait rajouté un anneau de 10 atomes de carbone. Le groupe ponctuel de symétrie de la molécule est  $D_{5h}$ . Le fullerène  $C_{70}$  est constitué de 12 pentagones et 25 hexagones et ne possède que 10 doubles liaisons réactives positionnées aux pôles de la molécules.

Dans la phase solide à température ambiante, le  $C_{70}$  cristallise sur un réseau hexagonal de groupe d'espace  $P\frac{6_2}{m}mc$  avec des paramètres  $a = b = 10.63\text{Å}$ , et  $c = 17.39\text{Å}$ . Selon les conditions de croissance il peut également s'organiser sur un réseau CFC.

Tout comme le fullerène  $C_{60}$ , le  $C_{70}$  peut se dimériser ou polymériser dans la phase solide par photopolymérisation ou traitement haute pression et haute température. A partir de la structure hexagonale, il forme des chaînes polymères très particulières, en zigzag [16, 17] comme représentées dans la figure 1.5 b).

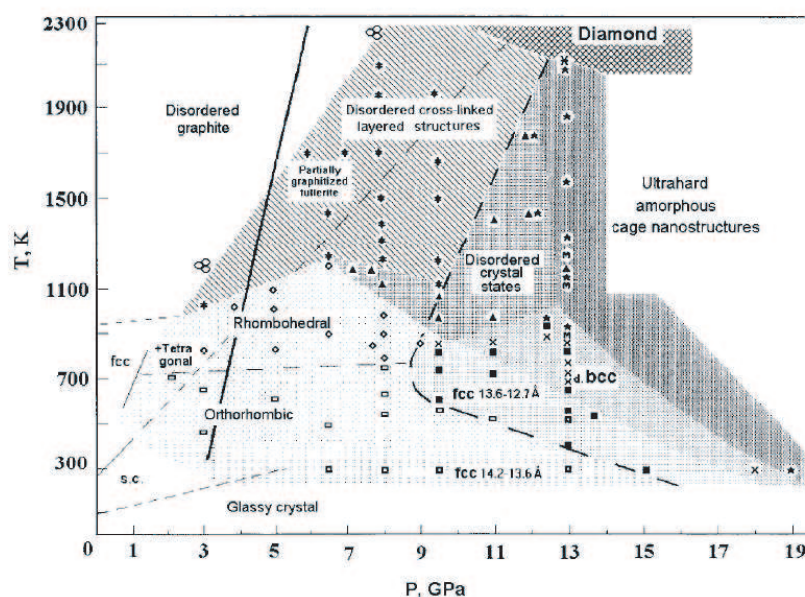


FIG. 1.4 – Représentation du diagramme réactionnel des fullerènes  $C_{60}$  d'après [15].

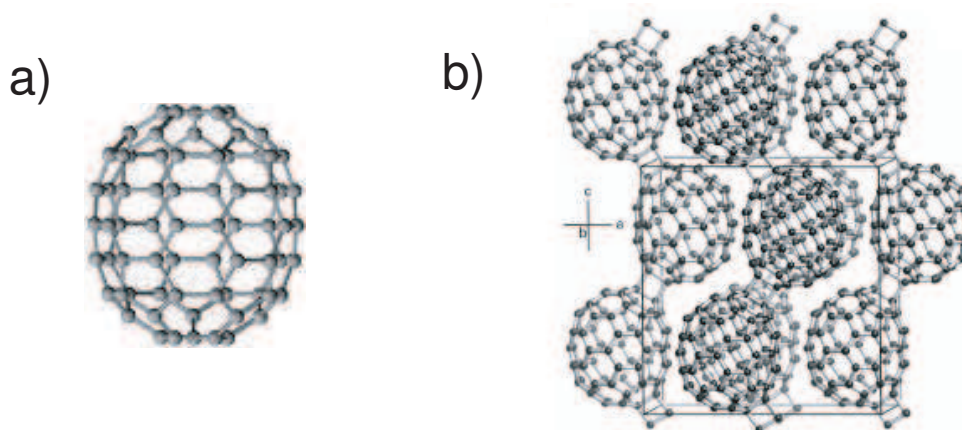


FIG. 1.5 – a) Représentation d'un fullerène  $C_{70}$ . b) Représentation des chaînes polymères zigzag du  $C_{70}$  (d'après [16]).

## 1.3 Les nanotubes de carbone

En 1991, après une expérience de synthèse de fullerènes, S. Iijima observe en microscopie électronique en transmission [18] des structures nanométriques constituées de tubes coaxiaux emboîtés à la façon de poupées russes : les nanotubes de carbone multifeuillets <sup>1</sup>.

Les nanotubes de carbone monofeuillets ont été découverts en 1993 par deux équipes dif-

<sup>1</sup>Nous pouvons noter que les nanotubes de carbone avaient été observés auparavant par Oberlin *et al.* [19], mais que l'annonce n'avait pas créé le même enthousiasme dans la communauté scientifique qu'en 1991.

férentes, S. Iijima *et al.* et D. Bethune *et al.* [20, 21]. Ils ont été produits par la méthode de l'arc électrique en ajoutant des particules métalliques catalytiques. Le diamètre moyen des nanotubes monofeuillets est de l'ordre du nanomètre.

La découverte des nanotubes va créer un engouement fort dans la communauté scientifique puisque les études des nanotubes de carbone connaîtrons des développements importants en chimie, physique, biologie...

### 1.3.1 Structure des nanotubes de carbone

Une façon simple de concevoir la structure d'un nanotube de carbone monofeuillet est d'imaginer l'enroulement sur elle-même d'une bande découpée dans une feuille de graphène de manière à obtenir un tube. La structure d'un nanotube peut être entièrement décrite grâce au couple d'indices  $(n,m)$  ([22, 23] et chapitre I de la référence [24]). Il permet de définir le vecteur chiral  $\vec{C}$  qui correspond à la circonférence du tube, le vecteur  $\vec{T}$  qui correspond à la période le long de l'axe long du nanotube et l'angle chiral qui définit l'angle entre le vecteur chiral et un vecteur de base du réseau de la feuille de graphène (voir fig. 1.6).

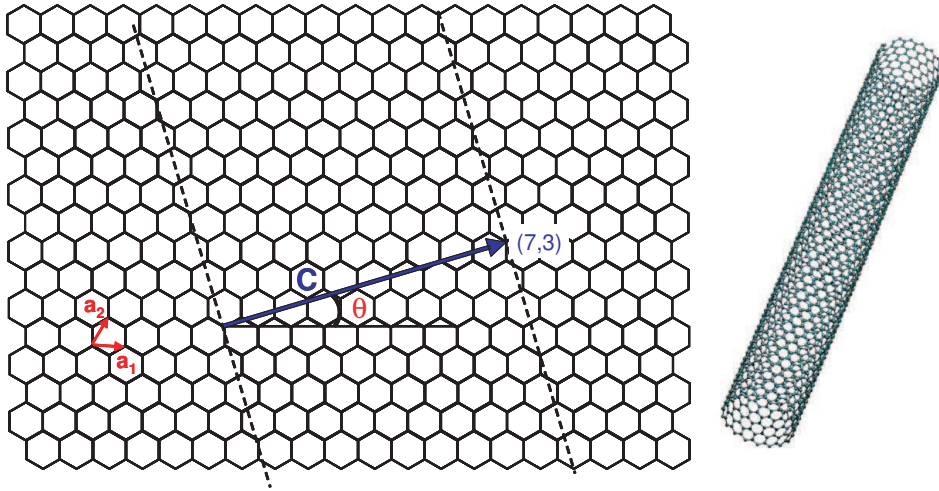


FIG. 1.6 – Construction d'un nanotube à partir d'une feuille de graphène. Définition des vecteurs de base  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ , du vecteur  $\mathbf{C}$  et de l'angle chiral  $\theta$ .

Le vecteur chiral  $\vec{C}$  est exprimé en fonction des vecteurs de base du réseau hexagonal et lie deux points équivalents de la feuille de graphène.

$$\vec{C} = n.\vec{a}_1 + m.\vec{a}_2 \quad (1.3.1)$$

Le diamètre du nanotube est défini en fonction du vecteur chiral :

$$d = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.3.2)$$

où  $|\vec{C}|$  est le périmètre du nanotube, et  $a = 1,42 \times \sqrt{3} = 2,46\text{\AA}$  est le paramètre de maille du réseau hexagonal ( $1,42\text{\AA}$  est la longueur de la liaison C-C).

On peut définir la période du nanotube de carbone par le vecteur  $\vec{T}$

$$\vec{T} = t_1 \cdot \vec{a}_1 + t_2 \cdot \vec{a}_2 \quad (1.3.3)$$

$$|\vec{T}| = a \sqrt{t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2} \quad (1.3.4)$$

avec  $t_1 = \frac{-(2m+n)}{d_R}$  et  $t_2 = \frac{(2n+m)}{d_R}$ ,  $d_R$  étant le plus grand diviseur commun de  $(2m+n)$  et  $(2n+m)$ .

L'angle de chiralité est donné par

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (1.3.5)$$

On peut définir trois familles de nanotubes de carbone définies selon leurs indices  $(n,m)$ , la symétrie de la feuille de graphène imposant  $-\frac{n}{2} < m \leq n$  :

- Les nanotubes zigzags (achiraux) : sont les nanotubes de type  $(n, 0)$  et  $\theta = 0^\circ$
- Les nanotubes armchairs (achiraux) : sont les nanotubes de type  $(n, m)$  avec  $n = m$  et  $\theta = 30^\circ$
- les nanotubes chiraux sont les nanotubes de type  $(n, m)$  avec  $n \neq m$  et  $n \neq 0$ ,  $-30^\circ < \theta < 30^\circ$  et  $\theta \neq 0^\circ$

La figure 1.7 présente un exemple des différentes chiralités des nanotubes de carbone.

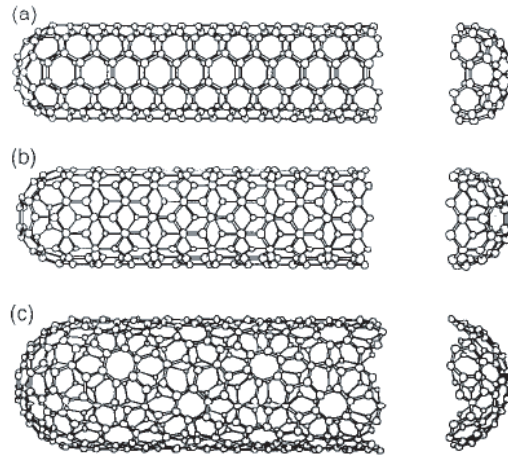


FIG. 1.7 – Présentation de trois types de nanotubes de carbone extraits de la référence [22]. a) nanotube zigzag (5,5) b) nanotube armchair (9,0) c) nanotube chiral (10,5)

### 1.3.2 Organisations des nanotubes de carbone

Selon le nombre de feuillets qui les composent, les nanotubes de carbone présentent des organisations différentes.

Les nanotubes monofeuillets peuvent se regrouper en fagots de tubes organisés sur un réseau hexagonal 2D (voir fig. 1.8) dont la cohésion est due aux forces de van der Waals. Le nombre de tubes dans les fagots peut varier d'une dizaine à une centaine de tubes. Au sein d'un fagot, la distance qui sépare les parois des tubes monofeuillets est de l'ordre de  $3.2\text{\AA}$ .

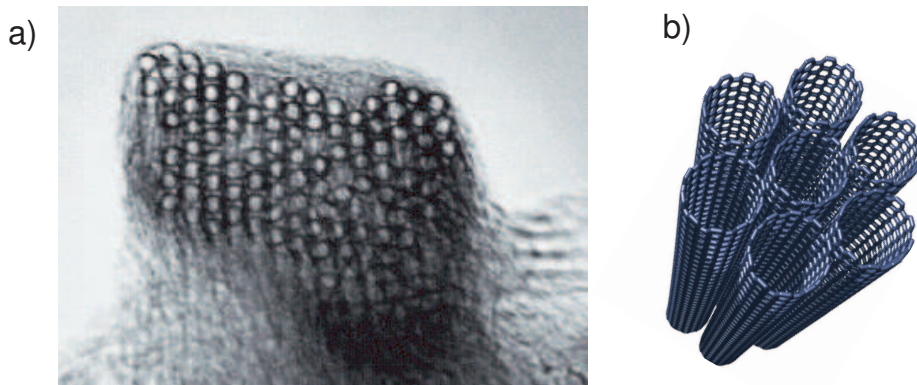


FIG. 1.8 – a) Image de microscopie électronique en transmission d'un fagot de nanotubes monofeuillets d'après [25]. b) Représentation schématique d'un fagot de nanotubes monofeuillets.

Les nanotubes bifeuillets peuvent former des fagots, mais sont plus souvent observés sous forme de nanotubes individuels isolés.

Finalement, les nanotubes multifeuillets sont isolés et ne forment pas de fagots de tubes. La distance interfeuillets dans un même nanotube est de l'ordre de  $3.4\text{\AA}$  (voir fig. 1.9).

### 1.3.3 Propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes sont des molécules qui présentent un fort rapport d'aspect puisque le diamètre des tubes est de l'ordre du nanomètre tandis que la longueur des tubes est de l'ordre du micron mais peut atteindre plusieurs centimètres. Les rapports d'aspect peuvent donc varier de 1000 à 10 000 000 faisant des nanotubes des composés fortement unidimensionnels.

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés physiques remarquables tant sur le plan de leurs structures électroniques que pour leur propriétés mécaniques.

**Les propriétés électroniques** Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone se déduisent de celles de la feuille de graphène (voir F. Ducastelle *et al.*, chapitre 4 dans [24]). La structure de bande de la feuille de graphène présente des états électroniques



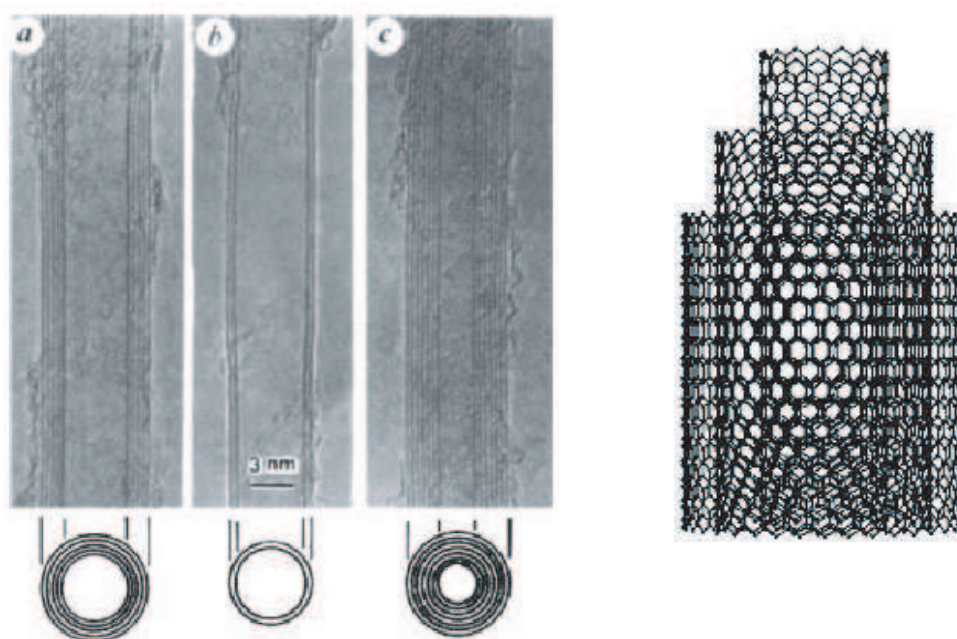


FIG. 1.9 – a) Images de microscopie électronique en transmission des nanotubes multi-feuillets d'après [18]. De gauche à droite, nanotubes à 5 feuillets, nanotube bifeuillets et nanotube à 7 feuillets. b) Représentation schématique d'un nanotube multifeuillets.

qui coupent le niveau de Fermi (caractère métallique) en 6 points de la zone de Brillouin définis par deux points inéquivalents  $K$  et  $K'$ <sup>2</sup>. Quand on enroule la feuille de graphène de manière à former le nanotube, on ajoute des conditions de périodicité circulaire de Born-von Karman le long de la circonférence du tube  $\vec{C}$ . Dans ce cas, seul un certain nombre d'états électroniques définis par le vecteur d'onde  $\vec{k}$  satisfait la condition de périodicité :

$$\vec{k} \cdot \vec{C} = p2\pi$$

où  $p$  est un entier. Cette relation définit la quantification du vecteur d'onde  $\vec{k}$ , et les solutions qui en découlent définissent des lignes perpendiculaires au vecteur chiral  $\vec{C}$  (voir figure 1.10). Quand ces lignes incluent le point  $K$  de la zone de Brillouin, alors le nanotube est métallique. Les nanotubes dont les indices de chiralités vérifient la relation :  $n - m = 3p$  sont métalliques, les autres sont semi-conducteurs.

**Les propriétés mécaniques** Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles puisque le module d'Young longitudinal est de l'ordre du TPa, c'est à dire supérieur à celui de l'acier! Cette particularité vient de l'arrangement des atomes de carbone sur le réseau hexagonal de la feuille de graphène et de la nature covalente de leurs liens [26, 27, 28]. Les nanotubes sont de bons candidats pour être utilisés comme renfort mécanique et sont déjà utilisés dans les équipements sportifs.

<sup>2</sup>On trouve 3 points équivalents de type  $K$  et 3 autres de type  $K'$

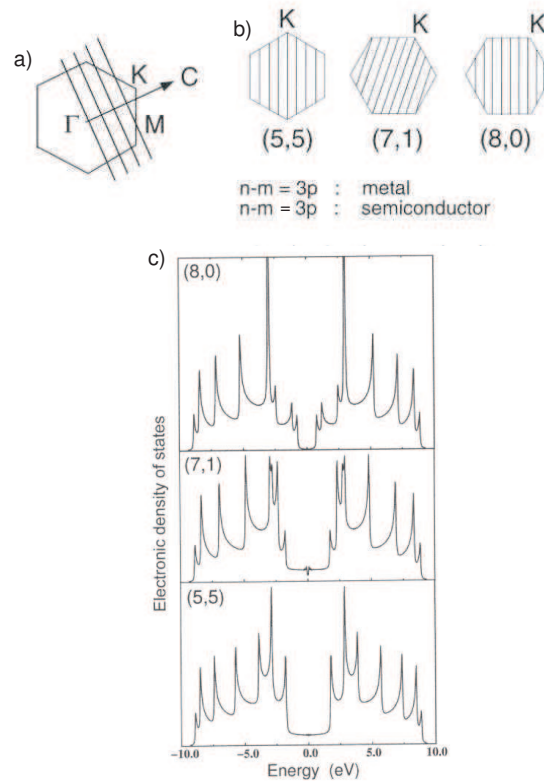


FIG. 1.10 – a) Représentation de la quantification du vecteur d'onde électronique en fonction des conditions de périodicité circulaires imposées par l'enroulement de la feuille de graphène. b) Ensemble des vecteurs  $\mathbf{k}$  représenté dans les zones de Brillouin pour les tubes (5,5), (7,1) et (8,0). c) Densités d'états électroniques pour les tubes (5,5), (7,1) et (8,0). On remarque que le tube (5,5) est métallique avec une densité électronique non nulle au niveau de Fermi ( $E=0\text{eV}$ ). Le tube (8,0) est semi conducteur avec un large gap et on observe qu'aucune ligne ne passe par les points K de la zone de Brillouin dans ce cas. Le tube (7,1) est métallique mais présente un petit gap dû au recouvrement de orbitales  $\pi$  imposé par la courbure de la feuille de graphène (Cet effet est d'autant plus important que que le tube est de petit diamètre, n'est pas discuté dans ce manuscrit). D'après F. Ducastelle *et.al.*, chapitre 4 [24].

### 1.3.4 Autres types de nanotubes

Il est possible de réaliser des nanotubes avec d'autres éléments que le carbone. En suivant des procédures de synthèse par arc électrique, similaires à celle utilisée pour obtenir des nanotubes de carbone, il est possible de former des nanotubes de nitrure de bore (BN) [29]. Le nitrure de bore hexagonal (*h*-BN) remplace le graphite comme réactif de la synthèse. Les nanotubes de BN présentent des structures monofeuillets ou multifeuillets et sont tous semi conducteurs à grand gap.

Par ailleurs il a été montré qu'il était possible d'obtenir des nanotubes d'or qui ont la propriété d'être métalliques quelle que soit la chiralité du tube [30, 31]. Finalement on peut noter la synthèse de nanotube de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WS}_2$  [32, 33]; etc.

## 1.4 Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

Les méthodes de synthèse sont classées en deux catégories : les méthodes haute température et les méthodes à température modérée.

### 1.4.1 Les méthodes de synthèse à haute température

#### 1.4.1.1 Arc électrique

La méthode de l'arc électrique consiste à faire passer un courant électrique de forte intensité (100A) sous une tension de quelques dizaines de Volts entre deux électrodes de graphite dans un enceinte dans laquelle est maintenue une faible pression d'un gaz inerte (He ou Ar, 600mbar). Quand on rapproche les électrodes, il se produit un arc électrique qui dégage une température d'environ 6000°C et sublime le carbone des électrodes. Par recombinaison des atomes de carbone dans la phase gaz, on obtient des nanotubes de carbone multifeuillets dont les diamètres internes et externes varient de 1 à 3 nm et de 2 à 25 nm respectivement. La réaction se termine quand les deux électrodes sont complètement consumées.

Si on ajoute des particules catalytiques d'atomes métalliques (Fe, Co, Ni, Y) à l'anode, on obtient des nanotubes de carbone monofeuillets. Dans la phase gaz, le carbone s'adsorbe et se dissout dans les gouttelettes de particules catalytiques en fusion. Les gouttelettes se saturent en atomes de carbone ce qui produit une ségrégation de phase entre le métal et le carbone. Le carbone dissous est rejeté de la particule et participe alors à la formation des nanotubes monofeuillets. Les nanotubes monofeuillets produits par la méthode de l'arc électrique ont un diamètre moyen de 1.4nm.

#### 1.4.1.2 Ablation laser

Tout comme dans le cas de la méthode de l'arc électrique, le principe de l'ablation laser consiste à sublimer une cible de graphite dans une enceinte à basse pression de gaz inerte. La sublimation est réalisée à l'aide d'un laser de haute puissance d'environ 2kW qui produit une température d'environ 3000°C. On obtient des nanotubes multifeuillets et des nanotubes monofeuillets par l'addition de particules catalytiques (Fe, Co, Ni, Y) à la cible de graphite. Les matériaux synthétisés sont très similaires à ceux obtenus avec la méthode de l'arc électrique [34].

#### 1.4.1.3 Ablation solaire

Cette méthode peut être comparée à celle de l'ablation laser mais dans ce cas le laser est remplacé par le rayonnement solaire. Les rayons du Soleil sont collectés par des miroirs paraboliques qui les réfléchissent vers l'enceinte du four, portant la température à environ 3000°C. Selon les conditions expérimentales, il est possible de former des nanotubes monofeuillets ou des nanotubes multifeuillets [35].

Toutes les méthodes que nous venons de présenter sont des méthodes dites à hautes températures. Il est toutefois possible de synthétiser des nanotubes de carbone avec des



procédés qui utilisent des températures inférieures à 1000°C.

## 1.4.2 Les méthodes de synthèse à température modérée

### 1.4.2.1 CCVD

La méthode CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) utilise la décomposition de molécules riches en atomes de carbone telles des alcanes (méthane), alcènes (éthylène) ou des alcools (éthanol, méthanol) pour former les nanotubes de carbone à des températures voisines de 1000°C. Les molécules se décomposent en interagissant avec les particules catalytiques (Fe, Co, Ni). Il est également possible d'utiliser des organométalliques comme le ferrocène. Les nanotubes produits sont de types monofeuillets ou multifeuillets selon la taille des particules catalytiques. La croissance des tubes peut se faire dans une géométrie contrôlée avec par exemple les tubes perpendiculaire au substrat. Le produit final est alors appelé "tapis de nanotube" [36].

### 1.4.2.2 HiPCO

La synthèse de nanotubes par la méthode HiPCO est une synthèse de type CVD qui utilise la décomposition du monoxyde de carbone CO à haute pression (10 atmosphères environ). C'est une méthode basse température qui permet de synthétiser des nanotubes de carbone monofeuillets. Elle consiste en la décomposition d'un flux de précurseur carbonyle  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{CO}$  dans un flux chaud de CO. Les températures sont de l'ordre de 800°C à 1200°C. La distribution en diamètre des nanotubes formés est centrée autour de 1nm [37, 38].

Pour un revue détaillée des différentes méthodes de synthèse nous renvoyons le lecteur au chapitre II de la référence [24].

## 1.5 Les composés hybrides à base de nanotubes de carbone

En 1993, Ajayan et coll. ont mis en évidence que l'oxidation des nanotubes multifeuillets par chauffage dans l'air, permettait d'ouvrir les nanotubes en détruisant les capsules fermant leurs extrémités. En outre, ces mêmes auteurs ont montré que si l'on oxidait les tubes en présence de plomb ce dernier entrait à l'intérieur des nanotubes par action des forces de capillarité [39, 40]. Avec ces résultats expérimentaux, une nouvelle direction de recherche sur les nanotubes venait de voir le jour à savoir l'étude des composés hybrides à base de nanotubes que l'on nomme  $A@NT$  où  $A$  représente l'espèce insérée dans le nanotube. Dans la suite de cet ouvrage nous nous intéressons aux nanohybrides "tout carbone", dont l'espèce insérée est un fullerène.

En 1998, Smith *et al.* [41] ont observé en microscopie électronique en transmission des fullerènes  $C_{60}$  à l'intérieur de nanotubes de carbone monofeuillets produits par la méthode de l'arc électrique. Les fullerènes produits durant la synthèse en même temps que les nanotubes étaient entrés dans les nanotubes de carbone. Peu de temps après, Smith *et*

*al.* publiaient une méthode permettant de remplir les nanotubes de carbone de fullerènes  $C_{60}$  avec un fort taux de remplissage [42]. Cette méthode consiste à mélanger une poudre de fullerènes et une poudre de nanotubes de carbone préalablement oxydés à l'air ou par traitement acide afin d'en ouvrir les extrémités. Le mélange est placé dans une ampoule sous vide. Cette ampoule est ensuite chauffée à  $500^{\circ}\text{C}$  afin de sublimer les cristaux de fullerènes. Les molécules pénètrent dans les nanotubes car il est énergétiquement plus favorable aux fullerènes d'entrer dans les tubes que de rester en phase gaz.

Le nouveau composé hybride de type  $C_{60}@SWNT$  a été nommé "peapod", ce qui signifie petit pois en anglais, le nanotube jouant le rôle de la cosse et les fullerènes celui des pois comme illustré sur la figure 1.11.

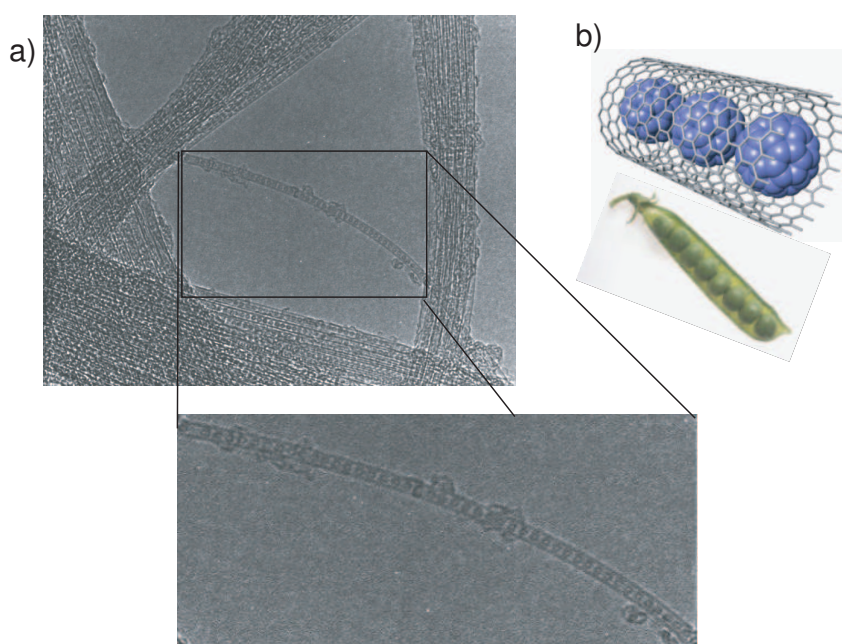


FIG. 1.11 – a) Image de microscopie électronique en transmission de peapods de  $C_{60}$  (H. Kataura). On peut distinguer les fagots de nanotubes monofeuillets et les fullerènes à l'intérieur des tubes. b) Représentation schématique d'un peapod.

La méthode de synthèse pré-citée, dite "méthode de sublimation", a été par la suite largement utilisée afin de produire des peapods à l'aide de différents types de fullerènes  $C_{70}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ...

Le peapods de  $C_{70}$  présente un intérêt particulier de par la nature même du fullerène. En effet nous avons vu précédemment que le  $C_{70}$  était un molécule ovoïde. Par conséquent ce dernier peut adopter des orientations différentes dans le nanotube de carbone. On rencontre deux orientations majoritaires [43] ; l'orientation du fullerène dite "lying" quand l'axe long du fullerène est parallèle à l'axe du nanotube et l'orientation "standing" quand l'axe long du fullerène est perpendiculaire à l'axe du nanotube. La figure 1.12 est un représentation schématique des peapods de  $C_{70}$  lying et standing.

Au delà des peapods, on peut par exemple citer l'insertion d'eau, de carotène, d'en-

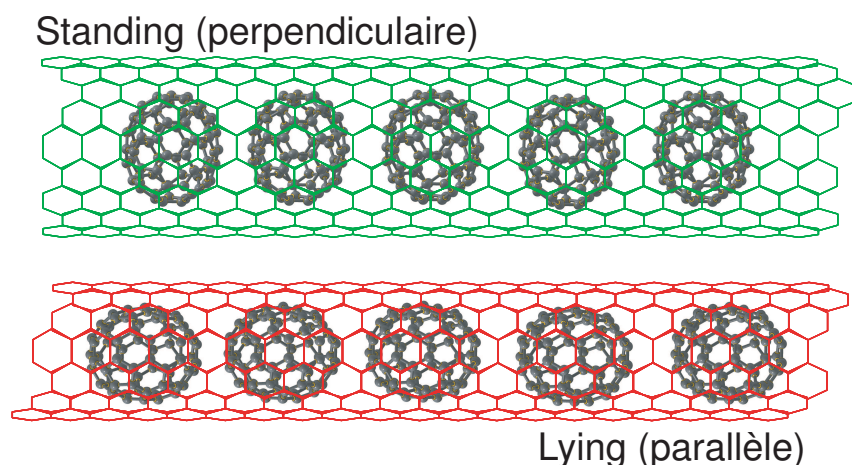


FIG. 1.12 – Représentation schématique des peapods de  $C_{70}$  lying et standing.

dofullerènes, de thiophène, des organométalliques comme le ferrocène ou le cobaltocène. On peut également citer l'insertion d'iode, de plomb, de fer et la formation de nanofils de structures originales dans les nanotubes. Pour une revue détaillée des composés d'insertion à base de nanotube de carbone, nous invitons le lecteur à se référer aux articles [44, 45].

## 1.6 Motivation de la thèse

L'intérêt majeur des composés hybrides à base de nanotubes de carbone est la formation de systèmes confinés à caractère fortement unidimensionnel. Ces systèmes ne peuvent exister à l'état naturel et c'est donc en utilisant le nanotube comme "nanocontainer" que l'on peut en étudier les propriétés.

Les propriétés physico-chimiques des molécules insérées dans les nanotubes de carbone sont en général bien connues dans leur phase stable. Mais que deviennent elles quand ces mêmes molécules sont confinées à l'intérieur d'un nanotube de carbone ?

Par ailleurs, des changements des propriétés (électroniques ou mécaniques) des nanotubes de carbone induits par l'insertion de ces molécules ont pu être mis en évidence [46, 47].

Enfin, il est également très intéressant de pouvoir modifier les propriétés structurales et donc les propriétés physiques des nanohybrides par des traitements thermiques ou des traitements hautes pressions hautes températures. La création de nouvelles structures nanométriques aux propriétés singulières à partir de nanostructures existantes est un challenge motivant.

En ce qui nous concerne, nous allons étudier les propriétés structurales et dynamiques des peapods de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ .

Pour cela nous utiliserons la diffraction des rayons X afin de déterminer la structure des peapods à une échelle globale (celle d'un échantillon macroscopique, typiquement quelques mg) et la diffraction des électrons à une échelle plus locale (typiquement celle d'un fagots de nanotubes). Nous comparerons entre elles les chaînes de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  afin

d'étudier le rôle de l'anisotropie de forme de la molécule. Nous les comparerons aussi aux phases cristallines tridimensionnelles correspondantes pour étudier l'effet de confinement 1D dans les nanotubes de carbone. Nous tenterons de répondre à la question suivante : Les molécules de fullerènes confinées dans les nanotubes de carbone présentent-elles des propriétés orientationnelles particulières comparées aux mêmes molécules en phases cristallines tridimensionnelles ?

Nous utiliserons également la diffraction des rayons X pour déterminer les modifications de la structure des chaînes de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  en fonction de la température et/ou de la pression. Nous tenterons de répondre aux questions suivantes : Comment est-ce que les molécules de  $C_{70}$  confinées dans les nanotubes de carbone s'orientent en fonction de la température ? Les coefficients d'expansion thermique des chaînes de fullerènes évoluent-ils de manière particulière comparés à ceux dans les cristaux ? Est-ce que les fullerènes de  $C_{70}$  polymérisent dans un nanotube de carbone ? Le phénomène de coalescence des fullerènes est-il sensible à la nature et à l'orientation des ces derniers ? La structure des nanotubes bifeuillets qui peuvent être synthétisés par recuit des peapods de fullerènes, est-elle dépendante de la nature des fullerènes ?

La dynamique des peapods de fullerènes sera étudiée par diffusion inélastique des neutrons. Cette technique puissante n'avait jamais été utilisée en ce qui concerne les peapods de  $C_{70}$ . Nous tenterons de déterminer l'influence du confinement au sein du nanotube sur la dynamique des chaînes de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ .

Le chapitre II sera dédié aux différentes techniques expérimentales utilisées durant la thèse. Nous présenterons la diffraction des rayons X, la diffraction électronique et la diffusion inélastique des neutrons.

Le chapitre III sera consacré à la diffraction des rayons X par les nanotubes de carbone et les peapods de  $C_{60}$ . Nous détaillerons le formalisme mathématique permettant de déterminer l'intensité diffractée par une poudre de nanotubes de carbone et de peapods de  $C_{60}$ . Nous analyserons les diagrammes de diffraction expérimentaux afin de déterminer les paramètres structuraux des peapods. Ce chapitre permettra au lecteur de se familiariser avec les formalismes mathématiques que nous avons développés et servira d'introduction au chapitre IV.

Par ailleurs, nous montrerons aussi l'influence des traitements de purification des nanotubes de carbone sur la fabrication de fibres composites à base de nanotubes.

Le chapitre IV traitera de la diffraction par les peapods de  $C_{70}$ . La première partie sera consacrée à l'analyse des données de diffraction des rayons X et de diffraction électronique. Nous développerons les calculs analytiques permettant de déterminer l'intensité diffractée par une poudre de peapods ou par un fagot de peapods individuel. Nous présenterons et analyserons nos résultats de diffraction des rayons X et diffraction électronique. En particulier, nous tenterons de déterminer une valeur du diamètre critique de changement d'orientation Lying/Standing des fullerènes  $C_{70}$  par l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X.

La seconde partie du chapitre sera une étude théorique de la stabilité de différentes confi-

gurations structurales des peapods de  $C_{70}$  basée sur des calculs de minimisation d'énergie. Nous discuterons de la validité du potentiel de Lennard-Jones utilisé dans cette étude.

Le chapitre V sera dédié à l'étude des évolutions de la structure des chaînes de fullerènes  $C_{70}$  confinées dans les nanotubes de carbone. Dans une première partie nous étudierons les évolutions du paramètre de maille des chaînes de fullerènes sur une large gamme de température. Nous discuterons d'effets d'orientations des fullerènes  $C_{70}$  en fonction de la température. Dans une seconde partie, nous étudierons le diagramme de phase des peapods de  $C_{60}$  et des peapods de  $C_{70}$  sous hautes températures et hautes pressions (HTHP). Nous tenterons d'expliquer par l'effet de confinement, les différences observées quant à la polymérisation des fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  dans les nanotubes de carbone.

Le chapitre VI traitera de la transformation des peapods de fullerènes  $C_{60}$  et des peapods de fullerènes  $C_{70}$  en nanotubes de carbone bifeuillets par traitements hautes températures. Nous déterminerons analytiquement l'intensité diffractée par une poudre de nanotubes de carbone bifeuillets. Nous étudierons dans un premier temps l'influence des paramètres structuraux sur l'évolution des diagrammes de diffraction. Dans une seconde partie, nous présenterons une étude expérimentale comparative sur la structure des nanotubes bifeuillets obtenus par recuit des peapods de  $C_{60}$  et des peapods de  $C_{70}$ . Nous discuterons des structures des nanotubes bifeuillets et nous présenterons finalement un mécanisme possible expliquant la coalescence des fullerènes  $C_{70}$ .

Le chapitre VII sera consacré à l'étude de la dynamique des peapods de  $C_{60}$  et des peapods de  $C_{70}$  par diffusion inélastique des rayons X. Premièrement, nous montrerons comment l'effet de confinement influence la dynamique des fullerènes  $C_{60}$  dans les nanotubes de carbone. Dans une seconde partie nous présenterons pourquoi nos expériences sur les peapods de  $C_{70}$  ont malheureusement été influencées par un signal parasite dans l'échantillon. Nous proposerons quelques expériences utiles à la résolution du problème.

Dans la conclusion générale de ce manuscrit, nous reviendrons sur les principaux résultats obtenus durant cette thèse et nous proposerons de nouveaux axes de recherche afin de poursuivre ce travail.

# Chapitre 2

## Les méthodes expérimentales

Ce chapitre a pour but de donner une description des principales méthodes expérimentales utilisées durant ces travaux de thèse. Il se compose de trois parties concernant la diffraction des rayons X, la microscopie électronique et la diffusion inélastique des neutrons. Seules les informations utiles à la compréhension des phénomènes physiques étudiés seront exposées. Pour plus de détails sur les différentes méthodes, le lecteur peut se reporter aux ouvrages [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54], ainsi qu'aux chapitres 3 et 5 de la réf. [24].

### 2.1 La diffraction des rayons X

#### 2.1.1 Généralités

La principale méthode que nous avons utilisée pour étudier la structure de nos composés est la diffraction des rayons X.

##### 2.1.1.1 Production des rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques dont les énergies se situent entre la centaine de meV (on parle de rayons X "mous") et la centaine de keV (rayons X "durs"). Nous avons utilisé des rayons X d'énergie  $\simeq 10\text{keV}$  et de longueur d'onde associée  $\simeq 1\text{\AA}$  ( $\lambda(\text{\AA}) = 12.4/E(\text{keV})$ ).

En laboratoire, les rayons X sont produits lors de l'impact d'un faisceau d'électrons à très grande vitesse avec une cible solide. Le principe général est le suivant : une cathode composée d'un filament de tungstène chauffé produit un faisceau d'électrons qui est accéléré par l'application d'une différence de potentiel de plusieurs dizaines de kilovolts avec l'anode (la cible). Quand le faisceau d'électrons frappe l'anode, les électrons subissent une décélération et émettent une onde électromagnétique. Ceci est à l'origine d'un rayonnement continu dit "rayonnement de freinage" ou rayonnement "Bremsstrahlung". Par ailleurs, certains atomes de l'anode sont ionisés avec expulsion d'un électron des couches électroniques profondes. Un électron d'une couche supérieure comble le niveau électronique vacant en émettant un photon X. C'est le phénomène de fluorescence. Le spectre

des raies de fluorescence est la signature caractéristique du métal qui constitue l'anode.

Le rendement de la production des rayons X est le rapport entre énergie du rayonnement émis sur l'énergie du faisceau d'électrons. Empiriquement celui-ci s'exprime comme [48] :

$$\eta = \frac{\text{energie des photons X}}{\text{energie des electrons}} = 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot V \quad (2.1.1)$$

où  $Z$  est le numéro atomique des atomes constituant l'anode et  $V$  la tension d'accélération. Ce rendement  $\eta$  est de l'ordre du pour cent : la majeure partie de l'énergie des électrons est transformée en chaleur. C'est le facteur limitant de la production des rayons X. Il existe une valeur limite d'énergie reçue par unité de surface au delà de laquelle l'anode se détériore. Cette valeur limite est d'autant plus grande que le matériau constituant l'anode possède un point de fusion élevé ou des bonnes propriétés de conduction de la chaleur. C'est pourquoi les anodes sont généralement des métaux comme le molybdène ou le cuivre.

Afin d'éviter les effets d'échauffements néfastes, on utilise un montage dit à anode tournante. L'anode de cuivre de forme cylindrique est mise en rotation à grande vitesse autour de son axe long. De ce fait on délocalise le point d'impact du faisceau d'électrons sur toute la circonférence de l'anode en réduisant ainsi le temps d'exposition d'un point de l'anode au faisceau d'électrons. Ceci permet d'améliorer le refroidissement de l'anode et d'augmenter les tensions de fonctionnement.

Dans le cas d'une anode au cuivre, il est d'usage de travailler avec le doublet de fluorescence  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$  correspondant respectivement aux transitions du niveau électronique  $L_3$  vers le niveau  $K$ , et du niveau  $L_2$  au niveau  $K$ . Ce doublet intense possède une longueur d'onde moyenne  $\lambda_{moy} = 1.5418 \text{ \AA}$ . Cette radiation est sélectionnée après l'anode à l'aide d'un monochromateur (cristal de graphite ou miroirs multicouches W/Si paraboliques dans notre cas).

Il est possible de changer de longueur d'onde en changeant la nature de l'anode. Dans le cas d'une anode de molybdène, la transition  $K_{\alpha}$  libère des photons de longueur d'onde  $\lambda = 0.711 \text{ \AA}$ . Il peut être intéressant d'étudier des échantillons en faisant varier la longueur d'onde des rayons X afin de minimiser des effets d'absorption ou de fluorescence des espèces chimiques composant les échantillons.

### 2.1.1.2 Interaction des rayons X avec la matière

La diffusion Thomson (l'interaction cohérente entre une onde électromagnétique et un électron libre) est à l'origine de la diffusion élastique d'une onde électromagnétique par les atomes. Au cours de cette interaction, l'électron ré-émet une onde électromagnétique sphérique. Les vecteurs d'onde de l'onde incidente et de l'onde diffusée ont le même module ( $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d|$ ). On définit le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  comme

$$\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (2.1.2)$$

**Diffusion par un atome** Les rayons X interagissent avec l'ensemble des électrons d'un atome. L'amplitude de l'onde diffusée par un atome est appelée le facteur de diffusion atomique noté  $f(\vec{Q})$ . Il s'exprime comme la transformée de Fourier de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  de l'atome :

$$f(\vec{Q}) = \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3r \quad (2.1.3)$$

Le facteur de diffusion atomique décroît avec la norme de  $\vec{Q}$  et est égal à  $Z$  (numéro atomique) en  $\vec{Q} = \vec{0}$ .

Quand les rayons X, dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de la distance inter-atomique, interagissent avec un matériau périodique tel un cristal, les ondes diffusées par les atomes interfèrent : c'est le phénomène de diffraction.

### 2.1.2 Diffraction par un cristal

**L'intensité diffusée.** L'amplitude diffractée par un cristal s'écrit :

$$A(\vec{Q}) = \sum_n F_n(\vec{Q}) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_n} \quad (2.1.4)$$

avec

$$F_n(\vec{Q}) = \sum_j f_j(\vec{Q}) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}_{j,n}} \quad (2.1.5)$$

- $F_n(\vec{Q})$  représente le facteur de structure de la maille  $n$  du cristal,
- $\vec{R}_n$  représente la position de la maille  $n$  dans le cristal
- $f_j(\vec{Q})$  est le facteur de diffusion atomique de l'atome  $j$
- $\vec{r}_{j,n}$  représente la position de l'atome  $j$  dans la maille  $n$ .

Cette formule s'interprète comme la somme des ondes diffusées par chaque atome.

L'intensité de l'onde diffractée s'exprime comme le module carré de l'amplitude :

$$I(\vec{Q}) = \langle A^*(\vec{Q})A(\vec{Q}) \rangle_t \quad (2.1.6)$$

$\langle \rangle_t$  signifie que l'on prend la moyenne temporelle de l'intensité instantanée.



$$\begin{aligned}
A(\vec{Q})A^*(\vec{Q}) &= \sum_{nn'} F_n^*(\vec{Q})F_{n'}(\vec{Q}) e^{-i\vec{Q}(\vec{R}_{n'}-\vec{R}_n)} \\
&= \sum_m \left( \sum_n F_n^*(\vec{Q})F_{n+m}(\vec{Q}) \right) e^{-i\vec{Q}\vec{R}_m} \\
&= N \sum_m \langle F_n^*(\vec{Q})F_{n+m}(\vec{Q}) \rangle_n e^{-i\vec{Q}\vec{R}_m}
\end{aligned}$$

où  $m = n' - n$ ,  $\vec{R}_m = \vec{R}_{n'} - \vec{R}_n$  est le vecteur liant la maille  $n$  de la maille  $n'$  et  $N$  est le nombre de mailles du cristal. Le terme  $\langle \rangle_n$  représente une moyenne sur toutes les mailles. L'intensité s'exprime donc comme :

$$I(\vec{Q}) = N \sum_m \langle \langle F_n^*(\vec{Q})F_{n+m}(\vec{Q}) \rangle_n \rangle_t e^{-i\vec{Q}\vec{R}_m} \quad (2.1.7)$$

L'information mesurée est une information statistique moyenne sur l'ensemble des mailles du cristal (nous noterons simplement la moyenne  $\langle \dots \rangle$  par la suite ; dans l'hypothèse ergodique, la moyenne spatiale ne dépend plus du temps et seule la moyenne spatiale est nécessaire.).

Si l'on suppose l'existence d'un ordre moyen à longue distance mais un désordre (positionnel, ou de nature chimique) des atomes d'une maille à l'autre, l'intensité diffusée est ré-écrite comme la somme de deux termes :

$$I_D(\vec{Q}) = N \sum_m |\langle F(\vec{Q}) \rangle|^2 e^{-i\vec{Q}\vec{R}_m} \quad (2.1.8)$$

et

$$I_{DD}(\vec{Q}) = N \sum_m \left( \langle F_n(\vec{Q})^* F_{n+m}(\vec{Q}) \rangle - |\langle F(\vec{Q}) \rangle|^2 \right) e^{-i\vec{Q}\vec{R}_m} \quad (2.1.9)$$

où  $I_D(\vec{Q})$  est l'intensité diffractée et  $I_{DD}(\vec{Q})$  est l'intensité de la diffusion diffuse. La connaissance du développement en série de Fourier de la somme de distributions de Dirac dite "peigne de Dirac" ( $\sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(t - kT) = \frac{1}{T} \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{ik\frac{2\pi}{T}t}$ ) permet de ré-écrire le terme de diffraction sous la forme :

$$I_D(\vec{Q}) \sim |\langle F(\vec{Q}) \rangle|^2 \sum_{h,k,l} \delta(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl}) \quad (2.1.10)$$

où les vecteurs  $\vec{Q}_{hkl}$  sont les vecteurs du réseau réciproque.

**Le réseau réciproque** Un cristal est une structure ordonnée définie comme la répétition périodique d'un motif (atome ou molécule) placé sur les noeuds d'un réseau tridimensionnel ayant les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  comme vecteurs de base.

On peut y associer un réseau réciproque de vecteurs de bases  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  tels que :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{v}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{v}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{v}, \quad (2.1.11)$$

où  $v$  est le volume de la maille dans le réseau direct,  $v = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$ .

L'équation (2.1.10) établit qu'il y a existence d'une onde diffractée dès lors que le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  est un vecteur du réseau réciproque :

$$\vec{Q}_{hkl} = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^* \quad (2.1.12)$$

où  $h$ ,  $k$  et  $l \in \mathbb{Z}$ . C'est la condition de Laue.

**La construction d'Ewald et la relation de Bragg** Une représentation simple pour déterminer les conditions de réflexion est la construction d'Ewald représentée sur la figure 2.1.

L'échantillon est placé au centre de la sphère d'Ewald. Celle-ci a pour rayon  $|k_i|$ . On place à l'extrémité du vecteur  $\vec{k}_i$  (partant de l'échantillon) l'origine  $O_{RR}$  du réseau réciproque. La condition de Laue stipule que le signal diffracté aura un maximum d'intensité dans une direction donnée de l'espace si et seulement si, le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  est un vecteur du réseau réciproque. Il y aura donc existence d'une onde diffractée dès lors qu'un noeud du réseau réciproque interceptera la surface de la sphère d'Ewald.

On déduit de la figure (2.1) la relation suivante :  $Q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ , qui s'écrit aussi, pour  $Q = n2\pi/d$  :  $2d \sin(\theta) = \lambda$ . C'est la relation de Bragg, illustrée sur la figure (2.2),  $d$  correspond à la distance inter-réticulaire entre des plans parallèles d'atomes, l'angle de Bragg  $\theta$  est le demi angle entre le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde diffusé.

L'analyse de l'image de diffraction permet donc de remonter aux distances inter-réticulaires dans le cristal et d'en déduire sa structure.

### 2.1.3 Diffraction par une poudre

La fig.(2.1) par exemple montre pourquoi l'orientation du cristal (autrement dit l'orientation du réseau réciproque associé) est cruciale pour l'observation d'un signal de diffraction.

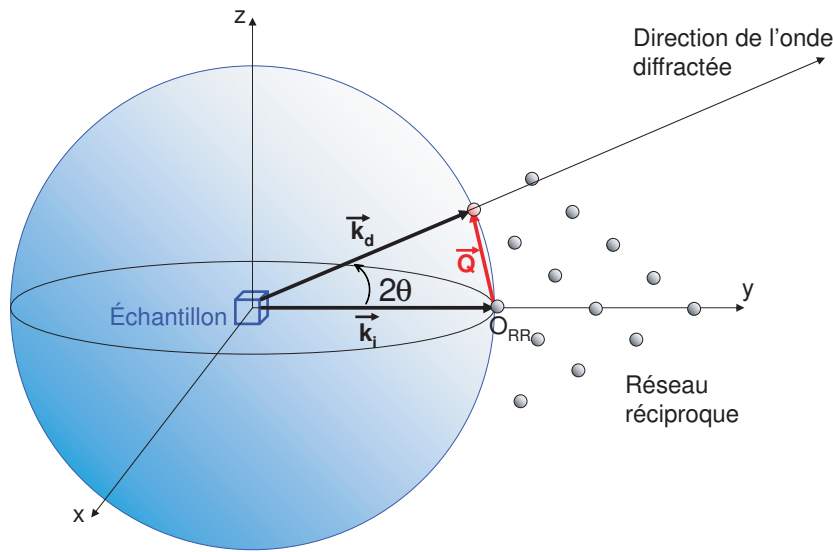


FIG. 2.1 – Construction d'Ewald qui permet de visualiser les rayons diffractés.

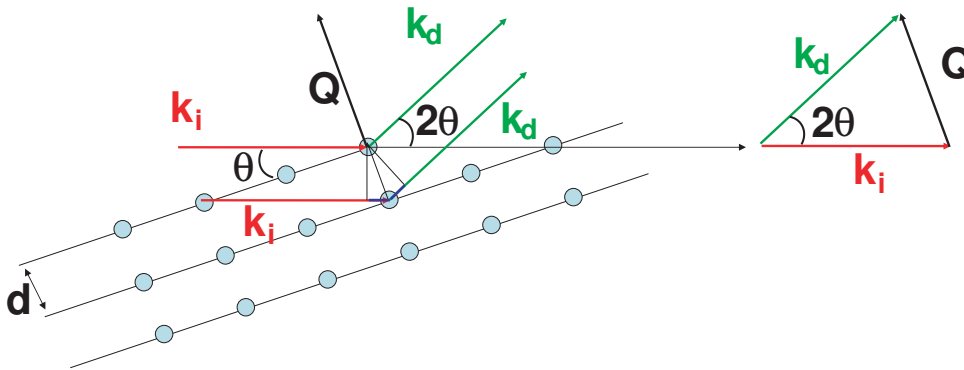


FIG. 2.2 – Diffraction par les plans réticulaires du cristal ; la différence de marche entre les deux trajets des photons est  $2d\sin(\theta)$  ; elle doit être égale à  $n\lambda$ , avec  $n \in \mathbb{N}$

Une poudre est composée de petits cristallites qui présentent toutes les orientations possibles. Si l'on considère sur un noeud du réseau réciproque, on voit qu'il ne correspond plus à un point unique mais à une sphère centrée sur l'origine. Cette sphère coupe la sphère d'Ewald (pour peu que son rayon soit inférieur à  $2k_i$ ), l'intersection formant un cercle. Nous trouvons dans ce cas un ensemble de directions des ondes diffractées définissant un cône de diffraction. L'image que l'on observera sur un détecteur bidimensionnel plan (2D) ne sera pas un pic de Bragg localisé mais un cercle d'intensité homogène.

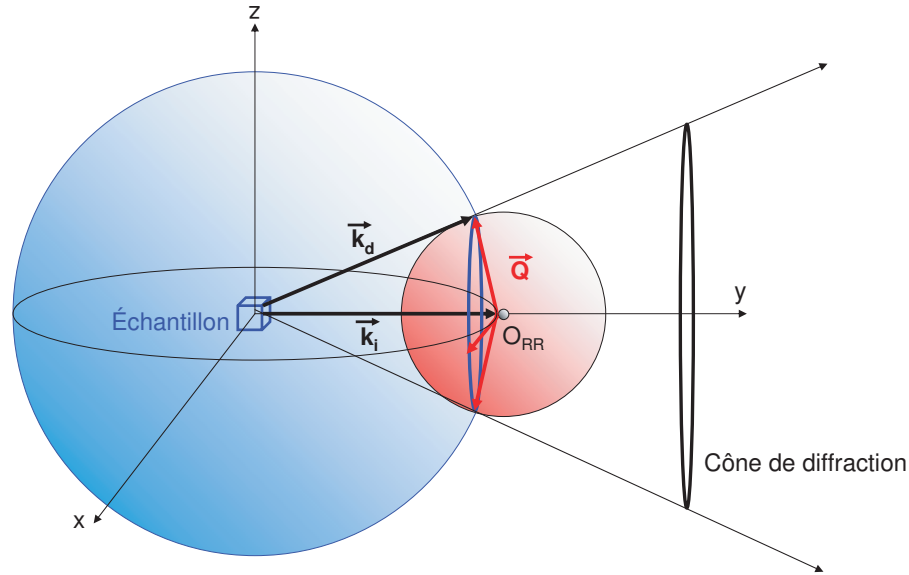


FIG. 2.3 – Construction utilisant la sphère d'Ewald pour illustrer le formation du cône de diffraction généré par un noeud du réseau réciproque pour une poudre.

**Modélisation de l'intensité diffractée** Dans le cas de la modélisation d'une diffraction de poudre, l'intensité diffusée par un cristallite doit être moyennée sur toutes les directions de l'espace direct, c'est-à-dire sur toutes les orientations du cristal par rapport au vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . Une procédure équivalente consiste à prendre toutes les orientations du vecteur  $\vec{Q}$  autour d'une orientation fixe du cristal dans l'espace réciproque. L'intensité diffusée devient :

$$I_{Totale}(Q) = \frac{\int_{S_Q} I(\vec{Q}) dS_Q}{4\pi Q^2} \quad (2.1.13)$$

où  $dS_Q$  est un élément de surface de la sphère de rayon  $|\vec{Q}|$ .

#### 2.1.4 Montage expérimental

Au cours de la thèse, nous avons terminé la mise au point d'un nouveau montage de diffusion des rayons X conçu au laboratoire de Physique des Solides par le bureau d'études, le service de mécanique et le service d'électronique. Ce montage est en grande partie dédié à l'étude de la structure des composés à base de nanotubes de carbone sous forme de poudre ou texturés.

Le montage offre de nombreuses possibilités comme :

- l'orientation ou la rotation continue de l'échantillon ;
- le choix de la distance détecteur/échantillon donc de la gamme de vecteurs de diffusion étudiés ;
- l'amélioration du rapport signal sur bruit par l'élimination du signal de diffusion des rayons X par l'air en travaillant sous vide.

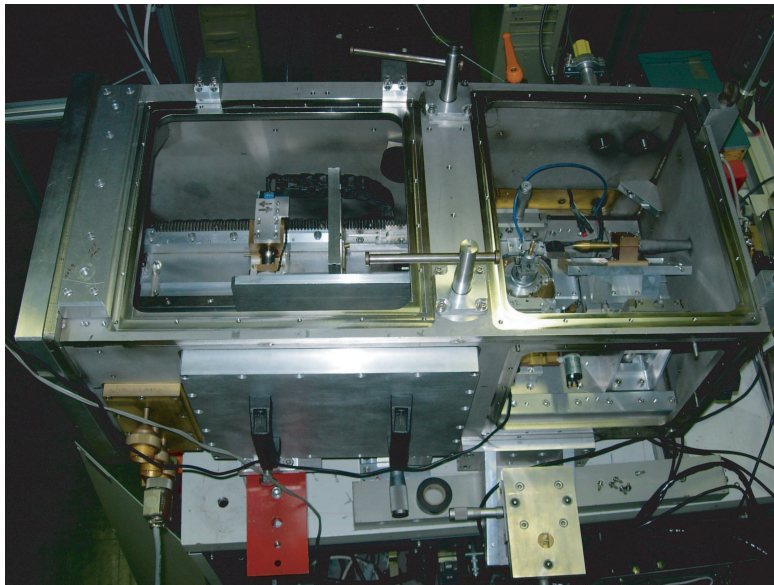
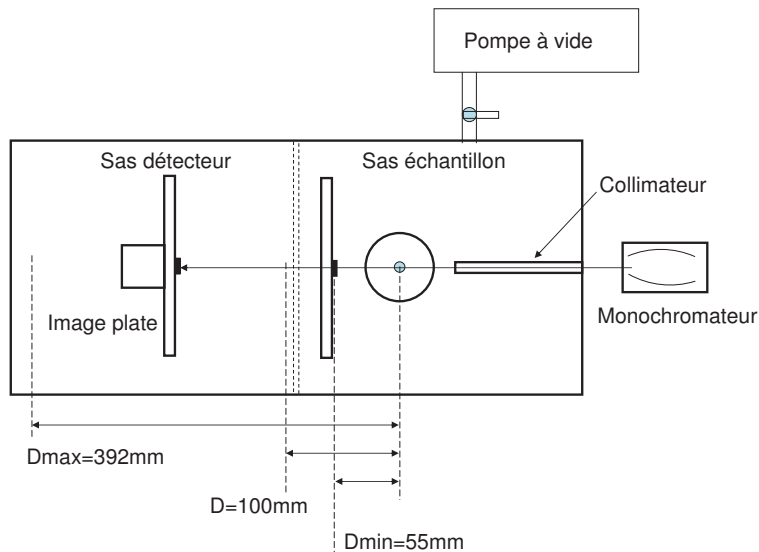


FIG. 2.4 – Schéma et photographie du montage. L'image plate peut être placée à 55 mm de l'échantillon ou à toutes distances entre 100 et 392 mm.

**Le monochromateur** La source de rayon X est une anode tournante au cuivre "Rigaku". Le monochromateur est une optique "Osmic" composée de deux miroirs parabo-

liques multicouches tungstène/silicium (W/Si). Le faisceau doublement réfléchi, c'est-à-dire réfléchi sur les deux miroirs consécutivement, est parallèle et possède la longueur d'onde  $CuK_\alpha$ . Cela permet de conserver une bonne résolution sur les raies de Bragg lorsqu'on fait varier la distance détecteur/échantillon.

**Le support de tête goniométrique** Les échantillons sont orientés à l'aide d'une tête goniométrique. Celle-ci est fixée à un support motorisé permettant de faire varier l'angle azimutal avec une précision de l'ordre du dixième de degrés.

L'échantillon peut être mis en oscillation autour d'un azimuth déterminé ou dans le cas d'une expérience sur poudre, l'échantillon peut être mis en rotation continue afin de moyenner l'effet de désorientation des cristallites.

**Le détecteur** Nous avons utilisé un film "image plate" de  $13 \times 13 \text{ cm}^2$ . La distance film/échantillon peut être choisie égale à 55 mm ou sur une gamme allant de 100mm à 392mm avec une précision de l'ordre du dixième de millimètre. Ceci correspond à une gamme de vecteurs de diffusion accessibles sur notre détecteur, allant de  $0.07 \text{ \AA}^{-1}$  à  $4.5 \text{ \AA}^{-1}$  ou en terme de distances caractéristiques, une gamme de paramètres de maille pouvant aller jusqu'à  $80 \text{ \AA}$ . Le vecteur de diffusion est relié à l'angle de diffraction par la relation :

$$Q = \frac{4 \cdot \pi \cdot \sin(\theta)}{\lambda} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{\arctan(\frac{d}{L})}{2} \quad (2.1.14)$$

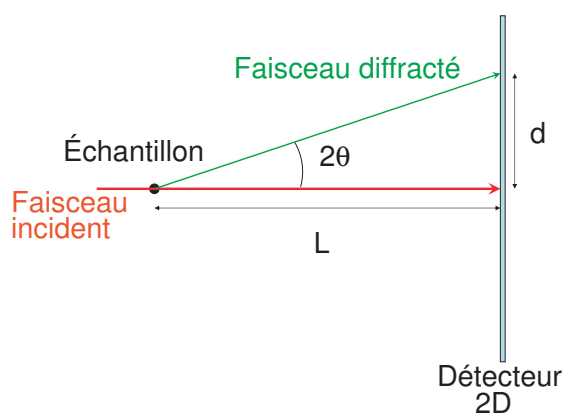


FIG. 2.5 – Calcul du vecteur de diffusion à partir du diagramme de diffraction.

Un dernier avantage présenté par ce nouveau montage de diffusion des rayons X, et non des moindres, est sa facilité de réglage et d'alignement par rapport au faisceau des rayons X. En effet, l'enceinte est montée sur un support assurant des translations et des inclinaisons réglables par contrôles micrométriques.

**Elaboration d'un porte-échantillon** Lors de l'utilisation d'un échantillon se présentant sous la forme d'une poudre ou d'un liquide, il est nécessaire d'utiliser un porte-échantillon. Le signal recueilli sur le détecteur est la somme de l'intensité diffusée par l'échantillon et par le porte-échantillon. Il est bien évident que cette dernière doit être la plus faible possible afin de ne pas parasiter le signal de l'échantillon.

Le porte-échantillon est choisi en fonction de la nature de l'échantillon étudié (liquide, solide, cristallin ou amorphe). En règle générale on utilisera des porte-échantillons amorphes (capillaires de verre par exemple) lorsqu'on étudie des composés cristallins ou inversement des porte-échantillons cristallins quand on étudie des composés amorphes. Dans le premier cas le signal du porte-échantillon amorphe contribuera dans le bruit de fond expérimental par une bosse diffuse ne modifiant pas la position des pics de Bragg de l'échantillon. Dans le second cas, le signal calibré du porte-échantillon composé de pics de Bragg sera facilement soustrait pour étudier le signal diffus de l'échantillon amorphe.

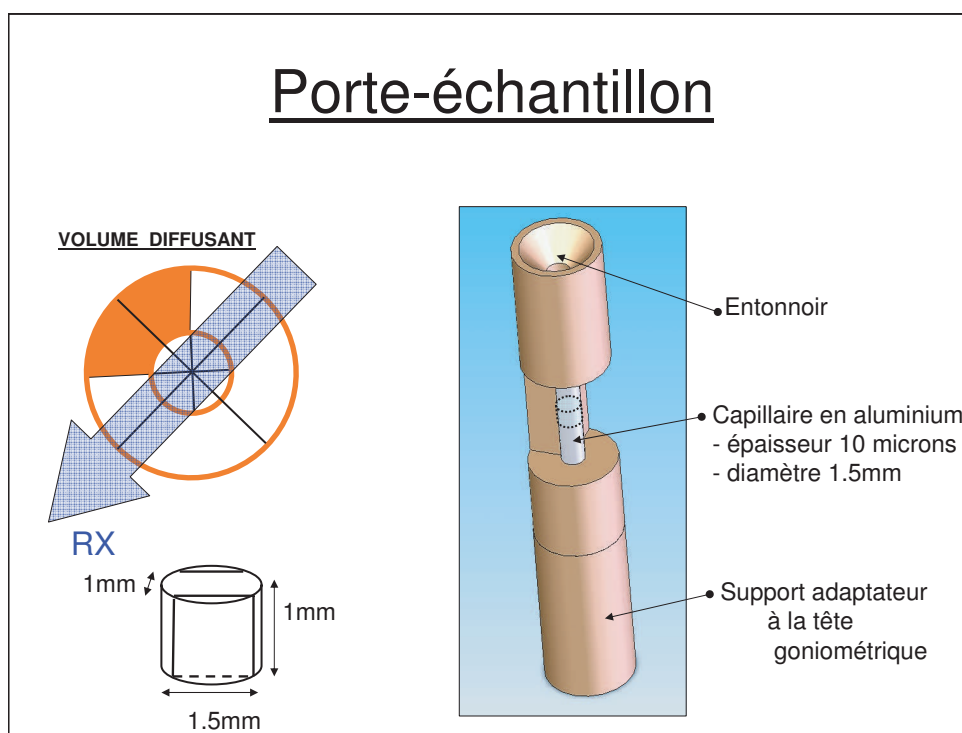


FIG. 2.6 – Schéma du porte-échantillon en aluminium utilisé lors des expériences de diffusion des rayons X sur les composés à base de nanotubes de carbone.

En ce qui concerne notre étude sur les poudres de composés à base de nanotube de carbone, il était habituel d'utiliser des capillaires de verre. Or ces capillaires donnent une large contribution diffuse centrée sur  $Q=1.6\text{\AA}^{-1}$ , comme illustré sur la fig.2.7. Ce pic diffus se situe dans la gamme de vecteurs de diffusion des nanotubes de carbone monoparois ( $0.3$  à  $1.8\text{\AA}^{-1}$ ). Ces derniers ne donnent pas de pics de diffraction fins et intenses (comme nous le verrons dans le chapitre III). Certains signaux de très faible intensité étaient indétectables dans le signal diffus du capillaire de verre. L'idée pour pallier au problème de

fond diffus intense a été de changer le porte-échantillon amorphe par un porte-échantillon cristallin ne diffractant pas dans la même gamme de vecteur de diffusion que les nanotubes de carbone. Une feuille d'aluminium de 10 microns d'épaisseur a été choisie pour différentes raisons :

- l'aluminium est un matériau facile à manipuler lors de la fabrication des capillaires ;
- la faible épaisseur de la feuille nous assure une faible absorption du faisceau de rayons X ;
- les premiers pics de Bragg associé au porte-échantillon se trouvent au-delà de  $2\text{\AA}^{-1}$  donc au-delà de la gamme de diffusion des fagots de nanotubes de carbone ;

Une pièce en laiton vient compléter le porte-échantillon pour permettre à la fois la manipulation, le remplissage et la mise en place du capillaire dans le montage expérimental (voir figure 2.6). La figure 2.7 montre la comparaison des diagrammes de diffraction normés au temps d'acquisition obtenus pour le capillaire de verre vide et le capillaire d'aluminium vide. Il apparaît clairement que le capillaire d'aluminium ne contribue pas dans le domaine de diffraction des nanotubes de carbone et ne présente pas de fond diffus intense. Le porte-échantillon est donc bien adapté pour l'étude des composés à base de nanotubes de carbone.

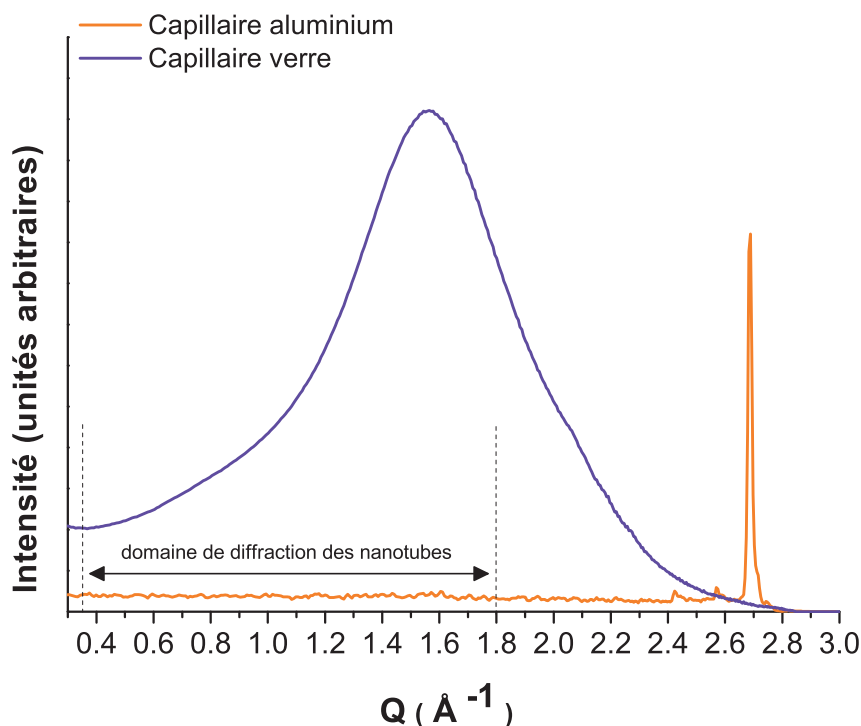


FIG. 2.7 – Comparaison des diagrammes de diffraction obtenus pour un capillaire de verre et le porte échantillon en aluminium. La double flèche indique le domaine en vecteurs d'onde d'intérêt pour l'étude des nanotubes monoparois et peapods.



## 2.2 La microscopie électronique

La diffraction des rayons X donne une information statistique moyenne de la structure de l'échantillon, pour des échantillons dont le volume est typiquement de l'ordre du  $mm^3$ . Il est aussi possible de sonder plus localement la matière condensée sur des tailles de l'ordre d'une centaine d'Angstrom de côté, en utilisant un microscope électronique en transmission (MET).

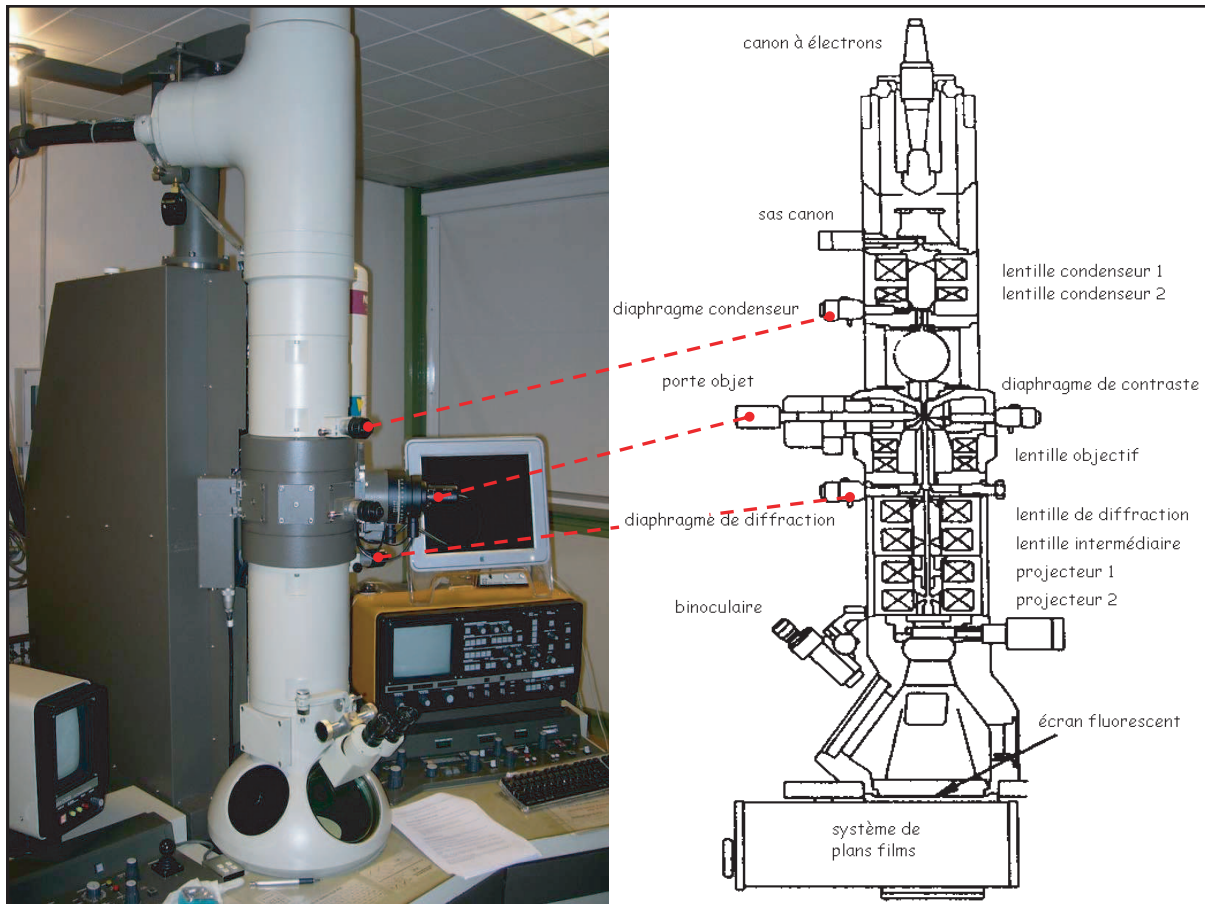


FIG. 2.8 – A gauche, microscope électronique en transmission du laboratoire. A droite, représentation schématique d'une colonne de microscope électronique en transmission.

### 2.2.1 Principe

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission (fig. 2.8) est très proche de celui d'un microscope optique qui consiste à illuminer un échantillon de faible épaisseur et à récolter la lumière transmise à l'aide d'une lentille objectif. Ensuite à l'aide de combinaisons de lentilles, on grandit l'image de l'objet étudié. Dans le cas d'un microscope électronique, les photons sont remplacés par un faisceau d'électrons produits par un filament de tungstène ou une pointe de  $LaB_6$ . Les électrons sont accélérés à l'aide

d'une haute tension sur une gamme allant de 50 à 200kV. Les lentilles ne sont pas des lentilles optiques mais des lentilles électromagnétiques. Elles sont réparties par groupes le long de la colonne et possèdent différentes fonctions :

- Les lentilles condenseurs définissent l'axe optique de la colonne du microscope. Elles permettent de focaliser le faisceau d'électrons en amont de l'échantillon de façon à obtenir un faisceau convergent ou parallèle.
- La lentille objectif récolte le faisceau d'électrons après son passage au travers de l'échantillon.
- Les lentilles projectrices permettent de visualiser sur un écran fluorescent (ou d'enregistrer sur une caméra CCD) l'image grandie de l'échantillon ou bien l'image de diffraction des électrons.

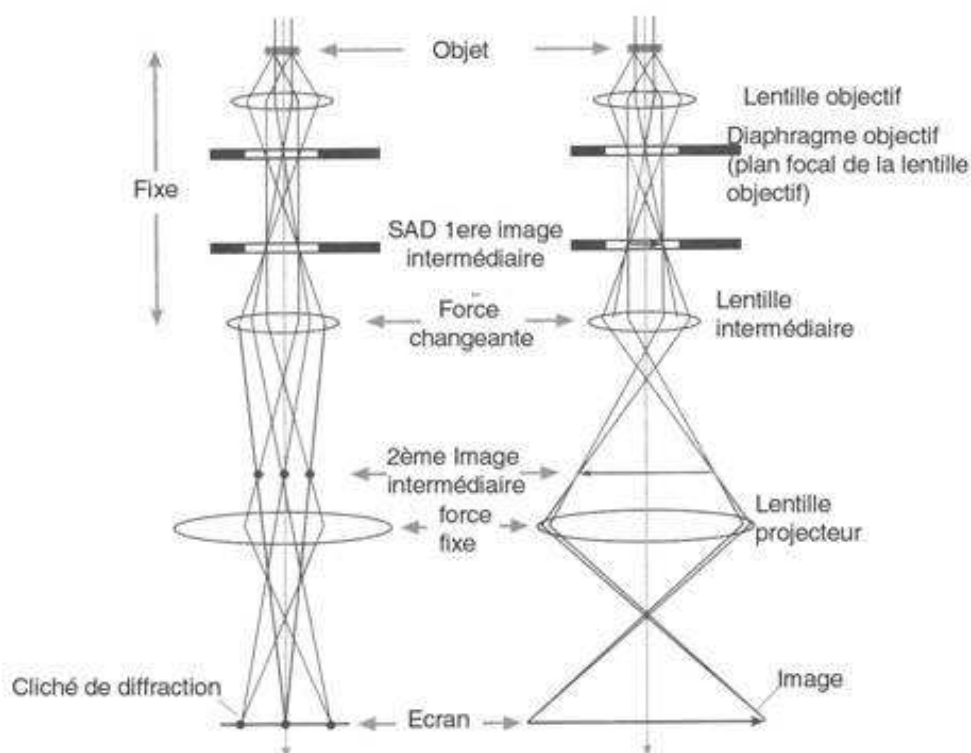


FIG. 2.9 – Schémas du mode image en champ clair et du mode diffraction.

La caractérisation de la structure d'un échantillon peut se faire de façon directe avec l'utilisation du mode image ou indirectement en utilisant la diffraction, comme nous l'expliquerons après avoir brièvement décrit la préparation de l'échantillon.

**La préparation des échantillons** Les nanotubes de carbone se présentent sous la forme de poudre. Nous devons donc procéder à une préparation préalable avant de commencer les observations. Les nanotubes sont placés dans une solution d'éthanol et plongés dans un bac à ultrasons durant une vingtaine de minutes. Cette étape a pour but de désagréger les fagots de tubes ainsi que les impuretés carbonées. Ensuite on prélève à l'aide

d'une pipette Pasteur quelques gouttes de la solution que l'on dépose sur une grille de microscope. Celle-ci possède une fine pellicule de carbone amorphe alvéolée. Une partie des fagots de nanotubes présents en solution se dépose au dessus d'une alvéole, et pourra donc être observée. La grille est placée au coeur du microscope à l'aide du porte objet (voir figure 2.8).

### 2.2.2 Mode image en champ clair

Lors de la traversée de l'échantillon, la phase et l'amplitude des ondes électroniques sont modifiées. L'image transmise présente des différences de contraste dues au contraste de phase des ondes après la traversée de l'échantillon. Pour observer l'image grandie de l'échantillon on fait coïncider le plan image de la lentille objectif avec le plan focal objet de la lentille projectrice. Sur l'appareil utilisé au laboratoire, la résolution spatiale, en dessous de laquelle on ne pourrait pas résoudre la distance entre plans atomiques, est de  $2\text{\AA}$ .

### 2.2.3 Mode diffraction

Tout comme les rayons X, les électrons interagissent avec le nuage électronique des atomes par la force électromagnétique. La diffraction des électrons utilise la nature ondulatoire de l'électron. La longueur d'onde est définie par la loi de de Broglie relativiste (chapitre 3 de la référence [24]) :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2.m_0.E.\left(1 + \frac{E}{2.m_0.c^2}\right)}} \quad (2.2.1)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $m_0$  est la masse au repos de l'électron et  $E$  l'énergie de l'électron. Pour l'énergie  $E_0 = 60\text{keV}$  avec laquelle nous avons travaillé, les électrons possèdent une longueur d'onde  $\lambda = 0.0486\text{\AA}$ . Cette énergie relativement faible permet de ne pas endommager les nanotubes observés tout en gardant un bon niveau de contraste en mode image. Pour observer l'image de diffraction, on fait coïncider le plan focal objet de la lentille projectrice avec le plan focal image de la lentille objectif.

Dans les prochains chapitres, nous discuterons les diagrammes de diffraction électronique acquis sur les composés à base de nanotubes de carbone dans le cadre de l'approximation cinématique. Celle-ci postule qu'il n'y a qu'un seul phénomène de diffusion par électrons et que les phénomènes de diffusion multiple peuvent être négligés. L'approximation cinématique n'est pas valide habituellement en diffraction des électrons. Mais elle est applicable dans le cas des nanotubes et des peapods de par la faible épaisseur des faisceaux de nanotubes (10 nanomètres) et le faible pouvoir diffusant des atomes de carbone, comme montré dans le chapitre 3 de la référence [24].

## 2.3 La diffusion des neutrons

La connaissance de la structure d'un matériau est la première étape dans la compréhension de ses propriétés physiques. La diffraction des rayons X couplée à la diffraction des électrons et à la microscopie électronique en transmission assurent une excellente caractérisation à l'échelle globale et locale de l'échantillon. L'étude des propriétés vibrationnelles permet ensuite d'étudier plus finement les interactions entre les atomes ou les transitions de phases éventuelles.

Afin de compléter nos études de structure par diffraction des rayons X et diffraction électronique, nous avons choisi d'étudier les propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone et des peapods de fullerènes  $C_{70}$  grâce à la diffusion inélastique des neutrons.

La diffusion des neutrons est basée sur un formalisme mathématique parfois lourd. Notre objectif n'est pas ici d'exposer dans le détail la théorie de la diffusion des neutrons. Nous présenterons donc brièvement dans les paragraphes suivants le principe de la diffusion des neutrons ainsi que les montages expérimentaux. Un exposé plus détaillé et plus complet sur la méthode est donné au chapitre VII.

### 2.3.1 Généralités

#### 2.3.1.1 Production des neutrons

Il existe deux méthodes de production des neutrons pour l'étude de la matière condensée :

- par fission nucléaire au coeur des réacteurs nucléaires délivrant un flux continu de neutrons (ILL, LLB, France).
- par fragmentation d'atomes lourds par bombardement d'un faisceau de protons, sur source à spallation qui délivre des faisceaux pulsés de neutrons (ISIS, Angleterre).

En vertu de la loi de de Broglie, les neutrons possèdent une longueur d'onde  $\lambda$  associée à leur masse  $m$  et leur vitesse  $v$  :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.3.1)$$

Il est donc possible de sélectionner des gammes de longueurs d'ondes différentes en jouant sur la vitesse des neutrons. Pour cela on "thermalise" les neutrons en les faisant passer au travers d'un thermostat. La température du thermostat définit la vitesse des neutrons selon la statistique de Maxwell-Boltzmann. La distribution des vitesses est :

$$\phi(v) \sim v^3 \exp\left[\frac{-mv^2}{2k_B T}\right] \quad (2.3.2)$$

où  $T$  est la température du thermostat,  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Trois catégories de neutrons sont utilisés pour étudier la matière condensée :

- les neutrons froids ou lents avec un thermostat de deutérium liquide (25K),

- les neutrons thermiques,
- les neutrons chauds ou neutrons rapides avec un thermostat de graphite chaud (2000K).

Les énergies des neutrons utilisés dans l'étude de la matière condensée s'étalent du meV à la centaine de meV.

### 2.3.1.2 Interaction des neutrons avec la matière

Les neutrons interagissent avec le noyau des atomes par l'interaction nucléaire forte ainsi qu'avec les spins des électrons par l'interaction électromagnétique. En ce qui nous concerne, nous n'aborderons pas l'étude des propriétés magnétiques des matériaux.

Après interaction avec un noyau, la fonction d'onde du neutron s'écrit comme une onde sphérique [52] :

$$\Psi = -\frac{b}{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.3.3)$$

$b$  représente la longueur de diffusion atomique.

La longueur de diffusion  $b$  est caractéristique de la composition isotopique du noyau et de l'état de spin du couple atome/neutron. Le neutron possède un spin  $\frac{1}{2}$ . Considérons un atome possédant un spin  $I$  non nul. Le spin du couple atome/neutron peut prendre deux valeurs  $I + \frac{1}{2}$  ou  $I - \frac{1}{2}$  donnant deux valeurs différentes pour la longueur de diffusion notées  $b_+$  et  $b_-$  respectivement. Considérons maintenant un système monoatomique où la longueur de diffusion varie d'un atome à l'autre en raison de la variation de spin ou de la présence d'isotopes ou des deux à la fois. Nous pouvons considérer que tous les atomes constituant l'échantillon possèdent une longueur de diffusion identique et égale à la moyenne des longueurs de diffusion. Cette longueur de diffusion moyenne est appelée "la longueur de diffusion cohérente" de l'atome et elle est notée  $b_{coh}$ . L'écart à cette valeur moyenne est appelée "la longueur de diffusion incohérente" de l'atome. Elle est noté  $b_{inc}$  et est définie comme la variance de la longueur de diffusion  $b$ . Ces longueurs de diffusion sont les caractéristiques des noyaux. Ainsi, l'atome d'hydrogène est dit "diffuseur incohérent" car il possède une longueur de diffusion incohérente très supérieure à sa longueur de diffusion cohérente. A l'inverse, l'atome de carbone est dit "diffuseur cohérent". Le tableau 2.1 donne les valeurs des diffusions cohérentes et incohérentes pour quelques atomes.

La diffusion des neutrons permet de dissocier les fonctions de corrélations de paires pondérées par la longueur de diffusion cohérente des fonctions d'auto-corrélation pondérées par la longueur de diffusion incohérente [52].

**Conservation du moment** Lorsque les neutrons interagissent avec la matière sans transfert d'énergie on dit qu'il y a conservation du moment  $\hbar|\vec{k}|$ . Le transfert de moment peut être noté  $\hbar\vec{Q}$  avec  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$ , c'est le cas de la diffraction.

Atome	$Z$	$b_{coh}$	$b_{inc}$
$^1\text{H}$	1	1.8	80.2
C	6	5.6	$10^{-4}$
Co	27	1.0	5.2
Ni	28	13.4	5.0

TAB. 2.1 – Longueur de diffusion cohérente et incohérente pour différents atomes présent dans un échantillon de nanotubes de carbone issu de la synthèse par arc électrique.

**Conservation de l'énergie** Dans le cas où il y a un transfert d'énergie  $\hbar\omega$  entre les neutrons et la matière, la conservation de l'énergie est définie comme  $E_d = E_i \pm \hbar\omega$ , où  $E_i$  et  $E_d$  désignent respectivement l'énergie du neutron incident et du neutron diffusé.

### 2.3.2 Diffusion inélastique des neutrons

Dans un cristal, les atomes vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Ce déplacement atomique en fonction du temps peut être décomposé comme la somme de plusieurs modes normaux de vibration appelés phonons possédant une fréquence propre  $\omega_j$ . Pour étudier ces modes de vibration, on utilise les neutrons comme des sondes. En effet, les neutrons utilisés pour l'étude de la matière condensée possèdent des énergies comparables aux énergies des phonons dans la matière.

**Le facteur de structure dynamique** Lors des processus d'interactions inélastiques, il se produit un transfert d'énergie entre les neutrons incidents ( $E_i, \vec{k}_i$ ) et l'échantillon. Ceci va se traduire par une variation de l'énergie des neutrons diffusés  $E_d \neq E_i$ . Le gain ou la perte d'énergie des neutrons provient de l'annihilation ou de la création de phonons dans l'échantillon.

Les variations d'énergie et changement de vecteur d'onde des neutrons après interaction avec l'échantillon sont donnés par le facteur de structure dynamique noté  $S(\vec{Q}, \omega)$ . Le facteur de structure dynamique cohérent s'exprime à partir de

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n,m} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_n(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_m(t)} e^{-i\omega t} dt$$

et celui incohérent à partir de

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sum_n e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_n(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_n(t)} e^{-i\omega t} dt$$

(notons ici un point de vocabulaire : le facteur de structure dynamique est à comparer pour les rayons X à l'intensité diffusée).

On mesure à l'aide d'un spectromètre le nombre de neutrons diffusés par l'échantillon par unité de temps, dans une gamme d'énergie  $dE_d$  et dans un angle solide  $d\Omega$ . Cette grandeur est appelée **la section efficace différentielle partielle**.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E_d} = \frac{1}{\Phi_0} \frac{\text{nombre de neutrons diffusés}}{\partial \Omega \partial E_d} \quad (2.3.4)$$

où  $\Phi_0$  est le flux de neutrons incidents.

La section efficace différentielle partielle est liée au facteur de structure dynamique par la relation :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E_d} = \frac{k_d}{k_i} N b^2 S(\vec{Q}, \omega) \quad (2.3.5)$$

$b$  est la longueur de diffusion atomique et  $N$  représente le nombre de noyaux sondés par les neutrons (l'intensité peut être considérée comme la somme de deux contributions, l'une cohérente et l'autre incohérente et on considère respectivement les facteurs de diffusion cohérents et incohérents pour remonter aux facteurs de structure correspondants).

Au cours d'une expérience de diffusion inélastique des neutrons, on cherche à obtenir deux types d'information sur la dynamique du système :

- La dynamique de phonons par l'étude, pour un échantillon sous forme de poudre, de la densité d'états de phonons  $G(\omega)$  qui, schématiquement, comptabilise le nombre de modes de vibration dans un intervalle  $d\omega$
- La dynamique de relaxation liée aux mouvements de diffusion au sein du système (rotations de molécules/translations), par l'étude de la partie imaginaire de la susceptibilité  $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ .

Ces deux types de dynamique correspondent à des gammes d'énergies très différentes allant du  $\mu\text{eV}$  à plusieurs centaines de  $\text{meV}$ . Pour les mesurer avec le plus de finesse possible, nous devons utiliser différents types de spectromètres.

### 2.3.3 Spectromètres

Parmi les montages disponibles, nous avons considéré trois grandes familles :

- Les spectromètres à temps de vol.
- Les spectromètres à filtre analyseur.
- Les spectromètres à rétrodiffusion.

Ces spectromètres présentent des configurations différentes d'une famille à l'autre et parfois au sein d'une même famille. Le but est de combiner les paramètres expérimentaux

(énergies des neutrons incidents, géométries expérimentales) afin d'obtenir la meilleure résolution en énergie pour une gamme d'énergies donnée.

**Le spectromètre à temps de vol** Le principe d'un spectromètre à temps de vol est de déterminer l'énergie des neutrons par la mesure de leurs vitesses le long d'un trajet échantillon-détecteur de longueur connue. Il se compose d'un monochromateur, d'une enceinte échantillon et d'une enceinte de détection appelée "base de vol" (voir figure 2.10).

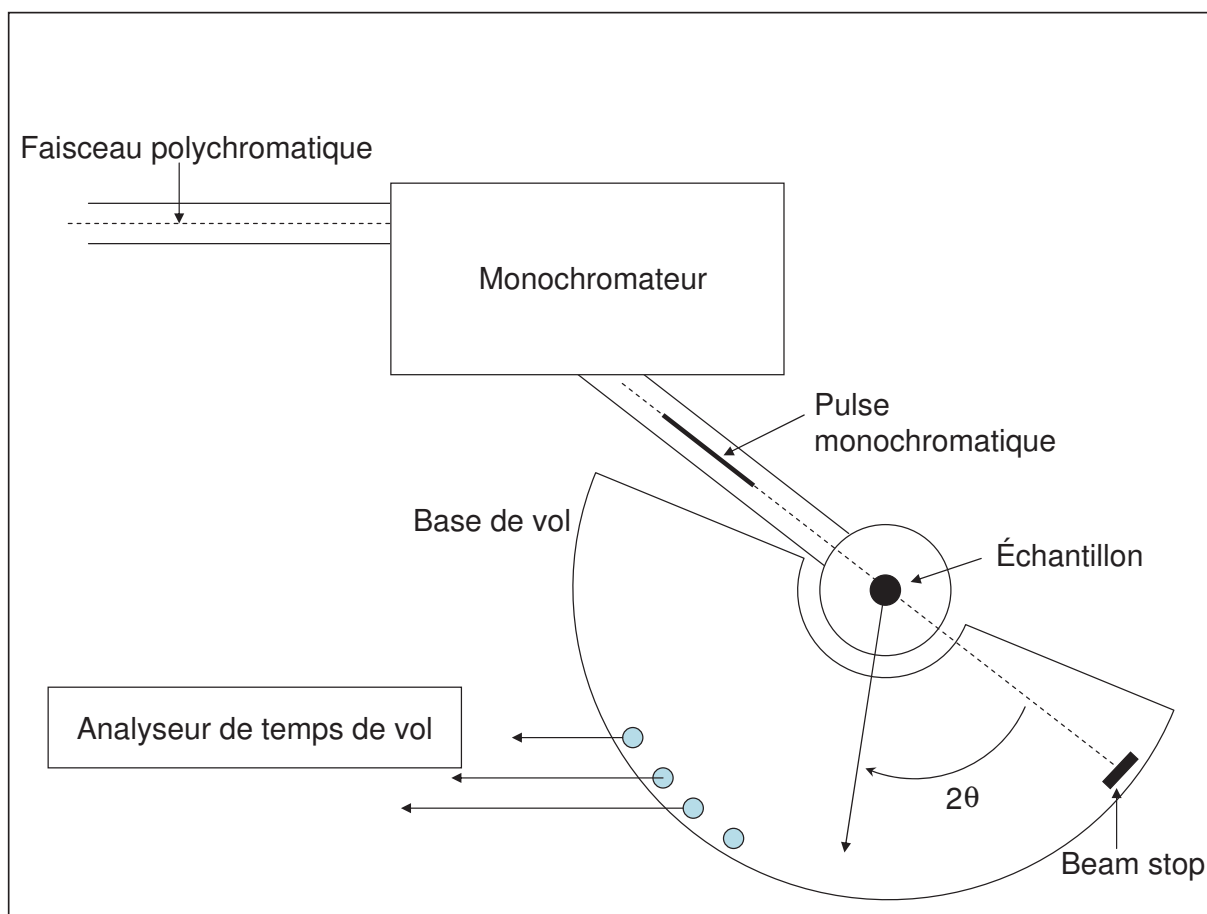


FIG. 2.10 – Schéma d'un spectromètre à temps de vol.

Le système monochromateur est composé d'un monocristal et de systèmes de "choppers". Le monocristal permet la sélection de la longueur d'onde des neutrons incidents selon la loi de Bragg. Un système de choppers est un ensemble de disques opaques aux neutrons percés de fentes présentant un déphasage d'un disque à l'autre et alignés sur le trajet des neutrons incidents. Les disques tournent à grande vitesse et de ce fait seuls les neutrons possédant la vitesse imposée par le déphasage des disques traversent le chopper sans être arrêtés. Les choppers délivrent des pulses de neutrons monocinétiques avec une fréquence  $1/T$ ,  $T$  étant la durée maximale d'analyse des neutrons diffusés. L'origine des temps de comptage  $t = 0$  correspond à l'ouverture du dernier chopper.



La collecte des neutrons est réalisée par les détecteurs situés dans la base de vol. La période de mesure  $T$  est découpée en courts temps durant lesquels les détecteurs vont compter les neutrons diffusés.

On obtient de cette manière à la fin de la période  $T$  une figure tridimensionnelle  $I = f(Q, t)$  que l'on peut changer en  $f(Q, \omega)$  après transformation du temps de vol en énergie.

**Le spectromètre à filtre analyseur** Un spectromètre à filtre analyseur fonctionne en mode de création de phonons. Les neutrons incidents perdent de l'énergie durant l'interaction avec l'échantillon. L'étude du spectre des phonons est réalisée en faisant varier l'énergie des neutrons incidents  $E_i$ . Après interaction avec l'échantillon, on détecte au travers d'un filtre en énergie  $E_d = cte$ , le nombre de neutrons dont le transfert d'énergie correspond à :

$$E_d = cte = E_i - E_{\text{phonon}} \quad (2.3.6)$$

C'est une façon quasi directe d'accéder à l'énergie des phonons et à la densité d'états de phonons  $G(\omega)$ .

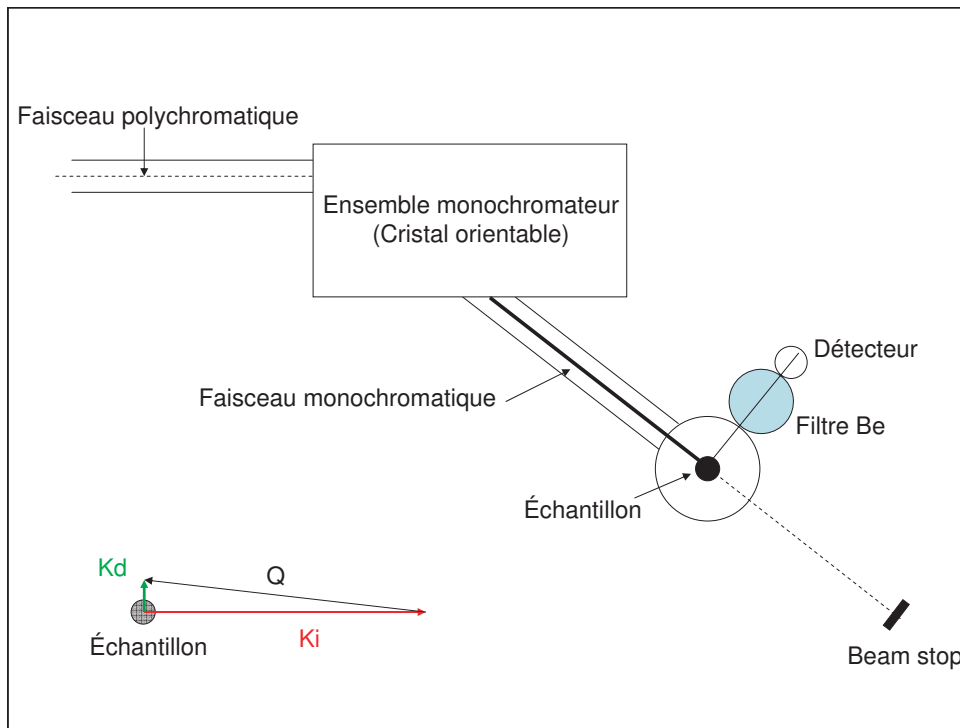


FIG. 2.11 – Schéma d'un spectromètre à filtre analyseur.

Le spectromètre se compose d'un monochromateur, d'une enceinte échantillon, et d'un détecteur. Le monochromateur est un monocristal orienté. L'énergie des neutrons incidents est sélectionnée par la loi de Bragg. La détection est réalisée dans une direction perpendiculaire à la direction des neutrons incidents. Les neutrons diffusés sont filtrés à l'aide d'un

crystal de Béryllium ou Béryllium-Graphite ne laissant passer que les neutrons possédant une énergie inférieure à 5meV. Cette dernière valeur correspond ainsi à la résolution en énergie du montage.

**Le spectromètre à rétrodiffusion** Le spectromètre à rétrodiffusion permet d'accéder à des signaux inélastiques de très faibles énergies avec une très haute résolution. Il se compose d'un monochromateur oscillant dont le mouvement fait varier l'énergie des neutrons incidents par effet Doppler. Les neutrons sont rétrodiffusés et envoyés sur l'échantillon par un déflecteur. Après avoir interagi avec l'échantillon, les neutrons sont recueillis par les cristaux analyseurs. Ces derniers réfléchissent les neutrons vers les détecteurs situés de l'autre côté de l'échantillon.

La haute résolution vient du fait que le cristal monochromateur et les cristaux analyseurs fonctionnent en incidence normale  $\theta = 90^\circ$ . En différenciant la loi de Bragg pour obtenir la résolution en longueur d'onde on a :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\theta}{\tan(\theta)} + \frac{\Delta d}{d} \quad (2.3.7)$$

On se rend compte que le terme en  $\frac{1}{\tan(\theta)}$  devient négligeable pour  $\theta = 90^\circ$ . La résolution en énergie est donc sensible au terme  $\frac{\Delta d}{d}$  qui définit l'imperfection de l'arrangement atomique dans le cristal (monochromateur et analyseurs). Ce terme étant très faible, on obtient des résolutions en énergies inférieures au  $\mu\text{eV}$ .

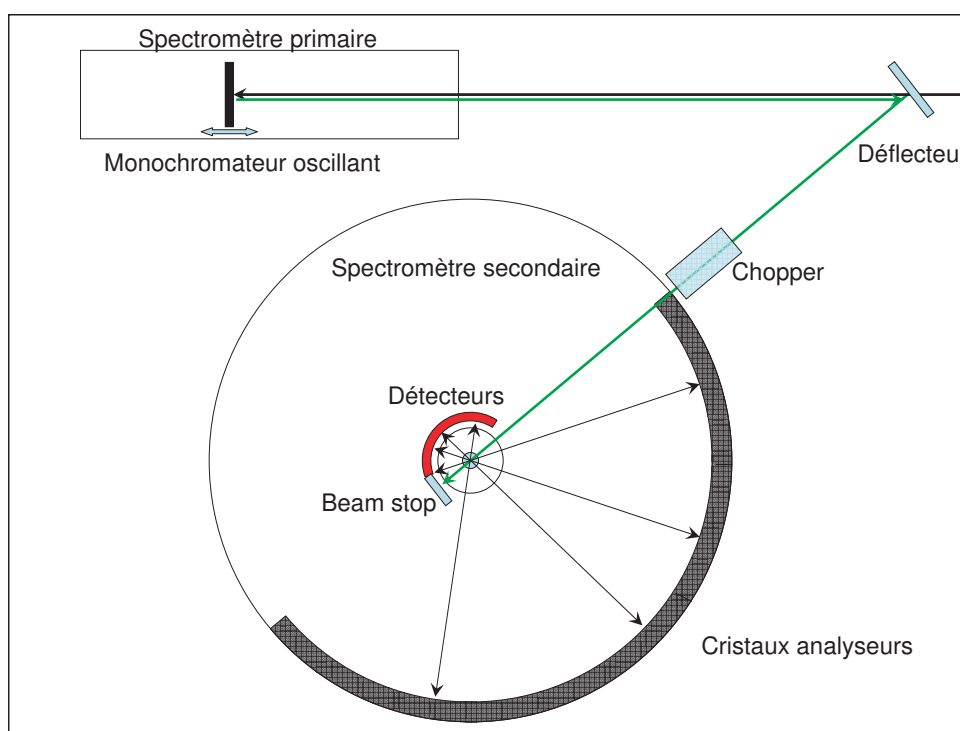


FIG. 2.12 – Schéma d'un spectromètre à rétrodiffusion.

Dans le chapitre VII nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus sur les nanotubes de carbone et les peapods de fullerènes  $C_{70}$ .

# Chapitre 3

## Structure des peapods de fullerènes $C_{60}$

Ce chapitre a pour but d'initier le lecteur aux méthodes d'analyses des diagrammes de diffraction. Pour cela nous détaillerons les calculs analytiques permettant de déterminer l'intensité diffractée par une poudre de fagots de nanotubes ou de peapods de fullerènes  $C_{60}$ .

### 3.1 Méthodologie de l'analyse d'un diagramme de poudre

Au cours d'une expérience de diffraction des rayons X, nous obtenons un cliché de diffraction 2D. A l'aide du programme "Image" développé par Denis Petermann au laboratoire de physique des solides, nous pouvons extraire un diagramme de diffraction donnant l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la norme du vecteur de diffusion  $|\vec{Q}|$  grâce à des scans linéaires sur des clichés intenses ou des scans circulaires pour des clichés de faibles intensités (voir fig. 3.1).

Par la suite, l'interprétation des ces diagrammes est basée sur la modélisation de l'intensité diffractée. Le meilleur accord entre la donnée expérimentale et la simulation, permet de réaliser une estimation de la structure de l'échantillon.

### 3.2 Diffraction de poudre des nanotubes de carbone

#### 3.2.1 Calcul de l'intensité diffractée

La première étude consacrée à la diffraction des rayons X sur les fagots de nanotubes de carbone a été réalisée en 1996 par Thess *et al.* [25]. Lors de cette étude, les pics de diffraction provenant de la structure hexagonale des fagots de tubes ont été simulés par des gaussiennes dont l'intensité et la largeur étaient ajustées afin de se rapprocher le plus fidèlement possible du profil expérimental. Thess *et al.* ont pu mettre pour la première fois en évidence les fortes modifications de positions et d'intensités des pics de Bragg par le facteur de forme des nanotubes de carbone, ce que nous détaillerons plus loin dans ce chapitre.

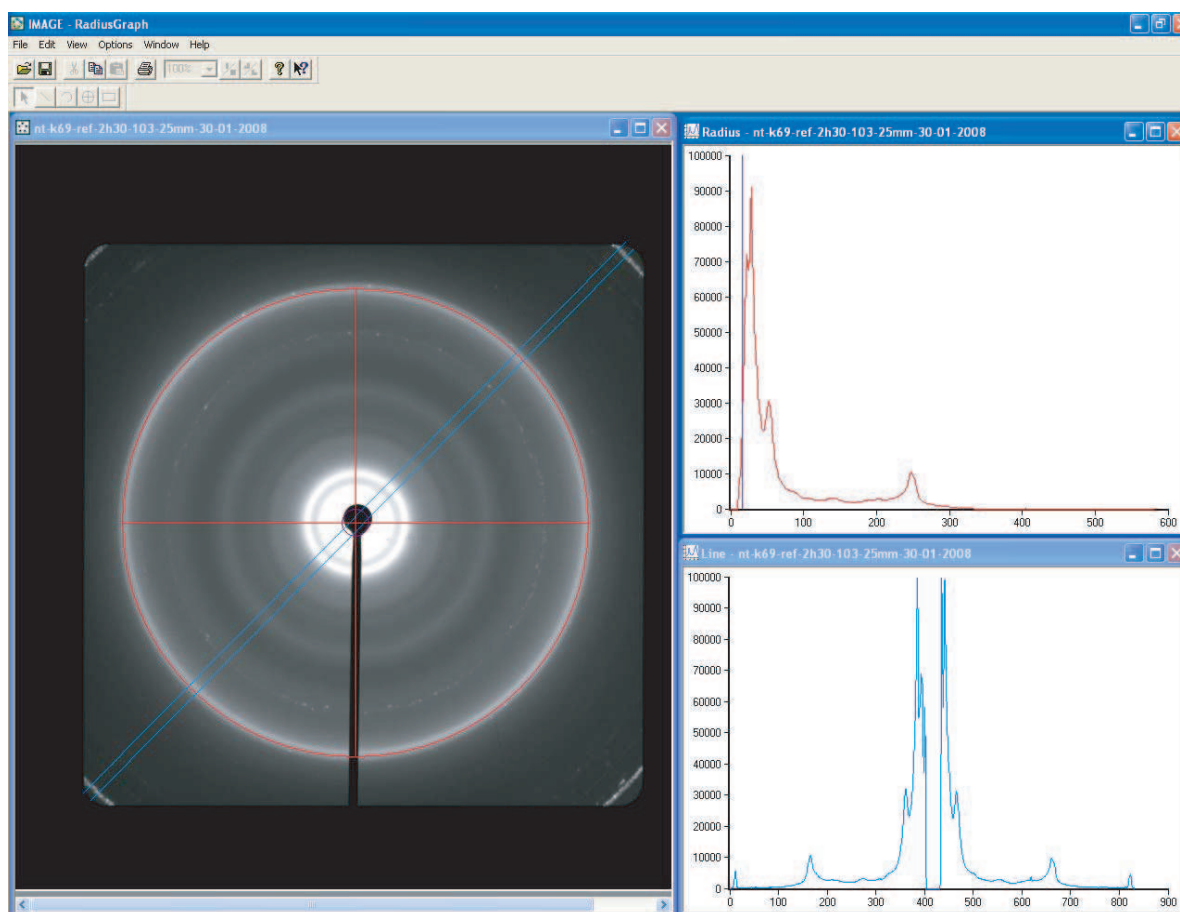


FIG. 3.1 – Vue du Logiciel "Image". A gauche, un cliché de diffraction. A droite, deux types de diagrammes obtenus par un scan circulaire (en haut) et un scan linéaire (en bas).

En ce qui nous concerne, nous allons interpréter nos diagrammes de diffraction en nous inspirant du modèle établi en 1999 par Rols *et al.* [55, 56]. Ce modèle est basé sur le calcul de l'intensité diffractée par un échantillon présentant une distribution de diamètres de tubes. On suppose que les diamètres des tubes sont identiques pour les nanotubes au sein d'un même fagot mais différents d'un fagot à l'autre. Rols *et al.* ont pu établir les effets de tailles des fagots et des distribution de rayons des nanotubes sur un diagramme de diffraction.

Les modèles proposés par Thess *et al.* ainsi que Rols *et al.* se placent dans le cadre de l'approximation homogène.

**Modèle de l'approximation homogène** L'amplitude diffusée par un cristal s'écrit comme la somme des amplitudes diffusées par les différents atomes d'une maille modulée par un terme de phase dépendant de la position des atomes dans la maille (equations 2.1.4 et 2.1.5). Dans le cas des nanotubes de carbone, il est difficile d'établir de cette façon l'expression de l'amplitude diffusée compte tenu des nombreuses hélicités des tubes présentes dans l'échantillon.

Par ailleurs dans le domaine de vecteurs de diffusion allant de 0 à  $2.0\text{\AA}^{-1}$ , la diffraction n'est pas sensible à la périodicité spatiale des atomes de carbone à la surface des tubes. Ceci est la base du modèle homogène. Nous faisons l'approximation que les atomes sont répartis de façon homogène à la surface des nanotubes et que, par conséquent, ces derniers peuvent être vus comme des cylindres uniformes. On définit ainsi la densité atomique surfacique des nanotubes de carbone  $\sigma_T = 0.37 \text{ atome}/\text{\AA}^2$  déduite de la structure de la feuille de graphène (chapitre I).

**Facteur de forme du nanotube de carbone monofeuillet** Nous considérons un nanotube de longueur  $L$  présentant une densité électronique répartie de manière homogène à sa surface. Ce nanotube peut être décrit dans le repère cylindrique présenté dans la figure 3.2

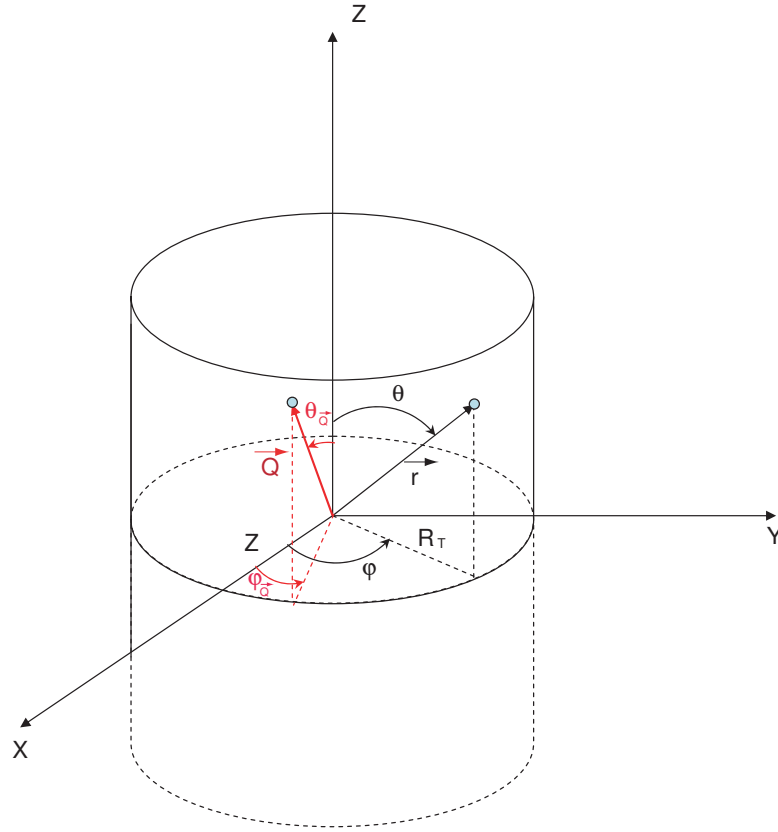


FIG. 3.2 – Repère cylindrique lié au nanotube de carbone.

Le facteur de forme  $F_T$  du nanotube s'écrit comme :

$$F_T(\vec{Q}) = f_c(Q)\sigma_T \int \int \int \delta(r - \frac{\Phi_T}{2}) e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{r})} r dr d\theta dz \quad (3.2.1)$$

où  $f_c(Q)$  représente le facteur de diffusion de l'atome de carbone,  $\sigma_T$  la densité atomique surfacique des nanotubes et  $\Phi_T$  le diamètre des nanotubes. Le terme  $\delta(r - \frac{\Phi_T}{2})$  indique que l'amplitude est nulle pour toutes valeurs de  $r$  différentes de  $\frac{\Phi_T}{2}$ .

En décomposant le produit scalaire selon les composantes de  $\vec{Q}$  dans le plan perpendiculaire à l'axe du tube et sur l'axe du tube,

$$\vec{Q} \begin{cases} Q_{\perp} = Q \sin(\theta_{\vec{Q}}) \\ Q_z = Q \cos(\theta_{\vec{Q}}) \end{cases}$$

avec  $\varphi_{\vec{Q}}[0; 2\pi]$  et  $\theta_{\vec{Q}}[0; \pi]$ , l'équation 3.2.1 devient

$$F_T(\vec{Q}) = f_c(Q) \sigma_T \frac{\Phi_T}{2} \int \int e^{i(Q_{\perp} \cdot \frac{\Phi_T}{2} \cdot \cos(\varphi - \varphi_{\vec{Q}}) + Q_z \cdot z)} d\varphi dz$$

D'après la définition de la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0 :

$$J_0(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(x \cdot \cos(t))} dt \quad (3.2.2)$$

il vient,

$$\int_0^{2\pi} e^{i(Q_{\perp} \cdot \frac{\Phi_T}{2} \cdot \cos(\varphi - \varphi_{\vec{Q}}))} d\varphi = 2\pi \cdot J_0(Q_{\perp} \cdot \frac{\Phi_T}{2})$$

On peut remarquer que la fonction de Bessel  $J_0$  dépend à la fois de la norme de  $Q$  et du diamètre des nanotubes  $\Phi_T$ . Plus le rayon des tubes est petit, plus les modulations sont larges et espacées. L'intensité des maxima des modulations décroît rapidement avec la norme de  $Q$ .

Par ailleurs le terme dépendant des composantes sur l'axe des tubes s'écrit pour un tube de longueur  $L$  :

$$\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{i(Q_z \cdot z)} dz = L \frac{\sin(Q_z \frac{L}{2})}{Q_z \frac{L}{2}}$$

Finalement le facteur de forme du nanotube  $F_T(\vec{Q})$  de carbone dans l'approximation homogène s'écrit :

$$F_T(\vec{Q}) = f_c(Q) (\pi \Phi_T L \sigma_T) J_0(Q_{\perp} \cdot \frac{\Phi_T}{2}) \frac{\sin(Q_z \frac{L}{2})}{Q_z \frac{L}{2}} \quad (3.2.3)$$

**Diffraction par un fagot de nanotubes** Nous allons à présent calculer l'intensité diffractée par un fagot de nanotubes.

Un fagot est modélisé en plaçant un nanotube sur chaque noeud du réseau hexagonal. Le vecteur  $\vec{R}_i$  repère la position du noeud  $i$  dans le réseau. L'intensité diffractée par le fagot de nanotube normalisée à la longueur des tubes s'écrit :

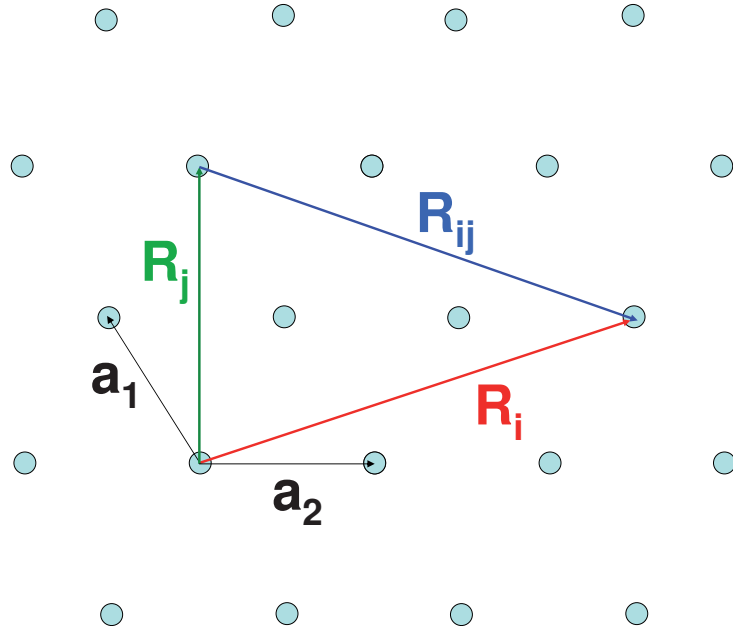


FIG. 3.3 – Repère lié au réseau hexagonal du fagot des tubes.

$$I_{fagot}(\vec{Q}) = \sum_{i,j} \frac{F_T(Q) \cdot F_T^*(Q)}{L} e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij})} \quad (3.2.4)$$

où  $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$ .

On suppose maintenant que les tubes sont infiniment longs.

D'après la relation :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{\epsilon}{\pi} \left( \frac{\sin(\frac{x}{\epsilon})}{x} \right)^2 = \delta(x) \quad (3.2.5)$$

En prenant

$$\frac{F_T(\vec{Q}) \cdot F_T^*(\vec{Q})}{L} = \frac{f_c^2(Q) (\pi \Phi_T L \sigma_T)^2 J_0^2(Q_{\perp} \cdot \frac{\Phi_T}{2}) \left( \frac{\sin(Q_z \frac{L}{2})}{Q_z \frac{L}{2}} \right)^2}{L}$$

et en posant  $\epsilon = \frac{2}{L}$  et  $x = Q_z$ , on obtient :

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{F_T(\vec{Q}) \cdot F_T^*(\vec{Q})}{L} = 2\pi f_c^2(Q) (\pi \Phi_T \sigma_T)^2 J_0^2(Q_{\perp} \cdot \frac{\Phi_T}{2}) \delta(Q_z).$$

L'intensité diffractée par unité de longueur s'écrit :



$$I_{fagot}(\vec{Q}) = 2\pi \sum_{i,j} f_c^2(Q) (\pi \Phi_T \sigma_T)^2 J_0^2(Q_\perp \cdot \frac{\Phi_T}{2}) \delta(Q_z) e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij})}$$

Le terme  $\delta(Q_z)$  implique que l'intensité est nulle pour les valeurs de  $Q_z$  différentes de  $Q_z = 0$ . Le vecteur  $\vec{R}_{ij}$  est un vecteur du plan perpendiculaire au fagot donc l'intensité s'écrit finalement :

$$I_{fagot}(\vec{Q}) = 2\pi f_c^2(Q) (\pi \Phi_T \sigma_T)^2 J_0^2(Q_\perp \cdot \frac{\Phi_T}{2}) \delta(Q_z) \sum_{i,j} e^{i(\vec{Q}_\perp \cdot \vec{R}_{ij})} \quad (3.2.6)$$

**Diffraction par une poudre de fagots de nanotubes** Nous allons terminer cette partie par le calcul de l'intensité diffractée par une poudre de fagots de nanotubes mono-feuillets.

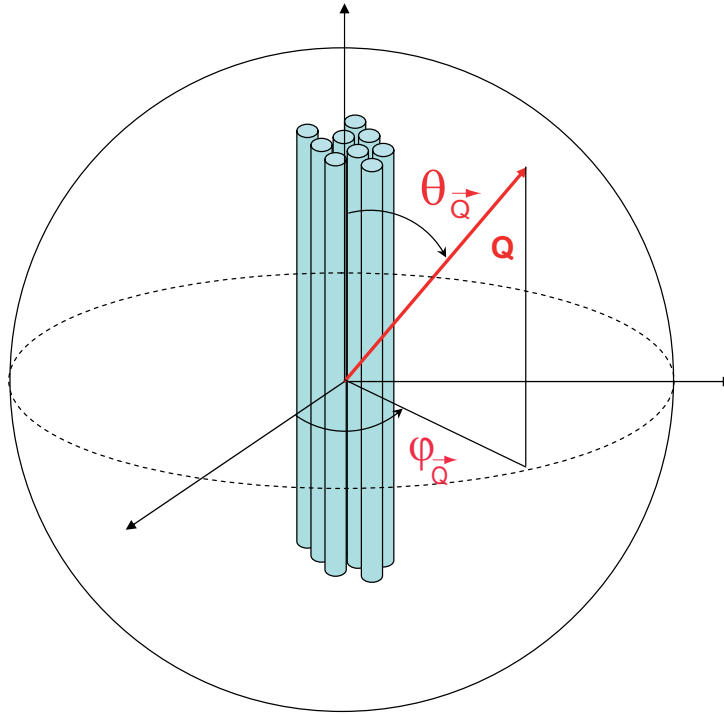


FIG. 3.4 – Repère de l'échantillon.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II, le calcul de l'intensité diffractée par un échantillon de poudre est réalisé en prenant en compte toutes les orientations du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  par rapport à l'échantillon.

$$I_{poudre}(Q) = \frac{1}{4\pi} \int_{\varphi_{\vec{Q}}} \int_{\theta_{\vec{Q}}} I_{fagot}(\vec{Q}) \sin(\theta_{\vec{Q}}) d\theta_{\vec{Q}} d\varphi_{\vec{Q}} \quad (3.2.7)$$

avec  $\varphi_{\vec{Q}}[0; 2\pi]$  et  $\theta_{\vec{Q}}[0; \pi]$

$$I_{poudre}(Q) \simeq \int_0^{2\pi} d\varphi_{\vec{Q}} \int_0^{\pi} f_c(Q)^2 (\pi \Phi_T \sigma_T)^2 J_0^2(Q_{\perp} \cdot \frac{\Phi_T}{2}) \delta(Q \cdot \cos(\theta_{\vec{Q}})) \sum_{i,j} e^{i(Q \cdot \sin(\theta_{\vec{Q}}) \cdot R_{ij} \cos(\varphi_{\vec{Q}} - \varphi_{ij}))} d\theta_{\vec{Q}} \sin(\theta_{\vec{Q}}) \quad (3.2.8)$$

où  $\varphi_{ij}$  repère l'angle entre l'axe x et le vecteur  $\vec{R}_{ij}$ .

Nous faisons maintenant un changement de variable en posant :

$$\begin{aligned} x &= \cos(\theta_{\vec{Q}}) \\ dx &= -\sin(\theta_{\vec{Q}}) d\theta_{\vec{Q}} \\ \sin(\theta_{\vec{Q}}) &= \sqrt{1-x^2} \end{aligned}$$

et on rappelle

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \delta(x)$$

$$I_{poudre}(Q) \simeq \int_0^{2\pi} d\varphi_{\vec{Q}} \int_{-1}^1 \frac{1}{Q} (\pi f_c(Q) \Phi_T \sigma_T J_0(Q \sqrt{1-x^2} \frac{\Phi_T}{2}))^2 \sum_{i,j} e^{i(Q \sqrt{1-x^2} R_{ij} \cos(\varphi_{\vec{Q}} - \varphi_{ij}))} dx \delta(x) \quad (3.2.9)$$

d'où

$$I_{poudre}(Q) \simeq \frac{1}{Q} (\pi f_c(Q) \Phi_T \sigma_T J_0(Q \frac{\Phi_T}{2}))^2 \sum_{i,j} \int_0^{2\pi} e^{i(Q R_{ij} \cos(\varphi_{\vec{Q}} - \varphi_{ij}))} d\varphi_{\vec{Q}} \quad (3.2.10)$$

On peut reconnaître la formule définissant la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0 décrite en 3.2.2.

Finalement l'intensité diffractée par une poudre de fagots de nanotubes de carbone s'écrit :

$$I_{poudre}(Q) \simeq \frac{1}{Q} (\pi f_c(Q) \Phi_T \sigma_T J_0(Q \frac{\Phi_T}{2}))^2 \sum_{i,j} J_0(Q R_{ij}) \quad (3.2.11)$$

Une poudre de nanotubes de carbone est composée de fagots pour lesquels les nanotubes de carbone possèdent des rayons différents d'un fagot à l'autre. Nous prenons donc

en compte cette variation des rayons par une distribution gaussienne centrée autour d'un rayon moyen  $\langle R_T = \frac{\Phi_T}{2} \rangle$  et dont la dispersion est caractérisée par la largeur à mi hauteur notée FWHM.

L'intensité diffractée par une telle poudre s'exprime comme :

$$I_{Distrib}(Q) = \frac{\int_{r=0}^{\infty} I_{poudre}(Q) e^{-\frac{(r-\langle R_T \rangle)^2}{\gamma}} dr}{\int_{r=0}^{\infty} e^{-\frac{(r-\langle R_T \rangle)^2}{\gamma}} dr} \quad (3.2.12)$$

où  $\gamma$  est reliée à la largeur à mi-hauteur par

$$FWHM = 2\gamma\sqrt{\ln(2)}$$

Quand nous simulons l'intensité diffractée nous pouvons faire varier de nombreux paramètres liés à la structure de l'échantillon comme :

- le rayon moyen des tubes
- la distance d'équilibre de van der Waals entre tubes ( $3.2\text{\AA}$ ).
- la taille des fagots (nombre de tubes par fagots)
- la distribution de rayons

Nous chercherons donc à affiner au mieux nos simulations en faisant varier tous ces paramètres.

### 3.2.2 Diagrammes expérimentaux et interprétations

Les nanotubes de carbone monofeuillets que nous avons utilisés durant cette thèse proviennent de la firme Nanocarblab (Russie). Ils ont été synthétisés selon la méthode de l'arc électrique décrite dans le chapitre I. Nous en avons étudié différents lots nommés K57, K58, K59, K68 et K69.

Les nanotubes se présentent sous la forme de poudres noires plus ou moins volatiles. En effet, toutes les poudres de nanotubes ont subi un traitement chimique destiné à en ouvrir les extrémités et nous permettant de les utiliser dans la synthèse de peapods. Ils ont ensuite été purifiés en fin de traitement afin d'éliminer les particules de catalyseurs et des fonctions acides résiduelles. Le lot K58 a subi par ailleurs une lyophilisation (voir 4.3) qui a eu pour effet de rendre la poudre extrêmement volatile.

Ces nanotubes présentent des paramètres structuraux semblables car ils sont tous synthétisés sous des conditions de pression et température identiques. Nous faisons le choix arbitraire de placer l'étude générale de la structure des nanotubes de carbone sur l'analyse de l'échantillon K68. Les données de diffraction ont été obtenues durant une pose de 42 heures et pour une distance film-échantillon de 101.78mm. Le cliché de diffraction est présenté dans la figure 3.5.

La figure 3.5b) présente le profil de l'intensité diffractée en fonction de la norme du vecteur de diffusion dans un domaine allant de 0.3 à  $2.0 \text{\AA}^{-1}$ . Nous pouvons y voir 5 pics de Bragg larges et peu intenses correspondant à la diffraction par les différentes familles

LOT N°	Evaporation	Lyophilisation	Rayon moyen	FWHM	nombre de tubes/fagot
K57	X	0	7.1	1	23
K58	0	X	7.1	1	23
K59	X	0	7.1	1	23
K68	X	0	7.1	1	23
K69	X	0	7.1	1	23

TAB. 3.1 – Caractéristiques de traitements et paramètres de structure des poudres de fagots de nanotubes de carbone.

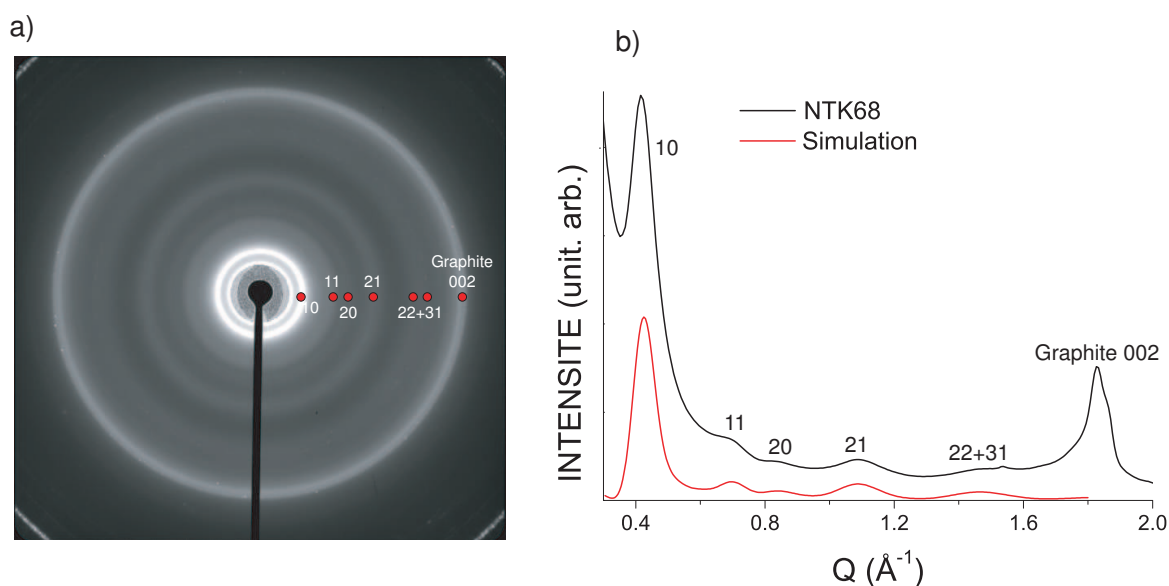


FIG. 3.5 – a) Cliché de diffraction obtenu sur les nanotubes K68. Les points sont des repères indiquant les raies de diffraction du réseau hexagonal des tubes. b) Diagramme de diffraction des nanotubes K68 et sa simulation.

de plans du réseau hexagonal des fagots. Le pic le plus intense, situé à environ  $0.42\text{\AA}^{-1}$ , est la signature caractéristique d'un diffractogramme de nanotubes de carbone et correspond à la diffraction par les plans 10 du réseau hexagonal des fagots de tubes. Les autres pics de plus faible intensité sont les signatures respectives des plans 11, 20, 21, 22 et 31. Le pic noté "graphite 002", correspond à la diffraction par les plans 002 des impuretés graphitiques présentes à hauteur de 20% dans l'échantillon.

La raison pour laquelle les pics de diffraction sont larges et peu intenses vient du fait que les domaines cristallins des fagots sont de l'ordre de quelques nanomètres. Une conséquence directe sur les raies de diffraction est que ces dernières sont fortement modulées par le facteur de forme des nanotubes, en fonction de leur proximité avec un maximum ou un minimum de la fonction de Bessel[25]. Un pic de Bragg coïncidant avec un maximum d'une modulation verra son intensité maximisée, c'est le cas par exemple de la raie 10. Par contre, un pic de Bragg se trouvant proche d'un minimum, verra son intensité diminuer

voire s'annuler. C'est le cas par exemple de la raie 30 située à  $Q = 1.25\text{\AA}^{-1}$  et qui est totalement éteinte car se trouvant proche d'un zéro de la fonction de Bessel.

Le meilleur accord entre la donnée expérimentale et la simulation, positions, largeurs et intensités relatives des pics de Bragg, a été obtenu pour un rayon moyen de  $7.1\text{\AA}$ , une FWHM de  $1\text{\AA}$ , et un nombre de tubes par fagot de  $23^1$ . L'ensemble des paramètres structuraux des différents lots de nanotubes est répertorié dans la table 4.3.

Pour conclure cette partie consacrée à la diffraction des nanotubes de carbone, nous présentons une courte étude sur les effets de la lyophilisation des nanotubes dans le cadre de l'élaboration de fibres composites PVA/Nanotubes.

### 3.2.3 Effet de la lyophilisation

Les nanotubes de carbone possèdent un module d'élasticité extrêmement élevé de l'ordre du TeraPascal, c'est pourquoi ils sont utilisés dans l'industrie pour le renforcement mécanique, ou dans l'élaboration de nouveaux matériaux comme des fibres composites PVA/Nanotubes (CRPP) [57]. Pour que le renfort soit le plus efficace possible, les nanotubes doivent être répartis de façon homogène dans le matériau composite lors de son élaboration. En effet, la présence d'inhomogénéités peut jouer le rôle inverse de renfort et fragiliser le matériau composite final.

Lors de leur préparation, les nanotubes de carbone contiennent en grandes quantités des produits de synthèse telles que les particules catalytiques ou des impuretés carbonées. Ces sous-produits de synthèse indésirés sont retirés par le lavage des poudres de nanotubes dans une solution acide [58, 59]. Cette étape de purification peut être répétée plusieurs fois afin d'augmenter la pureté des échantillons de nanotubes. La dernière étape de purification des nanotubes consiste à les placer dans une solution aqueuse neutre afin de ne pas les laisser dans un environnement acide.

Pour des raisons pratiques de stockage ou d'utilisation, il est commode de ne pas garder les nanotubes sous forme de solution aqueuse, mais plutôt sous forme de poudres. Pour cela on retire l'eau de la solution aqueuse soit par la méthode d'évaporation, soit par la méthode de lyophilisation.

**L'évaporation** Les solutions aqueuses de nanotubes peuvent être évaporées et chauffées à  $1000^\circ\text{C}$  sous vide afin d'éliminer toute trace d'eau résiduelle. On obtient de cette façon des poudres de nanotubes denses. Par la suite, ces poudres peuvent à nouveau être dispersées dans des solutions organiques sous sonication. Toutefois, il est fréquent d'observer des agrégats de plusieurs microns de larges même après un long temps de sonication. La présence de ces agrégats pose un problème dans l'utilisation de ces nanotubes comme renforts de matériaux composites car ils ne peuvent être dispersés de façon homogène dans le matériau [60].

---

<sup>1</sup>Cette valeur de 23 tubes ne doit pas être considérée comme une détermination à l'unité près du nombre de tubes par fagot, mais plutôt comme une estimation de la taille globale du faisceau.

**La lyophilisation** La lyophilisation consiste à geler la solution aqueuse dans de l'azote liquide et à sublimer ensuite le mélange de glace et de nanotubes de carbone. Lors de la sublimation, l'eau est dégazée, et les nanotubes forment une poudre extrêmement peu dense, voire "volatile".

La figure 3.6a) présente la comparaison de deux lots de 100mg de poudres de nanotubes traitées par évaporation et par lyophilisation. La différence de texture est flagrante. La poudre lyophilisée est spectaculairement plus volumineuse que la poudre évaporée. Il semble donc que la lyophilisation désagrège plus efficacement les paquets denses de nanotubes de carbone.

En collaboration avec le CRPP (Bordeaux) et le CEMES (Toulouse), nous avons étudié les effets des traitements post synthèse des nanotubes sur la fabrication de fibres composites de PVA renforcées par les nanotubes de carbone. Notre contribution à cette étude visait à contrôler les effets de la lyophilisation sur la structure des fagots de tubes, notamment sur la taille des fagots de tubes. Nous avons donc contrôlé par DRX les poudres de nanotubes lyophilisées K58 et évaporées K57.

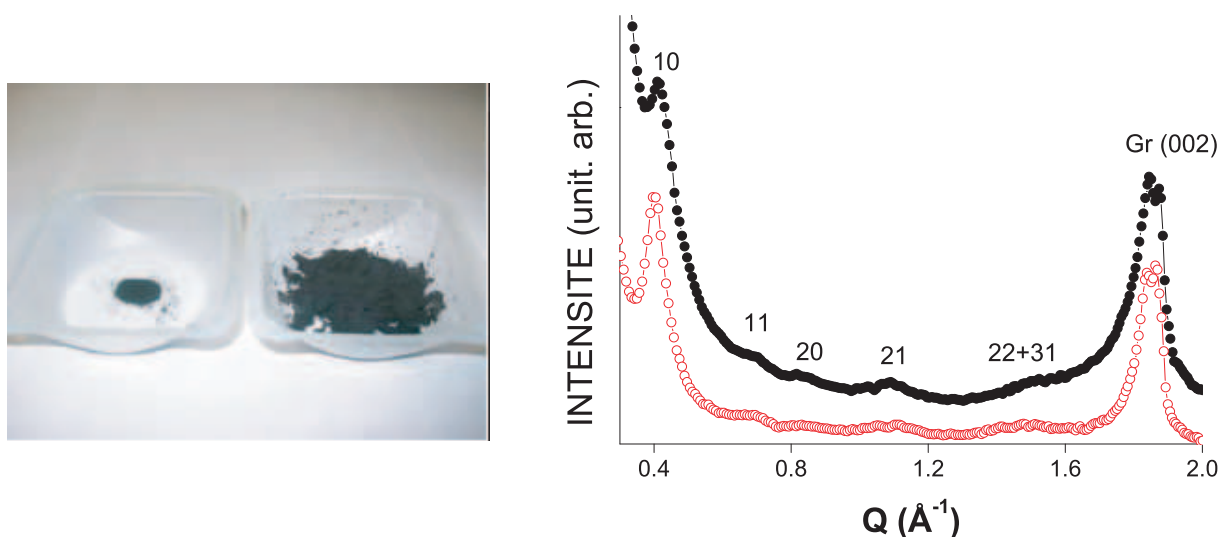


FIG. 3.6 – A gauche : Comparaison de 100mg de poudre de nanotubes ayant subi la méthode de l'évaporation K57 (à gauche) et 100mg de nanotubes ayant subi la lyophilisation K58 (à droite). A droite : Diagrammes de diffraction des poudres évaporées (cercles pleins noirs) et lyophilisées (cercles ouverts rouges)

Tout d'abord, on constate que les diagrammes de diffraction obtenus sur les deux poudres sont similaires, notamment en ce qui concerne la position et la largeur des pics, reliées respectivement au paramètre de maille du réseau hexagonal et à la taille des fagots. Dans les deux cas, les paramètres structuraux déduits des simulations des diagrammes de diffraction donnent un rayon moyen de  $7.1\text{\AA}$  avec une FWHM de  $1\text{\AA}$  et un nombre de tubes par fagot de 19 tubes.

Il aurait été envisageable que la lyophilisation ait un effet de réduction de la taille des fagots. Ceci se serait traduit par un élargissement des pics de Bragg d'après la loi de

Sherrer<sup>2</sup>. Or, aucun élargissement des pics de Bragg n'est observé.

Nous pouvons conclure que la lyophilisation ne réduit pas la taille des fagots mais permet de désagréger très efficacement les groupements denses de fagots de tubes. Les poudres de nanotubes lyophilisées sont par conséquent beaucoup plus facilement dispersables dans le mélange eau/SDS. Ceci a pour conséquence d'améliorer spectaculairement la fabrication de fibres composites comme nous pouvons le voir sur la figure 3.7.



FIG. 3.7 – Comparaison de deux fibres composites PVA/Nanotubes élaborées avec une poudre évaporée (en haut) et lyophilisée (en bas)(CRPP).

Les fibres composites fabriquées avec la poudre évaporée, présentent des inhomogénéités de la répartition des nanotubes dans la matrice de PVA. En revanche, la haute solubilité de la poudre lyophilisée a permis une répartition homogène des nanotubes dans la matrice. La fibre synthétisée est donc de très bonne qualité. Pour plus d'informations sur l'élaboration des fibres polymères PVA/NT, nous renvoyons le lecteur aux références suivantes [36, 57, 60].

### 3.3 Diffraction de poudre des peapods de $C_{60}$

#### 3.3.1 Simulation de l'intensité diffractée

La diffraction des peapods a été étudiée au début des années 2000 par Kataura *et. al* et Maniwa *et. al* [61, 62]. Ils ont pu déterminer les taux de remplissage, le paramètre de maille des chaînes de fullerènes à l'intérieur des tubes et étudier leur coefficient d'expansion en fonction de la température dans le cas des  $C_{60}$ . Nous reviendrons sur ce dernier point dans le chapitre IV.

<sup>2</sup>La largeur d'un pic de diffraction est inversement proportionnelle à la taille des cristallites.

En 2004, l'étude de la diffraction des rayons X par les peapods de  $C_{60}$  et de la modélisation des diagrammes de diffraction a été étudiée finement par Cambedouzou *et al.* [63, 64, 36]. Ils ont discuté de façon exhaustive les variations du diagramme de diffraction en fonction du taux de remplissage des tubes par les fullerènes, des diamètres des tubes, du paramètre de maille de la chaîne de fullerènes, ceux de remplissages aléatoires et des effets de chaînes partiellement polymérisées sous forme de dimères et trimères...

Nous allons dans cette partie, rappeler le calcul analytique permettant de déterminer l'intensité diffractée par une poudre de fagots de peapods de fullerènes  $C_{60}$ .

**Facteur de forme du fullerène  $C_{60}$**  Tout comme pour les nanotubes de carbone monofeuillets, nous allons placer ce calcul dans le cadre de l'approximation homogène. Le fullerène  $C_{60}$  peut alors être vu comme une sphère homogène qui porte une densité surfacique de charges.

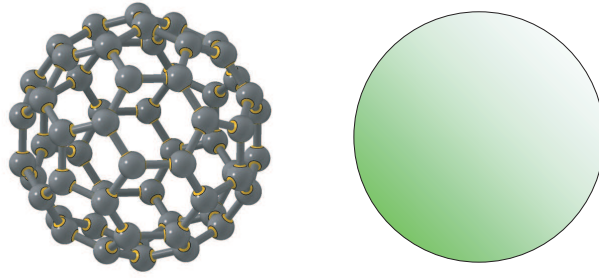


FIG. 3.8 – Représentation du fullerène  $C_{60}$  dans l'approximation homogène.

Le facteur de forme du fullerène est donc la transformée de Fourier de la densité électronique d'une sphère homogène de rayon  $R_{C_{60}}$  et s'écrit comme :

$$F_{full}(Q) = 60f_c(Q)j_0(QR_{C_{60}}) \quad (3.3.1)$$

où la fonction  $j_0(QR_{C_{60}})$  est la fonction de Bessel sphérique d'ordre 0  $j_0(x) = \frac{\sin(x)}{x}$ .

Nous pouvons à présent déterminer le facteur de forme de la maille élémentaire d'un peapod. Celle-ci est composée d'un tube de longueur  $L$  au centre duquel se trouve un fullerène.

$$F_{maille}(Q) = f_c(Q)(\pi\Phi_T L\sigma_T)J_0(Q_{\perp} \cdot \frac{\Phi_T}{2}) \frac{\sin(Q_z \frac{L}{2})}{Q_z \frac{L}{2}} + 60f_c(Q)j_0(QR_{C_{60}}) \quad (3.3.2)$$



Un peapod est donc modélisé par un empilement de  $N$  mailles élémentaires dont la longueur  $L$  est égale au paramètre de maille de la chaîne de fullerènes.

Le facteur de forme d'un peapod ainsi constitué s'écrit :

$$F_{peapods}(\vec{Q}) = \left( f_c(Q)(\pi\Phi_T L\sigma_T)J_0(Q_\perp \cdot \frac{\Phi_T}{2}) \frac{\sin(Q_z \frac{L}{2})}{Q_z \frac{L}{2}} + 60f_c(Q)j_0(QR_{C_{60}}) \right) \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(Q_z \cdot n \cdot L)} \quad (3.3.3)$$

où le terme

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{i(Q_z \cdot n \cdot L)}$$

correspond au terme de phase dû à l'empilement des mailles élémentaires.

**Diffraction par un fagot de peapods de  $C_{60}$**  Pour modéliser un fagot de peapods nous devons positionner sur chaque noeud  $i$  du réseau un peapod formé par l'empilement de  $N$  mailles unitaires.

Le facteur de structure d'un fagot de peapods de  $C_{60}$  s'exprime comme :

$$F_{fagot}(\vec{Q}) = \sum_i (F_T + F_{full}e^{i(Q_z T_z(i))}) e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_i)} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(Q_z \cdot n \cdot L)} \quad (3.3.4)$$

où le terme  $F_T$  est le facteur de forme d'un tube.

Le terme  $T_z(i)$  est compris entre 0 et  $L$  et représente un décalage vertical aléatoire de la position du fullerène par rapport au milieu de la maille. Ce terme est introduit dans le but de se rapprocher d'un échantillon de peapods réel, pour lequel il n'y a pas de corrélations de positions des fullerènes d'un peapods à l'autre.

Calculons maintenant l'intensité diffractée par le fagot de peapods. Posons pour cela

$$A(\vec{Q}) = F_T + F_{full}e^{i(Q_z T_z(i))}$$

et

$$A^*(\vec{Q}) = F_T + F_{full}e^{-i(Q_z T_z(i))}$$

son complexe conjugué.

L'intensité diffractée par le fagot de peapods normalisée à la longueur des tubes s'écrit :

$$I_{fagot}(\vec{Q}) = \frac{1}{N \cdot L} \sum_{i,j} A(\vec{Q}) \cdot A^*(\vec{Q}) e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij})} \sum_{n,m}^{N-1} e^{i(Q_z(n-m)L)} \quad (3.3.5)$$

On suppose que les peapods sont infiniment longs c'est-à-dire  $N \rightarrow \infty$  :

$$I_{fagot}(\vec{Q}) \simeq \sum_{i,j} A(\vec{Q}) \cdot A^*(\vec{Q}) e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij})} \frac{2\pi}{L^2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(Q_z - k \frac{2\pi}{L}) \quad (3.3.6)$$

Le terme  $\delta(Q_z - k \frac{2\pi}{L})$  permet de décomposer  $I_{fagot}(\vec{Q})$  en deux termes nommés respectivement  $C$  et  $D$  selon que  $k = 0$  ou  $k \neq 0$ .

Le terme  $C$  correspond à

$$C = I_{fagot}(\vec{Q}) \simeq \sum_{i,j} A(\vec{Q}) \cdot A^*(\vec{Q}) e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij})} \delta(Q_z)$$

et est donc nul pour toutes valeurs de  $Q_z$  différentes de 0. Le terme  $C$  s'écrit donc :

$$C = \frac{2\pi f_c^2(Q)}{L^2} \left( \pi \Phi_T L \sigma_T J_0(Q_{\perp} \cdot \frac{\Phi_T}{2}) + 60 j_0(Q R_{C_{60}}) \right)^2 \sum_{i,j} e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij})} \delta(Q_z) \quad (3.3.7)$$

Le terme  $D$  correspond à

$$D = I_{fagot}(\vec{Q}) \simeq \sum_{i,j} A(\vec{Q}) \cdot A^*(\vec{Q}) e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij})} \sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} \delta(Q_z - k \frac{2\pi}{L})$$

Il est donc nul pour toutes valeurs de  $Q_z$  différentes de  $k \frac{2\pi}{L}$  et s'écrit comme :

$$D = \frac{2\pi f_c^2(Q)}{L^2} \sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} \delta(Q_z - k \frac{2\pi}{L}) (60 j_0(Q R_{C_{60}}))^2 \sum_{i,j} e^{i(Q_z(T_z(i) - T_z(j)))} e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij})} \quad (3.3.8)$$

Nous allons maintenant déterminer le terme sur les décalages aléatoires  $T_z(i)$ . Au final, le calcul vise à déterminer une moyenne de poudre, donc nous considérons un grand nombre de tubes dans le fagot présentant tous un décalage aléatoire différent. Si nous considérons maintenant la moyenne de ces décalages aléatoires dans le fagot nous avons :

$$\langle e^{i(Q_z(T_z(i) - T_z(j)))} \rangle = 0 ; i \neq j$$

et

$$\langle e^{i(Q_z(T_z(i) - T_z(j)))} \rangle = 1 ; i = j$$

Le terme  $D$  s'exprime donc comme :

$$D = N_T \frac{2\pi f_c^2(Q)}{L^2} (60 j_0(Q R_{C_{60}}))^2 \sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} \delta(Q_z - k \frac{2\pi}{L}) \quad (3.3.9)$$

et  $N_T$  représente le nombre de tubes dans le fagot.

Finalement l'intensité diffractée par un fagot de peapods de fullerènes  $C_{60}$  est :

$$I_{fagot}(\vec{Q}) = \frac{2\pi f_c^2(Q)}{L^2} \left[ \delta(Q_z) \left( (\pi \Phi_T L \sigma_T) J_0(Q_\perp \cdot \frac{\Phi_T}{2}) + 60 j_0(Q R_{C_{60}}) \right)^2 \sum_{i,j} e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij})} + N_T (60 j_0(Q R_{C_{60}}))^2 \sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} \delta(Q_z - k \frac{2\pi}{L}) \right] \quad (3.3.10)$$

Le terme d'intensité dépendant de  $\delta(Q_z)$  correspond au plan équatorial, que l'on nommera  $l = 0$ , et représente la modulation du signal venant du réseau hexagonal par le facteur de forme de la maille élémentaire. Le facteur de forme de la maille tube/fullerène est à l'origine des fortes modulations (voire de l'extinction) de la raie 10. En outre, les termes d'intensité dépendant de  $\delta(Q_z - k \frac{2\pi}{L})$  sont non nuls pour les plans  $l \neq 0$  et donne des pics de Bragg à  $\frac{2\pi}{L}$ ,  $\frac{4\pi}{L}$  etc, respectivement pour les plans  $l = 1$  et  $l = 2$  etc ...

Dans le cas où le taux de remplissage n'est pas égal à 1, on introduit le taux de remplissage  $p$  compris entre 0 et 1 et l'intensité se réécrit

$$I_{fagot}(\vec{Q}) = \frac{2\pi f_c^2(Q)}{L^2} \left[ \delta(Q_z) \left( (\pi \Phi_T L \sigma_T) J_0(Q_\perp \cdot \frac{\Phi_T}{2}) + p \cdot 60 j_0(Q R_{C_{60}}) \right)^2 \sum_{i,j} e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij})} + N_T (p \cdot 60 j_0(Q R_{C_{60}}))^2 \sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} \delta(Q_z - k \frac{2\pi}{L}) \right] \quad (3.3.11)$$

**Diffraction par une poudre de fagots de peapods  $C_{60}$**  Nous terminons ici le calcul de la diffraction des peapods de  $C_{60}$  en considérant le cas d'une poudre de fagots de peapods. On rappelle que l'intensité de poudre se calcule en prenant en compte toutes les orientations du vecteur  $\vec{Q}$  autour d'un fagot de peapods. Nous aurons donc :

$$I_{poudre}(Q) \simeq \int_{\varphi_{\vec{Q}}} \int_{\theta_{\vec{Q}}} I_{fagot}(Q) \sin(\theta_{\vec{Q}}) d\theta_{\vec{Q}} d\varphi_{\vec{Q}} \quad (3.3.12)$$

soit

$$I_{poudre}(Q) \simeq \int_{\varphi_{\vec{Q}}} \int_{\theta_{\vec{Q}}} (C(\vec{Q}) + D(\vec{Q})) \sin(\theta_{\vec{Q}}) d\theta_{\vec{Q}} d\varphi_{\vec{Q}} \quad (3.3.13)$$

Nous allons donc découpler cette intégrale en deux termes d'intensité  $I_C$  et  $I_D$ .

Le calcul de  $I_C$  est identique à celui effectué sur les fagots de nanotubes monofeuillets. Nous obtenons donc

$$I_C(Q) = \frac{2\pi f_c^2(Q)}{QL^2} ((\pi \Phi_T L \sigma_T) J_0(Q \perp \cdot \frac{\Phi_T}{2}) + 60 j_0(Q R_{C_{60}}))^2 \sum_{i,j} J_0(Q R_{ij}) \quad (3.3.14)$$

Par ailleurs l'intensité  $I_D$  s'exprime comme :

$$I_D(Q) = \frac{2\pi f_c^2(Q)}{L^2} N_T (60 j_0(Q R_{C_{60}})) \int_0^{2\pi} d\varphi_{\vec{Q}} \int_0^\pi d\theta_{\vec{Q}} \sin(\theta_{\vec{Q}}) \sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} \delta(Q_z - k \frac{2\pi}{L}) \quad (3.3.15)$$

Nous faisons maintenant un changement de variable en posant :

$$\begin{aligned} x &= \cos(\theta_{\vec{Q}}) \\ dx &= -\sin(\theta_{\vec{Q}}) d\theta_{\vec{Q}} \\ \sin(\theta_{\vec{Q}}) &= \sqrt{1-x^2} \end{aligned}$$

et on rappelle

$$\delta(ax - b) = \frac{1}{|a|} \delta(x - \frac{b}{a})$$

$$I_D(Q) = \frac{2\pi f_c^2(Q)}{L^2} N_T (60 j_0(Q R_{C_{60}}))^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_{\vec{Q}} \int_{-1}^1 dx \frac{1}{Q} \sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} \delta(x - k \frac{2\pi}{QL})$$

$$I_D(Q) = \frac{4\pi^2 f_c^2(Q)}{QL^2} N_T (60 j_0(Q R_{C_{60}}))^2 \int_{-1}^1 dx \sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} \delta(x - k \frac{2\pi}{QL})$$

Afin que l'intégrale sur la fonction delta soit non nulle, il faut que  $k \frac{2\pi}{QL}$  soit compris entre -1 et 1. On peut vérifier que :

$$\sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} \int \delta(x - k \frac{2\pi}{QL}) dx = 2 \text{Int}[\frac{QL}{2\pi}]$$

et  $\text{Int}[\frac{QL}{2\pi}]$  représente la partie entière de  $\frac{QL}{2\pi}$ .

L'intensité  $I_D(Q)$  s'exprime comme :

$$I_D(Q) = \frac{4\pi^2 f_c^2(Q)}{QL^2} 2 \cdot N_T (60 j_0(Q R_{C_{60}}))^2 \text{Int}[\frac{QL}{2\pi}] \quad (3.3.16)$$

Finalement, l'intensité diffractée par une poudre de fagots de peapods de fullerènes  $C_{60}$  s'écrit comme :

$$I_{poudre}(Q) = \frac{4\pi^2 f_c^2(Q)}{QL^2} \left[ \left( (\pi\Phi_T L\sigma_T) J_0(Q_{\perp} \cdot \frac{\Phi_T}{2}) + 60j_0(QR_{C_{60}}) \right)^2 \sum_{i,j} J_0(QR_{ij}) + 2.N_T(60j_0(QR_{C_{60}}))^2 \text{Int}\left[\frac{QL}{2\pi}\right] \right] \quad (3.3.17)$$

et dans le cas où le remplissage n'est pas total,

$$I_{poudre}(Q) = \frac{4\pi^2 f_c^2(Q)}{QL^2} \left[ \left( (\pi\Phi_T L\sigma_T) J_0(Q_{\perp} \cdot \frac{\Phi_T}{2}) + p.60j_0(QR_{C_{60}}) \right)^2 \sum_{i,j} J_0(QR_{ij}) + 2.N_T(p.60j_0(QR_{C_{60}}))^2 \text{Int}\left[\frac{QL}{2\pi}\right] \right] \quad (3.3.18)$$

### 3.3.2 Diagrammes expérimentaux et interprétations

La figure 3.9 présente un cliché de diffraction et le diagramme associé, obtenus en 46 heures et une distance film/échantillon de 101.78 mm, sur les peapods de  $C_{60}$ , référence K58.

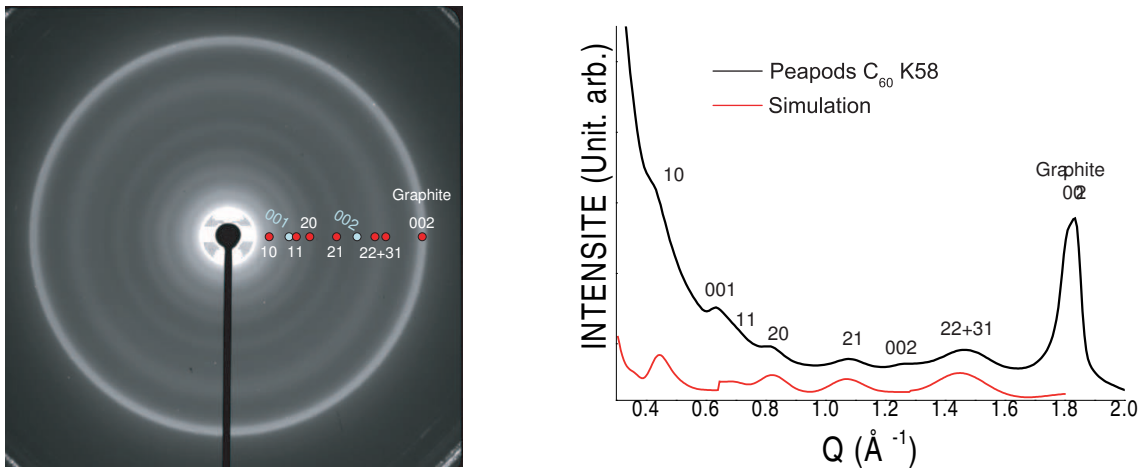


FIG. 3.9 – a) Cliché de diffraction obtenu sur les peapods de  $C_{60}$  K58. Les points rouges sont des repères indiquant les raies de diffraction du réseau hexagonal des tubes et les points bleus sont les repères des pics de périodicité des chaînes de fullerènes. b) Diagramme de diffraction des peapods K58 et sa simulation.

Le diagramme de diffraction se compose des pics de Bragg liés aux réflexions des plans du réseau hexagonal des fagots, et de deux pics supplémentaires liés à la périodicité des chaînes 1D des fullerènes insérés dans les tubes indexés 001 et 002.

On remarque que les pics de Bragg du réseau hexagonal présentent des intensités différentes comparativement aux nanotubes vides. Par exemple, la raie 10 est quasiment éteinte. Kataura *et al.* ont montré que cet effet venait du fait que le facteur de forme de la maille élémentaire s'annule pour une valeur particulière de  $Q$  proche du pic de structure 10, entraînant ainsi son extinction. Ce résultat est fort utile pour déterminer approximativement le taux de remplissage des nanotubes par les fullerènes. Plus le taux de remplissage est élevé, plus l'effet d'extinction de la raie 10 est important.

En ce qui concerne les pics de structure des chaînes de  $C_{60}$ , on retrouve un pic situé à  $0.63\text{\AA}^{-1}$  indexé 001. Il correspond à la réflexion à  $\frac{2\pi}{L}$ , où  $L$  est la distance entre fullerènes. On peut donc accéder directement au paramètre de maille sans avoir recours à la simulation. Nous utiliserons ce résultat pour décrire les évolutions de la structure des peapods de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  dans des conditions de hautes pressions et hautes températures au chapitre V.

Le meilleur accord entre donnée expérimentale et simulation indique que le paramètre de maille des fullerènes est de  $9.8\text{\AA}$ , avec un taux de remplissage de 80%. Les nanotubes ont un rayon moyen de  $7.1\text{\AA}$ , une FWHM de  $1\text{\AA}$  et un nombre de tubes par fagot de 23.



# Chapitre 4

## Structure des peapods de $C_{70}$

Au début des années 2000, les scientifiques ont accordé beaucoup d'intérêt aux peapods de  $C_{60}$ , considérés comme un matériau modèle, et nettement moins aux peapods de  $C_{70}$ . Pourtant à cause de sa forme ovale, le fullerène  $C_{70}$  possède différentes orientations au sein des tubes et forment ainsi des peapods possédant une plus grande richesse structurale que ceux de  $C_{60}$ . Il est attendu que les états électroniques des peapods  $C_{70}$  soient modifiés en fonction de l'orientation des fullerènes [65, 66]. Hirahara *et al.* ont montré que les fullerènes de  $C_{70}$  pouvaient prendre deux orientations majoritaires distinctes dans le nanotube en fonction de son diamètre [43]. Dans les tubes de petits diamètres, l'axe long des fullerènes est confondu avec l'axe du nanotube. Dans les tubes de grands diamètres, l'axe long des fullerènes est perpendiculaire à l'axe du tube. Ces deux orientations ont communément été appelées respectivement "lying" et "standing" [67, 68].

Pour notre part, nous avons voulu aller plus loin dans la connaissance de la structure des peapods de  $C_{70}$ . Nous avons cherché à déterminer le diamètre critique des nanotubes de carbone pour lequel les fullerènes passent de l'orientation lying à l'orientation standing. Pour cela nous avons réalisé une étude de diffraction des rayons X sur une poudre de peapods et nous avons établi un modèle permettant de calculer analytiquement l'intensité diffractée. Nous avons également estimé les effets de désordre orientationnel des fullerènes dans les tubes. Cette étude de diffraction a été complétée par une étude plus théorique fondée sur la détermination de structures favorables par minimisation d'énergie des interactions tube/fullerène et fullerène/fullerène.

Le chapitre est présenté en deux parties. Premièrement, nous nous intéresserons au calcul de l'intensité diffractée par une poudre de fagots de peapods de  $C_{70}$ . Nous interpréterons les diagrammes obtenus en diffraction des rayons X et nous déterminerons la première valeur critique du diamètre de tube assurant le changement d'orientation lying/standing. Pour clore cette partie, nous nous intéresserons aux informations que l'on peut tirer d'une expérience de diffraction des électrons sur un fagot de peapods unique. Dans la deuxième partie, nous discuterons d'un point de vue théorique, des structures favorables pour les peapods de  $C_{70}$ . Ces structures seront déterminées par des calculs de minimisation d'énergie d'interactions entre le nanotube et les fullerènes. Nous confronterons ces résultats théoriques aux structures déterminées expérimentalement.



## 4.1 Diffraction de poudre des peapods de $C_{70}$

### 4.1.1 Calcul de l'intensité diffractée

Le développement mathématique que nous allons faire est très similaire à ceux réalisés dans le chapitre précédent. Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation homogène et nous commençons par déterminer le facteur de forme du fullerène  $C_{70}$  dans ses deux orientations par rapport à l'axe du tube.

#### 4.1.1.1 Facteur de forme du fullerène $C_{70}$

Dans le chapitre précédent, nous avons considéré le fullerène  $C_{60}$  comme une sphère possédant une répartition homogène de diffuseurs à sa surface. Le calcul du facteur de forme était de ce fait simple à calculer. Or si nous appliquons la même démarche pour le fullerène  $C_{70}$ , le facteur de forme devient la transformée de Fourier d'un ovoïde de révolution qui n'est pas aisée à obtenir. Afin de simplifier les calculs, nous ne considérons pas une densité surfacique atomique mais une combinaison de densités linéaires atomiques. De cette manière, le fullerène peut être vu comme une addition de 9 anneaux (voir fig.4.1), repérés par l'indice  $\nu$ , de rayons  $R_{\nu\perp}$  possédant  $N_\nu$  atomes de carbone, et de densités linéaires atomiques  $n_\nu$ . Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans la table 4.1.

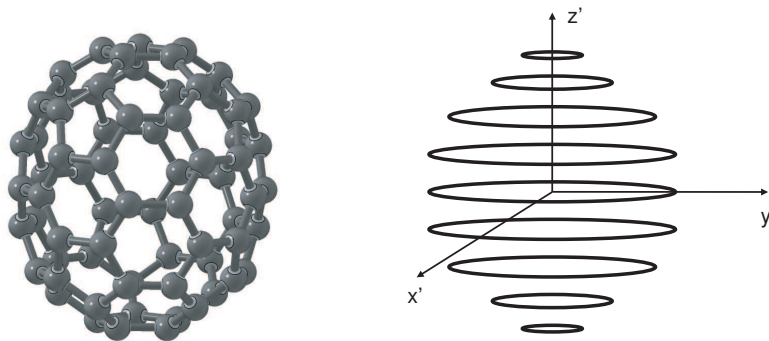


FIG. 4.1 – Représentation du fullerène  $C_{70}$  dans l'approximation homogène.

Pour déterminer le facteur de forme du fullerène, nous utilisons le repère  $R'$  lié à la molécule où l'axe  $Oz'$  définit l'axe long de la molécule (voir fig. 4.2a)). Ensuite, ce repère doit être orienté dans le repère  $R$  lié au nanotube de carbone pour définir les orientations lying et standing.

$\nu$	$\xi_\nu$ (Å)	$R_{\nu\perp}$ (Å)	$N_\nu$	$n_\nu$ (atome/Å)
0	0	3.565	10	0.446
1	1.197	3.461	10	0.460
2	2.449	3.005	10	0.529
3	3.235	2.401	5	0.331
4	3.983	1.243	5	0.640
5	-1.197	3.461	10	0.460
6	-2.449	3.005	10	0.529
7	-3.235	3.401	5	0.331
8	-3.983	1.243	5	0.640

TAB. 4.1 – Caractéristiques structurales de la molécule de  $C_{70}$  dans le cadre de l'approximation homogène. L'indice  $\nu$  repère les cercles atomiques de coordonnées  $\xi_\nu$  le long de l'axe  $0z'$  et de rayon  $R_{\nu\perp}$ .  $N_\nu$  est le nombre d'atomes et  $n_\nu$  est densité linéaire atomique.

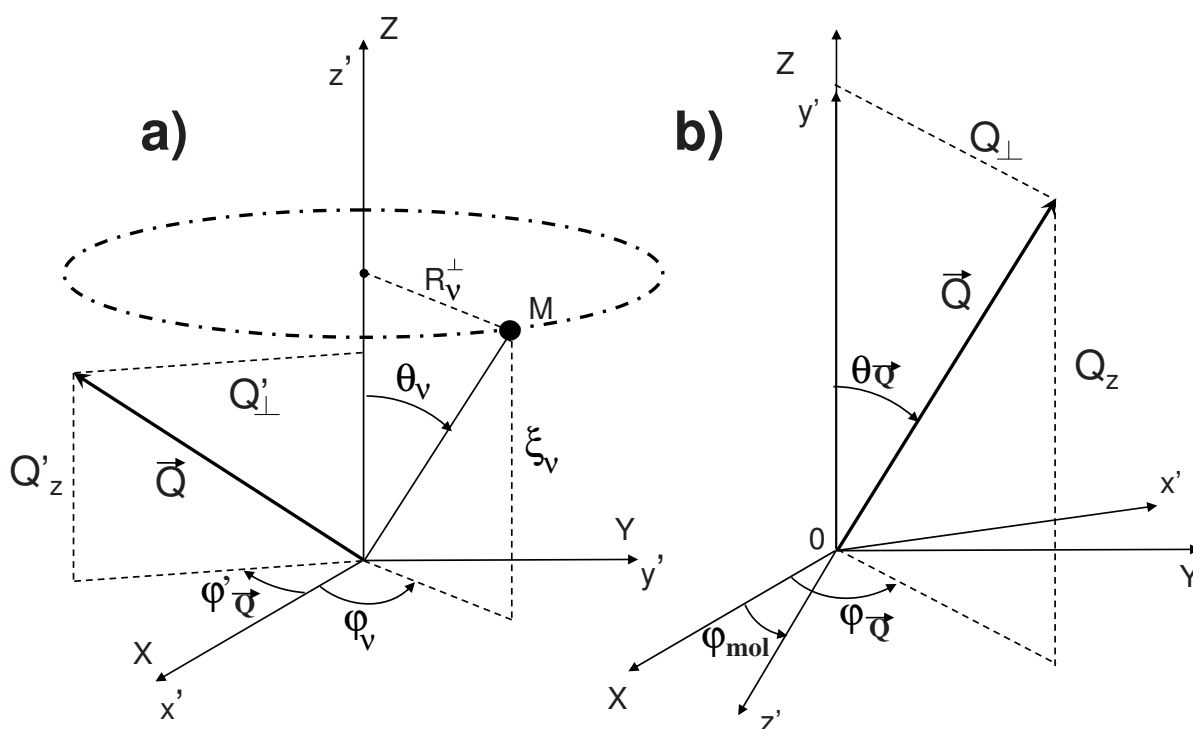


FIG. 4.2 – Représentation des repères a) repère ( $R'$ ) associé au  $C_{70}$  dans l'orientation lying. Le point M est situé sur un des anneaux constitutifs du  $C_{70}$ . b) repères ( $R'$ ) associé au  $C_{70}$  dans l'orientation standing et ( $R$ ) associé au nanotube de carbone. a).

Dans l'orientation lying, l'axe long du fullerène est confondu avec l'axe du nanotube de carbone. Dans le repère  $R'$ , le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  a pour coordonnées cylindriques  $(Q'_z, Q'_\perp, \varphi'_Q)$ . Pour définir l'orientation standing, il suffit de ramener l'axe  $z'$  dans le plan (XOY) du repère (R) du nanotube de carbone. Dans ce dernier repère les coordonnées cylindriques du vecteur  $\vec{Q}$  deviennent  $(Q_z, Q_\perp, \varphi_Q)$ .

Définissons en toute généralité, le facteur de forme du fullerène  $C_{70}$  dans le repère ( $R'$ ).

$$F_{C_{70}}(\vec{Q}) = f_c(Q) \sum_{\nu=0}^8 n_\nu R_{\nu\perp} e^{(iQ'_z \xi_\nu)} \int_0^{2\pi} e^{(iQ'_\perp R_{\nu\perp} \cos(\varphi_\nu - \varphi'_Q))} d\varphi_\nu$$

L'intégration est effectuée pour chaque anneaux  $\nu$  et  $\xi_\nu$  est la distance du centre de l'anneau  $\nu$  au centre du fullerène. Par ailleurs on reconnaît la formule définissant la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0 définie au chapitre précédent. La molécule étant symétrique par rapport au cercle  $\nu = 0$ , on peut regrouper les anneaux situés à  $+\xi_\nu$  et  $-\xi_\nu$ .

On obtient donc :

$$F_{C_{70}}(\vec{Q}) = f_c(Q) [N_0 J_0(Q'_\perp R_{0\perp}) + 2 \sum_{\nu=1}^4 N_\nu \cos(Q'_z \xi_\nu) J_0(Q'_\perp R_{\nu\perp})] \quad (4.1.1)$$

Dans l'orientation lying, le fullerène est orienté parallèlement à l'axe du tube et les repères ( $R'$ ) et (R) coïncident. On peut déterminer la norme de la composante  $Q'_\perp$  :

$$Q'_\perp = \sqrt{Q^2 - Q_z'^2} \quad (4.1.2)$$

Le facteur de forme du fullerène  $C_{70}$  en orientation lying est :

$$F_{C_{70} \text{ Lying}}(Q, Q_z) = f_c(Q) [N_0 J_0(\sqrt{Q^2 - Q_z'^2} R_{0\perp}) + 2 \sum_{\nu=1}^4 N_\nu \cos(Q'_z \xi_\nu) J_0(\sqrt{Q^2 - Q_z'^2} R_{\nu\perp})] \quad (4.1.3)$$

Dans l'orientation standing, le fullerène est orienté perpendiculairement à 0Z, son axe long appartient au plan (X0Y) et fait un angle  $\varphi_{mol}$  avec l'axe 0X. La composante  $Q'_\perp$  s'exprime dans  $R'$  comme :

$$Q'_\perp = \sqrt{Q^2 \sin^2(\varphi_Q - \varphi_{mol}) + Q_z^2 \cos^2(\varphi_Q - \varphi_{mol})} \quad (4.1.4)$$

où  $\varphi_{mol}$  définit l'orientation de la molécule dans le plan X0Y.

Le facteur de forme du fullerène  $C_{70}$  en orientation standing est finalement :

$$F_{C_{70}Standing}(Q, Q_z, \varphi_{mol}) = f_c(Q) [N_0 J_0(\sqrt{Q^2 \sin^2(\varphi_{\bar{Q}} - \varphi_{mol}) + Q_z^2 \cos^2(\varphi_{\bar{Q}} - \varphi_{mol})} R_{0\perp}) + 2 \sum_{\nu=1}^4 N_\nu \cos(\sqrt{Q^2 - Q_z^2 \cos^2(\varphi_{\bar{Q}} - \varphi_{mol})} \xi_\nu) J_0(\sqrt{Q^2 \sin^2(\varphi_{\bar{Q}} - \varphi_{mol}) + Q_z^2 \cos^2(\varphi_{\bar{Q}} - \varphi_{mol})} R_{\nu\perp})] \quad (4.1.5)$$

La figure 4.3 présente les amplitudes des facteurs de forme du fullerène  $C_{70}$  dans les deux orientations lying et standing en  $Q_z = 0$ . On remarque que les modulations sont plus rapides quand le fullerène est en orientation standing que dans le cas lying. Il est donc important de tenir compte des effets d'orientations des fullerènes si l'on veut faire une analyse de DRX la plus rigoureuse possible.

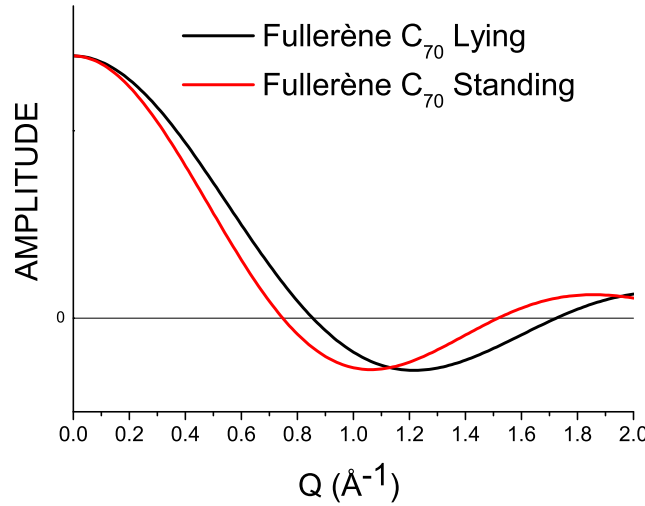


FIG. 4.3 – Comparaison des facteurs de forme du fullerène  $C_{70}$  dans des orientations lying et standing.

#### 4.1.1.2 Poudre de peapods de $C_{70}$ lying

Maintenant que nous avons exprimé les facteurs de forme en fonction de l'orientation des fullerènes, nous pouvons calculer l'intensité diffractée par une poudre de fagots de peapods de  $C_{70}$ . Nous détaillerons ce calcul dans le cas des peapods de fullerènes en orientation lying.

La maille élémentaire d'un peapods est composée d'un tube de longueur  $L$  au centre duquel se trouve un fullerène dans l'orientation lying. Le facteur de forme de la maille élémentaire est la somme du facteur de forme du nanotube et du facteur de forme du fullerène.

$$F_{maille}(\vec{Q}) = a_T J_0(Q_\perp R_T) \frac{\sin(Q_z L/2)}{Q_z L/2} + F_{C_{70}Lyng}(\vec{Q})$$

avec  $a_T = f_c(Q) 2\pi R_T L \sigma_T$ .

Un peapods est modélisé par l'empilement de  $N_c$  mailles élémentaires. Le facteur de forme s'écrit :

$$F_{peapods}(\vec{Q}) = \left[ a_T J_0(Q_\perp R_T) \frac{\sin(Q_z \frac{L}{2})}{Q_z \frac{L}{2}} + f_c(Q) [N_0 J_0(\sqrt{Q^2 - Q_z^2} R_{0\perp}) + 2 \sum_{\nu=1}^4 N_\nu \cos(Q_z \xi_\nu) J_0(\sqrt{Q^2 - Q_z^2} R_{\nu\perp})] \right] \sum_{n=0}^{N_c-1} e^{i(Q_z \cdot n \cdot L)} \quad (4.1.6)$$

où le terme  $\sum_{n=0}^{N_c-1} e^{i(Q_z \cdot n \cdot L)}$  correspond au terme de phase dû à l'empilement des mailles élémentaires.

**Diffraction par un fagot de peapods de fullerènes  $C_{70}$  lying** Pour modéliser un fagot de peapods nous devons positionner sur chaque noeud  $i$  du réseau hexagonal des fagots de tubes, un peapods formé par l'empilement de  $N_c$  mailles élémentaires.

Le facteur de structure d'un fagot de peapods de  $C_{70}$  s'exprime donc comme :

$$F_{fagot}(\vec{Q}) = \sum_i \left[ a_T J_0(Q_\perp R_T) \frac{\sin(Q_z L/2)}{Q_z L/2} + F_{C_{70}Lyng}(\vec{Q}) e^{iQ_z T_z(i)} \right] e^{i\vec{Q}_\perp \vec{R}_i} \sum_{n=0}^{N_c-1} e^{iQ_z n L} \quad (4.1.7)$$

Le terme  $T_z(i)$  est compris entre 0 et  $L$  et représente un décalage aléatoire de la position du fullerène par rapport au centre de la maille. Ce terme est introduit dans le but de se rapprocher d'un échantillon de peapods réel pour lequel il n'y a pas de corrélations de positions des fullerènes d'un peapods à l'autre.

L'intensité diffractée par le fagot et par unité de longueur est :

$$I(\vec{Q}) = \frac{1}{N_c L} \sum_{i,j} \left[ a_T J_0(Q_\perp R_T) \frac{\sin(Q_z L/2)}{Q_z L/2} + F_{C_{70}Lyng}(\vec{Q}) \right]^2 e^{i(Q_z (T_z(i) - T_z(j)))} e^{i\vec{Q}_\perp (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \sum_{n,m=0}^{N_c-1} e^{i(Q_z (n-m)L)} \quad (4.1.8)$$

Nous supposons maintenant que les peapods sont de longueur infinie. D'après la relation

$$\lim_{N_c \rightarrow \infty} \frac{1}{N_c L} \sum_{n,m=0}^{N_c-1} e^{i(Q_z(n-m)L)} = \frac{2\pi}{L^2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(Q_z - 2\pi k/L)$$

et en moyennant sur tous les décalages aléatoires  $T_z(i)$  (voir chapitre précédent), nous obtenons :

$$I_{lying}(\vec{Q}) = \frac{2\pi}{L^2} \left[ \sum_{i,j} e^{i(\vec{Q} \perp \vec{R}_{ij})} \left[ a_T J_0\left(\frac{Q \perp \Phi_T}{2}\right) + F_{C_{70}Lying}(\vec{Q}) \right]^2 \delta(Q_z) \right. \\ \left. + N_f \sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} F_{C_{70}Lying}(\vec{Q})^2 \delta(Q_z - k2\pi/L) \right] \quad (4.1.9)$$

Nous retrouvons le résultat obtenu sur les peapods de  $C_{60}$ , à savoir que le terme dépendant de  $\delta(Q_z)$  est la transformée de Fourier de la densité atomique projetée sur le plan perpendiculaire au fagot de peapods. Ce terme traduit les interférences dues au réseau hexagonal modulées par le facteur de forme de la maille élémentaire tube-fullerène. Le terme dépendant de  $\delta(Q_z - k\frac{2\pi}{L})$  est lié à la périodicité de la chaîne de fullerènes.

Dans le cas où le remplissage n'est pas total, on doit prendre en compte le taux de remplissage  $p$  et l'intensité s'écrit :

$$I_{lying}(\vec{Q}) = \frac{2\pi}{L^2} \left[ \sum_{i,j} e^{i(\vec{Q} \perp \vec{R}_{ij})} \left[ a_T J_0\left(\frac{Q \perp \Phi_T}{2}\right) + p F_{C_{70}Lying}(\vec{Q}) \right]^2 \delta(Q_z) \right. \\ \left. + N_f \sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} p^2 F_{C_{70}Lying}(\vec{Q})^2 \delta(Q_z - k2\pi/L) \right] \quad (4.1.10)$$

### Diffraction par une poudre de fagots de peapods de $C_{70}$ en orientation lying

Nous terminons ici le calcul de la diffraction des peapods de  $C_{70}$  en considérant le cas de la poudre de fagots de peapods. On rappelle que l'intensité de poudre se calcule en prenant en compte toutes les orientations du vecteur  $\vec{Q}$  autour du fagot de peapods. Nous aurons donc :

$$I_{poudre}(Q) \simeq \int_{\varphi_{\vec{Q}}} \int_{\theta_{\vec{Q}}} I_{fagot}(Q) \sin(\theta_{\vec{Q}}) d\theta_{\vec{Q}} d\varphi_{\vec{Q}} \quad (4.1.11)$$

Nous rappelons que

$$\int_0^\pi g(Q, Q_z) \delta(Q_z - k2\pi/L) \sin(\theta_{\vec{Q}}) d\theta_{\vec{Q}} = \frac{1}{Q} \int_{-1}^1 g(Q, Qu) \delta(u - k\frac{2\pi}{QL}) du \\ \frac{1}{Q} \int_{-1}^1 g(Q, Qu) \delta(u - k\frac{2\pi}{QL}) du = \begin{cases} \frac{1}{Q} g(Q, k\frac{2\pi}{L}) & \text{si } -1 \leq k\frac{2\pi}{QL} \leq 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Nous obtenons l'expression de l'intensité diffractée par une poudre de fagots de peapods de  $C_{70}$  en orientation lying et tenant compte du taux de remplissage  $p$  :

$$I_{poudre}(Q) = \frac{\pi}{QL^2} \left[ \sum_{i,j} J_0(QR_{ij}) \left[ a_T J_0\left(\frac{Q\Phi_T}{2}\right) + p F_{C_{70}Lying}(Q, Q_z = 0) \right]^2 \right. \quad (4.1.12)$$

$$\left. + 2N_f \sum_{k=1}^{Int(\frac{QL}{2\pi})} p^2 F_{C_{70}Lying}(Q, Q_z = k \frac{2\pi}{QL})^2 \right] \quad (4.1.13)$$

où  $Int(\frac{QL}{2\pi})$  est la partie entière de  $\frac{QL}{2\pi}$  et  $R_{ij}$  est la norme du vecteur  $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$ .

#### 4.1.1.3 Poudre de peapods de $C_{70}$ standing

**Désordre orientationnel et diffusion diffuse** Dans l'orientation standing, les fullerènes  $C_{70}$  sont repérés par l'angle  $\varphi_{mol}$  qui définit leur orientation. A température ambiante il est tout à fait envisageable que les fullerènes de long de l'axe du tube présentent une orientation  $\varphi_{mol}$  différente d'un fullerène à l'autre. Ce désordre se traduit dans l'espace réciproque par une diffusion diffuse. L'expression de l'intensité diffusée par les peapods de fullerènes standing s'exprime, en prenant en compte un désordre orientationnel, comme :

$$I_{p,Standing}(\vec{Q}) = \frac{\pi}{QL^2} \left[ \sum_{i,j} J_0(QR_{ij}) \left[ a_T J_0\left(\frac{Q\Phi_T}{2}\right) + p \langle F_{C_{70}Standing}(Q, Q_z = 0) \rangle \right]^2 + \right. \\ \left. N_f \sum_{k=1}^{Int(\frac{QL}{2\pi})} p^2 \langle F_{C_{70}Standing}(Q, Q_z = k2\pi/L) \rangle^2 \right] + \\ \frac{N_f}{4\pi L} \int_0^\pi d\theta_{\vec{Q}} \sin(\theta_{\vec{Q}}) \int_0^{2\pi} d\varphi_{\vec{Q}} (\langle F_{C_{70}Standing}(\vec{Q})^2 \rangle - \langle F_{C_{70}Standing}(\vec{Q}) \rangle^2) \quad (4.1.14)$$

La moyenne  $\langle \rangle$  est prise sur toutes les orientations  $\varphi_{mol}$  du fullerène standing dans le plan perpendiculaire à l'axe du nanotube. Le troisième terme de l'équation 4.1.14 et le terme dit de "Laue" caractéristique du désordre orientationnel aléatoire [69]. Nous discuterons de la contribution de ce terme à l'intensité diffractée totale plus loin dans ce chapitre.

#### 4.1.1.4 Poudre de peapods de $C_{70}$ en rotation isotrope

A titre de comparaison, nous pouvons étudier le cas où les fullerènes de  $C_{70}$  sont en rotation isotrope autour de leur centre de gravité. La molécule peut être alors approximée par 5 sphères homogènes concentriques [62]. Le facteur de forme sphérique s'écrit simplement comme :

$$F_{C_{70}Sph}(Q) = f_c(Q) \sum_{\nu=0}^4 N'_\nu \frac{\sin(QR_\nu)}{QR_\nu}$$

où en accord avec la table 4.1,  $R_\nu = \sqrt{R_{\nu\perp}^2 + \xi_\nu^2}$ ,  $N'_0 = N_0$  et  $N'_\nu = 2N_\nu$  pour  $\nu = 1-4$ . L'intensité diffusée par une poudre de peapods de fullerènes en rotation isotrope se déduit aisément à l'aide du formalisme utilisé pour les peapods de fullerènes  $C_{60}$  détaillé au chapitre précédent. L'intensité s'écrit :

$$I_{p,Sph}(Q) = \frac{\pi}{QL^2} \left[ \sum_{i,j} J_0(QR_{ij}) \left[ a_T J_0\left(\frac{Q\Phi_T}{2}\right) + p F_{C_{70}Sph}(Q) \right]^2 + 2N_f \text{Int}\left(\frac{QL}{2\pi}\right) p^2 F_{C_{70}Sph}(Q)^2 \right] \quad (4.1.15)$$

#### 4.1.1.5 Discussion

**Diffusion diffuse** Nous avons fait l'hypothèse d'un désordre orientationnel des fullerènes standing dans le plan perpendiculaire au nanotube de carbone. Ce désordre donne une contribution à l'intensité finale à travers un terme que nous avons nommé terme de "Laue". Nous allons à présent estimer quelle est l'importance de cette contribution dans le diagramme de diffraction d'un échantillon de peapods de fullerènes  $C_{70}$ .

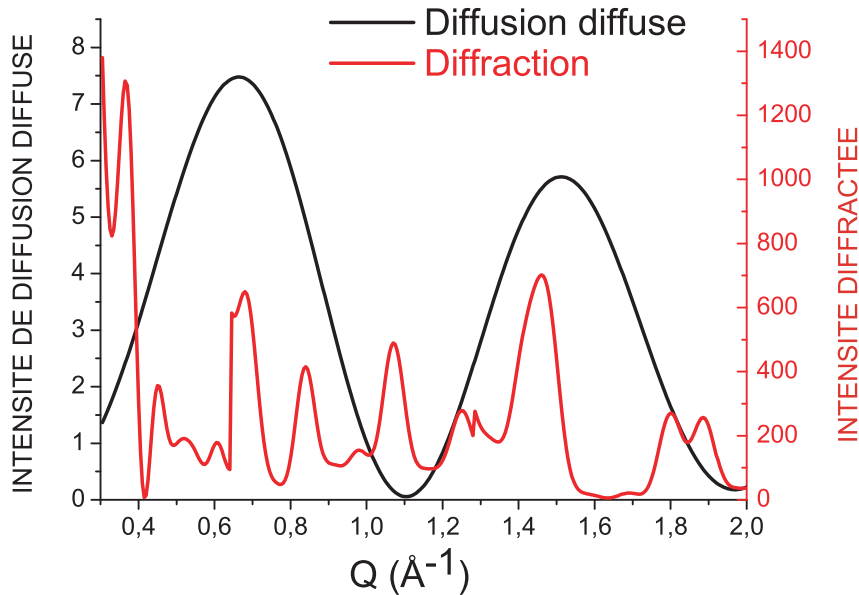


FIG. 4.4 – Comparaison de l'intensité diffractée et de diffusion diffuse pour une poudre de fagot de peapods de fullerènes standing.

La figure (4.4) présente une simulation de l'intensité diffractée par une poudre de peapods de  $C_{70}$  standing et la contribution de diffusion diffuse. L'axe des ordonnées à gauche



est relatif à la diffusion diffuse, et l'axe des ordonnées à droite est relatif à la diffraction. La diffusion diffuse se présente sous la forme de deux modulations centrées en  $Q = 0.66\text{\AA}^{-1}$  et  $Q = 1.51\text{\AA}^{-1}$ . En se référant aux intensités relatives des deux contributions, on se rend compte que la contribution de la diffusion diffuse est négligeable devant l'intensité diffractée, c'est pourquoi nous n'en tiendrons pas compte au cours des analyses des diagrammes de diffraction.

**Rotation isotrope** En 2003, Maniwa *et al.* [62] ont simulé un diagramme de peapods de  $C_{70}$  en approximant les fullerènes lying et standing à des coques sphériques. Grâce à la prise en compte du rapport des intensités relatives des pics de périodicité des chaînes lying et standing, ils ont pu estimer le rapport entre peapods lying et standing dans l'échantillon à environ 30/70. Ils ont donc conclu que les fullerènes standing y étaient majoritaires.

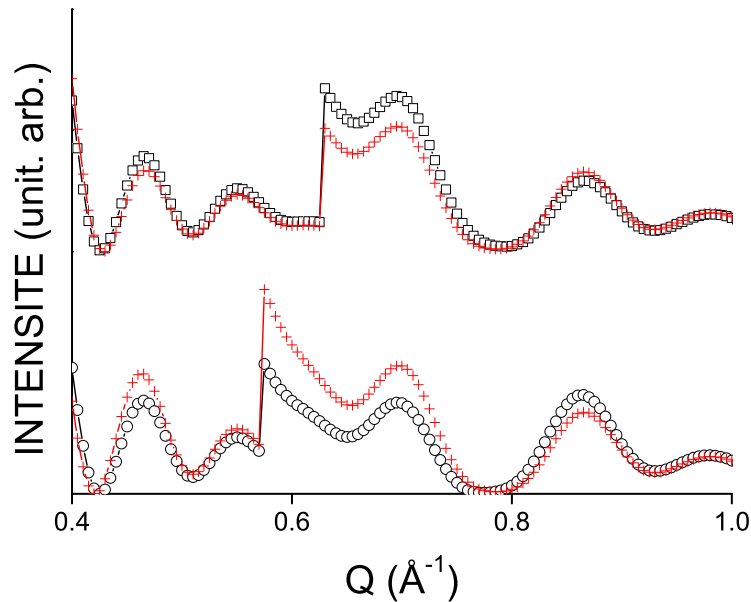


FIG. 4.5 – Diagrammes de diffraction calculés pour : en haut : fullerènes  $C_{70}$  standing (carrés) et sphériques (croix) pour un paramètre de maille  $L=10\text{\AA}$ . En bas : fullerènes  $C_{70}$  lying (cercles) et sphériques (croix) pour un paramètre de maille  $L=11\text{\AA}$ . Autres paramètres :  $\Phi_T = 14$ , nombre de tubes par fagot  $N=19$ , taux de remplissage  $p = 1$ .

En utilisant les formules analytiques développées dans le cadre de cette thèse, nous pouvons comparer les modèles de fullerènes orientés avec celui des fullerènes en rotation isotrope et estimer l'importance du choix des facteurs de formes. La figure 4.5 présente les simulations des diagrammes de diffraction des peapods lying et standing comparés à ceux obtenus avec l'hypothèse du facteur de forme sphérique pour une même valeur de paramètre de maille (choisis en accord avec la littérature et nos expérimentations), de diamètres de tubes ( $13.6\text{\AA}$ ), de taille de fagot ( $\text{FWHM}=0.8\text{\AA}$ ) et de taux de remplissage

(70%). Dans les deux cas, les diagrammes de diffraction calculés présentent des différences non négligeables. L'utilisation du facteur de forme sphérique à la place du facteur de forme lying induit un pic de périodicité plus intense. Dans le cas standing, l'utilisation du facteur de forme sphérique à la place du facteur de forme standing induit un pic de périodicité moins intense.

Ceci peut s'expliquer par la prise en considération des facteurs de forme sur le plan  $l = 1$  en  $Q = Q_z = \frac{2\pi}{L}$  et  $Q_{\perp} = 0$  (voir figure 4.6). En effet, l'intensité du pic de périodicité des chaînes de  $C_{70}$  est modulée par le carré du facteur de forme des fullerènes. Quand on compare le facteur de forme lying au facteur de forme sphérique en  $Q = Q_z = \frac{2\pi}{L}$ ,  $L = 11\text{\AA}$  et  $Q_{\perp} = 0$ , on remarque que l'intensité du facteur de forme sphérique est supérieure à celle lying. Le pic de Bragg dans l'hypothèse sphérique est par conséquent plus intense que dans l'hypothèse lying.

Dans le cas standing c'est l'inverse qui se produit. L'intensité du pic de Bragg est plus faible dans l'hypothèse sphérique car l'intensité du facteur de forme sphérique est inférieure à celle standing en  $Q = Q_z = \frac{2\pi}{L}$ ,  $L = 9.8\text{\AA}$  et  $Q_{\perp} = 0$ .

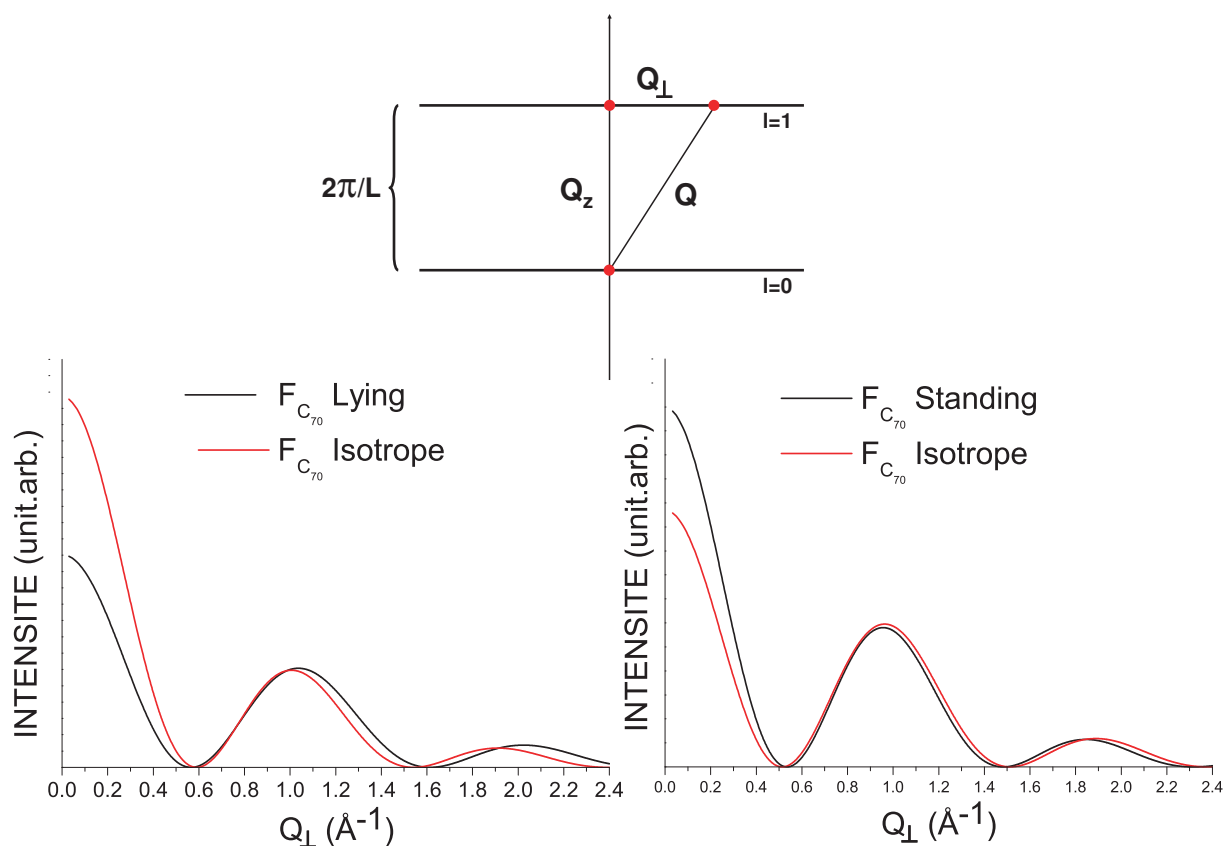


FIG. 4.6 – Comparaisons des effets de modulation d'intensité du pic de périodicité des chaînes en fonction du choix du facteur de forme. A droite comparaison du facteur de forme standing et sphérique pour un paramètre de maille de  $9.8\text{\AA}$ . A gauche, comparaison du facteur de forme lying et sphérique pour un paramètre de maille de  $11\text{\AA}$ .

Suivant le principe d'analyse de Maniwa *et al.* [62], basé sur la pondération des popu-

lations de peapods en fonction du rapport des intensités relatives des pics de périodicité, l'utilisation du facteur de forme sphérique entraîne une sous-estimation de la population des peapods lying et une sur-estimation des peapods standing. Afin de réaliser les analyses des profils de diffraction les plus rigoureuses possibles, nous utiliserons donc dans la suite de ce chapitre les facteurs de formes appropriés à l'orientation des fullerènes  $C_{70}$ . Ainsi nous pourrons déterminer avec le plus de précision possible les proportions des fullerènes lying et standing présents dans notre échantillon.

## 4.1.2 Diffraction des rayons X

### 4.1.2.1 Données expérimentales

Les échantillons que nous avons utilisés pour cette étude sont les peapods et les nanotubes de carbone issus du lot K57. Les peapods ont été préparés selon la méthode de sublimation décrite dans le chapitre I. Le volume de poudre sondé est de  $1\text{mm}^3$ , ce qui nous assure des résultats statistiques sur la structure de nos peapods. Ces derniers possèdent un fort taux de remplissage comme le montrent les images de microscopie électronique (voir fig. 4.7b).

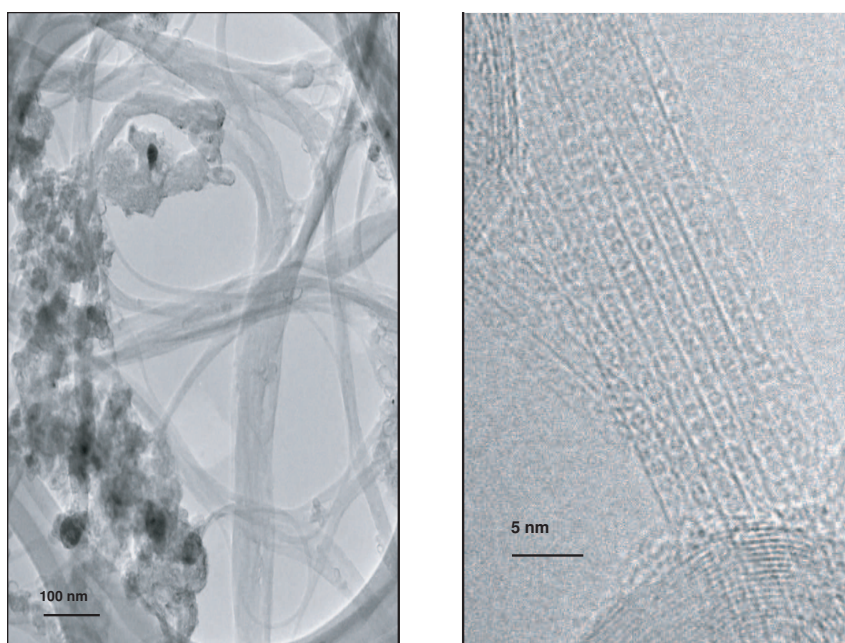


FIG. 4.7 – Images de microscopie électronique en transmission des peapods de  $C_{70}$ , Laure Noé, CEMES, Toulouse. A gauche, vue à faible agrandissement permettant de distinguer les fagots de peapods ainsi que des impuretés carbonées. A droite, image de haute résolution permettant de voir les fullerènes dans les nanotubes. La résolution ne permet pas de distinguer entre orientation lying et standing.

Les poudres de nanotubes et de peapods ont été placées dans des capillaires de verre de 1mm de diamètre. L'acquisition des clichés de diffraction a été réalisée sur film "image plate" pour des temps d'environ 24 heures pour les deux échantillons. Les diagrammes de

diffraction extraits selon un scan linéaire de l'image plate, sont présentés dans la figure 4.8.

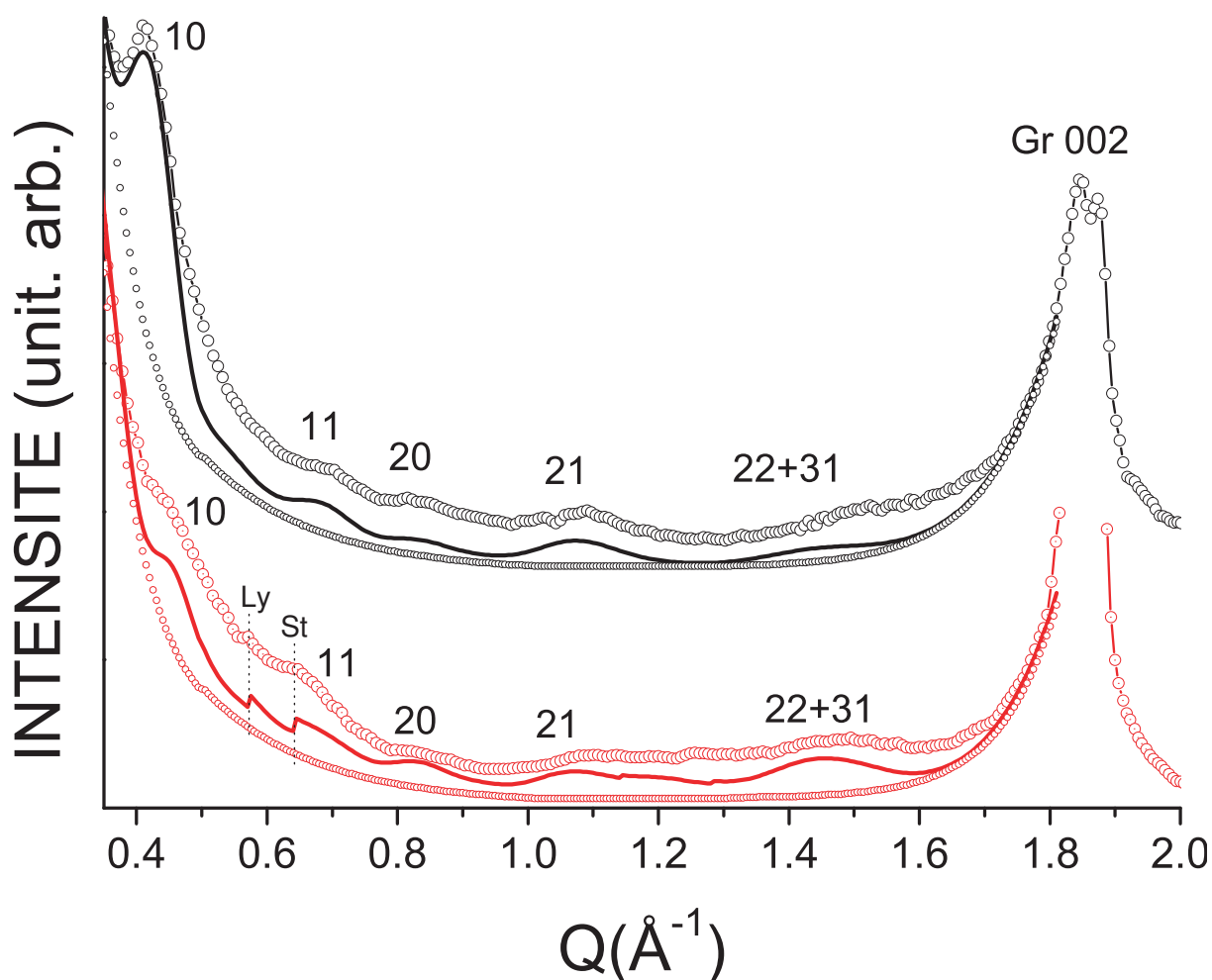


FIG. 4.8 – En haut : diagramme de diffraction des nanotubes de carbone K57 (ligne+cercles), simulation (ligne) et fond arbitraire (petits cercles). En bas : diagramme de diffraction des peapods de  $C_{70}$  K57 (ligne+cercles), simulation (ligne) et fond arbitraire (petits cercles). La contribution diffuse du capillaire a été mesurée et retirée des données expérimentales. Les indices Ly et St indiquent la position des pics de périodicité des chaînes de fullerènes Lying et Standing. Le pic noté "Gr 002" provient des impuretés graphitiques présentes dans l'échantillon.

Le diagramme de diffraction des nanotubes K57 est tout à fait classique pour des nanotubes issus de la synthèse par arc électrique. Nous pouvons observer les pics de Bragg du réseau hexagonal des fagots de tubes décrit au chapitre précédent notamment le pic 10 intense situé à  $0.42\text{\AA}^{-1}$ .

En ce qui concerne le diagramme de diffraction des peapods de  $C_{70}$ , on remarque une nette diminution de l'intensité de la raie 10. Ce résultat est, comme dans le cas des peapods de  $C_{60}$ , dû au fait que le facteur de forme de la maille élémentaire tube-fullerène s'annule pour une valeur de  $Q$  proche de celle du pic 10, ce qui a pour conséquence d'éteindre

le pic de Bragg. Les autres pics de Bragg du réseau hexagonal sont également visibles jusqu'à  $1.6\text{\AA}^{-1}$ . Comparativement au diagramme de diffraction des nanotubes vides, nous constatons la présence de deux pics situés à  $Q \simeq 0.57\text{\AA}^{-1}$  et  $Q \simeq 0.63\text{\AA}^{-1}$ . D'après la relation  $Q = \frac{2\pi}{L}$ , ces pics de diffraction correspondent à des périodicités de  $11\text{\AA}$  et  $9.8\text{\AA}$  que nous attribuons respectivement, aux périodicités des chaînes de fullerènes lying et standing à l'intérieur des tubes. Les seconds ordres de ces réflexions sont respectivement situés à  $Q \simeq 1.14\text{\AA}^{-1}$  et  $Q \simeq 1.26\text{\AA}^{-1}$ . Les pics ne sont cependant pas visibles et seule une contribution large vient renforcer l'intensité entre les pics du réseau hexagonal 21 et 22+31.

#### 4.1.2.2 Simulations des diagrammes de diffraction

**Simulation du diagramme des nanotubes de carbone** Nous avons simulé le diagramme de diffraction des nanotubes K57 en utilisant le modèle décrit dans le chapitre précédent. De plus, afin d'améliorer l'accord entre le profil expérimental et la simulation, nous avons choisi d'ajouter un fond arbitraire dû à la porosité de l'échantillon dans la zone des petits vecteurs de diffusion, ainsi qu'une courte zone au-delà de  $1.6\text{\AA}^{-1}$  due au pied du pic des impuretés de graphite. Le meilleur accord (voir figure 4.8) est obtenu pour un diamètre moyen des tubes de  $\langle\Phi_T\rangle$  de  $1.42\text{nm}$ , une largeur de distribution (FWHM) de  $0.2\text{nm}$  et un nombre de 19 tubes par fagots. Ces paramètres structuraux seront utilisés pour les simulations du diagramme de diffraction des peapods.

**Simulation du diagramme des peapods de  $C_{70}$**  Pour réaliser l'analyse du diagramme de diffraction des peapods, nous avons besoin de définir deux diamètres critiques des nanotubes :

- le diamètre minimal permettant l'encapsulation des fullerènes dans le tube noté  $\Phi_{enc}$
- le diamètre de changement d'orientation noté  $\Phi_{LS}$ .

Pour rappel, nous supposons que les fullerènes prennent l'orientation lying dans les tubes de petits diamètres et l'orientation standing dans les nanotubes diamètres plus larges. L'intensité totale sera l'addition d'une intensité provenant des nanotubes vides  $I_{p,NT}^{\Phi_T}(Q)$  possédant des diamètres inférieurs à  $\Phi_{enc}$ , de l'intensité des peapods de fullerènes lying  $I_{p,Ly}^{\Phi_T}(Q)$  pour les tubes de diamètres compris entre  $\Phi_{enc}$  et  $\Phi_{LS}$ , et celle des peapods de fullerènes standing  $I_{p,St}^{\Phi_T}(Q)$  pour les tubes de diamètres supérieurs à  $\Phi_{LS}$ . L'intensité totale s'écrit :

$$\begin{aligned}
 I^{peapods}(Q) &= \int_0^{\Phi_{enc}} d\Phi_T . p(\Phi_T) . I_{p,NT}^{\Phi_T}(Q) \\
 &+ \int_{\Phi_{enc}}^{\Phi_{LS}} d\Phi_T . p(\Phi_T) . I_{p,Ly}^{\Phi_T}(Q) \\
 &+ \int_{\Phi_{LS}}^{\infty} d\Phi_T . p(\Phi_T) . I_{p,St}^{\Phi_T}(Q)
 \end{aligned} \tag{4.1.16}$$

Le terme  $p(\Phi_T)$ , représente la distribution de diamètres des tubes dans l'échantillon ; elle est identique à celle déterminée pour les nanotubes de carbone vides. Nous avons

décidé d'ajouter un fond arbitraire, noté  $BG(Q)$ , à la simulation afin de nous rapprocher le plus possible du profil expérimental. L'intensité totale diffusée par l'échantillon de peapods sera :

$$I_{sim}^{peapods}(Q) = \alpha I^{peapods}(Q) + BG(Q) \quad (4.1.17)$$

Le meilleur accord entre le profil expérimental et la simulation est présenté sur la figure 4.8. Ce résultat est obtenu en jouant sur tous les paramètres selon une procédure "essai-erreur" :

- Le choix du diamètre d'encapsulation  $\Phi_{enc}$  permet de tenir compte d'une proportion plus ou moins importante de nanotubes vides et influe donc sur la position et l'intensité de la raie 10.
- Le diamètre de changement d'orientation  $\Phi_{LS}$  influe sur la proportion des peapods lying par rapport aux peapods standing et a donc un effet sur l'intensité des pics de Bragg associés.
- Le taux de remplissage  $p$  influe sur l'intensité des pics de Bragg des chaînes de fullerènes ainsi que sur l'intensité et la position de la raie 10. Par hypothèse, nous l'avons choisi identique pour les deux types de fullerènes.
- Finalement, le choix du paramètre de maille influe à la fois sur la position et l'intensité des pics de diffraction des chaînes de fullerènes.

Nous avons pu estimer le diamètre critique de changement d'orientation à  $\Phi_{LS} = 1.42\text{nm}$ . Les autres paramètres structuraux sont répertoriés dans le tableau 4.2

$\langle\Phi\rangle nm$	FWHM $nm$	Nbre tubes/fagot	$\Phi_{enc} nm$	$\Phi_{LS} nm$	$L_{Ly}$	$L_{St}$	p
1.42	0.2	19	1.32	1.42	11	9.8	0.9

TAB. 4.2 – Paramètres structuraux des peapods de  $C_{70}$  issus de la simulation.

Compte tenu de la qualité de la donnée expérimentale, notamment la forte influence du fond descendant à petits  $Q$  sur les pics de périodicité des chaînes de fullerènes, il était nécessaire de déterminer les incertitudes sur le diamètre  $\Phi_{LS}$  que nous avons déterminé. Nous avons donc fait varier  $\Phi_{LS}$  en gardant tous les autres paramètres de simulation identiques. La figure 4.9 présente les simulations obtenues pour 4 valeurs de diamètre  $\Phi_{LS} = 1.36, 1.40, 1.44$  et  $1.48\text{nm}$ .

Dans le cas  $\Phi_{LS} = 1.36\text{nm}$ , le pic de périodicité des chaînes lying est quasiment éteint et le pic de périodicité des chaînes standing est bien trop intense. La simulation  $\Phi_{LS} = 1.48\text{nm}$  donne un accord correct sur l'intensité du pic de périodicité lying sans toutefois rendre compte de l'intensité du pic standing. Ces valeurs de diamètres sont donc exclues.

Deux simulations,  $\Phi_{LS} = 1.40\text{nm}$  et  $\Phi_{LS} = 1.44\text{nm}$  donnent des résultats en accord avec la donnée expérimentale, les pics de périodicité ayant sensiblement les mêmes intensités. Nous définissons ces valeurs de diamètres comme les incertitudes par rapport à

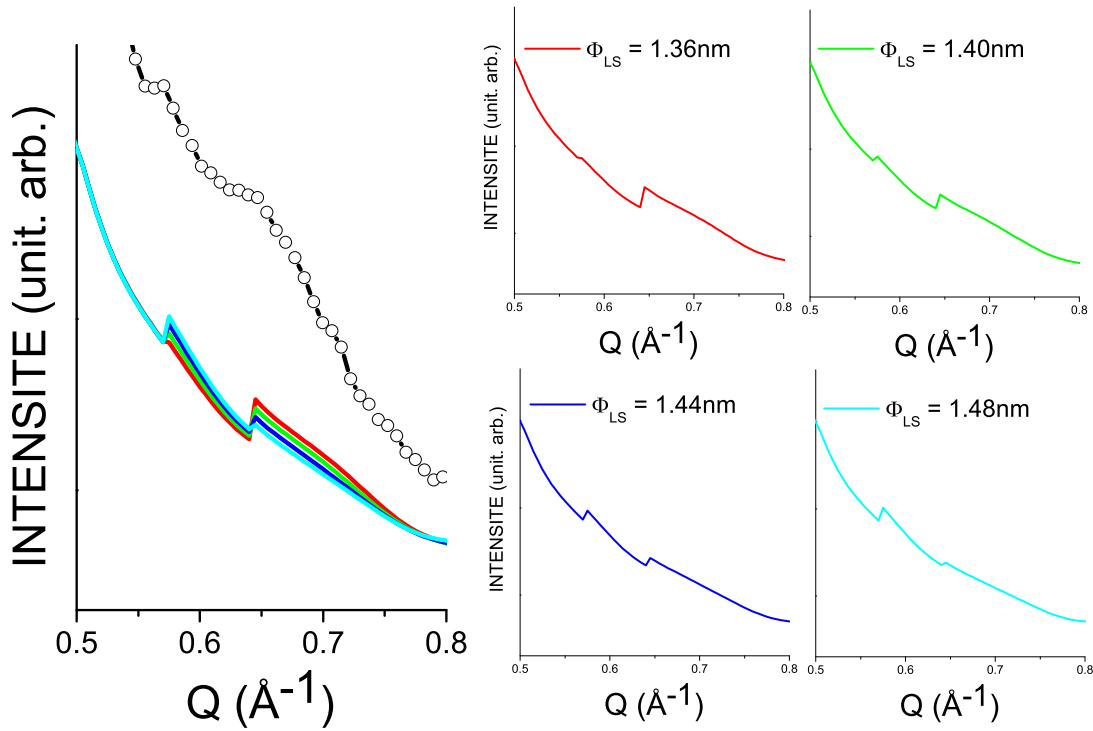


FIG. 4.9 – A gauche : Diagramme de diffraction expérimental (cercle+ligne) et les simulations dépendantes du diamètres de changement d'orientation  $\Phi_{LS}$ . A droite : détail des simulations montrant l' évolution des intensités des pics de périodicité.

$\Phi_{LS} = 1.42nm$  soit  $\Phi_{LS} = 1.42nm \pm 0.02nm$ . En tenant compte des diamètres d'encapsulation et de changement d'orientation, nous sommes en mesure d'estimer les proportions de nanotubes vides, de peapods lying et de peapods standing. Ces données sont répertoriées dans la table 4.3 qui contient également les proportions pour chaque simulation.

$\Phi_{LS} nm$	Nanotubes vides %	Peapods Lying %	Peapods Standing%
1.36	12	12	76
1.40	12	29	59
1.42	12	38	50
1.44	12	47	41
1.48	12	64	24

TAB. 4.3 – Proportion des peapods lying et standing en fonction de la coupure  $\Phi_{LS}$ .

Pour conclure, nous allons détailler les contributions à l'intensité diffractée de chaque population de l'échantillon de peapods, voir figure 4.10.

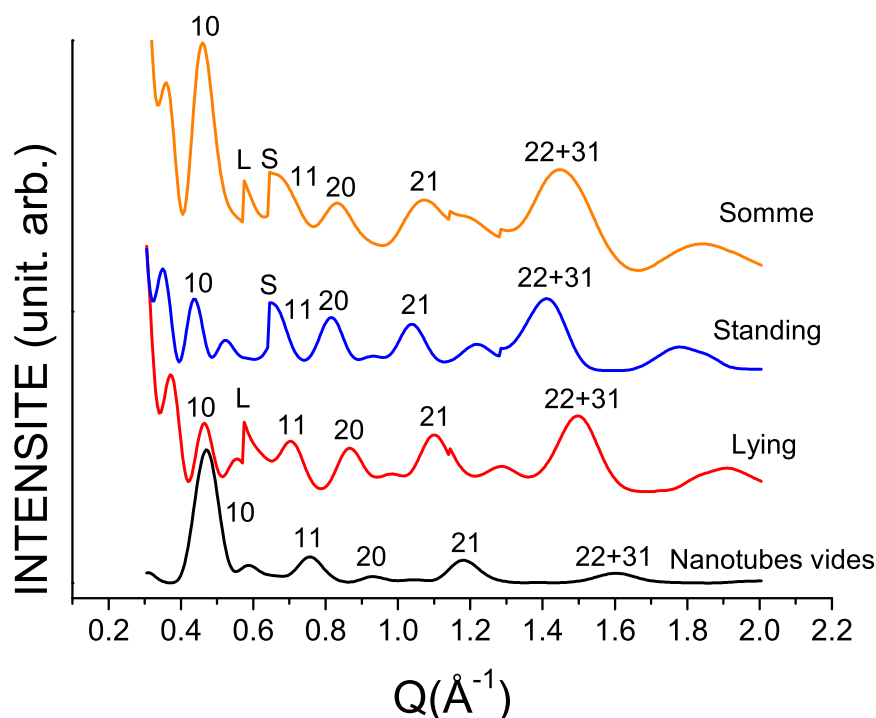


FIG. 4.10 – Simulations des intensités diffractées par les nanotubes vides, peapods lying et standing.

La première contribution provient des nanotubes vides ayant des diamètres inférieurs à  $1.32\text{nm}$ . Bien qu'ils ne soient présents qu'à hauteur de 12% dans l'échantillon, ils donnent une contribution importante à la raie 10. La seconde contribution provient des peapods lying. Puisque le paramètre de maille est relativement grand, ( $1.1\text{nm}$ ), et que les nanotubes sont de petits diamètres et donnent donc des pics de Bragg à grands  $Q$ , le pic de périodicité se détache particulièrement du pic 11 du réseau hexagonal et l'on peut distinguer sa forme typique de "dent de scie". Finalement, la dernière contribution vient des peapods standing. Contrairement aux peapods lying, le pic de périodicité des chaînes est confondu avec le pic 11 des tubes car le paramètre de maille est plus petit et que les nanotubes concernés sont plus larges et diffractent à plus petits  $Q$ . La somme de ces trois contributions présente une raie 10 assez intense tout comme les pics de périodicité des chaînes. On se rend compte qu'une fois le bruit de fond arbitraire additionné, les pics de périodicités des chaînes semblent inclinés vers la droite et moins intenses (voir figure 4.9).

#### 4.1.2.3 Conclusion

Nous avons étudié la diffraction des rayons X sur poudre de fagots de peapods de  $C_{70}$ . Nous avons établi un formalisme analytique permettant de calculer l'intensité diffractée par une poudre de peapods. L'étude du désordre orientationnel des fullerènes standing a



été évoqué mais la contribution induite de diffusion diffuse, négligeable devant la diffraction, n'a pas été retenue comme pertinente dans les simulations.

Par ailleurs, les effets de modulation d'intensité des pics de Bragg liés à la structure des chaînes ont été étudiés en comparant les facteurs de forme lying et standing au facteur de forme sphérique. Nous avons conclu que les différences étaient telles qu'on ne pouvait négliger les effets d'orientation des fullerènes dans le tube.

Finalement, la simulation du diagramme de diffraction expérimental nous a permis de déterminer le diamètre de changement de l'orientation lying à l'orientation standing des fullerènes  $C_{70}$ . Ce diamètre est estimé à  $\Phi_{LS} = 1.42nm \pm 0.02nm$  en accord avec la littérature. Nous avons également pu estimer les proportions de tubes vides, de peapods lying et peapods standing dans l'échantillon à respectivement 12, 38 et 50%.

### 4.1.3 Diffraction des électrons

La diffraction des rayons X a donné des résultats statistiques sur un échantillon de poudre de dimension macroscopique. La microscopie électronique va nous permettre de sonder individuellement les fagots de peapods à l'échelle locale.

#### 4.1.3.1 Diffraction par un fagot de peapods

D'après le formalisme que nous avons développé au début de ce chapitre, l'intensité diffractée par un fagot de peapods de fullerènes  $C_{70}$  s'écrit

$$I_{fagot}(\vec{Q}) = \frac{2\pi}{L^2} \left[ \sum_{i,j} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij}) [\pi \Phi_T L \sigma_T J_0\left(\frac{Q_{\perp} \Phi_T}{2}\right) + p F_{C_{70}}(\vec{Q})]^2 \delta(Q_z) \right. \\ \left. + N_f \sum_{k=-\infty, k \neq 0}^{\infty} p^2 F_{C_{70}}(\vec{Q})^2 \delta(Q_z - 2\pi k/L) \right] \quad (4.1.18)$$

en tenant compte du facteur de diffusion atomique du carbone pour une interaction électron-électron,  $F_{C_{70}}$  est le facteur de forme du fullerène  $C_{70}$  dans l'orientation Lying 4.1.3 ou standing 4.1.5.

#### 4.1.3.2 Analyse d'un cliché de diffraction électronique

La figure 4.11 présente un cliché de diffraction électronique obtenu sur un fagot de peapods  $C_{70}$ . Nous pouvons décomposer ce cliché en trois parties.

Premièrement, on remarque une ligne intense dotée de fortes modulations et notée  $l = 0$ . Cette ligne est appelée ligne "équatoriale" et correspond à l'intersection du plan  $l = 0$  avec la sphère d'Ewald. Ce plan est défini dans l'équation 4.1.18 par le terme dépendant de  $\delta(Q_z)$ . Ce terme exprime les interférences du réseau hexagonal des fagots modulées par le facteur de forme de la maille élémentaire du peapods.

Ensuite, il apparaît deux lignes diffuses parallèles à la ligne équatoriale. Ces lignes correspondent à la projection des plans diffus indicés  $l = 1$  et  $l = 2$  définis dans l'équation

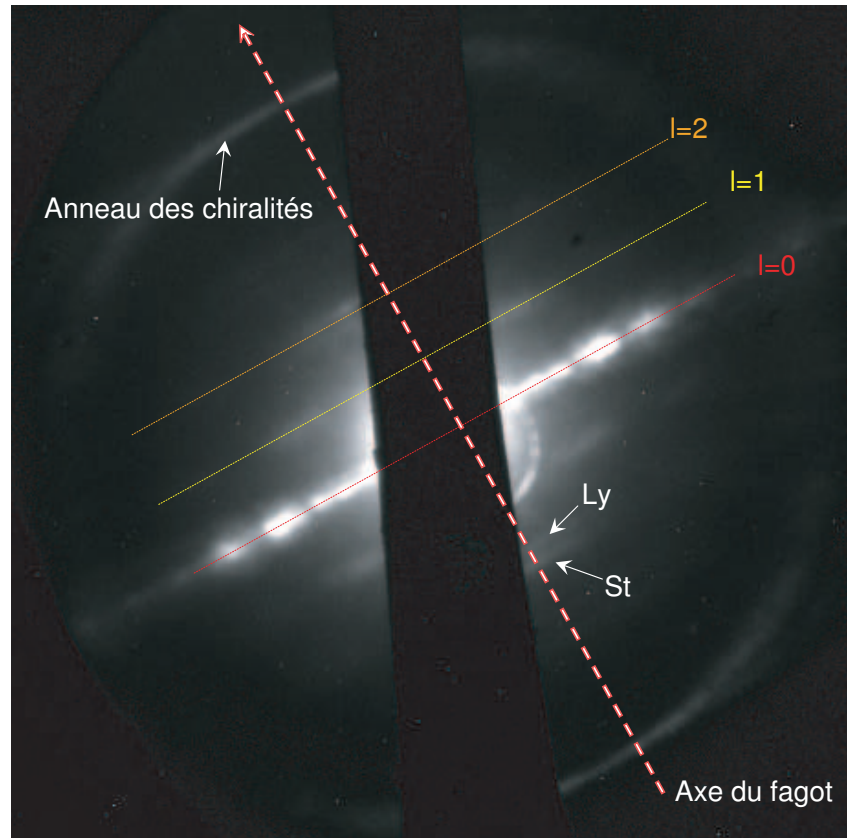


FIG. 4.11 – Cliché de diffraction électronique d'un fagot de peapods  $C_{70}$ .

4.1.18 par le second terme dépendant de  $\delta(Q_z - 2\pi k/L)$  pour des valeurs de  $k = 1$  et  $k = 2$ . Ces termes expriment les modulations du facteur de forme du fullerène  $C_{70}$  en  $Q_z = \frac{2\pi}{L}$  et  $Q_z = \frac{4\pi}{L}$ .

Finalement, on observe un anneau de rayon  $Q = 2.95\text{\AA}^{-1}$  correspondant à la diffraction par les plans d'atomes 10, 11 et autres plans équivalents du réseau hexagonal d'atomes de carbone à la surface des tubes (chapitre 3 dans la référence [24]). Cet anneau peut servir d'étalon pour la mesure de la distance des plans diffus  $l \neq 0$ .

Le cliché de diffraction présenté dans la figure 4.11 est en réalité un cliché obtenu sur un fagot large formé par la jonction de deux fagots différents. Il s'est avéré que le fagot final possédait les orientations lying et standing. C'est pourquoi on observe deux plans  $l = 2$ . Le premier plan  $l = 2$  rencontré en partant de la ligne équatoriale, correspond au plus grand paramètre de maille donc aux chaînes lying (noté Ly). Le second correspond aux

chaînes standing de plus petit paramètre de maille (noté St).

$$Q_{\perp} = \sqrt{Q^2 - Q_z^2} \quad (4.1.19)$$

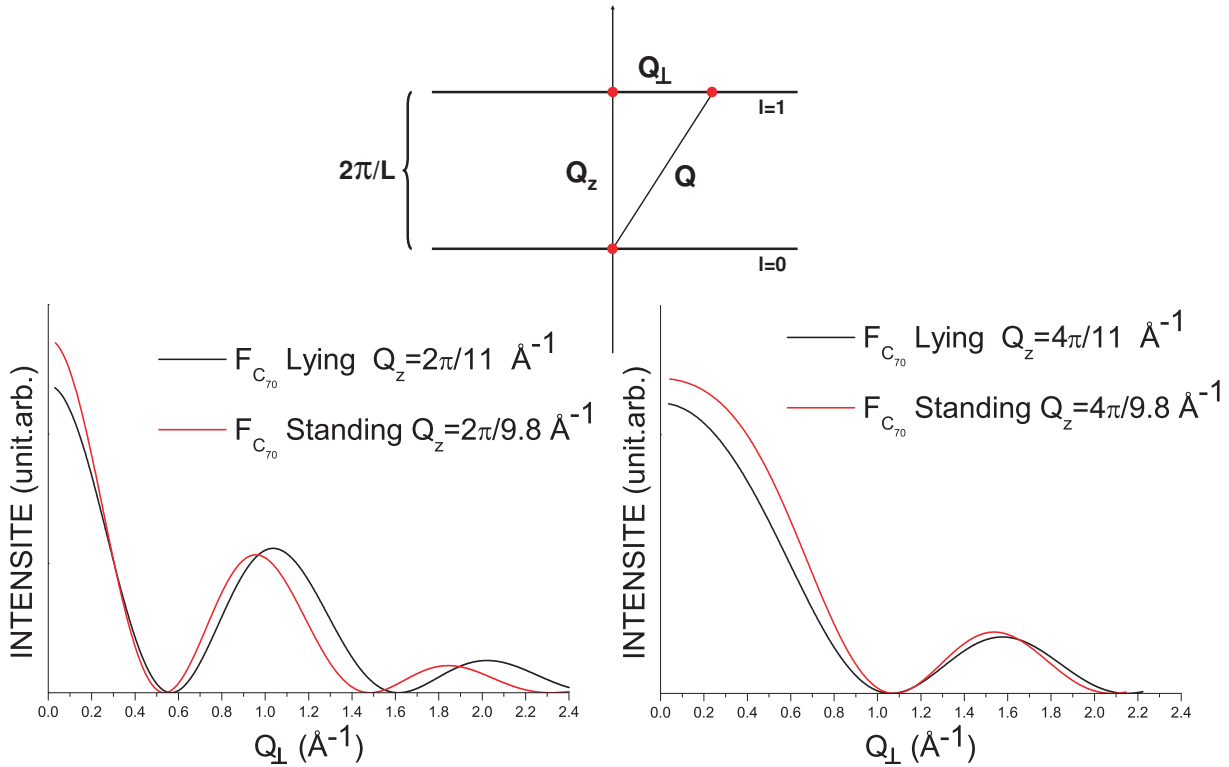


FIG. 4.12 – Modulations de l'intensité diffusée par un fullerène  $C_{70}$  en orientation lying et standing pour les plans  $l = 1$  (à gauche) et  $l = 2$  (à droite)

Pour aller plus loin dans l'analyse des clichés de diffraction électronique, nous avons simulé les modulations d'intensités diffusées dans les plans  $l$  non nuls. Ces intensités sont comme nous l'avons vu précédemment liées au facteur de forme des fullerènes  $C_{70}$  et donc dépendantes des orientations. La figure 4.12 présente les simulations des modulations d'intensité des facteurs de forme lying et standing en fonction de  $Q_{\perp}$  pour les plans  $l = 1$  et  $l = 2$ . Le schéma rappelle la relation liant  $Q$ ,  $Q_z$  et  $Q_{\perp}$ .

Comme nous pouvons le constater, la différence est notable en ce qui concerne le plan  $l = 1$  où il existe un net décalage de position des modulations des facteurs de formes lying et standing. Dans le plan  $l = 2$  les modulations sont quasiment identiques.

En outre, il est attendu que les fullerènes de  $C_{70}$  adoptent des orientations intermédiaires entre lying et standing (voir partie 3 de ce chapitre et [70]). Il est tout à fait envisageable que certaines de ces orientations induisent des chaînes dont les paramètres de maille soient proches du paramètre de maille lying ou standing. Or de telles orientations de fullerènes devraient donner des modulations typiques dans le plan  $l = 1$  différentes des modulations lying et standing. L'étude des modulations d'intensité en fonction de la composante

perpendiculaire de  $Q$  notée  $Q_{\perp}$  dans le plan  $l = 1$ , nous semble un outil adapté pour déterminer l'orientation des fullerènes dans les tubes.

Nous avons donc essayé de confirmer l'existence de ces orientations intermédiaires. Malheureusement, nous avons rencontré de nombreuses difficultés lors de nos expériences de diffraction électronique notamment dans la résolution des lignes diffuses  $l = 1$  et  $l = 2$ . Nous n'avons d'une part pas pu mettre en évidence ces orientations intermédiaires, et d'autre part, nous avons majoritairement trouvé des phases lying et standing en accord avec Hirahara *et al.* [43]. La question des orientations intermédiaires des fullerènes  $C_{70}$  reste ouverte et nécessite de nouvelles expériences.

## 4.2 Énergie des peapods de $C_{70}$

### 4.2.1 Le potentiel de van der Waals

La cohésion des peapods est régie par les forces de van der Waals. Ces forces maintiennent les tubes en fagot, et les fullerènes à l'intérieur des tubes sur une structure unidimensionnelle. Ces forces de van der Waals peuvent être modélisées à l'aide du potentiel de Lennard-Jones (6-12), composé de deux termes traduisant une composante de forces attractives (6) et une autre liée aux forces répulsives (12).

$$u(x) = -\frac{A}{x^6} + \frac{B}{x^{12}} \quad (4.2.1)$$

Ce potentiel a été utilisé pour déterminer l'organisation, la position ainsi que l'orientation des fullerènes à l'intérieur des nanotubes de carbone [71, 72, 73], ou avec un potentiel de Lennard-Jones modifié [74, 75]. Par ailleurs, l'organisation des fullerènes à l'intérieur des nanotubes de carbone a été discutée au cours de travaux basés sur des simulations de dynamique moléculaire ou de Monte-Carlo [76, 77, 78] ainsi que sur des calculs de fonctionnelle de densité électronique et d'énergie électronique totale (que l'on notera par la suite TEES) [67, 66, 65]. Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier théoriquement l'organisation et l'orientation des fullerènes de  $C_{70}$  insérés dans les nanotubes de carbone en utilisant le modèle de van der Waals.

Dans le cas des peapods de  $C_{60}$ , Girifalco *et al.* [72] ont utilisé le potentiel de Lennard-Jones (6-12) et ont défini les structures de plus basse énergie en fonction du diamètre des nanotubes ainsi que le diamètre d'insertion des fullerènes. Ils ont montré que le potentiel de van der Waals était performant pour décrire la structure des peapods. Toutefois, il est important de noter que le modèle de van der Waals et ses variantes ne peuvent expliquer toutes les propriétés physiques d'un système en interaction faible. Chaque potentiel est performant dans la description d'une propriété physique particulière mais ne permet de décrire l'ensemble des propriétés comme l'ont montré Ravy *et al.* [69].

Pour étudier les structures favorables des peapods de  $C_{70}$ , nous utiliserons le potentiel de van der Waals (6-12) et comme dans la référence [72], nous considérerons des valeurs différentes des constantes A et B selon que l'on considère l'interaction entre deux fullerènes, ou celle entre un fullerène et un tube. Ces valeurs sont répertoriées dans la table 4.4. Par ailleurs, nous allons considérer un modèle homogène identique à celui utilisé dans la partie diffraction des rayons X. Les nanotubes sont considérés comme des cylindres infiniment

Interaction	A(eVÅ <sup>6</sup> )	B(eVÅ <sup>12</sup> )
Fullerène-fullerène	20.0	34.8 10 <sup>3</sup>
Tube-fullerène	17.4	29.0 10 <sup>3</sup>

TAB. 4.4 – Constantes utilisées dans les potentiels d'interactions fullerène-fullerène et tube-fullerène extraites de [72].

longs possédant une densité surfacique atomique homogène  $\sigma = 0.37 \text{ atomes}/\text{Å}^2$ . De la même manière, le fullerène est composé de 9 anneaux possédant une densité atomique linéaire ( voir fig. 4.1).

Dans le cadre de l'approximation homogène l'énergie d'interaction entre deux fullerènes est la somme des énergies d'interactions de tous les cercles définissant les molécules. Cette énergie s'écrit :

$$E_{full-full} = \sum_{\nu, \mu=0}^8 n_\nu n_\mu \int \int u(x) dl_{1,\nu} dl_{2,\mu} \quad (4.2.2)$$

où  $x$  est la distance entre deux éléments linéaires  $dl_{1,\nu}$  et  $dl_{2,\mu}$  sur les cercles indicés  $\nu$  et  $\mu$  respectivement des molécules 1 et 2.

De la même manière, l'énergie d'interaction entre un tube et un fullerène est la somme des énergies d'interactions de l'ensemble des anneaux avec la paroi homogène du tube et s'écrit :

$$E_{tube-full} = \sigma_T \sum_{\nu=0}^8 n_\nu \int \int u(x) dl_\nu d\Sigma \quad (4.2.3)$$

où  $x$  représente la distance entre un élément linéaire  $dl_\nu$  du fullerène et un élément de surface de la paroi du nanotube  $d\Sigma$ .

Nous tiendrons compte des orientations lying et standing et nous considérerons les molécules sur l'axe des tubes en négligeant les structures complexes rencontrées dans les nanotubes de grands diamètres comme la structure zigzag et hélice simple, double et triple [76, 77]. De plus, à cause de la rapide baisse de l'interaction de van der Waals en fonction de la distance, nous négligerons les interactions seconds voisins, ainsi que les interactions entre fullerènes appartenant à des tubes différents dans le fagot. L'énergie totale par fullerène dans un nanotube s'écrit :

$$E_{tot} = E_{full-full} + E_{full-tube} \quad (4.2.4)$$

Nous allons à présent discuter de chaque terme de l'égalité en fonction des orientations lying et standing des fullerènes.

## 4.2.2 Énergie d'interaction tube-fullerène

### 4.2.2.1 Formalisme mathématique

Dans la formule 4.2.3 la variable  $x$  est la distance séparant un site M d'interaction du fullerène dans l'orientation lying ou standing et un site P de la paroi du nanotube. Dans l'approximation homogène, un site d'interaction du fullerène lying aura pour coordonnées (voir figure 4.2) :

$$M \begin{vmatrix} R_{\nu\perp} \cos(\varphi_\nu) \\ R_{\nu\perp} \sin(\varphi_\nu) \\ \xi_\nu \end{vmatrix}$$

où  $\varphi$  indique la position du point M sur le cercle  $\nu$  voir figure 4.2.

Un site d'interaction du fullerène standing aura pour coordonnées :

$$M \begin{vmatrix} \xi_\nu \cos(\varphi_{mol}) - R_{\nu\perp} \cos(\varphi_\nu) \sin(\varphi_{mol}) \\ -\xi_\nu \sin(\varphi_{mol}) + R_{\nu\perp} \cos(\varphi_\nu) \cos(\varphi_{mol}) \\ R_{\nu\perp} \sin(\varphi_\nu) \end{vmatrix}$$

Un point P sur la paroi du nanotube a pour coordonnées

$$P \begin{vmatrix} \frac{\Phi_T}{2} \cos(\varphi) \\ \frac{\Phi_T}{2} \sin(\varphi) \\ \xi \end{vmatrix}$$

où  $\Phi_T$  représente le diamètre du nanotube.

La distance MP vaut :

$$MP = \sqrt{(X_P - X_M)^2 + (Y_P - Y_M)^2 + (Z_P - Z_M)^2}$$

Nous obtenons donc des expressions de la forme

$$MP^2 = F(\Phi_T, R_{\nu\perp}, \varphi, \varphi_{mol}) + (\xi - \xi_\nu)^2$$

pour un fullerène lying et

$$MP^2 = G(\Phi_T, R_{\nu\perp}, \varphi, \varphi_{mol}) + (\xi - R_{\nu\perp} \sin(\varphi_\nu))^2$$

pour un fullerène standing.

La variable  $\xi$  varie de  $-\infty$  à  $+\infty$ . L'intégration sur  $\xi$  peut se faire analytiquement en utilisant la formule de récurrence

$$\int \frac{dz}{(a + z^2)^{n+1}} = \frac{z}{2na(a + z^2)^n} + \frac{2n-1}{2na} \int \frac{dz}{(a + z^2)^n}$$

Nous obtenons

$$E_{tube-full} = \frac{\pi\Phi_T\sigma_T}{2} \sum_{\nu=0}^4 R_{\nu\perp} n'_\nu \int_0^{2\pi} d\varphi_\nu \int_0^{2\pi} d\varphi \left[ -\frac{3A}{8f^{\frac{5}{2}}} + \frac{63B}{256f^{\frac{11}{2}}} \right]$$

où  $f = F$  pour un fullerène lying et  $f = G$  pour un fullerène standing;  $n'_0 = n_0$  et  $n'_\nu = 2n_\nu$  pour  $\nu = 1 - 4$ . L'intégration se fait de façon numérique sur les variables  $\varphi$  et  $\varphi_\nu$ .

#### 4.2.2.2 Résultats

La figure 4.13 représente l'évolution de l'énergie d'interaction tube-fullerène  $C_{70}$  lying et standing en fonction du diamètre du nanotube et en supposant les molécules fixées sur l'axe du nanotube.

Nous pouvons extraire premièrement, la valeur minimale du diamètre du nanotube de carbone qui autorise l'insertion du fullerène. Cette énergie d'interaction a été appelée "potentiel d'entrée" dans [72] ou bien "énergie de réaction pour l'encapsulation des fullerènes" dans [66, 65]. Cette énergie peut s'interpréter selon le processus :

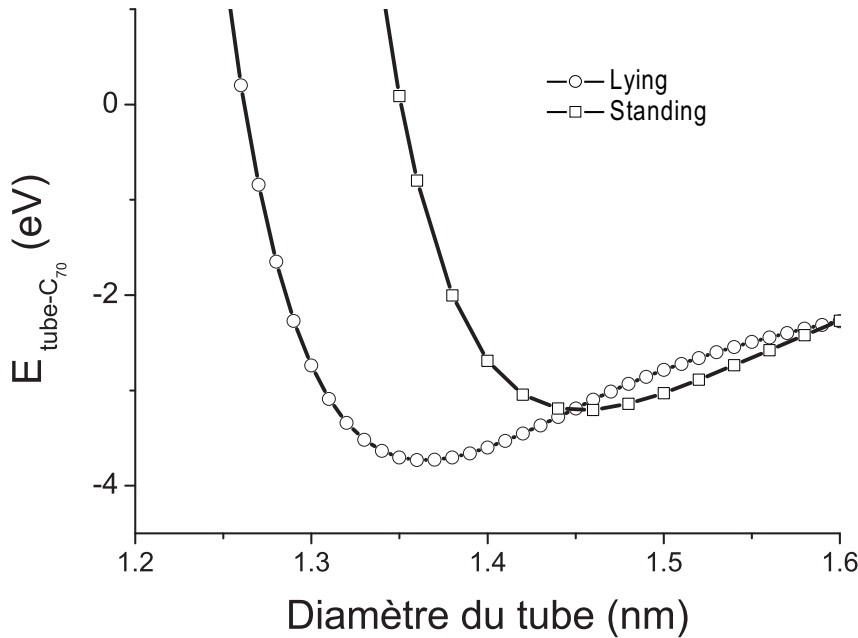


FIG. 4.13 – Énergie d'interaction tube-fullerène en fonction du diamètre du tube.

Le diamètre minimum assurant l'encapsulation  $\Phi_{enc}$  des  $C_{70}$  est défini quand l'énergie d'interaction tube-fullerène devient exothermique c'est à dire quand le terme d'attraction et le terme de répulsion s'annulent exactement,  $E_{tube-full} = 0\text{eV}$ . D'après la figure 4.13,

$$\Phi_{enc} = 1.26nm.$$

En outre, on remarque que l'énergie, tube-fullerène lying, devient supérieure à celle tube-fullerène standing pour une valeur de diamètre  $\Phi_T = 1.45nm$ . Ceci traduit le fait qu'au delà de cette valeur de diamètre, la structure d'énergie minimale, donc la plus stable, est la configuration standing dans les nanotubes. Nous retrouvons de ce fait, le résultat présenté dans [65] et retrouvé expérimentalement, à savoir que les fullerènes prennent l'orientation lying dans les tubes de petits diamètres et l'orientation standing dans les tubes de grands diamètres.

### 4.2.3 Énergie d'interaction fullerène-fullerène

#### 4.2.3.1 Formalisme mathématique

Nous rappelons les coordonnées de deux fullerènes  $\nu$  et  $\mu$  dont les centres de masses sont situés sur un même axe. Pour deux fullerènes lying nous avons

$$M \begin{vmatrix} R_{\nu\perp} \cos(\varphi_\nu) \\ R_{\nu\perp} \sin(\varphi_\nu) \\ \xi_\nu \end{vmatrix}$$

et

$$P \begin{vmatrix} R_{\mu\perp} \cos(\varphi_\mu) \\ R_{\mu\perp} \sin(\varphi_\mu) \\ \xi_\mu + L \end{vmatrix}$$

Le degré de liberté est donné à un seul fullerène, lui permettant de se déplacer le long de l'axe z confondu avec les axes longs respectifs des deux fullerènes lying.

Pour des fullerènes standing, nous trouvons

$$M \begin{vmatrix} \xi_\nu \cos(\varphi_{mol}) - R_{\nu\perp} \cos(\varphi_\nu) \sin(\varphi_{mol}) \\ -\xi_\nu \sin(\varphi_{mol}) + R_{\nu\perp} \cos(\varphi_\nu) \cos(\varphi_{mol}) \\ R_{\nu\perp} \sin(\varphi_\nu) \end{vmatrix}$$

et

$$P \begin{vmatrix} \xi_\mu \cos(\varphi_{mol}) - R_{\mu\perp} \cos(\varphi_\mu) \sin(\varphi_{mol}) \\ -\xi_\mu \sin(\varphi_{mol}) + R_{\mu\perp} \cos(\varphi_\mu) \cos(\varphi_{mol}) \\ R_{\mu\perp} \sin(\varphi_\mu) + L \end{vmatrix}$$

Nous laissons aux fullerènes un degré de liberté supplémentaire à savoir la rotation selon l'angle  $\varphi_{mol}$ . Les intégrations se font numériquement sur les variables  $\varphi_{mol}$ ,  $L$ ,  $\varphi_\nu$  et  $\varphi_\mu$ .

#### 4.2.3.2 Résultats

La figure 4.14 présente l'évolution des énergies d'interactions lying-lying et standing-standing. Nous précisons que les centres de masses des fullerènes sont fixés sur un même axe et que seule la distance inter-fullerène  $L$  est variable.

La distance d'équilibre des chaînes de fullerènes lying est  $L_{lying} = 1.13nm$  et pour les fullerènes standing est  $L_{standing} = 1.01nm$ . De plus l'énergie par fullerène d'une chaîne



standing ( $-0.36eV$ ) est inférieure à celle d'une chaîne lying ( $-0.26eV$ ) et par conséquent plus stable. Dans une chaîne isolée, les fullerènes vont prendre l'orientation standing au dépend de celle lying. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans l'orientation standing, la surface d'interaction est plus importante que dans l'orientation lying ce qui entraîne une minimisation plus importante de l'énergie d'interaction.

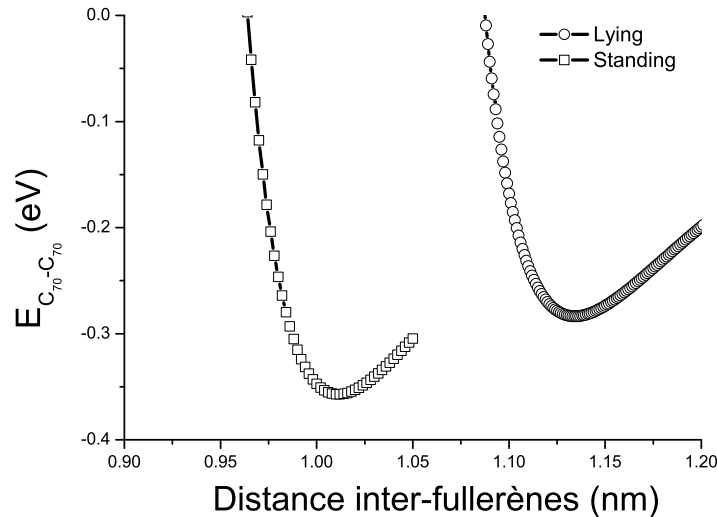


FIG. 4.14 – Energies d'interactions lying-lying et standing-standing en fonction de la distance inter-fullerènes  $L$ .

Nous avons considéré dans le cas des fullerènes standing un degré de liberté supplémentaire à savoir l'angle  $\Psi$  défini comme la différence entre les angles d'orientations  $\varphi_{mol}$  respectifs des deux fullerènes. La figure 4.15a) est une représentation tridimensionnelle de l'énergie d'interaction entre deux fullerènes standing en fonction de la distance inter-fullerène et de l'angle  $\Psi$ . Les graphes 4.15b), c) et d) donnent l'évolution de l'énergie d'interaction en fonction de l'angle  $\Psi$  pour des distances inter-fullerènes  $L = 0.96$ ,  $1.00$ , et  $1.01$  nm. On constate que pour une distance interfullerènes de  $0.96$  nm, l'énergie d'interaction est toujours positive ce qui traduit la répulsion des fullerènes. En effet, pour les courtes distances, la partie répulsive du potentiel de Lennard-Jones est prépondérante. Afin de minimiser cette répulsion, les fullerènes s'orientent perpendiculairement. Pour les cas c) et d), les énergies d'interactions sont négatives traduisant la stabilité des chaînes de fullerènes. La structure la plus stable est atteinte pour un paramètre de maille de  $1.01$  nm et un angle  $\Psi = 0^\circ$ . Ceci correspond à des molécules standing parfaitement parallèles. Quand on raccourcit légèrement le paramètre de maille à  $1.00$  nm, les molécules forment un angle d'environ  $30^\circ$  pour minimiser l'énergie d'interaction.

Toutefois, la dépendance en  $\Psi$  de l'énergie d'interaction est extrêmement faible puisque pour le paramètre de maille  $L = 1.01$  nm, la différence d'énergie entre la configuration la plus stable  $\Psi = 0^\circ$  et la moins favorable  $\Psi = 90^\circ$  n'est que de  $1$  meV. Ceci implique qu'à température ambiante les fullerènes standing dans les nanotubes de carbone présentent

toutes les orientations  $\varphi_{mol}$ ,  $300K \simeq 0.026eV \gg 0.001eV$ . Ce résultat justifie l'hypothèse du désordre orientationnel que nous avons formulée lors du calcul de l'intensité diffractée par un fagot de peapods de fullerènes standing.

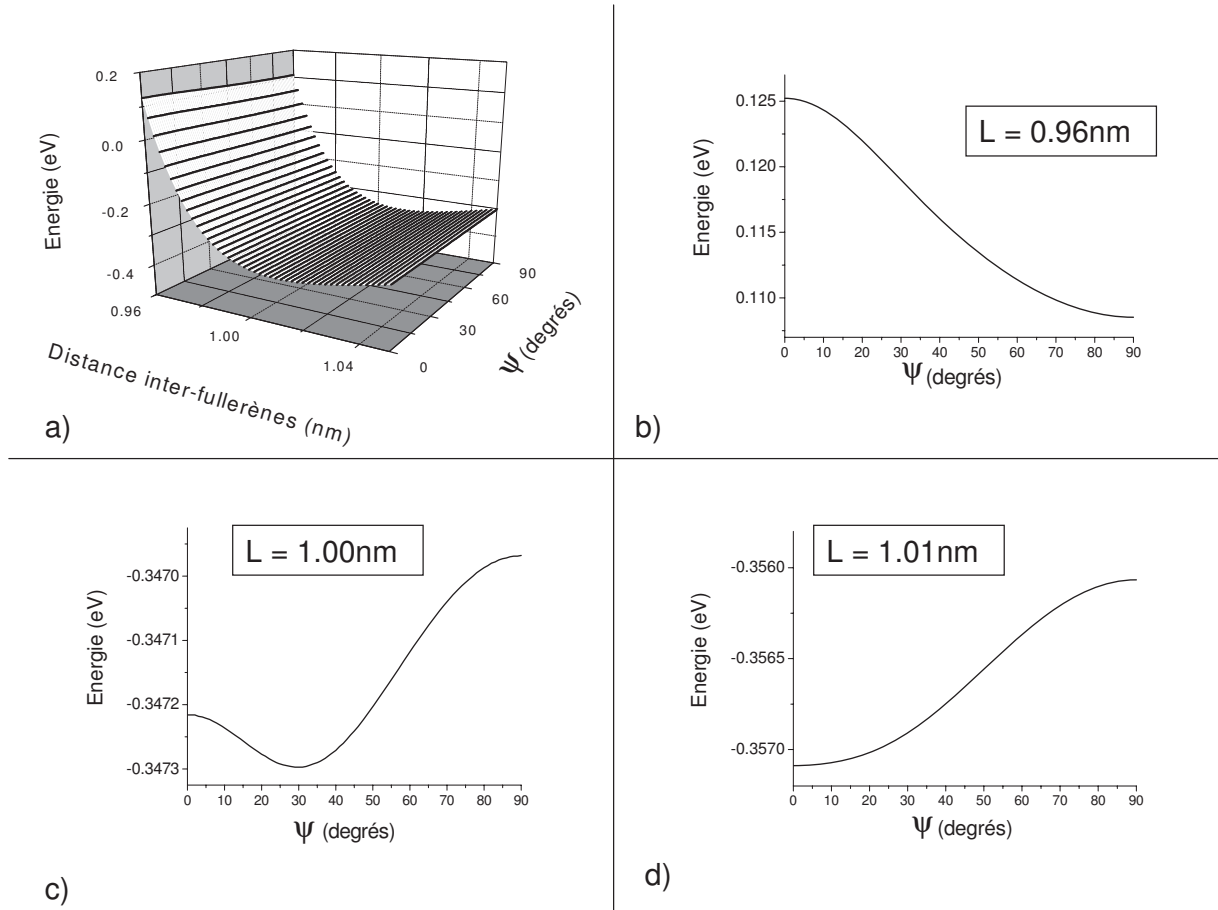


FIG. 4.15 – Evolution de l'énergie d'interaction standing-standing en fonction du paramètre de maille  $L$  et de l'angle d'orientation dans le plan  $\varphi_{mol}$ . a) représentation tridimensionnelle. b) c) et d) évolution de l'énergie en fonction de  $\varphi_{mol}$  pour des valeurs de  $L$  fixes.

#### 4.2.4 Énergie totale d'interaction

L'énergie totale est la somme des énergies d'interactions fullerène-fullerène et tube-fullerène. Elle est représentée dans la figure 4.16 pour les cas peapods lying et standing. On remarque que le point où l'énergie totale du peapods standing est inférieure à celle lying, c'est-à-dire quand la structure standing est favorable devant celle lying, est légèrement déplacé vers les plus petits diamètres en regard de la valeur déterminée pour les fullerènes isolés. Le diamètre de changement d'orientation vaut  $\Phi_{LS} = 1.44\text{nm}$ .

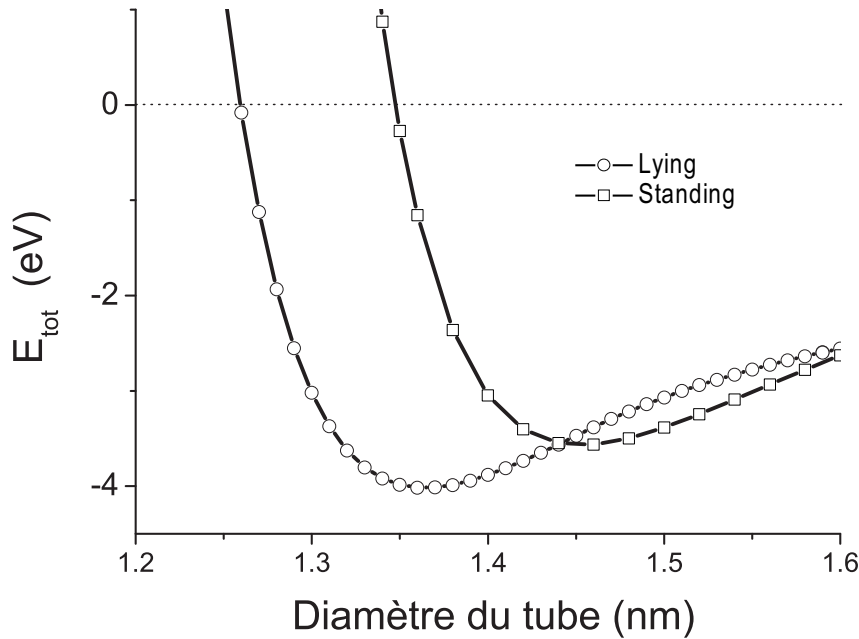


FIG. 4.16 – Evolution de l'énergie totale en fonction du diamètre des nanotubes.

#### 4.2.5 Discussion

Nous allons dans un premier temps comparer les résultats des calculs à ceux obtenus lors des expériences de diffusion des rayons X. Le diamètre critique  $\Phi_{LS}$  de changement d'orientation a été déterminé à 1.44nm d'après les calculs et  $1.42 \pm 0.02$ nm d'après nos résultats expérimentaux. Nous obtenons donc un bon accord. Toutefois, les calculs de minimisation d'énergies donnent de légèrement moins bons résultats quand on considère les paramètres de maille des chaînes de fullerènes. Nous obtenons  $L_{lying} = 1.13$ nm et  $L_{standing} = 1.01$ nm à comparer à  $L_{lying} = 1.10$ nm et  $L_{standing} = 9.8$ nm pour les expériences de DRX. Les calculs ont tendance à sur-estimer les distances inter-fullerènes.

Nous trouvons également un désaccord en ce qui concerne les diamètres d'encapsulation  $\Phi_{enc}$ . Le diamètre calculé est de 1.26nm alors que celui déduit des analyses de DRX est  $1.32 \pm 0.02$ nm. Nous devons ici nuancer ce désaccord car les calculs ne tiennent pas compte de la température. Or la synthèse des peapods est réalisée à 500°C. Les différences d'entropies des fullerènes à l'extérieur ou à l'intérieur des tubes doivent être prises en compte. L'entropie des fullerènes dans la phase gaz est supérieure à l'entropie à l'intérieur des tubes. L'insertion des fullerènes doit être effective pour une énergie  $E_{tube-full} = -T\Delta S$  où  $T$  est la température de sublimation des fullerènes et  $\Delta S$  représente la différence d'entropie des fullerènes dans la phase gaz et encapsulés dans le nanotube. Puisque  $E_{tube-full} = -T\Delta S < 0$ eV, l'encapsulation se produit pour des diamètres plus grands. Ceci peut expliquer la différence entre les calculs et les résultats expérimentaux.

Nous comparons dans les tables 4.5 et 4.6, les résultats obtenus par les méthodes TEES [65] (table 1 et figure 2 de cette référence) avec nos résultats obtenus avec le potentiel de van der Waals.

Les distances interfullerènes (voir table 4.5) semblent être mieux évaluées selon la méthode

orientation	TEES	vdW
Standing	0.99nm	1.01nm
Lying	1.11nm	1.13nm

TAB. 4.5 – Paramètres de maille lying et standing issus les simulations TEES et van der Waals.

$\Phi_T$	Standing				Lying			
	$E_{tube,full}(eV)$		$E_{tot}(eV)$		$E_{tube,full}(eV)$		$E_{tot}(eV)$	
	TEES	vdW	TEES	vdW	TEES	vdW	TEES	vdW
1.35	-0.47	0.09	-0.75	-0.27	-1.85	-3.70	-2.09	-3.96
1.43	-1.30	-3.14	-1.58	-3.5	-1.60	-3.37	-1.84	-3.63
1.51	-1.31	-2.96	-1.59	-3.32	-0.91	-2.72	-1.15	-2.98

TAB. 4.6 – Énergie d'interaction tube-fullerène et énergie totale d'interaction calculées par le modèle TEES [65] et par le modèle van der Waals pour les fullerènes  $C_{70}$  en orientations lying et standing dans les nanotubes de carbone.

TEES puisque les paramètres lying et standing sont estimés respectivement à 1.11nm et 0.99nm à comparer avec les paramètres expérimentaux 1.1nm et 0.98nm. Par contre, les valeurs des énergies d'interaction sont nettement différentes comme indiqué dans la table 4.6. Un tel écart sur les énergies calculées peut également être noté pour les calculs menés sur les peapods de  $C_{60}$ . Girifalco *et al.* ont déterminé à l'aide du potentiel de van der Waals une énergie d'encapsulation des fullerènes dans un tube (10,10) à  $E_{enc} = -3.25eV$  alors que Yoon *et al.*, avec une méthode ab-initio d'optimisation de structures, ont obtenu  $E_{enc} = -0.4eV$  [79]. La simulation rend difficilement compte des interactions faibles comme les forces de van der Waals.

En ce qui concerne le diamètre de changement d'orientation  $\Phi_{LS}$ , les calculs d'énergie totale (TEES) donnent des valeurs supérieures à celle obtenue avec le potentiel de Lennard-Jones (6-12). Nous avons trouvé  $\Phi_{LS} = 1.44nm$  en bon accord avec les résultats expérimentaux alors que les calculs TEES donnent des diamètres allant de 1.44nm à 1.51nm. Nous pouvons citer pour terminer les travaux de Verberck *et al.* [70] qui ont utilisé un potentiel de van der Waals dans le cadre d'une représentation atomistique. Ces derniers ont trouvé un bon accord avec nos résultats basés sur une représentation homogène.

Le potentiel de van der Waals est donc un bon potentiel pour se faire une idée des structures d'énergies minimales dans les peapods de fullerènes. Il faut toutefois s'assurer de la validité des résultats en les confrontant aux données expérimentales.

Nous pouvons conclure cette partie en évoquant les structures complexes que l'on peut rencontrer dans les peapods de  $C_{70}$ . Nous nous sommes contentés d'étudier les structures pour des fullerènes bloqués sur l'axe du nanotube et pour deux orientations lying et standing. Il existe une gamme de diamètres pour laquelle les fullerènes s'inclinent selon un angle intermédiaire aux orientations lying et standing. Nous l'avons estimée allant de 1.40nm à 1.44nm. L'angle d'inclinaison des fullerènes varie de façon continue de  $0^\circ$  (lying) à  $90^\circ$  (standing). Ce résultat est en excellent accord avec Verberck *et al.* [70] qui ont estimé

cette gamme de diamètres allant de 1.385nm à 1.435nm.

Par ailleurs, quand on autorise les fullerènes à se déplacer en dehors de l'axe du nanotube, et que l'on prend en compte les interactions seconds voisins, alors les structures de plus basses énergies sont des chaînes zigzag de fullerènes standing. Ces structures apparaissent pour des nanotubes de carbone ayant des diamètres supérieurs ou égaux à 1.5nm<sup>1</sup>. Ce résultat est en accord avec [70] et les calculs de dynamique moléculaire effectués par Troche *et al.* [77]. La chaîne standing existe pour des tubes de diamètre 1.496nm et la structure zigzag pour des tubes de diamètre 1.632nm. Toutefois, selon Hodak *et al.* [76], cette structure zigzag ne devrait pas être stable à température ambiante car elle est uniquement stabilisée par des interactions seconds-voisins faibles.

### 4.3 Conclusion

Nous avons étudié la structure des peapods de  $C_{70}$  expérimentalement à l'aide de la diffraction des rayons X et la diffraction des électrons. Pour interpréter les diagrammes de diffraction, nous avons mis au point un formalisme mathématique nous permettant de calculer l'intensité diffractée par un fagot de peapods  $C_{70}$  et par une poudre de fagots de peapods  $C_{70}$ . Nous avons pu déterminer les paramètres de maille lying et standing, respectivement égaux à 1.1nm et 0.98nm, en accord avec la littérature ainsi qu'estimer la proportion de peapods lying et standing dans l'échantillon macroscopique à respectivement 38 et 50%. L'originalité de notre travail portait sur la détermination du diamètre de changement d'orientation des fullerènes  $C_{70}$  lying vers l'orientation standing. Nous avons estimé ce diamètre à  $1.42 \pm 0.02$ nm.

L'étude fine de diffraction des électrons sur fagot individuel nous semble être un outil expérimental intéressant pour déterminer l'orientation des fullerènes dans le fagot de peapods. L'étude des modulations d'intensité sur la ligne diffuse en  $Q_z = 2\pi/L$  devait nous permettre de mettre en évidence les orientations intermédiaires entre lying et standing si elles existent.

Finalement nous avons étudié théoriquement la structure des peapods de  $C_{70}$ . Pour cela nous avons utilisé un potentiel de van der Waals dans l'approximation homogène et nous avons déterminé les structures présentant les énergies d'interaction les plus faibles. Nous avons obtenu de bons résultats sur le diamètre de changement d'orientation lying standing et une estimation moins précise des paramètres de maille. Nous avons pu définir la gamme de diamètres de nanotubes pour laquelle les fullerènes sont inclinés dans les tubes. Celle-ci va de 1.40nm à 1.44nm. Enfin, nous avons pu déterminer une valeur critique des diamètres de tubes égale à 1.5nm, pour laquelle les fullerènes standing forment des structures zigzag.

---

<sup>1</sup>calculs effectués durant cette thèse mais pas présentés ici

## Chapitre 5

# Evolutions structurales des chaînes de fullerènes dans les nanotubes de carbone sous l'effet de la pression et de la température

Un des intérêts des nano-objets hybrides, tels que les peapods, est la possibilité de modifier les propriétés physiques du nanotube de carbone, notamment ses propriétés mécaniques et électroniques [46, 47]. De surcroît, le nanotube de carbone peut être considéré comme un "container nanométrique" dans lequel les systèmes moléculaires présentent un caractère fortement unidimensionnel ainsi que des propriétés structurales particulières dues au confinement [44, 45].

Dans ce chapitre, nous allons essayer de déterminer quelques propriétés des chaînes de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  confinées dans les nanotubes de carbone.

Dans un premier temps, nous étudierons les propriétés d'expansion thermique des chaînes de fullerènes  $C_{70}$  en restant à des températures inférieures à celles pour lesquelles les molécules coalescent, cet aspect étant traité au chapitre suivant. Nous verrons comment le confinement dans le nanotube de carbone induit des comportements différents selon que les molécules sont insérées dans des nanotubes de petits ou grands diamètres.

Dans une seconde partie, nous allons utiliser le nanotube de carbone comme un "réacteur chimique nanométrique" et étudier la polymérisation des fullerènes (la création de liaisons covalentes entre les molécules), en soumettant les peapods à des conditions de Hautes Températures et Hautes Pressions (HTHP). Nous déterminerons comment les effets conjugués du confinement dans le nanotube de carbone et de la réactivité des molécules entraînent des comportements très différents entre fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ .

### 5.1 Orientation des molécules de $C_{70}$ selon la température

L'étude de l'expansion thermique des chaînes de fullerènes  $C_{70}$  à l'intérieur des nanotubes de carbone présentée ici constitue la seule étude expérimentale avec celle présentée en réf. [62, 80], que nous discuterons.

## 5.1.1 Basses températures

### 5.1.1.1 Échantillon et montage expérimental

Nous avons réalisé l'étude de l'expansion thermique des chaînes de fullerènes  $C_{70}$  à basses températures sur un montage du laboratoire. Celui-ci est un dispex permettant de refroidir l'échantillon jusqu'à des températures voisines de 30K, installé sur une anode tournante fonctionnant sous 50mA et 50kV et dont le système monochromateur est un monocristal de graphite à double courbure délivrant une longueur d'onde  $\lambda_{Cu}=1.5418\text{\AA}$ . Les diagrammes de diffraction ont été relevés sur un détecteur linéaire à fil. Nous avons réalisé nos acquisitions pour une gamme de températures allant de 30 à 300K. La durée d'acquisition est de l'ordre de 24 heures pour chaque diagramme de diffraction. L'échantillon que nous avons utilisé nous a été fourni par H. Kataura. Les nanotubes ont été synthétisés par ablation laser, purifiés, filtrés et déposés en un papier d'aspect noir et mat, dit "buckypaper". Ils ont ensuite été remplis avec les molécules de  $C_{70}$ . Nous disposons donc d'un papier de peapods de  $C_{70}$  [61]. Les nanotubes sont préférentiellement orientés dans le plan du papier et les caractéristiques structurales des peapods sont les suivantes : diamètre moyen de  $13.6\text{\AA}$ , distribution en diamètres (FWHM) de  $1\text{\AA}$  et taux de remplissage d'environ 75% [61, 81]. Les tubes sont plus étroits que ceux réalisés par arc électrique par la firme Nanocarlab. Toutefois, les deux orientations particulières des fullerènes  $C_{70}$  (Lying et Standing) sont présentes dans l'échantillon qui est identique à ceux utilisés dans les références [61, 62, 80]. Le papier est orienté perpendiculairement au faisceau. Les intensités des pics de diffraction associés aux chaînes unidimensionnelles sont alors augmentées par rapport à ceux caractéristiques de l'arrangement des peapods en fagots, permettant ainsi d'optimiser l'analyse de l'évolution des distances inter-fullerènes avec la température. Cet effet est illustré sur la fig. 5.1, où nous avons calculé le diagramme de diffraction d'un papier formé de peapods de  $C_{60}$  parfaitement orientés dans le plan du papier (noté "poudre 2D") et celui d'une poudre de peapods [81, 82, 83]

### 5.1.1.2 Résultats expérimentaux

La figure 5.2 présente les diagrammes de diffraction obtenus pour les températures de 30, 100, 200 et 300K, pour une gamme de vecteurs d'onde allant de  $0.45$  à  $1.3\text{\AA}^{-1}$ . Nous avons choisi une distance échantillon détecteur assez importante ( $D=210\text{mm}$ ) nous permettant de bien résoudre les pics de diffraction des chaînes de fullerènes lying et standing afin de pouvoir au mieux observer les éventuelles variations de positions en fonction de la température.

On observe les pics 11, 20 et 21 du réseau hexagonal des fagots de peapods. Leurs positions ne varient pas entre 30 et 300K. Ce résultat est compatible avec les faibles variations observées pour des fagots de nanotubes vides entre 300 et 1000K par Maniwa et collaborateurs [84]. Par contre, dans le cas des peapods  $C_{70}$ , Maniwa *et al.* [62] rapportent que la période correspondant à l'orientation standing varierait notablement entre 300 et 100K diminuant de 1% entre 100 et 300K, tandis que celle correspondant à l'orientation lying resterait constante. Sur la fig.5.2, les pics de périodicité des chaînes lying et standing sont situés à  $Q=0.57\text{\AA}^{-1}$  et  $Q=0.64\text{\AA}^{-1}$  ce qui correspond à des paramètres de maille de  $11\text{\AA}$  et  $9.8\text{\AA}$ , et leurs positions ne varient pas entre 300 et 30K. Nous avons représenté par un trait pointillé la position à laquelle le pic correspondant à la période standing diminuée de

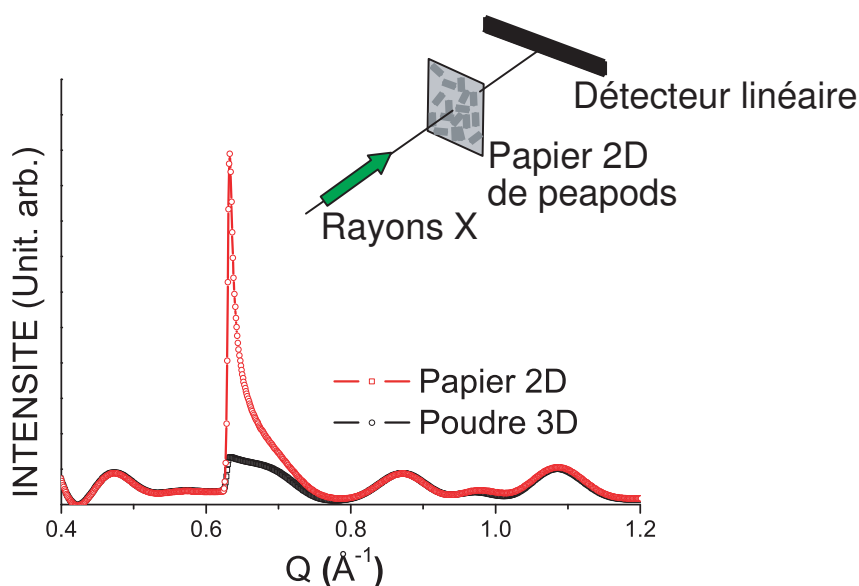


FIG. 5.1 – Diagrammes de diffraction de fagots de peapods de  $C_{60}$  calculés pour des poudres 2D (courbe rouge) et 3D (courbe noire) ; la géométrie de l'expérience est schématisée en inset.

1% par rapport à  $9.8\text{\AA}$  devrait se situer à 30K. Nous pouvons clairement exclure une telle variation à partir de nos données expérimentales. Nos résultats expérimentaux montrent que les périodes des chaînes lying et standing ne varient pas de façon mesurable entre 30 et 300K. Nous discuterons ces résultats dans la partie "interprétation".

## 5.1.2 Hautes températures

### 5.1.2.1 Présentation du montage expérimental

L'étude de l'expansion thermique des peapods de  $C_{70}$  à hautes températures a été effectuée en collaboration avec Dorothée Colson et Anne Forget, au Service de Physique de l'État Condensé du CEA-Saclay. Le montage expérimental que nous avons utilisé est un diffractomètre Théta/Théta équipé d'un tube à rayon X ( $\lambda = 1.542\text{\AA}$ ) et d'un détecteur ponctuel. Le montage est doté d'un four permettant d'atteindre des températures de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte (Argon) ou sous vide dynamique. La configuration géométrique du montage de diffraction requiert une quantité relativement importante de poudre soit environ 50 mg. Celle-ci est placée dans un support d'alumine autour duquel est positionnée une résistance chauffante en forme de "U", le tout étant au coeur d'une enceinte étanche.

Les poudres que nous avons utilisées sont les peapods de  $C_{70}$  de référence K68, après l'étude en diffusion inélastique des neutrons (voir chapitre VII). Les caractéristiques structurales des peapods sont les suivantes : diamètre moyen de  $14.1\text{\AA}$ , distribution en diamètres (FWHM) de  $2\text{\AA}$  et taux de remplissage d'environ 85%. Nous avons acquis les



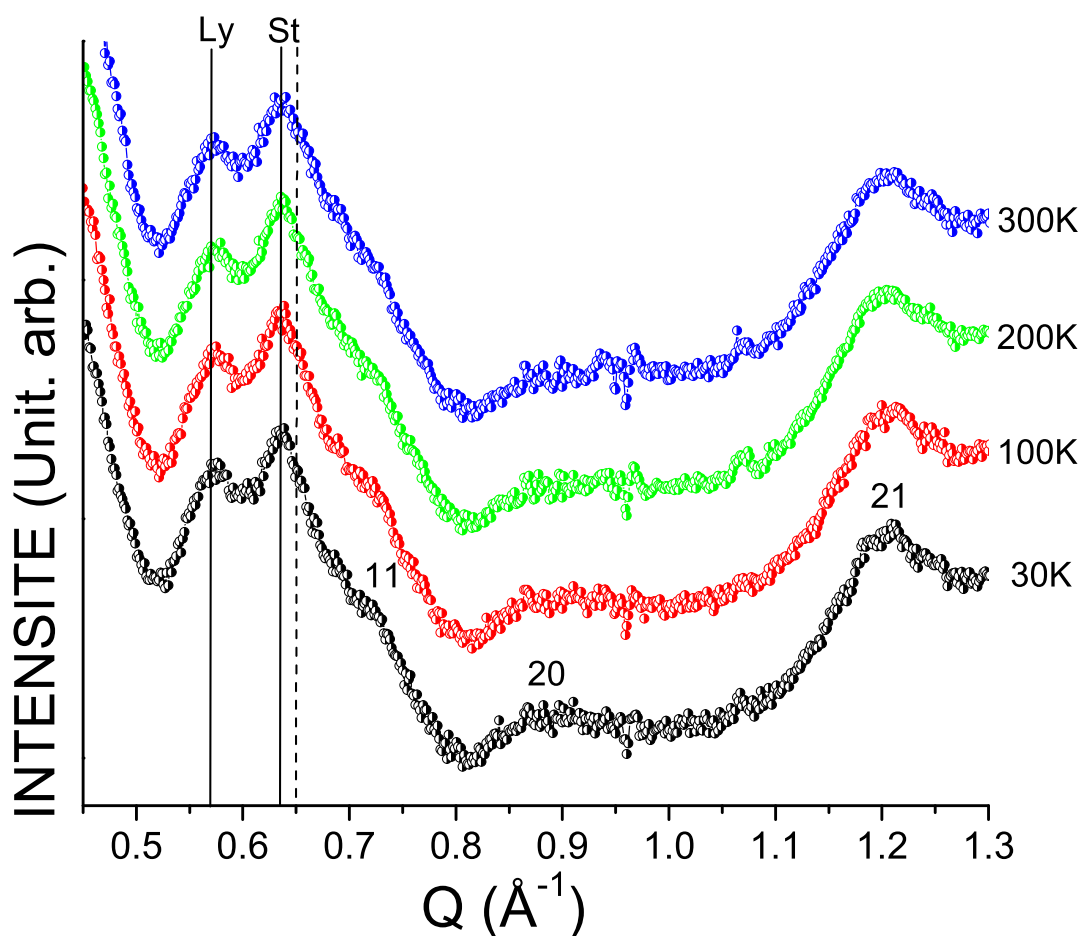


FIG. 5.2 – Evolution des diagrammes de diffraction des peapods de  $C_{70}$  pour une gamme de températures s'échelonnant de 30 à 300 K. Les diagrammes sont normés au diagramme 30 K et décalés verticalement pour une meilleure lisibilité. Les lignes en traits pleins sont des repères visuels indiquant les pics de Bragg des périodicités des chaînes Lying à  $0.570\text{\AA}^{-1}$  et standing à  $0.64\text{\AA}^{-1}$ . La ligne en pointillés à  $0.65\text{\AA}^{-1}$  correspondrait à une diminution de 1% du paramètre de maille standing soit une augmentation de 1% de Q.

diagrammes de diffraction sous vide, sur une gamme de vecteurs de diffusion Q centrée sur les pics de périodicité des chaînes lying et standing, allant de  $0.3$  à  $0.9\text{\AA}^{-1}$ . Nous avons exploré une gamme de températures allant de la température ambiante jusqu'à 1173K. Les diagrammes ont été relevés à l'aide du détecteur ponctuel équipant le diffractomètre théta/théta, en comptant 125 secondes par point.

## 5.1.2.2 Résultats expérimentaux

La figure 5.3 présente les diagrammes de diffraction obtenus sur les poudres de peapods de  $C_{70}$  pour des températures allant de 300 à 1173 K par pas de 100K.

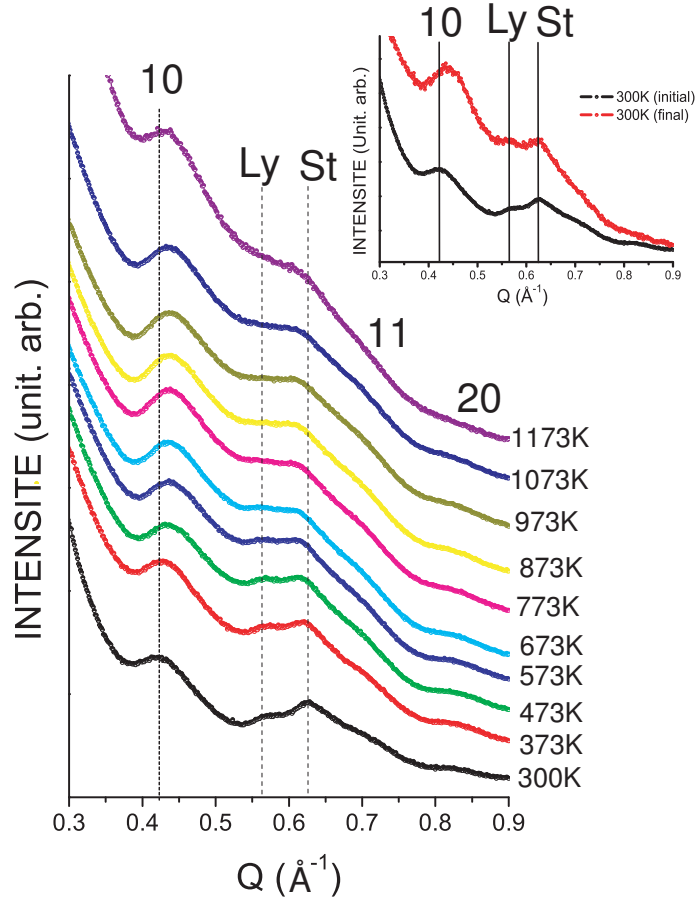


FIG. 5.3 – Evolution des diagrammes de diffraction des peapods de  $C_{70}$  pour une gamme de température s'échelonnant de 300 à 1173K. Les diagrammes sont normés au diagramme 300K et décalés verticalement pour plus de clarté. Le graphe inséré est la comparaison des diagrammes de diffraction obtenus à 300K avant et après l'expérience.

Au cours de l'expérience, l'intensité mesurée a fortement diminué car un dépôt absorbant de Pt-Rh s'est formé à la surface de la poudre (nous l'avons montré en analysant l'échantillon après l'expérience). Nous pensons que ce dépôt est une pollution provenant du thermocouple de mesure de la température. Pour autant, la température mesurée est valable puisque nous l'avons vérifiée grâce à des acquisitions rapides autour de la raie 002 des plaquettes ou des coques graphitiques présentes dans l'échantillons, réalisées pendant l'expérience. En effet, les positions de ces raies varient linéairement avec la température, donnant un coefficient de dilatation de  $2.910^{-5}/K$  en accord avec la littérature (voir fig. 5.4).

Nous avons normé les diagrammes de diffraction en prenant comme référence le diagramme obtenu à température ambiante. Pour cela nous avons calculé l'intensité intégrée

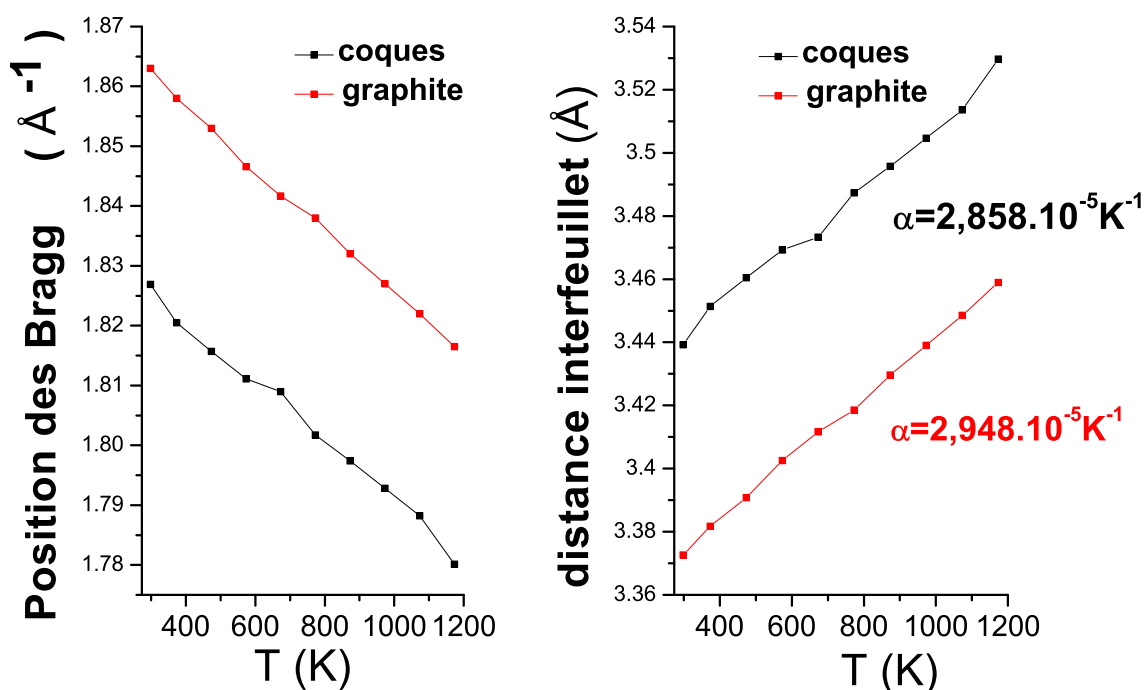


FIG. 5.4 – Détermination du coefficient d'expansion des impuretés graphitiques (coques) et du graphite présents dans l'échantillon. A droite : évolution de la position des pics de diffraction des deux espèces en fonction de la température. A gauche : évolution des distances interfeuillet en fonction de la température.

sur la gamme de vecteurs de diffusion pour chaque diagramme et nous l'avons rapportée à celle du diagramme obtenu à 300K (voir fig.5.5).

Les diagrammes ont finalement été décalés verticalement sur la fig.5.3 pour mieux en apprécier les évolutions. Les lignes pointillées sont des repères visuels qui indiquent les positions des pics de périodicité des chaînes de fullerènes lying et standing respectivement placés à  $Q=0.56\text{\AA}^{-1}$  et  $Q=0.63\text{\AA}^{-1}$ , correspondant à des paramètres de maille d'environ  $11\text{\AA}$  et  $10\text{\AA}$ , ainsi que la position de la raie 10 du réseau hexagonal des fagots de tubes située à  $Q=0.42\text{\AA}^{-1}$ .

Nous observons en chauffant, comme après retour -sous vide- à température ambiante, un déplacement de la raie 10 du réseau hexagonal des fagots de tubes vers des valeurs de vecteurs de diffusion plus importantes. Ce changement de position est accompagné d'une légère augmentation de l'intensité avec l'élévation de la température. La raie 11, située à  $Q=0.72\text{\AA}^{-1}$ , reste, elle, sensiblement à la même position avec la température. Le pic caractéristique des fullerènes en orientation standing, à  $Q=0.63\text{\AA}^{-1}$  à température ambiante, se déplace vers les plus petits vecteurs d'onde en chauffant jusque environ 600-700K, avant de rester égale à environ  $Q=0.61\text{\AA}^{-1}$ . Nous pouvons déterminer le coefficient d'expansion linéaire  $\alpha_L$  des molécules initialement en orientation standing qui traduit

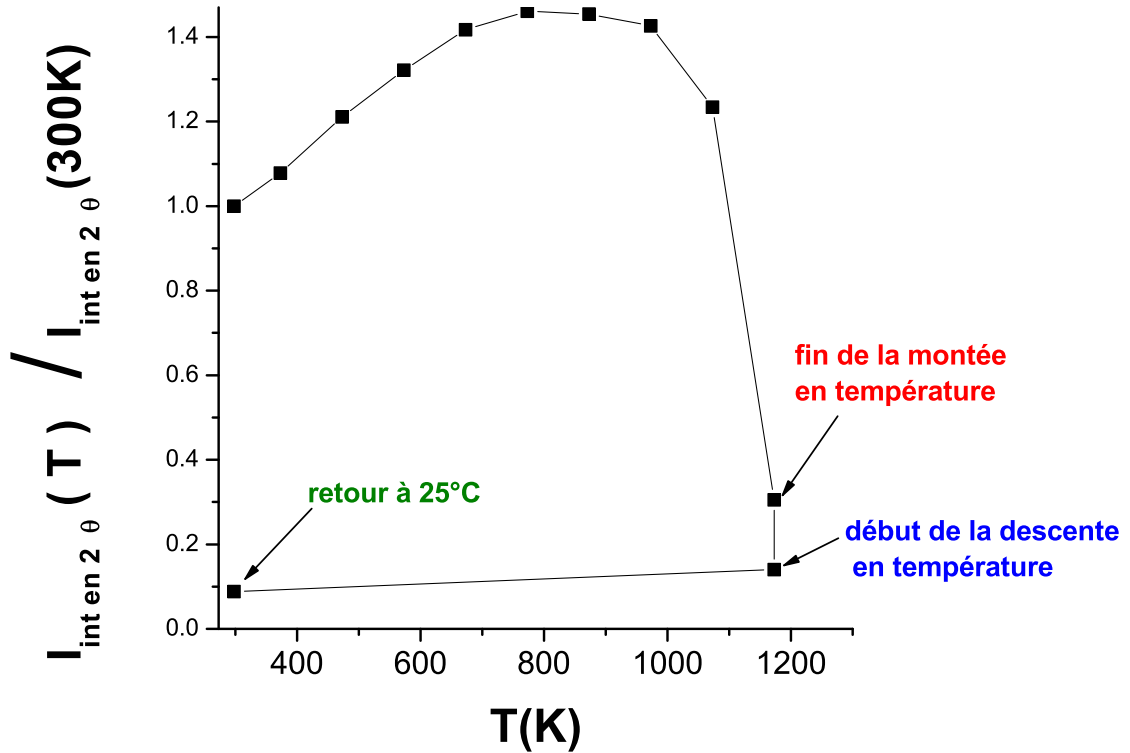


FIG. 5.5 – Evolution de l'intensité intégrée des différents diagrammes de diffraction, obtenue en fonction de la température et normée à l'intensité intégrée du diagramme de diffraction obtenu à 300K.

l'accroissement du paramètre de maille en fonction de la température, entre 300 et 700K :

$$\alpha_L = \frac{\Delta a}{a(300K) * \Delta T} \simeq 7.10^{-5} K^{-1}$$

avec  $\Delta a = a(T) - a(300K)$  et  $\Delta T = T - 300K$ . La position du pic correspondant à la distance entre molécules en orientation lying ( $Q=0.56\text{\AA}^{-1}$ ) ne varie pas autant en température. Ce pic est toutefois difficile à mesurer à haute température.

### 5.1.3 Interprétation

Dans un premier temps nous allons nous intéresser à l'évolution de la raie 10 du réseau hexagonal des fagots de peapods à haute température. La raison pour laquelle on observe une augmentation sensible de l'intensité de la raie 10 pourrait être reliée au taux de remplissage des tubes par les fullerènes. Nous avons vu dans le cas des peapods de  $C_{60}$  et de  $C_{70}$  que le facteur de forme de la maille élémentaire tube/fullerène s'annulait pour une valeur de  $Q$  proche de la position de la raie 10, pour un taux de remplissage élevé. Une diminution du taux de remplissage entraînerait une augmentation de l'intensité

de la raie 10. Toutefois, il est difficile de concevoir que les fullerènes soient expulsés en partie des nanotubes de carbone sous l'effet de l'augmentation de la température et ce pour des températures dès 400K d'après la figure 5.3. En effet, lors de la synthèse réalisée à 800K, il est énergétiquement plus favorable aux fullerènes d'entrer dans les nanotubes de carbone que de rester en phase vapeur. La courbe expérimentale réalisée après retour à température ambiante (graphe inséré dans la figure 5.3) montre que l'hypothèse d'une expulsion des fullerènes peut être écartée. En effet, le déplacement de la raie 10 est toujours présent alors que les pics associés aux arrangements périodiques des fullerènes retrouvent les positions et intensités observées avant chauffage. La courbe expérimentale obtenue après retour à température ambiante permet aussi d'écarter la possibilité que l'évolution de la raie 10 avec la température soit due à l'évolution du diamètre des tubes ou du paramètre de maille [84], car en ce cas elle serait réversible au retour. Pour la même raison, l'hypothèse que l'évolution de la raie 10 soit due à l'évolution des facteurs de forme des molécules de  $C_{70}$  associés à des changements d'orientations avec la température peut être écartée. Soulignons que cette discussion n'exclue pas un changement de paramètre du réseau hexagonal ou des ré-orientations moléculaires avec la température, elle vise simplement à montrer que ces effets ne sont pas responsables de l'évolution de la raie 10. L'hypothèse la plus probable selon nous pour expliquer l'évolution de la raie 10 est un dégazage de l'échantillon sous l'effet de la température. En effet, les tubes, ouverts, peuvent contenir de l'oxygène ou de l'azote par exemple ; ces gaz peuvent aussi être adsorbés entre les tubes en fagots. Leur désorption avec la température entraînera une modification de l'intensité de la raie 10 ; ce type d'effet est rapporté dans les références [85, 86, 84]. Après retour à température ambiante, sous vide dynamique, il n'y a pas de ré-absorption de gaz et l'intensité et position de la raie 10 restent similaires aux valeurs obtenues à la plus haute température étudiée (1173K).

Les résultats obtenus à basse et à haute température l'ont été pour des nanotubes de diamètres moyens différents, c'est-à-dire avec des taux de molécules en orientations standing et lying différents a priori. Pour autant, les résultats obtenus peuvent nous semble-t-il être regroupés dans la mesure où ils sont analysés par rapport aux molécules en orientation standing ou lying à température ambiante. C'est l'objet de la figure 5.6.

Nous constatons que le coefficient d'expansion des "chaînes standing" (correspondant aux molécules en orientation standing à 300K) est faible en dessous de 300K et au dessus de 700K et qu'il est plus important ( $\sim 7.10^{-5}K^{-1}$ ) entre 300 et 700K environ. Le coefficient d'expansion des chaînes lying reste faible sur toute la gamme de température étudiée<sup>1</sup>. Nos résultats expérimentaux sont en désaccords avec ceux de Maniwa et collaborateurs en dessous de 300K. Il est difficile de discuter plus les résultats expérimentaux de Maniwa et collaborateurs car seule la courbe de droite sur la fig. 5.6 est présentée dans leurs articles [62, 80], leurs résultats ne sont pas illustrés par les diagrammes de diffraction. Théoriquement, ils interprètent leurs résultats dans le cadre d'un modèle d'Ising où les deux valeurs du spin correspondent aux orientations lying et standing. La variation

---

<sup>1</sup>Dans le cadre de nos mesures, compte-tenu des barres d'erreur expérimentales, nous pouvons aussi bien conclure à un coefficient d'expansion thermique faible qu'à une valeur zéro ou à une faible contraction. Par la suite, nous écrirons "faible coefficient d'expansion" en gardant à l'esprit qu'il s'agit d'une extrapolation des résultats expérimentaux.

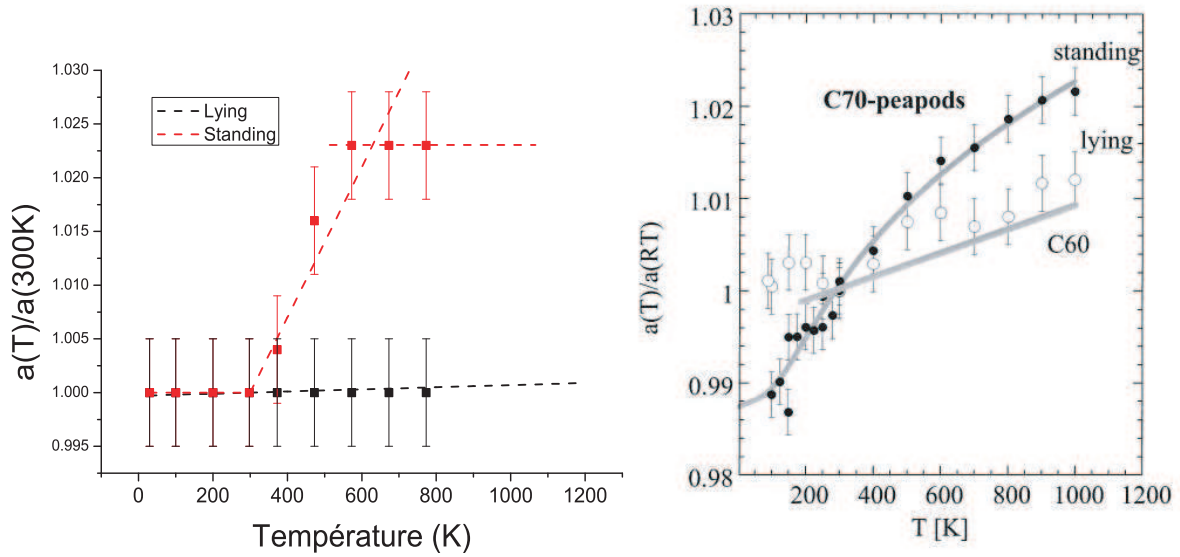


FIG. 5.6 – Evolution des paramètres de maille des chaînes de fullerènes  $C_{70}$  confinées dans les nanotubes : à gauche, notre étude ; à droite, résultats de la réf. [62]. Les lignes pointillées sont un guide pour l'oeil.

de paramètre de la "chaîne standing" correspond dans leur modèle à un taux croissant de molécules en orientation lying dans la chaîne quand la température augmente, le paramètre moyen, calculé comme la somme des distances entre molécules en orientations standing et lying pondérés par leur nombre, augmentant avec la température, de 100 à 1000K.

Une autre analyse théorique est développée par B. Verberck et K. Michel [70] qui calculent le Hamiltonien dans le cadre d'une approche basée sur la symétrie des molécules selon qu'elles sont en orientation lying ou standing, dans le champ moyen exercé par le nanotube. Ils soulignent l'importance du terme rotation-rotation-translation qui implique une dilatation thermique plus importante pour les chaînes de molécules standing que pour celles de molécules lying. Il est à noter que les deux modèles ci-dessus sont des modèles où seules les orientations lying et standing sont prises en compte.

Nous proposons l'interprétation suivante pour nos données expérimentales. Dans les nanotubes de petits diamètres, où les  $C_{70}$  adoptent l'orientation lying, les molécules sont fortement confinées, elles ne peuvent pas s'orienter autrement et la variation du paramètre de maille correspond à une très légère augmentation de la distance moyenne entre molécules en orientations lying avec la température. Dans les tubes de plus grands diamètres, les molécules présentent l'orientation standing à température ambiante [87], comme nous l'avons montré au chapitre IV. Cette orientation est la plus stable à basse température. A plus haute température, les molécules peuvent par contre gagner en entropie en tournant. Nous proposons donc l'interprétation suivante de l'évolution du paramètre de maille de la "chaîne standing" avec la température : jusque environ 300K, les molécules présentent l'orientation standing et la distance entre molécules varie peu. Au-delà et jusque 600-700K, l'orientation de l'axe moléculaire va fluctuer de plus en plus par rapport au plan perpendiculaire à l'axe du tube (par rapport à l'orientation standing), jusqu'à une mise en

rotation complète des molécules. Dans la "phase" où les molécules sont en rotation, la distance interfullerène est d'environ  $10.3\text{\AA}$  (soit environ  $0.5\text{\AA}$  de plus que pour l'orientation standing et  $0.7\text{\AA}$  de moins qu'en lying). Elle varie peu ensuite quand on continue d'augmenter la température jusque  $900\text{K}$ . Cette mise en rotation des molécules est réversible comme le montre le profil expérimental obtenu après retour à  $300\text{K}$ . Pour comparaison, notons que dans le  $C_{70}$  cristallin, les molécules se mettent aussi en rotation au-dessus d'une certaine température ( $345\text{K}$ ) et la distance inter-fullerènes est alors de  $10.6\text{\AA}$  [88]. En résumé, dans les tubes de suffisamment grand diamètre pour accommoder des molécules en orientation standing à température ambiante (pour diamètres supérieurs à  $14.2\text{\AA}$  typiquement (chap. IV et [87])), d'intéressants phénomènes de désorientation des molécules avec la température sont mis en évidence. Au-delà de  $600\text{-}700\text{K}$ , les molécules tourneraient quasi-librement.

## 5.2 Polymérisation des fullerènes

Nous venons de déterminer les propriétés d'expansion thermique des fullerènes  $C_{70}$  confinés dans les nanotubes de carbone sous l'effet de la température. A présent nous allons étudier les évolutions de structure des peapods sous pression. Les études structurales sous haute pression des nanomatériaux peuvent apporter des informations utiles sur leurs propriétés physiques ou permettent d'accéder à la formation de nouvelles nanostructures [89].

Au début des années 2000, les premières investigations sous pression de la structure des nanotubes de carbone monofeuillets ont pu mettre en évidence l'existence de transitions structurales de la section des tubes. La section circulaire des nanotubes monofeuillets regroupés en fagots, se transforme continuellement vers une section ovale aux alentours de  $2\text{GPa}$  puis à une section hexagonale vers  $5\text{GPa}$  [90, 91]. Ces résultats ont été confirmés dans un très récent article de Cailler *et al.* qui ont étudié l'influence du remplissage par les fullerènes de  $C_{70}$  sur les transitions structurales des nanotubes de carbone [92]. Le résultat important de cette étude est que la présence des fullerènes dans les nanotubes de carbone, n'influence pas l'ovalisation de la section des tubes à  $2\text{GPa}$ . Une seconde transition est observée pour des pressions supérieures à  $10\text{GPa}$  pour laquelle les parois des tubes se déforment et épousent la forme des fullerènes insérés. Un point commun à toutes ces études est que la pression exercée sur les nanotubes de carbone est une pression uniaxiale, le but étant d'étudier la déformation des nanotubes sous pression. Dans l'étude présentée ici, nous ne nous intéressons pas aux propriétés de déformation des nanotubes mais à la polymérisation des chaînes de fullerènes confinées dans les nanotubes de carbone. Comme nous l'avons vu dans l'introduction générale de ce document, les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  peuvent polymériser, c'est-à-dire former des liaisons covalentes entre fullerènes plus proches voisins en phases cristallines 3D, par traitement à haute pression et haute température [10, 93, 6, 94, 95, 11]. Il a également été montré récemment, par des techniques de diffraction des rayons X et par diffusion Raman, que les fullerènes  $C_{60}$  polymérisent sous les effets conjugués de la pression et de la température dans les nanotubes de carbone monofeuillets [96, 97, 98].

L'intérêt de polymériser les chaînes de fullerènes des peapods consiste par exemple à modifier les structures électroniques [99] ou mécaniques [47] des peapods.

L'objectif de notre étude est de préciser les zones de polymérisation en pression et température des fullerènes  $C_{60}$  dans les nanotubes et d'étudier si les fullerènes de  $C_{70}$  polymérisent également dans les nanotubes de carbone. Nous tenterons de déterminer quel est l'effet du confinement par le nanotube sur la polymérisation des fullerènes.

### 5.2.1 Présentation du protocole expérimental

Nous avons pour cette étude collaboré avec Bertil Sundqvist et Agneska Iwasiewicz-Wabnig de l'université d'Umeå en Suède. Le dispositif expérimental que possède B. Sundqvist est une presse à pistons cylindriques permettant d'atteindre des pressions de 2.5GPa. Elle est dotée d'un système de chauffage résistif assurant des températures de l'ordre de 1000°C.

Les échantillons que nous avons utilisés sont les poudres de peapods de  $C_{60}$  et  $C_{70}$  issus du lot K58 n°2. L'expérience a nécessité une préparation particulière des poudres de peapods. Nous avons choisi de faire subir aux échantillons une pressurisation préliminaire à 1.5GPa. Cette étape a pour objectif de conditionner les poudres de peapods sous forme de plaquettes. En outre, cette procédure présente l'avantage d'orienter préférentiellement les fagots de peapods dans le plan de la plaquette [100]. Le signal de diffraction en transmission que l'on obtient n'est plus un signal de poudre isotrope 3D mais un signal intermédiaire entre celui d'une poudre 2D et d'une poudre 3D (voir § 1.1 et figure 5.1). Les pics de Bragg liés à la périodicité des chaînes sont plus intenses dans le cas 2D que dans le cas 3D pour la géométrie de diffraction utilisée, qui est schématisée sur la fig.5.1 [83, 82, 81].

Une fois les plaquettes de peapods de  $C_{60}$  et peapods de  $C_{70}$  réalisées, nous les avons découpées en morceaux de surfaces comparables (4mm<sup>2</sup> environ). Un morceau a été gardé comme référence (échantillon  $\alpha$ ) et les autres ont subi des traitements différents de pression et température, en appliquant d'abord la pression puis en chauffant et avec un temps d'attente de 3 heures à la pression et à la température choisies (voir figure 5.7 et tableau 5.1). Nous avons choisi des gammes de pressions et températures où les cristaux de fullerènes polymérisent selon des chaînes 1D ou selon des réseaux 2D [94, 95, 11].

peapods $C_{60}$	Pression (GPa)	Température (°C)
$\alpha$	1.5	20
$\beta$	1.5	300
$\gamma$	1.5	545
$\delta$	2.5	300
peapods $C_{70}$	Pression (GPa)	Température (°C)
$\alpha$	1.5	20
$\beta$	1.5	300
$\gamma$	1.5	551
$\delta$	2.5	300

TAB. 5.1 – Conditions de température et de pression pour les différents échantillons de peapods (temps d'attente à la pression et à la température choisies = 3 heures).



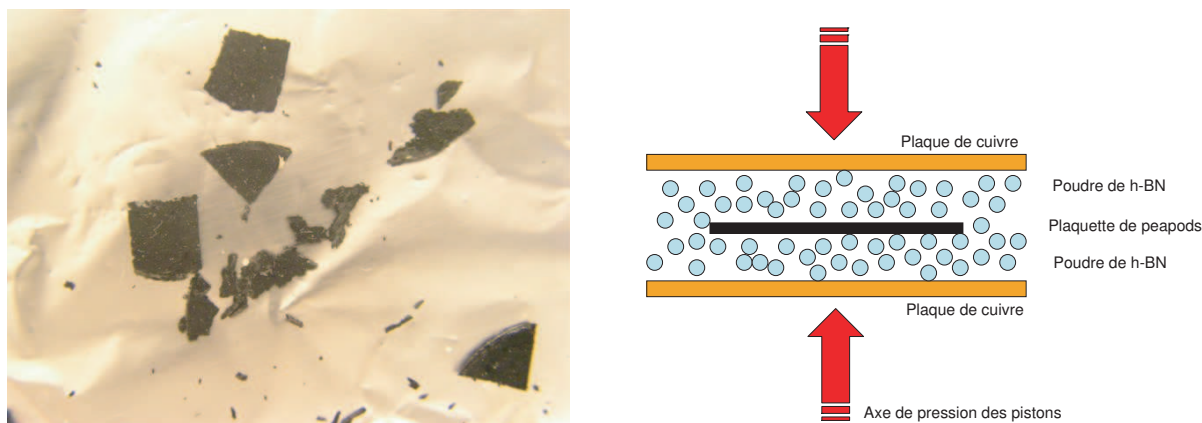


FIG. 5.7 – A gauche, photographie de la découpe des échantillons de peapods de  $C_{70}$  après la première presse à 1.5GPa. A droite, schéma de la préparation d'une plaquette de peapods pour l'expérience de pression et température.

Le choix du milieu transmetteur de pression est important afin d'assurer une pression s'approchant le plus de la pression hydrostatique. Nous avons lors d'une première série d'expériences -non détaillée ici- choisi d'utiliser de l'huile de silicone comme milieu transmetteur. Mais elle s'est avérée se mélanger intimement à la poudre, rendant toute opération de nettoyage impossible. L'huile de silicone diffuse fortement les rayons X. Nous observons donc un anneau diffus de forte intensité sur les clichés de diffraction, qui masquait en grande partie le signal des peapods. Nous avons par conséquent choisi d'utiliser le nitrure de bore hexagonal comme milieu transmetteur puisque même si nous ne parvenions pas à l'éliminer complètement du produit final, ses pics de diffraction ne sont pas situés dans la zone d'intérêt pour l'étude des pics de périodicité des fullerènes. Le nitrure de bore est réparti tout autour des plaquettes de peapods. Ce mélange est placé entre deux feuilles de cuivre qui assurent une répartition homogène de la température sur tout l'échantillon. Le tout est positionné au coeur de la presse.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées *ex situ* après le traitement HTHP selon une procédure utilisée dans l'étude des phases polymères des cristaux de fullerènes [95, 94, 13, 14]. Celle-ci consiste à fixer la phase polymère formée à haute température et haute pression par une diminution rapide de la température (trempe de l'échantillon). Une fois l'échantillon revenu à température ambiante, la pression est ramenée progressivement à pression atmosphérique. La phase polymère peut ensuite être étudiée par diffraction des rayons X. On peut également noter que la phase polymère est métastable et qu'elle peut être dépolymérisée par chauffage au-dessus de 220°C [101].

### 5.2.2 Résultats expérimentaux

La figure 5.8 présente les diagrammes de diffraction obtenus sur les peapods de  $C_{60}$  et peapods de  $C_{70}$  dans un domaine d'intérêt centré sur les pic de périodicité des chaînes de fullerènes. En effet, nous concentrons notre attention sur l'évolution de ces pics de Bragg pour apprécier les changements de structure des chaînes de fullerènes.

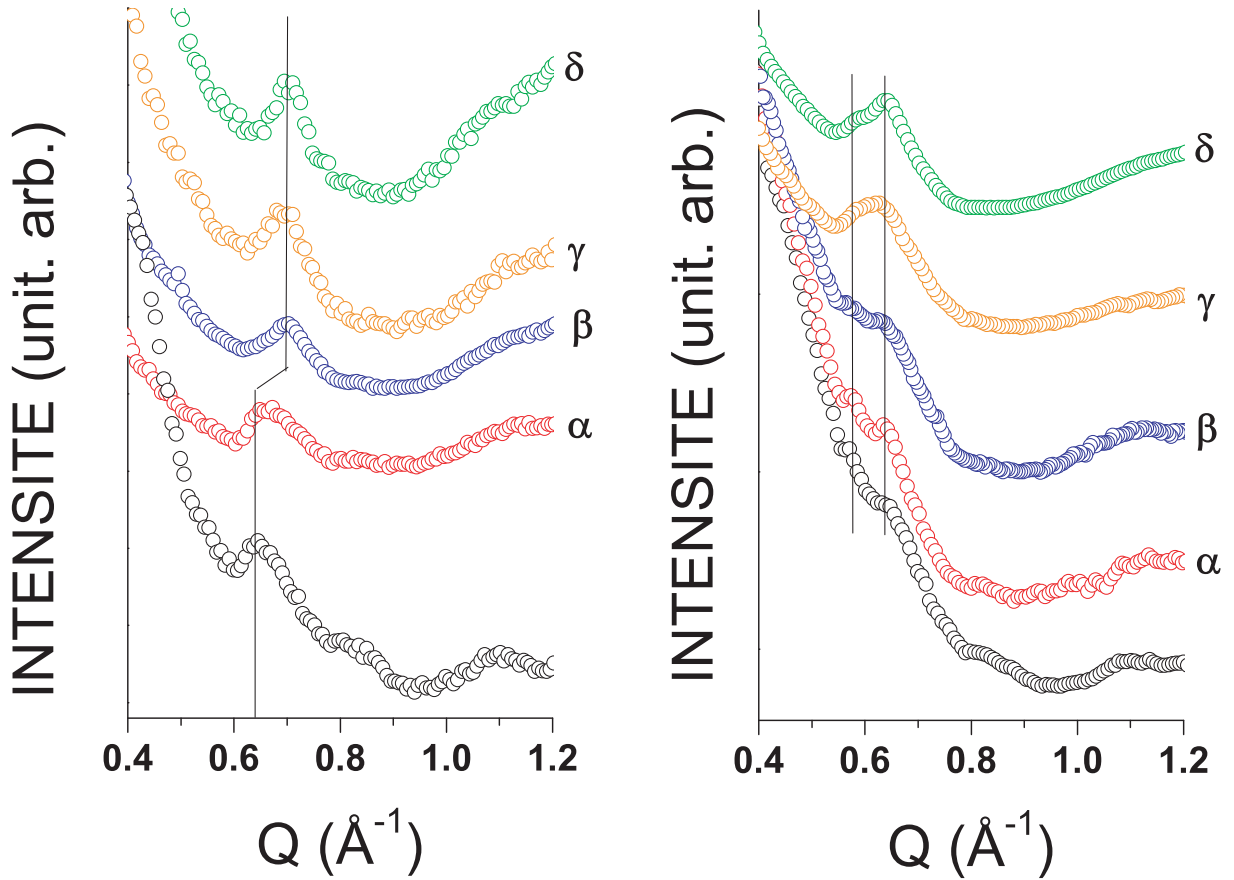


FIG. 5.8 – Evolution des diagrammes de diffraction en fonction des paramètres de pression et de température. A gauche, peapods de  $C_{60}$  et à droite, peapods de  $C_{70}$ .

Les diagrammes de diffraction en bas des graphes ont été obtenus sur les poudres de peapods de  $C_{60}$  et de peapods de  $C_{70}$  avant tout traitement en pression et température. Les pics de périodicité des chaînes de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  sont positionnés à  $Q = 0.65\text{\AA}^{-1}$ , et  $Q = 0.57\text{\AA}^{-1}$  et  $Q = 0.64\text{\AA}^{-1}$ . Ces positions donnent des distances moyennes interfullerènes de  $9.7\text{\AA}$  pour les  $C_{60}$  et  $10.9\text{\AA}$  et  $9.8\text{\AA}$  respectivement pour les fullerènes  $C_{70}$  lying et standing. La position de ces pics reste inchangée pour les échantillons  $\alpha$  qui, rappelons le, sont les échantillons plaquettes de références. L'effet d'orientation par la pression est plus visible sur le diagramme des peapods de  $C_{70}$  que sur celui des peapods  $C_{60}$ ; les raies de périodicités sont plus marquées que dans le cas de la poudre isotrope 3D. L'effet d'orientation moins net pour les peapods  $C_{60}$  indique que l'orientation des peapods dans le plan de la plaquette est moins bon, alors que les conditions de pression sont identiques. On peut penser que l'augmentation de la pression sur les échantillons  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  pourrait induire de meilleures orientations, mais pas nécessairement de manière continue et reproductible. Les intensités relatives des pics de diffraction des fullerènes ne seront donc pas étudiées quantitativement ici, nous nous contenterons d'analyser leurs positions.

Lorsque la température est de  $300^\circ\text{C}$  pour une pression de  $1.5\text{GPa}$  (échantillon  $\beta$ ), le

pic de périodicité des chaînes de fullerènes  $C_{60}$  est déplacé vers les grandes valeurs de vecteur de diffusion  $Q = 0.70\text{\AA}^{-1}$ . Ceci correspond à un raccourcissement du paramètre de maille des chaînes de  $C_{60}$ . Le nouveau paramètre de maille est d’environ  $9\text{\AA}$  et reste inchangé pour les échantillons  $\gamma$  et  $\delta$ .

En ce qui concerne les peapods de  $C_{70}$  on ne remarque aucun déplacement des pics de Bragg des périodicités lying et standing avec l’évolution de la température et de la pression, même pour la plus haute pression appliquée. Ceci montre qu’à la différence des fullerènes  $C_{60}$ , pour les fullerènes  $C_{70}$ , les paramètres de maille des chaînes reviennent aux valeurs initiales après la trempe en température et le retour à pression atmosphérique.

### 5.2.3 Discussion

#### 5.2.3.1 Polymérisation des fullerènes $C_{60}$

Le paramètre de maille d’environ  $9\text{\AA}$  correspond à des chaînes de fullerènes  $C_{60}$  polymérisées et liées par des liaisons de cyclo-addition [2+2] comme représenté sur le schéma 5.9a, en accord avec les paramètres mesurés dans les références [96, 97]. Les molécules de  $C_{60}$  polymérisent donc dans les nanotubes pour des pressions et des températures suffisantes ( $P > 1.5\text{GPa}$  et  $T > 300^\circ\text{C}$  dans notre étude). L’effet conjugué de la température et de la pression, est favorable à la polymérisation. La température a pour effet de permettre la rotation des fullerènes  $C_{60}$  et la pression a pour effet de les rapprocher. Dans le cas favorable où une double liaison d’un fullerène est orientée parallèlement à celle d’un fullerène voisin et est suffisamment proche, les orbitales  $\pi$  se recouvrent et les molécules se lient de façon covalente par cyclo-addition [2+2] [95].

Nous pouvons également noter que la polymérisation des fullerènes de  $C_{60}$  peut être obtenue à température ambiante, par effet de la pression seulement, mais pour des pressions nettement plus élevées que celles utilisées ici [96]. Dans cette étude, Kawasaki *et al.* ont publié les premiers résultats de polymérisation des fullerènes dans les nanotubes de carbone pour une gamme de pressions s’échelonnant de 13 à 25GPa. Il semble peu probable que les molécules tournent librement à si haute pression. En effet, si on tient compte des résultats de Cailler *et al.* dans [92], la paroi du nanotube de carbone se déforme entre 10 et 30GPa et épouse la forme du fullerène inséré. On peut donc supposer que la mobilité des fullerènes est dramatiquement réduite. De plus, Verberck *et al.* [102] ont montré, en minimisant l’énergie d’interaction tube- $C_{60}$  à pression atmosphérique, que les doubles liaisons sont orientées perpendiculairement à l’axe du tube pour des diamètres de tubes entre  $14\text{\AA}$  et  $15.8\text{\AA}$ . Les résultats expérimentaux de Kawasaki et collaborateurs laissent à penser que les double-liaisons sont orientées de manière à permettre la polymérisation pour toute la gamme de diamètres des tubes utilisés (de  $14\text{\AA}$  à  $15\text{\AA}$  selon [96]) sous haute pression. Il est à noter que ces mêmes auteurs n’ont pas observé de polymérisation des fullerènes lors d’une précédente expérience haute pression et haute température (11GPa et  $600^\circ\text{C}$ ) [103]. Dans ces conditions, ils ont observé la formation de diamant hexagonal (lonsdaleite). Par comparaison la structure diamant peut être obtenue à partir des cristaux de fullerènes  $C_{60}$  à 11GPa mais pour des températures plus élevées, de l’ordre de  $2000^\circ\text{C}$  [15].

Enfin, lors d’études auxquelles j’ai activement participé pendant mon stage de DEA au

LCVN à Montpellier (stage encadré par Stéphane Rols et Robert Almairac), nous avons observé la polymérisation des fullerènes  $C_{60}$  par diffraction in-situ des rayons X [97]. Nous avons utilisé le même cheminement thermodynamique que celui présenté dans cette étude, mais nous avons appliqué une pression de 4GPa et des températures élevées de l'ordre de 1300K. La polymérisation progressive des fullerènes avec l'augmentation de la température à 4GPa nous a permis de montrer que ce phénomène était activé thermiquement sous pression. Nous avons également émis l'hypothèse que la polymérisation des fullerènes  $C_{60}$  dans les nanotubes de carbone devait être réalisée à plus basse température et plus basse pression, c'est ce que nous avons effectivement vérifié avec la présente étude.

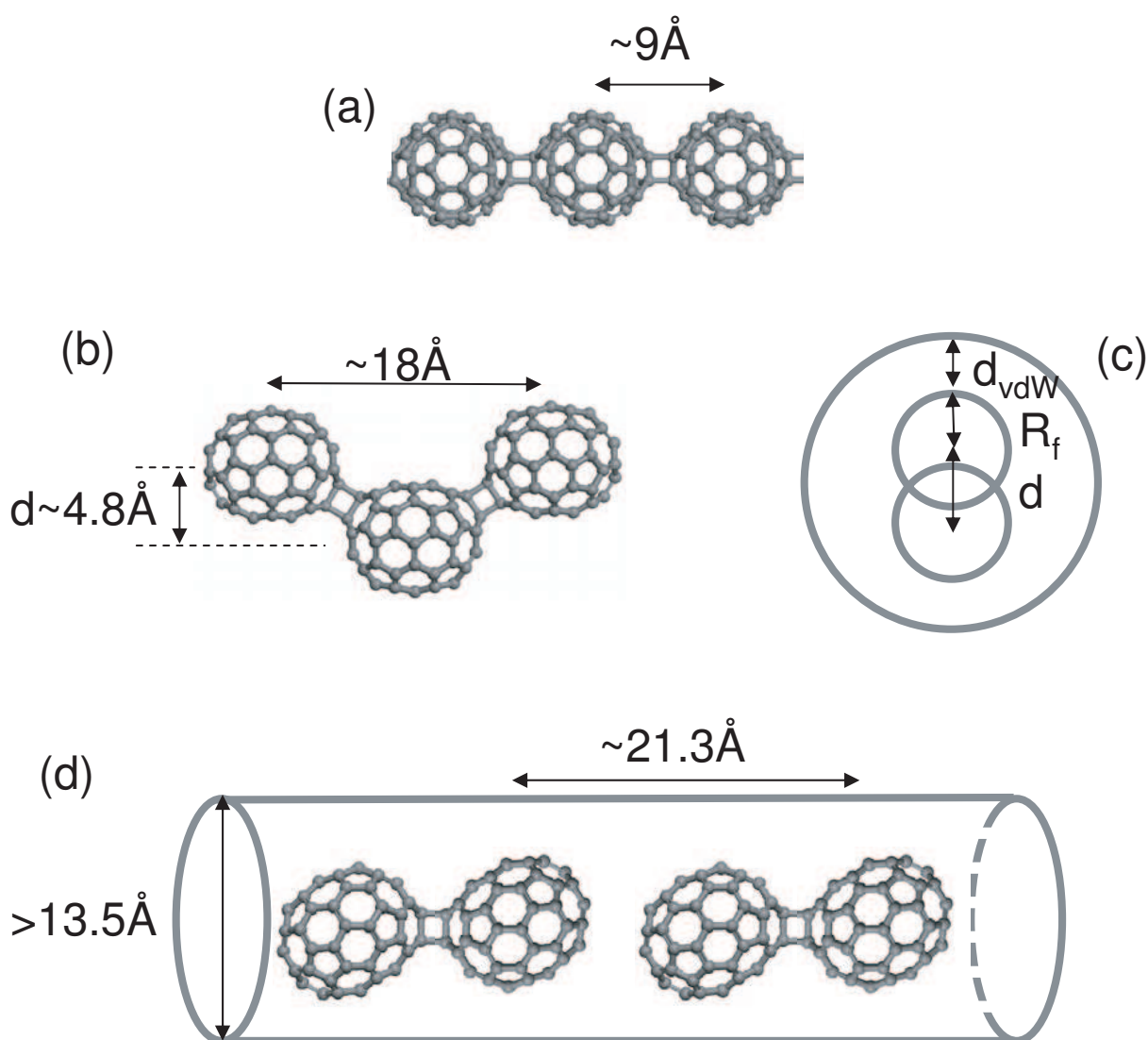


FIG. 5.9 – a) Représentation d'une chaîne polymère de fullerènes  $C_{60}$  liés par cycloaddition [2+2]. b) Chaîne polymère zigzag de fullerènes  $C_{70}$ . c) Représentation de la coupe transverse d'un nanotube de carbone intégrant une chaîne polymère zigzag de fullerènes  $C_{70}$ .  $D_{vdw}$  représente la distance de van der Waals entre un fullerène et la paroi du nanotube. d) Représentation d'un peapods de dimères de  $C_{70}$ .

D'après l'ensemble de nos résultats et ceux publiés dans la littérature, nous pouvons dessiner un diagramme réactionnel<sup>2</sup> des chaînes de fullerènes dans les nanotubes de carbone, voir figure 5.10.

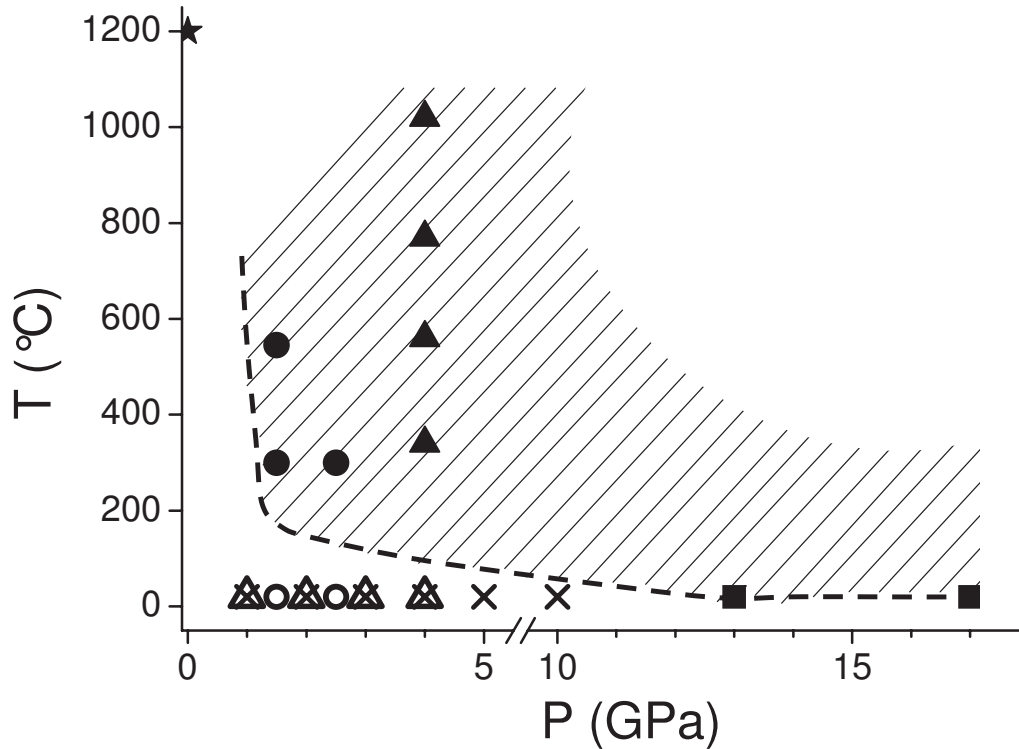


FIG. 5.10 – Diagramme réactionnel des chaînes de fullerènes  $C_{60}$  à l'intérieur des nanotubes de carbone. Les symboles ouverts et les croix sont relatifs aux  $C_{60}$  monomères. Les symboles pleins aux  $C_{60}$  polymères. Les croix et carrés sont extraits de [96], les triangles de [97] et les cercles sont relatifs à la présente étude. La zone hachurée représente le domaine de pression et de température où les fullerènes polymérisent dans la phase cristal d'après [94]).

Les symboles ouverts et les croix sont relatifs aux phases monomères des  $C_{60}$  dans les nanotubes de carbone et les symboles pleins sont relatifs aux phases polymères dans les nanotubes. La partie hachurée représente approximativement le domaine des phases polymères 1D et 2D des fullerènes  $C_{60}$  dans la phase cristalline. Les points expérimentaux issus des études sur la polymérisation des fullerènes dans les peapods dessinent la même zone. Ceci implique que la polymérisation des fullerènes  $C_{60}$  n'est pas influencée par le confinement induit par le nanotube de carbone.

<sup>2</sup>Nous ne l'appelons pas diagramme de phases car les phases ne sont pas nécessairement à l'équilibre thermodynamique. Les points étant étudié *ex situ*, les effets cinétiques ne sont pas discutés.

### 5.2.3.2 Polymérisation des fullerènes $C_{70}$

Les fullerènes  $C_{70}$  ne polymérisent pas dans les nanotubes de carbone pour les conditions de température et de pression qui ont permis la polymérisation des fullerènes  $C_{60}$ , et ce qu'ils soient initialement dans l'orientation lying ou l'orientation standing. En effet aucun déplacement des raies de périodicité vers les grandes valeurs de  $Q$ , synonyme d'un raccourcissement du paramètre de maille des chaînes de fullerènes, n'est observé. Dans la référence [16], Soldatov *et al.* ont mis en évidence la polymérisation des fullerènes  $C_{70}$  dans la phase cristalline hexagonale par un traitement HTHP à 2GPa et 570K durant 11 heures. Dans notre cas, les échantillons  $\delta$  et  $\gamma$  sont les échantillons dont les conditions de pression et de température se rapprochent le plus de celles présentées dans l'étude de Soldatov *et al.*. Nous aurions pu espérer observer la polymérisation des fullerènes au bout de 3 heures de ces traitements. Or nous n'avons observé aucun déplacement des pics de périodicité des chaînes lying ou standing. Nous concluons que dans les nanotubes de carbone, la polymérisation des fullerènes  $C_{70}$  n'est pas réalisée d'une part pour des conditions de température et de pression proches de celles de la phase cristal et d'autre part pour des conditions où les fullerènes  $C_{60}$  polymérisent dans les nanotubes de carbone.

Afin d'interpréter ce résultat il est utile de revenir sur la polymérisation des fullerènes  $C_{70}$  dans les cristaux. Celle-ci est accessible par traitement haute pression et haute température [16] mais également par photopolymérisation [17]. Bien que ces deux processus soient différents, il est important de noter que la structure polymère finale obtenue est toujours la chaîne de fullerènes zigzag comme représenté sur la figure 5.9b) ou dans la référence [16] fig.4. Cette forme particulière de la chaîne de fullerènes  $C_{70}$  est directement liée à la faible réactivité de la molécule. En effet, le fullerène  $C_{70}$  ne possède que 10 double-liaisons réactives réparties aux pôles de la molécule. Par comparaison, le fullerène  $C_{60}$  possède 30 double-liaisons réactives réparties tout autour de la molécule. Pour que les double-liaisons réactives de deux fullerènes voisins soient en interaction, il est nécessaire qu'elles soient orientées parallèlement l'une à l'autre. Cette condition particulière implique que les fullerènes  $C_{70}$  soient décalés l'un de l'autre par rapport à leur axe long. Dans la phase cristalline hexagonale, les fullerènes sont justement bien positionnés pour former de telles chaînes (voir 5.11).

Dans le cas des nanotubes de carbone, la polymérisation des fullerènes nécessite un déplacement hors axe du nanotube. Nous pouvons déterminer le diamètre minimal du nanotube de carbone qui autorise l'existence d'une chaîne zigzag polymère. Ce diamètre minimal s'exprime comme :

$$\Phi_{min} = d + \phi_{C_{70}} + 2 \times d_{vdW} = 18\text{\AA}$$

où  $d$  est voisine de  $4.8\text{\AA}$ , distance déduite de la géométrie de la chaîne zigzag dans [16],  $\phi_{C_{70}}$  représente le petit diamètre du  $C_{70}$  et  $d_{vdW}$  la distance de van der Waals (prise égale à  $3.2\text{\AA}$ ). Les tubes de diamètre supérieur ou égal à  $18\text{\AA}$  dans lesquelles les chaînes zig-zag pourraient se former, ne sont pas présents dans nos échantillons. En effet, nos nanotubes ont un diamètre moyen de  $14.2\text{\AA}$  et la largeur à mi-hauteur de la distribution de diamètre est de  $2\text{\AA}$ . Au delà de  $16.2\text{\AA}$  la quantité de tubes de grands diamètres (s'ils existent) devient négligeable voire nulle. Le confinement du nanotube empêche tout

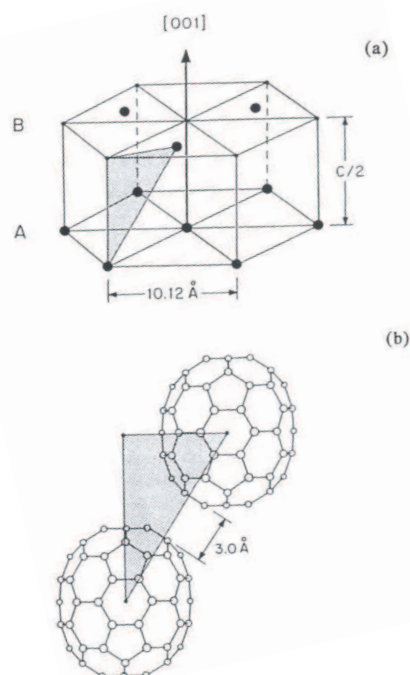


FIG. 5.11 – a) Représentation schématique de l'empilement hcp (AB) du cristal de  $C_{70}$ . Les cercles représentent les centres de masse des  $C_{70}$ . b) Représentation de l'alignement montrant que les deux molécules aux sommets du triangle satisfont toutes deux les conditions d'orientation nécessaires à la réaction de cycloaddition  $[2+2]$ . D'après [17]

déplacement hors axe des fullerènes. Par conséquent l'arrangement zigzag ne peut être réalisé et les fullerènes ne peuvent pas se polymériser.

Dans la référence [104], Lebedkin *et al.* montrent que le dimère  $C_{140}$  majoritaire est le dimère zigzag synthétisé à 1GPa et 200°C. Ce dimère peut tout à fait être synthétisé dans les nanotubes de diamètre supérieur ou égal à 13.5Å si l'on considère des déplacements hors axe des centres de masses des fullerènes comme représenté dans la figure 5.9 d). La structure unidimensionnelle ainsi formée sera une succession de motifs dimères séparés par une distance d'équilibre de van der Waals d'environ 3.2Å et dont le paramètre de maille sera d'environ  $L_{dim} = 21.3\text{Å}$ . Les pics de périodicité de cette chaîne doivent apparaître à  $2\pi/L_{dim} = 0.3\text{Å}^{-1}$  et  $4\pi/L_{dim} = 0.6\text{Å}^{-1}$ . Le premier ordre est difficile à observer puisque situé dans la zone de diffusion à petit vecteurs  $\vec{Q}$ . De plus l'intensité du premier ordre est fortement diminué à cause d'effets d'interférences comme montré dans la référence [63]. Par contre le second ordre doit être distinctement visible car situé entre le pic de périodicité des chaînes lying à  $0.57\text{Å}^{-1}$  et standing  $0.63\text{Å}^{-1}$ . Toutefois aucun pic n'est clairement observable entre ceux standing et lying sur les diagramme des échantillons  $\beta$  et  $\delta$ . Nous pouvons en conclure que la phase dimère n'est pas présente dans ces échantillons, ou en tout cas fixer une borne supérieure égale à 10% pour le taux de molécules éventuellement en phases dimères. Il est plus difficile de conclure sur les données  $\gamma$  car

le massif des pics des périodicités  $y$  est large. Cela pourrait indiquer la présence du pic dimère entre ceux correspondant aux fullerènes lying et standing mais il est difficile de l'affirmer sur la base de ce graphe seul. Des expériences complémentaires à des pressions et températures voisines en diffraction X seraient intéressante, ainsi que des expériences de diffusion Raman pour observer les modes caractéristiques des dimères, notamment un mode dit d'Einstein-Dumbell à  $90\text{cm}^{-1}$ .

En résumé, nous concluons donc sur la base d'arguments géométriques que la phase dimère peut exister dans les nanotubes de carbone que nous avons étudiés. Nous pouvons conclure de nos données que cette phase n'est pas observée pour les échantillons  $\beta$  et  $\delta$  (respectivement 1.5GPa/573K et 2.5GPa/573K) tandis qu'elle pourrait exister dans l'échantillon  $\gamma$  (1.5GPa/830K), ce point étant néanmoins encore spéculatif et doit être confirmé par d'autres expériences.

### 5.3 Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre nous avons pu étudier certaines propriétés des chaînes de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  insérées dans les nanotubes de carbone.

Premièrement nous avons montré que les chaînes de fullerènes  $C_{70}$  ne possédaient pas les mêmes coefficients d'expansion linéaire en fonction de la température selon les orientations lying et standing. A basses températures, il ne semble pas y avoir de contraction du paramètre de maille des chaînes de fullerènes. Par contre, à hautes températures, les chaînes lying se dilatent faiblement tandis que les chaînes standing se dilatent fortement jusqu'à des températures de l'ordre de 700K. Au delà, le paramètre de maille reste stable. Nous avons interprété ce résultat en considérant la mise en rotation isotrope des fullerènes standing sous l'effet des hautes températures.

Dans un deuxième temps nous avons réalisé une étude comparative sur la polymérisation des fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ . En ce qui concerne les fullerènes  $C_{60}$  nous avons vérifié que ces derniers pouvaient effectivement polymériser dans des conditions de pression et de température modérées.

Dans le cas des fullerènes  $C_{70}$  nous avons pu mettre en évidence et pour la première fois, que la polymérisation était impossible dans les nanotubes de carbone pour des conditions de pression et de température proches des conditions de polymérisation ou de dimérisation dans la phase cristalline hexagonale d'une part et favorables à la polymérisation des fullerènes  $C_{60}$  dans les nanotubes de carbone d'autre part. Nous avons interprété ce résultat sur la base d'arguments géométriques simples montrant que les effets conjugués de la réactivité des  $C_{70}$  et du confinement dans les nanotubes de carbone empêchaient toute polymérisation des fullerènes.

Il serait intéressant de continuer l'étude du diagramme de phases des peapods de fullerènes  $C_{70}$  en modifiant les chemins thermodynamiques afin d'induire la formation de dimères  $C_{140}$ . En effet nous avons montré que cette structure pouvait être formée dans les peapods de fullerènes standing bien que nous ne l'ayons pas observée. On peut supposer en effet que l'application de la pression bloque les fullerènes dans leur orientation standing. L'application dans un deuxième temps d'une température modérée ne parviendrait pas à ré-orienter les fullerènes standing afin que ces derniers forment des dimères. On



peut imaginer changer le chemin thermodynamique et augmenter dans un premier temps la température afin de mettre les fullerènes  $C_{70}$  standing en rotation isotrope. Ensuite, avec l'augmentation de la pression et le raccourcissement du paramètre de maille, il est tout à fait envisageable d'induire la réaction de cyclo-addition [2+2] et ainsi de former des dimères  $C_{140}$ .

Enfin, en se basant sur le fait que les fullerènes standing se mettent en rotation isotrope dans les tubes de grand diamètres, il serait intéressant d'étudier les propriétés de transport thermique de ces peapods. Ce désordre orientationnel pourrait en outre induire des propriétés électroniques particulières et différentes de celles des peapods de  $C_{60}$ . Des expériences de transport sous haute température pourraient ainsi s'avérer pourvoyeuses de résultats originaux.

# Chapitre 6

## Coalescence des fullerènes dans les peapods : synthèse de nanotubes de carbone bifeuillets

### 6.1 Introduction

En 1999, donc très peu de temps après avoir découvert les peapods de fullerènes  $C_{60}$  (1998) [41], B. Smith *et al.* observent en microscopie électronique en transmission, dans des échantillons de peapods, la présence de longues capsules à l'intérieur des nanotubes de carbone [42]. Ils ont nommé ces structures "CATs" pour co-axial carbon nanotubes ou nanotubes de carbone bifeuillets. En 2000, B. Smith *et al.* publient une méthode de synthèse des nanotubes de carbone bifeuillets par recuit à  $1200^{\circ}\text{C}$  des peapods de fullerènes  $C_{60}$  [105]. L'hypothèse avancée pour expliquer la formation des CATs est que les molécules de  $C_{60}$  ont une énergie cinétique importante et entrent en collision les unes avec les autres au sein du nanotube de carbone, ce qui entraînerait la coalescence des molécules et la formation d'un nanotube interne. Cette méthode de recuit a ouvert la voie à toutes les études qui suivirent.

En 2001, S. Bandow *et al.* utilisent la méthode de recuit des peapods de fullerènes pour étudier les effets des températures de recuits sur la structure des tubes internes [106]. Les caractéristiques structurales sont étudiées par diffusion Raman et par microscopie électronique en transmission. Les auteurs concluent que les fullerènes de  $C_{60}$  commencent à coalescer pour des températures supérieures à  $800^{\circ}\text{C}$  et que les molécules ont toutes fusionné en longues capsules (nanotubes) internes pour des températures de recuit de  $1200^{\circ}\text{C}$ . De plus Bandow *et al.* vont plus loin dans la caractérisation des nanotubes bifeuillets. Ils déduisent des fréquences des modes RBM que les diamètres des tubes internes sont environ égaux à ceux des tubes externes diminués de  $7.1\text{\AA}$ . La distance qui sépare le nanotube externe du nanotube interne est donc environ  $3.55\text{\AA}$ . Cette distance est plus importante que la distance de van der Waals qui sépare deux feuillets de graphite à température ambiante ( $3.35\text{-}3.45\text{\AA}$ ).

Ce résultat est confirmé en 2003 par M. Abe *et al.* [107] qui présentent la première étude par diffusion des rayons X de la structure des nanotubes de carbone bifeuillets issus du recuit de peapods de fullerènes  $C_{60}$  à  $1250^{\circ}\text{C}$  durant 24 heures. Les résultats importants de cette étude sont d'une part que les nanotubes bifeuillets se présentent sous la forme

fagots organisés sur un réseau hexagonal 2D (structure héritée des peapods) et d'autre part que la distance entre tube interne et tube externe est de 3.6Å. En 2005, des études poussées de HRTEM confirment une différence de diamètre approximativement constante ( $\sim 7.5\text{\AA}$ ) entre nanotubes interne et externe; elles montrent de plus qu'il n'y a pas de corrélations entre chiralités des tubes internes et externes [108]. Abe et collaborateurs ont proposé que le mécanisme de formation du tube interne débiterait par la destruction des molécules, puis la formation de petits feuillets de graphène et finalement la formation du tube interne à la distance van der Waals correspondant à la température de formation. A 1250° C, la distance entre les plans graphitiques est en effet d'environ 3.6Å.

Cette hypothèse est remise en question par les résultats de calculs théoriques réalisés par E. Hernandez *et al.* et publiés la même année [109]. Les auteurs concluent à la polymérisation des fullerènes de  $C_{60}$  suivie par la reconstruction de la surface du tube interne. Ce mécanisme est confirmé par d'autres calculs théoriques [110]. De plus, Hernandez et collaborateurs montrent que les propriétés électroniques des DWNT formés après coalescence des fullerènes sont fortement dépendantes de la géométrie finale du complexe obtenu. Des propriétés électroniques originales ont d'ailleurs été mises en évidence par Singer et collaborateurs [111]. Notons enfin, à propos des propriétés des DWNT, que Saito *et al.* [112] ont calculé en 2001 des propriétés mécaniques originales, dépendant des hélicités des nanotubes internes et externes : rotations par sauts, rotations "de type vis"...

En 2004, S. Bandow *et al.* présentent une étude de la synthèse de bifeuillets par recuit des peapods de fullerènes  $C_{60}$  en fonction du temps et de la température [113]. La structure des bifeuillets est déterminée par l'étude des signaux RBM par diffusion Raman. Les auteurs évoquent des effets de cinétique de réaction. Dans les premiers temps de recuit, les tubes ont un diamètre voisin de celui de la molécule de  $C_{60}$ . Avec l'allongement du temps de recuit, ces tubes ont tendance à disparaître au profit de tubes plus larges. Les auteurs interprètent ce résultat par l'élargissement du diamètre des tubes et évoquent la polymérisation des fullerènes puis la formation de très courts nanotubes zigzag comme première étape à la coalescence. Ces tubes courts coalesceraient et ajusteraient leur diamètre par rapport à celui du tube externe ensuite.

En 2005, R. Pfeiffer *et al.* présentent une méthode de caractérisation détaillée des nanotubes de carbone bifeuillets par diffusion Raman [114]. Celle-ci consiste à réaliser une cartographie de la section efficace de diffusion des modes RBM des nanotubes de carbone interne et externe des bifeuillets en fonction de leur énergie et de l'énergie excitatrice du laser. Les auteurs ont observé des massifs de pics pour chaque RBM des nanotubes internes au lieu d'observer un seul pic à la fréquence de résonance attendue, la section efficace de diffusion des différents pics d'un massif variant de manière similaire en fonction de l'énergie excitatrice. Les auteurs interprètent ce résultat par la présence du tube sondé dans des tubes externes de diamètres différents. L'interaction du tube externe avec le tube interne modifie la fréquence de résonance de ce dernier. Plus le diamètre du tube externe est petit, plus l'interaction avec le tube interne est forte. Ceci a pour effet de contraindre le mode de respiration du nanotube interne et de décaler la fréquence de résonance vers les hautes énergies. L'étude de ces massifs de pics permet de remonter aux différents couples tube interne-tube externe et ainsi de déterminer différentes distances inter-tubes. Typiquement, la distance tube interne-tube externe varie entre 3.1 et 3.7 Å.

Dans un article très récent [115], R. Pfeiffer *et al.* présentent les résultats couplés de diffraction des rayons X, de diffusion Raman et de microscopie électronique en transmission

à haute résolution (HRTEM) sur des échantillons recuits des peapods de fullerènes  $C_{60}$ , en fonction des temps de recuit, à  $1250^{\circ}\text{C}$ . Ils en concluent : (i) que les nanotubes de grands diamètres se vident pendant les deux premières minutes -il ne resterait plus que 45% de tubes emplis de fullerènes au bout de 2 min-, (ii) qu'une phase intermédiaire entre chaîne de fullerène et tube interne se forme ensuite dans les tubes encore remplis, (iii) que tous les fullerènes sont transformés en tube interne au bout de 15 min. Selon Pfeiffer et collaborateurs, la vitesse de croissance dépend du diamètre du tube interne, avec un optimum pour  $7\text{\AA}$ . Les petits tubes croissent plus vite que les gros, mais il n'y aurait pas de phénomène d'ajustement de diamètre, contrairement à ce qu'annoncent Bandow et collaborateurs [113]. Sur la base des données expérimentales, les auteurs excluent une décomposition massive des fullerènes (en fragments type  $C_2$  par exemple) et invoquent la coalescence des molécules et les rotations de liaisons C-C (mécanisme de Stone-Wales) pour la formation des nanotubes internes. Nous reviendrons plus en détail sur ce mécanisme dans la suite de ce chapitre.

Depuis les premiers travaux de B. Smith *et al.*, les études de la transformation des peapods de fullerènes en nanotubes bifeuillets ne concernaient que les peapods de  $C_{60}$ . Dans la référence [106], S. Bandow *et al.* précisent qu'ils ont réussi la synthèse de bifeuillets avec les peapods de  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$  et autres sans toutefois présenter de données expérimentales.

La seule publication de nanotube bifeuillets obtenus par recuit des peapods de fullerènes  $C_{70}$  a été publiée en 2005 par F. Simon *et al.* Ils montrent que les molécules de  $C_{70}$  se transforment, comme celles de  $C_{60}$ , en un tube interne. Ceci se produit même dans les tubes externes de petit diamètre, c'est-à-dire pour des molécules en orientation lying, ce qui permet aux auteurs d'exclure un mécanisme intermédiaire de formation de cycloadditions [2+2] comme suggéré pour le  $C_{60}$  dans plusieurs publications [109, 110]. A noter aussi l'absence de nanotubes interne de diamètre  $6.7\text{\AA}$ , interprétée par Simon et coll. comme traduisant l'absence de fullerènes  $C_{70}$  dans les tubes externes de diamètre  $13.9\text{\AA}$  (valeur calculée en ajoutant  $7.2\text{\AA}$  au diamètre interne<sup>1</sup>) c'est-à-dire dans les tubes de diamètre frontière pour le passage de l'orientation lying à celle standing<sup>2</sup>.

La synthèse de nanotubes (les tubes internes) dans un nano-réacteur (tube externe), sans catalyseur, pose de nouvelles questions aux physiciens et aux chimistes qui cherchent activement depuis 15 ans à comprendre et à maîtriser la croissance des nanotubes (voir chapitre II dans [24]). Il apparaît à l'issue de cette rapide revue bibliographique que de nombreuses questions sont encore ouvertes malgré les différentes investigations menées ces dernières années. Ces questions concernent à la fois le mécanisme de croissance de ces tubes (à partir des fullerènes "quasi-intacts" ? Par polymérisation ? Par réorganisation des liaisons C-C au sein de molécules coalescées ? A partir de fragments  $C_n$  issus de la destruction des fullerènes ?) et leur structure (par exemple la relation entre diamètres des tubes interne et externe). C'est dans ce cadre que nous avons décidé de réaliser une

---

<sup>1</sup>Dans cet article, centré sur des expériences de diffusion Raman mais antérieur de quelques mois à la publication où ils concluent à une distribution de distances entre tubes interne et externe [114], Simon et coll. s'appuient sur les résultats de Abe [107] et supposent une distance constante de  $3.6\text{\AA}$  entre les deux tubes.

<sup>2</sup>Un point est à souligner à ce propos dans le cadre de l'interprétation proposée ultérieurement par ces auteurs dans la réf.[114] : il manque seulement un pic au sein du massif caractéristique de ce tube interne, et non tout le massif.

étude comparative de la structure des nanotubes de carbone bifeuillets issus des recuits des peapods de fullerènes  $C_{60}$  et des peapods de fullerènes  $C_{70}$  par diffraction des rayons X. Ce choix est justifié par le peu d'études publiées soit en diffraction des rayons X, soit sur la synthèse de bifeuillets par traitements hautes températures des peapods de  $C_{70}$ . Nous avons montré dans le chapitre précédent que le confinement des nanotubes de carbone influençait de façon dramatique la polymérisation des fullerènes  $C_{70}$ . Nous pouvons nous demander quelle est l'influence du confinement par le nanotube de carbone sur la coalescence des fullerènes. Par ailleurs, chaque fullerène possède une réactivité intrinsèque directement liée à sa forme. Le fullerène  $C_{70}$  ne possède que 10 double-liaisons réactives alors que le fullerène  $C_{60}$  en possède 30 ce qui le rend hautement réactif. Nous avons donc aussi voulu étudier si la réactivité des molécules influençait la coalescence des fullerènes à l'intérieur des nanotubes, et si la forme du fullerène avait un effet sur la structure du nanotube interne.

Le chapitre est organisé en deux grandes parties. La première sera consacrée à l'étude analytique de l'intensité diffractée par une poudre de nanotubes bifeuillets. La seconde présentera l'étude comparative par diffraction des rayons X de la structure des nanotubes de carbone bifeuillets issus du recuit des peapods de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ .

## 6.2 Diffraction de poudre des nanotube de carbone bifeuillets

### 6.2.1 Intensité diffractée

L'intensité diffractée par une poudre de fagots de nanotubes de carbone bifeuillets s'exprime aisément dans le cadre du formalisme développé dans le chapitre III pour les nanotubes de carbone monofeuillets.

$$I(Q) \sim \frac{1}{Q} \left( 2\pi f_c(Q) R_{ext} L_{ext} \sigma J_0(QR_{ext}) + 2\pi f_c(Q) R_{int} L_{int} \sigma J_0(QR_{int}) \right)^2 \sum_{i,j} J_0(QR_{ij}) \quad (6.2.1)$$

où  $R_{ext}$ ,  $L_{ext}$  et  $R_{int}$ ,  $L_{int}$  représentent respectivement le rayon et la longueur du tube externe et du tube interne (fig. 6.1),  $f_c(Q)$  et  $\sigma$  représentent le facteur de diffusion atomique du carbone et la densité atomique surfacique des nanotubes de carbone.

Nous avons considéré deux longueurs de tube distinctes pour le tube interne et externe. Dans le cas de la synthèse des nanotubes de carbone issus du recuit à haute température des peapods de fullerènes, ces deux paramètres sont liés par le taux de remplissage  $p$  en fullerènes. La conservation du nombre d'atomes entre les fullerènes  $C_N$  ( $N=60$  ou  $70$ ) distants de  $L$  ( $L \simeq 10\text{\AA}$  pour les  $C_{60}$  et les  $C_{70}$  standing et  $L \simeq 11\text{\AA}$ , pour les  $C_{70}$  lying), emplissant à  $100.p\%$  un nanotube de longueur  $L_{ext}$ , et ceux formant le tube interne final donne :

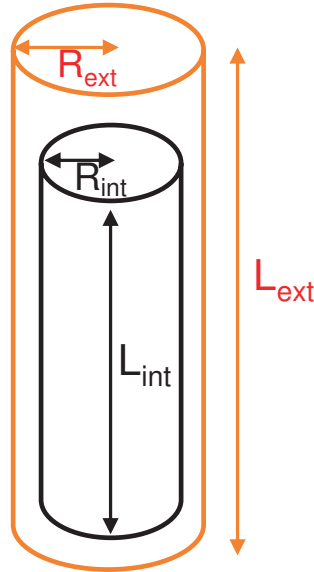


FIG. 6.1 – Représentation d'un nanotube de carbone bifeuillet dans l'approximation homogène.

$$pNL_{ext}/L = 2\pi\sigma R_{int}L_{int} \quad (6.2.2)$$

Nous pouvons donc écrire l'intensité diffractée par une poudre de nanotubes de carbone bifeuillets en fonction des paramètres structuraux des peapods de départ :

$$I(Q) \sim \frac{1}{Q} \left( 2\pi f_c(Q) R_{ext} \sigma J_0(Q R_{ext}) + \frac{N \times p}{L} f_c(Q) J_0(Q R_{int}) \right)^2 \sum_{i,j} J_0(Q R_{ij}) \quad (6.2.3)$$

### 6.2.2 Simulation des diagrammes de diffraction

Nous allons simuler l'intensité diffractée par une poudre de nanotubes bifeuillets en gardant d'une part les caractéristiques structurales des nanotubes de carbone externes identiques à savoir le diamètre moyen des tubes ( $14.2\text{\AA}$ ), la distribution en diamètre (FWHM= $1\text{\AA}$ ) et le nombre de tubes moyen dans les fagots (23 tubes par fagot) et d'autre part en considérant deux hypothèses sur les rayons des tubes internes : (i) la distance entre tube interne et tube externe est constante, (ii) le diamètre du tube interne est constant. Nous devons également tenir compte des hypothèses sur la structure de peapods précurseurs des bifeuillets : (iii) les nanotubes dont le diamètre est inférieur à  $12.6\text{\AA}$  ne permettant pas l'encapsulation des fullerènes sont considérés vides, (iv) dans le cas des peapods de fullerènes  $C_{70}$ , nous devons tenir compte du diamètre critique de changement d'orientation lying/standing que nous avons estimé à  $14.2\text{\AA}$ . Par conséquent les nanotubes dont le diamètre est compris entre  $12.6$  et  $14.2\text{\AA}$  contiennent des fullerènes dans

l'orientation lying et les nanotubes dont le diamètre est supérieur à  $14.2\text{\AA}$  contiennent des fullerènes en orientation standing.

Nous étudierons les évolutions des diagrammes de diffraction en fonction du taux de remplissage des peapods.

### 6.2.2.1 Distance d'équilibre de van der Waals

La première hypothèse que nous allons étudier consiste à tenir compte d'une distance d'équilibre de van der Waals entre les deux parois des nanotubes bifeuillets. Si nous nous référons à Abe *et al.* [107], cette distance d'équilibre est identique à la distance séparant deux feuillets de graphite à haute température. A  $1250^\circ\text{C}$ , cette distance d'équilibre est de l'ordre de  $3.6\text{\AA}$ .

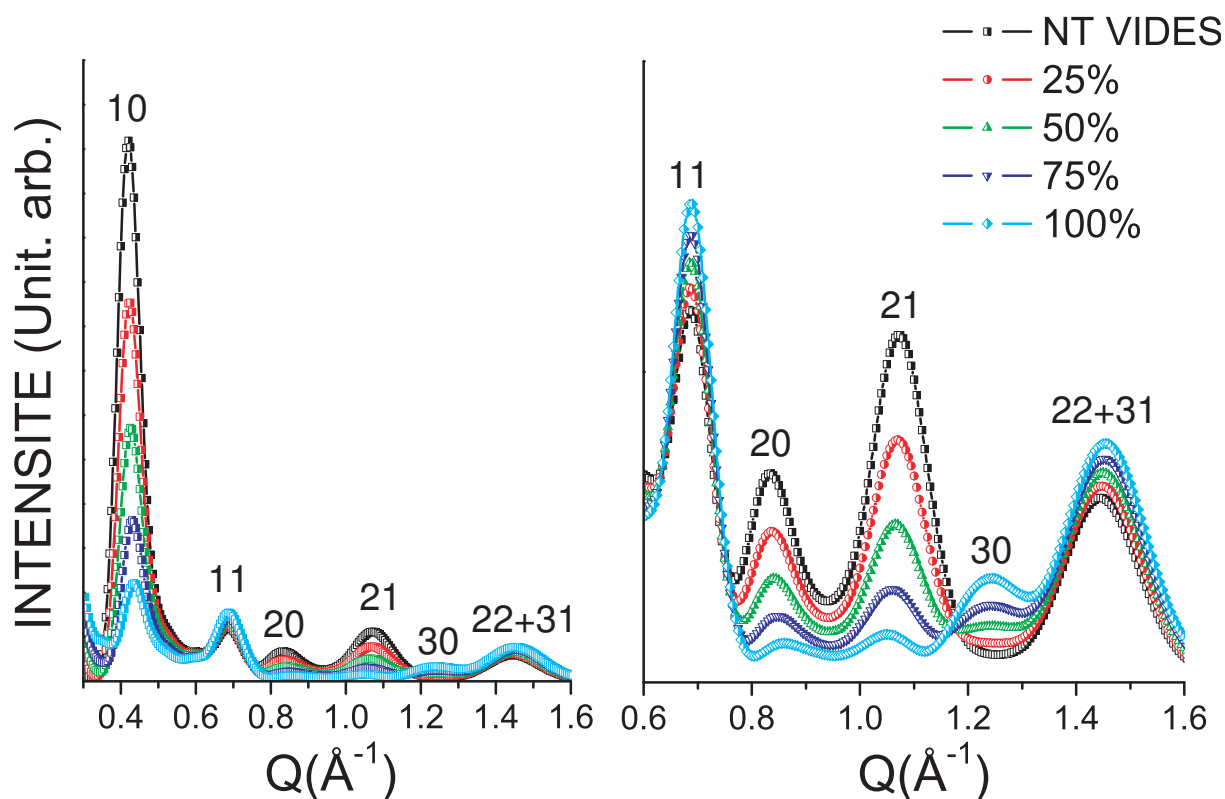


FIG. 6.2 – Evolution des diagrammes de diffraction des nanotubes bifeuillets en fonction du taux de remplissage des peapods de  $C_{60}$  pour la relation  $R_{int} = R_{ext} - 3.6$  entre diamètres des tubes interne et externe du DWNT final. Côté droit : agrandissement de la partie gauche.

La figure 6.2 présente l'évolution des diagrammes de diffraction théoriques pour des nanotubes de carbone bifeuillets issus de peapods de  $C_{60}$  en fonction du taux de remplissage. Afin de discuter les évolutions des diagrammes de diffraction nous avons inclus le diagramme de diffraction des nanotubes de carbone vides.

Dans la partie gauche de la figure, les diagrammes simulés sont présentés dans leur totalité. Intéressons-nous premièrement à l'évolution de l'intensité des raies 10 et 11 situées

respectivement autour de  $0.42$  et  $0.7\text{\AA}^{-1}$ . En ce qui concerne la raie 10, on retrouve un effet que nous avons discuté dans le cadre des peapods de  $C_{60}$  et  $C_{70}$ , à savoir que l'intensité de la raie 10 diminue avec l'augmentation du taux de remplissage. Ceci vient du fait que le facteur de forme du nanotube bifeuillet possède un minimum situé à proximité du pic de structure 10 ce qui a pour effet d'entraîner l'extinction de la raie comme nous pouvons le voir sur la figure 6.3.

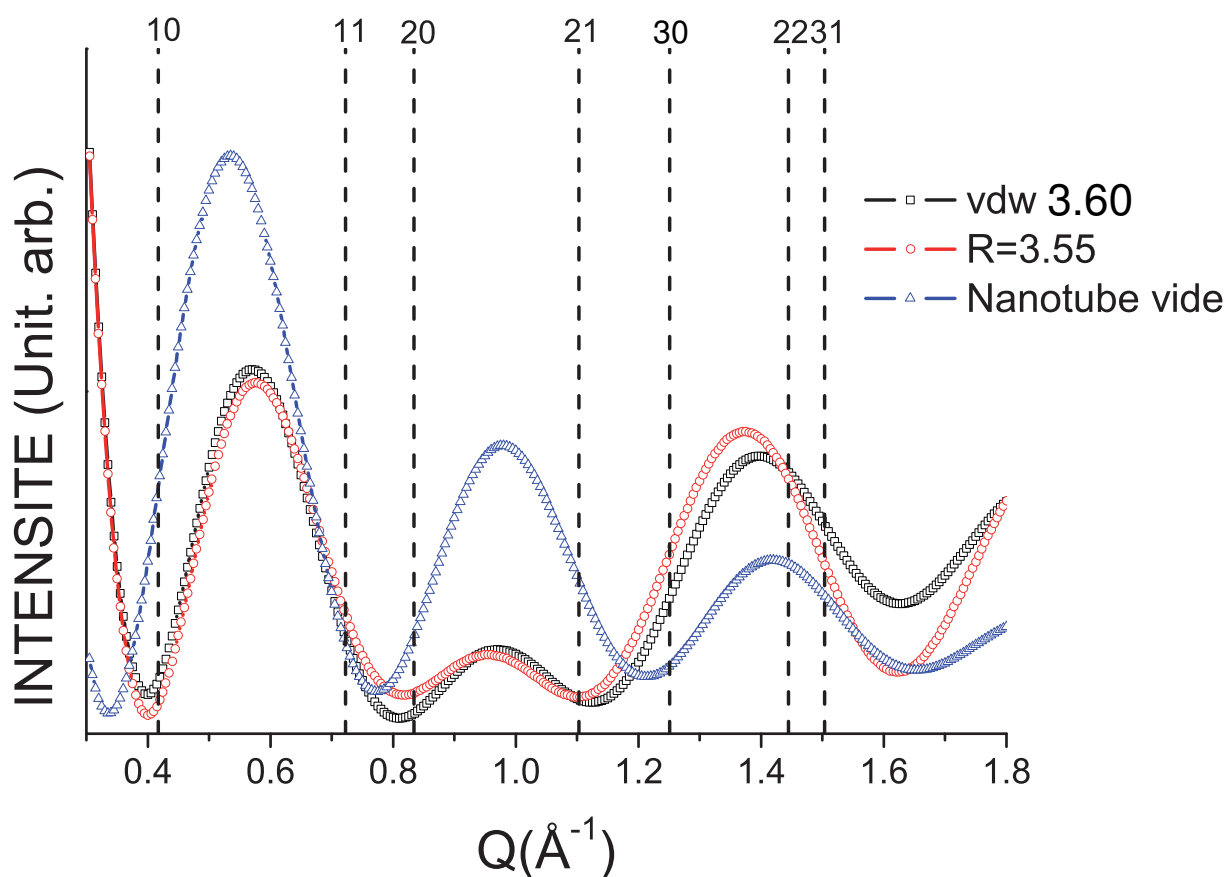


FIG. 6.3 – Comparaison des facteurs de forme des nanotubes de carbone vides (triangles), des nanotubes bifeuillets respectant une distance de van der Waals de  $3.6\text{\AA}$  (carrés) et des nanotubes bifeuillets possédant une valeur de rayon interne constante égale au rayon du  $C_{60}$  (cercles). Le taux de remplissage est arbitrairement pris à 100%. Les lignes pointillées sont des repères donnant la position moyenne des pics de Bragg du réseau hexagonal des fagots des nanotubes pour un rayon moyen de  $7.1\text{\AA}$ .

L'intensité de la raie 11, quant à elle, augmente légèrement avec le taux de remplissage. Les intensités des raies 20 et 21 décroissent de façon dramatique. La raie 20 est quasiment éteinte pour un remplissage de 100%. Les évolutions sont plus appréciables sur le graphe de droite qui est un agrandissement de la zone d'intérêt des raies 20, 21 et du doublé 22+31. Aux alentours de  $1.25\text{\AA}^{-1}$ , on voit apparaître la raie 30 du réseau hexagonal des fagots de tubes. Cette raie est habituellement éteinte dans le cas des nanotubes de carbone monofeuillets en raison de la présence d'un minimum de la fonction de Bessel  $J_0$  (facteur de forme des tubes monoparois). La raie 30 est d'intensité non nulle car le facteur de



forme du nanotube bifeuillet présente des modulations en fonction de  $Q$  différentes de celui du nanotube vide. On peut noter que les intensités des raies 10 et 20 suivent les mêmes évolutions alors que le troisième ordre 30 suit une évolution contraire.

L'intensité de la réflexion composée des raies 22 et 31, de vecteurs d'ondes assez proches, augmente faiblement avec l'augmentation du taux de remplissage. Par ailleurs la raie subit un léger décalage vers les grandes valeurs de  $Q$ .

Des évolutions similaires sont observées si l'on tient compte des bifeuillets issus des peapods de  $C_{70}$ . En effet, les facteurs  $N$  et  $L$  diffèrent peu entre peapods de fullerènes  $C_{60}$  et peapods de fullerènes  $C_{70}$ .

Si l'hypothèse "distance d'équilibre de van der Waals" s'avère correcte, il nous semble judicieux d'étudier l'effet de la variation de cette distance d'équilibre sur les diagrammes de diffraction. En effet, on peut penser que la distance d'équilibre sera d'une part éventuellement différente, à une température donnée, pour des feuillets plans (graphite) ou des tubes courbés (DWNT) et que d'autre part elle dépendra de la température du recuit des peapods. Nous considérons par conséquent des nanotubes bifeuillets issus du recuit de peapods de fullerènes  $C_{60}$  dont le taux de remplissage est arbitrairement pris égal à 75% et nous faisons varier les distances d'équilibre (3.6, 3.4 et 3.2Å). Les diagrammes de diffraction correspondant sont présentés dans la figure 6.4.

L'un des pics relativement intense du diagramme -le "doublet" 22+31- dépend fortement de la valeur de la distance séparant les deux parois du bifeuillets. On observe une diminution de la raie avec la diminution de cette distance. Ceci vient de la modification des modulations de la fonction de Bessel  $J_0$  avec la modification du rayon interne qui entraîne l'extinction progressive du doublet 22+31 comme nous pouvons le constater sur la figure 6.5.

Nous voyons que les différentes hypothèses conduisent à des diagrammes de diffraction distincts, comme illustré aussi par Abe et coll. dans la réf. [107]. Il semble que l'on puisse discriminer entre toutes ces hypothèses.

### 6.2.2.2 Rayon constant

Une seconde hypothèse sur le rayon du tube interne est de considérer que ce dernier garde une valeur constante quel que soit le rayon du tube externe. Intuitivement, on peut considérer que le rayon du tube interne est égal au rayon de la molécule précurseur. Dans le cas des fullerènes de  $C_{60}$ , les tubes internes doivent alors avoir un rayon de 3.55Å. En ce qui concerne les peapods de fullerènes  $C_{70}$ , nous avons vu dans le chapitre IV que les  $C_{70}$  adoptent deux orientations distinctes selon le diamètre des nanotubes. Si l'on suppose la coalescence des  $C_{70}$  dans l'orientation lying, soit pour des nanotubes externes possédant un rayon compris entre 6.3 et 7.1Å, le nanotube interne doit avoir un rayon d'environ 3.55Å. Dans l'orientation standing, c'est-à-dire pour des nanotubes externes dont le rayon est supérieur à 7.1Å (et dans l'hypothèse que les molécules, même si elles se mettent à tourner à haute température, coalesceraient préférentiellement dans l'orientation standing), le nanotube interne doit avoir un rayon d'environ 4.0Å.

La figure 6.6 présente l'évolution des diagrammes de diffraction des poudres de bi-

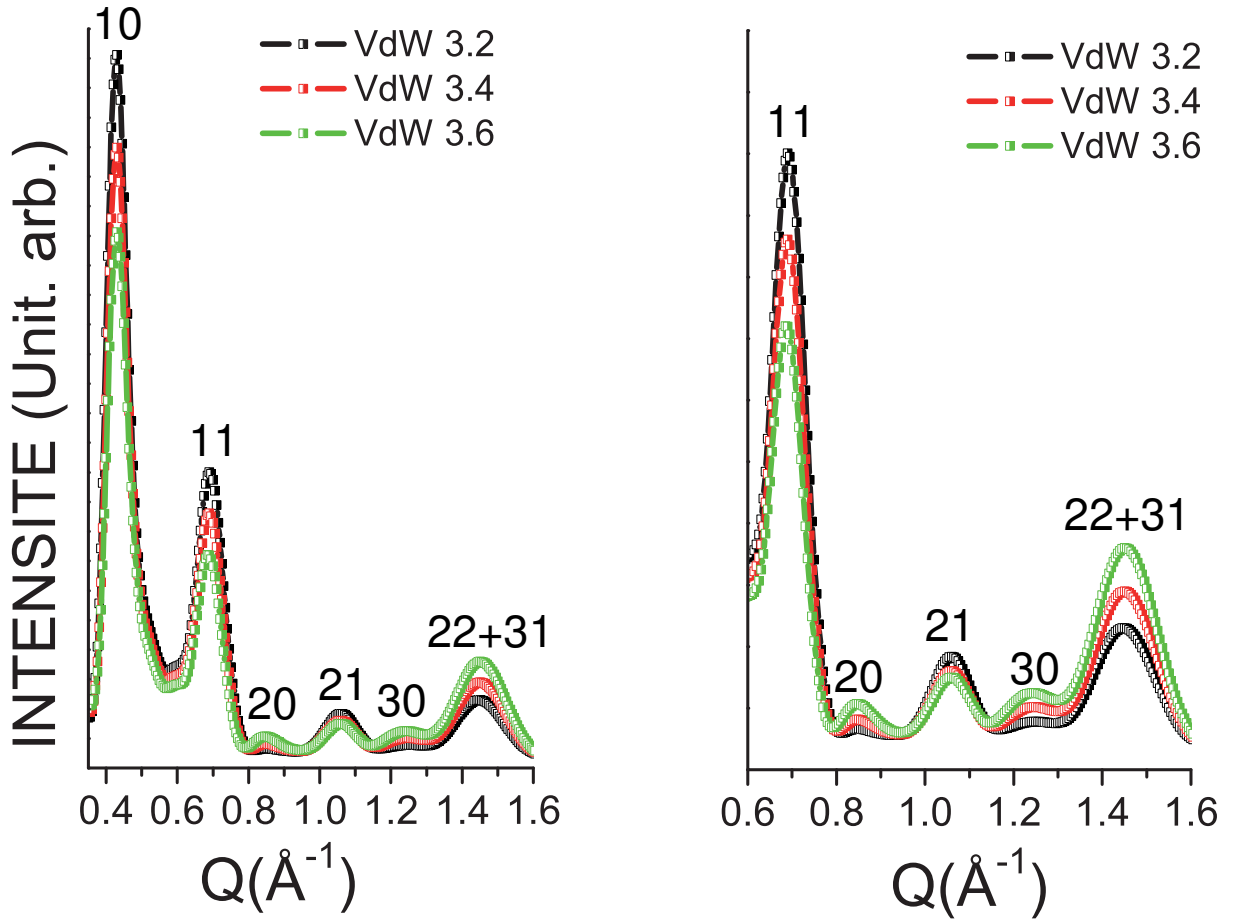


FIG. 6.4 – Evolution des diagrammes de diffraction des nanotubes bifeuillets en fonction de la distance d'équilibre de van der Waals pour un taux de remplissage des fullerènes  $C_{60}$  égal à 75%. Côté droit : agrandissement de la partie gauche.

feuillets dont les nanotubes internes ont un rayon de  $3.55\text{\AA}$  en fonction du taux de remplissage. On retrouve sensiblement les mêmes évolutions de l'intensité des raies du réseau hexagonal des tubes que dans le cas de l'hypothèse  $R_{int}=R_{ext}-3.6\text{\AA}$ . Toutefois, on remarque que l'intensité de la raie 11 reste constante et que le doublet 22+31 se décale vers les petits vecteurs de diffusion  $Q$  avec l'augmentation du taux de remplissage.

La figure 6.7 présente l'évolution des diagrammes de diffraction des poudres de bifeuillets issus des peapods de  $C_{70}$ . Dans ce cas nous considérons que les nanotubes internes possèdent un rayon constant de  $3.55\text{\AA}$  (c'est-à-dire pour les bifeuillets issus des peapods lying) pour des nanotubes externes dont le rayon est compris entre  $6.3$  et  $7.1\text{\AA}$  et un rayon de  $4.0\text{\AA}$  (c'est à dire pour les bifeuillets issus des peapods standing) pour les nanotubes externes dont le rayon est supérieur à  $7.1\text{\AA}$ . On se rend compte que l'intensité de la raie 11 augmente fortement avec le taux de remplissage. Cette évolution est très différente de celle observée dans le cas de l'hypothèse  $R_{int}=3.55\text{\AA}$ . L'intensité du doublet 22+31 reste constante. La raie 30 apparaît large pour les taux de remplissage forts alors que dans l'hypothèse  $R_{int}=3.55\text{\AA}$ , celle-ci est plus piquée.

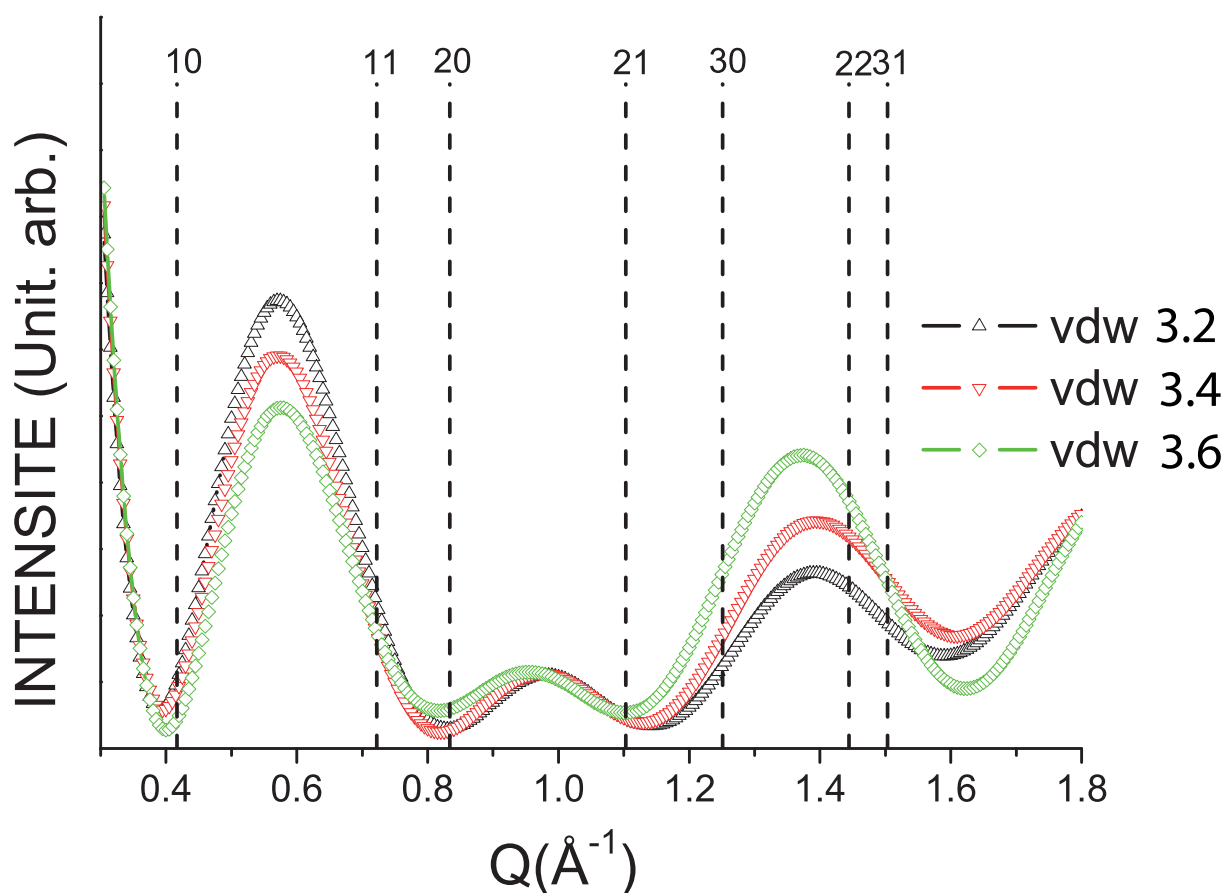


FIG. 6.5 – Evolution des facteurs de forme des nanotubes bifeuillets respectant une distance de van der Waals de  $3.2\text{\AA}$  (triangle haut),  $3.4\text{\AA}$  (triangle bas),  $3.6\text{\AA}$  (losange). Le taux de remplissage est arbitrairement pris à 100%. Les lignes pointillées sont des repères donnant la position moyenne des pics de Bragg du réseau hexagonal des fagots des nanotubes pour un rayon moyen de  $7.1\text{\AA}$ .

### 6.2.3 Conclusion préliminaire

On constate que les diagrammes de diffraction des poudres de nanotubes de carbone bifeuillets issus des recuits à hautes températures des peapods de fullerènes dépendent du taux de remplissage et de la valeur du rayon du nanotube interne (constante quelle que soit la valeur du rayon du tube externe ou reliée au rayon du tube externe par une distance d'équilibre de van der Waals.) Moyennant une étude expérimentale aussi précise que possible et des échantillons de bonne qualité, la comparaison entre expérience et simulations doit donc permettre d'obtenir des résultats intéressants sur la structure des nanotubes de carbone bifeuillets.

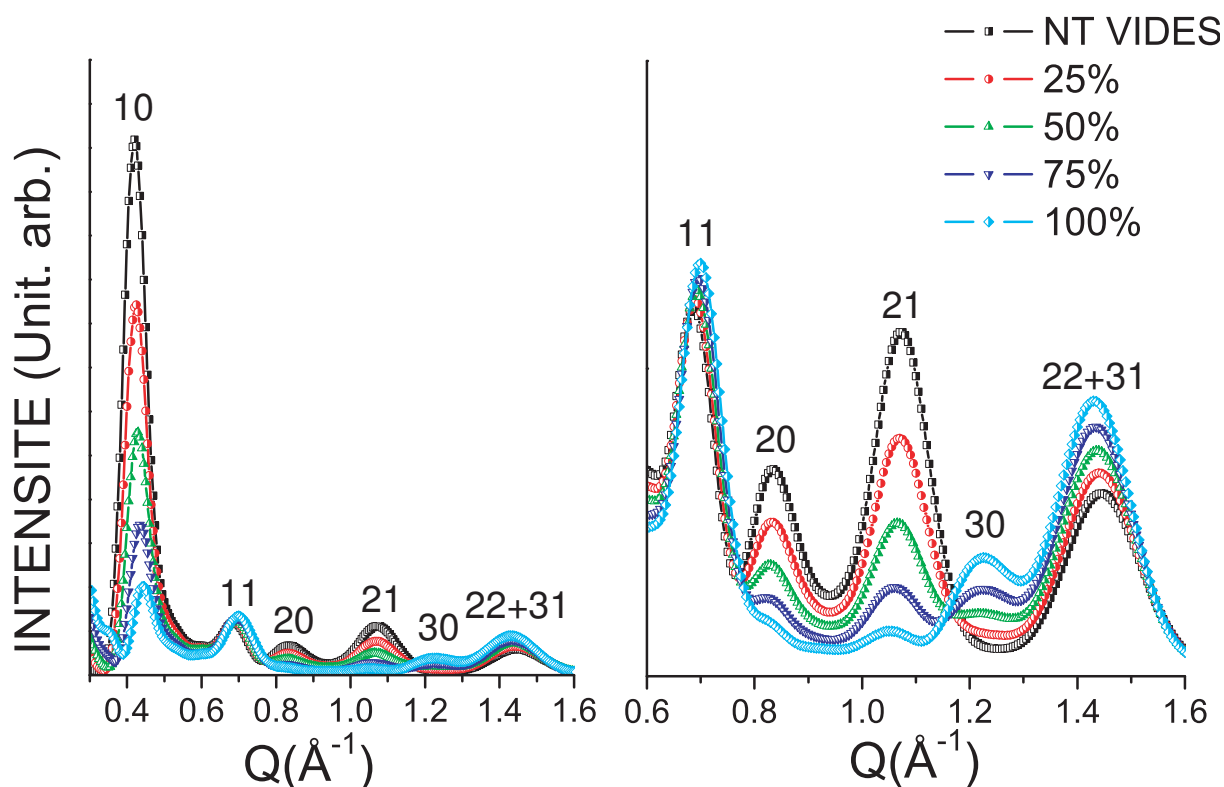


FIG. 6.6 – Evolution des diagrammes de diffraction des nanotubes bifeuillets pour un rayon du tube interne égal à  $3.55\text{\AA}$  en fonction du remplissage des peapods de  $C_{60}$ . Côté droit : agrandissement de la partie gauche.

### 6.3 Etude comparative par diffusion des rayons X des nanotubes de carbone bifeuillets issus des recuits des peapods de fullerènes $C_{60}$ et $C_{70}$

L'étude de la transformation des peapods de fullerènes en nanotubes de carbone bifeuillets a été réalisée en collaboration avec Laure Noé et Marc Monthieux du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES, Toulouse), qui nous ont fourni les échantillons de peapods et qui ont réalisé les traitements thermiques à haute température des échantillons.

#### 6.3.1 Résultats expérimentaux

Les nanotubes de carbone utilisés sont ceux référencés K58 lyophilisés lot1 dans la table 4.3. Après avoir synthétisé les peapods de fullerènes  $C_{60}$  et les peapods de fullerènes  $C_{70}$  par voie vapeur, L. Noé et M. Monthieux les ont recuits sous vide durant 48 heures à  $1300^\circ\text{C}$ . L'objectif était d'étudier et de comparer les états finaux après transformation en nanotubes bifeuillets des peapods  $C_{60}$  et  $C_{70}$  : nous avons donc choisi un temps de recuit long, à haute température. Nous avons réalisé les expériences de diffraction avec la nouvelle chambre à diffusion des rayons X ainsi qu'à l'aide du porte-échantillon conçu durant cette

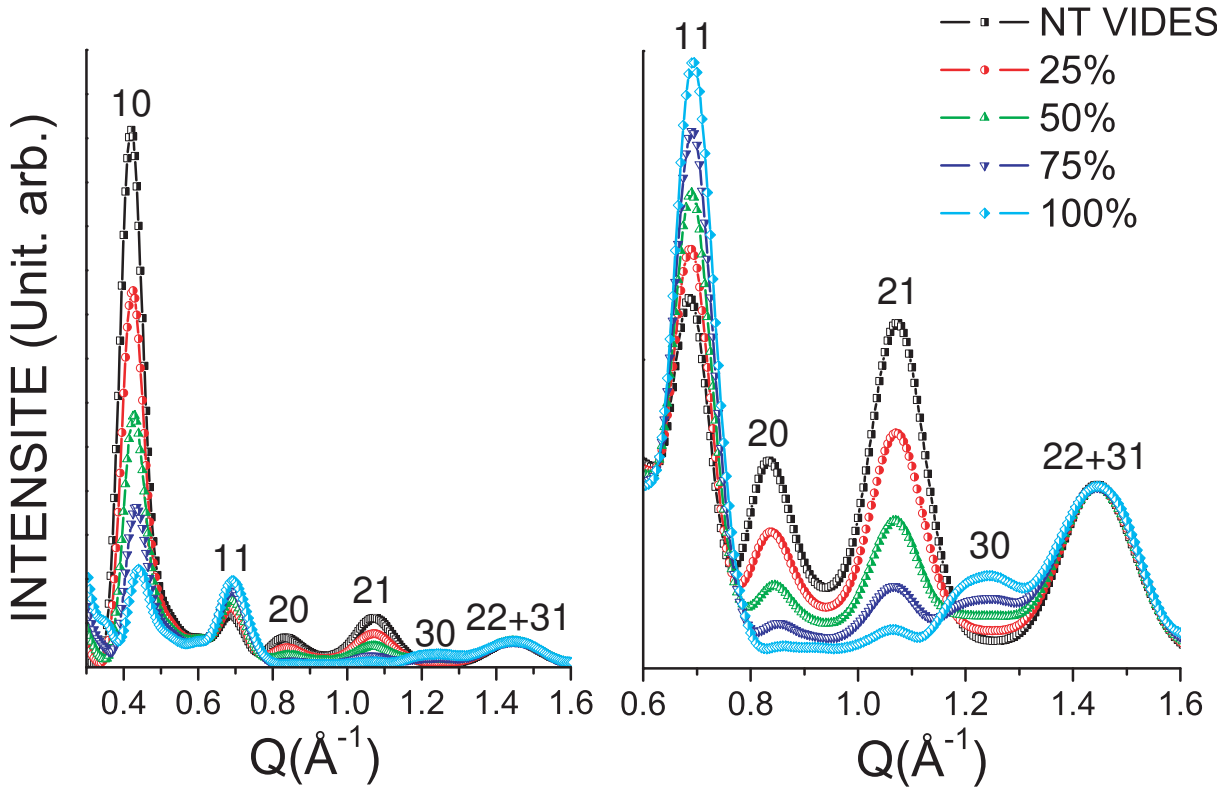


FIG. 6.7 – Evolution des diagrammes de diffraction pour un rayon du tube interne égal à  $3.55\text{\AA}$  pour les peapods lying et  $4.0\text{\AA}$  pour les peapods standing, en fonction du remplissage des peapods de  $C_{70}$ . Côté droit : agrandissement de la partie gauche.

thèse, tous deux présentés dans le chapitre II paragraphe 1.1.4. Ce porte-échantillon nous a permis de bien faire ressortir les plus faibles raies de diffraction du réseau hexagonal des fagots de tubes qui restaient inaccessibles avec un capillaire de verre.

La figure 6.8 présente les diagrammes de diffraction des nanotubes de carbone mono-feuillets et des nanotubes bifeuillets issus des recuits des peapods de  $C_{60}$  et  $C_{70}$  respectivement nommés DW60 et DW70. Le graphe inséré au milieu de la figure est un agrandissement du domaine de diffraction allant de  $0.6$  à  $1.6\text{\AA}^{-1}$ .

Le diagramme de diffraction des nanotubes de carbone est composé de raies bien définies avec une raie 10 ( $Q=0.42\text{\AA}^{-1}$ ) intense et étroite. Ceci est la preuve que la poudre de nanotubes est composée de fagots possédant une bonne cristallinité. La raie 10 des nanotubes bifeuillets est beaucoup plus faible que celle des nanotubes mono-feuillets, ce qui indique un fort taux de remplissage des peapods intermédiaires et donc des longueurs importantes des tubes internes des nanotubes de carbone bifeuillets. Cette conclusion est confortée par le fait que la raie 20 ( $Q=0.84\text{\AA}^{-1}$ ) est totalement éteinte et que l'intensité de la raie 21 ( $Q=1.08\text{\AA}^{-1}$ ) est extrêmement faible. D'après nos simulations préliminaires, on peut estimer approximativement le taux de remplissage des nanotubes bifeuillets DW60 et DW70 à environ 80%.

On observe, comme attendu d'après les simulations, la raie 30 ( $Q=1.23\text{\AA}^{-1}$ ) pour les nanotubes de carbone bifeuillets. Le doublet 22+31 est positionné à  $Q=1.46\text{\AA}^{-1}$  pour les nanotubes de carbone et semble être positionné à  $Q=1.44\text{\AA}^{-1}$  dans le cas des nanotubes

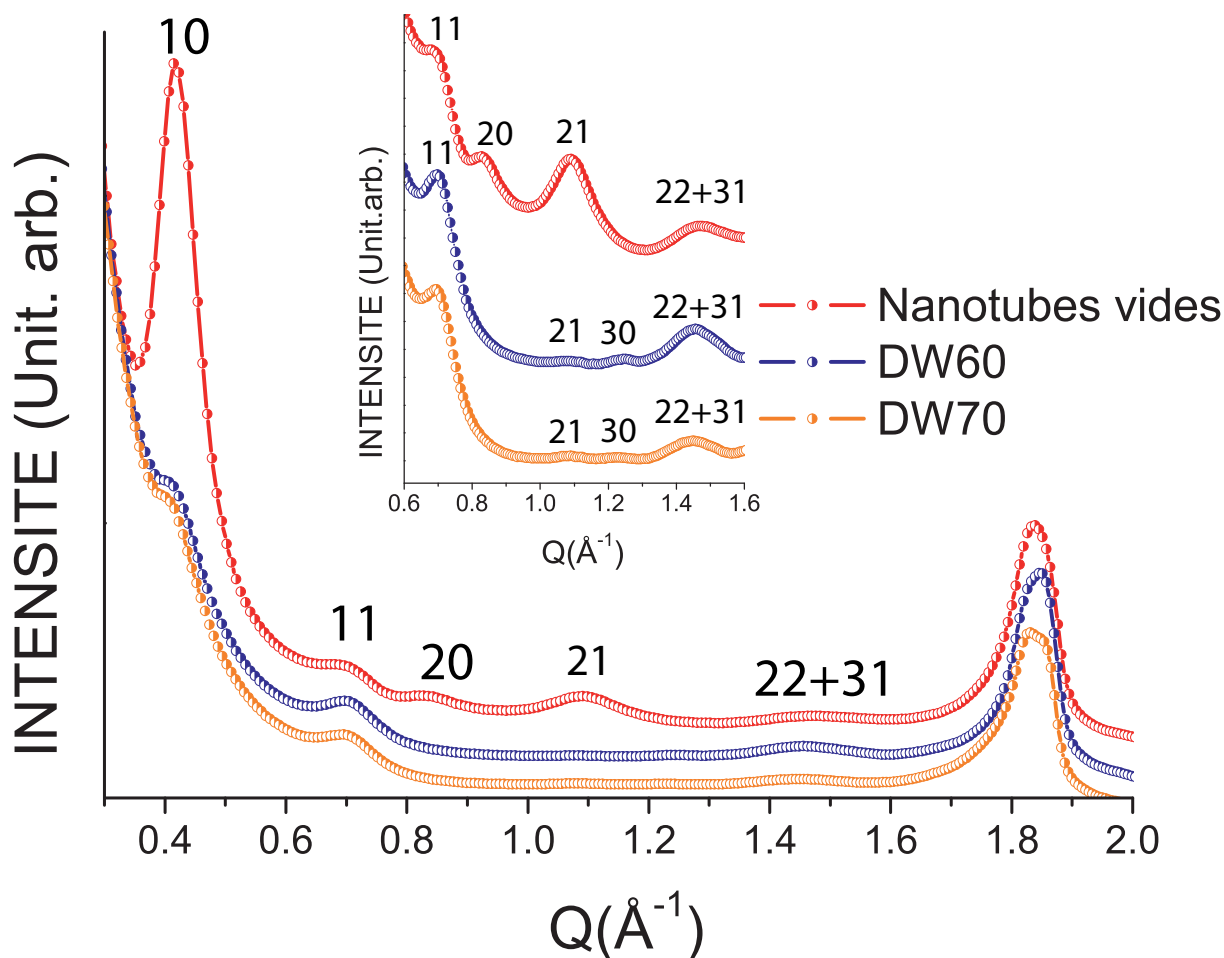


FIG. 6.8 – Diagrammes de diffraction expérimentaux des nanotubes de carbone vides (profil rouge), des nanotubes bifeuillets DW60 (profil bleu) et des DW70 (profil orange). Le graphe inséré est un agrandissement du domaine de diffraction allant de  $0.6$  à  $1.6 \text{ \AA}^{-1}$  où l'on peut distinguer les raies de diffraction 21 et 30 de faible intensité.

bifeuillets.

### 6.3.2 Conclusion préliminaire

Les évolutions des intensités des raies de diffraction des fagots des tubes indiquent que l'on a bien réussi la synthèse de nos nanotubes de carbone bifeuillets si l'on se fie à nos simulations préliminaires. Les nanotubes bifeuillets sont groupés en fagots (pics de diffraction localisés autour des positions de réseau réciproque hexagonal 2D), comme déduit aussi par Abe et collaborateurs [107], lors de leurs travaux de diffraction X sur les DWNT obtenus à partir de peapods  $C_{60}$ .

Un autre point important de ces premières observations est le fait que les diagrammes de diffraction des DW60 et DW70 sont très similaires, que l'on considère les positions des raies ou leurs intensités relatives. Ceci indique que les nanotubes de carbone bifeuillets

DW60 et DW70 ont la même structure bien que synthétisés avec des peapods de fullerènes différents. Ce résultat fort tend à montrer que le mode de formation du tube interne est indépendant des fullerènes de départ.

Nous devons à présent simuler les diagrammes de diffraction afin de connaître précisément la structure des nanotubes de carbone bifeuillets.

### 6.3.3 Analyses des diagrammes de diffraction expérimentaux

#### 6.3.3.1 Nanotubes de carbone K58

La figure 6.9 présente la simulation du diagramme de diffraction des poudres de nanotubes de carbone K58.

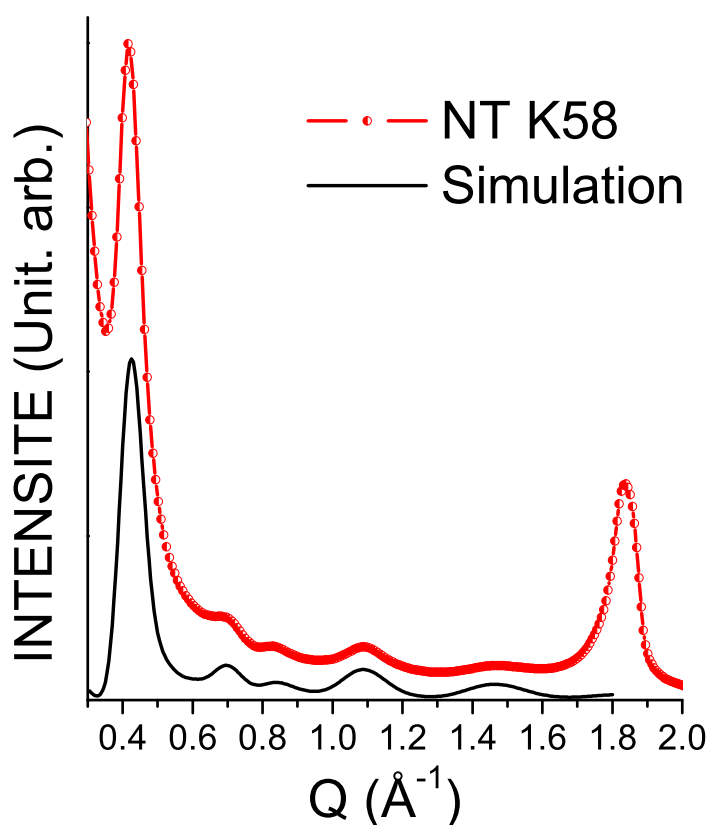


FIG. 6.9 – Simulation du diagramme de diffraction des poudres de nanotubes K58.

Le meilleur accord entre le profil expérimental et la simulation est obtenu pour un rayon moyen des nanotubes  $R_{moy}=7.1\text{\AA}$  une distribution de rayon définie par une largeur à mi-hauteur  $\text{FWHM}=1\text{\AA}$  et un nombre de tubes par fagots moyen égal à 19.

Nous allons nous servir de ces paramètres de structure comme paramètres de base pour la simulation des diagrammes de diffraction des nanotubes bifeuillets DW60 et DW70.

6.3.3.2 Nanotubes bifeuillets DW60

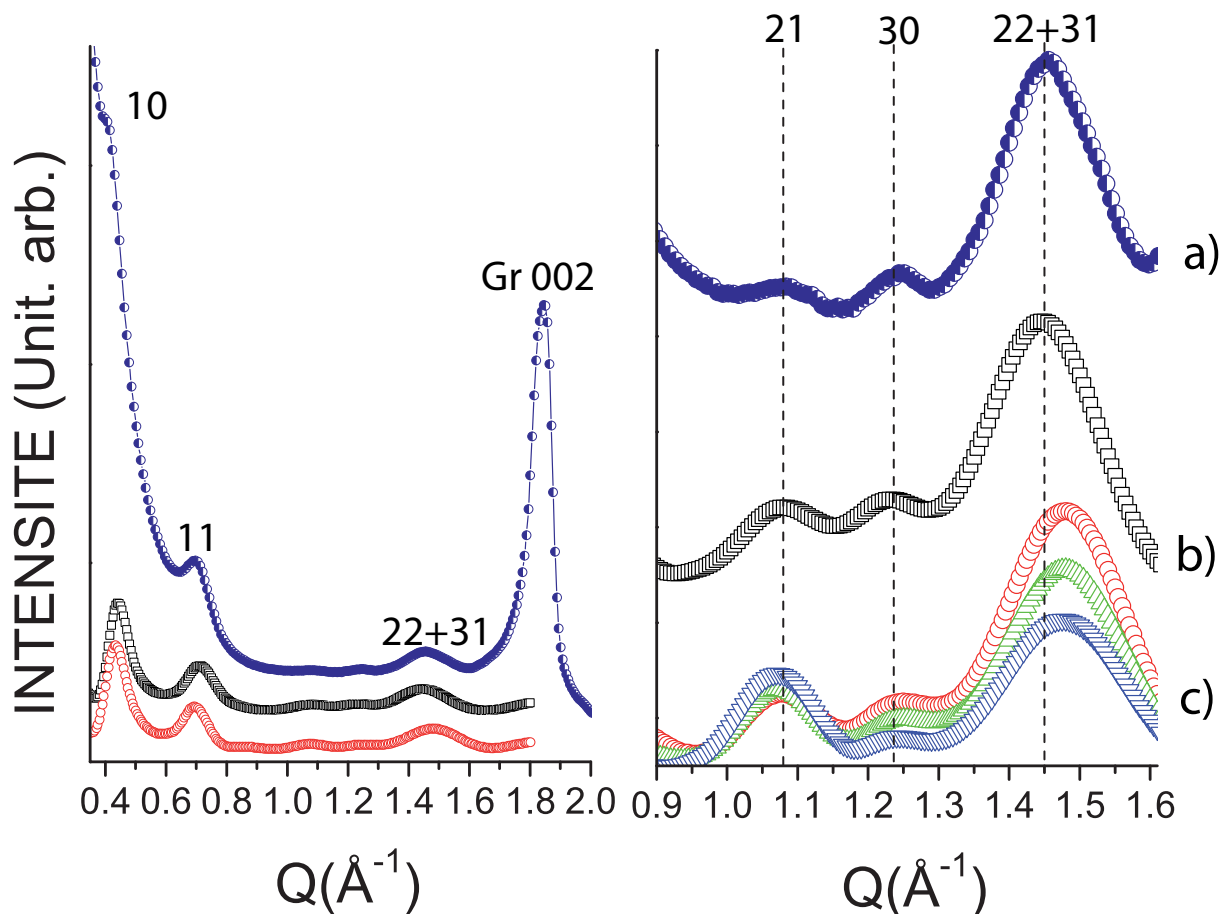


FIG. 6.10 – Simulation du diagramme de diffraction des poudres de nanotubes DW60. A gauche : diagramme de diffraction expérimental et deux simulations selon les hypothèses " $R_{int}=R_{C_{60}}$ " (carrés noirs) et "van der Waals 3.6" (cercles rouges). A droite : agrandissement du domaine de diffraction centré sur les raies 21, 30 et 22+31. a) Profil expérimental. b) diagramme simulé pour l'hypothèse " $R_{int}=R_{C_{60}}$ ". c) diagramme simulé pour les hypothèses "van der Waals 3.6, 3.4 et 3.2" (respectivement courbes cercle, triangle haut et triangle bas.)

La figure 6.10 présente le diagramme de diffraction des nanotubes de carbone DW60 et l'ensemble des simulations basées sur les hypothèses suivantes :

- Le rayon du nanotube interne égale celui de la molécule de  $C_{60}$  :  $R_{int}=3.55\text{\AA}$ . Nous appellerons cette hypothèse " $R_{int}=R_{C_{60}} = 3.55$ "
- Le nanotube externe et le nanotube interne sont séparés par une distance d'équilibre de van der Waals de  $3.6\text{\AA}$  :  $R_{int} = R_{ext} - 3.6$ . Nous appellerons cette hypothèse "van der Waals 3.6"
- Le nanotube externe et le nanotube interne sont séparés par une distance d'équilibre de van der Waals de  $3.4\text{\AA}$  :  $R_{int} = R_{ext} - 3.4$ . Nous appellerons cette hypothèse "van der Waals 3.4"



- Le nanotube externe et le nanotube interne sont séparés par une distance d'équilibre de van der Waals de  $3.2\text{\AA}$  :  $R_{int} = R_{ext} - 3.2$ . Nous appellerons cette hypothèse "van der Waals 3.2"

Le diagramme de diffraction peut être découpé en deux parties. La première concerne les petits valeurs de  $Q$  allant de  $0.35$  à  $0.9\text{\AA}^{-1}$  où se situent les raies 10 et 11. Dans cette zone, il est difficile de déterminer précisément les intensités relatives des raies à cause de la présence du fort bruit de fond décroissant. Ce bruit de fond est dû à la diffusion de l'échantillon et est dépendant de sa porosité ainsi que de la quantité d'impuretés (coques graphitiques, particules catalytiques résiduelles) [116]. La seconde partie du diagramme de diffraction est le domaine allant de  $0.9$  à  $1.6\text{\AA}^{-1}$  dont un agrandissement est présenté dans la partie droite de la figure 6.10. On peut y voir les raies 21, 30 et 22+31 positionnées à  $Q=1.08$ ,  $1.23$  et  $1.44\text{\AA}^{-1}$ .

Dans le domaine allant de  $0.9$  à  $1.6\text{\AA}^{-1}$ , le meilleur accord entre le profil expérimental et les simulations est obtenu pour l'hypothèse " $R_{int}=R_{C_{60}}$ ", et un taux de remplissage des tubes de 75%. Nous nous basons pour cela sur les positions et intensités relatives des trois raies de diffraction 21, 30 et 22+31. L'hypothèse "van der Waals 3.6" énoncée dans [107, 106] donne un bon accord sur la position des raies 21 et 30 toutefois sans rendre compte de la position de la raie 22+31 qui est légèrement décalée vers la droite de la raie expérimentale. Les hypothèses "van der Waals 3.4" et "van der Waals 3.2" donnent un mauvais accord c'est pourquoi nous les excluons dès à présent.

Dans le domaine allant de  $0.35$  à  $0.9\text{\AA}^{-1}$ , il semble que l'hypothèse "van der Waals 3.6" donne un meilleur accord sur la position de la raie 11. L'hypothèse " $R_{int}=R_{C_{60}}$ " donne des raies légèrement décalées vers la droite par rapport aux raies expérimentales.

Nous arrivons donc à une ambiguïté pour déterminer la meilleure solution puisque les deux simulations " $R_{int}=R_{C_{60}}$ " et "van der Waals 3.6" donnent un accord correct sur seulement un des deux domaines de diffraction.

### 6.3.3.3 Nanotubes bifeuillets DW70

La figure 6.11 présente le diagramme de diffraction des nanotubes de carbone DW70 et l'ensemble des simulations. Nous avons choisi les mêmes hypothèses de simulation que dans le cas de nanotubes DW60 en ajoutant l'hypothèse suivante :

- Le rayon du nanotube interne égale celui de la molécule de  $C_{70}$  :  $R_{int}=3.55\text{\AA}$  dans l'orientation lying et  $R_{int}=4.0\text{\AA}$  dans l'orientation standing. Nous appellerons cette hypothèse " $R_{int}=R_{C_{70}}$ "

Nous introduisons dans ce cas un nouveau paramètre de simulation qui est le rayon de changement d'orientation des fullerènes  $C_{70}$ . Nous l'avons déterminé dans le chapitre IV à  $7.1\text{\AA}$ .

Nous procédons de la même manière que précédemment en découpant le diagramme de diffraction en deux domaines allant de  $0.35$  à  $0.9\text{\AA}^{-1}$  et allant de  $0.9$  à  $1.6\text{\AA}^{-1}$ .

Dans le domaine allant de  $0.9$  à  $1.6\text{\AA}^{-1}$ , le meilleur accord entre le profil expérimental et la simulation est obtenu pour l'hypothèse " $R_{int}=R_{C_{60}}$ " et un taux de remplissage des tubes de 70%. On observe un total désaccord entre la simulation dans l'hypothèse " $R_{int}=R_{C_{70}}$ "

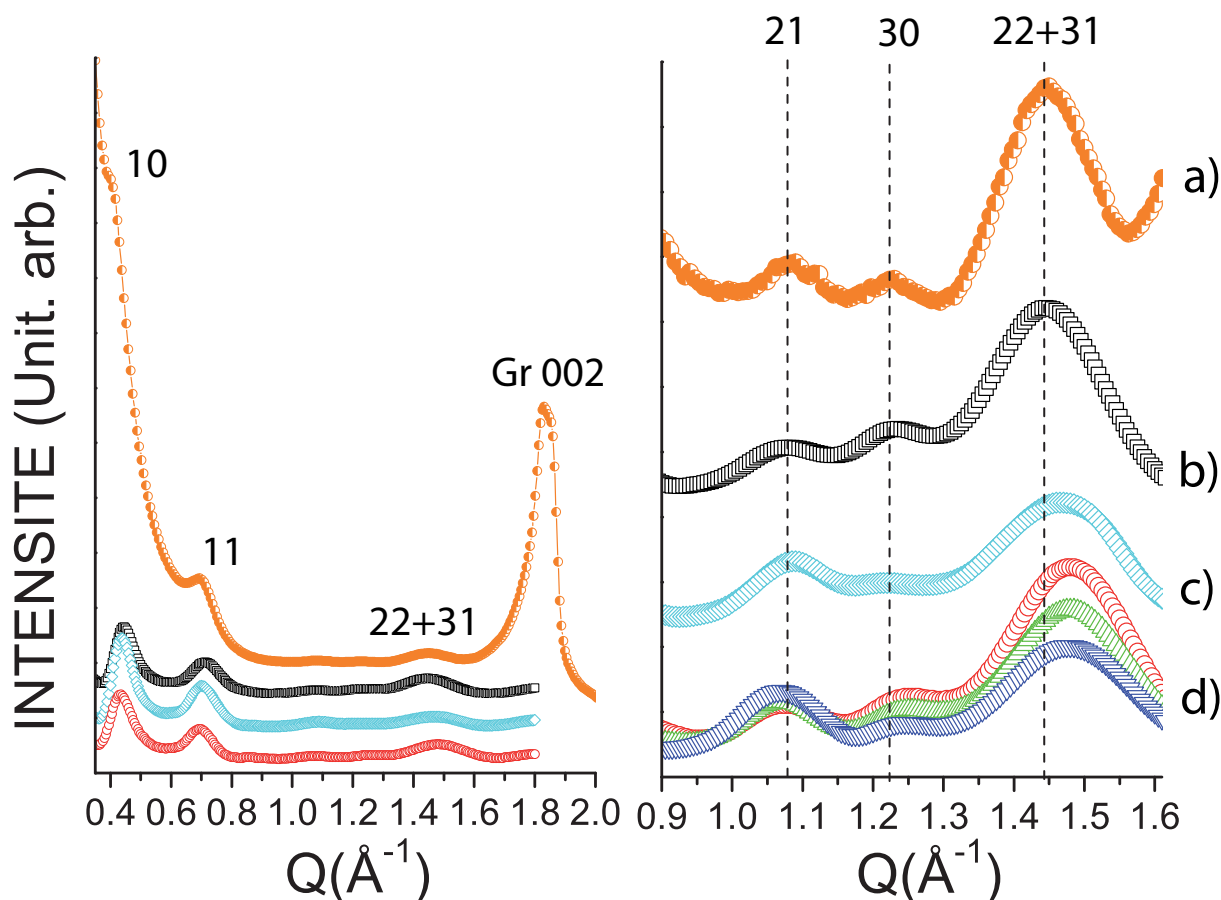


FIG. 6.11 – Simulation du diagramme de diffraction des poudres de nanotubes DW70. A gauche : diagramme de diffraction expérimental et trois simulations selon les hypothèses " $R_{int}=R_{C_{60}}$ " (carrés noirs), " $R_{int}=R_{C_{70}}$ " (losanges bleus) et "van der Waals 3.6" (cercles rouges). A droite : agrandissent du domaine de diffraction centré sur les raies 21, 30 et 22+31. a) Profil expérimental. b) diagramme simulé pour l'hypothèse " $R_{int}=R_{C_{60}}$ ". c) diagramme simulé pour l'hypothèse " $R_{int}=R_{C_{70}}$ ". d) diagrammes simulés pour les hypothèses "van der Waals 3.6, 3.4 et 3.2" (respectivement courbes cercle, triangle haut et triangle bas.)

et le profil expérimental puisque la raie 30 est éteinte, la raie 21 présente une trop forte intensité et que le doublet 22+31 est décalé vers la droite de la position expérimentale. Nous excluons donc cette hypothèse. Tout comme dans le cas des DW60, l'hypothèse "van der Waals 3.6" donne un bon accord sur les raies 21 et 30 mais pas sur le doublet 22+31 avec un décalage de ce dernier vers les grandes valeurs de  $Q$ . Les hypothèses "van der Waals 3.4" et "van der Waals 3.2" donnent de mauvais accords sur la position et l'intensité des raies. Nous excluons donc ces 2 hypothèses. Dans le domaine allant de  $0.35$  à  $0.9\text{\AA}^{-1}$ , c'est l'hypothèse "van der Waals 3.6" qui donne le meilleur accord sur la position de la raie 11. Tout comme dans le cas de DW60, on trouve une ambiguïté sur les résultats puisque les deux hypothèses " $R_{int}=R_{C_{60}}$ " et "van der Waals 3.6" ne donnent que des accords partiels.

### 6.3.3.4 Conclusions

Les taux de remplissage des nanotubes bifeuillets que nous avons déterminés par le biais de nos simulations -aux alentours de 75%- sont proches des taux de remplissage des peapods de départ. Ce résultat est un résultat important qui montre que les tubes sont fortement remplis et que la majorité des fullerènes participe à la formation des tubes internes.

De plus, d'après l'analyse de nos données expérimentales, nous avons montré que les nanotubes bifeuillets présentaient une structure identique bien qu'ils soient issus de deux types de peapods différents.

Nous avons émis plusieurs hypothèses concernant la structure de nos bifeuillets i) rayon constant  $R_{int}=R_{C_{60}}$  ou  $R_{int}=R_{C_{70}}$  ou bien ii) l'espace entre tube interne et tube externe dépend d'une distance d'équilibre de type van der Waals que nous avons choisie égale à 3.2, 3.4 et 3.6Å. Nos calculs nous permettent d'exclure l'hypothèse pour laquelle les fullerènes  $C_{70}$  formaient deux types de tubes de rayon constant 3.55Å et 4.0Å selon qu'ils étaient orientés lying et standing respectivement, ainsi que certaines distances de van der Waals (3.2 et 3.4Å). Deux possibilités demeurent :  $R_{int}=R_{C_{60}}$  ou "van der Waals 3.6". La majorité des nanotubes de l'échantillon a un diamètre voisin de 14.2Å avec une distribution fine FWHM=1. Or si nous considérons l'hypothèse "van der Waals 3.6" le rayon moyen des nanotubes internes est voisin de  $7.2-3.6=3.6$ Å et donc du rayon de la molécule  $C_{60}$  (3.55Å). Les faibles différences entre les simulations réalisées dans le cadre des deux modèles ne permettent pas de discriminer entre eux car aucun des deux modèles ne rend parfaitement compte des données expérimentales. Nous pouvons conclure des analyses actuelles que les deux solutions  $R_{int}=R_{C_{60}}$  ou "van der Waals 3.6" sont proches de la réalité. D'autres hypothèses de simulations doivent être développées, qui seront discutées dans la conclusion, pour essayer de rendre mieux compte des diagrammes de diffraction et d'affiner la détermination de la structure des DWNT.

## 6.4 Discussions et interprétations

Après une discussion de nos résultats au regard de la littérature, nous proposerons un mécanisme expliquant la coalescence des fullerènes  $C_{70}$  dans les nanotubes de carbone.

### 6.4.1 Quels fullerènes se transforment en tube interne ?

Dans la référence [115], Pfeiffer *et al.* concluent qu'une grande partie des fullerènes sont expulsés sous l'effet des hautes températures de recuits pour les nanotubes dont le diamètre est supérieur à 14Å entraînant une chute du remplissage des nanotubes à 45%. Ce résultat est en contradiction avec ceux présentés par Bandow *et al.* [106] et ceux de la présente étude puisque, d'après nos analyses, d'une part le taux de remplissage des nanotubes de carbone ne semble pas diminuer de façon dramatique avec le recuit à haute température (environ 80%), et d'autre part tous les fullerènes semblent participer à la formation des tubes internes (tout ceci bien sûr dans la limite de notre précision qui est de l'ordre de 5 à 10%).

## 6.4.2 Structure des DWNT

La simulation basée sur l'hypothèse  $R_{int}=R_{C_{60}}$  donne un bon accord avec les diagrammes de diffraction expérimentaux. L'implication de cette hypothèse est que tous les nanotubes internes possèdent la même chiralité (5,5)! Or si on se fie à l'ensemble des résultats de la littérature, et notamment aux travaux de Pfeiffer [114], on trouve dans les nanotubes de carbone bifeuillets issus des peapods de fullerènes  $C_{60}$  ou  $C_{70}$  des nanotubes internes possédant des chiralités différentes, une même chiralité pouvant être présente dans différents tubes externes. L'ensemble de ces résultats va par conséquent à l'encontre de l'hypothèse  $R_{int}=R_{C_{60}}$ .

En ce qui concerne la structure des nanotubes bifeuillets issus des peapods de  $C_{70}$ , une seule étude, celle de Simon *et al.* a été publiée à notre connaissance [117]. Dans cette étude, les auteurs concluent qu'un certain diamètre de tube interne manquait d'après les analyses des signaux Raman. Selon ces auteurs, les fullerènes  $C_{70}$  n'entreraient pas dans les nanotubes de carbone dont le diamètre est voisin de  $13.9\text{\AA}$  qu'ils estiment être le diamètre de changement d'orientation lying/standing. A cause de défauts sur les parois des tubes un fullerène bloqué en orientation standing à l'extrémité du tube empêcherait alors les autres fullerènes  $C_{70}$  de rentrer. En conséquence, pour ce diamètre de tube externe, il n'y aurait pas de matière permettant la formation d'un tube interne. Pour tester cette hypothèse au regard de nos résultats de diffraction X, nous avons simulé l'intensité diffractée par un échantillon de nanotubes de carbone bifeuillets qui présenterait une lacune de remplissage des nanotubes de carbone dont le diamètre est voisin de  $13.9\text{\AA}$ . Nous avons considéré une gamme très étroite de diamètres de nanotube de carbone centrée autour de  $13.9\text{\AA}$  allant de  $13.88\text{\AA}$  à  $13.92\text{\AA}$ . Nous avons comparé cette simulation à celle qui donne le meilleur accord avec le profil expérimental obtenu pour l'hypothèse " $R_{int}=R_{C_{60}}$ " dans le domaine allant de  $0.9$  à  $1.6\text{\AA}^{-1}$ . Les simulations sont présentées sur la figure 6.12.

On constate que le fait de tenir compte d'une quantité de nanotubes vides entraîne l'augmentation de l'intensité des raies 10 et 21 avec un décalage vers les grandes valeurs de  $Q$  de cette dernière. Ce dernier point entraîne un désaccord entre données expérimentales et simulées dans le cadre de l'hypothèse de Simon et collaborateurs. Les données de diffraction X apparaissent suffisamment sensibles pour écarter l'hypothèse proposée par ces auteurs pour expliquer leurs résultats de diffusion Raman.

## 6.4.3 Mécanisme de la coalescence

La première étape du phénomène de formation du tube interne est sans doute le mécanisme le plus complexe à déterminer. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer comment les fullerènes fusionnent les uns avec les autres, que nous avons pour certaines déjà mentionnées dans l'introduction mais que nous allons développer et discuter ici au regard de nos résultats expérimentaux. Un point de départ aux différents mécanismes est la création de liens covalents entre les molécules. Le plus connu est la cycloaddition [2+2] [109, 110]. Certains auteurs ont fait appel à la présence d'atomes de carbone libres dans les nanotubes qui joueraient le rôle de précurseurs à la polymérisation des molécules [113]. D'autres évoquent la collision des molécules [42, 118]. Finalement on peut citer les travaux de Y. Zhao *et al.* qui montrent par des considérations topologiques que la coalescence peut être expliquée par des rotations de liaisons C-C de type Stone-Wales [119]. Ce modèle a

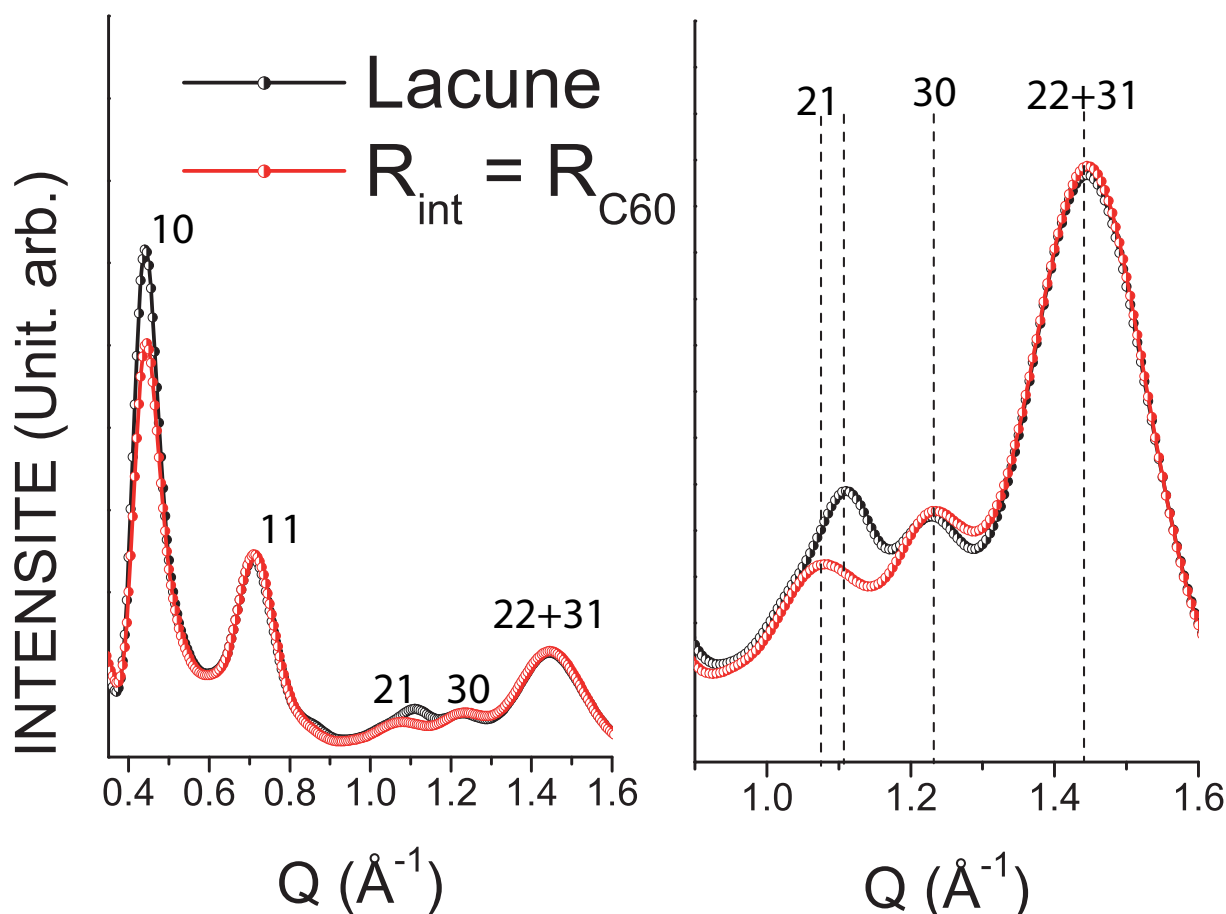


FIG. 6.12 – Simulation des diagrammes de diffraction des nanotubes bifeuillets prenant en compte une lacune de remplissage des nanotubes externes de diamètres voisins de  $13.9\text{\AA}$ . Côté droit : agrandissement de la partie gauche.

également été traité dans les références [120, 110]

#### 6.4.3.1 La collision des molécules

Dans la référence [42], Smith *et al.* observent la mise en mouvement des molécules de  $C_{60}$  dans les nanotubes de carbone sous l'effet de l'irradiation du faisceau d'électron du microscope électronique. Ces mêmes auteurs expliquent la création de nanocapsules à l'intérieur des nanotubes de carbone par collision des fullerènes. L'énergie du faisceau d'électron ou celle du traitement thermique transmise aux fullerènes sous forme d'énergie cinétique serait assez importante pour entraîner la coalescence de ces derniers. Toutefois si l'on se réfère aux travaux de Zhang *et al.*, on constate que les énergies auxquelles les fullerènes coalescent par collision ( $E \simeq 30\text{eV}$ ), ne sont ni accessibles par irradiation de faisceau électronique, ni par chauffage thermique ( $E \simeq 0.1\text{ eV}$ ).

### 6.4.3.2 La cyclo-addition [2+2]

La polymérisation des fullerènes a été évoquée dans les travaux d'Hernandez et coll. [109], ou de Han et coll. [110], comme la première étape de la coalescence des fullerènes  $C_{60}$ . Nous avons montré au chapitre V que la polymérisation par cyclo-addition [2+2] des fullerènes  $C_{60}$  était uniquement accessible pour des conditions de température et de pression relativement élevées et qu'elle n'avait jamais été réalisée pour des traitements à pression ambiante. De plus, la phase polymère de  $C_{60}$  est une phase métastable à pression atmosphérique. Si l'on chauffe un échantillon de peapods de  $C_{60}$  polymères à 220°C, les chaînes polymères de fullerènes retournent à l'état monomère [101]. Il est par conséquent impossible de former des nanotubes bifeuillets directement avec des peapods de fullerènes  $C_{60}$  polymérisés. Nous soulignons donc ici que l'étape de cyclo-addition [2+2] comme précurseur de la formation du tube interne doit être considérée comme instantanée : la double-liaison se formerait un court moment, quand, sous l'effet de la température, les doubles-liaisons de deux molécules voisines se font face et sont suffisamment proches, puis une série de réaction rapides conduirait à la formation d'une capsule [110]. Par ailleurs, nous avons également montré qu'à la différence des fullerènes  $C_{60}$ , les fullerènes  $C_{70}$  ne polymérisaient pas dans les nanotubes de carbone par des traitements hautes pressions et hautes températures. Le confinement empêche les  $C_{70}$  de se ré-orienter dans la configuration zigzag indispensable à la cyclo-addition [2+2]. Or la présente étude montre qu'il est possible de synthétiser des nanotubes de carbone bifeuillets avec des peapods de  $C_{60}$  et  $C_{70}$ . La polymérisation par cyclo-addition [2+2] des fullerènes ne semble donc pas être l'étape première indispensable à la coalescence des fullerènes dans les nanotubes de carbone. Ce point avait aussi été noté par Simon et coll. [117].

### 6.4.3.3 Les rotations de liaisons C-C par mécanisme de Stone-Wales

Nous terminons la description des mécanismes invoqués dans les premières étapes de la coalescence des fullerènes par la présentation des travaux de Y. Zhao *et al.* [119] qui étudient le phénomène de coalescence de nanotubes de carbone par leurs extrémités. Les extrémités des tubes ne sont pas ouvertes mais présentent des capsules qui referment les tubes et qui possèdent un pentagone d'atomes de carbone à leur sommet. Il est important de rappeler ici que les cinq liaisons des pentagones sont des liaisons simples présentant une réactivité très faible. Toutefois en considérant la rotation des liaisons C-C de type Stone-Wales et la création de défauts 5/7, les extrémités des capsules peuvent s'ouvrir et se lier. La figure extraite de [119] en est l'exemple. Elle montre comment deux capsules dont les pentagones se font face peuvent se lier et fusionner. Les capsules présentées ici peuvent être deux fullerènes  $C_{60}$ , ou  $C_{70}$  en orientation lying ou deux tubes (5,5) orientés selon l'axe 5. Il est important de noter que les liens entre fullerènes ne sont pas des cyclo-addition [2+2] qui gardent les structures de cages des fullerènes fermées.

Nous devons rappeler ici que le mécanisme étudié ne représente pas une relaxation de structure par minimisation de l'énergie potentielle du système, mais représente une succession de ré-arrangements locaux des atomes par déplacements des défauts 5/7. C'est pourquoi ce modèle n'est pas accepté par l'ensemble de la communauté scientifique. Les énergies mises en jeu dans la rotation des liaisons C-C sont de l'ordre de la dizaine d'électron-Volt. Or ces énergies ne sont pas accessibles par traitements thermiques à 1200°C ( $k_b T = 0.13\text{eV}$ ). Toutefois, notons que le déplacement de défauts 5/7 le long d'un

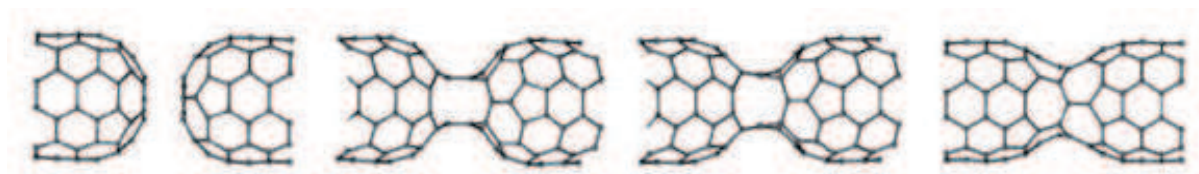


FIG. 6.13 – Mécanisme de Stone-Wales présenté dans la référence [119].

nanotube de carbone a été observé par Suenaga *et al.* en microscopie en transmission, bien que l'énergie apportée par le faisceau d'électrons soit inférieure à l'énergie nécessaire à la rotation des liaisons C-C [121].

#### 6.4.3.4 Atomes de carbone libres

Le mécanisme de Stone-Wales qui demande de grandes énergies est écarté par Bandow *et al.* dans [113]. La formation de tubes internes dont les rayons sont proches de celui de la molécule  $C_{60}$  a permis aux auteurs de conclure que les nanotubes de carbone internes croissent par la fusion de capsules dont les pentagones inertes se font face mais en faisant intervenir des unités de carbone libres  $C_2$  qui favoriseraient la création de liens covalents entre capsules. Cette hypothèse est également évoquée dans [117]. Elle a néanmoins été repoussée par Zolomi *et al.* qui ont étudié par RMN, la synthèse de nanotubes de carbone bifeuillets par recuit de peapods de fullerènes de carbone  $^{12}C$  et  $^{13}C$  et ont conclu qu'il n'y avait pas de diffusion d'atomes de carbone dans les peapods [122].

#### 6.4.4 Interprétation des résultats expérimentaux

Nous voyons que rien n'est encore établi en ce qui concerne la première étape de la coalescence des fullerènes dans les nanotubes de carbone.

Les résultats que nous avons présenté lors de l'étude comparative de la structure des nanotubes de carbone bifeuillets issus des peapods de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  nous apportent des informations supplémentaires utiles à la compréhension de ces phénomènes. Pour cela revenons sur la structure des nanotubes bifeuillets issus des peapods de  $C_{70}$ . D'après l'analyse du diagramme de diffraction, les nanotubes internes ont un rayon moyen d'environ  $3.55\text{\AA}$  que l'on considère l'hypothèse " $R_{int}=R_{C_{60}}$ " ou bien l'hypothèse "van der Waals  $3.6$ ".

Ce résultat se conçoit aisément dans le cas de la coalescence des fullerènes  $C_{60}$ . Si on ne suppose pas un élargissement du diamètre du nanotube de carbone interne lors de sa formation, comme évoqué par Bandow *et al.* dans la référence [113], il est logique que ce dernier ait un rayon voisin de celui de la molécule précurseur. Cette interprétation est en accord avec les derniers travaux de Pfeiffer *et al.* [115].

De la même manière, ce résultat est acceptable dans le cas des fullerènes  $C_{70}$  dans l'orientation lying. Dans cette orientation le nanotube formé a aussi un rayon égal à celui de la molécule c'est à dire l'axe court du  $C_{70}$  soit  $3.55\text{\AA}$ . Ces deux hypothèses sont représentées dans la figure 6.14.

En revanche, cette hypothèse ne peut expliquer la coalescence des fullerènes  $C_{70}$  dans l'orientation standing. En effet, le rayon du nanotube de carbone interne aurait un rayon

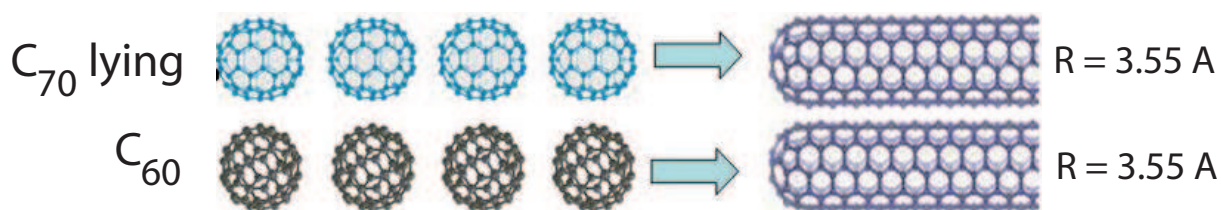


FIG. 6.14 – Hypothèse de la coalescence des fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  en orientation lying.

d'environ  $4.0\text{\AA}$ . En outre, nous avons vu que la simulation du diagramme de diffraction qui tient compte de cette hypothèse, " $R_{int}=R_{C_{70}}$ ", est en désaccord avec le diagramme expérimental.

Pour expliquer comment il est possible d'obtenir des nanotubes internes de rayon d'environ  $3.55\text{\AA}$  à partir de fullerènes  $C_{70}$  standing, nous devons tenir compte de la possible réorientation des molécules dans les nanotubes.

Sous l'effet des hautes températures, les fullerènes  $C_{70}$  standing peuvent adopter une rotation quasi-isotrope dans les nanotubes de grands diamètres comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent. En effet, pour ces hautes températures, l'interaction de van der Waals n'est pas assez forte pour bloquer les fullerènes selon l'orientation standing. Dès lors, on peut supposer que deux fullerènes  $C_{70}$  adjacents coalescent à l'"instant" où ils sont en orientation lying et où leurs pentagones se font face. Ceci expliquerait pourquoi le rayon des nanotubes internes formés dans les peapods de  $C_{70}$  de grands diamètres est de l'ordre de  $3.55\text{\AA}$ . Cette hypothèse est représentée sur la figure 6.15.

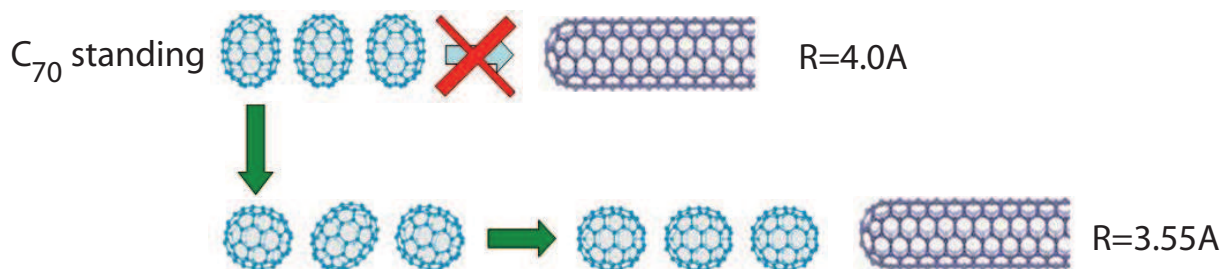


FIG. 6.15 – Hypothèse de la réorientation des  $C_{70}$  dans l'orientation standing avant coalescence.

En nous basant sur ces hypothèses de réorientation et de coalescence, nous penchons, pour le mécanisme de coalescence, en faveur du mécanisme de Stone-Wales proposé par Zhao et collaborateurs [119] pour les  $C_{70}$ . Dans le cas des  $C_{60}$ , ce modèle est aussi applicable, mais on ne peut pour autant exclure le passage par la cyclo-addition  $[2+2]$ . On peut envisager pour discriminer entre ces deux mécanismes de comparer finement les cinétiques des réactions de formation du tube interne dans le cas des peapods  $C_{60}$  et  $C_{70}$  : si le mécanisme en jeu est le même pour les deux molécules (fusion au niveau des pentagones), les cinétiques seront comparables.



### 6.4.5 Conclusion

Nous avons montré que les nanotubes de carbone bifeuillets obtenus par le recuit des peapods de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  présentaient des diagrammes de diffraction des rayons X très similaires donc des structures moyennes similaires. Rappelons que Simon *et al.* avaient conclu à l'absence de bifeuillets d'un diamètre externe bien défini sur la base de leurs données de diffusion Raman, hypothèse que nous pouvons écarter ici. La structure des nanotubes de carbone bifeuillets serait, selon nous, indépendante de la forme de molécule précurseur du nanotube interne. De plus, contrairement à Pfeiffer et coll. [115], nous concluons que la plupart des molécules reste dans les nanotubes au début du recuit et participe ensuite à la formation du tube interne.

L'analyse par les simulations des diagrammes de diffraction nous a permis de sélectionner deux hypothèses qui donnent un bon accord global sur l'ensemble du profil expérimental : i) le rayon du tube interne est égal à  $3.55\text{Å}$  ou ii) le nanotube interne et le nanotube externe sont séparés par une distance d'équilibre de van der Waals de  $3.6\text{Å}$ .

Pour aller plus loin dans l'analyse de la structure des bifeuillets et notamment la structure du nanotube interne, il serait intéressant d'affiner les hypothèses de simulation. Par exemple étudier l'effet de rugosité des nanotubes internes, évoqué par Hernandez *et al.* [109], en simulant l'effet de la variation du diamètre du nanotube interne le long de son axe long. De plus il serait intéressant de considérer une distribution de diamètre interne pour un diamètre externe donné.

Sur la base de nos résultats expérimentaux et des données théoriques de la littérature, nous proposons le mécanisme suivant pour la coalescence des fullerènes  $C_{70}$ . Les  $C_{70}$  standing tournent à haute température et coalescent quand leurs pentagones se font face ou présente une faible inclinaison par rapport à l'orientation lying. La formation de liaisons de cyclo-addition [2+2] n'est donc pas une étape indispensable à la coalescence des fullerènes. Cette étape est envisageable pour les fullerènes  $C_{60}$  mais pas pour les fullerènes  $C_{70}$  pour lesquels nous avons prouvé que le confinement du nanotube empêchait les molécules d'adopter la configuration requise.

# Chapitre 7

## Dynamique des peapods de fullerènes $C_{60}$ et $C_{70}$

Ce chapitre est consacré aux propriétés vibrationnelles des peapods de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ .

La première partie de ce chapitre présente l'analyse d'une expérience de diffusion inélastique des neutrons (DIN). Nous montrerons quelles zones caractéristiques du facteur de structure dynamique sont utilisées pour extraire les informations relatives aux dynamiques de phonons, aux dynamiques de relaxations et à la structure de l'échantillon.

La seconde et la troisième partie concernent respectivement les résultats de DIN obtenus sur les peapods de  $C_{60}$  et  $C_{70}$ .

### 7.1 La diffusion inélastique des neutrons

#### 7.1.1 La diffusion des neutrons parmi les techniques de spectroscopie

Les vibrations des solides sont couramment sondées à l'aide de techniques de diffusion de la lumière comme la spectroscopie Raman ou la spectroscopie infrarouge. Le principe de ces techniques est la mesure du décalage en fréquence d'une lumière monochromatique après interaction avec l'échantillon.

Dans ces spectroscopies optiques, les modes de vibrations accessibles sont ceux dans lesquels les mouvements atomiques entraînent :

- i) une modification du tenseur de polarisabilité du matériau dans le cas de la diffusion Raman
- ii) une modification du moment dipolaire du matériau dans le cas de l'infrarouge.

Dans les deux cas, seule une fraction des modes de vibration d'un matériau est accessible à cause de ces "règles de sélection". Par ailleurs, ces techniques ne sont sensibles qu'aux couches superficielles des matériaux (profondeur de pénétration inférieure à 1000Å) et ne sont sensibles qu'aux modes en centre de zone de Brillouin.

La diffusion inélastique des neutrons (DIN) présente l'avantage de posséder des règles de sélection moins sévères que les techniques de diffusion de la lumière. En outre, elle permet de sonder la totalité de la première zone de Brillouin. Les techniques de spectroscopie optique et neutronique présentent donc des caractéristiques complémentaires fort utiles pour accéder à une compréhension globale de la dynamique des matériaux.

Du fait de la faible interaction des neutrons avec la matière, la DIN nécessite une grande quantité de matière lors de chaque expérience. Pour des échantillons disponibles en petites quantités, cela représente un réel problème. En revanche les résultats obtenus sur de grandes quantités ont une valeur statistique.

### 7.1.2 Description des zones d'intérêt dans un spectre de diffusion neutronique

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au spectre obtenu lors d'une expérience de DIN et nous allons y distinguer plusieurs zones dont l'exploitation donnera accès à différentes propriétés physiques des échantillons.

La figure 7.1a) constitue une représentation bi-dimensionnelle des résultats bruts d'une expérience de DIN sur un spectromètre à temps de vol. L'axe horizontal représente le temps de vol  $t$  des neutrons (et est donc relié à l'énergie des neutrons diffusés), l'axe vertical représente la norme du vecteur de diffusion  $|\vec{Q}|$  et le code de couleur indique le nombre de neutrons mesurés pour chaque couple  $(t, Q)$ .

Ce nombre de neutrons mesurés par seconde et par unité d'angle et d'énergie peut être relié à la section efficace différentielle partielle  $(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'})$  définie par :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} = \frac{1}{\Phi_0} \frac{\text{nombre de neutrons diffusés par seconde dans } d\Omega \text{ et } dE'}{\partial \Omega \partial E'} \quad (7.1.1)$$

où  $d\Omega$  représente un angle solide et  $dE'$  un domaine d'énergie,  $\Phi_0$  est le flux des neutrons incidents.

La section efficace différentielle partielle est elle-même reliée au facteur de structure dynamique  $S(\vec{Q}, \omega)$  contenant toute l'information sur la dynamique des particules constituant l'échantillon. Cette relation s'exprime comme :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'} = \frac{k_d}{k_i} N S(\vec{Q}, \omega) \quad (7.1.2)$$

où  $N$  est le nombre de noyaux sondés dans l'échantillon,  $k_i$  et  $k_d$  sont les normes des vecteurs d'onde incident et diffusé, respectivement.

Le spectre de diffusion neutronique présenté dans la figure 7.1a) est donc très proche du facteur de structure dynamique de l'échantillon étudié. Nous allons en donner une description plus détaillée dans la suite, en identifiant 3 zones d'intérêt :

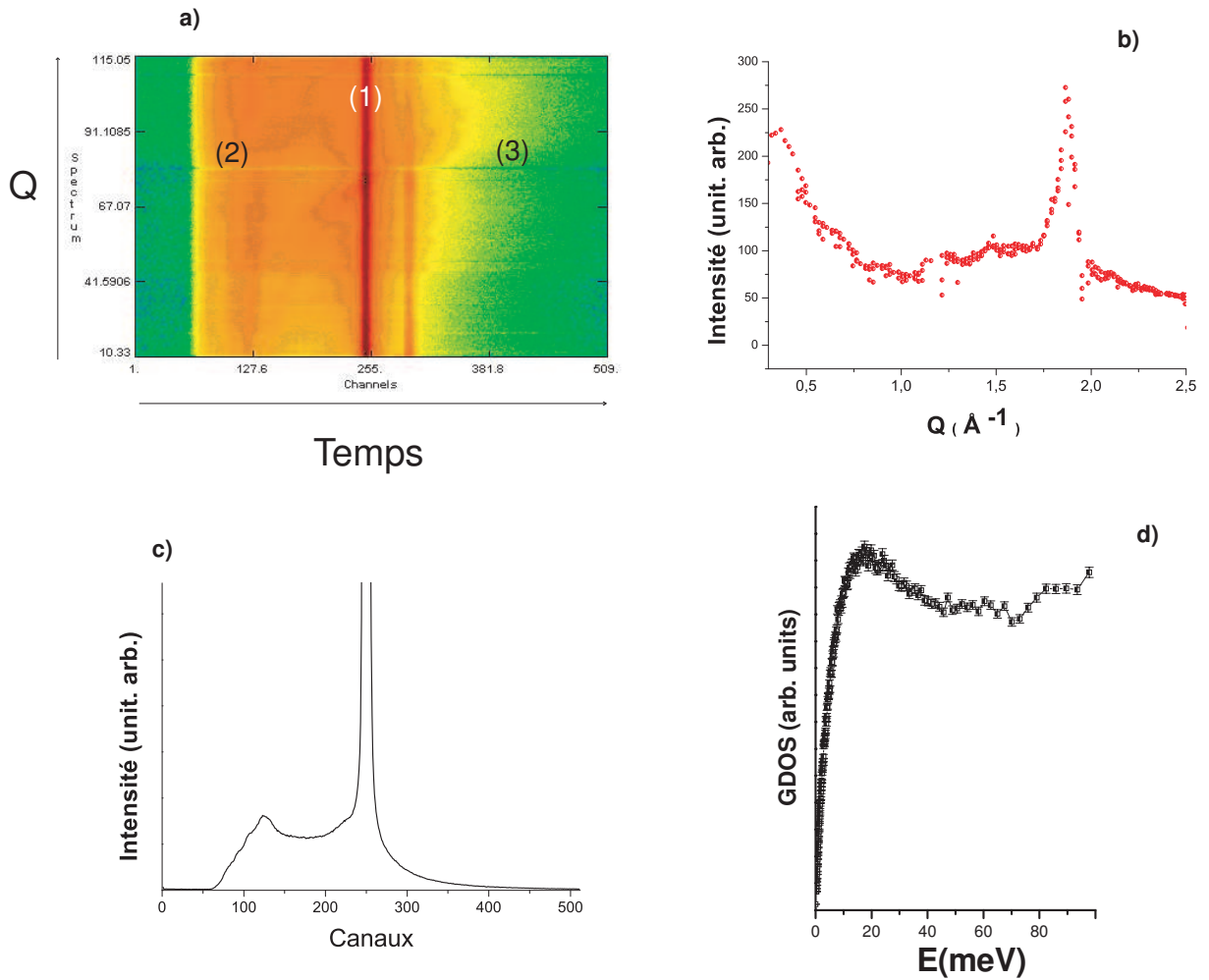


FIG. 7.1 – a) Représentation bi-dimensionnelle d’une acquisition brute obtenue lors d’une expérience de DIN sur spectromètre temps de vol. b) Diagramme de diffraction obtenu par sommation du nombre de neutrons détectés à tous les temps et pour chaque valeur de  $Q$ . c) Facteur de structure dynamique brut  $S(\vec{Q}, t)$ . d) Transformation du facteur de structure dynamique en densité d’états de phonons  $G(\omega)$ .

- (1) le canal élastique
- (2) le domaine de gain d’énergie Anti-Stokes,
- (3) le domaine de perte d’énergie Stokes.

Les notions de gains et de pertes d’énergie doivent être considérés ici du point de vue des neutrons.

### 7.1.2.1 Diffusion élastique

Lorsqu’il n’y a pas de transfert d’énergie entre l’échantillon et le neutron, l’énergie du neutron diffusé  $E_d$  est égale à l’énergie du neutron incident  $E_i$ . Un neutron diffusé élastiquement à un temps de vol donné, est enregistré dans un canal électronique nommé

"canal élastique" (noté (1) dans la figure 7.1a)).

**Structure de l'échantillon** Dans le cas d'un diffuseur purement cohérent comme le carbone (c'est-à-dire présentant une longueur de diffusion incohérente négligeable,  $b_{coh} \gg b_{incoh}$ ), l'étude de l'intensité élastique en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  traduit la diffusion cohérente élastique des neutrons par l'échantillon [52, 53]. On y retrouve donc les pics de Bragg associés à la structure du cristal comme dans le cas de la diffraction des rayons X.

Toutefois ces deux figures de diffraction ne sont pas tout à fait identiques. En effet même si les deux renseignent sur les positions moyennes des atomes dans l'échantillon, la diffraction des rayons X somme tous les événements de diffusion avec et sans transfert d'énergie. Or dans le cas présent on accède seulement aux événements de transferts d'énergie nuls entre neutrons et échantillon. Pour que ces figures de diffraction soient rigoureusement comparables, il ne faudrait pas discriminer les neutrons détectés en fonction de leur énergie. Cela correspond à sommer le nombre de neutrons détectés à tous les temps pour chaque valeur de  $Q$ . Cette sommation est représentée schématiquement sur la figure 7.1b).

### 7.1.2.2 La diffusion Quasi-Élastique

Dans les canaux électroniques les plus proches du canal élastique sont enregistrés des neutrons diffusés de manière quasi-élastique. La diffusion quasi-élastique (QE) a pour origine des mouvements de diffusion dans l'échantillon, c'est-à-dire des mouvements non-oscillatoires de molécules au sein de l'échantillon, par exemple les mouvements de translation ou de rotation.

Dans une représentation spectrale  $I = f(\omega)$ , ce signal a l'allure d'une lorentzienne centrée en  $\omega = 0$  et de largeur dépendante du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ .

Dans le cas où il existe une dynamique de relaxation (c'est-à-dire des mouvements diffusifs) dans l'échantillon, le signal expérimental observé peut être décomposé en une contribution élastique, généralement un pic de forme gaussienne (fonction de résolution du spectromètre), et au moins une contribution quasi-élastique de forme lorentzienne. L'allure du signal résultant sera un pic de forme gaussienne dont le pied sera élargi. La figure 7.2 en est une représentation schématique.

L'intensité et la largeur  $\omega$  d'un signal quasi-élastique est en général fonction de la norme du vecteur de diffusion  $|\vec{Q}|$ . La variation de l'intensité et de la largeur en fonction de  $Q$  est liée au type de mouvement diffusifs dans l'échantillon. Suivant les caractéristiques du mouvement diffusif qu'on cherche à observer, il convient de choisir le spectromètre le mieux adapté en termes de résolution en énergie et gamme de normes de  $|\vec{Q}|$  accessibles.

Comme on peut le voir sur la figure 7.2, les pieds de la lorentzienne constituant un signal quasi-élastique peuvent s'étaler jusqu'à des énergies de quelques meV, qui coïncident avec les énergies des phonons les plus mous. Il est ainsi parfois difficile de discriminer des

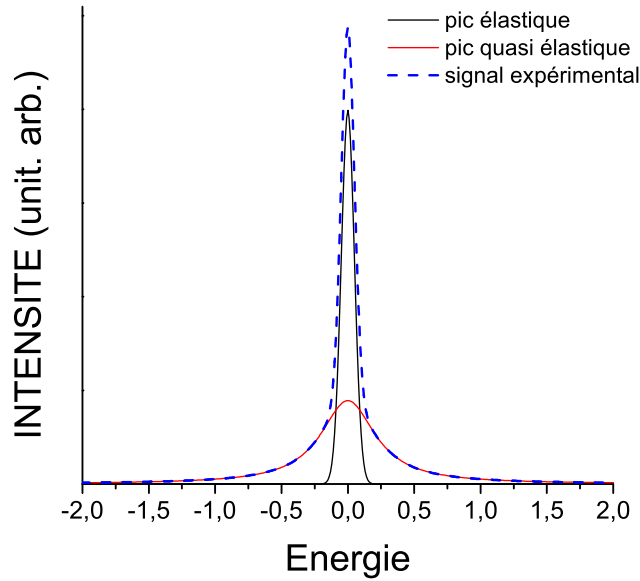


FIG. 7.2 – Représentation schématique d'un signal expérimental composé d'une contribution élastique et quasi-élastique.

signaux QE et inélastiques. Afin de lever l'ambiguïté sur l'origine du signal à basse énergie d'un échantillon, il peut être utile de considérer la partie imaginaire d'une grandeur appelée susceptibilité dynamique  $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ .

La partie imaginaire de la susceptibilité peut être directement reliée au facteur de structure dynamique  $S(\vec{Q}, \omega)$  selon la relation

$$\omega^{-1}\chi''(\omega) = \frac{S(\vec{Q}, \omega)}{n(\omega, T) + 1} \quad (7.1.3)$$

où  $n(\omega, T)$  représente le facteur de Bose qui détermine le peuplement des niveaux énergétiques des phonons<sup>1</sup> en fonction de la température [123].

La partie imaginaire de la susceptibilité  $\chi''(\omega)$  est donc accessible via la correction de  $S(\vec{Q}, \omega)$  par le facteur de Bose.

Schématiquement, les spectres acquis à différentes températures et corrigés du facteur de Bose doivent se superposer dans le cas où l'intensité dans la gamme d'énergie considérée est d'origine purement phononique. Si ce n'est pas le cas et que la susceptibilité mesurée à basse température se trouve au-dessus de celle à haute température, on a alors une sur-correction du facteur de Bose qui nous indique qu'au moins une partie du signal

<sup>1</sup>En effet, l'ensemble des phonons d'un système peut être considéré comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques sans interactions dont le peuplement des niveaux énergétiques est régi en fonction de la température selon la statistique de Bose-Einstein.

n'est pas d'origine phononique, mais d'origine diffuse.

Une autre façon indirecte de détecter une dynamique de relaxation consiste à étudier l'évolution de l'intensité élastique intégrée sur toute la gamme de vecteurs de diffusion accessibles, en fonction de la température. L'intensité élastique est modulée en fonction de la température par le facteur de Debye-Waller qui est proportionnel au déplacement carré moyen  $\overline{u^2}$  des atomes du système engendré par les phonons. Ce déplacement est d'autant plus important que la température est élevée. L'intensité s'écrit :

$$I_{el} = |A(\vec{Q})|^2 \cdot e^{(-2.Q^2.\overline{u^2})} \quad (7.1.4)$$

et doit par conséquent décroître de façon monotone avec la hausse de la température.

Si des mouvements de relaxation sont présents dans le système, une partie du signal élastique contribue à un signal quasi élastique qui élargit le pied du pic élastique, ce qui provoque une diminution de l'intensité intégrée. Dans ce cas l'évolution de l'intensité élastique intégrée présente une rupture de pente qui traduit l'activation de ces mouvements à une température donnée. C'est le principe des "scans élastiques" utilisés fréquemment dans les expériences de diffusion QE des neutrons.

### 7.1.2.3 Diffusion inélastique

Lorsque la valeur du transfert d'énergie atteint plus de 1 meV, on entre dans le domaine de la diffusion inélastique qui met en jeu des excitations vibrationnelles, ou phonons. De part et d'autre du pic élastique, on définit deux zones de diffusion inélastique correspondant à une perte ou une gain d'énergie de l'échantillon. Ces domaines sont respectivement nommés Anti-Stokes et Stokes.

**Domaine Anti-Stokes et Stokes** Le domaine Anti-Stokes correspond au processus d'annihilation de phonons. Dans ce cas, il existe un transfert d'énergie du système vers les neutrons. L'énergie cinétique des neutrons passe de  $E_i$  à  $E_i + \hbar\omega$  où  $\omega$  représente la pulsation du phonon annihilé. Les neutrons sont par conséquent plus rapides après la diffusion, c'est pourquoi ils sont détectés avant les neutrons interagissant de manière élastique sur l'axe du temps de la figure 7.1a).

La détection dans ce domaine est limitée par la température. En effet, afin d'induire un maximum de transferts d'énergie par unité de temps, il est nécessaire de bien peupler les niveaux d'énergies des phonons. Ceci implique de travailler à des températures relativement élevées ce qui exclut les études à très basse température.

Le domaine Stokes correspond au processus de création de phonons. Dans ce cas, il existe un transfert d'énergie des neutrons vers le système. L'énergie cinétique des neutrons passe de  $E_i$  à  $E_i - \hbar\omega$  où  $\omega$  représente la pulsation du phonon créé. Les neutrons sont par conséquent plus lents, c'est pourquoi ils sont détectés après les neutrons interagissant de manière élastique sur l'axe du temps.

Ici la détection est limitée par l'énergie des neutrons incidents. Toutefois, comme il est toujours possible de créer des phonons dans le système, on peut travailler à très basses températures ce qui évite les problèmes d'anharmonicité des modes de vibration pouvant survenir à haute température.

**La densité d'états de phonons** La diffusion inélastique des neutrons permet a priori de déterminer la valeur de l'énergie des phonons d'un échantillon pour toute valeur du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . Il faut pour cela disposer d'un échantillon monocristallin et utiliser un spectromètre "3 axes". Les courbes de dispersion obtenues permettent d'obtenir des informations sur les propriétés mécaniques et thermiques de l'échantillon.

Cependant, dans le cas des nanotubes de carbone, les échantillons se présentent sous la forme de poudre, ce qui interdit la détermination des courbes de dispersions de phonons par diffusion inélastique des neutrons. Il est néanmoins possible de mesurer la densité d'états de phonons généralisée (GDOS), notée  $G(\omega)$ , qui est proportionnelle au nombre de phonons mesurés dans un intervalle d'énergie  $d\omega$  [54] :

$$G(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{j=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_j) \quad (7.1.5)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes dans le cristal considéré.

La normalisation est choisie de telle sorte que

$$\int_0^{\infty} G(\omega) \delta(\omega) = 1$$

La densité d'états de phonons généralisée peut être vue comme la projection des branches de dispersion de phonons dans toutes les directions du réseau réciproque sur l'axe des énergies. Une branche non dispersive ou présentant une pente nulle en bord de zone, se traduit en densité d'états par une contribution très piquée appelée singularité de van Hove. En revanche si la branche est dispersive elle n'apportera qu'une faible contribution à la densité d'états de phonons.

On relie la densité d'états de phonons  $G(\omega)$  au facteur de structure dynamique  $S(\vec{Q}, \omega)$  par la relation suivante :

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{Q^2}{2m} e^{-2W(Q)} n(\omega, T) G(\omega) \quad (7.1.6)$$

$m$  est la masse de l'atome de carbone,  
 $e^{-2W(Q)}$  est le facteur de Debye-Waller,  
 $n(\omega, T)$  est le facteur de population de Bose.

En toute rigueur, le formalisme qui permet de déduire  $G(\omega)$  n'est exact que dans le cas d'un matériau formé de diffuseurs purement incohérents et possédant une structure



monoatomique cubique.

Or, en ce qui nous concerne, les nanotubes et les fullerènes sont exclusivement formés de carbone qui est un diffuseur purement cohérent. Il est nécessaire de se placer dans le cadre de l'approximation incohérente pour laquelle les effets de diffusion cohérente sont moyennés. C'est le cas si pour un mode de vibration donné  $\hbar\omega(q)$ , la diffusion fait intervenir un maximum de vecteurs d'onde  $\vec{q}$  dans la zone de Brillouin, ou de façon équivalente un maximum de vecteurs de diffusions  $\vec{Q}$ . La condition de détection d'un phonon étant

$$\vec{Q} = \vec{\tau} + \vec{q} \quad (7.1.7)$$

$\vec{q}$  est le vecteur d'onde du phonon.

$\vec{\tau}$  est un vecteur du réseau réciproque reliant deux centres de zones de Brillouin.

Afin de se rapprocher au mieux de ces conditions, il faut nous assurer que :

- i) l'échantillon se présente sous la forme d'une poudre.
- ii) les dimensions du réseau réciproque sont bien plus petites que la gamme de vecteurs de diffusions accessibles, cela implique qu'il est préférable de travailler avec des grandes normes de vecteurs de diffusion  $\vec{Q}$ .

L'application de ces conditions dans le cadre expérimental est représentée dans la figure 7.3.

Dans un spectromètre à temps de vol, on s'attachera à mesurer le maximum de vecteurs de diffusion  $\vec{Q}$  possible. En effet, pour les faibles valeurs de  $Q$ , il faut multiplier les directions de détection pour une même norme de vecteur de diffusion afin de satisfaire l'approximation incohérente. C'est pourquoi on utilise un détecteur 2D. Dans la figure 7.3 ceci peut correspondre au cercle de petit diamètre.

Dans un spectromètre à filtre en énergie et contrairement au spectromètre à temps de vol, on travaille avec une seule direction de détection. On choisit alors des vecteurs de diffusion très grands pour se placer dans la condition ii). C'est aussi parce que l'échantillon se présente sous la forme d'une poudre que l'on peut sonder un grand nombre de zones de Brillouin et ainsi faire intervenir un maximum de vecteurs  $\vec{q}$ . De cette façon toutes les conditions de l'approximation incohérente sont réunies. Cette configuration est schématisée sur la figure 7.3 par le cas cercle de grand diamètre.

Ces méthodes de DIN ont été appliquées dans le cadre de cette thèse lors de l'étude des propriétés dynamiques des peapods de fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ . Avant d'exposer nos résultats, une courte introduction rappellera les travaux antérieurs menés sur les peapods de fullerènes  $C_{60}$ .

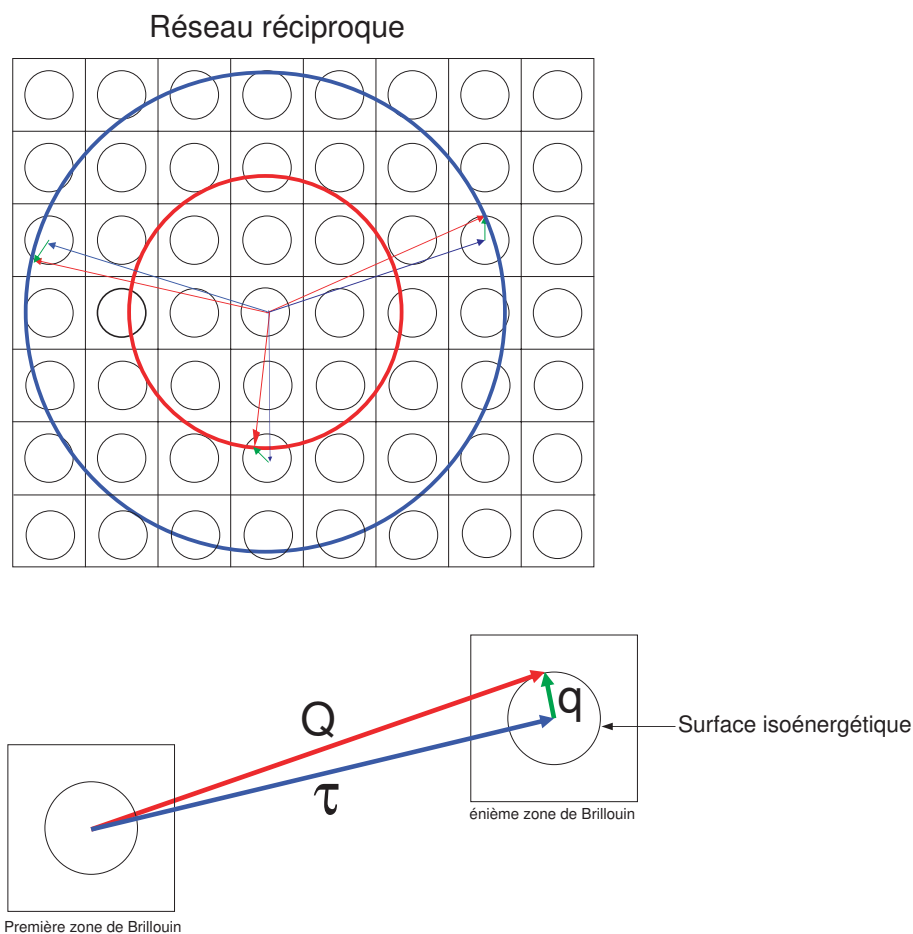


FIG. 7.3 – Représentations schématiques de la coupe d'un réseau réciproque 3D, avec une surface isoénergétique dans chaque zone de Brillouin.

## 7.2 Dynamique des peapods de fullerènes $C_{60}$

### 7.2.1 Introduction

Les propriétés vibrationnelles des peapods peuvent être étudiées par la spectroscopie Raman sensible à la fois à certains modes des fullerènes (10 modes actifs pour le fullerène  $C_{60}$ ) ainsi qu'à ceux des nanotubes. Toutefois, dans le cadre des nanotubes de carbone, la diffusion Raman est un phénomène résonnant et le signal des nanotubes est exacerbé<sup>2</sup> par rapport à celui correspondant aux fullerènes, rendant l'étude de ceux-ci difficile. D'autre part, s'il est possible de mesurer les modes de vibrations actifs en Infrarouge (IR) dans les phases cubiques et polymères des  $C_{60}$  (4 modes actifs pour la molécule de  $C_{60}$ ), cette technique n'a, jusqu'à présent, pas donné de résultats positifs dès lors que les fullerènes sont insérés dans les nanotubes [124] (voir figure 7.4).

<sup>2</sup>Il est intéressant de noter ici que la diffusion Raman est un outil pratique dans la caractérisation des nanotubes de carbone. La mesure du mode RBM pour "Radial Breathing Mode" (mode de respiration radiale des tubes) permet de déterminer à l'aide d'une relation simple le diamètre  $\Phi$  du nanotube.  $\omega \approx (\frac{1}{\Phi})^\alpha$

De plus ces techniques ne sont pas sensibles aux dynamiques de relaxations présentes dans les fullerènes (mouvement de rotation isotrope dans la phase haute température du cristal CFC du  $C_{60}$  [125]). La diffusion inélastique des neutrons apparaît être la technique expérimentale la plus adaptée pour étudier la dynamique des peapods de fullerènes à la fois du point de vue des excitations vibrationnelles et de celui des mouvements de diffusion.

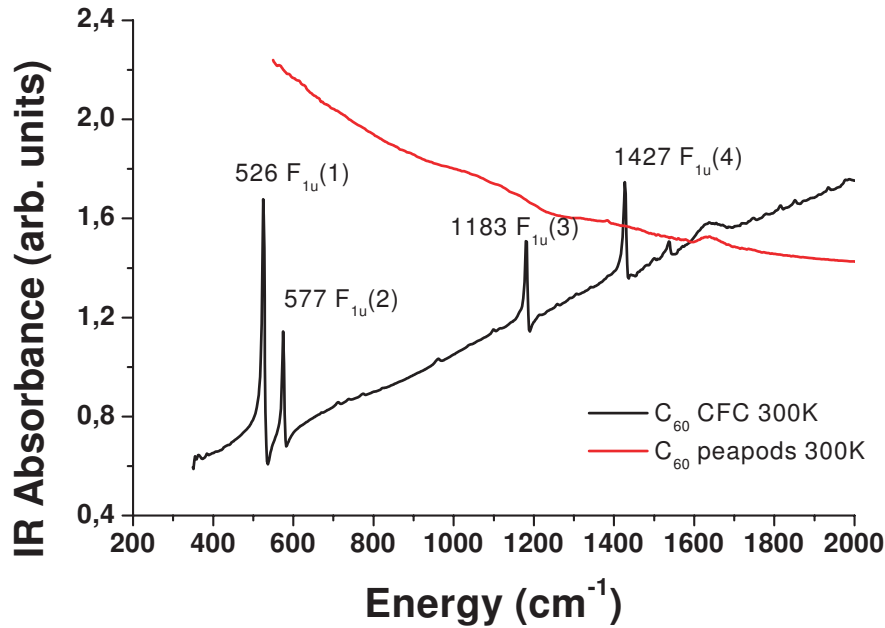


FIG. 7.4 – Mesure infrarouge sur cristaux de fullerènes  $C_{60}$  et peapods de  $C_{60}$  à 300K, d'après Rols *et al.*

Il existe peu d'études de DIN sur les propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone et des peapods de fullerènes. Nous rappelons ici les principaux résultats obtenus à ce sujet.

En 2000, Rols *et al.* ont présenté la première détermination, par diffusion inélastique des neutrons, de la densité d'états de phonons généralisée des nanotubes de carbone monofeuillets sur une gamme d'énergie allant de 0 à 200meV [126]. La DOS des nanotubes est très similaire à celle du graphite sur une gamme d'énergie allant de 40 à 200meV mais diffère pour les faibles énergies. En effet, la DOS des nanotubes présente plus d'intensité aux faibles énergies comparativement à celle du graphite. La comparaison avec les modèles de dynamique des réseaux montre que cette intensité vient des modes inter-tubes et des premiers modes intra-tubes.

En 2005, Cambedouzou *et al.* ont utilisé la DIN pour étudier la dynamique des fullerènes  $C_{60}$  confinés dans les nanotubes de carbone [127]. La méthode d'analyse était basée sur la comparaison des densités d'états de phonons des nanotubes vides et des peapods. Cette comparaison a permis de mettre en évidence par différence les modes de vibra-

tions des fullerènes  $C_{60}$ . La présence de modes dans la zone de gap séparant les modes inter-moléculaires des modes intra-moléculaires de la molécule de  $C_{60}$ , a été interprétée comme la signature de modes de vibrations de fullerènes polymérisés grâce à des simulations de densités d'états par dynamique des réseaux. D'un autre côté, l'observation d'un signal quasi-élastique dans les peapods semblait indiquer des mouvements des  $C_{60}$  dans les tubes. Les auteurs ont donc conclu à la coexistence de  $C_{60}$  sous forme monomère et sous forme de courts polymères.

Afin d'aller plus loin dans la compréhension de la dynamique des  $C_{60}$  confinés dans les nanotubes de carbone, et notamment à basse température, nous avons réalisé d'autres expériences sur ce système moléculaire.

### 7.2.2 Conditions expérimentales

**Les échantillons** Les peapods de fullerènes de  $C_{60}$  ont été synthétisés en grande quantité (500mg) par H. Kataura (AIST, Tsukuba, Japon). Les nanotubes ont un diamètre moyen de 13.6Å avec une distribution étroite (FWHM=1Å). Le paramètre de maille des chaînes de fullerènes à l'intérieur des tubes est de 9.8Å. Pour plus de détail sur l'analyse structurale de cet échantillon de peapods nous invitons le lecteur à se reporter aux références suivantes [63, 64, 36].

**Les spectromètres** Nous avons utilisé le spectromètre à temps de vol IN4 et le spectromètre à filtre analyseur IN1BeF de l'ILL (Grenoble) pour couvrir une gamme d'énergie allant de 13 à 220meV. Le spectromètre IN4 offre une meilleure résolution dans les basses énergies de 0 à 50meV. Tous deux fonctionnent à basse température grâce à l'énergie relativement élevée des neutrons incidents.

Nous avons donc étudié la dynamique des peapods de  $C_{60}$  sur une gamme étendue de température allant de 10K à 300K.

### 7.2.3 Résultats expérimentaux

Afin de permettre la mise en perspective des résultats obtenus dans le cadre des peapods avec ceux obtenus pour le  $C_{60}$  pur, nous commençons ici par un bref rappel de ces derniers.

A température ambiante, les fullerènes  $C_{60}$  cristallisent en formant un réseau cubique à faces centrées ( $Fm\bar{3}m$ ) et possèdent un mouvement de quasi-libre rotation isotrope [125, 128]. Avec la diminution de la température, la structure subit à 255K une transition de phase de premier ordre et évolue vers une phase cubique simple  $Pa\bar{3}$ . Les mouvements de rotations libres des fullerènes évoluent vers des mouvements dits de "librations" c'est-à-dire des oscillations de la molécule autour d'une orientation préférentielle. Ces mouvements d'oscillations ne sont plus assimilables à de la dynamique de relaxation mais à une dynamique de phonons car ils possèdent une fréquence propre  $\omega_j$  non nulle. [129, 130, 131, 132, 133]. Dans cette configuration, les molécules adoptent en moyenne deux orientations nommées H et P entre lesquelles elles se réorientent par diffusion "par

sauts" [125]. A partir de 85K, les réorientations moléculaires sont gelées et la transition est appelée "transition vitreuse orientationnelle".

Nous présentons maintenant les résultats obtenus avec les peapods de fullerènes  $C_{60}$ . Le bas droit de la figure 7.5 présente le facteur de structure dynamique mesuré sur le spectromètre IN4 à 280K. On distingue le signal élastique qui apparaît comme une ligne rouge intense. Nous pouvons voir de part et d'autre un signal quasi-élastique moins intense de couleur verte selon l'échelle des intensités, présentant deux modulations ayant la forme de lobes centrés autour de  $3.5$  et  $5.5\text{\AA}^{-1}$ . L'intensité intégrée de ce signal quasi-élastique a été tracée en fonction de  $Q$  dans la figure 7.5 et s'accorde parfaitement avec un modèle de rotation isotrope des fullerènes  $C_{60}$ .

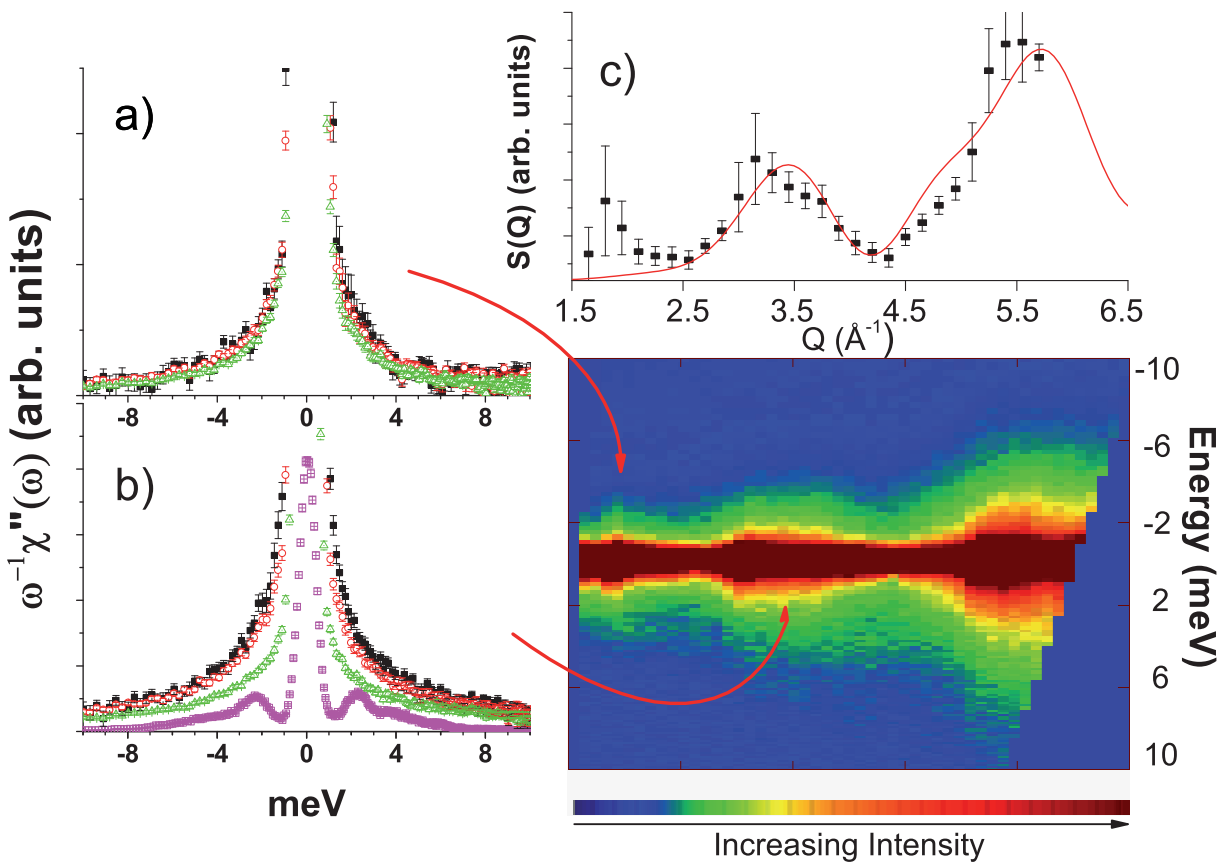


FIG. 7.5 – En bas à droite : Facteur de structure dynamique d'un échantillon de peapods. Les graphes a) et b) sont les susceptibilités mesurées respectivement à  $Q = 1.8\text{\AA}^{-1}$  et  $Q = 3.5\text{\AA}^{-1}$  aux températures 200K (triangles), 100K (cercles) et 50K (carrés). La susceptibilité du cristal de  $C_{60}$  à 200K est présente sur le graphe b) (courbe en bas du graphe). Le graphe c) représente l'intensité intégrée du signal quasi élastique à 280K et comparée à un modèle de rotation libre du  $C_{60}$ .

Nous avons étudié la variation de la susceptibilité  $\omega^{-1}\chi''(\omega)$  pour les températures de 50K, 100K et 200K et pour deux valeurs de  $Q$  fixées à  $1.8\text{\AA}^{-1}$  et  $3.5\text{\AA}^{-1}$  (fig 7.5a) et b)). On peut observer que les susceptibilités mesurées à  $1.8\text{\AA}^{-1}$  se superposent parfaitement,

ce qui témoigne d'une dynamique de phonons. Par contre les susceptibilités mesurées à  $T = 200K$  et  $T = 100K$ , à proximité d'un maximum du signal quasi élastique des fullerènes ( $Q = 3.5\text{\AA}^{-1}$ ) ne se superposent pas, indiquant l'existence d'une composante de dynamique de relaxation. Tout comme dans la phase cristalline cubique à faces centrées, les fullerènes à l'intérieur des nanotubes tournent donc autour de leur centre de masse à température ambiante.

Nos résultats expérimentaux montrent que les mouvements de rotations existent jusqu'à  $200K$ , soit à  $60K$  de moins que la transition ordre-désordre dans la phase cristalline CFC. Les fullerènes semblent donc posséder une mobilité orientationnelle plus importante dans l'espace confiné du nanotube que dans l'environnement tridimensionnel du cristal.

Nous pouvons voir sur la figure 7.5b) que les spectres de susceptibilités mesurés à  $Q = 3.5\text{\AA}^{-1}$  et  $T = 100K$  et  $T = 50K$  se superposent. Ceci semble indiquer la disparition de la dynamique de relaxation évoquée ci-dessus et son évolution vers une dynamique de phonons.

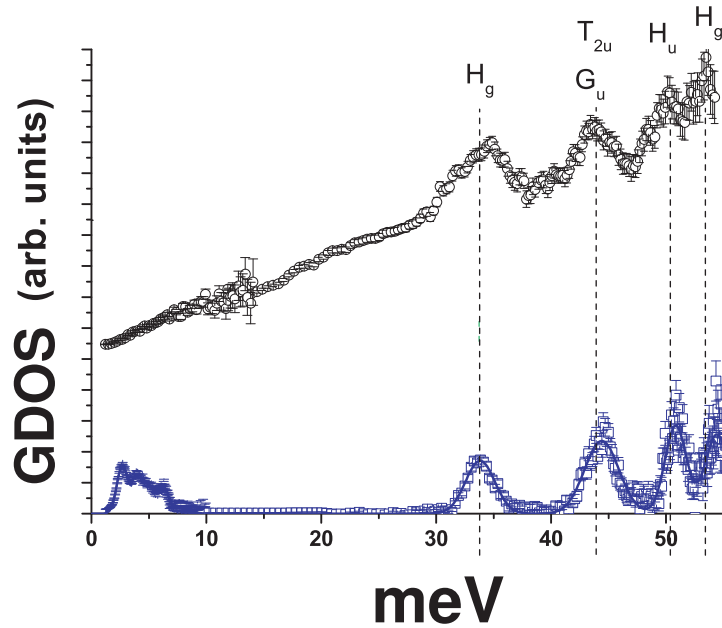


FIG. 7.6 – Densité d'états de phonons des peapods de fullerènes  $C_{60}$  (cercles noirs) et des cristaux de fullerènes  $C_{60}$  (carrés bleus) obtenues pour une température de 10K sur le spectromètre IN4.

La figure 7.6 présente la densité d'états de phonons des peapods comparée à celle des cristaux de fullerènes de  $C_{60}$  toutes deux mesurées à 10K sur le spectromètre IN4. Dans le domaine d'énergie allant de 30 à 55meV on retrouve les modes de vibrations  $H_g$ ,  $G_u$  et  $T_{2u}$ ,  $H_u$  et  $H_g$  respectivement aux énergies 33, 44, 50, 53 meV.

Toutefois, les modes de librations présents à 3.5meV dans la phase cristalline du  $C_{60}$  ne semblent pas être présents dans la DOS des peapods. Ceci semble indiquer que la dynamique inter-moléculaire des  $C_{60}$  confinés dans les nanotubes diffère du cas  $C_{60}$  cristallin.

### 7.2.4 Discussion sur l'effet de confinement

La cohésion de la structure d'un peapods est gouvernée par les forces de van der Waals. La position des fullerènes au centre des tubes est due à l'interaction tube-fullerène comme nous l'avons vu précédemment (chapitre IV, [72, 102]). Par ailleurs et d'après les résultats de Verberck *et al.* [102] il semble que la barrière énergétique entre deux orientations préférentielles des fullerènes dans les nanotubes de diamètres proches de  $13.6\text{\AA}$ , due aux interactions tube-fullerène, est faible et autorise de ce fait, la rotation des fullerènes jusqu'à des températures très basses.

D'autre part, l'interaction fullerène-fullerène n'est effective que pour les fullerènes premiers voisins. La chaîne de fullerènes peut être vue comme un système moléculaire d'Ising uni-dimensionnel. De ce fait aucune transition ordre-désordre n'est attendue à une température finie.

Il est toutefois inévitable qu'à très basses températures, les fullerènes ne possèdent plus assez d'énergie pour franchir la barrière de potentiel orientationnel. Ils deviennent sensibles à l'environnement atomique du tube et le système ne peut plus être considéré comme un modèle d'Ising 1D. Les fullerènes se trouvent alors figés selon une orientation préférentielle différente d'un fullerène à l'autre, et adoptent un mouvement de libration autour de cette orientation. Or les fréquences de librations sont dépendantes de l'orientation du fullerène et les énergies associées s'étalent de  $0.5$  à  $2.5\text{meV}$ . La distribution d'orientations des fullerènes le long de la chaîne doit entraîner par conséquent une distribution de fréquences des librations et donc conduire à l'étalement du signal inélastique correspondant. Ceci peut expliquer pourquoi aucun pic de libration n'est observé dans le domaine des basses énergies  $[0;5\text{meV}]$  dans la DOS des peapods, même à une température de  $10\text{K}$ .

Des expériences complémentaires sont nécessaires pour caractériser au mieux le changement de dynamique.

### 7.2.5 Conclusion

Au cours de cette collaboration avec S. Rols, nous avons étudié la dynamique des fullerènes de  $C_{60}$  insérés dans les nanotubes de carbone. Nous avons pu mettre en évidence des comportements différents dans la dynamique des fullerènes selon qu'ils se trouvent dans un environnement non-confiné tridimensionnel (le cristal CFC) ou dans un environnement confiné unidimensionnel. Les mouvements de rotations des molécules sont présents à température ambiante au sein du cristal et au sein des peapods. Toutefois ces mouvements persistent dans le cas des peapods quand on abaisse la température d'environ  $60\text{K}$  au dessous de la transition ordre-désordre orientationnel du cristal. De plus les pics dus aux librations des  $C_{60}$  à basse température ne sont pas visibles dans la densité d'états de phonons des peapods. Nous avons interprété cette mobilité accrue des fullerènes par la faible interaction tube-fullerène et le fort caractère unidimensionnel de la chaîne de  $C_{60}$ . A très basse température, ce dernier empêcherait tout ordre orientationnel à longue distance, gelant les fullerènes dans des orientations différentes de l'un à l'autre.

## 7.3 Dynamique des peapods de fullerènes $C_{70}$

### 7.3.1 But de l'étude

Forts des résultats obtenus sur l'étude de la dynamique des fullerènes de  $C_{60}$  confinés dans les nanotubes, nous avons décidé de mener une campagne de mesures sur la dynamique des fullerènes  $C_{70}$ . Les motivations de ce travail étaient nombreuses.

Tout d'abord, nous avons vu que les peapods de  $C_{70}$  possèdent une structure dépendante du diamètre du nanotube hôte (voir chapitre IV) ce qui n'est pas le cas des peapods de  $C_{60}$  dans les gammes de diamètres utilisées. De plus, nous avons mis en évidence au cours des expériences de diffraction des rayons X des peapods sous haute pression et haute température la forte influence du confinement sur le diagramme de phase des fullerènes  $C_{70}$ . Nous espérons donc observer une dynamique de relaxation très différente de celle des fullerènes  $C_{60}$  et du  $C_{70}$  cristallin, voire des dynamiques différentes entre  $C_{70}$  possédant l'orientation parallèle et ceux possédant l'orientation perpendiculaire dans les nanotubes de carbone. Ce travail représentait en outre une première expérimentale puisque aucune expérience de diffusion quasi-élastique ou inélastique des neutrons n'avait à ce jour été entreprise sur les peapods de  $C_{70}$ .

Après avoir détaillé le choix des spectromètres quant à la gamme d'énergies sondée, nous présenterons la caractérisation des échantillons de nanotubes de carbone et de peapods de  $C_{70}$  utilisés au cours de cette étude. Les principaux résultats obtenus sur les différents spectromètres seront discutés en comparaison des résultats obtenus au cours de la précédente étude sur les peapods de  $C_{60}$ . Nous montrerons quelles difficultés ont été rencontrées et comment nous avons essayé d'y pallier.

### 7.3.2 Conditions expérimentales

#### 7.3.2.1 Choix des spectromètres

**IN10A backscattering** Le spectromètre IN10 fonctionne en mode rétrodiffusion. Il permet l'étude de signaux inélastiques ou quasi élastiques de très faibles énergies  $E_{max} = 10\mu eV$  et possède une très haute résolution de l'ordre de  $0.3\mu eV$ . Il est envisageable d'y détecter des signaux tels que d'éventuels mouvements de translation des nanotubes les uns par rapport aux autres au sein d'un faisceau, mais aussi d'éventuels basculement de l'axe principal des molécules de  $C_{70}$  confinées et/ou de diffusion de parois de domaine  $C_{70}$  parallèles/ $C_{70}$  perpendiculaires.

**IN6 time focusing time of flight spectrometer** Ce spectromètre est installé sur une source froide et fonctionne sur une base de temps de vol. Il permet de mesurer avec précision les signaux inélastiques dans une gamme d'énergie allant de 0 à 50 meV. La densité d'états de phonons est rendue possible par la mesure des excitations du côté anti-Stokes (ou " annihilation de phonons "). Les expériences doivent ainsi se faire à des températures assez hautes de façon à avoir un facteur de population élevé à des énergies relativement



importantes. Cette restriction interdit de fait l'étude de la dynamique de nos échantillons à très basse température.

**IN4 Thermal time focusing spectrometer** Ce spectromètre à temps de vol possède un haut flux de neutrons thermiques et autorise des mesures à basse température. Nous avons utilisé des neutrons incidents de différentes longueurs d'onde ( $\lambda=0.7, 1.1$  et  $2.2\text{\AA}$ ) nous permettant de sonder la dynamique dans un large domaine d'énergies et de vecteurs de diffusion. C'est en particulier un spectromètre parfaitement adapté à l'étude des signaux quasi-élastiques associés à la rotation libre des fullerènes et/ou pour étudier les vibrations intramoléculaires des fullerènes avec précision dans une gamme d'énergie allant de 0 à 60 meV.

**IN1 Beryllium filter analyser spectrometer** Monté sur une source chaude (neutrons énergétiques), ce spectromètre permet d'étudier des excitations de haute fréquence à basse température (les mesures ont été réalisées à 10K) et ainsi de s'affranchir des effets d'anharmonicité. L'utilisation d'un filtre Be permet de mesurer des transferts d'énergie allant de 15 à 220 meV, ce qui couvre la totalité de la gamme d'énergie correspondant aux excitations intramoléculaires des fullerènes.

### 7.3.2.2 Les échantillons

**La préparation** Les nanotubes proviennent de la firme Nanocarblab (NCLB), Russie. Ces nanotubes sont issus de synthèses par arc électrique et directement préparés pour la fabrication de peapods. Sur les 2 grammes de poudres de nanotubes vides traités, 1 gramme de nanotubes vides a été conservé comme témoin et 1 autre gramme a servi à la synthèse des peapods de  $C_{70}$  suivant la méthode de sublimation décrite au chapitre I. Par la suite, les échantillons de peapods et les nanotubes de référence ont fait l'objet d'un traitement thermique à  $200^\circ\text{C}$  durant 48 heures avant les expériences de diffusion neutronique, pour permettre la désorption de molécules qui pourraient s'être adsorbées après traitement ( $H_2O$  par exemple [56]).

Au final, nous disposons de 1.234g de peapods (contenant eux-mêmes 234mg de fullerènes  $C_{70}$ ) et 1g de nanotubes de carbone pour réaliser notre étude. Il est à noter que de telles quantités de matière sont nécessaires pour contrebalancer la faible section efficace de diffusion du carbone et d'acquérir un signal le plus intense possible dans un temps raisonnable (typiquement quelques heures pour une longueur d'onde et une température données).

**Le contrôle qualité** Préalablement aux expériences de diffusion inélastique des neutrons, nous avons contrôlé la qualité structurale de nos échantillons de nanotubes et de peapods de  $C_{70}$  à l'aide de la diffraction des rayons X et de l'imagerie de microscopie électronique en transmission (MET).

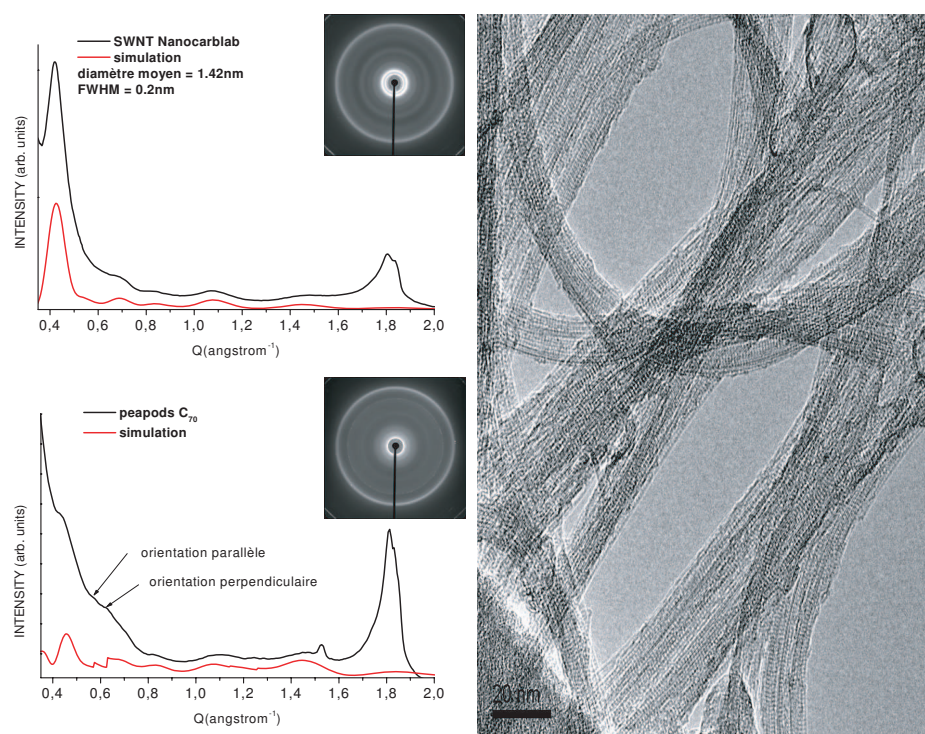


FIG. 7.7 – Diagrammes de diffraction obtenus pour les nanotubes de carbone vides (en haut à gauche) et peapods de  $C_{70}$  (en bas à gauche). A droite, image de microscopie électronique de fagots de peapods de  $C_{70}$  montrant un fort taux de remplissage, Laure Noé, CEMES, Toulouse.

Les données de diffraction des rayons X montrent que les échantillons sont de très bonne qualité structurale. Les diagrammes de diffraction sont interprétés à l'aide de simulations basées sur des modèles décrits aux chapitres III et IV. La simulation donnant le meilleur accord avec le profil de diffraction expérimental est obtenue pour des nanotubes de carbone d'un diamètre moyen d'environ 1.42nm (FWHM=0.2nm), ce qui est classique pour des nanotubes issus de la synthèse par arc électrique. Les peapods ont un taux de remplissage avoisinant les 85%, conforme aux observations réalisées en MET. Les faisceaux de tubes sont composés d'une vingtaine de tubes en moyenne. On peut également noter la présence d'impuretés carbonées telles que graphite et nanoparticules de carbone. Ces impuretés ne devraient pas ou peu influencer les densités d'états vibrationnelles des nanotubes et des peapods puisqu'elles possèdent la même section efficace de diffusion que les nanotubes et qu'elles sont minoritaires (20% en masse de l'échantillon).

### 7.3.3 Résultats expérimentaux

**Spectromètre IN10** Les expériences réalisées sur ce spectromètre correspondent à la première étude expérimentale dans la gamme des très faibles énergies ( $<10\mu\text{eV}$ ) pour les nanotubes de carbone comme pour les peapods. L'absence de résultats antérieurs sur ce type de composés rendait l'expérience stimulante, mais aussi très difficile. La gamme de

vecteurs de diffusion accessibles sur le spectromètre, toujours inférieurs à  $2\text{\AA}^{-1}$ , rend a priori délicate l'observation de signaux dynamiques relatifs aux mouvements de rotation des fullerènes (comme en atteste la forme du facteur de structure dynamique mesuré pour le  $C_{70}$  [134], dont le premier maximum d'intensité notable se situe aux environs de  $3\text{\AA}^{-1}$ ), mais pourrait convenir pour l'observation de mouvements rotatoires uni-axiaux relatifs aux molécules de  $C_{70}$  (calculs non détaillés ici).

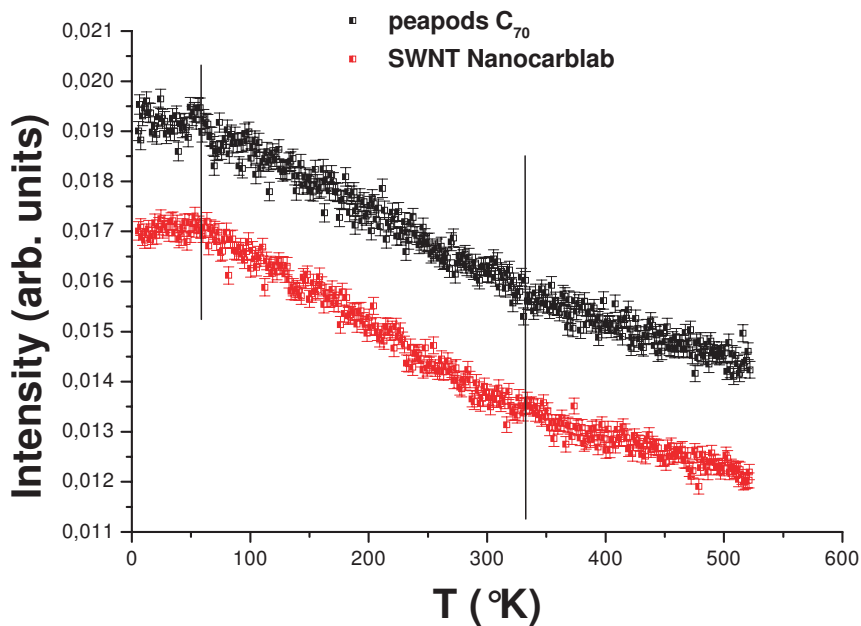


FIG. 7.8 – Evolutions de l'intensité élastique en fonction de la température obtenues pour les nanotubes de carbone et les peapods de  $C_{70}$ . Les courbes sont décalées pour plus de clarté.

Aucun signal quasi-élastique n'a été a priori identifié dans la fenêtre en énergie considérée. Nous avons donc réalisé des scans élastiques et concentré notre attention sur la variation de l'intensité du signal élastique en fonction de la température. La décroissance du signal élastique en fonction de la température n'est pas monotone et présente deux ruptures de pente pour les nanotubes comme pour les peapods de  $C_{70}$  (voir figure 7.8). On peut noter l'étonnante similarité des évolutions en température dans les deux composés. Les ruptures de pente à 100 et 340K pourraient caractériser deux types de régimes diffusionnels. Toutefois, il est difficile de pointer une contribution venant des fullerènes des peapods au vu de la similarité des scans.

Nous ne poursuivrons pas ici la discussion de ces résultats car les expériences menées ensuite nous ont donné des indications inattendues sur la présence d'impuretés dans nos échantillons, qui minimisent la portée des conclusions qui pourraient être tirées de l'étude de la figure 7.8.

**Spectromètre IN6** Les mesures réalisées sur le spectromètre IN6, sur une gamme d'énergie plus large, nous ont permis d'étudier la partie imaginaire de la susceptibilité ( $\omega^{-1} \chi''(\omega)$ ) et la densité d'états  $G(\omega)$  (GDOS pour Generalized Density of State). Nous présentons les résultats obtenus à différentes températures pour les peapods de  $C_{70}$  et leurs nanotubes de références NCLB. Nous les comparons à ceux obtenus pour les peapods de  $C_{60}$  et leurs nanotubes de références (produits par la firme " MER ").

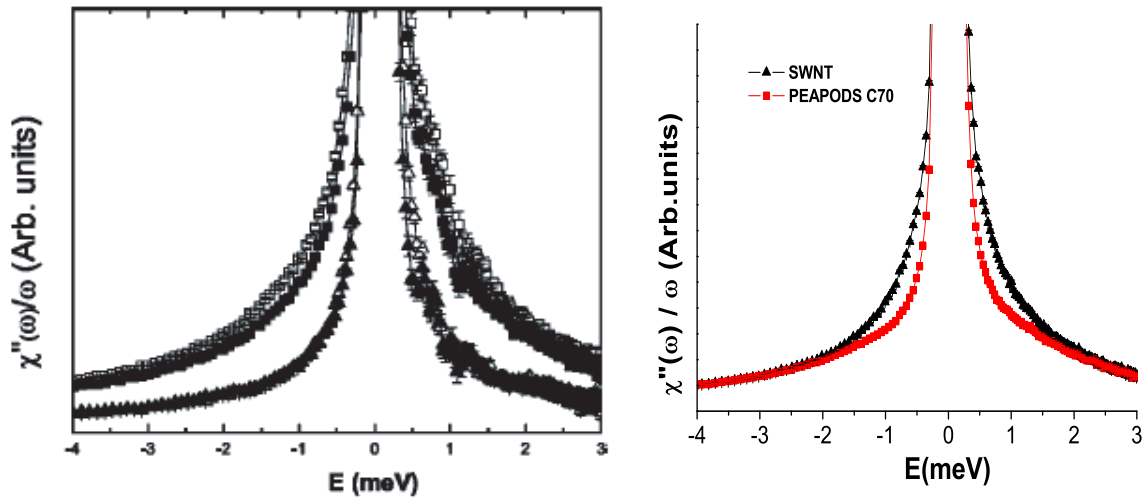


FIG. 7.9 – Gauche : susceptibilités obtenues à 300K et 480K pour les peapods de  $C_{60}$  (carrés pleins et vides) et leurs nanotubes de références (triangles pleins et vides), à partir de [127]. Droite : susceptibilités obtenues à 400K pour les peapods de  $C_{70}$  (carrés pleins rouges) et leurs nanotubes de références (triangles pleins noirs).

La figure 7.9 gauche présente la susceptibilité obtenue lors d'études antérieures pour les peapods de  $C_{60}$  et pour leurs nanotubes de référence, pour deux températures (300K et 480K). D'une part, on peut constater qu'après une normalisation à la masse des échantillons dans le faisceau, les peapods présentent une intensité plus forte que celle des nanotubes dans la gamme d'énergie [0-4 meV]. D'autre part, nous remarquons ici que les susceptibilités ( $\omega^{-1} \chi''(\omega)$ ) mesurées à 300K et 480K se superposent parfaitement dans le cas des SWNT. Ceci correspond à une contribution phononique. Dans le cas des peapods de  $C_{60}$ , la susceptibilité à 300K est supérieure à celle à 480K. Ce dernier résultat, typique d'une sur-correction du facteur de Bose, indique qu'une partie de l'intensité mesurée n'est pas d'origine purement phononique, mais est en partie d'origine diffusive [127].

La figure 7.9 droite représente la susceptibilité des peapods de  $C_{70}$  et celle des nanotubes NCLB à 300K. Les susceptibilités sont normées à la masse de nanotubes de carbone. On note que le signal des nanotubes est plus intense que celui des peapods de  $C_{70}$  à basse énergie. Ceci constitue une différence majeure avec le cas des peapods de  $C_{60}$ .

Afin d'essayer d'élucider la différence entre nos études actuelles et celles menées antérieurement, considérons dans un premier temps l'évolution de la susceptibilité des nanotubes NCLB en fonction de 4 températures 100K, 200K, 300K et 400K (voir figure 7.10). Les courbes se placent les unes sous les autres avec l'augmentation de la température, ce qui met en évidence une contribution diffusive. Or aucune contribution de ce type n'a été mesurée sur d'autres échantillons de nanotubes de carbone (nanotubes de la firme MER ni nanotubes Arc électrique Montpellier) [127, 56].

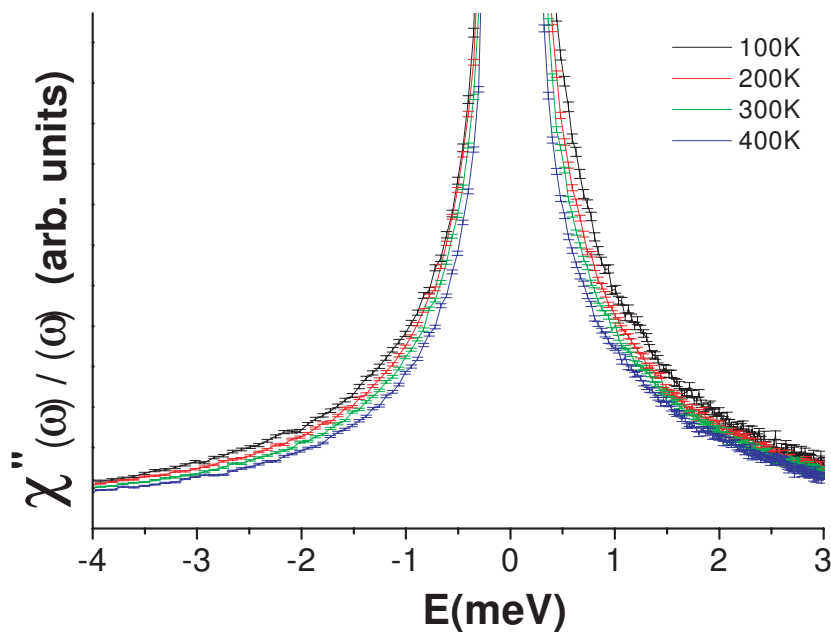


FIG. 7.10 – Susceptibilité des nanotubes vides Nanocarblab en fonction de la température.

Nos échantillons présentent donc vraisemblablement des impuretés contribuant fortement à la réponse dynamique par un signal de diffusion quasi-élastique. Toutefois ces impuretés ne possèdent pas d'ordre cristallin puisque nous ne les avons pas décelées par diffraction des rayons X. Elles ne semblent pas non plus causer de modifications notable à l'ordre des nanotubes dans les faisceaux, car de telles modifications auraient aussi été mises en évidence par diffraction X.

La densité d'états des nanotubes NCLB à 400K est présentée sur la figure 7.11. Elle peut être comparée, de façon qualitative, avec celle des nanotubes de la firme MER, obtenue à 480K au cours d'études antérieures sur le spectromètre IN6. Cette dernière croît de manière quasi-monotone dans la gamme d'énergie [0 ; 100 meV]. L'allure de la DOS des nanotubes NCLB est très différente, avec une très forte contribution dans le domaine des basses énergies [10 ; 20meV] qui ne peut être attribuée à la seule contribution des

phonons des nanotubes de carbone. Au-delà, la densité d'états de phonons décroît jusqu'à 50meV ce qui n'est pas non plus un comportement typique des nanotubes de carbone.

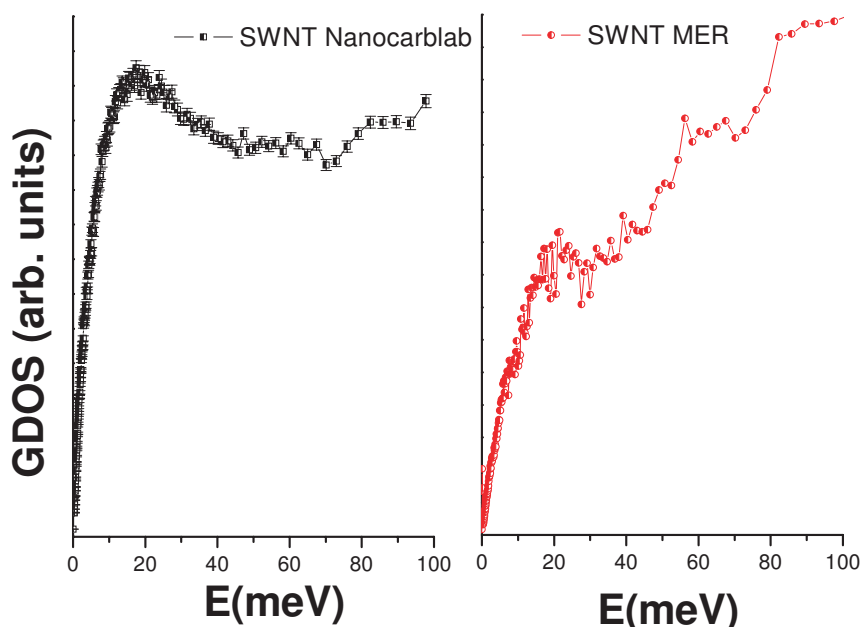


FIG. 7.11 – Densités d'états de phonons des nanotubes vides Nanocarblab (à gauche) et MER (à droite) obtenues sur le spectromètre IN6.

L'allure atypique de la densité d'états de phonons des nanotubes de carbone NCLB, ainsi que la détection d'une contribution ne suivant pas une statistique de Bose dans la gamme des énergies inférieures à 4 meV nous conduit à nous interroger sur la pertinence de la transformation en densité d'états que nous utilisons dans le traitement des données. En effet, si la partie basse énergie de  $S(\vec{Q}, \omega)$  est d'origine diffusive, alors le formalisme que nous appliquons lors de la transformation en densité d'états n'est pas adapté. Afin d'illustrer cela, nous avons réalisé un calcul numérique dans lequel nous avons transformé une lorentzienne centrée en 0 (représentant une contribution QE) en densité d'état. Le résultat est montré sur la figure 7.12. Cette contribution diffusive, qui n'existait ni dans les nanotubes MER, ni dans les peapods de  $C_{60}$ , domine toute la partie basses énergies de la réponse dynamique de nos échantillons de nanotubes.

Les densités d'état de phonons de l'échantillon de nanotubes NCLB et de l'échantillon de peapods de  $C_{70}$  pour une température de 500K et une configuration expérimentale haute résolution sont reportées sur la figure 7.12. Les densités sont normalisées à la masse de nanotubes de carbone. On note la même "bosse" atypique pour les peapods que pour les nanotubes. On remarque aussi que la DOS relative aux nanotubes vides est plus importante que celle des peapods dans la gamme d'énergie des excitations intra-moléculaires (5-20meV). Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus sur les peapods de

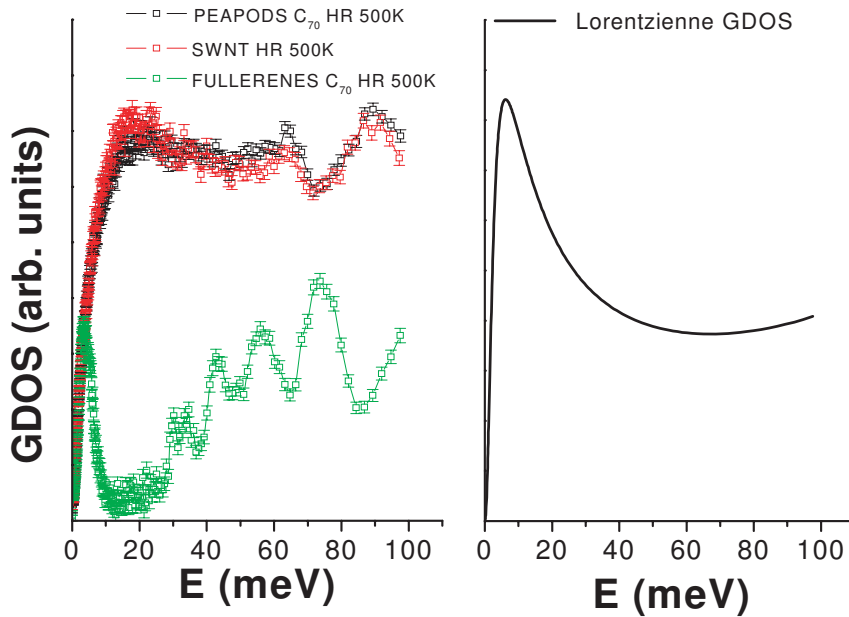


FIG. 7.12 – Gauche : Densités d'états de phonons à 500K des nanotubes vides Nanocarblab (cercles rouges), des peapods de  $C_{70}$  (carrés noirs) et des fullerènes  $C_{70}$  purs (carrés verts) obtenus sur le spectromètre IN6. Droite : résultat d'un calcul transformant une lorentzienne centrée en  $\omega = 0$  en densité d'états.

$C_{60}$  et avec les prédictions théoriques dans l'hypothèse -raisonnable- d'un faible couplage nanotubes-fullerènes. Il est ici impossible de soustraire la DOS des tubes à celle des peapods pour en déduire la DOS des chaînes de  $C_{70}$  insérées à l'intérieur des nanotubes.

L'ensemble des résultats obtenus pour les nanotubes et les peapods de  $C_{70}$  indique la présence d'impuretés, qui ne sont pas détectables par diffraction X, mais contribueraient de manière importante aux spectres inélastiques des échantillons.

**Spectromètre IN1 BeF** Quelques jours après nos deux premières expériences sur IN10 et IN6, une expérience planifiée sur le spectromètre IN1 en configuration filtre analyseur (IN1BeF) nous a permis d'étudier la DOS d'un échantillon sur une large gamme d'énergie allant de 13 à 220meV.

La figure 7.13 présente les DOS obtenues sur les peapods de  $C_{70}$ , les nanotubes NCLB normalisées à la masse des nanotubes, ainsi que la densité d'états obtenue pour des nanotubes arc électrique synthétisés à Montpellier [135]. Les courbes sont translatées suivant l'axe des ordonnées pour des raisons de clarté.

Considérons d'abord la densité d'états de phonons extraite des nanotubes arc élec-



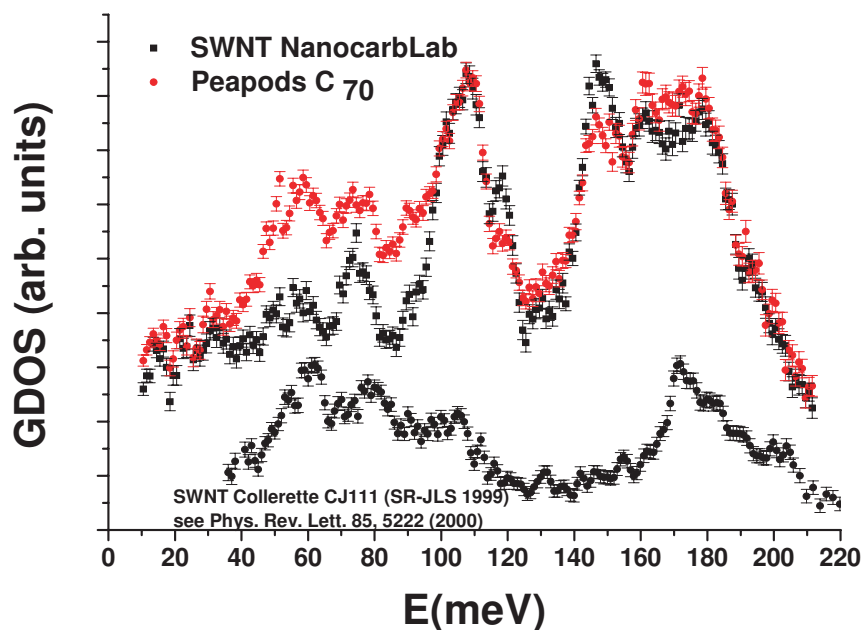


FIG. 7.13 – Densité d'états de phonons des nanotubes NCLB vides (carrés noirs), des peapods de  $C_{70}$  (cercles rouges) et nanotubes vides MER (cercles noirs) obtenues à 10K.

trique Montpellier (courbe "cercles noir" en bas du graphe) qui peut servir de référence à l'exploitation de nos mesures. La DOS expérimentale corrigée est de très bonne qualité puisque on y retrouve trois zones caractéristiques de la DOS des nanotubes en excellent accord avec les résultats de calculs *ab initio* [136] : deux domaines [40 - 110 meV] et [160 - 200 meV] où les phonons sont faiblement dispersifs et contribuent fortement à la DOS, et une troisième zone [110 - 160 meV] de faible intensité correspondant à des phonons fortement dispersifs.

L'allure de la DOS extraite des nanotubes NCLB (courbe "carrés noirs" haut du graphe) est très différente de celle des nanotubes de carbone synthétisés à Montpellier. Elle comporte en effet de nombreux pics supplémentaires. On peut noter que les massifs allant de 85 à 130 meV et 140 à 220 meV ne sont pas la signature des phonons des nanotubes. Nous craignons donc que ces massifs soient attribuables aux impuretés mises en évidence lors de l'expérience précédente sur le spectromètre IN6.

Les DOS des peapods et des nanotubes sont similaires entre elles. On retrouve les mêmes massifs correspondant à des composés parasites autour de 70, 110 et 150 meV. On note un signal additionnel dans la gamme d'énergies [40-100 meV] dans le spectre des peapods que l'on pourrait être tenté d'attribuer aux molécules de  $C_{70}$ . Cependant, les densités d'états de phonons ne devraient pas se superposer dans la gamme d'énergie allant de 13.5 à 40 meV. Dans cette gamme d'énergie, nous devrions en effet voir une différence notable due à la présence des modes de vibrations intra-moléculaires des fullerènes  $C_{70}$ .



Cinq modes sont attendus respectivement aux énergies 28.4, 31.3, 33.0, 37.5 et 38.5meV [137]. Il semble donc que les modes de vibrations des fullerènes soient, tout comme les modes des nanotubes, entièrement masqués par des signaux parasites.

En conclusion, il apparaît fort probable que les GDOS mesurées sur les peapods et les nanotubes de carbone proviennent majoritairement des impuretés contenues dans les échantillons.

**Premières conclusions** Nous avons déduit de cette première campagne d'expérimentation sur IN10, IN6 et IN1 que nos échantillons présentaient des impuretés non cristallisées (invisibles aux rayons X) dont le signal en diffusion inélastique des neutrons domine celui des nanotubes et des peapods de  $C_{70}$ . Nous faisons ici l'hypothèse que ces impuretés comportent des atomes d'hydrogène. En effet, l'hydrogène possède une longueur de diffusion très supérieure à celle du carbone (80 barns au lieu de 5.6). Même s'il n'est présent que sous forme de traces, il peut nuire dramatiquement à l'observation des signaux issus des nanostructures carbonées. La contribution des impuretés paraît plus importante dans la susceptibilité des nanotubes que dans celle des peapods. Or les peapods ont été pré-traités 5 heures à 800°C sous vide contrairement aux nanotubes (par. IV). Il nous a semblé que ce traitement thermique pouvait avoir permis d'éliminer une partie des impuretés. Nous avons procédé à un traitement thermique à 800°C pendant 24 heures des nanotubes et des peapods avant de poursuivre les expériences de diffusion neutronique. Nous signalons que nous nous sommes limités à cette température pour ne pas détruire les peapods : à plus haute température, les chaînes de fullerènes coalescent à l'intérieur des tubes pour former des nanotubes bifeuillets comme nous l'avons montré au chapitre VI. Une fois ce traitement appliqué aux échantillons, nous avons poursuivi leur étude sur le spectromètre IN4.

**Spectromètre IN4** La figure 7.14 présente les DOS brutes obtenues pour les nanotubes NCLB (courbe rouge) et les peapods de  $C_{70}$  (courbe noire) à  $T=300K$  et  $\lambda = 2.2\text{\AA}$  sur le spectromètre IN4. Ces DOS ont été normées à la masse des nanotubes (identique pour les deux échantillons).

Une fois encore, le signal des nanotubes est plus intense que celui des peapods, rendant toute soustraction de la DOS des nanotubes à celle des peapods et l'analyse d'un signal lié aux molécules confinées impossible. De plus, la forme de la densité d'états des nanotubes et des peapods est similaire à celle observée sur IN6, suggérant donc à nouveau la transformation fortuite d'un signal diffusif en DOS. Les expériences à basse température sur les peapods de  $C_{70}$  n'ont mis en évidence aucun signal provenant des modes inter ou intra-moléculaires du  $C_{70}$  (alors que les modes intra-moléculaires du  $C_{60}$  ont clairement été mis en évidence sur IN4 dans le cas d'autres échantillons à 10K pour une longueur d'onde de 1.1Å voir figure 7.6 et [138]).

Il apparaît donc que le recuit à 800°C n'a pas suffi à nettoyer les impuretés présentes dans l'échantillon, et que ces dernières contribuent encore notablement au signal que nous

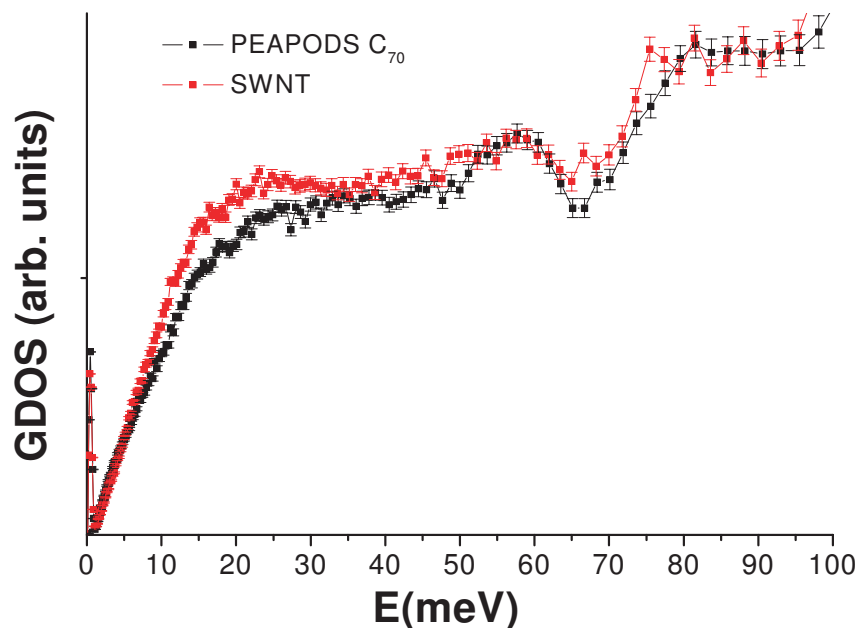


FIG. 7.14 – Densités d'états de phonons brutes obtenues pour les nanotubes de carbone vides et les peapods de  $C_{70}$  à 300K.

observons. Cela implique que si le signal parasite provient d'atomes d'hydrogène, ces derniers doivent être liés de façon covalente aux nanotubes (liaisons C-H ou C-H<sub>2</sub>). Ainsi, dans le cas où les atomes d'hydrogène sont liés aux atomes de carbone placés à la circonférence d'une ouverture, ils ne peuvent être éliminés que par des traitements thermiques sous vide supérieurs à 1000°C qui ont pour effet de refermer les ouvertures [139]. Or si de tels traitements étaient appliqués sur les nanotubes vides, cela empêcherait toute synthèse ultérieure de peapods. De plus, tout traitement de ce genre appliqué aux peapods entraînerait la transformation des peapods en nanotubes de carbone bifeuillets via la coalescence des fullerènes à l'intérieur des tubes.

Afin de confirmer la présence d'impuretés dans nos échantillons, une analyse thermogravimétrique (ATG) sur des nanotubes NCLB identiques aux nôtres (préparation pour synthèse de peapods identique) a été réalisée. Ces mesures ont révélé une perte de masse de 3% à haute température (environ 740°C) prouvant la présence de composés fortement liés aux nanotubes de carbone [140] et qui ne peuvent pas être facilement retirés des peapods sans détruire ces derniers.

L'origine de ces fonctions hydrogénées pourrait être le traitement acide réalisé par la société NCLB afin d'ouvrir les nanotubes, qui sont ainsi préparés pour l'insertion de fullerènes.

### 7.3.4 Conclusion et perspectives

En conclusion, les expériences de diffusion neutronique réalisées sur les échantillons de SWNT de référence NCLB et sur les peapods de  $C_{70}$  issus des mêmes nanotubes n'ont permis de mettre en évidence une réponse dynamique claire ni des nanotubes, ni des chaînes de  $C_{70}$  à l'intérieur des tubes. Une raison possible peut être la présence de fonctions hydrogénées dans les échantillons, dont la réponse dynamique écrase celle des nanostructures carbonées. Cette réponse dynamique se manifeste dans la zone des excitations intra-moléculaires par des modes intenses qui ne peuvent pas être attribués aux nanotubes de carbone, ainsi que par un fort signal d'origine diffusif qui masque les modes intermoléculaires de basse énergie des fullerènes et des nanotubes.

Ces impuretés, qui ont résisté à des traitements thermiques successifs sous vide à  $200^{\circ}\text{C}$ , puis  $800^{\circ}\text{C}$ , semblent fortement liées aux nanotubes de carbone. Leur existence a été confirmée par des analyses ATG qui ont mis en évidence une perte de masse aux environs de  $800^{\circ}\text{C}$ . Des modélisations de dynamique moléculaire sont également en cours, mettant en jeu des atomes d'hydrogène liés de façon covalente aux atomes de carbone d'une lacune de la paroi d'un tube ( $n=10$ ,  $m=10$ ). Les résultats préliminaires semblent introduire des modes intra-moléculaires dans la DOS à des énergies comparables à celles observées sur le spectromètre IN1.

Nous tenons ici à souligner que la présence de ces impuretés constitue une désagréable surprise car les caractérisations préliminaires de ces échantillons par diffraction de rayons X témoignaient d'une grande qualité structurale, avec des faisceaux de tubes réguliers et d'importants taux de remplissage par les  $C_{70}$ . De surcroît, aucune des études précédentes réalisées sur les nanotubes n'avait permis de soupçonner ce type de problème. Il nous semble a posteriori que la présence de ces impuretés pourrait être liée à la procédure d'ouverture des nanotubes en vue de l'insertion des fullerènes. Alors qu'une oxydation des tubes sous air à  $500^{\circ}\text{C}$  avait été utilisée pour la synthèse de peapods de  $C_{60}$ , étudiés avec succès en diffusion des neutrons, l'attaque acide semble générer des fonctions hydrogénées stables à la surface des tubes qu'il est très difficile d'éliminer sans refermer les tubes.

Afin de mieux comprendre comment purifier les échantillons, nous projetons de mener une étude par analyse thermogravimétrique sur les SWNT NCLB qui nous permettra de déterminer s'il existe une température permettant la purification des échantillons sans détérioration de leur structure. Une étude du niveau de fond incohérent relatif à la diffusion par les impuretés en diffraction des neutrons en fonction de la température apparaît comme un test utile pour contrôler la purification des échantillons.

# Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, les propriétés structurales et dynamiques des peapods, nanocomposés hybrides formés de fullerènes insérés dans les nanotubes de carbone, ont été étudiées.

Un premier volet de la thèse a été consacré à l'étude de la **structure** des nanotubes de carbone, peapods de  $C_{60}$  et peapods de  $C_{70}$ .

L'utilisation de la diffraction des rayons X sur des échantillons de poudres nous a permis d'accéder aux paramètres structuraux moyens d'échantillons macroscopiques. En nous basant sur les travaux de Rols *et al.* [55] et Cambedouzou *et al.* [63], nous avons pu déterminer le diamètre moyen des nanotubes ( $\Phi=14.2\text{\AA}$ ), la distribution de diamètres (FWHM=2\AA), le nombre moyen de tubes par fagot (N=23), le paramètre de maille des chaînes de fullerènes  $C_{60}$  (9.8\AA) ainsi que le taux de remplissage des peapods (p=80%).

L'étude de la structure des peapods de  $C_{70}$  par diffraction des rayons X a fait l'objet d'une étude originale puisqu'au commencement de la thèse, aucune étude n'avait été menée sur ce sujet. Le développement de calculs analytiques nous a permis de déterminer la valeur du diamètre critique de changement d'orientation des fullerènes entre orientation lying et orientation standing ( $\Phi=14.2\pm 0.2\text{\AA}$ ). Dans un deuxième temps, un travail plus théorique, sur la stabilité des différentes configurations structurales des peapods de  $C_{70}$ , basé sur des calculs de minimisation d'énergie, a donné des résultats en bon accord avec les observations expérimentales. Nous avons ainsi pu valider l'utilisation du potentiel de Lennard-Jones pour rendre compte des interactions qui régissent la stabilité structurale des peapods.

Finalement, la diffraction électronique s'est avérée être une technique puissante pour accéder localement aux paramètres structuraux des peapods. L'analyse des lignes diffuses relatives aux chaînes de fullerènes  $C_{70}$  nous semble un outil intéressant pour déterminer l'orientation des fullerènes dans un nanotube. L'observation des signaux diffus étant difficile avec les microscopes dont nous disposons, il nous semble nécessaire de poursuivre cette étude à l'aide de microscope de nouvelle génération comme par exemple le nouveau microscope "superstem" du laboratoire. L'analyse des lignes diffuses ne devrait pas seulement être utile pour les peapods de  $C_{70}$  mais également pour tout système unidimensionnel, confiné dans les nanotubes, formé à partir de molécules présentant un rapport d'aspect.

La seconde partie de la thèse concernait les **évolutions structurales** des chaînes de fullerènes dans les peapods sous l'effet de la température et de la pression.

Nous avons pu mettre en évidence une différence notable entre l'**expansion thermique** des chaînes de fullerènes  $C_{70}$  lying et celle des chaînes standing pour les hautes températures. L'effet de confinement plus faible dans le cas des chaînes standing permettrait aux fullerènes de tourner librement ce qui expliquerait le fort changement du paramètre de maille.

Le phénomène de **polymérisation** des fullerènes à l'intérieur des nanotubes a fait l'objet d'une étude comparative entre fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ . En nous basant sur des résultats antérieurs [97] nous avons montré que la polymérisation par cyclo-addition [2+2] des fullerènes  $C_{60}$  dans les nanotubes étaient accessible pour des températures et de pressions modérées (1.5GPa 300°C). En regroupant nos résultats et ceux de la littérature, nous avons pu dessiner un diagramme réactionnel des chaînes de fullerènes dans les nanotubes de carbone que nous avons comparé à celui des fullerènes dans la phase cristal.

Dans le cas des fullerènes  $C_{70}$ , au contraire des  $C_{60}$ , nous n'avons pas observé de polymérisation. Nous avons expliqué ce résultat par des arguments géométriques simples montrant que le confinement empêchait les fullerènes  $C_{70}$  de se ré-orienter. Toutefois nous avons émis l'hypothèse de la possible formation probable de dimères liés par cyclo-addition [2+2] dans les nanotubes. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une expérience de diffraction des rayons X *in-situ* sur la ligne ID27 à l'ESRF en juillet 2008. Nous espérons que l'analyse des résultats qui viennent d'être obtenus permette de conclure quant à la possibilité de former des dimères  $C_{70}$  dans les nanotubes de carbone, structure qui n'a encore été observée par aucune autre équipe.

La transformation des peapods en nanotubes bifeuillets par **coalescence** des chaînes de fullerènes sous hautes températures a été réalisée avec une étude comparative entre peapods de  $C_{60}$  et peapods de  $C_{70}$ . Le résultat majeur de cette étude est que la structure des nanotubes bifeuillets est indépendante de la nature du fullerène précurseur du tube interne. Le diamètre moyen des nanotubes interne est de l'ordre de 7.2Å.

Nous avons discuté des mécanismes permettant d'expliquer la coalescence des fullerènes  $C_{70}$ . Des études complémentaires sur la cinétique de la réaction de coalescence en fonction de la nature des fullerènes permettrait de mieux comprendre les mécanismes de transformation.

La **dynamique** des peapods de fullerènes a finalement été abordée dans le dernier chapitre du manuscrit.

Nous avons dans un premier temps présenté les résultats obtenus au sujet des peapods de  $C_{60}$ . Nous avons pu montrer que la dynamique des fullerènes  $C_{60}$  dans les nanotubes de carbone était différente de celle dans la phase cristal. Notamment, nous avons observé que les fullerènes possédaient des mouvements de ré-orientations rapides jusqu'à des températures inférieures d'au moins 60K à la transition ordre-désordre dans le cristal. De plus nous avons mis en évidence un désordre orientationnel des fullerènes à très basses températures. Nous avons interprété ce résultat d'une part en raison de la faible interaction entre le tube et les fullerènes et d'autre part par le fort caractère unidimensionnel des chaînes de fullerènes. Les études sur la dynamique des peapods de  $C_{60}$  vont se poursuivre par des expériences de diffusion inélastique sous pression à l'ILL. Elles permettront de mettre en évidence les effets de la pression sur la température de transition dynamique

du  $C_{60}$  dans son environnement 1D.

En ce qui concerne les peapods de  $C_{70}$ , nous n'avons pas pu obtenir des résultats concluants à cause d'un signal parasite prédominant que nous avons attribué à des impuretés fortement liées au nanotubes de carbone. La synthèse de nouveaux échantillons d'une plus grande pureté semble nécessaire pour finaliser cette étude.

Au delà des prospectives évoquées au fil des paragraphes précédents, une possible continuation du travail de thèse serait l'étude des peapods à base de nanotubes de grands diamètres. Les structures attendues de types hélices (simple, double voire triple) ou des organisations plus complexes n'ont jamais été observées dans des nanotubes monofeuillets. La transformation de ces structures par application de la température et de la pression et l'étude de la dynamique de ces phases restent inédites.

Nous évoquerons pour terminer le dopage des peapods. L'intérêt du dopage des nanotubes de carbone est possible en raison de leur nature amphotère, ils sont à la fois donneurs et accepteurs d'électrons. Le dopage peut se faire à l'aide d'atomes alcalins (Li, K, Rb) ou d'atomes halogènes (I, Cl, Br) et permet de contrôler la conductance des nanotubes. Il a été montré celle-ci augmentait avec le taux de d'atomes dopants [141]. Le contrôle de la conductivité électrique peut être une application importante dans le domaine de l'électronique.

Selon la taille des atomes dopants, on trouve différents sites de dopage dans les nanotubes monofeuillets regroupés en fagots. L'intercalation consiste au remplissage des espaces séparant les tubes au sein d'un fagot. L'encapsulation est le remplissage de l'intérieur des nanotubes de carbone. Chaque site de dopage implique des modifications physico-chimiques spécifiques des nanotubes de carbone [142, 143], c'est pourquoi il est intéressant de déterminer les sites de dopages en fonction de la nature du dopant et du taux de dopant en couplant une caractérisation macroscopique avec la diffraction des rayons X et une caractérisation locale avec l'EXAFS. Par ailleurs la modification des sites de dopage par application de la pression et de la température reste une étude inédite.

En ce qui concerne le dopage des peapods de  $C_{60}$  de nombreuses études de spectroscopie Raman ont été reportées concernant l'intercalation. La polymérisation par simple liaison induit par le transfert de charges des atomes de potassium a été observée [144]. Par ailleurs l'encapsulation d'atomes d'iode entre les molécules de  $C_{60}$  a été observée [145]. Les auteurs ont montré que la réaction de coalescence des fullerènes se produisait à des températures inférieures à celles utilisées pour les peapods non dopés. La présence d'atomes de potassium situés entre les fullerènes dans les nanotubes de carbone a aussi été reportée [146].

La poursuite du travail de thèse par l'étude du dopage des peapods est une voie motivante. En effet de nouvelles structures peuvent être formées et étudiées par diffraction des rayons X et diffraction électronique. De plus il serait intéressant d'étudier les transformations des chaînes de fullerènes comme la polymérisation ou la coalescence, en fonction de la nature et du taux d'atomes dopants. On peut s'attendre, en outre, à ce que la dynamique des peapods soit influencée par le dopage. La question du dopage des peapods ouvre donc de nouvelles perspectives tant au niveau théorique qu'expérimental.



# Liste des publications

S. Rols, J. Cambedouzou, M. Chorro, H. Schober, V. Agafonov, P. Launois, V. Davydov, A. V. Rakhmanina, H. Kataura, and J-L. Sauvajol,  
*How confinement affects the dynamics of  $C_{60}$  in carbon nanopeapods*,  
Phys. Rev. Lett. **101**, 065507, 2008.

M. Chorro, J. Cambedouzou, A. Iwasiewicz-Wabnig, L. Noé, S. Rols, M. Monthieux, B. Sundqvist and P. Launois,  
*Discriminated structural behaviour of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  peapods under extreme conditions*,  
Eur. Phys. Lett. **79**, 56003, 2007.

M. Maugey, W. Neri, C. Zakri, A. Derre, A. Pénicaud , L. Noe, M. Chorro, P. Launois, M. Monthieux and P. Poulin,  
*Substantial improvement of nanotube processability by freeze-drying*,  
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **7**, 2633, 2007.

M. Chorro, A. Dehley, L. Noé, M. Monthieux and P. Launois, *Orientation of  $C_{70}$  molecules in peapods as a function of the nanotube diameter*,  
Phys. Rev. B. **75**, 035416, 2007.





# Bibliographie

- [1] M. Wilson. Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles. *Physics Today*, 59 :21, 2006.
- [2] H. W. Kroto J. R. Heath S. C. O'Brien R. F. Curl and R. E. Smalley. Discovery of a new form of carbon : the fullerene molecule. *Nature*, 318 :163, 1985.
- [3] W. Kräschmer L. D. Lamb K. Fostiropoulos and D. R. Huffman. Solid  $c_{60}$  : a new form of carbon. *Nature*, 347 :354, 1990.
- [4] E. Osawa. *Kogaku (Kyoto)*, 25 :854, 1970.
- [5] D. A. Bochvar and E. G. Gal'perin. *Dolk. Akad. Nauk. USSR*, 209 :610, 1973.
- [6] V. A. Davydov L. S. Kashevarova A. V. Rakhmanina V. M. Enyavin R. Céolin H. Szwarc H. Hallouchi and V. Agafonov. Spectroscopy study of pressure polymerized phases of  $c_{60}$ . *Phys. Rev. B*, 61 :11936, 2000.
- [7] B. Sundqvist. Fullerenes under pressure. *Advances in Physics*, 48 :1, 1999.
- [8] A. M. Rao P. Zhou K.A Wang G. T. Hager J. M. Holden Y. Wang W. T. Lee X. X. Bi P. C. Eklund D. S. Cronett M. A. Duncan and I. J. Amster. Photoinduced polymerization of solic  $c_{60}$  films. *Science*, 259 :955, 1993.
- [9] Y. Ysawa T. Arima R. M. Fleming T. Siegrist O. Zhou R. C. Haddon L. J. Rothberg K. B. Lyons H. L. Carter Jr A. F. Hebard R. Tycko G. Dabbgh J. J. Krajveski G. A. Thomas and T. Yagi. New phases of  $c_{60}$  synthesized at high pressure. *Science*, 264 :1570, 1994.
- [10] M. Nunez-Regueiro L. Marques J-L. Hodeau O. Berthoux and M. Perroux. Polymerized fullerite structures. *Phys. Rev. Lett*, 74 :5925, 1995.
- [11] R. Moret. Structures, phase transitions and orientational properties of  $c_{60}$  monomers and polymers. *Acta Cryst. A*, 61 :62, 2005.
- [12] R. Moret P. Launois T. Wagberg B. Sundqvist V. Agafonov V. A. Davydov and A. V. Rakhmanina. Single-crystal structural study of the pressure temperature induced dimerization of  $c_{60}$ . *Eur. Phys. J. B*, 37 :25, 2004.
- [13] P-A. Persson R. Moret P. Launois and B. Sundqvist. First x-rays diffraction analysis of pressure polymerized crystal. *Euro. Phys. Lett*, 40 :55, 1997.
- [14] R. Moret P. Launois T. Wagberg and B. Sundqvist. High pressure synthesis, structural and raman studies of two-dimensional polymer crystal of  $c_{60}$ . *Eur. Phys. J. B*, 15 :253, 2000.
- [15] V. D. Blank S. G. Buga G. A. Dubitsky N. R. Serebryanaya M. Yu. Popov and B. Sundqvist. High pressure polymerized phases of  $c_{60}$ . *Carbon*, 36 :319, 1998.

- [16] A.V. Soldatov G. Roth A. Dzyabchenko D. Johnels S. Lebedkin C. Meingast B. Sundqvist M. Haluska H. Kuzmany. Topochemical polymerization of  $c_{70}$  controlled by monomer crystal packing. *Science*, 293 :680, 2001.
- [17] Rao A.M. Menon M. Wang K.-A. Eklund P.C. Subbaswamy K.R. Cornett D.S. Duncan M.A. and Amster I.J. Photoinduced polymerization of solid  $c_{70}$  films. *Chem. Phys. Lett.*, 224 :106, 1994.
- [18] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56, 1994.
- [19] A. Oberlin M. Endo T. Koyama. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth*, 32(3) :335, 1976.
- [20] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1nm diameter. *Nature*, 363 :603, 1993.
- [21] D.S. Bethune C.H. Kiang M.S. deVries G. Gorman R. Savoy J. Vazquez R. Beyers. Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single atomic layer walls. *Nature*, 363 :605, 1993.
- [22] M. S. Dresselhaus G. Dresselhaus and R. Saito. Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33 :883, 1995.
- [23] N. Hamada S-I. Sawada and A. Oshiyama. New one dimensional conductors : graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :1579, 1992.
- [24] A. Loiseau P. Launois P. Petit S. Roche and J.-P. Salvetat (Editeurs). *Understanding Carbon Nanotubes, from Basics to Application*. Lect. Notes Phys., édition Springer, 2006.
- [25] 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 and R. E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Sciences*, 273 :483, 1996.
- [26] V.N. Popov V.E. Van Doren M. Balkanski. Elastic properties of crystals of single-walled nanotubes. *Solid State Comm.*, 114 :395, 2000.
- [27] Z.-C. Tu and Z.C Ou-Yang. Single-walled and multiwalled carbon nanotubes viewed as elastic tubes with the effective young's moduli dependent on layer number. *Phys. Rev. B*, 65 :233407, 2002.
- [28] J.-P. Salvetat G.A.D. Briggs J.-M. Banard R.R. Bacsá A.J. Kulik T. Stöckli N.A. Burha and L. Forró. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :944, 1999.
- [29] N. G. Chopra R. J. Luyken K. Cherrey V. H. Crespi M. L. Cohen S. G. Louie A. Zettl. Boron nitride nanotubes. *Science*, 269 :966, 1995.
- [30] Y. Kondo and K. Takayanagi. Synthesis and characterization of helical multi shell gold nanowires. *Science*, 289 :606, 2000.
- [31] Miriam del Valle C. Tejedor and G. Cuniberti. Scaling of the conductance in gold nanotubes. *Phys. Rev. B*, 74 :045408, 2006.
- [32] T. Kasuga M. Hiramatsu A. Hoson T. Sekino and R. Niihara. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 14 :3160, 1998.
- [33] R. Tenne L. Margulis M. Genut G. Hodes. Polyhedral and cylindrical structure of tungsten disulphide. *Nature*, 360 :444, 1992.

- [34] T. Guo P. Nikolaev A. G. Rinzler D. Tomanek D. T. Colbert R. E. Smalley. Self assembly of tubular fullerene. *J. Phys. Chem*, 99 :10694, 1995.
- [35] D. Laplaze P. Bernier W. K. Maser G. Flamant T. Guillard A. Loiseau. Carbon nanotubes : the solar approach. *Carbon*, 36 :685, 1998.
- [36] V.Pichot. *Thèse de doctorat, Université Paris XI*, 2005.
- [37] P. Nikolaev M. J. Bronikowski R.K. Bradley F. Rohmund D.T. Colbert K.A. Smith and R.E. Smalley. Gas phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chem. Phys. Lett*, 313 :91, 1999.
- [38] P. Nikolaev. Gas-phase production of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide : a review of the hipco process. *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 4(4) :307, 2004.
- [39] P. M. Ajayan and S. Iijima. Capillarity induced filling of carbon nanotubes. *Nature*, 361 :333, 1993.
- [40] P. M. Ajayan T. W. Ebbesen T. Ichihashi S. Iijima K. Tanigaki H. Hiura. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, 362 :522, 1993.
- [41] B. W. Smith M. Monthieux D. E. Luzzi. Encapsulated  $C_{60}$  inside carbon nanotube. *Nature (London)*, 396 :323, 1998.
- [42] B. W. Smith M. Monthieux D. E. Luzzi. Carbon nanotube encapsulates fullerenes : a unique class of hybrid materials. *Chem. Phys. Lett*, 315 :31, 1999.
- [43] K. Hirahara S. Bandow K. Suenaga H. Kato T. Okazaki H. Shinohara and S. Iijima. Electron diffraction study of one dimensional crystals of fullerenes. *Phys. Rev. B*, 64 :115420, 2001.
- [44] Khlobystov A.N. Britz D.A. and Briggs G.A.D. Molecules in carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 38 :2005, 901.
- [45] Flahaut E. Monthieux M. and Cleuziou J.-P. Hybrid carbon nanotubes : strategy, progress and perspectives. *J. Mater. Res.*, 21 :2774, 2006.
- [46] D.J. Hornbaker S. J. Kahng S. Misra B. W. Smith A. T. Johnson E. T. Mele D. E. Luzzi and A. Yazdani. Mapping on the one-dimensional electronic states of nanotube peapod structures. *Science*, 295 :828, 2002.
- [47] P. Jaroenapibal S. B. Chikkannanavar D. E. Luzzi and S. Evoy. Nanomechanical resonance studies of carbon nanotube peapod bundles. *J. of Appl. Phys.*, 98 :044301, 2005.
- [48] A. Guinier. *Théorie et technique de la radiocristallographie*. édition Dunod, 1956.
- [49] A. Guinier. *X-rays Diffraction in Crystals, Imperfect crystals, and Amorphous Bodies*. édition Dover Publication Inc. New-York, 1994.
- [50] Jean-Jacques Rousseau. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. édition Dunod, 2000.
- [51] N. Ashcroft and N. David Mermin. *Physiques des solides*. édition EDP sciences, 2002.
- [52] G. L Squires. *Introduction to the thermal neutron scattering*. édition Dover, 1996.
- [53] W. Marshall and S. W. Lovesey. *Theory of thermal neutron scattering*. édition Oxford, 1971.

- [54] W. Paulus et J.Meinnel (Editeurs). *Journal de Physique IV proceedings*. édition EDP Sciences, 2002.
- [55] S. Rols R. Almairac L. Henrard E. Anglaret and J.-L. Sauvajol. Diffraction by finite-size crystalline bundles of single wall nanotubes. *European Physical Journal B*, 10 :263, 1999.
- [56] S. Rols. *Thèse de doctorat, Univeristé de Montpellier II*, 2000.
- [57] P. Miaudet S. Badaire M. Maugey A. Derré V. Pichot P. Launois P. Poulin and C. Zakri. Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment. *Nano. Lett.*, 5 :2212, 2005.
- [58] . G. Rinzler J.Liu H. Dai P. Nikolaev C. B. Huffman F. J. Rodriguez-Macias P. J. Boul A. H. Lu D. Heymann D. T. Colbert R. S. Lee J. E. Fisher A. M. Rao P. C. Eklund and R. E. Smalley. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product and characfterization. *Appl. Phys. A*, 67 :29, 1998.
- [59] J. G. Wiltshire A. N. Khlobystov L. J. li S. G. Lyapin G. A. D. Briggs and R. J. Nicholas. Comparative study on acid and thermal based selective purification of hipco produced single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 386 :239, 2004.
- [60] B. Vigolo A. Pénicaud C. Coulon C. Sauder R. Pailier C. Journet P. Bernier and P. Poulin. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science*, 290 :1331, 2000.
- [61] H. Kataura Y. Maniwa M. Abe A. Fuliwara T. Kodama K. Kikuchi K. Imahori Y. Misaki S. Suzuki Y. Achiba. Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods. *Appl. Phys. A*, 74 :349, 2002.
- [62] Y. Maniwa H. Kataura M. Abe A. Fujiwara R. Fujiwara H. Kira H. Tou S. Suzuki Y. Achiba E. Nishibori M. Takata M. Sakata and H. Suematsu. C<sub>70</sub> molecular stumbling inside single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Jpn*, 72 :45, 2003.
- [63] J. Cambedouzou V. Pichot S. Rols P. Launois P. Petit R. Klement H. Kataura and R. Almairac. On the diffraction patterns of c<sub>60</sub> peapods. *Eur. Phys. J. B*, 42 :31, 2004.
- [64] J. Cambedouzou. *Thèse de doctorat, Université de Montpellier II*, 2005.
- [65] S. Okada M. Otani and A. Oshiyama. Energetics and electronic structure of c<sub>70</sub>-peapods and one-dimensional chains of c<sub>70</sub>. *New J. Phys.*, 5 :1221, 2003.
- [66] M. Otani S. Okada and A. Oshiyama. Energetics and electronic structures of one-dimensional fullerene chains encapsulated in zigzag nanotubes. *Phys. Rev. B*, 68 :125424, 2003.
- [67] A.N. Khlobystov R. Scipioni D. Nguyen-Manh D. A. Britz D. G. Pettifor G. A. D. Briggs S. G. Lyapin A. Ardavan and R. J. Nicholas. Controlled orientation of ellipsoidal fullerene c<sub>70</sub> in carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 84 :792, 2004.
- [68] L. Guan H. Li Z. Shi L. You and Z. Gu. Standing or lying c<sub>70</sub>s encapsulated in carbon nanotubes with different diameters. *Solid State Comm.*, 133 :333, 2005.
- [69] S. Ravy P. Launois R. Moret and J.-P. Pouget. Case studies of molecular disorder. *Z. Kristallog.*, 220 :1059, 2005.

- [70] B. Verberck K.H. Michel. Nanotube field and orientational properties of  $c_{70}$  molecules in carbon nanotubes. *Phys. Rev B*, 75 :045419, 2007.
- [71] H. Ulbricht G. Moos and T. Hertel. Interaction of  $c_{60}$  with carbon nanotubes and graphite. *Phys. Rev.Lett.*, 90 :095501, 2003.
- [72] L.A. Girifalco M. Hodak and R.S. Lee. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Phys. Rev. B*, 62 :13104, 2000.
- [73] M. Hodak and L.A. Girifalco. Cohesive properties of fullerene-filled nanotube ropes. *Chem. Phys. Lett.*, 363 :93, 2002.
- [74] K.H. Michel B. Verberck and A.V. Nikolaev. Anisotropic and one dimensional fluctuations of  $c_{60}$  molecules in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :185506, 2005.
- [75] K.H. Michel B. Verberck and A.V. Nikolaev. Nanotube field and one-dimensional fluctuations of  $c_{60}$  molecules in carbon nanotubes. *Eur. Phys. J. B*, 48 :113, 2005.
- [76] M. Hodak and L.A. Girifalco. Ordered phases of fullerenes molecules formed inside carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 67 :075419, 2003.
- [77] K.S. Troche V. R. Coluci S. F. Braga D. D. Chinellato F. Sato S. B. Legoas R. Rurali and D. S. Galvao. Prediction of ordered phases of encapsulated  $c_{60}$ ,  $c_{70}$ , and  $c_{78}$  inside carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 5 :349, 2005.
- [78] M. Hodak and L.A. Girifalco. Systems of  $c_{60}$  molecules inside (10,10) and (15,15) nanotube : A monte carlo study. *Phys. Rev. B*, 68 :085405, 2003.
- [79] M. Yoon S. Berber and D. Tománek. Energetics and packing of fullerenes in nanotube peapods. *Phys. Rev. B*, 71 :155406, 2005.
- [80] Y. Maniwa H. Kataura K. Matsuda and Y. Okabe. A one dimensional ising model for  $c_{70}$  molecular ordering in  $c_{70}$  peapods. *New Journal of Physics*, 5 :127, 2003.
- [81] A-I. Henry P. Launois. Etude structurale par diffraction des rayons x des nanotubes de carbone et des peapods ( $c_{60}$ @swnt et  $c_{70}$ @swnt). *Stage de DEA, Laboratoire de Physique des Solides, Univ. Paris XI*, 2004.
- [82] W. Zhou K. I. Winey J. E. Fischer T. V. Sreekumar S. Kumar and H. Kataura. Out-of-plane mosaic of single-wall carbon nanotube films. *Appl. Phys. Lett.*, 84 :2172, 2004.
- [83] R. Almairac J. Cambedouzou S. Rols and J.-L. Sauvajol. Diffraction of oriented nano-peapods. *Eur. Phys. J. B*, 49 :147, 2006.
- [84] Y. Maniwa R. Fujiwara H. Kira H. Tou H. Kataura S. Suzuki Y. Achiba E. Nishibori M. Takata M. Sakata A. Fujiwara and H. Suematsu. Thermal expansion of single-walled carbon nanotube (swnt) bundles : X-rays diffraction studies. *Phys. Rev. B*, 64 :241402, 2001.
- [85] Y. Maniwa Y. Kumazawa Y. Saito H. Tou H. Kataura H. Ishii S. Suzuki Y. Achiba A. Fujiwara and H. Suematsu. Anomaly of x-ray diffraction profile in single-walled carbon nanotubes. *Jpn J. Appl. Phys.*, 38 :L668, 1999.
- [86] A. Fujiwara K. Ishii H. Suematsu H. Kataura Y. Maniwa S. Suzuki Y. Achiba. Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett*, 336 :205, 2001.

- [87] M. Chorro A. Delhey L. Noe M. Monthieux and P. Launois. Orientation of  $c_{70}$  molecules in peapods as a function of the nanotube diameter. *Phys. Rev. B*, 75 :035416, 2007.
- [88] G. B. M. Vaughan P. A. Heiney J. E. Fischer D. E. Luzzi D. A. Ricketts-Foot A. R. McGhite Y-W Hui A. L. Smith D. E. Cox W. J. Romanow B. H. Allen N. Coustel J. P. McCauley and A. Smith III. Orientational disorder in solvent-free solid  $c_{70}$ . *Science*, 254 :1350, 1991.
- [89] A. San-Miguel. Nanomaterials under high pressure. *Chem. Soc. Rev*, 35 :876, 2006.
- [90] M. J. Peters L. E. McNeil J. P. Lu and D. Khan. Structural phase transition in carbon nanotube bundles under pressure. *Phys. Rev. B*, 61 :5939, 2000.
- [91] S. Rols I. N. Goncharenko R. Almairac J-L. Sauvajol and I. Mirebeau. Polygonalisation of single-wall carbon nanotube bundles under high pressure. *Phys. Rev. B*, 64 :153401, 2001.
- [92] Ch. Cailler D. Machon A. San-Miguel R. Arenal G. Montagnac H. Cardon M. Kalbac M. Zuckalova and L. Kavan. Probing high pressure properties of single wall carbon nanotubes through fullerenes encapsulation. *Phys. Rev. B*, 77 :125418, 2008.
- [93] B. Sundqvist. The structures and properties of  $c_{60}$  under pressure. *Physica B*, 265 :208, 1999.
- [94] B. Sundqvist. Buckyballs under pressure. *Phys. Stat. Sol. B*, 223 :469, 2001.
- [95] B. Sundqvist. Polymeric fullerene phases formed under pressure. *Structure and Bonding*, 109 :85, 2004.
- [96] S. Kawasaki T. Hara T. Yokomae F. Okino H. Touhara H. Kataura T. Watanuki Y. Ohishi. Pressure-polymerization of  $c_{60}$  molecules in a carbon nanotube. *Chem. Phys. Lett*, 418 :260, 2006.
- [97] M. Chorro S. Rols J. Cambedouzou L. Alvarez R. Almairac J.-L. Sauvajol J.-L. Hodeau L. Marques M. Mezouar and H. Kataura. Structural properties of carbon peapods under extreme conditions studied using *in-situ* x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 74 :205425, 2006.
- [98] Y. Zou B. Liu Y. Yao Y. Hou L. Wang S. Yu P. Wang B. Li B. Zou T. Cui G. Zou T. Wagberg and B. Sundqvist. Raman spectroscopy study of carbon nanotube peapods excited by near-ir laser under high pressure. *Phys. Rev. B*, 76 :195417, 2007.
- [99] S. Okada S. Saito and A. Oshiyama. Energetics and electronic structures of encapsulated  $c_{60}$  in a carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :3835, 2001.
- [100] N. Bendiab R. Almairac J.-L. Sauvajol S. Rols and E. Elkaim. Orientation of single-walled carbon nanotubes by uniaxial pressure. *Jour. App. Phys.*, 93 :1769, 2003.
- [101] S. Rols. unpublished results.
- [102] B. Verberck and K.H. Michel. Nanotube field of  $c_{60}$  molecules in carbon nanotubes : Atomistic versus continuous approach. *Phys. Rev. B*, 74 :045421, 2006.
- [103] S. Kawasaki Y. Matsuoka T. Yokomae Y. Nojima F. Okino H. Touhara H. Kataura. Xrd and tem study of high pressure treated single-walled carbon nanotubes and  $c_{60}$  peapods. *Carbon*, 43 :37, 2005.

- [104] S. Lebedkin W. E. Hull A. Soldatov B. Renker and M. Kappes. Structure and properties of the fullerene dimer  $c_{140}$  produced by pressure treatment of  $c_{70}$ . *J. Phys. Chem. B*, 104 :4101, 2000.
- [105] B. W. Smith and D. E. Luzzi. Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes : a path to large scale synthesis. *Chem. Phys. Lett*, 321 :169, 2000.
- [106] S. Bandow M. Takisawa K. Hirahara M. Yudasaka and S. Iijima. Raman scattering study of double wall carbon nanotubes derived from the chains of the fullerenes inside single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett*, 377 :48, 2001.
- [107] M. Abe H. Kataura H. Kira T. Kodama S. Suzuki Y. Achiba K. Kato M Takata A. Fujiwara K. Matsuda and Y Maniwa. Structural transformation from single-wall to double-wall carbon nanotube bundles. *Phys. Rev. B*, 68 :041405(R), 2003.
- [108] A. Hashimoto K. Suenaga K. Urita T. Shimada T. Sugai S. Bandow H. Shinohara S. Iijima. Atomic correlation between adjacent graphene layers in double-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett*, 94 :045504, 2005.
- [109] E. Hernandez Y. Meunier B. W. Smith R. Rurali H. Terrones M. Buongiorno Nardelli M. Terrones D. E. Luzzi and J. C. Charlier. Fullerene coalescence in nanopeapods : a path to novel tubular carbon. *Nano Letters*, 3 :1037, 2003.
- [110] S. Han M. Yoon S. Berber N. Park E. Osawa J. Ihm and D. Tomanek. Microscopic mechanism of fullerene fusion. *Phys. Rev. B*, 70 :113402, 2004.
- [111] P. M. Singer P. Wzietek H. Alloul F. Simon and H. Kuzmany. Nmr evidence for gapped spin excitations in metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett*, 95 :236403, 2005.
- [112] R. Saito. Anomalous potential barrier of double wall carbon nanotube. *Chem. Phys. Lett*, 348 :187, 2005.
- [113] S. Bandow T. Hiraoka T. Yumura K. Hirahara H. Shinohara and S. Iijima. Raman scattering study on fullerene derived intermediates formed within single-wall carbon nanotube : from peapods to double wall carbon nanotube. *Chem. Phys. Lett*, 384 :320, 2004.
- [114] R. Pfeiffer F. Simon H. Kuzmany and V. N. Popov. Fine structure of radial breathing mode of double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 72 :161404(R), 2005.
- [115] R. Pfeiffer M. Holzberg H. Peterlik H. Kuzmany Z. Liu K. Suenaga and H. Kataura. Dynamics of carbon nanotube growth from fullerenes. *Nano Letters*, 7 :2428, 2007.
- [116] R. Almairac. unpublished results. *GDR-I carbon nanotubes Autran*, 2007.
- [117] F. Simon A. Kukovec C. Kramberger R. Pfeiffer F. Hasi, H. Kuzmany, and H. Kataura. Diameter selective reaction process of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71 :165439, 2005.
- [118] B. L. Zhang C. Z. Wang C. T. Chan and K. H. Ho. Tight-binding molecular-dynamics simulation of buckyball collisions. *J. Phys. Chem*, 97 :3134, 1993.
- [119] Y. Zhao B. I. Yakobson and R. E. Smalley. Dynamic topology of fullerene coalescence. *Phys. Rev. Lett*, 88 :185501, 2002.
- [120] Y-H Kim I-H Lee K. J. Chang and S. Lee. Dynamics of fullerene fusion. *Phys. Rev. Lett*, 90 :065501, 2003.



- [121] K. Suenaga. unpublished results. *IWEPNM 2008, Kirchberg*.
- [122] V. Zolomi F. Simon A. Rusznyak R. Pfeiffer H. Peterlik H. Kuzmany and J. Kurti. Inhomogeneity of  $^{13}\text{C}$  isotope distribution in isotope engineered carbon nanotubes : Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 75 :195419, 2007.
- [123] H. Schober A. Tölle B. Renker H. Heid and F. Gompf. Microscopic dynamics of  $\text{ac}_{60}$  compounds in the plastic, polymer, and dimer phases investigated by inelastic neutron. *Phys. Rev. B*, 56 :5937, 1997.
- [124] Rols. *résultats non publiés*, 2008.
- [125] P. Launois S. Ravy et R. Moret. Interactions and molecular orientations in solid  $c_{60}$ . *International Journal of Modern Physics B*, 13 :253, 1999.
- [126] S. Rols Z. Benes E. Anglaret J. L. Sauvajol P. Papanek J. E. Fischer G. Coddens H. Schober and A. J. Dianoux. Phonon density of states of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :5222, 2000.
- [127] J. Cambedouzou S. Rols R. Almairac, J. L. Sauvajol H. Kataura, and H. Schober. Low-frequency excitations of  $c_{60}$  chains inserted inside single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71 :041403, 2005.
- [128] S. L. Chaplot and L. Pintschovius. The orientational potential in solid  $c_{60}$ . *International Journal of Modern Physics B*, 13 :217, 1999.
- [129] J.R.D. Copley W.I.F. David and D.A. Neumann. Structure and dynamics of buckyballs. *Neutron News*, 4 :4, 1993.
- [130] J.R.D. Copley D.A. Neumann R.L. Cappelletti and W.A. Kamitakahara. Neutron scattering studies of  $c_{60}$  and its compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, 53 :1353, 1992.
- [131] W.J. Romanow N. Coustel J.P. McCauley Jr N.C. Maliszewskyj J.E. Fischer D.A. Neumann J.R.D. Copley R.L. Cappelletti W.A. Kamitakahara R.M. Lindstrom K.M. Creegan D.M. Cox and A.B. Smith. Coherent quasielastic neutron scattering study of the rotational dynamics of  $c_{60}$  in the orientationally disordered phase. *Phys. Rev. Lett.*, 67 :3808, 1991.
- [132] L. Pintschovius. Neutrons studies of vibrations in fullerenes. *Rep. Prog. Phys.*, 59 :473, 1996.
- [133] B. Renker *et al.* *Z. Phys. B*, 90 :325, 1993.
- [134] C. Christides T. John S. Dennis K. Prassides R.L. Cappelletti D.A. Neumann and J.R.D. Copley. Rotational dynamics of solid  $c_{70}$  : A neutron-scattering study. *Phys. Rev. B*, 49 :2897, 1994.
- [135] *ILL Experimental Report*, 7-07-136.
- [136] B. G. Liu D. S. Whang L. H. Ye and R. Han. Ab initio phonon dispersions of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 69 :235409, 2004.
- [137] C. Christides A. V. Nikolaev T. J. S. Dennis K. Prassides F. Negri G. Orlandi and F. Zerbetto. Inelastic neutron-scattering study of the intramolecular vibrations of the  $c_{70}$  fullerene. *Jour. Phys. Chem.*, 97 :15, 1993.
- [138] S. Rols J. Cambedouzou M. Chorro H. Schober V. Agafonov P. Launois V. Davydov A. V. Rahkmanina J. L. Sauvajol. How confinement affects the dynamics of  $c_{60}$  in carbon nanopeapods. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :065507, 2008.

- [139] M. Monthieux M. Chorro P. Launois. *unpublished results*, 2006.
- [140] J.Lareze. *private communication*, 2007.
- [141] N. Bendiab L. Spina A. Zahab P. Poncharal C. Marlière J. L. Bantignies E. Anglaret and J. L. Sauvajol. Combined *in-situ* conductivity and raman studies of rubidium doping of single wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 63 :153407, 2001.
- [142] J-L. Bantignies L. Alvarez R. Aznar R. Almairac J-L. Sauvajol L. Duclaux F. Villain. Exafs study of rubidium doped single wall carbon nanotubes bundles. *Phys. Rev. B*, 71 :195419, 2005.
- [143] T. Michel L. Alvarez J-L. Sauvajol R. Almairac R. Aznar J. L. Bantignies and O. Mathon. Exafs investigations of iodine doped carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 73 :195419, 2006.
- [144] T. Pichler H. Kuzmany H. Kataura and Y. Achiba. Metallic polymers of  $c_{60}$  inside single walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett*, 87 :267401, 2001.
- [145] L. Guan K. Suenaga T. Okazaki Z. Shi Z. Gu and S. Iijima. Coalescence of  $c_{60}$  molecules assisted by doped iodine inside carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 :8954, 2007.
- [146] L. Guan K. Suenaga Z. Shi Z. Gu and S. Iijima. Direct imaging of the alkali metal site in k-doped fullerene peapods. *Phys. Rev. Lett*, 94 :045502, 2005.