



HAL
open science

Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone mono-feuillets : étude du confinement de molécules photo-actives et intercalation de rubidium.

Yann Almadori

► **To cite this version:**

Yann Almadori. Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone mono-feuillets : étude du confinement de molécules photo-actives et intercalation de rubidium.. Autre [cond-mat.other]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2013. Français. NNT : 2013MON20057 . tel-00997533

HAL Id: tel-00997533

<https://theses.hal.science/tel-00997533v1>

Submitted on 28 May 2014

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par : **Université de Montpellier II**

Préparée au sein de l'école doctorale : **I2S**
Et de l'unité de recherche : **Laboratoire Charles Coulomb**

Spécialité : **Physique**

Présentée par

Yann ALMADORI

**Fonctionnalisation non-covalente de
nanotubes de carbone mono-feuillets :**
**Etude du confinement de molécules photo-
actives et intercalation de rubidium**

Soutenue le 7 octobre 2013 devant le jury composé de

Mme V. BRIOIS , Directrice de recherches, SOLEIL, Saint-Aubin	Rapporteur
Mr P. PUECH , Maître de conférences, CEMES, Toulouse	Rapporteur
Mr G. CASSABOIS , Professeur, Université de Montpellier II	Président
Mr P. PETIT , Directeur de recherches, ICS, Strasbourg	Examineur
Mr J-S. LAURET , Professeur, Ecole Normale Supérieure de Paris	Examineur
Mr J-L. BANTIGNIES , Professeur, Université de Montpellier II	Directeur
Mr L. ALVAREZ , Maître de conférences, Université de Montpellier II	Co-directeur

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier chaleureusement les membres de mon jury de thèse, qui ont consacré du temps à l'évaluation de mon travail. Merci tout d'abord à Mr Guillaume Cassabois d'avoir présidé ce jury. Merci également à Valérie Briois et Pascal Puech d'avoir accepté d'être rapporteurs, et à Pierre Petit et Jean-Sébastien Lauret pour avoir contribué à l'amélioration de ce travail par la pertinence de leurs remarques et questions.

Avant d'aller plus loin, je souhaiterai remercier sincèrement mes directeurs de thèse Jean-Louis Bantignies et Laurent Alvarez. Merci pour leur disponibilité tout au long de ce travail et plus particulièrement dans la dernière phase de rédaction, peu d'encadrants auraient accepté de mettre une partie de leurs congés entre parenthèses afin de participer à l'amélioration du manuscrit de leur doctorant. Avec le recul, je les remercie aussi pour "l'électrochoc" au milieu de la deuxième année qui m'a reboosté et permis de me remobiliser afin de terminer mon travail dans de bonnes conditions.

D'autres personnes ont également été indispensables au bon déroulement de ce travail au quotidien. En premier lieu je remercie Raymond Aznar qui a toujours répondu présent dans bien des domaines et ce même quand mes demandes étaient "pour la veille". Par ailleurs, sans le travail acharné d'Eric Alibert, le développement du dispositif expérimental permettant l'étude de l'intercalation de rubidium n'aurait pas été possible. Il est d'autre part évident que sans l'aide précieuse de David Maurin je serai encore en train de régler les problèmes sur le spectromètre Raman et n'écrirait pas actuellement ces quelques lignes.

Merci à l'ensemble du personnel du bâtiment 11 pour son accueil, qu'il appartienne à l'équipe nanostructures ou autre. Dresser un bilan exhaustif de ce que chacun a pu m'apporter au cours de mon passage parmi eux ne serait pas raisonnable, aussi me contenterai-je de les nommer : R. Le-Parc, T. Michel, J-L. Sauvajol, M. Paillet, A. Zahab, F. Henn, R. Metz, V. Jourdain, E. Anglaret, P. Dieudonné, S. Tahir, C. Levelut, J. Barbat, R. Jelinek, J-C. Art, T. Rabeharivelo, A. Gabillard.

Ce travail de thèse a d'autre part été l'occasion de plusieurs collaborations internes ou externes. Un grand merci aux membres des lignes de lumière SAMBA (V.Briois, E. Fonda et L. Barthe) et LUCIA (M.Chorro et P.Lagarde) du synchrotron SOLEIL pour leur accueil et

leur sympathie. Merci également à Frédéric Fossard et Annick Loiseau de l'ONERA-Châtillon de m'avoir initié à la microscopie électronique en transmission.

En complément du travail de recherche, j'ai eu l'opportunité d'être moniteur et d'enseigner. Merci à Catherine Turc, Thierry Taliercio et Matthieu George de m'avoir fait confiance et de m'avoir permis de faire mes armes et de découvrir l'envers du décor de l'enseignement supérieur.

Je remercie chaleureusement les copains doctorants. Plus que des collègues, certains d'entre eux sont devenus des amis. Je remercie plus particulièrement Alex et Hugo qui ont grandement contribué à rendre les journées au laboratoire plus douces.

Je ne peux bien entendu pas oublier de remercier ma famille : mes parents, mon frère, ma grand-mère (et ma belle famille), sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir permis d'arriver jusque là. Je tiens plus particulièrement à rendre hommage à mon grand-père qui nous a quitté quelques jours avant ma soutenance. J'ai eu la chance de lui montrer mon manuscrit avant cela et je pense que bien au delà de tous les rapports ou félicitations du jury, ce que je garderai est la fierté que j'ai pu voir dans ses yeux à ce moment là.

Et comme il est de coutume de finir par le meilleur, je remercie mon amour, Pauline, pour son soutien sans faille, dans les bons comme dans les moins bons moments, tout au long de ce travail.

Table des matières

Introduction	1
I Les Nanotubes de Carbone	5
1 Les nanotubes de carbone : de la structure aux propriétés physiques	7
1.1 Aspects structuraux	9
1.1.1 Liaisons chimiques du carbone pur	9
1.1.2 Structure des nanotubes de carbone mono-feuillets	9
1.2 Propriétés physiques des nanotubes de carbone mono-feuillets	14
1.2.1 Propriétés générales	14
1.2.2 Propriétés électroniques et optiques	15
1.2.3 Propriétés vibrationnelles : les phonons	26
1.3 La synthèse des nanotubes de carbone	29
1.3.1 Méthodes de synthèse physiques	29
1.3.2 Méthodes de synthèse par voie chimique	31
1.3.3 L'échantillon "réel"	33
1.4 Purification des échantillons de nanotubes de carbone	37
1.5 Conclusion	39
Références bibliographiques : première partie	46
II Techniques expérimentales	47
2 La spectroscopie de diffusion Raman : une sonde des propriétés des nanotubes de carbone	49
2.1 Généralités sur la spectroscopie de diffusion Raman	49
2.2 La spectroscopie de diffusion Raman des nanotubes de carbone : un processus résonnant . . .	53
2.2.1 Spectre Raman de nanotubes de carbone	55

2.2.2	Interaction nanotubes-environnement : influence sur les spectres Raman	64
2.3	Conclusion	72
3	La spectroscopie d'absorption des rayons X : concepts et méthode d'analyse appliqués à un composé de référence (RbC_8)	73
3.1	Introduction	73
3.2	Les oscillations EXAFS	75
3.2.1	Phénoménologie et formalisme	75
3.2.2	Les limites du formalisme des oscillations EXAFS	81
3.3	Méthode d'analyse des spectres d'absorption X	82
3.3.1	Le graphite et ses composés d'intercalation	82
3.3.2	Extraction du signal	83
3.3.3	Simulation	86
3.3.4	Etude des composés RbC_8 : Obtentions des paramètres fixes	88
3.4	Conclusion	91
	Références bibliographiques : deuxième partie	98
III	Intercalation de rubidium dans les faisceaux de nanotubes de carbones monofeuillets : Etude <i>in-situ</i> par mesure de résistance électrique, spectroscopie de diffusion Raman et spectroscopie d'absorption des rayons X	99
4	Introduction bibliographique	101
4.1	Structure des faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillets dopés aux alcalins	101
4.2	Propriétés électroniques des faisceaux de nanotubes intercalés	104
4.3	Motivations de notre étude	109
5	Développement et utilisation d'un dispositif expérimental permettant le suivi <i>in situ</i> multi-techniques de l'intercalation	111
5.1	Le dispositif expérimental	111
5.1.1	Le porte échantillon et la mesure de conductivité électrique	114
5.1.2	Chambre dédiée à l'intercalation	115
5.1.3	Chambre dédiée à l'absorption des rayons X	118
5.2	Protocole expérimental et déroulement de la manipulation couplée XAS, Raman et Conductivité	119

6 Etude In-Situ de l'intercalation de faisceaux de nanotubes de carbone monofeuillets par des atomes de rubidium	125
6.1 Echantillons	125
6.1.1 Echantillons brut et dopé	125
6.1.2 Détermination de la stoechiométrie pour chaque étape d'intercalation	126
6.2 Evolution des propriétés physiques avec le dopage	128
6.2.1 Mesure de la résistance électrique	128
6.2.2 Spectroscopie de diffusion Raman	130
6.2.3 Confrontation de nos résultats à un modèle empirique de la littérature	135
6.2.4 Etude de la région du seuil d'absorption	138
6.3 Evolution de l'ordre à courte distance autour des atomes de Rubidium : Etude des signaux EXAFS	140
6.3.1 Analyse qualitative des signaux EXAFS	141
6.3.2 Discussion de la présence d'oxygène	144
6.3.3 Affinements des spectres EXAFS	148
6.3.4 Synthèse des résultats EXAFS	155
6.4 Conclusion	156
Références bibliographiques : troisième partie	159
IV Encapsulation de molécules π-conjuguées photo-actives dans des nanotubes de carbone mono-feuillets	161
7 Introduction bibliographique	163
7.1 Généralités sur l'encapsulation	163
7.2 Fonctionnalisation de nanotubes par encapsulation de molécules photo-actives	164
7.2.1 Faisabilité de l'encapsulation de molécules photo-actives	165
7.2.2 Etat de l'art de l'encapsulation de molécules π -conjuguées	167
7.2.3 Fonctionnalisation non covalente de la surface externe	175
7.3 Motivations de notre étude	176
8 Synthèse et Caractérisation des systèmes hybrides oligothiophènes et nanotubes de carbone	179
8.1 Les échantillons	179
8.1.1 Les nanotubes de carbone mono-feuillets et les molécules utilisées	179
8.1.2 La méthode de fonctionnalisation	182

TABLE DES MATIÈRES

8.2	Caractérisation des échantillons fonctionnalisés	185
8.2.1	Etude préliminaire sur des nanotubes de carbone multi-parois	185
8.2.2	Validation de l'encapsulation pour les nanotubes de carbone mono-feuillets	186
8.3	Conclusion	193
9	Etude des propriétés du système de nanotubes de carbone fonctionnalisés par des molécules d'oligothiophène	195
9.1	Influence de l'encapsulation sur les propriétés des oligothiophènes	195
9.1.1	Etude par absorption optique UV-Visible	195
9.1.2	Spectroscopie d'absorption Infrarouge	201
9.2	Influence de l'encapsulation sur les propriétés des nanotubes de carbone mono-feuillets : analyse par spectroscopie de diffusion Raman	204
9.2.1	Considérations générales	205
9.2.2	Effet du confinement : influence du diamètre des nanotubes	208
9.2.3	Effet de l'interaction sur l'intensité des modes radiaux de respiration des nanotubes de carbone	228
9.2.4	Influence des défauts structuraux des nanotubes de carbone sur l'encapsulation	232
9.3	Discussion de l'encapsulation par d'autres techniques expérimentales	237
9.3.1	Etude d'un potentiel transfert d'excitation photo-induit par mesures de photoluminescence	237
9.3.2	Validation par HRTEM du modèle d'organisation des molécules de 4T-CH3 en fonction du diamètre des nanotubes de carbone mono-feuillets	240
9.3.3	Etude de l'encapsulation par spectroscopie de photoémission X (XPS) et spectroscopie d'absorption X (SAX) : influence des défauts structuraux	244
9.4	Conclusion	247
	Références bibliographiques : Quatrième partie	255
	Conclusion générale	256

Introduction

La maîtrise des propriétés de la matière à l'échelle moléculaire ou atomique ouvre de nouvelles perspectives en particulier dans la fabrication de dispositifs opto-électroniques nanométriques. Depuis une vingtaine d'années, la conception et le développement de matériaux structurés à l'échelle submicronique ont permis des avancées considérables dans le domaine des nanotechnologies. Ces dernières pourraient bien être la clé de voute de la nouvelle révolution technologique. En effet, les nanomatériaux, dont une dimension au moins se trouve dans la gamme de distance 1 – 100 nm, présentent des propriétés particulièrement intéressantes qui font d'eux de potentiels successeurs aux matériaux utilisés à l'heure actuelle. Parmi eux, les nanotubes de carbone mono-feuillets sont des candidats de choix, en raison de leurs particularités, telles qu'un rapport d'aspect important, une grande conductivité électrique, des propriétés mécaniques intéressantes, une grande stabilité chimique... De part leurs propriétés remarquables et des dimensions réduites, ils présentent, à l'état individuel, une forte potentialité pour une nouvelle génération de composants électroniques (nano-transistor) et opto-électroniques (nano-LED). Cependant, à l'échelle macroscopique, les nanotubes de carbone perdent en grande partie leurs propriétés remarquables. Leur conductivité électrique par exemple diminue considérablement dès que les nanotubes sont en interaction. L'ouverture aux applications dans des systèmes technologiques impose en conséquence de régler certains problèmes inhérents à leur utilisation, comme leur agrégation systématique en faisceau. Un point particulièrement limitant est en ce sens la séparation des nanotubes de carbone afin de les isoler les uns des autres et leur rendre leurs propriétés intrinsèques. D'autre part, les propriétés de ces systèmes sont intimement liées à leur structure, ce qui implique de parfaitement maîtriser la synthèse. Toutefois, ces domaines, bien qu'en perpétuels progrès, ne permettent toujours pas à l'heure actuelle d'envisager une utilisation des nanotubes de carbone à grande échelle.

Pallier à ces limitations, est devenu ces dernières années, un enjeu majeur. C'est pourquoi, des solutions alternatives pour maîtriser les propriétés des nanotubes de carbone à l'échelle macroscopique se sont développées. Ces nouvelles voies d'étude consistent principalement en leur fonctionnalisation covalente ou non covalente par des éléments étrangers. Le développement de systèmes hybrides à base de nanotubes de carbone et d'autres espèces

peut en effet permettre un contrôle fin des propriétés des deux systèmes. Il permet d'une part de corriger les lacunes des nanotubes de carbone et étend d'autre part leurs champs d'applications potentielles vers des domaines inaccessibles jusqu'alors aux nanotubes seuls. Les composés hybrides issus de ces méthodes sont en effet pressentis dans des domaines comme la conversion photo-voltaïque ou l'émission de photon unique dans le domaine du visible. Toutefois, la maîtrise fine des propriétés de ces nouveaux systèmes hybrides nécessite en amont une parfaite compréhension des phénomènes ayant lieu entre le système hôte de nanotubes de carbone et les éléments ajoutés.

Ce travail de thèse expérimental porte principalement sur l'étude des interactions ayant lieu entre les nanotubes de carbone et les espèces extérieures dans les systèmes hybrides. Deux types de systèmes hybrides conduisant à différentes considérations ont été étudiés. Le premier consiste en l'intercalation de faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillets par un métal alcalin, le rubidium. Les études précédemment réalisées dans ce domaine n'ont pas permis de répondre à toutes les questions qui se posent. L'une d'entre elle est la localisation des atomes/ions de rubidium au sein des faisceaux de nanotubes de carbone en fonction du taux d'intercalation. Cette connaissance est pourtant un point clé dans la compréhension des propriétés électroniques remarquables de ces systèmes dopés. Le second type de système hybride que nous avons étudié consiste en des nanotubes de carbone mono-feuillets remplis par des molécules photo-actives d'oligothiophènes. L'insertion d'espèces actives à l'intérieur de la cavité cylindrique des nanotubes de carbone ouverts est une approche innovante qui tire pleinement parti des propriétés de confinement et de protection du nano-container. Nous nous intéresserons ici aux interrogations encore ouvertes. Il s'agit notamment de questions autour de la structure des systèmes hybrides, de l'interaction entre les deux systèmes ou encore des propriétés finales de ces systèmes.

Ce mémoire de thèse est organisé en quatre grandes parties qui reprennent les problématiques énoncées ci-dessus et discute également les concepts nécessaires à la compréhension des différents résultats expérimentaux :

La première partie est une revue bibliographique concernant les nanotubes de carbone et leurs propriétés. Dans un premier temps, la structure et les propriétés physiques de ces systèmes sont développées. Puis, les méthodes de synthèse des nanotubes que nous utiliserons dans notre étude sont brièvement décrites. Pour finir nous discutons rapidement la purification et ce que l'on peut attendre d'un échantillon macroscopique de nanotubes de carbone.

La deuxième partie est consacrée à la description des deux techniques expérimentales les plus utilisées dans cette étude. Dans un premier chapitre, la spectroscopie de diffusion Raman et son application à l'étude des nanotubes de carbone est développée. Un intérêt tout particulier est porté à l'étude bibliographique de l'évolution des modes Raman des nanotubes

de carbone en fonction de l'interaction de ces derniers avec leur environnement. Puis, nous décrivons dans un second chapitre, le formalisme et les concepts relatifs à l'absorption des rayons X, plus particulièrement dans la partie EXAFS des spectres d'absorption qui donne une information structurale sur l'arrangement local autour d'un atome absorbeur. En complément, la méthode d'analyse des spectres d'absorption des rayons X sur un échantillon modèle de graphite intercalé à saturation au rubidium est détaillée. Le travail sur ce composé modèle permet également l'obtention de certains paramètres utiles pour l'étude présentée dans la partie trois.

La troisième partie présente notre étude *In-Situ* par une approche multi-techniques concernant l'intercalation de métaux alcalins (rubidium) dans les faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillets. Le premier chapitre est une étude bibliographique de l'intercalation et permet de remettre notre étude dans son contexte. Puis le deuxième chapitre fait une description du dispositif expérimental développé au laboratoire et dédié à l'intercalation et la mesure couplée de la conductivité électrique, des spectres Raman et des spectres d'absorption des rayons X des faisceaux de nanotubes de carbone au cours du processus de dopage. Le protocole expérimental y est également décrit. Le troisième chapitre correspond à l'analyse et à la discussion des résultats expérimentaux. Dans cette étude, notre objectif principal a été d'établir un lien direct entre les propriétés électroniques et les sites d'intercalations des atomes/ions de rubidium en fonction du taux de dopage de nos composés.

La quatrième et dernière partie s'intéresse à l'étude de l'encapsulation de molécules π -conjuguées d'oligothiophène dans des nanotubes de carbone mono-feuillets. A l'image de ce qui a été fait précédemment, une étude bibliographique remettant l'étude dans son contexte est développée dans le premier chapitre. Le deuxième chapitre décrit dans un premier temps le protocole de fonctionnalisation des nanotubes de carbone par les molécules d'oligothiophène, puis s'intéresse à la validation expérimentale de la méthode de fonctionnalisation et de l'encapsulation. Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude réalisées sur les systèmes hybrides par une approche multi-spectroscopique. Nous étudions plus particulièrement l'influence du diamètre des nanotubes hôtes et celle de la quantité de défauts structuraux sur les propriétés des systèmes hybrides encapsulés, principalement par spectroscopie Raman, mais également par d'autres techniques spectroscopiques et de l'imagerie électronique.

Ce manuscrit se termine par un bilan des travaux effectués au cours de la thèse, des résultats obtenus et des perspectives d'étude qu'ouvrent ces derniers.

Première partie

Les Nanotubes de Carbone

Chapitre 1

Les nanotubes de carbone : de la structure aux propriétés physiques

À l'orée des années 80, le carbone pur à l'état condensé est connu sous trois formes ou structures cristallines distinctes : le diamant (figure 1.1.a), la lonsdaléite (figure 1.1.c) et le graphite (figure 1.1.b). Dans le diamant et la lonsdaléite, le carbone forme quatre liaisons covalentes avec les atomes de carbone voisins (hybridation sp^3), conférant à ces matériaux une structure cristalline à trois dimensions. Le graphite quant à lui, est composé de feuillets d'atomes de carbone liés trois fois les uns avec les autres (hybridation sp^2), et formant ainsi un réseau cristallin hexagonal à deux dimensions. Ces feuillets sont liés entre eux par des interactions électrostatiques de type van der Waals qui conduisent à la formation d'un empilement de type ABAB conférant au matériau sa structure tridimensionnelle (l'empilement ABCABC existe mais est thermodynamiquement moins stable que la phase ABAB).

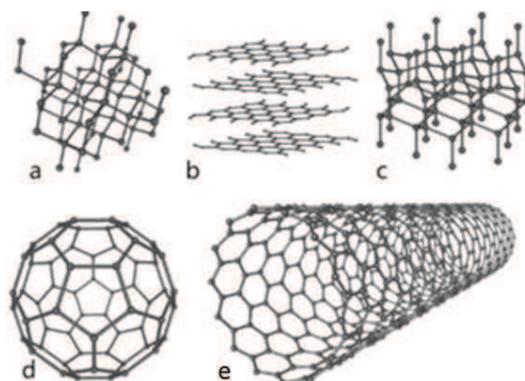


Figure 1.1 – Formes allotropiques du carbone pur : (a) Diamant, (b) Graphite, (c) Lonsdaléite, (d) Fullerène, (e) Nanotube de carbone mono-paroi.

Ce n'est qu'à partir du milieu des années 80 et les travaux sur la synthèse de molécules détectées dans le milieu interstellaire que H. Kroto, R.F. Curl et R.E. Smalley vont mettre

la main sur un autre allotrope du carbone pur. Cette nouvelle espèce n'est autre que la plus célèbre des molécules de fullerènes : le fullerène C_{60} [1](figure 1.1.d). L'identification des nanotubes de carbone est intimement liée à celle des C_{60} . En effet en 1991, S. Ijima observe dans la suie produite par arc électrique, au cours de la synthèse de C_{60} , des structures rigides et allongées [2]. L'observation au microscope électronique de ces structures révèle des "microtubules hélicoïdaux de carbone graphitique" comprenant de 2 à 50 parois, pour des diamètres allant de 4 à 30 nm. C'est la découverte des nanotubes de carbone multi-feuillets. Deux ans plus tard, en 1993, les équipes de S. Ijima et de D.S. Bethune mettent en avant la possibilité de synthétiser des nanotubes de carbone ne comportant qu'une seule paroi [3,4](figure 1.1.e). Le dernier allotrope en date à avoir été identifié est le graphène. Cette macromolécule composée d'un plan monoatomique d'atomes de carbone, qui jusqu'alors restait purement théorique, est physiquement isolée en 2004. C'est l'équipe de K.S. Novoselov qui a pour la première fois réussi à extraire un plan atomique unique par des moyens mécaniques d'exfoliation du graphite [5]. Cette découverte intervient alors que la théorie ne prévoit pas la possibilité d'obtenir un cristal 2D isolé et stable à température finie [5]. Depuis lors des méthodes de synthèse permettent d'obtenir des plans de graphène sans avoir recours au graphite comme matériau de base [6, 7].

Depuis leur découverte en 1993, les travaux sur les nanotubes de carbone mono-feuillets se sont multipliés dans des domaines très variés. On trouve des études qui prévoient d'utiliser les propriétés d'émission de champ des nanotubes de carbone [8], d'autres traitant de la conduction quantique de ces systèmes [9]. Très vite, un intérêt tout particulier est porté à l'espace vide à l'intérieur des nanotubes de carbone. Trois voies se dessinent dans ce dernier domaine. La première concerne l'utilisation de cet espace comme conteneur nanométrique notamment pour le stockage d'hydrogène en vue d'application dans des piles à combustible [10]. Une seconde approche prévoit d'utiliser l'intérieur des nanotubes de carbone comme réacteur chimique à l'échelle nanométrique. La dernière voie consiste en l'encapsulation de C_{60} afin de coupler les propriétés des deux systèmes dans un nouveau système hybride [11, 12].

Très vite ce nouveau champ d'investigation très prometteur, limité alors à l'encapsulation de fullerènes, se développe et se diversifie. Il consiste alors plus généralement en la modification des propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone par le couplage avec des éléments extérieurs. Le but est la maîtrise et le développement de nouvelles propriétés en vue d'ouvrir aux nanotubes de carbone une voie vers une plus vaste gamme d'applications. On trouve notamment :

- la fonctionnalisation covalente de surface des parois des nanotubes [13, 14] ;
- l'intercalation aussi appelée dopage d'éléments susceptibles de transférer des charges électriques (alcalins, halogènes, . . .) [15] ;
- la fonctionnalisation non covalente comprenant, la physisorption à la surface des

nanotubes et l'encapsulation à l'intérieur de la paroi de ces derniers [16-18].

Les travaux présentés dans ce manuscrit vont s'orienter autour de l'étude des deux derniers points présentés ci-dessus.

1.1 Aspects structuraux

1.1.1 Liaisons chimiques du carbone pur

Le carbone peut se trouver sous trois formes hybridées sp^1 , sp^2 et sp^3 . Ces différents états d'hybridation induisent la variété des liaisons chimiques covalentes formées par les atomes de carbone. Le carbone formant des liaisons doubles, à l'image du graphite, du graphène, des fullerènes, et des nanotubes, est sous sa forme hybridée sp^2 . L'hybridation sp^2 correspond à une hybridation du niveau d'énergie $2s$ avec les niveaux d'énergie $2p_x$ et $2p_y$ pour aboutir à trois orbitales hybrides sp , comme présenté sur la figure 1.2. Ces trois nouvelles orbitales sont coplanaires et écartées d'un angle de 120° [19]. Elles contribuent à former les liaisons fortes σ . Cette propriété explique que le graphène par exemple soit une macromolécule plane. De son côté l'orbitale $2p_z$ n'est pas affectée et contribue à former une liaison π . Cette liaison, plus faible que les liaisons σ , est perpendiculaire au plan contenant ces dernières (figure 1.2). Les électrons π , n'étant que faiblement liés, ont tendance à se délocaliser facilement.

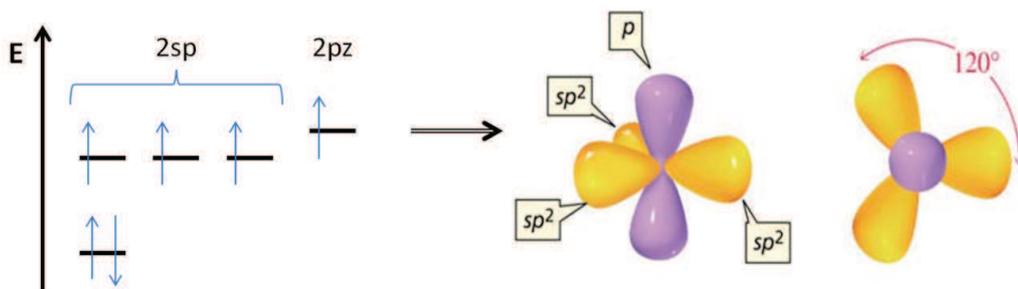


Figure 1.2 – Hybridation sp^2 du carbone [19].

1.1.2 Structure des nanotubes de carbone mono-feuillets

De part sa structure relativement simple, le plan de graphène, formant un réseau bidimensionnel d'hexagones de carbone, est communément utilisé comme élément de base pour définir la structure des autres allotropes composés de carbone sp^2 . Comme le montre la figure 1.3, un morceau de plan de graphène permet de construire la structure :

- du graphite, par empilement de plusieurs feuillets,
- des fullerènes, par l'insertion de pentagones qui vont induire la courbure du feuillet,
- des nanotubes mono-parois ou mono-feuillets, par l'enroulement du feuillet sur lui-même.

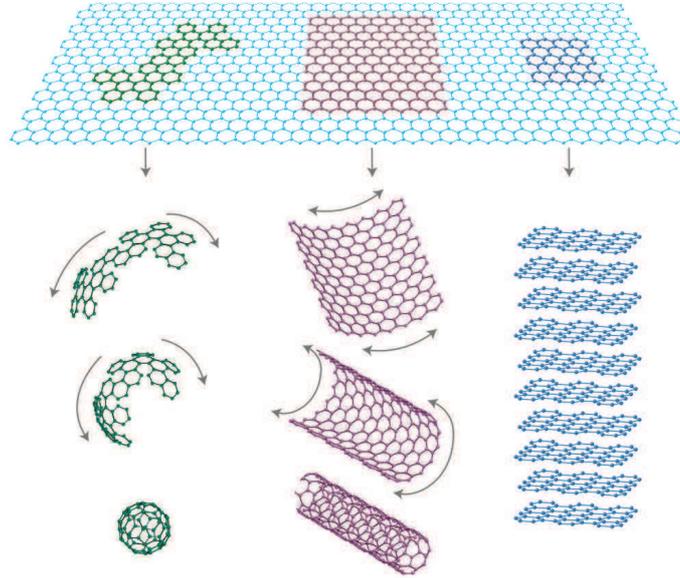


Figure 1.3 – Le graphène comme brique élémentaire des autres allotropes du carbone sp^2 [20].

1.1.2.1 Définition de l'enroulement du plan de graphène

Afin de rendre compte de la symétrie de l'enroulement du plan de graphène sur lui-même menant à la formation d'un nanotube de carbone mono-paroi, nous avons besoin de définir un vecteur tel que $\vec{C}_h = \vec{OA}$ (figure 1.4). Ici, le point A est le point que l'on vient faire coïncider par enroulement avec le point O pour former le nanotube de carbone. Le vecteur \vec{C}_h est appelé vecteur chiral et est défini comme une combinaison linéaire des vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 de la base du réseau hexagonal du graphène [21]. Dans le plan (x,y) , les vecteurs (\vec{a}_1, \vec{a}_2) sont définis comme suit :

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

Avec $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{c-c}$

Où a_{c-c} est la distance séparant deux atomes de carbone. Cette distance vaut 1,421 Å dans le graphite et 1,44 Å dans les nanotubes [21]. Cet allongement de la liaison carbone-carbone dans les nanotubes par rapport au graphite est une conséquence de la courbure imposée par l'enroulement du feuillet.

Il vient naturellement que le vecteur \vec{C}_h peut s'écrire sous la forme [22] :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.2)$$

Avec n, m des entiers positifs.

Ces indices sont appelés indices chiraux, ou indices de Hamada qui fut le premier à les introduire [23]. La norme du vecteur chiral étant équivalente à la circonférence du nanotube considéré, il va alors de soi qu'à partir des indices chiraux, il est possible de définir le diamètre d'un nanotube de carbone, uniquement à partir de ces indices et de la distance carbone-carbone a_{c-c} . Il vient que :

$$d = \frac{\|\vec{C}_h\|}{\pi} = a_{c-c} \frac{\sqrt{3(n^2 + 2nm + m^2)}}{\pi} \quad (1.3)$$

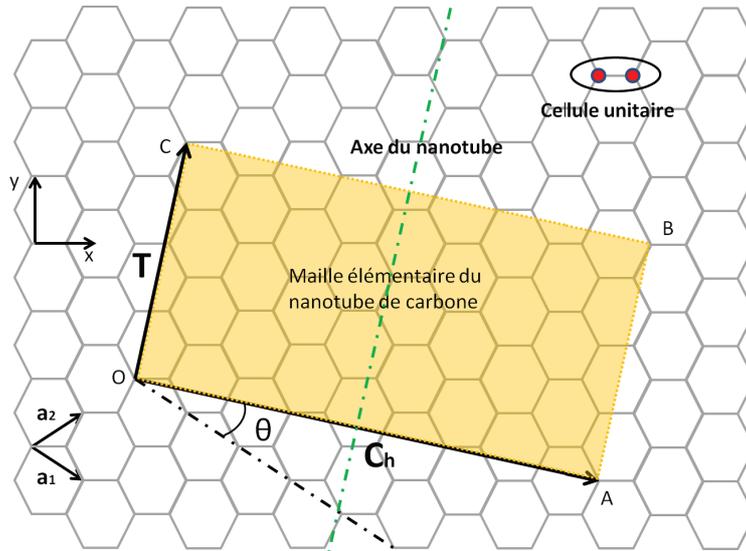


Figure 1.4 – Définition de l'enroulement d'un nanotube de carbone mono-paroi à partir du plan de graphène.

1.1.2.2 Angle chiral et notion de chiralité

La symétrie d'un nanotube de carbone peut également être décrite à partir de l'angle formé entre le vecteur circonférence \vec{C}_h et le vecteur de base \vec{a}_1 du réseau graphitique. Cet angle est nommé angle chiral, on le note θ et est tel que [21] :

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad (1.4)$$

On définit ainsi, à partir de l'angle chiral, trois grandes familles de symétrie dans les nanotubes de carbone. Ces différentes symétries sont appelées chiralités par analogie à la notion de chiralité employée pour les molécules en chimie. L'utilisation de ce terme pour les nanotubes de carbone est un abus de langage couramment utilisé dans la communauté des nanotubes de carbone, que nous utiliserons dans la suite de ce manuscrit. Le terme hélicité se référant à la même notion pourra être trouvé dans la littérature. Si un nanotube et son image sont identiques par symétrie planaire alors le nanotube sera qualifié d'*achiral*. Il existe deux types de nanotubes achiraux, les nanotubes chaises (ou armchair) et les nanotubes zigzag. Dans le cas où la symétrie planaire ne serait pas respectée, le nanotube sera simplement qualifié de nanotube *chiral*.

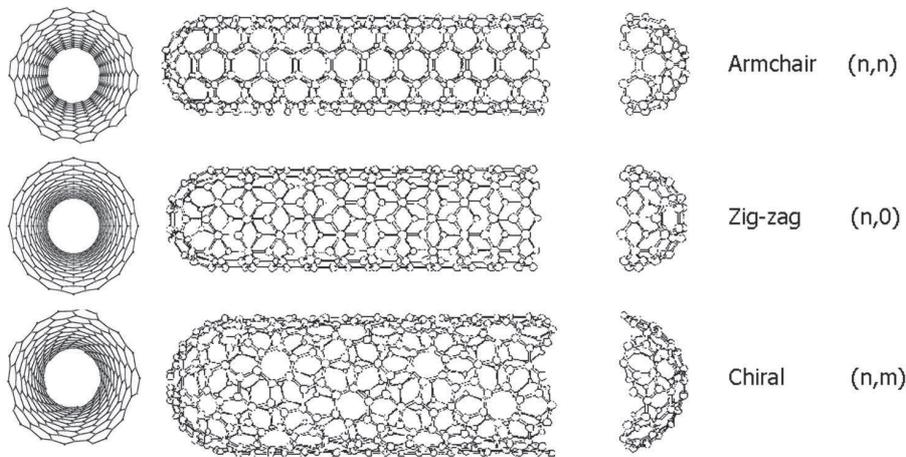


Figure 1.5 – Les trois chiralités des nanotubes de carbone [21].

Faisons maintenant le lien entre angle chiral, chiralité et indices de chiralité (n,m) (figure 1.5) [21] :

- Pour un nanotube chaise, on a $\theta = 30^\circ$ et $n = m$
- Pour un nanotube zigzag, on a $\theta = 0^\circ$ et $m = 0$
- Pour un nanotube chiral, on a $0^\circ < \theta < 30^\circ$ et $n \neq m$

Notons toutefois ici que les nanotubes (n,m) et (m,n) présentent les mêmes propriétés physiques. C'est pourquoi en général il sera choisi $n \geq m$.

1.1.2.3 Maille élémentaire d'un nanotube de carbone mono-paroi

Afin de définir une base propre aux nanotubes de carbone, un second vecteur noté $\vec{T} = \vec{OC}$ est nécessaire (figure 1.4). Ce vecteur, nommé vecteur translation, est orthogonal au vecteur circonférence \vec{C}_h et forme avec ce dernier la base propre (\vec{C}_h, \vec{T}) associée aux nanotubes de carbone. Ils en définissent également la maille élémentaire. Le vecteur \vec{T} est

en effet associé à la distance entre deux atomes de carbone consécutifs de la maille le long de l'axe du nanotube. Ce vecteur peut également être défini à partir des indices chiraux comme suit [24] :

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad (1.5)$$

En utilisant l'orthogonalité du vecteur \vec{C}_h avec le vecteur \vec{T} , on a :

$$\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0 \quad (1.6)$$

On obtient finalement :

$$t_1 = \frac{(2m + n)}{d_R} \quad (1.7)$$

$$t_2 = \frac{-(2n + m)}{d_R} \quad (1.8)$$

Où d_R est le Plus Grand Commun Diviseur (PGCD) entre $2m+n$ et $2n+m$.

Le vecteur \vec{C}_h et le vecteur \vec{T} forment la maille élémentaire (rectangle OABC sur la figure 1.4) d'un nanotube de carbone et dépendent tous deux de la chiralité du dit nanotube. Il vient alors naturellement que les propriétés de la maille élémentaire seront intimement liées au couple d'indices (n,m) . En ce sens nous pouvons calculer le nombre N d'atomes de carbone dans la maille élémentaire d'un nanotube (n,m) . N est de la forme :

$$N = \frac{4\sqrt{n^2 + 2nm + m^2}}{d_R} \quad (1.9)$$

1.1.2.4 Extrémité d'un nanotube de carbone

Afin de finir la description structurale d'un nanotube de carbone mono-feuillet, il est bon de s'intéresser à ses extrémités. Plusieurs modèles de croissance des nanotubes de carbone prévoient que ces derniers sont fermés à leurs deux extrémités [22]. La formation des structures fermant un tube exige d'introduire des défauts topologiques, des pentagones qui courbent le plan de graphène d'un angle de 112° [25]. L'introduction successive de pentagones ferme progressivement le plan et le transforme en une coquille. Euler a montré mathématiquement qu'il suffit d'introduire 12 pentagones pour fermer une structure. Le plus petit polyèdre régulier, obéissant à cette règle de fermeture, est précisément la molécule C_{60} qui contient 20 hexagones et 12 pentagones. Chaque extrémité d'un nanotube de carbone correspond à

la fermeture d'un demi espace, c'est-à-dire à la moitié d'un polyèdre fermé, et est de ce fait formé par l'introduction de 6 pentagones dans le réseau hexagonal. La forme de l'extrémité dépend de la distribution des pentagones : dans le cas particulier d'une distribution régulière, l'extrémité sera hémisphérique de type hémifullerène, alors que dans le cas général on obtient une pointe irrégulière en forme de cône [25].

1.2 Propriétés physiques des nanotubes de carbone mono-feuillets

Expérimentalement, le diamètre d'un nanotube de carbone mono-feuillet peut varier de 0,4 nm [26] à plusieurs nanomètres, pour des longueurs pouvant atteindre plusieurs millimètres [27, 28]. Ce fort rapport d'aspect fait des nanotubes de carbone des objets quasi-unidimensionnels, ce qui leur confère des propriétés en tout point remarquables. Dans cette partie, il n'est pas question de décrire de manière exhaustive toutes les propriétés des nanotubes de carbone, nous allons plutôt tenter de présenter les propriétés et concepts nécessaires à la bonne compréhension des thèmes abordés dans la suite du manuscrit.

1.2.1 Propriétés générales

En raison de leur structure homogène et plus particulièrement de la liaison $C = C (sp^2)$ très forte, les nanotubes de carbone présentent des propriétés mécaniques très intéressantes. Une étude réalisée par microscopie à force atomique sur des nanotubes mono-parois allant de 1,0 à 1,5 nm a mis en avant un module d'Young moyen de 1,25 TPa sans mettre au jour de dépendance en diamètre [29]. Une étude similaire met en avant un module d'Young de 1,8 TPa [30]. Malgré une rigidité d'un ordre de grandeur supérieure à celle de l'acier ($E \approx 200$ GPa), les nanotubes mono-feuillets restent très flexibles, avec une flexion complètement réversible jusqu'à des angles très élevés allant jusqu'à 110° pour un nanotube isolé [31]. Leurs propriétés mécaniques remarquables en font des matériaux tout à fait adaptés à l'utilisation comme renfort dans des composites aussi bien à matrice métallique que polymère [32-34].

Du point de vue des propriétés de transport électrique, les nanotubes peuvent être assimilés à des fils quantiques, la théorie prévoyant un transport ballistique dans ces systèmes [21, 35, 36]. L'expérience a par la suite montré que le transport est quasi-ballistique, c'est-à-dire que le libre parcours moyen des électrons est du même ordre de grandeur que la longueur du nanotube [37-40]. Cette propriété fait des nanotubes de carbone mono-feuillets d'excellents candidats pour l'élaboration de composants en nano-électronique. Une étude très récente est dans ce sens parue dans Science [41]. Elle fait mention de la fabrication de fils de plusieurs

mètres composés essentiellement de nanotubes de carbone. Ces fils ont la particularité de combiner une très bonne conduction électrique avec des propriétés mécaniques remarquables. Cette étude ouvre une voie nouvelle vers l'industrialisation et les applications grands publics des nanotubes de carbone.

1.2.2 Propriétés électroniques et optiques

Les nanotubes de carbone mono-feuillets présentent, comme il a été montré brièvement, des propriétés physiques tout à fait remarquables. Ceci est tout aussi vrai du point de vue de leurs propriétés électroniques. Un aspect très particulier des nanotubes de carbone est que leur structure électronique dépend de leur chiralité. En effet un nanotube peut être soit métallique soit semi-conducteur en fonction de ses indices chiraux (n,m) [21, 23].

1.2.2.1 Structure de bandes électroniques

Cas du graphène : Pour comprendre d'où viennent ces propriétés particulières, il est intéressant de se pencher dans un premier temps sur la structure de bandes électroniques du graphène. Comme nous l'avons vu précédemment, dans l'espace direct le réseau hexagonal du graphène est défini à partir des vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 (figure 1.6) et devient dans l'espace réciproque un réseau hexagonal, tourné de 90° par rapport au réseau direct. Il est défini par les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 (figure 1.6). Dans le plan (x,y) ces vecteurs s'écrivent de la manière suivante [21] :

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) ; \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.10)$$

Dans l'espace réciproque, le réseau hexagonal définissant la première zone de Brillouin du graphène comporte trois points remarquables : le centre de zone Γ , le bord de zone K et le point M situé à égal distance entre K et K' (figure 1.6).

Afin de décrire la structure électronique du graphène, Wallace a été le premier, dans les années 40, à formuler une hypothèse simple [43]. Cette hypothèse est basée sur un modèle de type liaisons fortes ne prenant en compte que les électrons des orbitales p_z aussi nommés électrons π . Dans le modèle des liaisons fortes, l'équation de Schrödinger de l'électron dans l'état cristallin est de la forme :

$$H\psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar}{2m}\Delta + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.11)$$

Où H est l'hamiltonien de l'électron. Il se traduit par une partie cinétique $-\frac{\hbar}{2m}\Delta$ et une

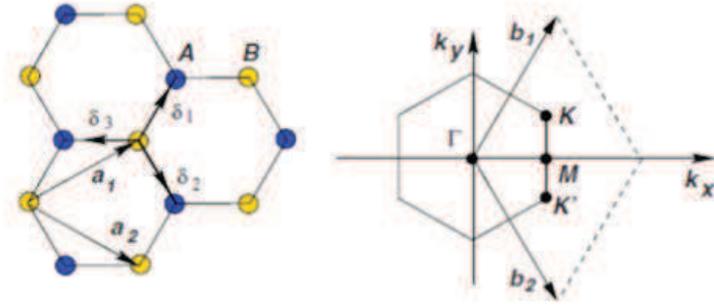


Figure 1.6 – Réseau direct et réseau réciproque du graphène [42].

partie $U(\vec{r})$ qui traduit l'interaction coulombienne entre l'électron et le potentiel périodique du réseau cristallin à un point \vec{r} du réseau. m est la masse de l'électron. E est l'énergie de ce dernier et $\psi(\vec{r})$ sa fonction d'onde au point \vec{r} .

La fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ peut être construite comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques $\phi(\vec{r})$ dans la limite où la perturbation du potentiel cristallin est faible.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n C_n \phi(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (1.12)$$

Où \vec{R}_n sont les positions des atomes du réseau. Dans cette équation, les C_n sont des coefficients imposés par la condition de Bloch $\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi(\vec{r})$ et la renormalisation de $\psi(\vec{r})$. Ils sont alors de la forme :

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \quad (1.13)$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde permis par les conditions aux limites périodiques sur une maille du réseau.

L'énergie de l'électron dans l'état cristallin est donnée par :

$$E = \int_{maille} \psi^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.14)$$

Il apparaît alors que l'énergie de l'électron est fonction du vecteur d'onde \vec{k} . Il est alors montré par cette méthode que la relation de dispersion 2D des électrons π du graphène s'écrit sous la forme :

$$E(k_x, k_y) = E_{2D} = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3} k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (1.15)$$

Avec γ_0 la constante de recouvrement qui correspond à l'énergie d'interaction entre les orbitales p_z des atomes de carbone premiers voisins.

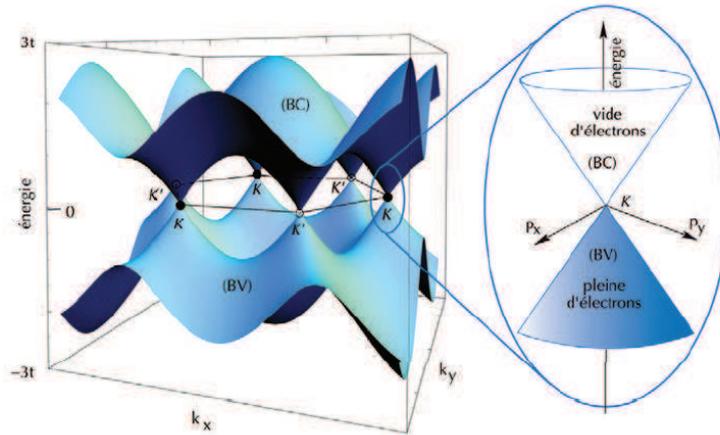


Figure 1.7 – Structure de bande électronique du graphène dans l'approximation des liaisons fortes (liaisons π prenant en compte le premier voisin) [44]. L'agrandissement représente la dispersion conique (cône de Dirac) au bord du point K .

La figure 1.7 présente les bandes d'énergie des électrons du graphène à partir du calcul de Wallace [43]. Dans l'approximation qui y est faite, les bandes π (valence) et π^* (conduction) sont symétriques par rapport au niveau de Fermi. On constate également sur cette figure que la bande de valence et la bande de conduction se rejoignent en chaque point K et K' . C'est de cette particularité que le graphène tire son nom de semiconducteur à gap nul ou encore de semi-métal. Une autre particularité est qu'autour du point K la relation de dispersion est linéaire et isotrope et forme ce qui est communément nommé cône de Dirac. D'autres formalismes permettent de rendre compte de l'asymétrie des bandes π et π^* prévue par des calculs basés sur la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cas des nanotubes de carbones mono-parois : La structure de bande électronique des nanotubes de carbone peut être obtenue à partir de celle du graphène en utilisant la méthode dite de *repliement de zones*. Dans cette approche, la structure de bande du graphène obtenue par la méthode des liaisons fortes donne une approximation satisfaisante des propriétés optiques des nanotubes de carbone autour de l'énergie de Fermi. Le repliement du feuillet de graphène sur lui-même dans l'espace réel ou direct revient à introduire une condition de périodicité sur les fonctions d'onde dans l'espace réciproque, le long de la circonférence du tube, ce qui revient à quantifier le vecteur d'onde dans cette direction. Il est alors nécessaire de définir les vecteurs de base du réseau réciproque des nanotubes de carbone \vec{K}_1 et \vec{K}_2 afin de définir les vecteurs d'onde autorisés dans les nanotubes de carbone. Ici, \vec{K}_2 est le vecteur du

réseau réciproque selon l'axe du nanotube de carbone et \vec{K}_1 le vecteur du réseau réciproque selon la direction de la circonférence.

On définit les vecteurs de bases \vec{K}_1 et \vec{K}_2 de l'espace réciproque des nanotubes de carbone à partir de la condition d'orthogonalité avec l'espace direct :

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi \quad ; \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 \quad (1.16)$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0 \quad ; \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi \quad (1.17)$$

Une fois ré-exprimés à partir des vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 du réseau réciproque du graphène, on obtient :

$$\vec{K}_1 = \frac{(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)}{N} \quad ; \quad \vec{K}_2 = \frac{(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2)}{N} \quad (1.18)$$

Les nanotubes de carbone étant des systèmes quasi-unidimensionnels, comme nous l'avons mentionné plus haut, la quantification du vecteur d'onde va uniquement se faire dans la direction de la circonférence afin de préserver la continuité de la fonction d'onde. Les valeurs du vecteur d'onde \vec{k}_t permises dans les nanotubes de carbone sont alors obtenues en appliquant la condition aux limites périodiques selon la circonférence. Cette condition s'exprime sous la forme :

$$\vec{k}_t \cdot \vec{C}_h = 2\pi p \quad (1.19)$$

Où p est un entier.

Il vient alors que les conditions de périodicité liées à la formation du tube conduisent à N valeurs discrètes du vecteur d'onde \vec{k}_t le long de la direction \vec{K}_1 . En effet, p est tel que :

$$p = 0, 1, \dots, N - 1 \quad (1.20)$$

D'autre part, aucune condition de périodicité n'est à appliquer le long de l'axe du nanotube de carbone. En conséquence la composante selon cette direction est de la forme :

$$\vec{k}_t \cdot \vec{K}_2 = \frac{k}{|\vec{K}_2|} \quad (1.21)$$

Avec $-\pi/T < k < \pi/T$

Dans la direction de \vec{K}_2 , le vecteur \vec{k}_t correspond à des lignes de longueur $\frac{2\pi}{T}$.

On obtient les N lignes parallèles des vecteurs \vec{k}_t permis tels que [22] :

$$\vec{k}_t = q\vec{K}_1 + k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} \quad (1.22)$$

Avec $-\pi/T < k < \pi/T$ et $q = 0, 1, \dots, N - 1$

Une représentation des vecteurs d'onde \vec{k}_t permis pour les électrons dans les nanotubes de carbone est faite sur la figure 1.8 pour les nanotubes (5,5) et (8,0). Comme il a été mentionné, ils forment des lignes parallèles espacés de $\frac{2\pi}{|C_h|}$ (figure 1.8). Les vecteurs d'onde \vec{k}_t correspondent alors à des coupes dans la relation de dispersion à 2 dimensions du graphène (figure 1.9 en haut).

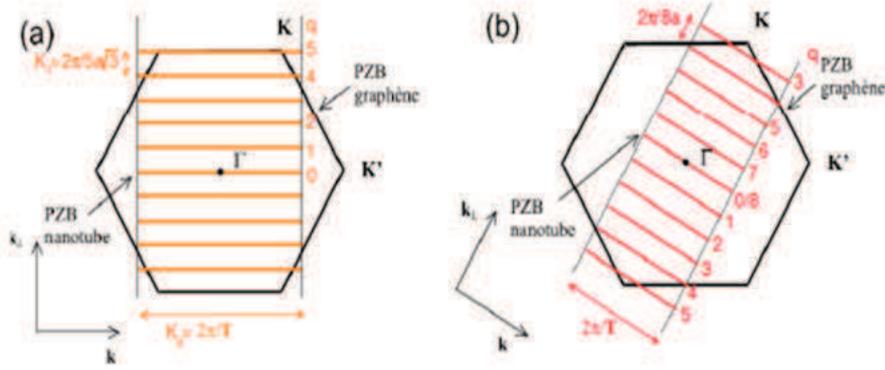


Figure 1.8 – Représentation des vecteurs d'onde permis dans les nanotubes de carbone adaptée de [45] : (a) Nanotube Armchair (5,5), (b) nanotube Zig-Zag (8,0) ; PZB est l'abréviation de première zone de Brillouin. Il est également à noter que k_{\perp} est l'équivalent de \vec{K}_1 et que k est l'équivalent de \vec{K}_2 .

Nous avons vu précédemment que le graphène est un semi-métal, c'est à dire qu'il y a recouvrement de la bande de conduction et de la bande de valence au niveau du point K de la première zone de Brillouin. Les coordonnées du point K sont $\vec{K}^g = (\vec{b}_1 - \vec{b}_2)/3$. Ceci fait qu'un nanotube de carbone sera métallique lorsqu'une des lignes parallèles associées aux vecteurs réciproques du nanotube coïncidera avec ce point particulier de la première zone de Brillouin du graphène. Mathématiquement, il vient la condition suivante :

$$\vec{K}^g \cdot \vec{C}_h = 2\pi q = \frac{\vec{b}_1 - \vec{b}_2}{3} \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) = 2\pi \frac{n - m}{3} \quad (1.23)$$

La condition pour qu'un nanotube soit métallique est alors que n - m doit être un multiple de 3. De manière générale, on peut définir les propriétés électroniques des nanotubes de carbone

mono-feuillets comme suit :

- $\text{mod}(n-m; 3) = 0$, le nanotube est métallique
- $\text{mod}(n-m; 3) = 1$ ou 2 , on aura un nanotube semi-conducteur

On trouve intuitivement que $1/3$ des nanotubes de carbones mono-feuillets sont métalliques et $2/3$ sont semi-conducteurs. Cette proportion est d'ailleurs confirmée par des mesures couplées par STM et STS [46, 47]. En particulier un nanotube armchair (n,n) sera toujours métallique. On voit également qu'il existe deux familles de nanotubes semi-conducteurs, les semi-conducteurs de type I ($\text{mod}(n-m; 3) = 2$) et les semi-conducteurs de types II ($\text{mod}(n-m; 3) = 1$). La différence entre les deux types de nanotubes semi-conducteurs réside essentiellement dans l'énergie du gap, qui sera systématiquement supérieure pour le type I.

A partir des notions développées dans cette partie, on comprend que l'énergie des bandes électroniques d'un nanotubes de carbone E_{1D} est obtenue en appliquant la condition de quantification sur les vecteurs d'onde à l'énergie des bandes électroniques du graphène E_{2D} (figure 1.9 en bas). On peut alors écrire :

$$E_{1D} = E_{2D}(\vec{k}_t) = E_{2D}(q \cdot \vec{K}_1 + k \cdot \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|}) \quad (1.24)$$

Sur la figure 1.9 en haut, on observe la restriction imposée à l'énergie des bandes électroniques du graphène en raison de la quantification des vecteurs d'onde dans les nanotubes de carbone. Il en ressort des lignes qui correspondent aux courbes de dispersions de l'énergie des électrons dans les nanotubes de carbone (figure 1.9 bas).

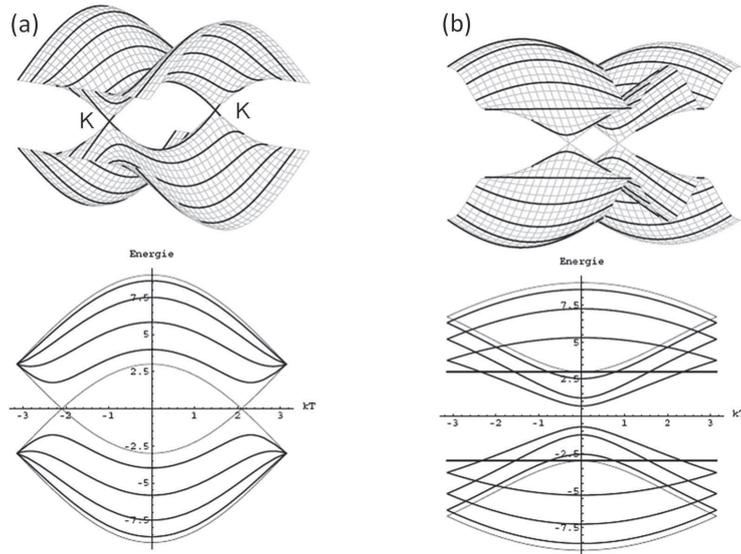


Figure 1.9 – Structure de bandes d'un nanotube : (a) métallique $(5,5)$; (b) semi-conducteur $(8,0)$. Dans le cas du tube métallique un croisement des bandes π et π^* au point K est observé [48].

Remarques : Le modèle de repliement de zones donne une très bonne approximation des propriétés des nanotubes de carbone pour des diamètres communs (autour de 1 nm). Cependant dès que les nanotubes présentent des diamètres très faibles (inférieurs à 0,5 nm) des effets de courbures apparaissent [49, 50]. En particulier, il a été montré que le nanotube (5,0), semi-conducteur pour le modèle de repliement de zones, est en réalité métallique avec un croisement des bandes π et π^* à l'énergie de Fermi [50].

D'autre part dans les faisceaux de nanotubes, par interaction tube-tube, il peut se produire une brisure de la symétrie hexagonale qui aura pour effet d'ouvrir un pseudo-gap entre la bande de valence et la bande de conduction causé par un phénomène de répulsion entre les orbitales π et π^* . Delaney et al [51] ont mis en évidence cet effet pour un faisceau composé uniquement de nanotube (10,10). Pour rappel, les nanotubes (10,10) sont des nanotubes armchair et sont de ce fait métalliques. En conséquence un faisceau de nanotube sera systématiquement semi-conducteur quand bien même celui-ci serait composé uniquement de nanotubes de carbone métalliques [51-53]. Il faut cependant noter que le caractère semi-conducteur des faisceaux de nanotubes de carbone peut également venir de phénomènes de transport entre les nanotubes d'un même faisceau [51].

1.2.2.2 Densité d'états électroniques

La densité d'états électroniques (DOS pour density of states) représente le nombre d'états électroniques disponibles par atome, dans un intervalle d'énergie. Cette densité est très fortement influencée par la dimensionnalité de la structure considérée. On retrouve comme attendu les caractéristiques d'un système 1D pour les nanotubes de carbone mono-feuillets avec la présence de singularités dites de van Hove (figure 1.10).

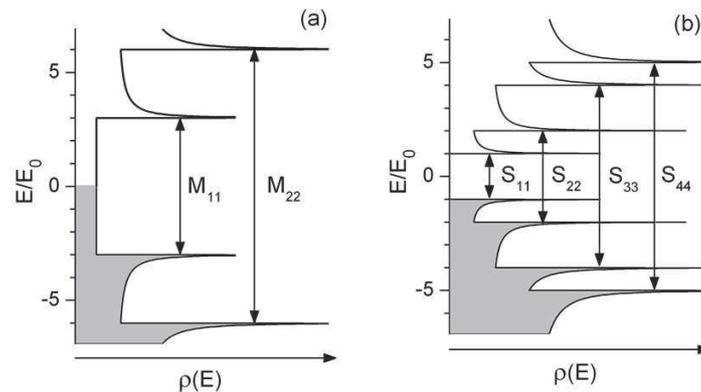


Figure 1.10 – Densité d'états électroniques : (a) Nanotube métallique ; (b) Nanotube semi-conducteur (b) [54].

Dans le formalisme des liaisons fortes décrit précédemment, la DOS s'obtient à par-

tir de la dérivé de l'énergie à une dimension des bandes électroniques. La densité d'états électroniques peut alors s'écrire comme suit :

$$n(E) \propto \frac{1}{\frac{\partial E_{1D}(k)}{\partial k}} \quad (1.25)$$

Pour les nanotubes de carbone semi-conducteurs, les bandes de valence et de conduction ne se croisent pas au point K, ce qui va induire une densité d'états électroniques nulle au niveau de l'énergie de Fermi. On a alors apparition d'états interdits dans la DOS, ce qui se traduit par un gap en énergie (figure 1.10.b). En revanche pour les nanotubes métalliques il y a croisement entre les deux bandes. D'où une densité d'états non nulle (figure 1.10.a). Cette densité entre les premières singularités de van Hove pour les nanotubes métalliques est également constante en raison de la linéarité de l'énergie autour du point K de l'espace réciproque.

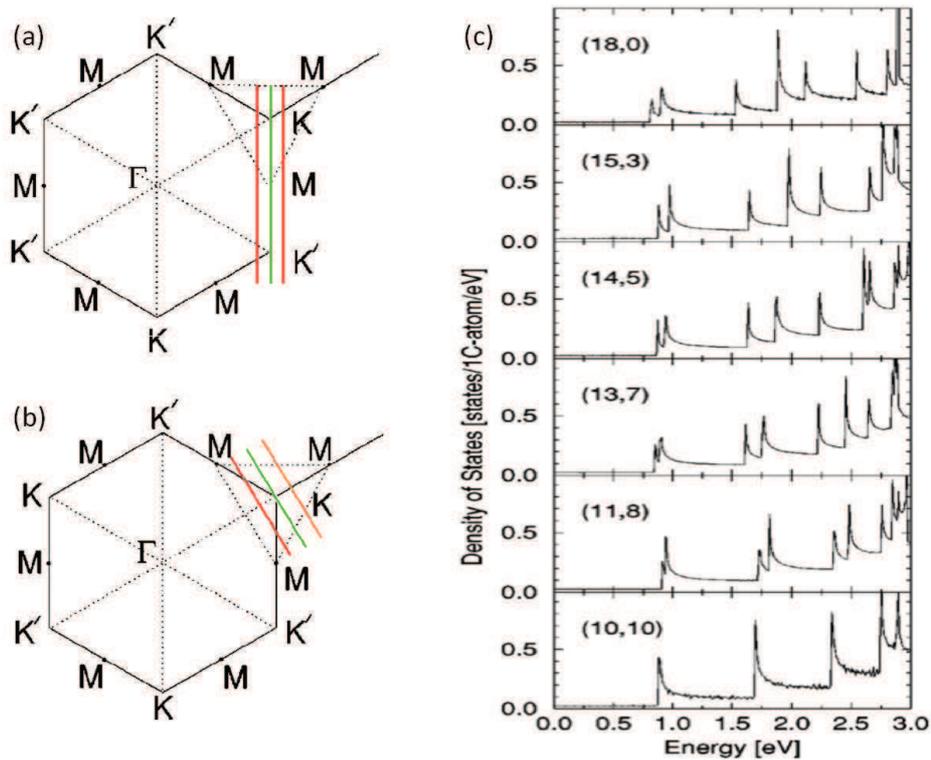


Figure 1.11 – Première zone de Brillouin d'un nanotubes chaise (a) et zig-zag (b). (c) Représentation de la DOS en fonction de l'angle chiral θ : Le dédoublement des singularités de van Hove est de moins en moins marqué à mesure que l'angle chiral diminue [55]

Dans le cas des nanotubes métalliques, un dédoublement des singularités de van Hove a lieu. Nulle pour les nanotubes de type chaise ($\theta = 30^\circ$), la séparation augmente lorsque l'angle chiral θ diminue, et est maximale pour les nanotubes métalliques de type zigzag (figure

1.11.c). Cet effet est connu sous le nom de déformation trigonale (ou "Trigonal Warping effect") [55]. Les courbes d'iso-énergie (triangles pointillés sur figures 1.11.a et b) ont une symétrie trigonale lorsque l'on s'éloigne du point K de la structure réciproque du graphène. Dans le cas des nanotubes chaises, les coupes dans la structure de bande sont symétriques par rapport au point K le long de la direction de \vec{K}_1 . En conséquence, les vecteurs d'onde \vec{k}_i coupent les triangles d'iso-énergie en un point identique, ce qui implique que les énergies associées aux premières coupes sont également identiques (figure 1.11.a). Ceci n'est vrai que si l'angle chiral est égal à 30° . C'est pourquoi dans le cas contraire on observe une séparation en énergie pour les singularités (figure 1.11.b).

1.2.2.3 Energies et origines des transitions optiques dans les nanotubes de carbone

En première approximation, les transitions optiques dans les nanotubes de carbone peuvent être décrites comme transitions entre singularités de van Hove. Les transitions électroniques les plus probables sont celles mettant en jeu des états d'énergie associés à des paires de singularités symétriques. Elles sont généralement caractérisées par la nature du nanotube considéré et la paire de singularités impliquée dans la transition. Pour les nanotubes métalliques on trouvera les transitions M_{ii} ou E_{ii}^M et pour les nanotubes semi-conducteurs nous aurons des transitions notées S_{ii} ou E_{ii}^S (figure 1.10). Pour des raisons de symétrie, dans le cas général, les transitions de type E_{ij} , avec $i \neq j$, sont interdites.

Dans l'approximation de dispersion conique autour du point K, les énergies de bas de bande par rapport à l'énergie de Fermi peuvent s'écrire, quelque soit le nanotube, sous la forme :

$$\varepsilon_i = p \frac{a_{c-c} \gamma_0}{d\sqrt{3}} \quad (1.26)$$

avec i un entier non nul. La valeur de p dépend du type semi-conducteur ou métallique du nanotube :

- Pour les nanotubes semi-conducteurs, $p = i$
- Pour les nanotubes métalliques, $p = 3i$

Il vient assez simplement que l'énergie séparant deux singularités paires est $2 \varepsilon_i$ en raison de la symétrie des bandes issue de l'approximation des liaisons fortes [43]. D'où :

$$E_{ii} = 2p \frac{a_{c-c} \gamma_0}{d\sqrt{3}} \quad (1.27)$$

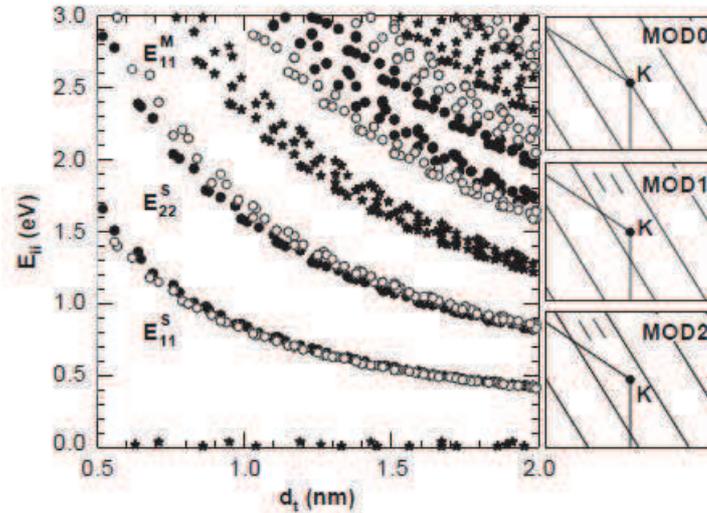


Figure 1.12 – Diagramme "dit" de Kataura calculé dans l'approximation des liaisons fortes : Les cercles vides et pleins représentent les énergies des transitions électroniques pour les nanotubes semi-conducteurs respectivement de type I et de type II. Les étoiles représentent les énergies des transitions électroniques des nanotubes métalliques [56].

Les énergies des différentes transitions électroniques dans les nanotubes de carbone mono-feuillets sont habituellement représentées dans un diagramme en fonction du diamètre des nanotubes [57, 58]. Ce diagramme est couramment appelé *diagramme de Kataura* qui fut le premier à l'introduire (figure 1.12). On retrouve bien la dépendance de l'énergie en fonction de l'inverse du diamètre des nanotubes. Le nom de diagramme de Kataura est resté, cependant les énergies calculées par ce dernier avec une intégrale de recouvrement $\gamma_0 = 2,75$ eV ne s'accordent pas parfaitement avec l'expérience. Un modèle similaire prenant en compte les interactions électrons-électrons proposé par Brown et al [59] considère une intégrale de recouvrement de 2,9 eV, et rend mieux compte des transitions électroniques dans les nanotubes de carbone. En effet, en réalité dans les nanotubes de carbone, les transitions électroniques ne se font pas directement entre singularités de van Hove. Des corrections doivent être apportées en raison de la nature excitonique dominante des transitions optiques dans ces systèmes. En effet dans la méthode des liaisons fortes l'électron est considéré comme libre et se déplaçant dans un potentiel moyen créé par les autres électrons et les ions voisins. Les interactions coulombiennes entre les électrons libres et les autres charges ne sont pas prises en compte, pourtant elles sont loin d'être négligeables, et le sont d'autant moins dans un système 1D comme les nanotubes [60]. C'est pourquoi il peut se former des paires électron-trou stables en interaction coulombienne, dans les nanotubes semi-conducteurs dont un électron de la bande de valence est promu dans la bande de conduction. Cette bande d'énergie est alors chargée négativement. L'excitation du matériau laisse également un site déficient en électron dans la bande de valence, qui sera qualifié de *trou* et qui est chargé positivement.

La pseudo-particule formée par le couplage entre l'électron et le trou est ce que l'on nomme exciton.

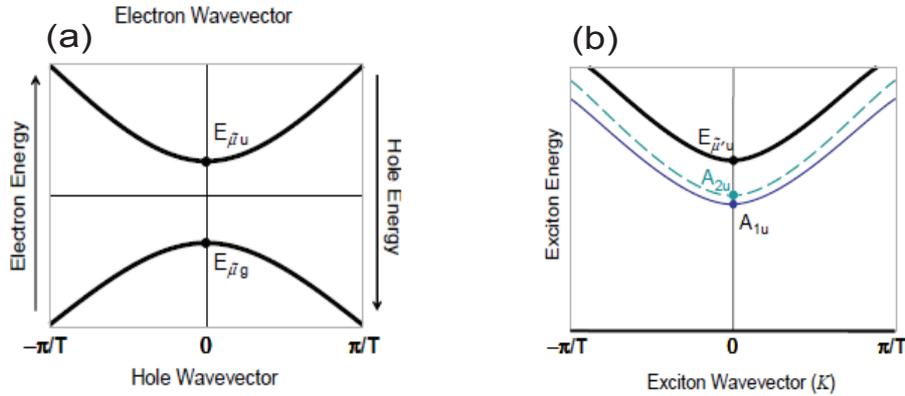


Figure 1.13 – Représentation schématique : (a) du gap électronique dans l'approximation des liaisons forte ; (b) d'un exciton associé à la première bande de la bande de conduction d'un nanotube de carbone mono-feuillet semi-conducteur [61].

Chaque singularité de van Hove peut porter 4 niveaux excitoniques dont un seul sera qualifié de brillant [62], c'est à dire qu'un seul niveau excitonique donnera naissance à une recombinaison radiative. L'énergie de cet exciton se situe, en fonction de la structure du nanotube, entre quelques milliélectronvolts et 0,3 eV, ce qui peut représenter jusqu'à un tiers de l'énergie du gap électronique considéré plus haut. En conséquence le modèle des liaisons fortes a tendance à surestimer l'énergie des transitions optiques dans les nanotubes de carbone. Les énergies présentées dans le diagramme de Kataura devront être diminuées de l'énergie de liaison de l'exciton pour mieux rendre compte des observations expérimentales. Nous verrons par la suite que ce diagramme sera très utile pour comprendre les phénomènes de résonance en diffusion Raman des nanotubes de carbone.

Sur la base du diagramme de Kataura, on remarque que les nanotubes présentent une multitude de canaux d'absorption. Un nanotube de carbone absorbera par conséquent tous les rayonnements ayant une énergie correspondant à la différence entre singularités symétriques, soit E_{ii} , diminuée de l'énergie de liaison de l'exciton (pour plus de commodité, par la suite nous parlerons de transitions électroniques en gardant en mémoire que des effets excitoniques importants sont présents). Par contre en raison de l'absence de bande d'énergie interdite la désexcitation radiative n'est pas permise dans les nanotubes métalliques. C'est pourquoi ils n'émettent aucun rayonnement. En revanche un canal de désexcitation radiatif est permis dans le cas des nanotubes de carbone semi-conducteurs. Ce canal correspond à la transition E_{11}^S . La désexcitation des niveaux d'énergie supérieure se fera de manière non radiative, le plus souvent par l'intermédiaire de phonons ou encore par le couplage avec d'autres nanotubes d'un même faisceau. L'énergie du rayonnement émis sera :

$$E_{11}^S = 2 \frac{a_0 \gamma_0}{d\sqrt{3}} \quad (1.28)$$

Pour les nanotubes de carbone mono-feuillets de diamètres habituels (~ 1 nm) l'énergie se situe approximativement entre 0,5 et 1,2 eV, ce qui correspond au domaine du proche infrarouge [63]. Les nanotubes de carbone ont en conséquence un domaine spectral d'émission très restreint, sauf exception pour les nanotubes de très petit diamètre.

Dans cette description, les transitions électroniques se font entre singularités de la densité électronique. L'énergie de celles-ci est entièrement définie par le diamètre du nanotube considéré. C'est ce que nous considérerons dans la suite de ce manuscrit.

1.2.3 Propriétés vibrationnelles : les phonons

Cas du graphène : Le graphène présente six branches dans sa relation de dispersion de phonons [64]. Les courbes de dispersion théoriques des phonons du plan de graphène, obtenues par le modèle des constantes de force, sont représentées sur la figure 1.14.

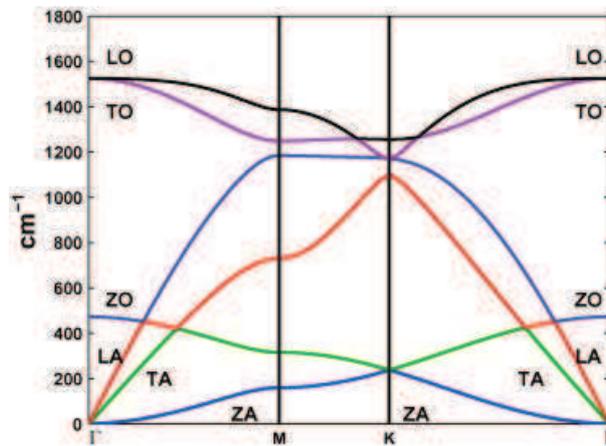


Figure 1.14 – Courbes de dispersion des phonons du graphène calculées par le modèle des constantes de force [65]

Trois modes de phonon présentent une fréquence nulle au centre de zone de Brillouin (point Γ). Une relation de dispersion qui s'annule en centre de zone est caractéristique de mouvements en phase des atomes et les modes correspondants sont qualifiés de modes *acoustiques*. Deux sont associés à des vibrations dans le plan du feuillet : le mode transverse acoustique (TA) et le mode longitudinal acoustique (LA). Le dernier mode ZA est associé à un mouvement hors du plan. D'autres branches de phonon également au nombre de trois tendent vers des fréquences finies à vecteur d'onde nul (point Γ). Les modes associés sont alors qualifiés de modes *optiques*. Ils correspondent à des mouvements en opposition de phase des

atomes. Pour ces modes également deux sont polarisés dans le plan du feuillet de graphène : le mode longitudinal optique (LO) et le mode transverse optique (TO) tandis que le mode ZO correspond à des vibrations hors du plan.

Cas des nanotubes de carbone : Plusieurs méthodes permettent de rendre compte des propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone. On trouve notamment des calculs *ab initio* [66, 67], de liaisons fortes [68, 69] et également des modèles basés sur la méthode de repliement de zone et sur la symétrie des constantes de force dans les nanotubes [70-72]. La méthode de repliement de zone donne une très bonne approximation de la relation de dispersion des phonons pour un nanotube de carbone isolé. Cette relation de dispersion s'obtient de la même manière que la relation de dispersion électronique. C'est à dire que l'on obtient la relation de dispersion à une dimension $\omega_{1D}(k)$ à partir de celle à deux dimensions du graphène $\omega_{2D}(k)$ en limitant les vecteurs d'onde à ceux autorisés dans la première zone de Brillouin du nanotube. Dans ce modèle, chacune des branches de la relation de dispersion à deux dimensions va donner lieu à N-1 branches dans celle d'un nanotube contenant N atomes dans sa maille élémentaire. A partir de ces considérations, on en déduit la relation suivante :

$$\omega_{1D}^{mq}(k) = \omega_{2D}^m(k_t) = \omega_{2D}^m(q \cdot \vec{K}_1 + k \cdot \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|}) \quad (1.29)$$

Avec $m = 1, 2, \dots, 6$, correspondant aux trois modes acoustiques et aux trois modes optiques de la relation de dispersion du plan de graphène. Les autres termes ont été définis dans la section "propriétés électroniques".

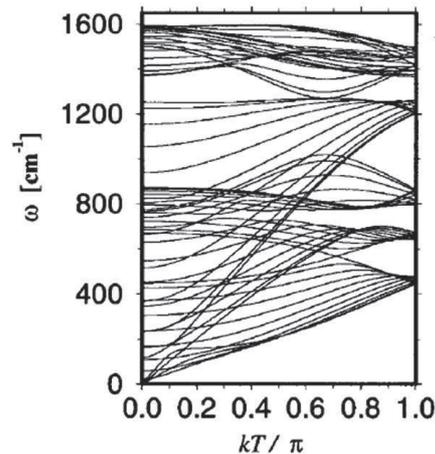


Figure 1.15 – Relation de dispersion du nanotube Armchair (10,10) calculée par la méthode de repliement de zone [21].

Dans le nanotube (10,10) par exemple, la maille élémentaire est composée de 20 atomes

de carbone. En conséquence, ce nanotube présentera 120 degrés de libertés vibrationnels. Mais à cause de la dégénérescence de certains modes, ce nanotube aura seulement 66 modes de phonon distincts dans sa relation de dispersion : 12 seront non-dégénérés et 54 seront doublement dégénérés [21]. Si l'on ajoute à cela les conditions de symétrie nécessaires à l'activation d'un mode de vibration en spectroscopie Raman (voir chapitre 2), et que l'on se limite au centre de zone de Brillouin en raison de la condition de conservation du moment pour les photons et les phonons, la quantité de modes observables par spectroscopie Raman est nettement plus faible que les $6(N-1)$ modes existant. Le nombre de modes actifs en Raman est déterminé par la théorie des groupes [73]. Les seuls modes actifs en spectroscopie Raman pour les nanotubes de carbone présentent les symétries A_{1g} , E_{1g} et E_{2g} . En conséquence, seuls huit modes de vibration sont actifs pour les nanotubes achiraux (figure 1.16), et quinze sont pour les nanotubes chiraux [74]. Certains modes sont également actifs en spectroscopie infrarouge [75].

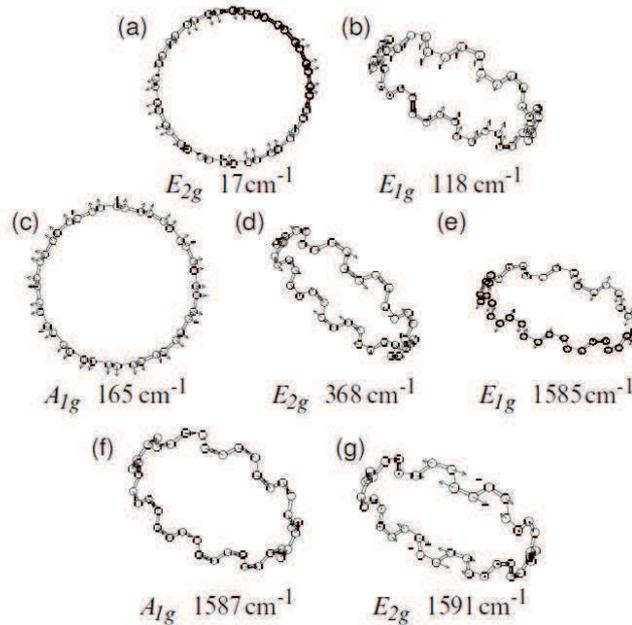


Figure 1.16 – Représentation des huit modes de vibration actifs en spectroscopie Raman pour le nanotube (10,10) [21]. Les modes les plus intenses, que nous pourrons observer par la suite sont les modes c, e, f et g.

1.3 La synthèse des nanotubes de carbone

Depuis la découverte des nanotubes de carbone au tout début des années 1990, de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées. Elles peuvent cependant être classées majoritairement en deux catégories : On trouve les méthodes dites "physiques" ou hautes températures et les méthodes de croissance par voies "chimiques". Les premières reposent sur la sublimation du graphite, et la condensation des atomes de carbone pour former de nouvelles structures carbonées comprenant les nanotubes de carbone. Les secondes reposent sur la décomposition catalytique d'un gaz carboné et l'organisation du carbone sous forme de nanotubes à la surface de particules de catalyseurs métalliques.

Une description détaillée des différentes méthodes de synthèse est proposée ici. Nous tirerons partie dans la suite de la sélectivité moyenne en diamètre de certaines méthodes pour disposer de différents types d'échantillons de diamètre "moyen" sélectionné afin d'étudier l'influence de la taille du container sur les propriétés de confinement notamment dans le cadre de l'encapsulation de molécules photo-actives (Partie 4)

1.3.1 Méthodes de synthèse physiques

Les méthodes physiques couramment utilisées sont au nombre de trois :

- Méthode de l'arc électrique ;
- Ablation laser ;
- Méthode solaire.

Dans ce travail seuls des échantillons synthétisés par la méthode de l'arc électrique ont été utilisés en ce qui concerne les méthodes dites "physiques". En conséquence, nous allons dans un premier temps introduire cette méthode, puis nous discuterons les caractéristiques des nanotubes de carbone issus de cette technique de synthèse.

1.3.1.1 Méthode de l'arc électrique

Au cours d'une synthèse par arc électrique, un barreau de graphite est placé sur un axe mobile (anode) dans une enceinte sous atmosphère inerte, typiquement sous argon ou hélium. Ce barreau mobile est alors déplacé vers une seconde électrode fixe (cathode). Une différence de potentiel constante est appliquée entre les deux électrodes puis le barreau de graphite est approché à vitesse constante vers la cathode. Quand la distance entre l'anode et la cathode est suffisamment faible, un arc électrique se forme. L'extrémité du barreau de graphite est alors vaporisée en raison de la hausse de température induite par ce dernier (jusqu'à 3000°C)

et un plasma est créé dans la zone inter-électrodes. C'est dans ce plasma que se forment les espèces carbonées comprenant les nanotubes de carbone.

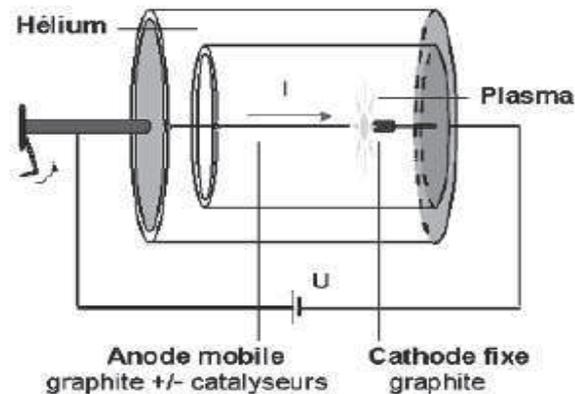


Figure 1.17 – Schéma de principe d'un dispositif de synthèse de nanotubes de carbone par arc électrique.

Cette méthode a initialement été utilisée pour produire des fullerènes en grandes quantités [76]. En 1991, S. Iijima démontre en étudiant les espèces formées par cette méthode la présence de nanotubes de carbone [2]. Les nanotubes ainsi formés ont de grands diamètres et sont composés de plusieurs parois. Les premières synthèses de nanotubes de carbone mono-feuillets ont été faites de manière fortuite par Iijima [3] et Béthune [4]. Ils ont introduit dans le dispositif des particules métalliques (respectivement du Fer et du Cobalt) dans le barreau de graphite, dans le but de les encapsuler in-situ, et ont de ce fait découvert la nécessité d'introduire un catalyseur pour former des nanotubes de carbone mono-feuillets. Depuis lors l'utilisation de catalyseurs mixtes composés de différents métaux, par exemple le couple Nickel-Yttrium, permet l'obtention de nanotubes mono-feuillets dans des proportions de l'ordre de 70 à 90 % des produits finaux [77, 78].

1.3.1.2 Caractéristiques des nanotubes de carbone synthétisés par arc électrique

Les nanotubes de carbone produits par ces méthodes hautes températures présentent généralement une très bonne qualité cristalline (peu de défauts structuraux). Elles favorisent la formation de gros faisceaux de nanotubes mono-parois pouvant aller d'une dizaine de nanotubes à plusieurs centaines [77], ce qui fait de ces échantillons de parfaits candidats pour des études en diffraction des rayons X. Le diamètre moyen des nanotubes obtenus par ces méthodes physiques se situe autour de 1,4 nm avec une distribution relativement étroite (figure 1.18). On trouve généralement une borne inférieure autour de 1,1 nm pour un maximum allant jusqu'à 1.6 nm [79, 80].

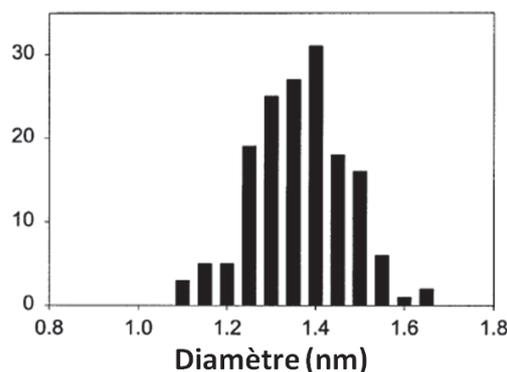


Figure 1.18 – Distribution en diamètre des nanotubes de carbone mono-parois synthétisés par méthode "physique" [80].

Parallèlement à cela, il faut noter la formation d'une grande quantité de co-produits de synthèse. On trouve notamment de la suie, des fullerènes, du carbone amorphe, mais aussi des restes de graphite issus de la cible dans des proportions non négligeables. Elles entraînent souvent également de la contamination par des résidus de catalyseur.

1.3.2 Méthodes de synthèse par voie chimique

1.3.2.1 Généralités

Les méthodes de synthèse dites "chimiques" sont basées sur le principe de la décomposition d'un précurseur carboné en phase vapeur, assurant l'approvisionnement en carbone, sur des nanoparticules métalliques de catalyseurs. Dans la pratique un flux de précurseurs carbonés sous forme gazeuse (méthane, étylène, éthanol, ...) est envoyé sur un support solide contenant les catalyseurs. Ces derniers vont avoir pour rôle de décomposer les gaz précurseurs pour en extraire le carbone. Ils sont également responsables de la croissance des nanotubes. Les catalyseurs peuvent être préalablement activés ou bien être activés *in-situ* au cours de la synthèse pour les catalyseurs organométalliques. La décomposition catalytique se faisant dans une gamme de températures généralement comprise entre 600 et 1200°C, ces techniques sont également qualifiées de méthodes de synthèse "moyennes" températures. La première démonstration de faisabilité de nanotubes de carbone par ces méthodes est faite en 1993 par l'équipe de Yacamàn [81]. Ces techniques sont alors limitées à la production de nanotubes de carbone multi-feuillets. Depuis 1998, elles permettent également la synthèse de nanotubes de carbone mono-parois [82, 83].

Ces méthodes de croissance par décomposition catalytique ont depuis lors été abondamment étudiées car elles permettent une grande souplesse au niveau du produit de synthèse.

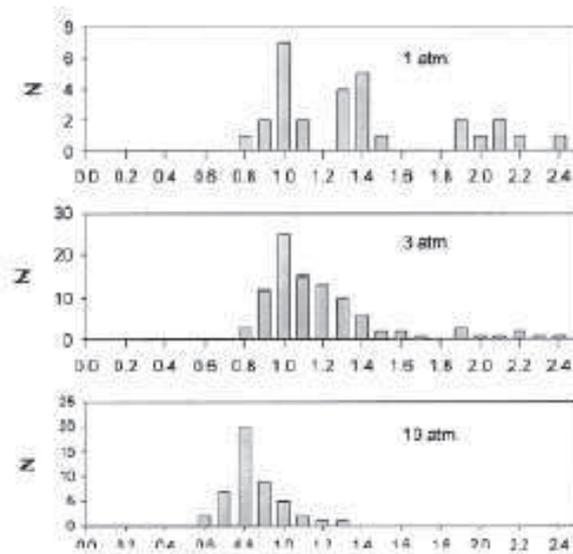


Figure 1.19 – Distribution en diamètre des nanotubes de carbone mono-parois synthétisés par la méthode HiPCO en fonction de la pression de gaz précurseur [84].

En effet, la synthèse par décomposition catalytique est à l'image de la synthèse haute température très sensible au type de précurseur carboné utilisé. Seulement dans ce cas d'autres paramètres de synthèse très influents peuvent également être modifiés. C'est notamment le cas pour le type et la pression du précurseur gazeux, mais également de la température de synthèse. En ajustant ces paramètres de manière indépendante, il est possible de synthétiser des nanotubes allant de 0,6 à 2,4 nm [84]. D'autre part la possibilité d'introduire précurseurs et catalyseurs tout deux sous forme gazeuse et de manière continue est très intéressante d'un point de vue de production en grande quantité. C'est notamment le cas pour la méthode HiPCO [85].

1.3.2.2 La méthode HiPCO

Une partie des échantillons utilisés dans ce travail concerne des nanotubes de carbone produits par la méthode HiPCO, c'est pourquoi une description rapide de cette technique me semble nécessaire.

La méthode HiPCO consiste en la décomposition de monoxyde de carbone (CO) à haute pression. Les catalyseurs sont des nanoparticules de fer. Ce catalyseur est obtenu *in-situ* par la décomposition d'un précurseur de catalyseur de pentacarbonyle de fer ($Fe(CO)_5$) introduit sous forme gazeuse à haute température ($1200^\circ C$) et forte pression (10 atmosphères) dans le flux de CO . Ce procédé forme essentiellement des nanotubes de carbone mono-parois mais également des nanoparticules d'oxyde de fer recouvertes de feuillets graphitiques. Les nanotubes ainsi produits sont principalement de petits diamètres, allant jusqu'à 0,6 nm pour

les plus petits. Les plus grands d'entre eux peuvent atteindre un diamètre de 1,3 nm mais sont synthétisés en très faible quantité, à l'image des autres nanotubes dépassant le nanomètre de diamètre (figure 1.20).

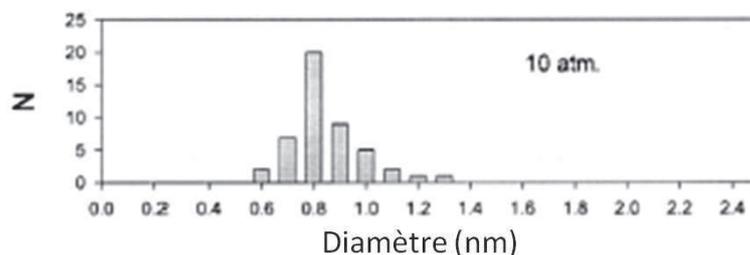


Figure 1.20 – Distribution en diamètre des nanotubes de carbone mono-parois synthétisés par la méthode HiPCO [84].

La large distribution en diamètre des nanotubes produits par la méthode HiPCO s'explique de la même manière que la présence des particules de catalyseur recouvertes de couches graphitiques. Les atomes de fer issus de la décomposition du $Fe(CO)_5$ commencent par s'agréger pour former des particules de diamètre comparable à celui d'un nanotube mono-paroi, typiquement de 0,6 à 1,3 nm. C'est dans cette phase que la croissance de nanotubes de carbone mono-parois est favorisée. En parallèle de la croissance des nanotubes, les nanoparticules de fer continuent de grossir par collisions entre elles. Tant que ces particules sont d'un diamètre comparable au nanotube en croissance à leur surface, la formation de nanotubes est énergétiquement plus favorable. Cependant il existe un diamètre de particule limite (~ 5 nm) où la formation de couches graphitiques coûte moins cher en énergie que celle des nanotubes. Le rapport, dans le produit final, entre nanotubes et particules de fer vient confirmer cette hypothèse [84] : le nombre de nanotubes de carbone mono-feuillets est approximativement égal au nombre de particules de fer.

1.3.3 L'échantillon "réel"

Nous avons décrit dans la section précédente la structure d'un nanotube de carbone mono-feuillet idéal. Ce travail étant axé sur l'étude des nanotubes d'un point de vue expérimental, il est de rigueur de décrire, de manière bien que succincte, l'échantillon de nanotube "réel" ou tout du moins l'échantillon macroscopique tel que nous le rencontrerons au cours des différentes expériences. En effet à l'échelle macroscopique la description du nanotube mono-paroi parfait et isolé ne suffit plus. Il faut tenir compte de la présence éventuelle de nanotubes multi-feuillets, de la présence de défauts dans la structure graphitique ainsi que d'impuretés carbonées et de particules de catalyseurs issues de la synthèse. Il faudra également considérer l'interaction entre nanotubes qui joue un rôle très important dans l'agencement des

nanotubes les uns par rapport aux autres.

1.3.3.1 Les nanotubes de carbone multi-feuillets

Les nanotubes multi-parois (ou MWNT pour Multi Walled carbon Nanotube) sont constitués, comme leur nom l'indique, de plusieurs couches. Il existe deux types de configuration pour décrire les MWNTs. Le premier type dit *parchemin*, correspond à l'enroulement sur lui-même d'un unique plan de graphène à l'image d'une feuille de papier enroulée. Le second type dit *poupées russes* (figure 1.21), qui est celui rencontré dans la très grande majorité des cas, correspond à un empilement concentrique de nanotubes mono-parois n'ayant pas la même chiralité, créant ainsi une structure turbostratique. Cette dénomination fait référence au graphite turbostratique constitué d'un empilement désordonné de plans de graphène. Cette structure se justifie dans le sens où la distance entre les couches dans les MWNTs étant de l'ordre de 3,4 Å (proche de la distance inter-plans dans le graphite) et la circonférence des cylindres concentriques augmentant de $2\pi d$ pour chaque couche, la paroi intérieure ne contenant pas le même nombre d'atomes ne pourra pas prendre la même conformation que la paroi extérieure. Les nanotubes multicouches ont un diamètre variant avec le nombre de feuillets : entre 2 et 25 nm, pour une longueur allant de 20 μm jusqu'à plusieurs millimètres. Dans la suite de ce manuscrit le terme de nanotubes de carbone multi-feuillets sera automatiquement associé à la configuration *poupées russes*.

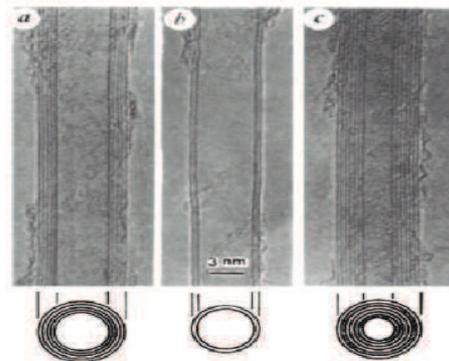


Figure 1.21 – Images de microscopie électronique haute résolution en transmission de nanotubes de carbone multi-parois [2].

1.3.3.2 Faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillets

Les nanotubes de carbone, et principalement les nanotubes mono-feuillets, ont tendance à s'agglomérer sous forme de faisceaux de nanotubes sous l'effet de fortes interactions de van der Waals attractives entre les parois (figure 1.22.a). Ces faisceaux pourront indifféremment

être nommés fagots dans la suite de ce manuscrit. Les faisceaux peuvent contenir de quelques nanotubes à plus d'une centaine en fonction de la méthode de synthèse [77,79]. En général les fagots sont composés de nanotubes de même diamètre ou tout du moins dont les diamètres sont très proches [79]. En revanche, on observe une distribution en diamètre d'un fagot à un autre.

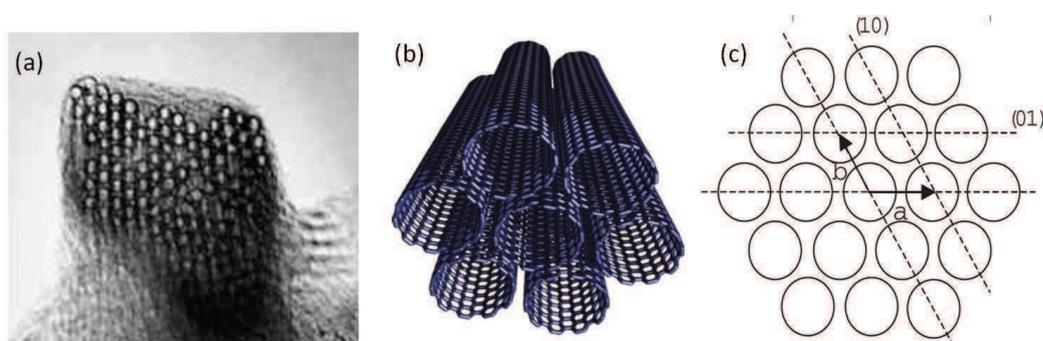


Figure 1.22 – Faisceaux de nanotubes de carbone mono-parois : (a) Image de microscopie électronique haute résolution en transmission issue de la référence [79]; (b) Représentation d'un faisceau; (c) Schéma d'un faisceau définissant le plan (10) du réseau bidimensionnel du système agrégé.

Les nanotubes dans ces structures s'agencent en un réseau bidimensionnel triangulaire (figures 1.22.b, 1.22.c). Cette particularité fera de la diffraction des rayons X (DRX) une technique tout à fait appropriée pour l'étude de la structure des faisceaux de nanotubes de carbone. Le pic de diffraction le plus intéressant correspond à la plus petite distance entre nanotubes dans le réseau triangulaire. Il sera nommé pic ou raie (10) (figure 1.22.c). Une discussion plus poussée concernant la DRX sera faite en temps utile. La distance, centre à centre, entre deux tubes correspond à la somme des rayons des deux tubes concernés à laquelle s'ajoute un espace inter-tube. Cette distance inter-tube se situe autour de 3.2 \AA [79].

1.3.3.3 Défauts structuraux et impuretés

Jusqu'ici nous avons considéré les nanotubes de carbone comme des systèmes idéaux dotés d'une structure atomique parfaite. Cependant la réalité d'un échantillon est tout autre. La section suivante dresse un bilan non-exhaustif des différents défauts et impuretés qui se retrouvent généralement dans un échantillon de nanotubes de carbone.

Défauts structuraux : Bien que la plupart des cycles carbonés des parois de nanotubes soient des hexagones, nous ne pouvons pas négliger la formation de cycles non hexagonaux dans le réseau graphitique des parois (figure 1.23.a). Ces défauts sont qualifiés de défauts de Stone Wales [86] : au lieu de former des hexagones, il va se former des pentagones (5 atomes) et des heptagones (7 atomes). La présence de tels cycles aura pour effet de modifier

la structure en imposant localement une courbure différente au nanotube. Les pentagones introduisent une courbure positive à l'image de ce que l'on observe dans les fullerènes alors que les heptagones apportent une courbure négative. L'insertion combinée d'un pentagone et d'un heptagone dans la structure hexagonale va avoir pour effet principal de modifier le diamètre et la chiralité des nanotubes sur la longueur. En général, la modification de section et de chiralité est accompagnée d'une variation des propriétés électroniques du nanotube : passage d'un nanotube de carbone métallique sur une première section à un nanotube de carbone semi-conducteur sur une seconde partie et *vice-versa*. Ce désagrément apparent peut pourtant s'avérer être un avantage dans certains cas notamment avec une formation de jonction semi-conducteur/métal sur un objet unique à l'échelle nanométrique [87].

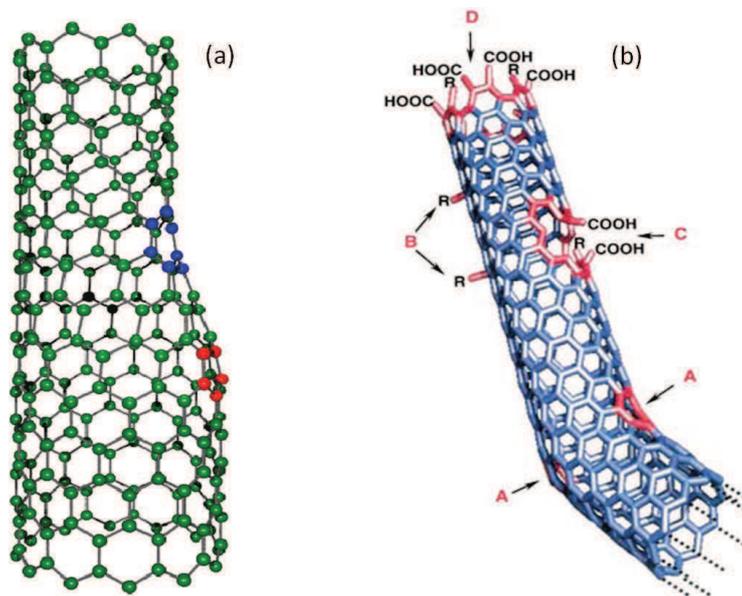


Figure 1.23 – Les différents types de défauts structuraux : (a) Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité ; (b) Lacunes, liaisons pendantes et groupements fonctionnalisés à la surface d'un nanotube de carbone [88].

Le deuxième type de défaut structural le plus commun est le vide atomique, c'est à dire le manque d'un atome de carbone dans la structure graphitique. Ce type de défauts sur la paroi d'un nanotube peut être créé au cours de la synthèse, par irradiation sous faisceau électronique ou ultra-violet [89], ou encore par traitements chimiques. La perte d'un atome de carbone va alors entraîner la rupture d'une liaison induisant une modification de l'hybridation des atomes concernés. Les atomes non liés situés aux extrémités des nanotubes présentent alors une hybridation sp^3 tandis que les atomes des parois adoptent une hybridation mixte $sp^2 - sp^3$. Les liaisons pendantes qui en résultent vont rendre le système énergétiquement instable augmentant significativement la réactivité de ces sites [86]. Une des possibilités pour relaxer la contrainte est pour les atomes voisins de la lacune de se lier ensemble induisant

fatalement une déformation structurale du nanotube de carbone (typiquement la formation de pentagone, d'heptagone, mais également la formation de cycles plus grands) [90]. Une autre possibilité est la formation de liaisons covalentes avec des espèces environnantes. Cette propriété est utilisée comme un avantage dans les processus de fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone. Cependant en général les espèces se greffant à la surface des nanotubes sont non désirées. Les atomes de carbone des parois en contact direct avec les vides atomiques sont le plus souvent porteurs d'une fonction carboxylique (-COOH). Les atomes de bord de nanotubes sont plutôt liés à un atome d'hydrogène ou à une fonction hydroxyle (-OH)(figure 1.23.b) [88].

Impuretés : S'ajoutant aux défauts structuraux que l'on peut qualifier de défauts intrinsèques, il faut tenir compte de la présence de défauts extrinsèques correspondant à des impuretés dans les échantillons de nanotubes de carbone. Ces impuretés sont en grande majorité de deux types. Elles peuvent être composées d'espèces carbonées ou non :

- au cours de la synthèse, lorsqu'un catalyseur métallique est employé, on le retrouve dans l'échantillon brut final. Il est d'autant plus difficile de s'en séparer qu'il est sous forme de particules nanométriques et le plus souvent recouvert de plusieurs feuillets graphitiques ;
- tout le carbone présent dans un échantillon brut n'est malheureusement pas sous forme de nanotubes. On trouve notamment des traces de molécules carbonées comme du C_{60} , des particules de graphite, des oignons de carbone et du carbone amorphe. Des molécules carbonées de faible masse peuvent également être présentes.

1.4 Purification des échantillons de nanotubes de carbone

De nombreuses techniques de purification des nanotubes de carbone existent et permettent de limiter la quantité de défauts et d'impuretés issus de la synthèse dans les échantillons de nanotubes. Nous allons ici tenter d'en expliquer brièvement les principes.

Les procédures de purification vont fortement dépendre du type d'impuretés que l'on souhaite traiter. Elles sont principalement de deux types :

- On trouve des impuretés solubles, à l'image des fullerènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques.
- D'autres impuretés sont en revanche non solubles. C'est le cas du carbone amorphe, des oignons de carbone, des particules de graphite, ainsi que des particules de cata-

lyseur qui sont généralement emprisonnées dans des coques graphitiques.

Se débarrasser des impuretés solubles ne pose en général pas de problème. En effet, il a été montré qu'un lavage au toluène ou au CS_2 [91] suffisait pour les faire disparaître. En revanche se débarrasser des impuretés non solubles est beaucoup plus fastidieux. De manière générale pour éliminer au mieux les impuretés non solubles, trois étapes ayant chacune une utilité différente, sont nécessaires à la purification d'un échantillon de nanotubes de carbone :

- Dans un premier temps les échantillons sont soumis à un traitement oxydant. Ce traitement peut se faire à l'aide d'oxydants liquides [92] ou gazeux [93-95]. Pour l'oxydation en phase gazeuse, l'oxydant est généralement l'oxygène de l'air. Dans ce cas un échantillon de nanotubes est chauffé sous un flux d'air sec à des températures relativement basses allant typiquement de $200^\circ C$ à $450^\circ C$ [95]. Pour ce qui est des traitements par oxydants liquides, l'oxydation peut se faire dans des solutions d'eau oxygénée (H_2O_2) [96] ou d'acide nitrique (HNO_3^-) [80, 91] par exemple. Ces traitements ont pour effets de séparer le carbone amorphe des particules métalliques. Ils permettent également de fragiliser les coques graphitiques recouvrant les particules de catalyseur de deux manières : l'oxydation localisée des coques, et la contrainte mécanique imposée sur ces dernières par la dilatation des particules de catalyseur en raison de leur oxydation. Ces deux processus couplés vont avoir pour effet de créer des brèches dans les feuillets graphitiques, rendant de ce fait les particules de métal accessibles. Malheureusement, l'oxydation va également avoir pour conséquence la formation de défauts dans la structure graphitique des parois des nanotubes de carbone. Ces défauts sont principalement des groupements carboxyliques ($-COOH$) et/ou hydroxyles ($-OH$). Notons également que ces traitements oxydants auront pour effet d'ouvrir les nanotubes de carbone. En effet, l'augmentation de la courbure aux extrémités des nanotubes va rendre ces sites plus réactifs et donc plus sujets à être oxydés.
- La seconde étape consiste généralement en un traitement en solution acide, suivi par une étape de filtration. L'intérêt de ce traitement est de solubiliser les oxydes métalliques de catalyseur en soniquant à faible puissance [97]. L'acide le plus utilisé dans ce cas est l'acide chlorhydrique (HCl) [94]. Certains acides comme l'acide nitrique permettent d'oxyder et de solubiliser en même temps [91]. Cette étape de solubilisation est suivie par une étape de filtration permettant d'éliminer une grande partie des résidus de catalyseur de synthèse. Les membranes en polycarbonate [94] ou en cellulose [80] sont dotées de pores micrométriques. Du fait de leur grande longueur, les faisceaux de nanotubes de carbone ne traversent presque pas la membrane. En

revanche, les nanoparticules de catalyseur ou les oignons de carbone, passent sans difficulté par les pores. Il en résulte un échantillon très enrichi en nanotubes de carbone mono-feuillets après filtration par rapport à l'échantillon initial. Pour finir les nanotubes sont intensivement rincés à l'eau purifiée [94] ou parfois par des solutions basiques (NaOH) [80] et séchés à basse température.

- La dernière étape, souvent nommée recuit de recristallisation ou de guérison, va avoir une double fonction : la première étant de désorber les espèces telles que le HCl ou l'eau ayant servi au rinçage, la seconde étant de recristalliser le réseau graphitique des parois des nanotubes. Ces recuits peuvent se faire sous vide [94] ou sous atmosphère contrôlée [95]. Dans le premier cas la température de recuit est comprise entre 1100° et 1400° tandis que dans le second la température se situe plus généralement autour de 800° . C'est notamment ce qui est décrit dans la méthode de purification des nanotubes de carbone synthétisés par la méthode HiPCO [95]. Aucune étude ne montre que les extrémités des nanotubes de carbone ne se referment suite au recuit permettant la guérison des défauts structuraux.

Bien que ces méthodes de purification donnent des résultats très satisfaisants, il n'en reste pas moins vrai que des impuretés et des défauts structuraux subsistent. Certains types de défauts sont même présents en plus grande quantité après purification et des produits utilisés au cours des différentes étapes restent piégés dans l'échantillon. Il faudra donc en tenir compte dans la suite de ce manuscrit afin de comprendre la présence éventuelle d'espèces non attendues dans nos échantillons.

1.5 Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que les nanotubes de carbone présentent un fort rapport d'aspect qui fait de ces éléments des systèmes quasi-unidimensionnels. Cette particularité induit une discrétisation des niveaux d'énergie. Ce point est particulièrement important, notamment pour comprendre le comportement de la spectroscopie de diffusion Raman des nanotubes de carbone. D'autre part, nous avons montré que différentes méthodes de synthèse conduisaient à des nanotubes de diamètres différents. Comme il a été dit, nous utiliserons cet état de fait afin de choisir des nanotubes de diamètre précis pour étudier les effets de la variation de celui-ci sur le confinement. Pour terminer nous avons vu que les échantillons de nanotubes de carbone ne sont pas nécessairement purs et qu'il faudra tenir compte de la présence de défauts et d'impuretés dans l'analyse de nos résultats expérimentaux.

Références bibliographiques :

Première partie

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. C 60 : buckminsterfullerene. *Nature*, 318 :162–163, 1985.
- [2] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56–58, 1991.
- [3] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363 :603–605, 1993.
- [4] DS Bethune, CH Klang, MS De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363 :605–607, 1993.
- [5] KS Novoselov, D Jiang, F Schedin, TJ Booth, VV Khotkevich, SV Morozov, and AK Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102 :10451–10453, 2005.
- [6] Seung Jin Chae, Fethullah Güneş, Ki Kang Kim, Eun Sung Kim, Gang Hee Han, Soo Min Kim, Hyeon-Jin Shin, Seon-Mi Yoon, Jae-Young Choi, Min Ho Park, et al. Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition : Wrinkle formation. *Advanced Materials*, 21 :2328–2333, 2009.
- [7] Victor Yu Aristov, Grzegorz Urbanik, Kurt Kummer, Denis V Vyalikh, Olga V Molodtsova, Alexei B Preobrajenski, Alexei A Zakharov, Christian Hess, Torben Hanke, Bernd Buchner, et al. Graphene synthesis on cubic sic si wafers. perspectives for mass production of graphene based electronic devices. *Nano letters*, 10 :992–995, 2010.
- [8] AG Rinzler, JH Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, SG Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, DT Colbert, and RE Smalley. Unraveling nanotubes : field emission from an atomic wire. *Science-New York then Washington*, pages 1550–1550, 1995.
- [9] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, LJ Geerligs, and C. Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386 :474–477, 1997.
- [10] C. Liu, YY Fan, M. Liu, HT Cong, HM Cheng, and MS Dresselhaus. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, 286 :1127–1129, 1999.
- [11] B.W. Smith, M. Monthieux, and D.E. Luzzi. Encapsulated c-60 in carbon nanotubes. *Nature*, 396 :323–324, 1998.
- [12] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, and C.B. Huffman. Fullerene pipes. *Science*, 280 :1253–1256, 1998.
- [13] J.L. Bahr and J.M. Tour. Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.*, 12 :1952–1958, 2002.

- [14] Y.P. Sun, K. Fu, Y. Lin, and W. Huang. Functionalized carbon nanotubes : properties and applications. *Accounts of Chemical Research*, 35 :1096–1104, 2002.
- [15] AM Rao, PC Eklund, Shunji Bandow, A Thess, and Richard E Smalley. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from raman scattering. *Nature*, 388 :257–259, 1997.
- [16] Yan-Li Zhao and J Fraser Stoddart. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 42 :1161–1171, 2009.
- [17] H Kataura, Y Maniwa, M Abe, A Fujiwara, T Kodama, K Kikuchi, H Imahori, Y Misaki, S Suzuki, and Y Achiba. Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 74 :349–354, 2002.
- [18] Cyrielle Roquelet. *Transfert d'énergie dans des composés nanotube de carbone/porphyrine*. PhD thesis, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2012.
- [19] *Rappel sur les hybridations de l'atome de carbone*, Cours du professeur Hatem Ben Romdhane.
- [20] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature*, 3 :183–191, 2007.
- [21] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, et al. *Physical properties of carbon nanotubes*. World Scientific, 1998.
- [22] Valentin N Popov. Carbon nanotubes : properties and application. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 43 :61–102, 2004.
- [23] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68 :1579–1581, 1992.
- [24] MS Dresselhaus, G Dresselhaus, and Riichiro Saito. Carbon fibers based on c_{60} and their symmetry. *Physical Review B*, 45 :6234–6242, 1992.
- [25] Mildred S Dresselhaus, Gene Dresselhaus, PC Eklund, and AM Rao. *Carbon nanotubes*. Springer, 2000.
- [26] L. Guan, K. Suenaga, and S. Iijima. Smallest carbon nanotube assigned with atomic resolution accuracy. *Nano letters*, 8 :459–462, 2008.
- [27] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang, and S. Fan. Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. *Nano Letters*, 9 :3137–3141, 2009.
- [28] LX Zheng, MJ O'connell, SK Doorn, XZ Liao, YH Zhao, EA Akhador, MA Hoffbauer, BJ Roop, QX Jia, RC Dye, et al. Ultralong single-wall carbon nanotubes. *Science*, 3 :673–676, 2004.
- [29] E.W. Wong, P.E. Sheehan, and C.M. Lieber. Nanobeam mechanics : elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277 :1971–1975, 1997.
- [30] A. Krishnan, E. Dujardin, TW Ebbesen, PN Yianilos, and MMJ Treacy. Youngs modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 58 :14013, 1998.
- [31] Matthieu Paillet. *Synthese et proprietes physiques de nanotubes de carbone monofeuillets individuels*. PhD thesis, Universite de Montpellier II, 2005.
- [32] Hyang Hwa So, Jae Whan Cho, and Nanda Gopal Sahoo. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites. *European Polymer Journal*, 43 :3750–3756, 2007.
- [33] Julien Stein, Blanka Lenczowski, Nicole Fréty, and Eric Anglaret. Mechanical reinforcement of a high-performance aluminium alloy aa5083 with homogeneously dispersed multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2012.

- [34] J Stein, B Lenczowski, N Fréty, and E Anglaret. High-performance metal matrix composites reinforced by carbon nanotubes. In *18th International Conference on Composite Materials*, 2012.
- [35] Carter T White and Tchavdar N Todorov. Carbon nanotubes as long ballistic conductors. *Nature*, 393 :240–242, 1998.
- [36] Cees Dekker et al. Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics today*, 52 :22–30, 1999.
- [37] Stefan Frank, Philippe Poncharal, ZL Wang, and Walt A de Heer. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, 280 :1744–1746, 1998.
- [38] A Bachtold, MS Fuhrer, S Plyasunov, M Forero, Erik H Anderson, A Zettl, and Paul L McEuen. Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84 :6082–6085, 2000.
- [39] Adrian Bachtold, Peter Hadley, Takeshi Nakanishi, and Cees Dekker. Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science*, 294 :1317–1320, 2001.
- [40] Ali Javey, Jing Guo, Qian Wang, Mark Lundstrom, Hongjie Dai, et al. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature*, 424 :654–657, 2003.
- [41] N. Behabtu, C.C. Young, D.E. Tsentelovich, O. Kleinerman, X. Wang, A.W.K. Ma, E.A. Bengio, R.F. ter Waarbeek, J.J. de Jong, R.E. Hoogerwerf, et al. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *Science*, 339 :182–186, 2013.
- [42] A.H.C. Neto, F. Guinea, NMR Peres, KS Novoselov, and AK Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81 :109, 2009.
- [43] PR Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71 :622, 1947.
- [44] Jean-Noël Fuchs, Mark Oliver Goerbig, and Bernard Plaçais. Le graphène-quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon. *Reflète de la physique*, 25 :4–9, 2011.
- [45] Bertrand Bourlon. *Physique interfeuillet dans les nanotubes de carbone multifeuillets*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2005.
- [46] Jeroen WG Wildoer, Liesbeth C Venema, Andrew G Rinzler, Richard E Smalley, and Cees Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391 :59–62, 1998.
- [47] Philip Kim, Teri W Odom, Jin-Lin Huang, and Charles M Lieber. Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes : Van hove singularities and end states. *Physical review letters*, 82 :1225–1228, 1999.
- [48] Francois Triozon. *Diffusion quantique et conductivite dans les systemes aperiodiques*. PhD thesis, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2002.
- [49] O Dubay, G Kresse, and H Kuzmany. Phonon softening in metallic nanotubes by a peierls-like mechanism. *Physical review letters*, 88 :235506, 2002.
- [50] HJ Liu and CT Chan. Properties of 4 Å carbon nanotubes from first-principles calculations. *Physical Review B*, 66 :115416, 2002.
- [51] Paul Delaney, Hyoung Joon Choi, Jisoon Ihm, Steven G Louie, and Marvin L Cohen. Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes. *Nature*, 391 :466–468, 1998.
- [52] Paul Delaney, Hyoung Joon Choi, Jisoon Ihm, Steven G Louie, and Marvin L Cohen. Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 60 :7899, 1999.
- [53] Min Ouyang, Jin-Lin Huang, Chin Li Cheung, and Charles M Lieber. Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes. *Science*, 292 :702–705, 2001.

- [54] Stephane Berciaud. *Detection photothermique et spectroscopie d'absorption de nano objets*. PhD thesis, Universite Bordeaux 1, 2006.
- [55] Riichiro Saito, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 61 :2981, 2000.
- [56] Mildred S Dresselhaus, G Dresselhaus, R Saito, and A Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409 :47–99, 2005.
- [57] H Kataura, Y Kumazawa, Y Maniwa, I Umez, S Suzuki, Yo Ohtsuka, and Y Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103 :2555–2558, 1999.
- [58] JW Mintmire and CT White. Electronic and structural properties of carbon nanotubes. *Carbon*, 33 :893–902, 1995.
- [59] SDM Brown, P Corio, A Marucci, MS Dresselhaus, MA Pimenta, and K Kneipp. Anti-stokes raman spectra of single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 61 :5137–514, 2000.
- [60] Rodney Loudon. One-dimensional hydrogen atom. *American Journal of Physics*, 27 :649–655, 1959.
- [61] Eduardo B Barros, Rodrigo B Capaz, Ado Jorio, Georgii G Samsonidze, Antonio G Souza Filho, Sohrab Ismail-Beigi, Catalin D Spataru, Steven G Louie, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. Selection rules for one- and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73 :241406, 2006.
- [62] Eduardo B Barros, Ado Jorio, Georgii G Samsonidze, Rodrigo B Capaz, Antônio G Souza Filho, Josué Mendes Filho, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics reports*, 431 :261–302, 2006.
- [63] Teri Wang Odom, Jin-Lin Huang, Philip Kim, and Charles M Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391 :62–64, 1998.
- [64] MS Dresselhaus and PC Eklund. Phonons in carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 49 :705–814, 2000.
- [65] Wei Xiao, MI Baskes, and Kyeongjae Cho. Meam study of carbon atom interaction with ni nano particle. *Surface Science*, 603 :1985–1998, 2009.
- [66] J Kürti, G Kresse, and H Kuzmany. First-principles calculations of the radial breathing mode of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 58 :8869–8872, 1998.
- [67] Daniel Sanchez-Portal, Emilio Artacho, Jose M Soler, Angel Rubio, and Pablo Ordejon. Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59 :12678, 1999.
- [68] NV Khokhryakov, SS Savinskii, and JM Molina. Phonon spectra of carbon nanotubes. *JETP LETTERS C/C OF PIS'MA V ZHURNAL EKSPERIMENTAL'NOI TEORETICHESKOI FIZIKI*, 62 :617–620, 1995.
- [69] Jin Yu, Rajiv K Kalia, and Priya Vashishta. Phonons in graphitic tubules : A tight-binding molecular dynamics study. *The Journal of chemical physics*, 103 :6697, 1995.
- [70] RA Jishi, L Venkataraman, MS Dresselhaus, and G Dresselhaus. Phonon modes in carbon nanotubules. *Chemical Physics Letters*, 209 :77–82, 1993.
- [71] R Saito, T Takeya, T Kimura, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Raman intensity of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 57 :4145, 1998.
- [72] A Charlier, E McRae, M-F Charlier, A Spire, and S Forster. Lattice dynamics study of zigzag and armchair carbon nanotubes. *Physical Review B*, 57 :6689–6696, 1998.
- [73] Edgar Bright Wilson. *Molecular vibrations the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. DoverPublications.com, 1955.

- [74] Christian Thomsen and Stephanie Reich. Raman scattering in carbon nanotubes. *Light Scattering in Solid IX*, pages 115–234, 2007.
- [75] J-L Bantignies, J-L Sauvajol, A Rahmani, and Emmanuel Flahaut. Infrared-active phonons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74 :195425, 2006.
- [76] W Krätschmer, Lowell D Lamb, K Fostiropoulos, and Donald R Huffman. C 60 : a new form of carbon. *Nature*, 347 :354–358, 1990.
- [77] C. Journet, WK Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de La Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and JE Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388 :756–757, 1997.
- [78] TW Ebbesen and PM Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358 :220–222, 1992.
- [79] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition*, 273 :483–487, 1996.
- [80] AG Rinzler, Jie Liu, H Dai, P Nikolaev, CB Huffman, FJ Rodriguez-Macias, PJ Boul, An Huai Lu, Dominique Heymann, DT Colbert, et al. Large scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product, and characterization. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 67 :29–37, 1998.
- [81] M Jose-Yacaman, M Miki-Yoshida, L Rendon, and JG Santiesteban. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters*, 62 :202–204, 1993.
- [82] Jason H Hafner, Michael J Bronikowski, Bobak R Azamian, Pavel Nikolaev, Andrew G Rinzler, Daniel T Colbert, Ken A Smith, and Richard E Smalley. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. *Chemical Physics Letters*, 296 :195–202, 1998.
- [83] HM Cheng, Feng Li, Ge Su, HY Pan, LL He, X Sun, and MS Dresselhaus. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. *Applied Physics Letters*, 72 :3282–3284, 1998.
- [84] Pavel Nikolaev, Michael J Bronikowski, R Kelley Bradley, Frank Rohmund, Daniel T Colbert, KA Smith, and Richard E Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical physics letters*, 313 :91–97, 1999.
- [85] Hongjie Dai, Andrew G Rinzler, Pasha Nikolaev, Andreas Thess, Daniel T Colbert, and Richard E Smalley. Single wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 260 :471–475, 1996.
- [86] J-C Charlier. Defects in carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 35 :1063–1069, 2002.
- [87] L. Chico, V.H. Crespi, L.X. Benedict, S.G. Louie, and M.L. Cohen. Pure carbon nanoscale devices : Nanotube heterojunctions. *Physical Review Letters*, 76 :971–974, 1996.
- [88] Sarbajit Banerjee, Tirandai Hemraj-Benny, and Stanislaus S Wong. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 17 :17–29, 2005.
- [89] Julio A Rodriguez-Manzo and Florian Banhart. Creation of individual vacancies in carbon nanotubes by using an electron beam of 1 Å diameter. *Nano letters*, 9 :2285–2289, 2009.
- [90] PM Ajayan, V Ravikumar, and JC Charlier. Surface reconstructions and dimensional changes in single walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 81 :1437–1440, 1998.
- [91] Shunji Bandow, AM Rao, KA Williams, A Thess, RE Smalley, and PC Eklund. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 :8839–8842, 1997.

- [92] Hui Hu, Bin Zhao, Mikhail E Itkis, and Robert C Haddon. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 :13838–13842, 2003.
- [93] John L Zimmerman, Robert Kelley Bradley, Chad B Huffman, Robert H Hauge, and John L Margrave. Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes. *Chemistry of materials*, 12 :1361–1366, 2000.
- [94] Brigitte Vigolo, Claire Hérold, Jean-François Maréché, Jaafar Ghanbaja, Michal Gulas, François Le Normand, Robert Almairac, Laurent Alvarez, and Jean-Louis Bantignies. A comprehensive scenario for commonly used purification procedures of arc-discharge as-produced single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 48 :949–963, 2010.
- [95] IW Chiang, BE Brinson, AY Huang, PA Willis, MJ Bronikowski, JL Margrave, RE Smalley, and RH Hauge. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (swnts) obtained from the gas-phase decomposition of co (hipco process). *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 :8297–8301, 2001.
- [96] Luciano Andrey Montoro and Jose Mauricio Rosolen. A multi-step treatment to effective purification of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 44 :3293–3301, 2006.
- [97] Konstantin B Shelimov, Rinat O Esenaliev, Andrew G Rinzler, Chad B Huffman, and Richard E Smalley. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chemical Physics Letters*, 282 :429–434, 1998.

Deuxième partie

Techniques expérimentales

Chapitre 2

La spectroscopie de diffusion Raman : une sonde des propriétés des nanotubes de carbone

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique particulièrement intéressante pour l'étude des propriétés des nanotubes de carbone. Comme nous le verrons dans ce chapitre, cette technique va nous permettre d'obtenir certaines propriétés structurales et électroniques des nanotubes de carbone. Elle va également faire le lien entre les thèmes abordés dans la partie III et la partie IV de ce manuscrit. Nous allons en conséquence, dans ce chapitre, tenter d'expliquer pourquoi cette méthode de mesure est tout à fait adaptée à l'étude des propriétés physiques des nanotubes de carbone. Puis il sera question de relier les observations faites sur les spectres Raman et les phénomènes physiques se produisant dans le système étudié.

2.1 Généralités sur la spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière mettant en jeu des phonons optiques. Ce processus a été mis en évidence en 1928 par Sir Chandrasekhara Venkata Raman [1]. Il implique un échange d'énergie entre le photon incident et le milieu sondé, en conséquence de quoi le rayonnement diffusé n'aura pas la même énergie (ou longueur d'onde) que le rayonnement incident. Lorsqu'une onde électromagnétique d'énergie $\hbar\omega_i$ appartenant au domaine du visible ou au proche infrarouge interagit avec un matériau, cela induit une polarisabilité électronique. La modulation de la

polarisabilité par les mouvements de vibration des noyaux conduit à l'effet Raman. Ainsi, la spectroscopie de diffusion Raman est une sonde des propriétés vibrationnelles d'un système.

La condition de conservation de l'énergie au cours du processus de diffusion inélastique de la lumière peut s'écrire sous la forme :

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_d \pm \hbar\Omega \quad (2.1)$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite, ω_i la pulsation de l'onde électromagnétique incidente, ω_d la pulsation de l'onde électromagnétique diffusée et Ω la pulsation du phonon créé ou annihilé.

La diffusion Raman met donc en jeu trois particules différentes :

- un photon incident d'énergie $\hbar\omega_i$ et de vecteur d'onde \vec{k}_i ,
- un photon diffusé d'énergie $\hbar\omega_d$ et de vecteur d'onde \vec{k}_d ,
- un phonon optique d'énergie $\hbar\Omega$ et de vecteur d'onde \vec{q} .

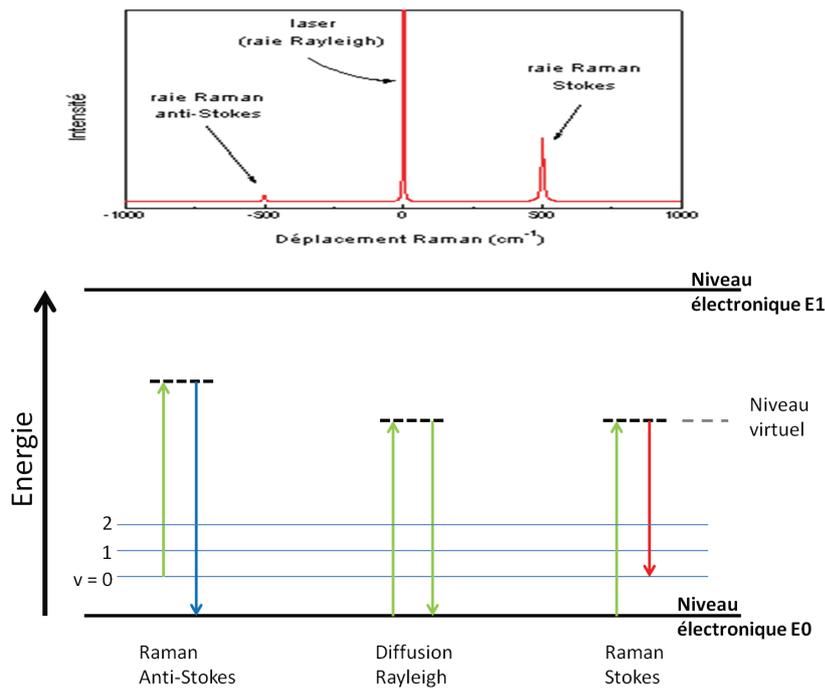


Figure 2.1 – Les trois processus de diffusion de la lumière : Diffusion Rayleigh, diffusion Raman Stokes et diffusion Raman Anti-Stokes.

On comprend à partir de la condition de conservation de l'énergie que le phénomène de diffusion va conduire de manière générale à trois processus distincts (figure 2.1). Un processus de diffusion élastique ($\Omega = 0$) et deux processus de diffusion inélastiques ($\pm\Omega$) :

- ◇ La diffusion Rayleigh (figure 2.1 au centre) si l'énergie du rayonnement diffusé est la même que celle du rayonnement incident ($\omega_d = \omega_i$). Ce processus domine le signal de diffusion et son intensité est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à tous les autres processus de diffusion.
- ◇ Le processus Stokes lorsqu'un phonon est créé. Dans ce cas le photon diffusé aura une énergie inférieure à celle du photon incident ($\omega_d = \omega_i - \Omega$). Au cours de ce processus, un photon est absorbé par un électron du niveau fondamental et est alors promu à un niveau d'énergie supérieure, virtuel ou réel. L'électron se désexcite ensuite dans un premier temps en passant par un niveau vibrationnel puis à l'état fondamental par l'activation d'un phonon optique (figure 2.1 à droite).
- ◇ Le processus anti-Stokes lorsqu'un phonon est annihilé. Le photon diffusé aura dans ce cas une énergie plus importante que le photon incident ($\omega_d = \omega_i + \Omega$). Ici l'électron est préalablement dans un état excité correspondant à un niveau d'énergie vibrationnel. Par interaction avec le rayonnement incident celui-ci va être, de manière similaire au processus Stokes, promu à un niveau d'énergie supérieure. La désexcitation se fait alors directement de ce niveau d'énergie vers l'état électronique fondamental, ce qui correspond effectivement à la disparition ou l'annihilation d'un phonon (figure 2.1 à gauche).

La théorie de la diffusion Raman au premier ordre [2] montre que pour un mode de pulsation Ω , l'intensité Raman est de la forme :

$$I \propto \sum_j \left| \sum_f \frac{1}{[\hbar\omega_j - E_e - i\Gamma][\hbar\omega_j - E_f - \hbar\Omega - i\Gamma]} \right|^2 \quad (2.2)$$

Où e et f correspondent respectivement aux états excité et final. Γ est un facteur d'amortissement lié à la durée de vie dans l'état intermédiaire. $\hbar\omega_j$ est l'énergie du photon incident.

A partir de l'équation de l'intensité Raman diffusée, il ressort que deux cas de figure sont permis pour la diffusion Raman. En effet, dans un premier cas l'intensité sera non nulle pour des longueurs d'onde excitatrice quelconques. Le phénomène Raman met dans ce cas en jeu des niveaux d'énergie virtuels de transition, on parlera alors de processus Raman non résonnant. Un inconvénient à cela est que la probabilité pour un électron d'absorber un photon est très faible hors résonance, en raison de la faible section efficace d'absorption dans ce cas. Cet inconvénient s'ajoute au fait que le processus Rayleigh est celui qui domine la diffusion de lumière dans la gamme d'énergie considérée. Ces deux points mis bout à bout font du phénomène de diffusion Raman non résonnant un évènement très peu probable. Cependant comme on peut le constater dans l'équation précédente, si l'énergie du photon incident ou du photon diffusé est proche de celle d'une transition électronique du matériau, l'intensité

Raman va diverger et le signal Raman sera exhalté. En effet la probabilité pour un électron d'absorber le photon incident, très faible d'ordinaire, devient beaucoup plus grande sous conditions de résonance. Ce second cas de figure sera qualifié de processus Raman résonnant. L'intensité du signal Raman se verra alors augmentée significativement, dans des proportions pouvant aller jusqu'à plusieurs ordres de grandeur (figure 2.2).

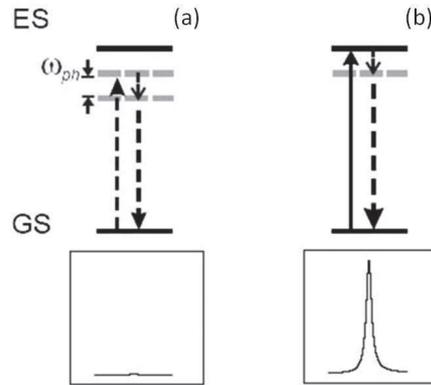


Figure 2.2 – Intensité du signal Raman : (a) Raman non résonnant, l'électron transite par un état virtuel; (b) Raman résonnant, l'électron transite par un niveau électronique ce qui amplifie le signal [3].

La condition de conservation des moments peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q} \quad (2.3)$$

Compte tenu des faibles valeurs des vecteurs d'onde de la lumière incidente \vec{k}_i et diffusée \vec{k}_d par rapport au paramètre de maille de la première zone de Brillouin, la conservation des moments impose un vecteur d'onde quasi-nul pour les excitations mises en jeu dans le processus Raman au premier ordre. Cette considération implique que seuls les phonons optiques de centre de zone $q \approx 0$ seront accessibles par spectroscopie de diffusion Raman.

Remarques concernant le rapport d'intensité Stokes/Anti-Stokes : Comme il est dit plus haut le phénomène de diffusion qui domine la diffusion totale de la lumière dans cette gamme d'énergies est le processus *Rayleigh*. Ensuite vient le processus *Stokes* qui est plus probable et donc favorisé devant le processus *anti-Stokes*. Cela se traduira sur un spectre Raman par une intensité plus importante pour les raies de la partie *Stokes* du spectre (à droite du pic *Rayleigh* sur la figure 2.1). Pour le comprendre, il faut se souvenir que les phonons sont des bosons et qu'à température finie leur nombre est défini par la statistique de Maxwell-Boltzmann. Seuls les phonons thermiquement activés contribueront à l'intensité du processus *anti-Stokes*, de ce fait celui-ci sera moins intense que le processus *Stokes* qui ne

nécessite pas de phonons préalablement activés. Le rapport d'intensité des raies *Stokes* I_S et des raies *anti-Stokes* I_{AS} est donné par la relation suivante [4] :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v}\right)^4 \exp\left(\frac{h\nu_v}{k_b T}\right) \quad (2.4)$$

Où ν_v est la fréquence de vibration du mode considéré, ν_0 la fréquence du rayonnement incident, h la constante de Planck, k_b la constante de Boltzmann et T la température du milieu sondé.

2.2 La spectroscopie de diffusion Raman des nanotubes de carbone : un processus résonnant

L'expérience a montré que les spectres des nanotubes de carbone dépendent fortement de la longueur d'onde d'excitation laser [5, 6], comme nous pouvons l'observer sur la figure 2.3.a issue de l'étude de Rao et al [5]. La raison de ces différences dans les nanotubes sondés vient du caractère résonnant que revêt le phénomène de diffusion Raman dans ces systèmes. Bien que le processus de diffusion Raman se produise également hors résonance dans les nanotubes de carbone, le signal qui en résulte est extrêmement faible et difficilement observable. Il paraît d'ailleurs assez intuitif qu'il est difficile d'avoir un signal Raman suffisamment intense pour être mesuré sans amplification alors que ces systèmes sont nanométriques. En conséquence, les contributions observées sur un spectre Raman de nanotubes viennent essentiellement des nanotubes en résonance avec l'énergie du laser incident ($E_{laser} = E_{ii}$, avec E_{laser} l'énergie d'excitation du laser et E_{ii} l'énergie d'une transition électronique) et/ou en résonance avec l'énergie du photon diffusé ($E_{laser} - E_{ph} = E_{ii}$, où E_{ph} est l'énergie du phonon). Ce processus résonnant permet d'avoir un signal significatif et observable sur des systèmes aussi petits que des nanotubes de carbone individuels.

Le diagramme clé pour comprendre les phénomènes de résonance en spectroscopie Raman dans les nanotubes de carbone est le *diagramme de Kataura* (figure 2.3.b), qui décrit les énergies (calculées) des transitions optiques des nanotubes métalliques et semi-conducteurs en fonction du diamètre (voir chapitre 1).

Pour les diamètres de nanotubes de carbone mono-feuillets les plus courants compris entre 0,6 et 2 nm, les énergies des transitions optiques dans ces derniers (énergie séparant deux singularités de Van Hove symétriques) sont comprises dans une gamme allant de 1 à 2,8 eV. Les énergies d'excitation des nanotubes de carbone se trouvent en conséquence dans le même domaine que les énergies des lasers visibles au gaz ou certain lasers solides couramment utilisés en spectroscopie Raman. Les lasers disponibles au laboratoire et leurs

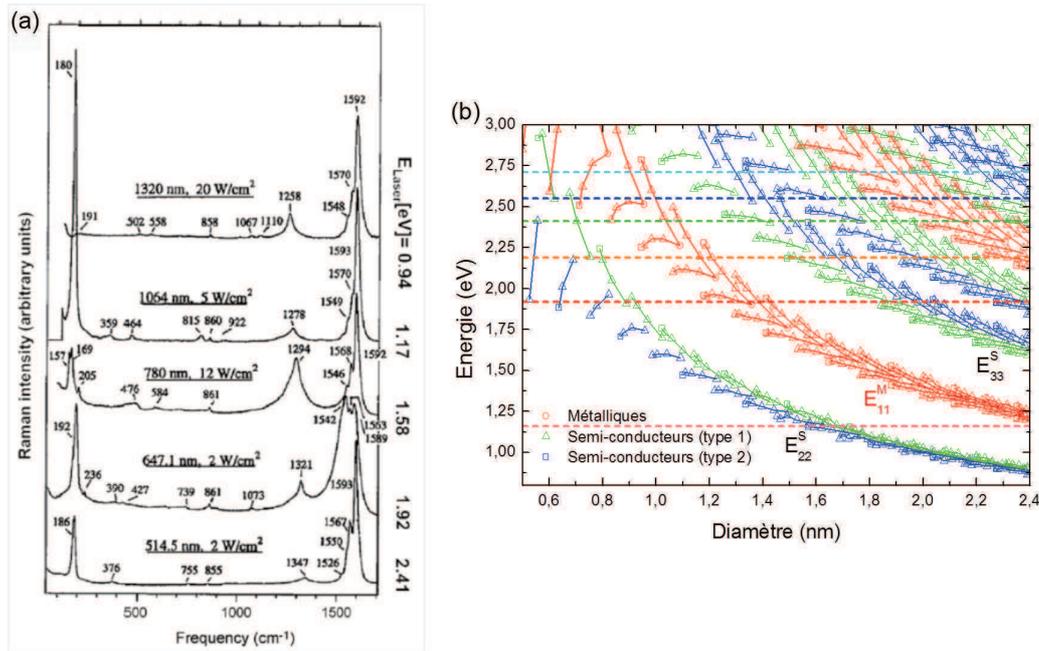


Figure 2.3 – Spectres Raman de nanotubes de carbone mono-feuillets en faisceau mesurés à différentes énergies d’excitation laser [5]; Diagramme de Kataura mettant en évidence les énergies des lasers utilisés dans notre étude (lignes pointillées horizontales) et celle de Rao et al [5].

énergies associées sont les suivants : Laser Argon : 2,41 eV (514.5 nm), 2,52 eV (488 nm), 2,71 eV (458 nm); Laser Krypton : 1,92 eV (647.1 nm), 2,18 eV (568 nm); Laser YAG : 1,17 eV(1064nm). On comprend assez facilement en se référant à la figure 2.3.b que pour une énergie d’excitation laser donnée (lignes horizontales en tirets), seuls les nanotubes dont l’énergie de transition est proche de l’énergie laser seront sondés. Si l’énergie laser est modifiée, d’autres nanotubes se trouveront alors en résonance, ce qui explique très bien les différences dans les spectres Raman mesurés sur un même échantillon à des longueurs d’onde différentes. Il est alors intéressant de noter que la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone, de par son caractère résonnant, permet simplement en adaptant la longueur d’onde de sonder les nanotubes que l’on souhaite. On pourra notamment choisir d’observer séparément des nanotubes métalliques ou semi-conducteurs d’une taille définie. Cette particularité fait de la spectroscopie Raman une technique particulièrement puissante pour l’étude des nanotubes de carbone. En revanche, une étude complète d’un échantillon de nanotubes de carbone ne peut se faire sans l’utilisation de plusieurs énergies d’excitation laser.

Une compréhension plus complète du processus résonnant de la diffusion Raman des nanotubes de carbone ne peut se faire sans ajouter une notion de fenêtre de résonance. En effet, la diffusion est résonnante lorsque l’énergie laser incidente correspond à une transition optique du nanotube. Cependant dans la densité d’états électroniques des nanotubes de carbone mono-feuillets, on s’aperçoit que les singularités de van Hove présentent une certaine

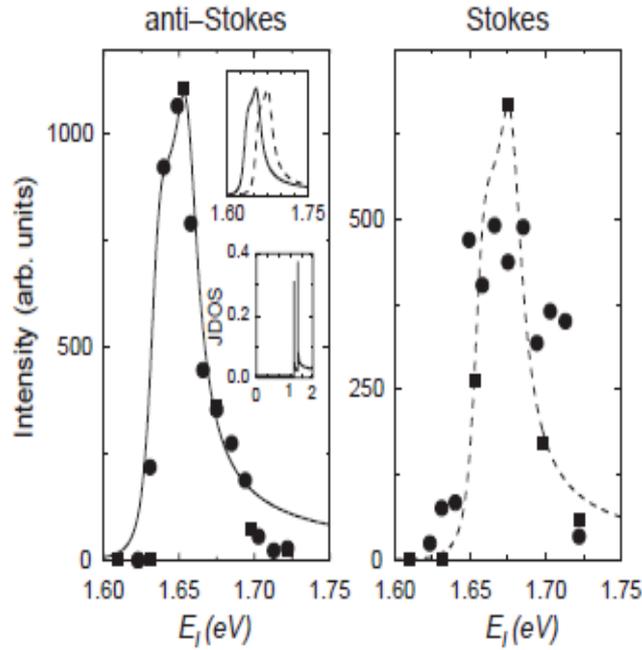


Figure 2.4 – Intensité Raman du mode radial de respiration en fonction de l'énergie d'excitation pour le processus Stokes et pour le processus anti-Stokes. Les courbes pleines et pointillées représentent l'ajustement des données expérimentales (carrés et ronds) [7].

largeur en énergie. De ce fait, les transitions électroniques ne se font pas en totalité avec des niveaux d'énergies discrets, mais bien entre niveaux étendus en énergie. C'est pourquoi la dépendance de l'intensité d'un mode Raman en fonction de l'énergie présente une allure lorentzienne, comme illustre sur la figure 2.4 (pour les modes radiaux de respiration). Les énergies E_{ii} en fonction du diamètre du nanotube couramment présentées sur le diagramme de Kataura ne sont plus discrètes mais correspondent plutôt à des gammes étendues d'énergie de résonance $E_{ii} \pm \Delta E_{ii}$ [8,9]. Il a, de plus, été montré que la largeur en énergie de la fenêtre de résonance ΔE_{ii} diminue lorsque le diamètre des nanotubes augmente [10] et qu'elle dépend de la chiralité [11]. L'expérience semble également indiquer que la fenêtre de résonance est plus large pour les nanotubes métalliques que pour les nanotubes semi-conducteurs [10].

2.2.1 Spectre Raman de nanotubes de carbone

Un spectre Raman typique d'un échantillon de nanotubes de carbone, issus de la méthode de synthèse HiPCO et mesuré à une longueur d'onde de 633 nm, est présenté sur la figure 2.5. Il se compose de différents massifs de pics correspondant à des modes de phonon. Le premier massif, dans un domaine que nous qualifierons de bas nombre d'onde ($< 350 \text{ cm}^{-1}$) est associé à des *modes radiaux de respiration* (*RBM* pour Radial Breathing Mode en

anglais). Les *modes G*, en référence à ceux que l'on trouve dans le graphite, sont localisés dans un deuxième massif compris entre 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} . Des modes relatifs au désordre structural et à la présence d'impuretés se situent dans une zone de nombres d'onde, proche de celle des modes G, autour de 1300 cm^{-1} . On les nomme *modes D* en raison de leur activation par des défauts ou impuretés. Pour finir, le dernier massif autour de 2600 cm^{-1} correspond au premier harmonique des modes D. Il est possible de les trouver sous deux noms différents : *modes G'* et *modes 2D*. Dans la suite nous utiliserons la dénomination de modes 2D. D'autres modes comme ceux de la zone intermédiaire (entre 500 cm^{-1} et 1200 cm^{-1}) ou encore les *modes D'* et *modes 2D'* existent et sont actifs en Raman mais ne seront pas considérés dans les discussions ultérieures.

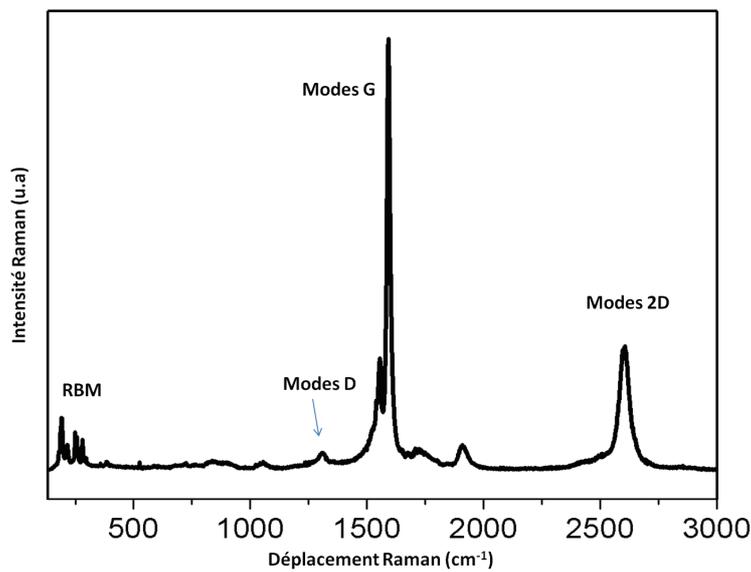


Figure 2.5 – Spectre caractéristique d'un échantillon macroscopique de nanotubes de carbone.

Le nombre d'onde d'un mode de vibration pouvant être directement relié à la fréquence de celui-ci par la relation $k = \frac{\nu}{c}$, avec ν la fréquence du mode de vibration et c la vitesse de la lumière dans le vide, dans la suite de ce manuscrit nous utiliserons par commodité le terme *fréquence* au lieu de *nombre d'onde*.

2.2.1.1 Le mode radial de respiration

Le mode radial de respiration (RBM) correspond à un mouvement en phase des atomes de carbone dans la direction perpendiculaire (radiale) au plan formé par les parois du nanotube. La dénomination de mode de respiration vient du fait que ce mode correspond à un agrandissement/rétrécissement du tube à l'image d'une cage thoracique au cours du processus de respiration. Ces modes se situent dans la partie basse fréquence des spectres Raman.

On les trouve dans une gamme de fréquence allant de 50 cm^{-1} à 350 cm^{-1} en fonction de la structure du nanotube associé.

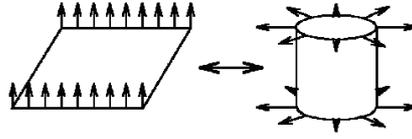


Figure 2.6 – Schématisation de l'obtention du mode de respiration radiale par repliement de zone à partir du mode ZA du plan de graphène [12].

Dans l'approximation du modèle de repliement de zone, les modes radiaux de respiration découlent du mode acoustique tangentiel ZA dont le déplacement est hors du plan dans le feuillet de graphène. L'enroulement de ce plan va donner naissance à un déplacement le long de l'axe radial des nanotubes de carbone comme illustré sur la figure 2.6. Le mode ainsi créé est totalement symétrique et aura une fréquence de vibration non nulle ($\omega \neq 0$) en centre de zone de Brillouin Γ ($k = 0$). Cette particularité fait de ce mode un mode optique en 1D alors qu'il découle d'un mode acoustique en 2D [12].

D'autres études [13, 14] considèrent le mode de radial de respiration comme un mouvement hors plan découlant directement du mode tangentiel ou G (définie dans la section suivante) et dont la fréquence serait donnée par la relation suivante :

$$\omega_{RBM} = \frac{\omega_G \cdot a_{cc}}{d_t} \quad (2.5)$$

Où ω_G est la fréquence de vibration du mode tangentiel, $a_{cc} \approx 1,42\text{\AA}$ la distance de liaisons carbone-carbone et d_t le diamètre du nanotube.

Quelque soit l'approche considérée, pour un tube isolé, tous les modèles théoriques tendent vers la même conclusion : la fréquence du mode radial de respiration d'un nanotube donné ω_{RBM} a une dépendance linéaire avec l'inverse du diamètre d_t de celui-ci. La relation liant la fréquence RBM et le diamètre d'un nanotube est alors de la forme :

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} \quad (2.6)$$

Quand d_t tend vers l'infini on trouve, à l'aide de ce genre de relation, une fréquence nulle qui correspond bien à ce qui est attendu pour le mode ZA du graphène en centre de zone de Brillouin. La fréquence de vibration des modes de respiration est fortement dépendante du diamètre du nanotube comme le montre la relation précédente, cependant elle n'est pas affectée par la chiralité. En effet, Bandow et al [15] montrent que quelque que soit la symétrie

du nanotube considéré la relation liant ω_{RBM} et d_t est la même, c'est à dire que la constante A ne diffère pas. Toutefois la discussion concernant la valeur de cette constante reste à ce jour ouverte. En fonction des groupes, sa valeur peut varier entre $218 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$ [16] et $248 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$ [17] en fonction de la méthode utilisée pour l'obtenir. De nombreuses valeurs de cette constante, comprises dans l'intervalle défini précédemment, se trouvent également dans la littérature [5, 15, 18, 19].

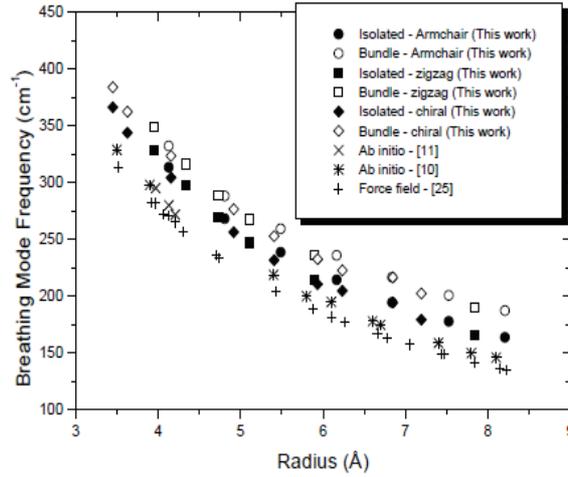


Figure 2.7 – Dépendance de la fréquence de vibration du mode de respiration ω_{RBM} en fonction du diamètre d_t des nanotubes de carbone d'après la référence [20] : Les symboles pleins correspondent à la mesure sur des nanotubes de carbone isolés alors que les symboles vides sont associés aux mêmes nanotubes agrégés en faisceau.

Une autre forme de loi pour $\omega_{RBM}(d_t)$ est obtenue par des méthodes expérimentales. La dépendance au diamètre du nanotube est toujours de la forme $\frac{1}{d_t}$ mais la quasi-totalité des groupes trouvent un terme additif. La relation liant la fréquence du mode et le diamètre du tube se trouve alors sous la forme :

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (2.7)$$

Encore une fois la valeur des constantes A et B dépend des études. Machon et al [21] trouvent, par une approche *ab initio*, un couple de valeurs $A = 232 \text{ cm}^{-1}.\text{nm}$ et $B = -6 \text{ cm}^{-1}$. D'autres groupes, en étudiant les profils d'excitation des nanotubes, trouvent des constantes A dont les valeurs sont $223,5 \text{ cm}^{-1}.\text{nm}$ [22], $214,4 \text{ cm}^{-1}.\text{nm}$ [23], $218,3 \text{ cm}^{-1}.\text{nm}$ [24], $217,8 \text{ cm}^{-1}.\text{nm}$ [25], associées à des constantes B respectivement de $12,5 \text{ cm}^{-1}$, $18,7 \text{ cm}^{-1}$, $15,9 \text{ cm}^{-1}$, $15,7 \text{ cm}^{-1}$. De leur côté Fantini et al [9] déduisent une dépendance de la loi RBM avec le caractère métallique ou semi-conducteur des nanotubes de carbone, respectivement :

$$\omega_{RBM} = \frac{218}{d_t} + 17 \text{ et } \omega_{RBM} = \frac{223}{d_t} + 10.$$

La nécessité d'ajouter un terme additif pour rendre compte des observations expérimentales a tout d'abord été expliquée par l'interaction entre tubes dans les faisceaux de nanotubes. Comme on peut l'observer sur la figure 2.7 en symboles vides, la fréquence des modes de respiration dans le cas d'un nanotube en faisceau est supérieure à celle du même nanotube isolé [20, 26]. Richter et Eklund [27] montrent de manière théorique que pour un nanotube mono-feuillet de 1,5 nm de diamètre, un déplacement du mode de respiration de 7 à 10 % vers les hautes fréquences est attendue en raison de l'interaction tube-tube dans le faisceau. Plus généralement l'augmentation de fréquence attendue se situe entre 6 et 21 cm^{-1} [20, 27-29]. Cette nouvelle forme de dépendance de $\omega_{RBM}(d_t)$ rend bien compte de l'interaction dans les faisceaux de nanotubes. Toutefois une relation de cette forme semble également valide pour les nanotubes isolés en solution [30] ou bien encore déposés sur substrat [17], ce qui semble confirmer l'hypothèse que le terme additif rend plus généralement compte de l'interaction d'un nanotube avec son environnement.

De ce fait mettre au point une relation intrinsèque aux nanotubes nécessite de les isoler au mieux de leur environnement. Dans ce sens une étude a été menée par Liu et al [31] sur des nanotubes individuels suspendus sous vide. La loi RBM qui en est déduite est de la forme :

$$\omega_{RBM} = \frac{228}{d_t} \quad (2.8)$$

La relation obtenue sur des tubes *a priori* sans interaction ne présente pas de terme additif laissant penser que l'hypothèse suivant laquelle le terme B serait une conséquence de l'interaction avec l'environnement est la bonne.

Dans ce travail toutes les études se feront sur des nanotubes en faisceau. Nous utiliserons par conséquent une relation affine pour obtenir les diamètres des nanotubes sondés. Pour plus de clarté, celle-ci sera mentionnée au cours de la discussion où nous en avons besoin.

Remarques : Au vu de la quantité importante de lois RBM reportées dans la littérature, il est difficile d'affirmer que l'une d'entre elles est la bonne. Toutefois, elles mettent toutes en avant une relation de proportionnalité de la fréquence de vibration des RBM avec l'inverse du diamètre des nanotubes. Et dans la gamme habituelle de diamètre pour les nanotubes mono-parois, toutes ces relations donnent des résultats très similaires et tout à fait satisfaisants. D'autre part, dans la section précédente nous évoquons la dépendance avec le diamètre et la chiralité de l'énergie des transitions optiques dans les nanotubes de carbone. L'énergie d'excitation d'un nanotube peut par conséquent être reliée de manière directe à la fréquence de vibration de son mode radial de respiration. L'étude de ce mode est, par ces considérations, une sonde très intéressante et très puissante des propriétés structurales des nanotubes de

carbone (figure 2.9.b).

2.2.1.2 Les modes tangentiels

Les modes dans la gamme $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ sont associés à des élongations de la liaisons C-C le long de la paroi d'un nanotube faisant d'eux des modes tangentiels. Ces modes de vibration sont également qualifiés de modes G dans les nanotubes en raison de leur similitude avec le mode principal dans le graphite situé à 1582 cm^{-1} (symétrie E_{2g}). Ceci étant, des modes de symétries différentes sont également actifs dans cette gamme de fréquences pour les nanotubes de carbone. En effet, en considérant le nanotube de carbone comme un cristal 1D infini, la théorie des groupes prévoit six modes tangentiels actifs en spectroscopie Raman pour les nanotubes chiraux : deux modes de symétries A_1 , deux modes de symétries E_1 et deux modes de symétries E_2 [32]. En raison de leur haut degré de symétrie, seuls trois modes sont actifs pour les nanotubes achiraux et sont associés respectivement aux symétries A_{1g} , E_{1g} et E_{2g} [32].

Des études en polarisation ZZ, c'est-à-dire avec une lumière incidente polarisée parallèlement à l'axe du tube et une lumière diffusée également mesurée parallèlement au tube, ont montré que seuls deux modes sont actifs pour les nanotubes achiraux [33] : un mode LO (longitudinal optique) le long de l'axe du nanotube et un mode TO (transverse optique) le long de la circonférence du nanotube (figure 2.8). Dans le cas des tubes chiraux, l'appellation de modes TO et LO n'est pas parfaitement juste car les vibrations ne se font pas rigoureusement suivant l'axe du tube ou perpendiculairement. Néanmoins, une majorité de personne conserve cette appellation y compris pour les nanotubes chiraux, c'est pourquoi nous utiliserons parfois cette dénomination dans la suite de ce travail. Ces modes peuvent également être nommés en fonction de leur position relative, la partie haute fréquence des modes G sera alors qualifiée de mode G^+ tandis que la partie basse fréquence est nommée G^- .

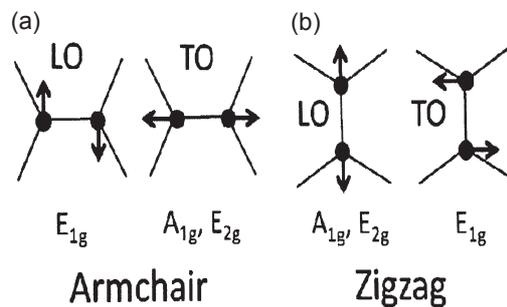


Figure 2.8 – Modes de vibration LO et TO : (a) Nanotube chaise , (b) Nanotube zig-zag [34]

Des calculs basés sur la méthode de repliement de zone ne prévoient pas de forte dépendance des modes G avec la structure et plus particulièrement le diamètre des nanotubes [35].

Cette faible dépendance des propriétés des modes G avec la structure n'est cependant pas en bon accord avec les observations expérimentales [33]. Plus récemment des calculs basés sur des méthodes de théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT) [36] permettent de rendre compte de la dépendance des modes LO et TO avec le diamètre. Ces méthodes tenant explicitement compte du couplage électrons-phonons, elles ont également permis de mettre en évidence une forte dépendance des modes LO et TO avec les propriétés électroniques des nanotubes, c'est-à-dire en fonction de leur caractère semi-conducteur ou métallique. Les deux informations principales apportées par ces méthodes de calcul sont que [36, 37] :

- Le mode LO des nanotubes semiconducteurs est à plus haute fréquence que le mode TO ($\omega_{LO}^{SC} > \omega_{TO}^{SC}$). L'observation inverse est faite pour les nanotubes métalliques ($\omega_{LO}^M < \omega_{TO}^M$).
- Le mode TO présente la plus forte dépendance en diamètre pour les nanotubes semi-conducteurs alors que c'est le mode LO dans le cas des nanotubes métalliques. En résumé, c'est le mode à plus basse fréquence G^- qui est le plus influencé par le diamètre.

La bande G des nanotubes chiraux semi-conducteurs présente deux composantes LO et TO (respectivement G^+ et G^-). La bande LO est systématiquement mesurée aux environs de 1590 cm^{-1} et ne présente par conséquent que très peu de dépendance avec la structure du nanotube. En revanche la fréquence de la bande TO est influencée par le diamètre. Cette dépendance, calculée par Piscanec et al [38] pour les nanotubes semi-conducteurs, est de la forme :

$$\omega_{TO}^{SC} = 1579 - \frac{25,16}{d_t^2} \quad (2.9)$$

La comparaison de cette dépendance calculée est en très bon accord avec les observations expérimentales faites par M. Paillet et al [39] sur nanotubes individuels.

Pour les nanotubes métalliques l'expérience montre que le mode de plus basse fréquence LO présente un profil asymétrique et particulièrement large (figure 2.9 autour de 2 eV). Les ajustements de ce pic conduisent à un profil atypique associé à un processus de Breit-Wigner-Fano [29, 40] vérifiant l'équation :

$$I_{BWF}(\omega) = I_0 \frac{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/q\Gamma]^2}{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/\Gamma]^2} \quad (2.10)$$

Avec ω_{BWF} et Γ respectivement la fréquence et la largeur de la composante Breit-Wigner-Fano. L'interprétation de ce processus est attribuée à un couplage du mode de phonon avec un continuum d'excitation électronique [37, 41]. La force de ce couplage est alors définie par le terme $1/q$ de l'expression précédente. Pour rendre compte théoriquement des fréquences

et profils des modes de vibration dans les nanotubes métalliques mesurés expérimentalement, il faut introduire des effets dynamiques dans le calcul DFT. Il a en effet été montré que l'approximation adiabatique (ou approximation de Born-Oppenheimer) n'était pas valide dans les nanotubes de carbone métalliques [38]. Il en résulte l'apparition d'une anomalie de Kohn au point Γ et K de la relation de dispersion de phonons. Dans un métal ou un semi-métal, les vibrations du réseau d'ions sont partiellement écrantées par les électrons de la bande de conduction. Il en ressort que l'énergie de vibration des ions du réseau s'en trouve diminuée, ce qui se traduit par un abaissement de fréquence des modes de vibration. Les modèles prenant en compte des effets dynamiques sont en bon accord avec l'expérience [42], contrairement aux modèles adiabatiques qui ont tendance à surestimer la fréquence de vibration des modes G.

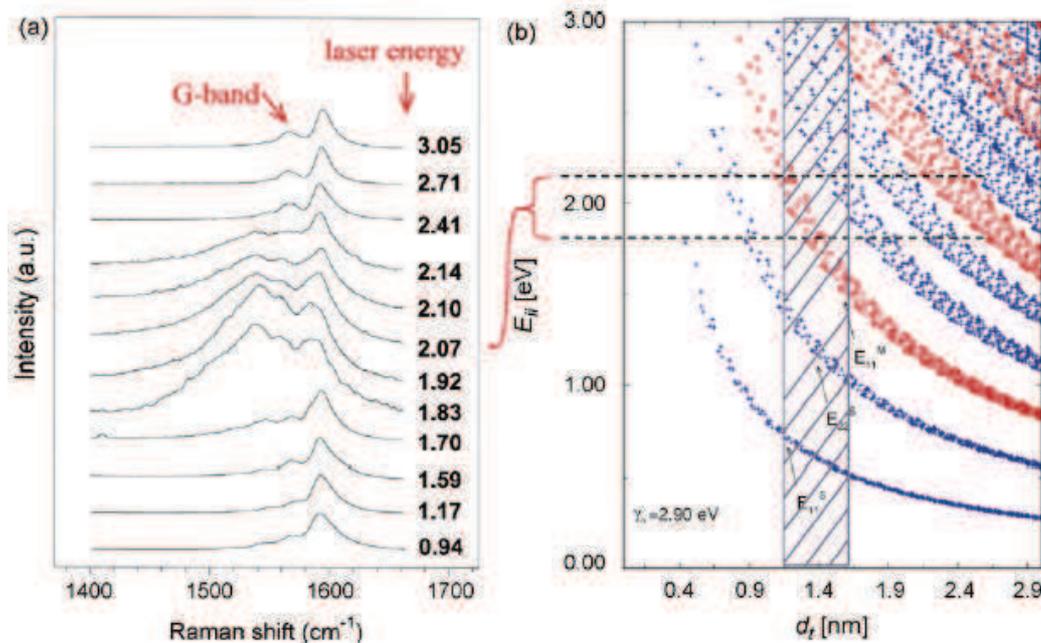


Figure 2.9 – (a) Spectres Raman des modes G d'un échantillon de nanotubes en faisceau; (b) Diagramme de Kataura : Les croix Bleues correspondent à des nanotubes semi-conducteurs; Les cercles rouges sont associés à des nanotubes métalliques. Autour de 2 eV, pour des nanotubes de diamètre moyen de 1,4 nm seuls les nanotubes métalliques sont résonnants [6], ce qui explique le profil BWF du mode G^- .

L'influence qu'a le couplage électron-phonon sur les modes G, tant en terme de position qu'en terme de profil, va faire de ces modes une sonde idéale pour l'étude des modifications des propriétés électroniques des nanotubes et plus particulièrement du dopage (transfert de charge). Cette partie sera plus amplement développée dans la section suivante.

2.2.1.3 Les modes de défauts

D'autres modes intéressants, actifs en spectroscopie Raman des nanotubes de carbone, sont le mode D et le mode 2D. Les bandes D et 2D s'observent dans des gammes de fréquences allant respectivement de 1250 cm^{-1} à 1450 cm^{-1} et de 2500 cm^{-1} à 2900 cm^{-1} pour des énergies d'excitation laser allant de 1 eV à 4,9 eV [32].

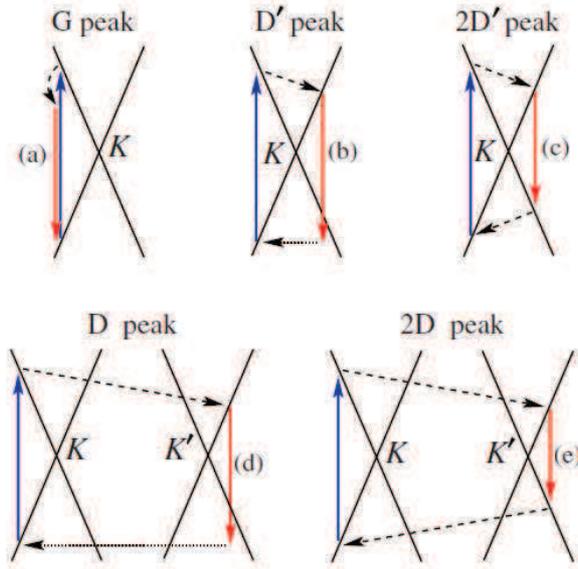


Figure 2.10 – Principaux processus de résonance donnant naissance aux modes : G (a) ; D' (b) ; 2D' (c) ; D (d) et 2D (e) [43]. Pour une description plus détaillée, le lecteur peut se reporter à la référence [44].

Le mode D est dû à un mode de respiration des six atomes de carbone d'un cycle et nécessite un défaut pour être activé, d'où sa dénomination de mode D pour mode de défauts. Il s'active par un processus de double résonance inter-vallée comme illustré sur la figure 2.10 et est fortement dispersif avec l'énergie d'excitation [43,45]. Les défauts permettant l'activation de ce mode peuvent être des atomes substitutionnels, des lacunes dans le réseau hexagonal ou encore des effets de tailles finies comme l'extrémité d'un nanotube, et plus généralement tout ce qui provoque une diminution de la symétrie cristalline. Tous ces défauts sont liés à la structure du nanotube et l'intensité de la bande D est proportionnelle à la densité de défauts dans la paroi d'un nanotube. C'est pourquoi l'étude de la bande D est couramment utilisée comme sonde de la qualité cristalline d'un échantillon.

Le mode 2D est le second ordre du mode D, c'est à dire que $\omega_{2D} \simeq 2\omega_D$ (où ω_{2D} est la fréquence de vibration du mode 2D et ω_D est la fréquence de vibration du mode D). Ce mode provient d'un processus de double résonance, également inter-vallée, où la conservation du moment est satisfaite par deux phonons de vecteur d'onde opposés (\vec{q} et $-\vec{q}$). Par conséquent ce mode n'a pas besoin de défauts pour être actif, et est de ce fait intrinsèque au nanotube,

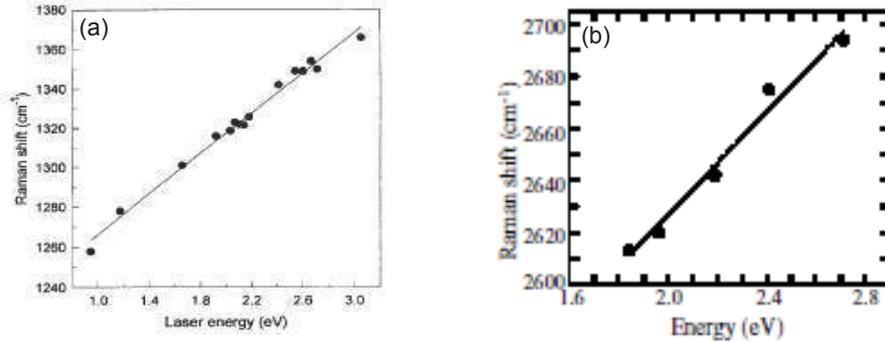


Figure 2.11 – Evolution avec la longueur d’onde du laser de la position de la : (a) bande D [32]; (b) bande 2D [46].

tout comme peuvent l’être les modes G et les RBM. En conséquence, le mode 2D sera toujours présent dans les spectres Raman de nanotubes de carbone sans avoir besoin de la présence de défauts. A l’image du mode D, le mode 2D est dispersif en énergie [46-48] (figure 2.11).

Des observations expérimentales récentes, faites sur de nanotubes individuels, ont montrés que la fréquence de ces modes est sensible au diamètre [49] et à la chiralité [50] du nanotube.

2.2.2 Interaction nanotubes-environnement : influence sur les spectres Raman

Ce travail de thèse va s’orienter en grande partie autour de l’étude de systèmes hybrides à base de nanotubes de carbone mono-feuillets par spectroscopie de diffusion Raman, et plus particulièrement sur les interactions entre les éléments intercalés et/ou encapsulés et les nanotubes de carbone. Le choix d’utiliser abondamment la spectroscopie Raman pour cette étude vient du fait qu’au vu de leur structure quasi-1D et de leur paroi mono-atomique, les propriétés électroniques et vibrationnelles des nanotubes de carbone mono-feuillets sont extrêmement sensibles aux interactions avec leur environnement. Il est donc assez intuitif de penser que la modification des propriétés des nanotubes va se répercuter sur les modes de vibration sondés par spectroscopie de diffusion Raman. Il est alors pertinent de se pencher sur les possibles modifications des spectres Raman avec la fonctionnalisation afin de comprendre au mieux ce qui se passe dans les systèmes que nous allons étudier.

En accord avec la littérature (que nous discuterons par la suite), les interactions ou phénomènes que nous pouvons attendre dans nos systèmes hybrides sont de plusieurs sortes :

- interactions dispersives de type van der Waals;
- interaction entre électrons π (π -stacking);

- transfert de charge ou d'énergie ;
- pas d'interaction.

Dans le cas où aucune interaction significative n'aurait lieu entre les deux systèmes, on attend des spectres Raman des systèmes hybrides qu'ils consistent en la superposition des spectres Raman des éléments pris séparément. Aucune modification des modes des nanotubes n'est attendue dans ce cas.

En revanche, nous avons déjà fait mention par exemple de la modification de fréquence des modes radiaux de respiration en raison de l'interaction de type van der Waals entre tubes dans les faisceaux. Des effets tout à fait similaires ont également été observés pour le même type d'interaction entre des nanotubes de carbone individualisés et le substrat sur lesquels ils étaient déposés. Plus généralement, les modes de vibrations des nanotubes de carbone sont modifiés dès qu'une interaction mécanique vient contraindre les parois des nanotubes. D'autre part, de nombreuses études montrent que les conditions de résonance des nanotubes de carbone sont changées par le dopage de ces derniers. Dans ce cas, une perte d'intensité de tous les modes Raman associée à cette perte des conditions de résonance et un déplacement en fréquence des modes tangentiels sont systématiquement observés. On notera que le sens du déplacement des modes G est différent que l'on considère un dopage des nanotubes de type n (par électrons) ou de type p (par trous).

2.2.2.1 Effets des interactions dispersives et de l'application de contraintes mécaniques

Nous avons vu précédemment que sous l'effet d'interactions de type van der Waals entre les tubes dans un faisceau, le mode radial de respiration était déplacé vers les hautes fréquences. Cependant, l'expérience montre qu'aucune modification dans la position des modes G n'est observée en raison d'une agrégation en faisceau. Cela laisse penser qu'une interaction unidirectionnelle n'induit pas de contrainte sur les déplacements perpendiculaires à l'axe d'application de celle-ci. D'où l'observation d'une modification de la fréquence de vibration du mode radial qui est parallèle à l'interaction alors que les modes tangentiels ne sont pas affectés. Dans ce sens, une étude en température, menée par Levshov et al [51], a montré que sous l'effet d'un refroidissement, les modes G de nanotubes de carbone mono-feuillets dispersés dans de la gelatine subissaient un déplacement vers les hautes fréquences sans toutefois voir de modification de la fréquence du RBM (figure 2.12). Le coefficient de dilatation thermique des nanotubes est de l'ordre de $-5.10^{-6} K^{-1}$ tandis que celui de l'eau est très faiblement négatif en dessous de 60K et varie linéairement ensuite entre 60 et 200K de 0 à $+4.10^{-5} K^{-1}$ [52]. C'est pourquoi, les auteurs expliquent les effets observés sur les modes G comme l'application d'une contrainte uni-axiale de compression sur les nanotubes dans le sens

de leur longueur, contrainte induite par la différence de coefficient de dilatation thermique entre les nanotubes et la matrice de gélatine composée en majorité d'eau.

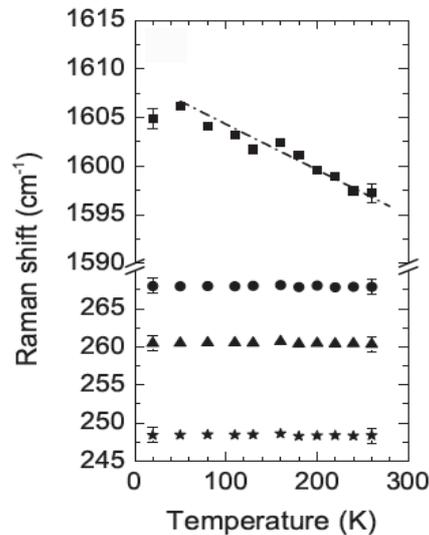


Figure 2.12 – Positions des modes radiaux de respiration (pour différents diamètres de nanotubes) et des modes G en fonction de la température de l'échantillon de nanotubes dans la gélatine [51]. La contrainte de compression imposée aux nanotubes, suivant leur longueur, augmente à mesure que la température diminue.

Dans un autre registre, les études des propriétés vibrationnelles des nanotubes sous pression [53-55] montrent expérimentalement que sous l'effet de l'augmentation de pression les modes G et RBM se déplacent vers les hautes fréquences (figure 2.13). Cette observation faite sur des nanotubes en faisceau, contraints de manière uniforme et anisotrope, semble confirmer le fait que la modification de fréquence des différents modes est sélective et provoquée par une contrainte appliquée dans le sens de déplacement des atomes correspondant à ces modes.

On peut tirer comme conclusion de ces études sous contraintes mécaniques, que le déplacement en fréquence des modes de vibrations, observé sur les spectres Raman de nanotubes de carbone mono-feuillets, nous permet d'identifier la direction d'application des interactions. Si le mode radial de respiration ou les modes G sont affectés de manière dissociée, on pourra en déduire que l'interaction est respectivement perpendiculaire ou tangentielle à la paroi des tubes. Un déplacement couplé des deux types de modes nous indiquera une interaction anisotrope, à l'image de ce qui est observé sous condition de pression hydrostatique.

2.2.2.2 Dopage et renormalisation de l'énergie de phonon

L'expérience montre que les propriétés électroniques des nanostructures carbonées, comprenant les nanotubes de carbone, sont très sensibles au dopage. Cela inclut le transfert de

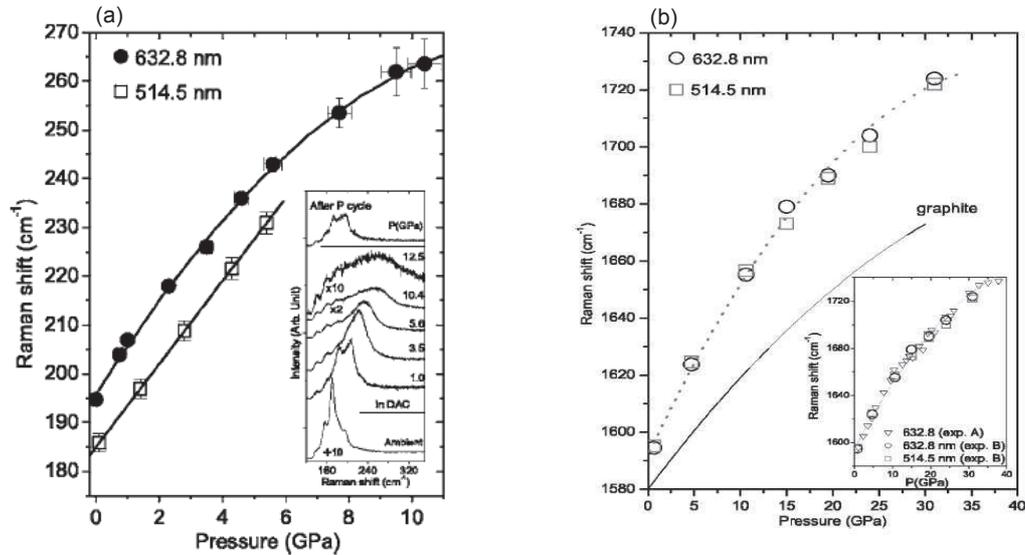


Figure 2.13 – Evolution, en fonction de la pression, de la fréquence : (a) Du mode radial de respiration ; (b) Des modes G [55].

charge par des molécules ou éléments chimiques adsorbés, le dopage électrostatique par effet de champ, ou encore le dopage par interaction avec un substrat. Ces modifications des propriétés électroniques vont avoir un effet significatif sur les modes de vibration des nanotubes de carbone. Dans certains cas particuliers, l'observation des modifications des spectres Raman pourra nous permettre de remonter au type de dopage subi par les nanotubes de carbone.

L'expérience montre que le dopage des nanotubes de carbone par des éléments comme les alcalins et les halogènes est très efficace [56, 57]. L'adsorption d'éléments comme les halogènes et par certaines molécules fortement électro-déficientes, conduit à de forts dopages de type p pour le nanotube, ce qui correspond à un dopage par trous. Dans ce cas, c'est le nanotube qui donne une partie de sa charge. Ce type de dopage mène systématiquement à une augmentation des fréquences de vibration des modes tangentiels [56, 58, 59] (figure 2.14). Dans un premier temps, on peut expliquer ce déplacement des modes G vers les hautes fréquences par la diminution de l'écrantage électronique en raison de la perte, pour les nanotubes, d'une partie de leur charge, ce qui provoque une stabilisation des liaisons C-C, entraînant de ce fait une augmentation de l'énergie de phonon.

D'autre part, le dopage par les éléments alcalins, qui sont de forts donneurs d'électrons, est de type n. Une étude Raman in-situ du dopage de nanotubes de carbone par du rubidium [60] montre que le dopage par l'ajout d'électrons va avoir pour effet de faire augmenter la fréquence des modes G pour des taux de dopage faibles, puis à mesure que le taux de dopage augmente la fréquence de vibration va diminuer jusqu'à atteindre une valeur plus faible que celle du nanotube non dopé [60]. Cette observation expérimentale est parfaitement

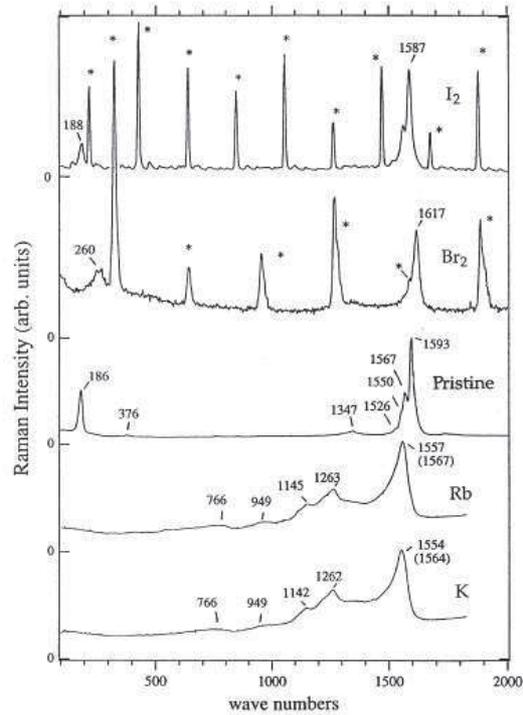


Figure 2.14 – Spectres Raman de nanotubes de carbone monofeuillets dopés par différents éléments [56]. De haut en bas : nanotubes dopés à l’Iode (I_2), dopés au Brome (Br_2), non dopés, dopés au Rubidium (Rb) et dopés au Potassium (K).

illustrée théoriquement par Lazzeri et Mauri pour le graphène dans le cadre de calculs par DFT [61] (figure 2.15). Pour des taux importants, le dopage de type n est l’effet dominant et provoque de ce fait une diminution de l’énergie de phonon des modes tangentiels [56,60] (figure 2.14). Cette diminution de l’énergie de phonon s’explique bien par le peuplement des niveaux d’énergie moléculaires anti-liants (essentiellement le niveau π^*) qui conduit à une diminution des constantes de force des liaisons chimiques, ce qui se traduit par un déplacement des modes tangentiels vers les basses fréquences. D’autre part, la phase d’augmentation de fréquence, pour des faibles taux de dopage, suggère qu’au moins un phénomène s’oppose par ses effets à la diminution attendue de fréquence des modes tangentiels sous condition de dopage de type n.

Nous avons vu précédemment que l’énergie des modes tangentiels, pour les nanotubes métalliques, était renormalisée en raison du couplage électron-phonon et de l’apparition d’une anomalie de Kohn au point Γ liée à la non-adiabaticité des phénomènes dans ce type de tubes. La renormalisation dans la théorie des perturbations prévoit une réduction de l’énergie de phonon maximum pour les nanotubes métalliques intrinsèques, c’est-à-dire non dopés. Cependant, au cours du dopage, le couplage électron-phonon est modifié [62], ce qui conduit systématiquement à une diminution de l’intensité de la renormalisation de l’énergie de phonon. Il en ressort que diminuer l’intensité de la renormalisation de l’énergie avec le dopage

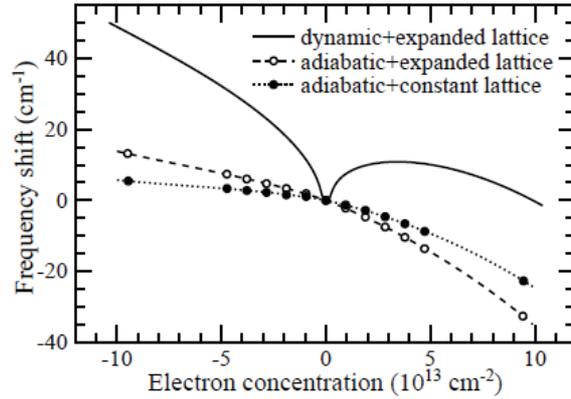


Figure 2.15 – Evolution de la fréquence de la bande G du graphène sous conditions de dopage, calculée par DFT en fonction de la concentration en électrons [61]. Seul le modèle en trait plein tient compte des effets non adiabatiques.

provoque une augmentation relative de la fréquence de vibration des modes tangentiels par rapport aux mêmes modes dans le système non dopé. Il y a donc bien compétition entre la diminution de l'énergie de phonon liée au peuplement des orbitales π^* et l'augmentation induite par la renormalisation. On comprend alors que pour les faibles taux de dopage de type n, les effets liés à la renormalisation de l'énergie de phonon l'emportent sur les effets du dopage lui-même, ce qui conduit dans un premier temps à l'augmentation de fréquence observée aussi bien expérimentalement par Bendiab et al [60] que théoriquement par Lazzeri et al [61]. A mesure que la quantité d'électrons augmente avec le dopage, les effets liés à ce dernier se font de plus en plus intenses et viennent dans un premier temps compenser les effets de renormalisation d'énergie de phonon avant de devenir dominants. Il en ressort que, pour des dopages plus importants, une diminution relative de la fréquence des modes tangentiels est observée (figure 2.15). Notons que tous les phénomènes discutés ici se produisent également dans le cadre d'un dopage de type p. Seulement dans ce cas, la renormalisation de l'énergie de phonon et la diminution de l'écrantage électronique, induite par la perte d'électrons, conduisent tous deux à une augmentation de fréquence. Il en résulte simplement un déplacement global des modes G vers les hautes fréquences pour ce type de dopage.

Le couplage électron-phonon étant faible dans les nanotubes semi-conducteurs, on ne s'attend pas à observer d'effets significatifs pour ces derniers. Cependant Tsang et al [62] ont montré théoriquement, dans la limite des faibles taux de dopage, que le déplacement des modes G des nanotubes semi-conducteurs vers les hautes fréquences est même supérieur à celui de nanotubes métalliques pour les mêmes taux de dopage. Ceci semble d'autant plus vrai pour les nanotubes de grand diamètre. Cette particularité s'explique par le fait qu'à l'image des nanotubes métalliques, l'approximation adiabatique n'est plus valide dans les nanotubes semi-conducteurs dopés [63-65].

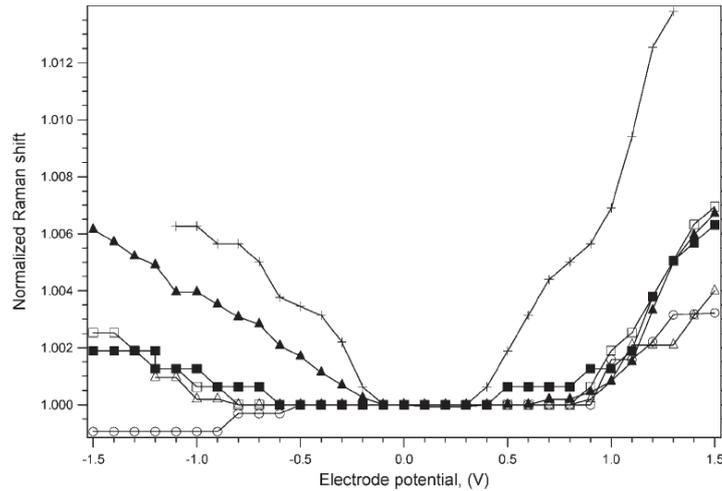


Figure 2.16 – Déplacement du mode G^+ de nanotubes de carbone semi-conducteurs dopés électrostatiquement [66] : les carrés vides et pleins sont correspondent au nanotube dont le RBM est à 135 cm^{-1} respectivement pour une énergie laser de 1,70 et 1,68 eV. Les cercles vides, les triangles vides, les triangles pleins et les croix correspondent aux tubes dont les RBM sont à 175, 145, 125 et 120 cm^{-1} , respectivement, de diamètre de plus en plus grand ($\omega \sim \frac{1}{d}$).

Une étude par dopage électrostatique menée par Kalbac et al [66] met en avant une dépendance avec le diamètre du phénomène de renormalisation de l'énergie de phonon, en accord avec ce qui avait été observé par Tsang et al [62]. Dans la limite des faibles taux de dopages n ou p, ils montrent expérimentalement que le déplacement des modes G se fait systématiquement vers les hautes fréquences, en accord avec les effets de renormalisation attendus. Cependant, dans le cas particulier d'un nanotube de petit diamètre dopé n, ils observent uniquement un déplacement vers les basses fréquences, suggérant que la modification de la renormalisation de l'énergie de phonon serait plus faible pour les nanotubes de petits diamètres. De plus on observe, sur la figure 2.16, que l'amplitude du déplacement des modes G augmente avec l'augmentation du diamètre des nanotubes. L'expérience semble mettre en évidence le fait que la renormalisation dépend fortement du diamètre du nanotube considéré. En particulier pour les nanotubes de petits diamètres, cet effet de renormalisation semble nettement moins intense que les effets liés au ramollissement des liaisons C-C. C'est pourquoi seul un déplacement des modes G vers les basses fréquences est observé. L'observation d'un déplacement de la bande G vers les basses fréquences semble de ce fait indiquer de manière non ambiguë un dopage de type n. Pour les nanotubes de grand diamètre où la renormalisation est plus forte, l'étude de la bande G sous conditions de dopage de type n peut se révéler plus complexe. En effet, la compétition entre modifications des constantes de force et renormalisation est telle qu'il est difficile de conclure quand à la nature du dopage. Il sera particulièrement difficile de discriminer entre dopage de type n et de type p pour les

faibles taux si l'on se fie uniquement à l'étude de la bande G.

Une modification de profil est attendu pour les modes 2D [65, 67], cependant aucune modification en fréquence n'est observée ni attendue pour ces derniers ou pour le mode radial de respiration [67, 68]. Par contre, la perte de résonance progressive liée à l'augmentation du dopage va avoir pour effet systématique de faire chuter l'intensité de tous les modes Raman. La diminution du couplage électron-phonon induite par le dopage aura aussi pour effet de diminuer l'intensité du profil Breit-Wigner-Fano des nanotubes métalliques [69].

Remarques : Il est important de noter que des phénomènes autres que des contraintes mécaniques ou des transferts de charge peuvent être à l'origine des modifications observées dans les spectres Raman des nanotubes de carbone. En effet, les variations de température de l'échantillon peuvent également avoir un impact important sur les propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone. Une diminution de fréquence de vibration des différents modes de phonon est généralement observée sous l'effet d'une élévation de température, alors qu'on observe une augmentation de fréquence dans le cadre d'un refroidissement [52, 70]. Par contre, il semble que la variation de fréquence en fonction de la température soit identique pour les modes G et les modes radiaux de respiration [71] (figure 2.17).

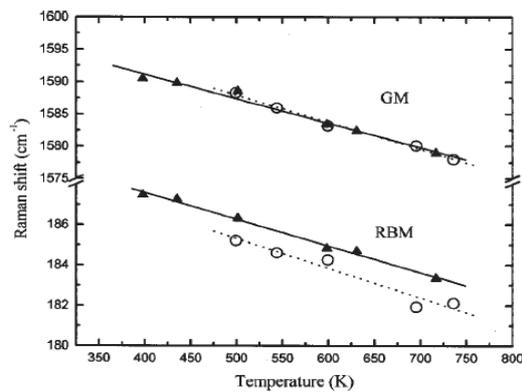


Figure 2.17 – Position des modes G et RBM en fonction de la température de l'échantillon [71].

En parallèle des déplacements en fréquence des modes de vibration, une modification de la largeur de ces derniers est également attendue. La diminution des interactions phonon-phonon en diminuant la température est responsable d'un affinement des modes tandis que l'effet inverse est prévu quand la température augmente [72]. D'autre part, en conséquence de la variation d'énergie des transitions optiques avec la température [73], pour une longueur d'onde donnée et une puissance laser fixe, l'intensité des modes observées par spectroscopie Raman pourra également s'en trouver modifiée.

2.3 Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que le caractère résonnant de la spectroscopie de diffusion Raman des nanotubes de carbone fait de cette dernière une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des nanotubes de carbone. D'autre part, l'étude de certains modes Raman permet d'obtenir des information structurales (RBM) pendant que d'autres nous renseignent sur les propriétés électroniques (modes G). En complément, nous avons vu que les modifications des spectres Raman des nanotubes de carbone peuvent être corrélés aux interactions qui leur ont donné naissance. Nous pourrions en conséquence, par l'étude de la spectroscopie de diffusion Raman, tenter de remonter aux interactions qui ont lieu dans nos systèmes hybrides.

Chapitre 3

La spectroscopie d'absorption des rayons X : concepts et méthode d'analyse appliqués à un composé de référence (RbC_8)

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique précieuse dans l'étude de l'arrangement local d'un élément donné. Ce chapitre va consister en premier lieu à l'introduction des concepts nécessaires à la compréhension des expériences d'absorption de rayons X et plus particulièrement des phénomènes responsables du signal dans la partie EXAFS. Nous montrerons ensuite comment extraire et analyser les données sur un composé modèle de graphite dopé à saturation par du rubidium. Cette dernière partie nous permettra également de définir quelques paramètres fixes que nous utiliserons dans la partie consacrée à l'intercalation de rubidium dans les faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillets.

3.1 Introduction

La spectroscopie d'absorption des rayons X consiste à mesurer la variation du coefficient d'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Un balayage en énergie est effectué autour de l'énergie d'un seuil d'absorption de l'élément dont on souhaite connaître les caractéristiques structurales et électroniques. Le seuil d'absorption est la limite basse en énergie permettant des transitions électroniques. Il se caractérise par une augmentation abrupte du coefficient d'absorption autour d'une énergie caractéristique de l'élément absorbant. Le phénomène physique à l'origine de la variation du coefficient d'absorption est

l'absorption d'un photon X par un atome central (ou absorbeur), suivi par la promotion d'un électron de cœur vers un état d'énergie supérieure.

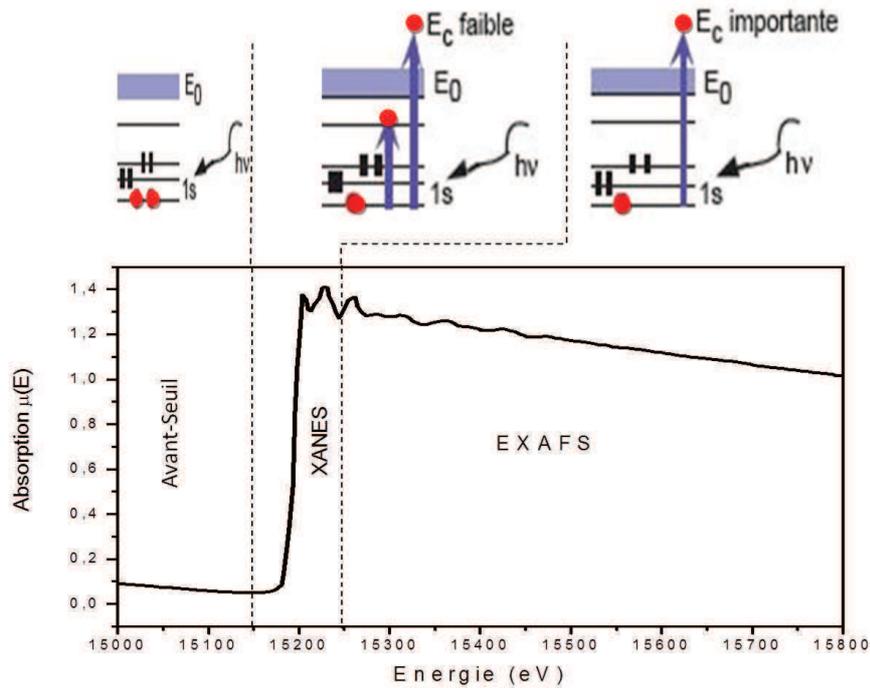


Figure 3.1 – Spectres d'absorption du Composé RbC_8 au seuil K du Rubidium.

La figure 3.1 représente un spectre classique d'absorption de rayons X au seuil K du rubidium, sur lequel on distingue trois domaines :

- l'avant-seuil ;
- le domaine du XANES (X-Ray absorption Near Edge Structure) ;
- le domaine de l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine structure).

Dans le domaine de l'avant-seuil, l'énergie du photon X incident est insuffisante pour promouvoir un électron de cœur vers des états électroniques liés ou non.

Le domaine du XANES s'étend de quelques eV avant le seuil jusqu'à quelques dizaines d'électronvolts après le seuil (typiquement 50 eV). Dans ce domaine en énergie, les transitions électroniques se font d'un niveau d'énergie de cœur vers des états liés du matériau, et vers des états du continuum avec une énergie cinétique faible. La variation de l'absorption dans cette zone est en ce sens à la fois liée à la structure locale autour de l'atome central et aux propriétés électroniques de ce dernier. Dans ce domaine, l'excitation crée une paire électron-trou profond. Le libre parcours moyen de l'électron (défini dans la section suivante) est ici important.

Au-delà, le domaine EXAFS peut s'étendre jusqu'à 1000 ou 2000 eV après le seuil. Ce

domaine correspond à une gamme en énergie supérieure à l'énergie d'ionisation, c'est-à-dire à une énergie suffisante pour extraire un électron d'un niveau de cœur vers le continuum d'états électroniques. Ici à l'inverse de la partie XANES, le libre parcours moyen élastique du photo-électron est faible. L'énergie cinétique du photo-électron est $E_c = E - E_0$, où E est l'énergie du photon incident et E_0 est l'énergie d'ionisation (seuil d'absorption). Dans cette zone le coefficient d'absorption présente des oscillations qui contiennent des informations structurales sur l'arrangement local de l'atome absorbeur. Elles sont appelées oscillations EXAFS.

3.2 Les oscillations EXAFS

Nous allons porter une attention toute particulière à la présentation de la partie EXAFS des spectres d'absorption des rayons X. Nous utiliserons cette technique dans la troisième partie pour l'étude de l'arrangement local du rubidium dans les nanotubes de carbone.

3.2.1 Phénoménologie et formalisme

La théorie des oscillations EXAFS est basée sur la dualité onde-corpuscule. En effet, le photo-électron émis par l'atome central peut être considéré soit comme un corpuscule excité depuis un niveau de cœur soit comme une onde sphérique qui se propage dans le matériau. Si on considère un atome absorbeur isolé, c'est-à-dire un atome sans voisins, un gaz monoatomique très dilué par exemple, l'onde ne pourra pas être rétrodiffusée par les atomes voisins de l'atome absorbeur. On attend donc du coefficient d'absorption qu'il présente une décroissance monotone après seuil [74]. C'est ce que nous observons sur la figure 3.2.

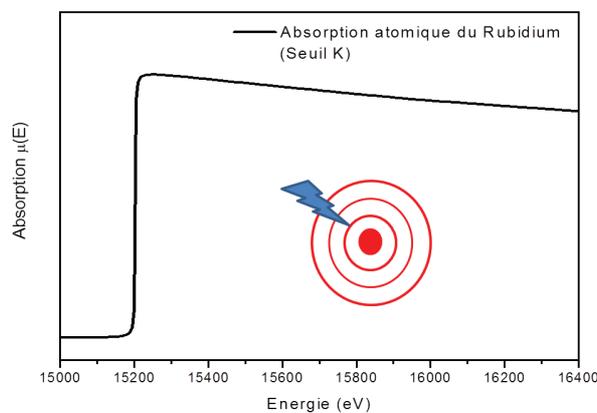


Figure 3.2 – Absorption atomique d'un atome de rubidium isolé.

En revanche lorsque l'atome étudié possède un arrangement local, le photo-électron peut être diffusé par les atomes voisins [75-77]. Il y a dans ce cas des interférences entre l'onde sortante de l'atome central et les ondelettes rétrodiffusées par les atomes environnants. Ces interférences ont pour effet de moduler le coefficient d'absorption du matériau et sont responsables des oscillations qui apparaissent après seuil. C'est ce que nous pouvons observer sur le spectre d'absorption des rayons X du composé d'intercalation RbC_8 (figure 3.3). Ces oscillations EXAFS étant directement liées à la structure locale autour de l'atome absorbeur, leur étude permet d'accéder aux paramètres structuraux de l'échantillon contenant ce dernier.

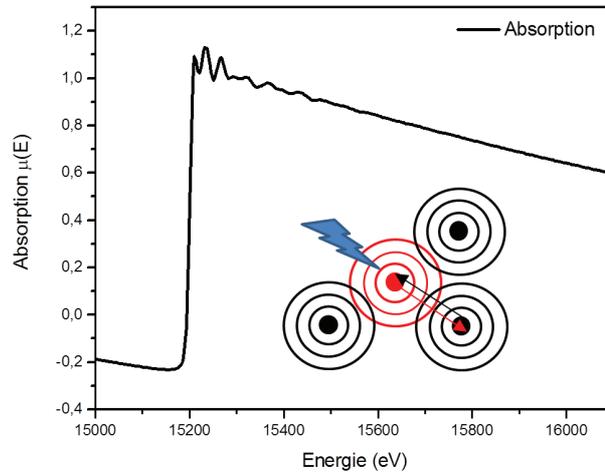


Figure 3.3 – Spectre d'absorption au seuil K du rubidium dans un composé d'intercalation du graphite de stoechiométrie RbC_8 . Après seuil on peut observer des oscillations reliées à l'environnement local de l'atome de rubidium absorbeur.

Afin d'identifier les paramètres relatifs aux différents chemins de diffusion et de se faire une idée du formalisme associé au phénomène d'oscillations EXAFS, il est important d'introduire la formule standard de l'EXAFS au seuil K [78].

$$k\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \left[\frac{N_i}{r_i^2} |f_i(\pi, k, r)| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2\left(\frac{r_i}{\lambda(k)}\right)} \sin(2kr_i + 2\delta_i(k) + \phi_i(k)) \right] \quad (3.1)$$

Nous allons tenter d'explicitier brièvement l'origine des termes de cette équation. L'idée ici est de comprendre le formalisme de manière phénoménologique, il n'est pas question de redémontrer totalement cette relation.

Commençons par montrer le lien entre l'absorption atomique et le signal EXAFS. On sait que l'absorption d'un élément donné est proportionnelle à la section efficace d'absorption

de celui-ci. Notons σ_{eff} cette section efficace, on a alors :

$$\mu \propto \sigma_{eff} \quad (3.2)$$

D'autre part, la section efficace d'absorption est proportionnelle à la probabilité pour un photon X d'être absorbé par unité de temps. La règle d'or de Fermi montre que cette probabilité est proportionnelle au carré du terme d'interaction photon-électron $|(\langle i | H | f \rangle)|^2$ [79]. Ainsi :

$$\mu \propto |\langle i | H | f \rangle|^2 \quad (3.3)$$

Où i est la fonction d'onde de l'état initial, f la fonction d'onde de l'état final et H l'Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière.

L'absorption est traitée dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Nous considérons de plus un Hamiltonien d'interaction photon-électron 1s (approximation mono-électronique) sans tenir compte des contributions des électrons supplémentaires. Les électrons autres que l'électron excité (issus du niveau de cœur 1s au seuil K) sont considérés comme "gelés" pendant le processus d'interaction. L'Hamiltonien dans le cadre de l'approximation dipolaire est de la forme :

$$H = \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} \quad (3.4)$$

Où $\vec{\epsilon}$ est le vecteur polarisation et \vec{r} le vecteur position.

Cette approximation se justifie tout à fait dans le sens où l'extension spatiale des états de cœur est très faible devant la longueur d'onde du photon incident. D'où $k_{photon} r \ll 1$. On peut ensuite montrer dans le cas simple d'un couple absorbeur-diffuseur, en considérant que l'ondelette rétrodiffusée ($|\delta f \rangle$) diffère de l'onde incidente ($|f_0 \rangle$) à une amplitude complexe près telle que $|\delta f \rangle = a |f_0 \rangle$, et que la fonction d'onde de l'état final s'écrit sous la forme ($|f \rangle = |f_0 \rangle + |\delta f \rangle$), que l'absorption totale est composée de l'absorption atomique et d'un terme oscillant $\chi(E)$ telle que [79] :

$$\mu(E) = \mu_0(E)[1 + \chi(E)] \quad (3.5)$$

Où μ_0 est l'absorption atomique. Il vient alors que :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} = 2Re\left[\frac{\langle i | H | \delta f \rangle}{\langle i | H | f_0 \rangle}\right] = 2Re[a] \quad (3.6)$$

$\chi(E)$ est le terme associé aux oscillations EXAFS.

En considérant dans un premier temps un couple atome absorbeur entouré d'un atome rétrodiffuseur situé à une distance r de celui-ci, On peut décrire le processus de la manière suivante : un photon X est absorbé par l'atome central qui émet un photo-électron avec un déphasage δ dû à la traversé du potentiel de l'atome absorbeur. Ce photo-électron (onde sphérique) parcourt une distance r jusqu'à l'atome voisin ce qui ajoute à la phase une contribution kr . Il est ensuite rétrodiffusé par l'atome voisin ce qui ajoute un déphasage $\phi(k)$. L'onde est considérée plane pendant la diffusion et sphérique pendant la propagation et on considère ici uniquement les termes de diffusion simple. L'angle de diffusion est alors tel que $\theta = \pi$ [78,79].

La fonction de rétrodiffusion peut alors s'écrire sous sa forme complexe :

$$f(\pi, k) = |f(\pi, k)| e^{i\phi(k)} \quad (3.7)$$

Avec $|f(\pi, k)|$ l'amplitude de rétrodiffusion et $\phi(k)$ le déphasage dû à l'atome central. Où $k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - E_0)}$ est le vecteur d'onde du photo-électron . Avec E l'énergie du photon X et E_0 l'énergie du seuil. L'onde sphérique rétrodiffusée parcourt au retour la même distance r qu'à l'aller d'où un second terme de phase kr . S'ajoute à cela un second déphasage dû au retour à l'atome central considéré comme identique à celui du départ, soit de δ .

L'ondulette rétrodiffusée prise au centre de l'atome absorbeur peut dans ces conditions s'exprimer sous la forme :

$$|\delta f\rangle = |f_0\rangle \frac{f(\pi, k)}{kr^2} e^{i(2kr_i + 2\delta_i(k) + \phi_i(k))} \quad (3.8)$$

D'où, en utilisant la relation(3.6)

$$\chi(k) = -\frac{f(\pi, k)}{kr^2} \sin(2kr_i + 2\delta_i(k) + \phi_i(k)) \quad (3.9)$$

La formulation précédente de $\chi(k)$ correspond à un signal EXAFS engendré par un voisin unique. Pour tenir compte de la réalité de la matière, il faut maintenant considérer que l'atome absorbeur peut être entouré de plusieurs atomes. Chaque sphère de coordination i est composée de N_i atomes chacun à une distance r_i de l'atome absorbeur.

Dans la théorie de l'ordre à courte distance, les contributions des voisins sont additives. On obtient alors :

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k) \quad (3.10)$$

Où i correspond à un chemin de diffusion particulier.

Les autres termes de la formule standard de l'EXAFS au seuil K sont des corrections associées à des phénomènes de pertes inélastiques. Dans un premier temps, il faut corriger l'approximation mono-électronique qui est bien entendu inexacte pour des atomes composés de plusieurs électrons. L'interaction dipolaire s'applique à tout le cortège électronique ce qui implique que l'absorption est de la forme :

$$\mu \propto |\langle i(Ne^-) | H | f(Ne^-) \rangle|^2 \quad (3.11)$$

Si on sépare le terme associé au seul électron de cœur, nous obtenons :

$$\mu \propto |\langle i(e^-) | H | f(e^-) \rangle|^2 \cdot |\langle i((N-1)e^-) | H | f((N-1)e^-) \rangle|^2 \quad (3.12)$$

On définit alors le terme S_0^2 tel que :

$$S_0^2 = |\langle i((N-1)e^-) | H | f((N-1)e^-) \rangle|^2 < 1 \quad (3.13)$$

S_0^2 est un terme de réduction qui tient compte des effets multiélectronique. Il est en grande partie dû à des phénomènes de shake up/shake off [80]. Dans le processus de shake-up, un électron de cœur excité va interagir avec un électron de valence et le faire transiter sur un état d'énergie supérieure, ce qui va entraîner une perte d'énergie de l'électron de cœur. Dans le processus shake-off, un électron de valence est directement éjecté vers le continuum d'état par interaction avec le rayonnement X. Des tables de valeurs de S_0^2 sont données dans le livre de B.K. Teo [78]. Ce terme se situe en moyenne entre 0,75 et 1.

Pour qu'une interférence soit permise, l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée doivent rester cohérentes. Le temps de vie de l'état excité étant fini, pour que le processus soit complet, il faut que le photo-électron retourne à l'atome central (aller-retour) sans subir de perturbation inélastique et sans disparition du trou profond. Cette probabilité est définie par le terme suivant :

$$e^{-\frac{2r_i}{\lambda(k)}} \quad (3.14)$$

Avec $\lambda(k)$ le libre parcours moyen de l'électron éjecté. Les travaux de Powell [81], de Penn [82, 83] et de Seah et Dench [84] ont montré que le comportement du libre parcours moyen de l'électron avait une forte dépendance en énergie. L'énergie cinétique de l'électron

est ici noté E_e . Pour des énergies supérieures à 500 eV on a $\lambda(k) \propto E_e$, pour les énergies comprises dans la gamme $100 \leq E_e \leq 500$ eV, on a $\lambda(k) \propto E_e^{1/2}$ et pour les énergies inférieures à 50 eV la dépendance du libre parcours moyen est de la forme $\lambda(k) \propto E_e^{-2}$. Une relation universelle pour tout type de matériau a été donnée par Seah et Dench en 1979 [84] et est de la forme :

$$\lambda = \frac{A}{E_e^2} + B\sqrt{E_e} = \frac{1}{\eta} \left[\left(\frac{\xi}{k} \right)^4 + k \right] \quad (3.15)$$

Avec A, B, η et ξ des constantes. Un tracé de cette relation est donné sur la figure 3.4. On retrouve un λ important dans la partie XANES et un λ plus faible dans le domaine EXAFS.

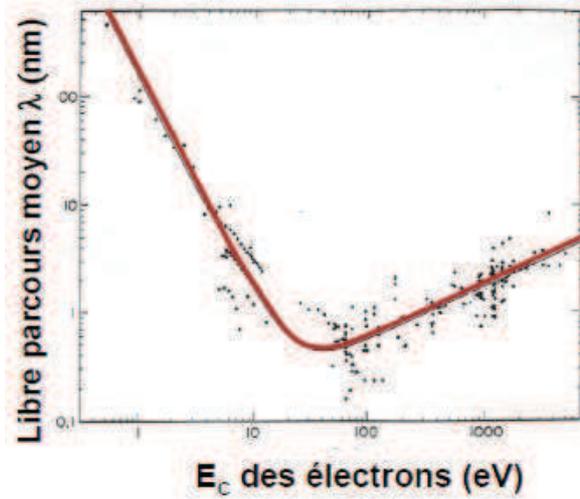


Figure 3.4 – Libre parcours moyen du photo-électron en fonction de son énergie cinétique [84].

Le dernier terme apparaissant dans la formule standard de L'EXAFS est le terme :

$$e^{-2\sigma_i^2 k^2} \quad (3.16)$$

Ce terme caractérise la distribution gaussienne de positions des atomes d'une couche i autour de leur position d'équilibre. Il rend compte du désordre de configuration autour de l'atome central mais aussi du désordre dû à l'agitation thermique. σ_i est la largeur de cette distribution pour une couche i , on l'appelle facteur de Debye-Waller, et peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma_i^2 = \sigma_{stat}^2 + \sigma_{vib}^2 \quad (3.17)$$

Le facteur de Debye-Waller peut s'écrire sous forme quadratique comme la somme de deux contributions. Une contribution due au désordre statique σ_{stat} et la seconde relative au

désordre vibrationnel σ_{vib} .

Les interférences observées sur les spectres d'absorption des rayons X peuvent être le résultat de deux types de diffusions : la diffusion simple (figure 3.5.a) et la diffusion multiple (figure 3.5.b). Elles se caractérisent par leur ordre, c'est-à-dire le nombre de chemins nécessaires pour que le photo-électron retourne à l'atome absorbeur. Ces chemins dans le trajet du photo-électron sont souvent appelés "jambes" (référence aux "LEGS" en anglais). Dans le cas de la diffusion simple nous avons un trajet en deux jambes, c'est-à-dire un parcours absorbeur–diffuseur suivi d'une rétrodiffusion directement jusqu'à l'atome absorbeur. Pour la diffusion multiple le nombre de jambes sera supérieur à deux.

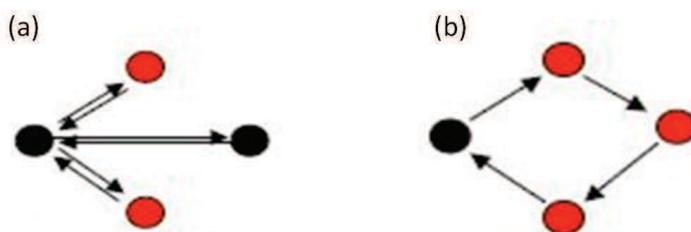


Figure 3.5 – Les deux phénomènes de diffusion du photo-électron. (a) La diffusion simple : aller-retour unique ; (b) La diffusion multiple : le retour du photo-électron à l'atome absorbeur se fait par l'intermédiaire de plusieurs atomes voisins.

On sait de manière qualitative, à partir de la forme du libre parcours moyen $\lambda(k)$ en fonction du vecteur d'onde k , que les termes de diffusion multiple sont plus importants pour des valeurs de k faibles, c'est-à-dire près du seuil. La diffusion multiple est notamment très importante dans la région du XANES d'un spectre d'absorption. En effet pour des valeurs faibles de k , le libre parcours moyen est grand, comme le montre la figure 3.4 [84], ce qui permet au photo-électron de parcourir librement des distances importantes. A l'inverse, pour des grandes valeurs de k , le libre parcours moyen est beaucoup plus faible, ce qui ne permet au photo-électron que de parcourir des distances relativement courtes. Le photo-électron ne sonde que le voisinage immédiat de l'atome absorbeur. Pour les grandes valeurs de k (typiquement $> 5 \text{ \AA}^{-1}$), la diffusion simple est le phénomène qui domine le signal.

3.2.2 Les limites du formalisme des oscillations EXAFS

En première approximation, le traitement du signal EXAFS peut se faire en ne considérant que les termes associés à la diffusion simple. L'influence de la diffusion multiple doit néanmoins être étudiée dans un second temps à l'aide de simulations. C'est d'autant plus vrai dans le cas d'un alignement d'atomes (diffusion en ligne droite) où le signal de diffusion multiple est exacerbé et devient intense. Il peut alors intervenir de manière non négligeable dans les oscillations EXAFS.

Nous voyons ici la limite du modèle ne considérant que les rétrodiffusions simples ou directes. Ne pas considérer les termes de diffusion multiple limite le modèle à l'analyse des grands vecteurs d'onde. Le formalisme n'est donc pas adapté à l'analyse de la partie du seuil des spectres d'absorption où les contributions de diffusion multiple sont aussi importantes que celles de la diffusion simple. Il a été montré par Eisenberger et Brown [85] que la perte d'informations à petit k a un effet dramatique sur l'analyse des spectres EXAFS. Cela peut avoir pour effet de diminuer en intensité voire même de faire totalement disparaître des contributions de couches d'atomes situées à des grandes distances de l'atome absorbeur [78].

D'autre part, dans le formalisme standard de l'EXAFS que nous avons évoqué précédemment, nous pouvons noter que chaque onde indépendante présente deux groupes de paramètres : les paramètres électroniques [$|f(\pi, k)|$, δ , λ , φ , S_0^2 , E_0] et les paramètres structuraux [N , σ , r]. De fortes corrélations peuvent apparaître à l'intérieur et entre ces deux groupes de paramètres. Afin de déterminer σ et N , il faut bien connaître $|f(\pi, k)|$. Une corrélation très importante à prendre en compte est celle entre le nombre de voisins N et le paramètre S_0^2 . D'une manière similaire pour déterminer la distance r entre l'atome absorbeur et les atomes voisins, il faut connaître la phase totale de rétrodiffusion, c'est-à-dire δ et φ .

3.3 Méthode d'analyse des spectres d'absorption X

L'objet de cette partie est de clarifier la méthode permettant, à partir des spectres d'absorption des rayons X obtenus sur la ligne de lumière, d'extraire le signal EXAFS afin d'obtenir les paramètres structuraux qui nous intéressent.

Nous allons ici traiter les données d'absorption des rayons X pour un composé modèle. Ce composé est un graphite intercalé à saturation par du Rubidium. L'affinement de la structure locale de ce composé modèle permettra de fixer certains paramètres dans l'étude de nos composés. Tout au long de ce travail, l'extraction, la simulation de la structure, le calcul des chemins de diffusions et l'ajustement entre simulation et expérience seront respectivement effectués à l'aide des logiciels Athéna, Atom, Feff8 et Artémis sur les bases du code FEFF [86, 87].

3.3.1 Le graphite et ses composés d'intercalation

Pour un intercalant donné, plusieurs stœchiométries peuvent être obtenues pour les graphites dopés. La phase ou « stade » d'un composé est donnée par le nombre de couches de carbone séparant les deux couches les plus proches de l'élément intercalant. Par exemple, MC_8 ($M = K, Rb, Cs$) est un graphite intercalé de phase 1 donc à saturation. La structure

de ces matériaux mixtes est bien connue et a fait l'objet de plusieurs publications [88-90]. Les données structurales seront précisées ultérieurement au moment de la simulation de la structure à l'aide d'Atom et de feff8. L'intérêt de travailler sur un matériau de référence très bien connu est de nous permettre dans un premier temps d'optimiser la méthode d'extraction du signal EXAFS, et dans un second temps d'obtenir certains paramètres électroniques et structuraux nécessaires à la simulation des données EXAFS relatives aux nanotubes de carbone intercalés au Rubidium.

3.3.2 Extraction du signal

Le signal enregistré en absorption des rayons X est une modulation du coefficient d'absorption ($\mu(E)$) en fonction de l'énergie du photon X incident. La figure 3.6 représente le spectre d'absorption de notre composé modèle RbC_8 au seuil K du Rubidium. Toute la difficulté consiste à extraire les oscillations EXAFS après seuil à partir du spectre d'absorption.

Dans un premier temps il faut normaliser les spectres d'absorption afin de pouvoir réécrire le signal EXAFS sous la forme :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_0(E) - \mu_1(E)} \quad (3.18)$$

Avec dans cette expression, μ le coefficient d'absorption mesuré. μ_0 est le coefficient d'absorption avant seuil qui est modélisé par une droite et extrapolé sur tout le spectre. μ_1 est le coefficient d'absorption après seuil. μ_1 représente l'absorption atomique qu'aurait l'atome central s'il était isolé sans l'influence de l'ordre local, c'est à dire sans voisins. En quelque sorte, il correspond à une ligne de base des oscillations EXAFS.

Pour extraire le signal EXAFS des spectres d'absorption, il faut :

- Déterminer l'absorption avant seuil (μ_0) afin de la soustraire.
- Soustraire l'absorption après seuil μ_1 . C'est-à-dire que l'on soustrait l'absorption qu'aurait l'atome central s'il était seul.

La courbe obtenue doit avoir les caractéristiques suivantes : l'axe des abscisses doit passer par le centre de gravité des oscillations et celles-ci doivent tendre vers zéro à haute énergie (grand k). Les paramètres à modifier dans Athéna pour ces deux points sont respectivement le « pre-edge range » et le « normalization range ».

- Normaliser le saut au seuil. La normalisation par l'intensité du saut au seuil à l'énergie E_0 du seuil, c'est-à-dire $\left(\frac{1}{\mu_1(E_0) - \mu_0(E_0)}\right)$, permet de comparer les échantillons entre eux quelle que soit la quantité d'élément absorbant, ou plus simplement de faire une moyenne sur plusieurs mesures d'un même échantillon. Il est nécessaire pour cela

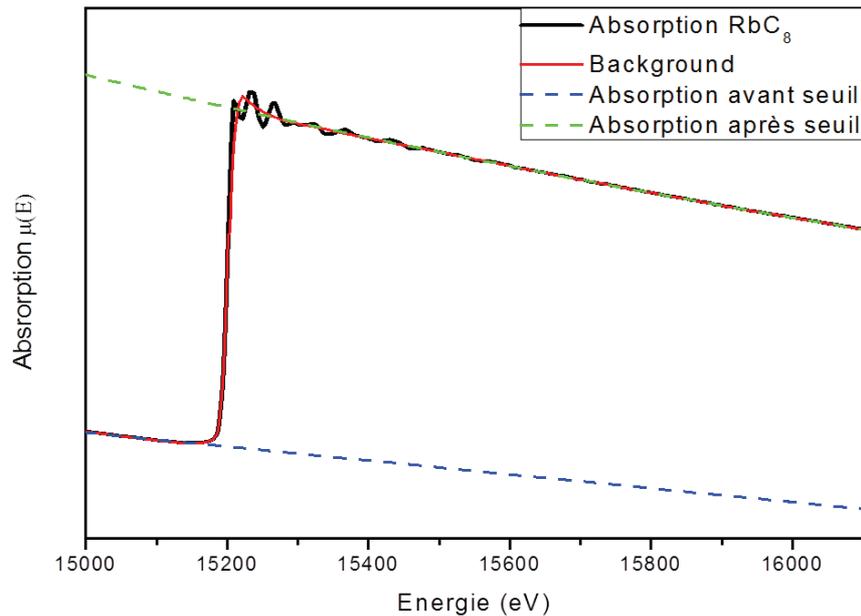


Figure 3.6 – Processus d'extraction du signal EXAFS pour le composé RbC_8 .

de déterminer une valeur E_0 pour le seuil d'absorption. Ce paramètre est physiquement difficile à définir. Selon les auteurs, il sera défini au point d'inflexion ou au maximum d'absorption. Cependant ce choix est arbitraire. L'important est de garder le même type de détermination de la valeur E_0 pour tous les spectres d'une même série d'échantillons. **Tout au long de ce travail la valeur E_0 sera prise au point d'inflexion.** Dans la pratique une manière simple de déterminer E_0 est de le définir au maximum de la dérivée première du spectre d'absorption.

- Une fois les spectres d'absorption normalisés, un « background » est également soustrait. Ce « background » modélise des oscillations de basse fréquence correspondantes à des distances très faibles dans la Transformée de Fourier (typiquement $R < 1 \text{ \AA}$) qui peuvent apparaître dans les spectres d'absorption et qui ne sont pas associées à une information structurale d'où l'intérêt de les faire disparaître. La figure 3.6 nous montre le spectre d'absorption du RbC_8 et son background.

Les spectres EXAFS sont généralement représentés sous la forme $\chi(k)$, c'est-à-dire en fonction du vecteur d'onde k du photo-électron émis par l'atome absorbeur (figure 3.7.a). On a dans ce cas une information énergétique (espace réciproque). Afin de faciliter la lecture des spectres et avoir une première information sur les distances entre l'atome absorbeur et les atomes voisins, il est intéressant de définir le signal EXAFS dans l'espace réel. Le passage dans l'espace des distances se fait en appliquant une transformée de Fourier (TF) au signal

EXAFS en k (figure 3.7.b). Cela conduit à une fonction de pseudo-distribution radiale $F(R')$. L'expression de la TF de $\chi(k)$ est donnée par :

$$F(R') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} w(k)k^n \chi(k) e^{2ikR'} dk \quad (3.19)$$

Dans cette expression, $w(k)$ correspond à la fenêtre d'apodisation nous permettant de faire une TF sur une gamme en k restreinte, c'est-à-dire de ne traiter que la partie du signal qui nous intéresse tout en gardant les conditions de continuité sur la fonction associée au signal EXAFS entre $-\infty$ et $+\infty$. L'exposant n appliqué au vecteur d'onde permet de donner du poids au signal en fonction de sa valeur. C'est-à-dire que si n est petit le signal sera favorisé à petit k alors que si n est grand le signal sera favorisé à grand k . Faire varier l'exposant n peut s'avérer très utile notamment pour tenir compte de la nature de l'élément chimique étudié. En effet, les formes de l'amplitude de rétrodiffusion en fonction du vecteur d'onde k sont fortement liées au numéro atomique Z de l'élément considéré. Les fonctions d'amplitudes décroissent de façon monotone avec k pour les éléments légers puis présentent un maximum qui se décale vers les grands k quand Z augmente. Pour les éléments lourds, il existe plusieurs maxima. **Dans le cas du rubidium, la valeur de n optimale est $n = 3$** , c'est pourquoi le signal EXAFS est représenté en $k^3\chi(k)$ sur la figure 3.7.a.

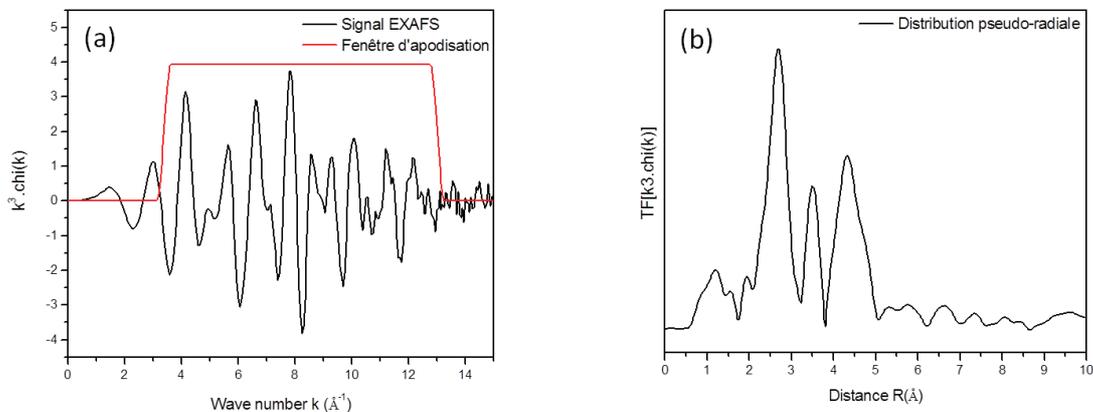


Figure 3.7 – (a) *Signal EXAFS* et (b) *pseudo-distribution radiale d'un composé de référence de graphite intercalé à saturation de stœchiométrie RbC_8*

L'extraction optimisée de notre signal EXAFS sous la forme $k^3\chi(k)$ ainsi que la transformée de Fourier associée sont représentés sur la figure 3.7.a et b. Les paramètres optimisés pour l'extraction du signal EXAFS du composé RbC_8 sont les mêmes que ceux utilisés pour l'extraction des signaux EXAFS des pastilles de nanotubes de carbone.

Sur la Transformée de Fourier du signal EXAFS ou pseudo-distribution radiale (figure

3.7.b), nous observons trois pics structuraux principaux. Le maximum du premier pic se situe entre 2,6 et 2,7 Å, le second entre 3,4 et 3,6 Å et le troisième entre 4,4 et 4,6 Å. La position de chaque pic ne reflète pas exactement la distance interatomique, mais présente un décalage de $\approx 0,5$ Å relié à la présence du terme de déphasage $2\delta_i + \phi_i$ de la formule standard de l'EXAFS. Tout au long de ce travail les distances des pseudo-distributions radiales seront représentées sans correction de phase.

3.3.3 Simulation

Une fois le spectre EXAFS extrait, l'étape qui suit consiste à déterminer quantitativement les différents paramètres structuraux et électroniques. Pour cela, il faut ajuster les oscillations du spectre expérimental par un spectre théorique obtenu à partir d'une structure locale autour de l'atome absorbteur. La structure du composé de référence RbC_8 est connue [88] et est représentée sur la figure 3.8.

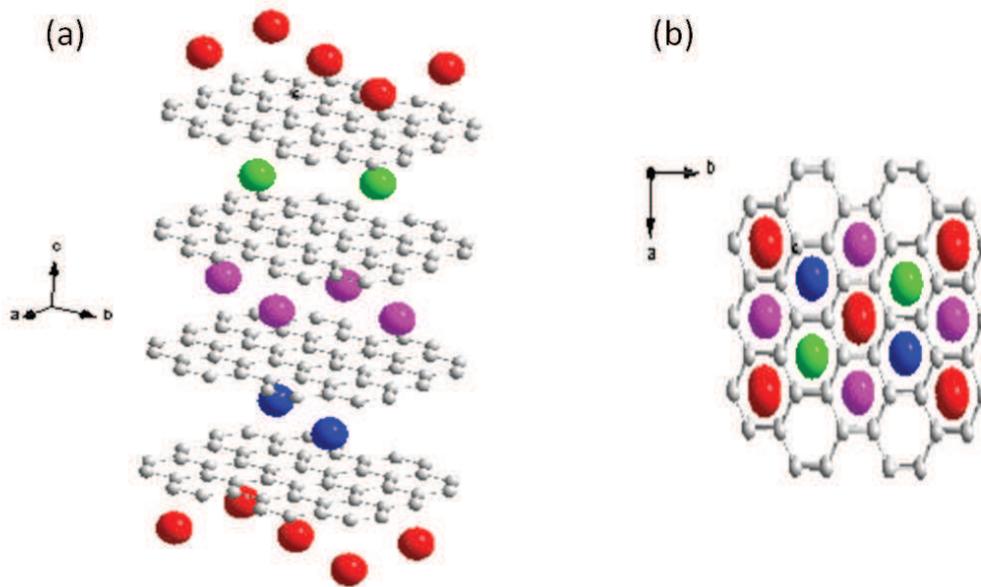


Figure 3.8 – Représentation de la structure du composé RbC_8 .

Le composé RbC_8 présente un empilement des couches d'intercalat de rubidium $\alpha\beta\gamma\delta$ comme le montre la figure 3.8. Les plans de graphite initialement en empilement ABAB sont réalignés par l'intercalation. Le composé RbC_8 est donc du type $\alpha A\beta A\gamma A\delta A\dots$. Les paramètres structuraux de RbC_8 sont indiqués dans le tableau 3.1.

La structure se construit à partir de 3 atomes, un atome de rubidium et deux atomes de carbone distincts. Les positions sont décrites dans le tableau 3.2.

	RbC ₈
Groupe d'espace, No	Fddd, (70)
Paramètres de maille Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
A	4,92
B	8,5217
C	22,6

Table 3.1 – Paramètres structuraux nécessaire à la simulation du composé RbC₈

Type d'atome	x	y	z
Rb	-0,125	-0,125	-0,125
C ₁	-0,125	0,04166	0
C ₂	-0,125	0,20833	0

Table 3.2 – Position des atomes de Rubidium et de carbone permettant la construction de la maille élémentaire dans le composé RbC₈ par l'application des symétries du groupe Fddd.

Le tableau 3.3 et la figure 3.9 nous renseigne sur l'environnement local autour d'un atome de Rubidium considéré comme l'atome absorbeur. Les distances correspondant aux cinq premières sphères de coordination autour de cet atome y sont précisées.

Chemins	Coordinance	Distances (Å)
Rb-C ₁	12	3,162
Rb-C ₂	12	4,006
Rb-C ₃	24	4,701
Rb-Rb ₁	6	4,92
Rb-C ₄	24	5,848

Table 3.3 – Distances entre le rubidium et ses premiers voisins dans le composé RbC₈.

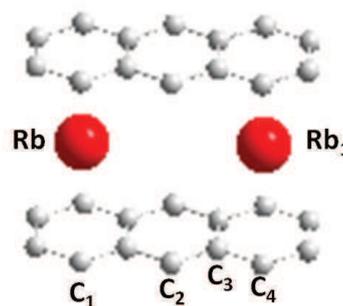


Figure 3.9 – Environnement local autour d'un atome de rubidium dans le composé RbC₈.

Il faut alors procéder à l'affinement de certains paramètres intervenant dans la formule standard de l'EXAFS :

- Les fonctions de phase $\phi_i(k)$, d'amplitude $f_i(\pi, k)$ et le libre parcours moyen λ sont calculés par le programme Feff8 à partir des données structurales. Feff8 calcule les spectres EXAFS théoriques dans un formalisme en onde courbe et en diffusion multiple et permet ensuite l'affinement des paramètres structuraux et électroniques (pour S_0^2 et ΔE voir ci-dessous).
- Les deux paramètres que sont S_0^2 et ΔE (ce dernier facteur permet de corriger un éventuel décalage en énergie de la position du seuil d'absorption expérimental par

rapport à celle considérée par les codes ab-initio) sont calculés et sont identiques pour toutes les couches de voisins.

- Pour chaque couche atomique i (ou chemin de diffusion), trois paramètres sont calculés : N_i , r_i et σ_i .

Comme il a été spécifié plus tôt certains paramètres sont fortement corrélés. C'est notamment le cas pour S_0^2 et N_i . De plus ces deux termes sont ajustés simultanément. C'est également le cas pour les paramètres r_i et σ_i . Il faut être attentif à l'évolution de ces paramètres les uns par rapport aux autres afin de ne pas faire de grosses erreurs dans l'interprétation des paramètres d'ajustement.

Pour quantifier la qualité d'un ajustement on définit un paramètre $\Delta\chi_{red}^2$. Ce paramètre est d'autant plus petit que l'ajustement est bon. Il est défini par la formule suivante :

$$\Delta\chi_{red}^2 = \frac{\Delta\chi^2}{\nu} \quad (3.20)$$

Avec :

$$\nu = N_{ind} - N_{para} \quad (3.21)$$

Où :

- N_{ind} est le nombre de points indépendants
- N_{para} est le nombre total de paramètres utilisés pour l'ajustement

Et

$$\Delta\chi^2 = \frac{\sum_i (\chi_i(\text{experimentaux}) - \chi_i(\text{théoriques}))^2}{\varepsilon_i} \quad (3.22)$$

Où,

χ_i (expérimentaux) et χ_i (théoriques) sont les valeurs de χ en un point donné respectivement pour le spectre expérimental et le spectre théorique. ε_i est l'erreur basée sur la moyenne du bruit.

3.3.4 Etude des composés RbC_8 : Obtentions des paramètres fixes

Le composé RbC_8 est choisi comme composé modèle [91] pour l'étude des faisceaux de nanotubes de carbones intercalés à saturation avec des atomes de Rubidium. Travailler sur des échantillons références de graphite RbC_8 va dans ce sens nous permettre d'extraire

certaines paramètres "fixes" que nous utiliserons dans les ajustements des faisceaux de nanotubes intercalés. Cette étude préalable va notamment nous permettre de fixer le paramètre S_0^2 qui est uniquement lié à l'atome absorbeur et qui sera donc identique que le rubidium soit intercalé dans le graphite ou dans les nanotubes de carbone. Nous pourrions également extraire les amplitudes et phases de rétrodiffusion transférables aux composés inconnus.

Pour ce faire, nous avons travaillé avec deux échantillons de composé RbC_8 , le premier ayant été étudié des années auparavant au synchrotron LURE [91], et le second étudié au cours de cette thèse sur la ligne de lumière SAMBA au synchrotron SOLEIL. Dans les deux cas les échantillons de poudre de graphite ont été dopés par du rubidium en phase vapeur. La différence majeure vient ici de la mise en forme de l'échantillon. La mesure du premier composé a été effectuée sur l'échantillon sous forme de poudre, tandis que dans le second l'échantillon a été pastillé pour analyse.

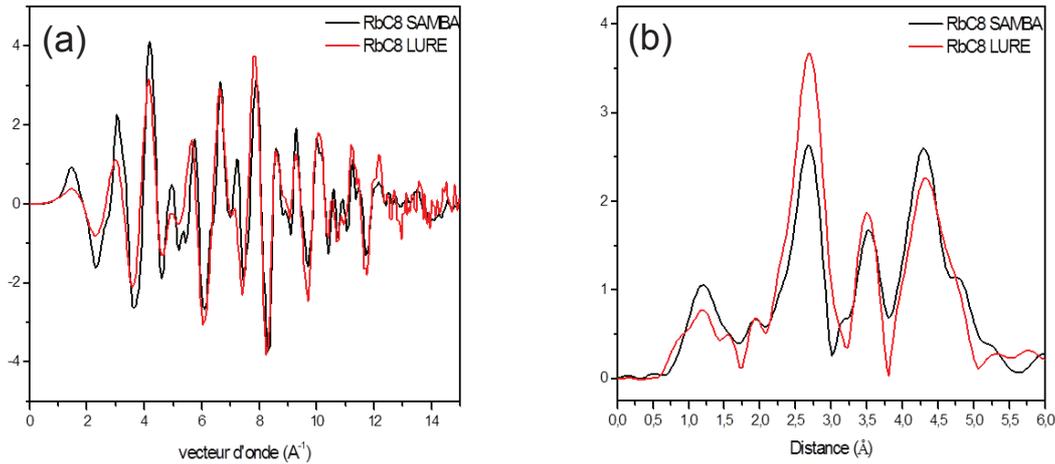


Figure 3.10 – (a) Signaux EXAFS et (b) pseudo-distributions radiale pour les composés RbC_8 mesurés à LURE et SOLEIL (SAMBA).

La figure 3.10.a nous montre le signal EXAFS sous forme $k^3\chi(k)$ pour les deux composés considérés tandis que la pseudo-distribution radiale est présentée sur la figure 3.10.b. De légères différences sont observables en fonction du composé considéré. On remarque notamment que le pic associé à la première sphère de coordination du composé RbC_8 mesuré sur SAMBA, est proportionnellement moins intense par rapport aux autres pics. Cependant si l'on se réfère à la pseudo-distribution radiale, on met simplement en évidence des différences d'intensité pour les différents pics. Nous expliquons cet effet par la différence de mise en forme des deux échantillons. Le pastillage peut notamment favoriser certaines orientations au sein de l'échantillon et comme le rayonnement synchrotron est polarisé, il donne une réponse différente, modifiant de fait les intensités relatives des pics.

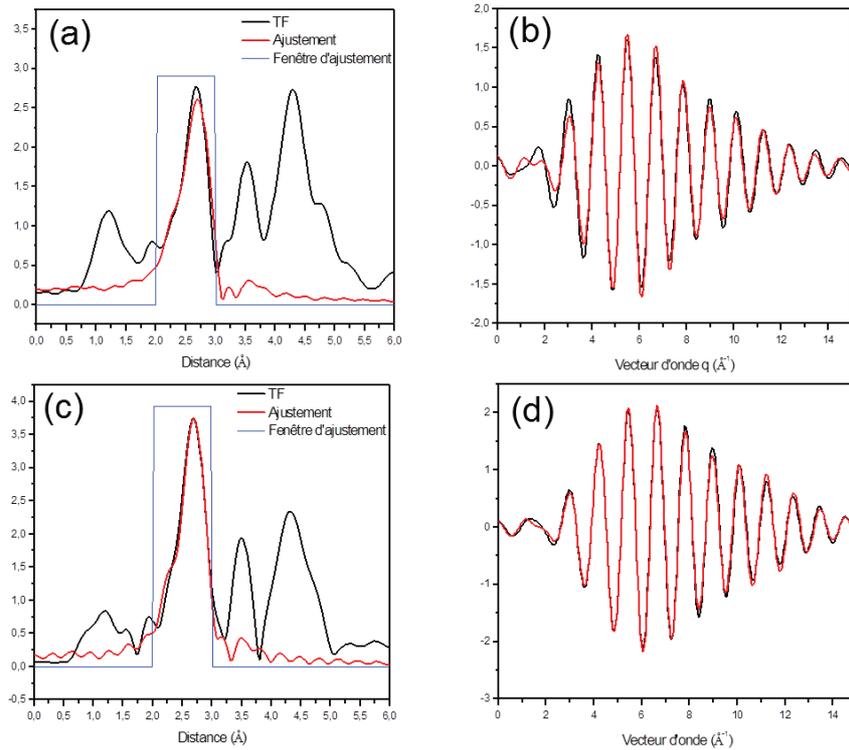


Figure 3.11 – Ajustements des signaux EXAFS pour les composés de références RbC_8 : (a,c) pseudo-distributions radiales et (b-d) signaux EXAFS filtrés respectivement pour le composé mesuré sur SAMBA et à LURE.

La structure du graphite intercalé à saturation de formule RbC_8 étant très bien connue [88], il est relativement simple d'associer les pics de la pseudo-distribution radiale à tel où tel élément. Dans un premier temps considérons que les pics présents avant 2 Å ne sont pas des pics physiques (aucune distance carbone rubidium n'est attendue au dessous de 3 Å). Le premier pic structural correspondant à la première sphère de coordination autour de l'atome absorbeur est associé aux hexagones de carbone du feuillet de graphite, respectivement au dessus et en dessous de l'atome de rubidium. Le rubidium se localise au centre des hexagones de carbone, il voit en ce sens 12 atomes de carbone comme premiers voisins à une distance de 3,16 Å. Le second pic est également associé à une distance rubidium carbone de 4 Å. Le troisième pic quant à lui, plus large et asymétrique, renferme les contributions d'une troisième couche de carbone à 4,7 Å et de la première couche de rubidium à 4,9 Å. Cependant pour obtenir les paramètres qui nous intéressent pour les ajustements des pastilles de nanotubes de carbone, l'étude de la première sphère de coordination sera ici suffisante.

Le tableau 3.4 référence les paramètres d'ajustement pour les deux composés considérés dans cette partie. En ce qui concerne la structure, comme il était pressenti à partir des pseudo-distributions radiales, il n'y a pas différences notables entre les ajustements des deux

composés. Dans les deux cas on considère 12 voisins carbone à une distance de 3,16 Å, aux incertitudes près. La seule différence que l'on pourrait faire apparaître ici est la modification du facteur de Debye-Waller σ^2 qui est plus important pour l'échantillon étudié sur SAMBA sous forme de pastille. On trouve un σ^2 de 0,009 et 0,005 respectivement pour SAMBA et pour LURE, ce qui suggère que bien que la distance moyenne soit dans les deux cas de 3,16 Å, le désordre structural est plus important pour le premier échantillon cité. Là encore la raison peut être la contrainte du pastillage, bien que celle-ci ne doive pas être prépondérante à l'échelle atomique.

	RbC ₈	
	SAMBA	LURE
S_0^2	0,716 ± 0,20	0,74 ± 0,11
ΔE (eV)	-3 ± 2,18	-5,79 ± 1,23
R (Å)	3,16 ± 0,02	3,16 ± 0,01
σ^2	0,009 ± 0,003	0,005 ± 0,001

Table 3.4 – Paramètres d'ajustement de la première sphère de coordination pour les composés RbC₈ mesurés à LURE et à SOLEIL.

D'un autre côté l'accord entre les deux systèmes en ce qui concerne le paramètre S_0^2 est bon. Nous choisirons cependant dans la suite de fixer S_0^2 à 0,72, valeur qui est proche de celle obtenue sur l'échantillon pastillé comme le seront les échantillons de nanotubes de carbone. En revanche pour l'écart en énergie ΔE l'accord n'est pas satisfaisant. Les ajustements futurs seront alors effectués avec les deux valeurs obtenues ici.

3.4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de comprendre qualitativement dans quelle mesure la spectroscopie d'absorption des rayons X est un outils remarquable pour l'étude de l'arrangement local autour d'un atome absorbeur. D'autre part, l'introduction du formalisme de l'EXAFS a aidé à la fois à comprendre de manière théorique d'où viennent les oscillations après seuil et plus important a donné une idée plus claire concernant l'origine des paramètres clés et des corrélations qui peuvent apparaître entre eux. Pour finir, l'extraction et la simulation des spectres EXAFS sur un composé modèle nous a permis de mettre en avant la méthode à suivre par la suite, tout en apportant certains paramètres fixes utiles à l'étude des faisceaux de nanotubes de carbone dopés au rubidium.

Références bibliographiques :

Deuxième partie

- [1] Ch V Raman and KS Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121 :501–502, 1928.
- [2] *Light scattering in solids*.
- [3] Christian Thomsen and Stephanie Reich. Raman scattering in carbon nanotubes. *Light Scattering in Solid IX*, pages 115–234, 2007.
- [4] Pham V Huong, R Cavagnat, PM Ajayan, and O Stephan. Temperature-dependent vibrational spectra of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 51 :10048, 1995.
- [5] AM Rao, E Richter, Shunji Bandow, Bruce Chase, PC Eklund, KA Williams, S Fang, KR Subbaswamy, M Menon, A Thess, et al. Diameter-selective raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, 275 :187–191, 1997.
- [6] MS Dresselhaus, G Dresselhaus, and M Hofmann. The big picture of raman scattering in carbon nanotubes. *Vibrational Spectroscopy*, 45 :71–81, 2007.
- [7] Mildred S Dresselhaus, G Dresselhaus, R Saito, and A Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409 :47–99, 2005.
- [8] AG Souza Filho, A Jorio, JH Hafner, CM Lieber, R Saito, MA Pimenta, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Electronic transition energy e_{ii} for an isolated (n, m) single-wall carbon nanotube obtained by anti-stokes/stokes resonant raman intensity ratio. *Physical Review B*, 63 :241404, 2001.
- [9] C Fantini, A Jorio, M Souza, MS Strano, MS Dresselhaus, and MA Pimenta. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant raman spectroscopy : Environment and temperature effects. *Physical review letters*, 93 :147406, 2004.
- [10] JS Park, Y Oyama, R Saito, W Izumida, J Jiang, K Sato, C Fantini, A Jorio, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Raman resonance window of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74 :165414, 2006.
- [11] Ya-Ping Hsieh, Mario Hofmann, Hootan Farhat, Eduardo B Barros, Martin Kalbac, Jing Kong, Chi-Te Liang, Yang-Fang Chen, and Mildred S Dresselhaus. Chiral angle dependence of resonance window widths in $(2n+m)$ families of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 96 :103118, 2010.
- [12] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, et al. *Physical properties of carbon nanotubes*. World Scientific, 1998.
- [13] Iann C Gerber, Pascal Puech, Anis Gannouni, and Wolfgang Bacsá. Influence of nitrogen doping on the radial breathing mode in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 79 :075423, 2009.

- [14] Ken-ichi Sasaki, Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, Mildred S Dresselhaus, Hootan Farhat, and Jing Kong. Chirality-dependent frequency shift of radial breathing mode in metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 78 :235405, 2008.
- [15] Shunji Bandow, S Asaka, Y Saito, AM Rao, L Grigorian, E Richter, and PC Eklund. Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 80 :3779–3782, 1998.
- [16] RA Jishi, L Venkataraman, MS Dresselhaus, and G Dresselhaus. Phonon modes in carbon nanotubules. *Chemical Physics Letters*, 209 :77–82, 1993.
- [17] A Jorio, R Saito, JH Hafner, CM Lieber, M Hunter, T McClure, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant raman scattering. *Physical Review Letters*, 86 :1118–1121, 2001.
- [18] J Kürti, G Kresse, and H Kuzmany. First-principles calculations of the radial breathing mode of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 58 :8869–8872, 1998.
- [19] VN Popov, VE Van Doren, and M Balkanski. Lattice dynamics of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59 :8355, 1999.
- [20] Luc Henrard, E Hernandez, Patrick Bernier, and Angel Rubio. van der waals interaction in nanotube bundles : Consequences on vibrational modes. *Physical review B*, 60 :8521–8524, 1999.
- [21] M Machon, S Reich, H Telg, J Maultzsch, P Ordejon, and C Thomsen. Strength of radial breathing mode in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71 :035416, 2005.
- [22] Michael S Strano, Stephen K Doorn, Erik H Haroz, Carter Kittrell, Robert H Hauge, and Richard E Smalley. Assignment of (n, m) raman and optical features of metallic single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3 :1091–1096, 2003.
- [23] H Telg, J Maultzsch, S Reich, F Hennrich, and C Thomsen. Chirality distribution and transition energies of carbon nanotubes. *Physical review letters*, 93 :177401, 2004.
- [24] Ado Jorio, C Fantini, MA Pimenta, RB Capaz, Ge G Samsonidze, G Dresselhaus, MS Dresselhaus, J Jiang, N Kobayashi, A Gruneis, et al. Resonance raman spectroscopy (n, m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71 :075401, 2005.
- [25] Paulo T Araujo, Stephen K Doorn, Svetlana Kilina, Sergei Tretiak, Erik Einarsson, Shigeo Maruyama, Helio Chacham, Marcos A Pimenta, and Ado Jorio. Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes. *Physical review letters*, 98 :67401, 2007.
- [26] J-L Sauvajol, E Anglaret, S Rols, and L Alvarez. Phonons in single wall carbon nanotube bundles. *Carbon*, 40 :1697–1714, 2002.
- [27] E Richter and PC Eklund. . *Unpublished*, 1999.
- [28] AM Rao, J Chen, E Richter, U Schlecht, PC Eklund, RC Haddon, UD Venkateswaran, Y-K Kwon, and D Tomanek. Effect of van der waals interactions on the raman modes in single walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 86 :3895–3898, 2001.
- [29] Laurent Alvarez, Ariete Righi, Tony Guillard, Stéphane Rols, Eric Anglaret, Daniel Laplaze, and Jean-Louis Sauvajol. Resonant raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 316 :186–190, 2000.
- [30] Sergei M Bachilo, Michael S Strano, Carter Kittrell, Robert H Hauge, Richard E Smalley, and R Bruce Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298 :2361–2366, 2002.

- [31] Kaihui Liu, Wenlong Wang, Muhong Wu, Fajun Xiao, Xiaoping Hong, Shaul Aloni, Xuedong Bai, Enge Wang, and Feng Wang. Intrinsic radial breathing oscillation in suspended single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 83 :113404, 2011.
- [32] MS Dresselhaus and PC Eklund. Phonons in carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 49 :705–814, 2000.
- [33] A Jorio, G Dresselhaus, MS Dresselhaus, M Souza, MSS Dantas, MA Pimenta, AM Rao, R Saito, C Liu, and HM Cheng. Polarized raman study of single-wall semiconducting carbon nanotubes. *Physical review letters*, 85 :2617–2620, 2000.
- [34] A Rahmani, J-L Sauvajol, S Rols, and C Benoit. Nonresonant raman spectrum in infinite and finite single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 66 :125404, 2002.
- [35] A Kasuya, Y Sasaki, Y Saito, K Tohji, and Y Nishina. Evidence for size-dependent discrete dispersions in single-wall nanotubes. *Physical review letters*, 78 :4434–4437, 1997.
- [36] O Dubay, G Kresse, and H Kuzmany. Phonon softening in metallic nanotubes by a peierls-like mechanism. *Physical review letters*, 88 :235506, 2002.
- [37] SDM Brown, A Jorio, P Corio, MS Dresselhaus, G Dresselhaus, R Saito, and K Kneipp. Origin of the breit-wigner-fano lineshape of the tangential g-band feature of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 63 :155414, 2001.
- [38] Stefano Piscanec, Michele Lazzeri, John Robertson, Andrea C Ferrari, and Francesco Mauri. Optical phonons in carbon nanotubes : Kohn anomalies, peierls distortions, and dynamic effects. *Physical Review B*, 75 :035427, 2007.
- [39] Matthieu Paillet, Thierry Michel, JC Meyer, VN Popov, L Henrard, S Roth, and J-L Sauvajol. Raman active phonons of identified semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 96 :257401, 2006.
- [40] H Kataura, Y Kumazawa, Y Maniwa, I Umez, S Suzuki, Yo Ohtsuka, and Y Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103 :2555–2558, 1999.
- [41] SM Bose, S Gayen, and SN Behera. Theory of the tangential g-band feature in the raman spectra of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 75 :153402, 2001.
- [42] H Farhat, H Son, Ge G Samsonidze, S Reich, MS Dresselhaus, and J Kong. Phonon softening in individual metallic carbon nanotubes due to the kohn anomaly. *Physical review letters*, 99 :145506, 2007.
- [43] DM Basko, S Piscanec, and AC Ferrari. Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon raman intensity in graphene. *Physical Review B*, 80 :165413, 2009.
- [44] Andrea C Ferrari and Denis M Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8 :235–246, 2013.
- [45] SDM Brown, A Jorio, MS Dresselhaus, and G Dresselhaus. Observations of the d-band feature in the raman spectra of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 64 :073403, 2001.
- [46] SDM Brown, P Corio, A Marucci, MS Dresselhaus, MA Pimenta, and K Kneipp. Anti-stokes raman spectra of single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 61 :5137–514, 2000.
- [47] MJ Matthews, MA Pimenta, G Dresselhaus, MS Dresselhaus, and M Endo. Origin of dispersive effects of the raman d band in carbon materials. *Physical Review B*, 59 :6585–658, 1999.
- [48] MA Pimenta, EB Hanlon, A Marucci, P Corio, SDM Brown, SA Empedocles, MG Bawendi, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. The anomalous dispersion of the disorder-induced and the second-order raman bands in carbon nanotubes. *Brazilian Journal of Physics*, 30 :423–427, 2000.

- [49] AG Souza Filho, A Jorio, Ge G Samsonidze, G Dresselhaus, MA Pimenta, MS Dresselhaus, Anna K Swan, MS Unlu, BB Goldberg, and R Saito. Competing spring constant versus double resonance effects on the properties of dispersive modes in isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical review B*, 67 :03542, 2003.
- [50] A Jorio, MA Pimenta, C Fantini, M Souza, AG Souza Filho, Ge G Samsonidze, G Dresselhaus, MS Dresselhaus, and R Saito. Advances in single nanotube spectroscopy : Raman spectra from cross-polarized light and chirality dependence of raman frequencies. *Carbon*, 42 :1067–1069, 2004.
- [51] Dimitry Levshov, Yuri Yukzok, Thierry Michel, Christophe Voisin, Laurent Alvarez, Sebastien Berger, Philippe Roussignol, Jean-Louis Sauvajol, et al. Raman probing of uniaxial strain in individual single-wall carbon nanotubes in a composite material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 2010.
- [52] Young-Kyun Kwon, Savas Berber, and David Tomanek. Thermal contraction of carbon fullerenes and nanotubes. *Physical review letters*, 92 :15901, 2004.
- [53] UD Venkateswaran, AM Rao, E Richter, M Menon, A Rinzler, RE Smalley, and PC Eklund. Probing the single-wall carbon nanotube bundle : Raman scattering under high pressure. *Physical Review B*, 59 :10928, 1999.
- [54] I Loa. Raman spectroscopy on carbon nanotubes at high pressure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34 :611–627, 2003.
- [55] Alexandre Merlen, Nedjma Bendiab, Pierre Toulemonde, Anna Aouizerat, Alfonso San Miguel, Jean-Louis Sauvajol, Gilles Montagnac, Herve Cardon, and Pierre Petit. Resonant raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes under pressure. *Physical Review B*, 72 :035409, 2005.
- [56] AM Rao, S Bandow, E Richter, and PC Eklund. Raman spectroscopy of pristine and doped single wall carbon nanotubes. *Thin Solid Films*, 331 :141–147, 1998.
- [57] AM Rao, PC Eklund, Shunji Bandow, A Thess, and Richard E Smalley. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from raman scattering. *Nature*, 388 :257–259, 1997.
- [58] N Bendiab, R Almairac, S Rols, R Aznar, J-L Sauvajol, and I Mirebeau. Structural determination of iodine localization in single-walled carbon nanotube bundles by diffraction methods. *Physical Review B*, 69 :195415, 2004.
- [59] Urszula Dettlaff-Weglikowska, Viera Skákalová, Ralf Graupner, Sung Ho Jhang, Byung Hoon Kim, Hyun Jung Lee, Lothar Ley, Yung Woo Park, Savas Berber, David Tománek, et al. Effect of socl2 treatment on electrical and mechanical properties of single-wall carbon nanotube networks. *Journal of the American Chemical Society*, 127 :5125–5131, 2005.
- [60] N Bendiab, E Anglaret, J-L Bantignies, A Zahab, JL Sauvajol, P Petit, C Mathis, and S Lefrant. Stoichiometry dependence of the raman spectrum of alkali-doped single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 64 :245424, 2001.
- [61] Michele Lazzeri and Francesco Mauri. Nonadiabatic kohn anomaly in a doped graphene monolayer. *Physical review letters*, 97 :266407, 2006.
- [62] JC Tsang, M Freitag, V Perebeinos, J Liu, and Ph Avouris. Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes. *Nature nanotechnology*, 2 :725–730, 2007.
- [63] Nicolas Caudal, A Marco Saitta, Michele Lazzeri, and Francesco Mauri. Kohn anomalies and nonadiabaticity in doped carbon nanotubes. *Physical Review B*, 75 :115423, 2007.
- [64] Anindya Das and AK Sood. Renormalization of the phonon spectrum in semiconducting single-walled carbon nanotubes studied by raman spectroscopy. *Physical Review B*, 79 :235429, 2009.

- [65] Andrea C Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 1 :47–57, 2007.
- [66] M Kalbac, H Farhat, L Kavan, J Kong, and MS Dresselhaus. Competition between the spring force constant and the phonon energy renormalization in electrochemically doped semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 8 :3532–3537, 2008.
- [67] Indhira O Maciel, Neil Anderson, Marcos A Pimenta, Achim Hartschuh, Huihong Qian, Mauricio Terrones, Humberto Terrones, Jessica Campos-Delgado, Apparao M Rao, Lukas Novotny, et al. Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes. *Nature materials*, 7 :878–883, 2008.
- [68] N Bendiab, A Righi, E Anglaret, JL Sauvajol, L Duclaux, and F Beguin. Low-frequency raman modes in cs-and rb-doped single wall carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 339 :305–310, 2001.
- [69] Michele Lazzeri, S Piscanec, Francesco Mauri, AC Ferrari, and J Robertson. Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes. *Physical review B*, 73 :155426, 2006.
- [70] Nachiket R Raravikar, Pawel Keblinski, Apparao M Rao, Mildred S Dresselhaus, Linda S Schadler, and Pulickel M Ajayan. Temperature dependence of radial breathing mode raman frequency of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 66 :235424, 2002.
- [71] HD Li, KT Yue, ZL Lian, Y Zhan, LX Zhou, SL Zhang, ZJ Shi, ZN Gu, BB Liu, RS Yang, et al. Temperature dependence of the raman spectra of single-wall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 76 :2053–2055, 2000.
- [72] A Jorio, C Fantini, MSS Dantas, MA Pimenta, AG Souza Filho, Ge G Samsonidze, VW Brar, G Dresselhaus, MS Dresselhaus, AK Swan, et al. Linewidth of the raman features of individual single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 66 :115411, 2002.
- [73] SB Cronin, Y Yin, A Walsh, Rodrigo B Capaz, A Stolyarov, P Tangney, Marvin L Cohen, Steven G Louie, AK Swan, MS Unlu, et al. Temperature dependence of the optical transition energies of carbon nanotubes : The role of electron-phonon coupling and thermal expansion. *Physical review letters*, 96 :127403, 2006.
- [74] R.L. Kronig. Zur theorie der feinstruktur in den röntgenabsorptionsspektren. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 70 :317–323, 1931.
- [75] R.L. Kronig. Zur theorie der feinstruktur in den röntgenabsorptionsspektren iii. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 75 :468–475, 1932.
- [76] DR Hartree, R. de L Kronig, and H. Petersen. A theoretical calculation of the fine structure for the k-absorption band of ge in $gecl_4$. *Physica*, 1 :895–924, 1934.
- [77] J.J. Boland, S.E. Crane, and J.D. Baldeschwieler. Theory of extended x-ray absorption fine structure : Single and multiple scattering formalisms. *The Journal of Chemical Physics*, 77 :142–153, 1982.
- [78] B.K. Teo. *EXAFS : Basic principles and data analysis*. Springer-Verlag Berlin, 1986.
- [79] PA Lee and JB Pendry. Theory of the extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review B*, 11 :2795, 1975.
- [80] KD Bomben, MK Bahl, JK Gimzewski, SA Chambers, and TD Thomas. Extended-x-ray-absorption fine-structure amplitude attenuation in $br_{-}\{2\}$: Relationship to satellites in the x-ray photoelectron spectrum. *Physical Review A*, 20 :2405, 1979.
- [81] CJ Powell. Attenuation lengths of low-energy electrons in solids. *Surface Science*, 44 :29–46, 1974.
- [82] D.R. Penn. Electron mean free paths for free-electron-like materials. *Physical Review B*, 13 :5248, 1976.

- [83] D.R. Penn et al. Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function. *Physical Review B*, 35 :482–486, 1987.
- [84] MP Seah and WA Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface analysis*, 1 :2–11, 1979.
- [85] P. Eisenberger and G.S. Brown. The study of disordered systems by exafs : limitations. *Solid State Communications*, 29 :481–484, 1979.
- [86] JJ Rehr, J Mustre de Leon, SI Zabinsky, and RC Albers. Theoretical x-ray absorption fine structure standards. *Journal of the American Chemical Society*, 113 :5135–5140, 1991.
- [87] Bruce Ravel. Iffeffit. <http://cars9.uchicago.edu/iffefit/>.
- [88] Mildred S Dresselhaus and G Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 51 :1–186, 2002.
- [89] D. Bonnin. Journal de physique. In *Colloque C8, supplement 12*, 1986.
- [90] AP Legrand, L Facchini, D Bonnin, J Bouat, MF Quinton, and F Beguin. On the influence of an organic molecule on the physical properties of ternary heavy alkali-tetrahydrofuran graphite derivatives. *Synthetic Metals*, 12 :175–180, 1985.
- [91] Jean-Louis Bantignies, Laurent Alvarez, Raymond Aznar, Robert Almairac, Jean-Louis Sauvajol, L Duclaux, and F Villain. Exafs study of rubidium-doped single-wall carbon nanotube bundles. *Physical Review B*, 71 :195419, 2005.

Troisième partie

Intercalation de rubidium dans les faisceaux de nanotubes de carbones monofeuillets : Etude *in-situ* par mesure de résistance électrique, spectroscopie de diffusion Raman et spectroscopie d'absorption des rayons

X

Chapitre 4

Introduction bibliographique

L'intercalation d'éléments alcalins dans les nanostructures carbonées est un sujet étudié depuis des années en raison du grand intérêt de ces systèmes tant du point de vue applicatif que du point de vue de la recherche fondamentale. On trouve notamment comme résultat remarquable la découverte d'une phase supraconductrice de molécule de fullérène C_{60} pour une stoechiométrie particulière A_3C_{60} (où A correspond à l'élément alcalin) [1,2]. Des observations similaires de matériaux supraconducteurs ont été faites dans le cadre de l'intercalation d'éléments chimiques dans le graphite. Il a été montré que le composé d'intercalation du graphite KC_8 est supraconducteur jusqu'à une température de 0,15 K [3,4] alors que le composé LiC_2 l'est jusqu'à une température de 1,9 K [5].

A l'image du graphite et des C_{60} , les faisceaux de nanotubes de carbone et les nanotubes eux-mêmes peuvent servir de réseau hôte pour l'insertion d'atomes non-carbonés ou de molécules. On nommera ce phénomène **dopage** dans la suite. L'intérêt du dopage par des éléments donneurs ou accepteurs d'électrons est de tenter de modifier et contrôler les propriétés physiques du système hybride. Il est notamment possible de modifier les propriétés électroniques des nanotubes de carbone en modifiant la concentration de charges dans la structure électronique [6]. Ces matériaux sont d'ailleurs de bons candidats pour une utilisation en tant qu'élément dans des composants dans le domaine de la nano-électronique [7].

4.1 Structure des faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillets dopés aux alcalins

Comme nous l'avons évoqué dans la première partie de ce manuscrit, les nanotubes de carbone mono-feuillets ont tendance à s'agréger en faisceaux, formant ainsi des structures bidimensionnelles triangulaires. Cette organisation particulière va avoir pour conséquence

l'apparition de plusieurs sites privilégiés pour l'adsorption d'éléments tels que les alcalins (figure 4.1). On trouve en particulier :

- Les sites de surface, à la surface des tubes situés à la périphérie des faisceaux.
- Les sites de vallées (ou groove sites), entre 2 tubes, également à la périphérie des faisceaux.
- Les sites interstitiels, entre trois tubes.
- les sites internes, à l'intérieur des nanotubes ouverts.

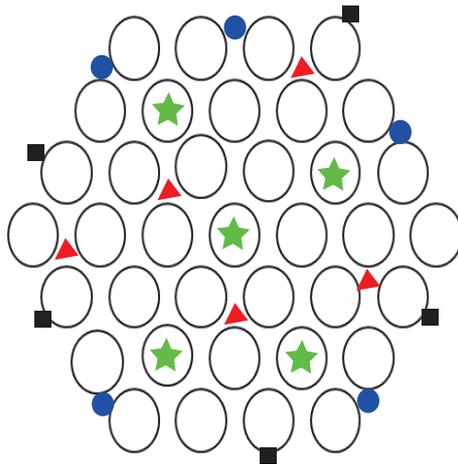


Figure 4.1 – Sites d'intercalation dans les faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillets : Sites de surface (carrés); Sites de vallée (cercles); Sites interstitiels (triangles); Intérieurs des tubes (étoiles).

La multitude de sites autorisés pour l'adsorption d'éléments à la surface ou à l'intérieur des faisceaux pose la question de la localisation de ces espèces dans les systèmes dopés. C'est pourquoi de nombreuses études ont tenté de déterminer le ou les sites privilégiés pour l'insertion de ces éléments dans les faisceaux. Nous discuterons ici les résultats relatifs à l'intercalation par les métaux alcalins.

Les premières études par diffraction des rayons X (DRX), effectuées sur des faisceaux de nanotubes dopés au césium et au potassium à saturation, ont révélé un déplacement de la raie (10), caractéristique de la distance inter-tube dans les faisceaux, vers les petits vecteurs d'onde, couplé à une diminution d'intensité de cette dernière [8-11]. C'est pourquoi l'interprétation de ces observations serait la localisation privilégiée de potassium (ou de césium) entre trois tubes (sites interstitiels), les autres sites n'étant pas pour autant écartés.

Pourtant, une étude plus récente couplant la Diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons, sur des faisceaux de nanotubes de carbone dopés au rubidium à saturation, a remis en question cet ordre établi [12]. La DRX a mis en avant des observations tout à fait similaires à ce qui a été discuté jusqu'à présent, à savoir un déplacement de la raie (10) vers les petits vecteurs d'onde. Cependant la diffraction des neutrons ne va pas du tout dans

ce sens (figure 4.2). En effet, la raie (10) également observable par cette méthode ne subit ni déplacement ni perte d'intensité après intercalation de rubidium dans les faisceaux. Si la dilatation du réseau triangulaire était effective, la mesure par diffraction des neutrons devrait présenter un déplacement de la raie (10) similaire à ce qui a été vu par DRX. Cette absence d'accord expérimental entre les deux techniques indique que le phénomène observé est lié à la nature de l'interaction lors des mesures de diffraction des rayons X. Pour tenter de comprendre cette différence, les auteurs se sont plus particulièrement intéressés à la contribution au signal de chaque composant du système dans les deux cas de figures (X et neutron). Dans cette optique, ils ont montré que le signal dans le cas des neutrons est à près de 78 % associé à la réponse des nanotubes de carbone. Dans le cas des rayons X, les signaux liés au rubidium et aux termes croisés sont respectivement de 20 % et 49 %, limitant la contribution des nanotubes à 31 % du signal total. Ils en ont de ce fait déduit que l'origine du déplacement de la raie de diffraction (10) dans ce dernier cas est associée à la participation non négligeable du rubidium au signal. Le pic de diffraction observé à plus bas vecteur d'onde n'est plus lié à une dilatation du réseau triangulaire des faisceaux en raison de la présence d'atomes de rubidium entre trois tubes, mais plutôt causé par une compétition entre facteur de structure et facteur de forme dans le système en raison de la présence de rubidium [12, 13]. Cependant ce résultat obtenu sur le rubidium n'est pas en désaccord total avec ce qui a été observé pour le potassium dans le sens où ce dernier élément est beaucoup moins volumineux.

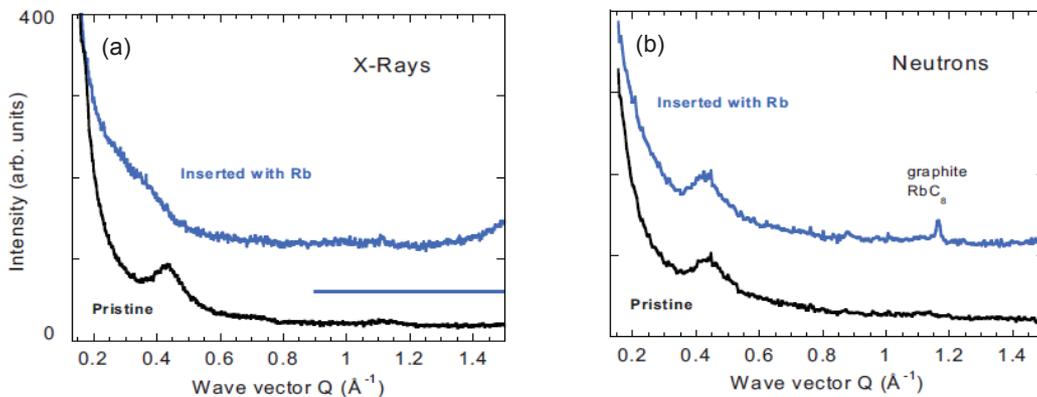


Figure 4.2 – Comparaison des diffractogrammes X (a) et neutrons (b) avant et après intercalation de rubidium [12].

Une étude de Bantignies et al [14] par absorption des rayons X, a tenté d'aller plus loin en s'intéressant à l'environnement local autour des atomes de rubidium au cours de l'intercalation. Pour ce faire, plusieurs échantillons de faisceaux de nanotubes de carbone synthétisés par arc électrique ont été exposés à des vapeurs de rubidium pendant des temps variables (2 heures pour l'échantillon le moins dopé et une semaine pour la phase à saturation). L'étude du signal EXAFS des échantillons dopés à saturation indique que le rubidium se place au

centre de l'hexagone de carbone à une distance de $\sim 3,16$ Å des atomes de carbone, distance identique à celle obtenue dans le graphite RbC_8 [15, 16]. En ce qui concerne les sites d'intercalation privilégiés au sein des faisceaux, en accord avec les expériences neutrons, des simulations de structure semblent exclure les sites interstitiels et les sites de vallée. De façon cohérente, le nombre de 6 voisins obtenu à saturation est trop faible dans le cas où un atome de rubidium se situerait entre deux ou trois tubes. La stœchiométrie obtenue par Bendiab [11] pour la phase à saturation est $RbC_{9\pm 1}$, en très bon accord avec la stœchiométrie RbC_9 obtenue par Bantignies et al [14] par mesure de prise de masse. Notons également la proximité avec la stœchiométrie du graphite intercalé à saturation par le rubidium qui est de type RbC_8 [16]. Le peuplement des sites de surface uniquement ne permet pas d'expliquer une stœchiométrie autour de RbC_9 . Il est alors intuitif que les sites internes des nanotubes ouverts soient également occupés.

4.2 Propriétés électroniques des faisceaux de nanotubes intercalés

Les propriétés électroniques des nanotubes de carbones mono-feuillets, notamment leur conductivité électrique, sont considérablement modifiées par l'intercalation d'espèces étrangères [6]. Ils peuvent plus particulièrement adopter un caractère totalement métallique par l'introduction d'éléments donneurs ou accepteurs d'électrons [6, 17].

L'intercalation des faisceaux de nanotubes de carbone par des métaux alcalins conduit inévitablement à une chute très importante de la résistance électrique par rapport aux faisceaux non dopés [6, 18, 19]. La valeur de la résistance est typiquement diminuée d'un à deux ordres de grandeur, en fonction des auteurs et des éléments utilisés [6, 19]. Rappelons que les alcalins sont de forts donneurs d'électrons, c'est pourquoi cette diminution significative de résistance électrique est associée à un dopage par électrons (type n) des nanotubes de carbone. C'est-à-dire à l'augmentation du nombre de porteurs de charge dans la bande de conduction issue d'un transfert de charge des intercalants vers les nanotubes de carbone. L'augmentation de la densité de charges quasi-libres dans la bande de conduction mène alors à une augmentation de la conductivité expliquant bien les résultats obtenus.

Une étude de Grigorian et al [18] semble indiquer que la modification de la résistance sous l'effet du dopage par des éléments alcalins serait différente en fonction de l'espèce intercalée. En effet, ils montrent pour un dopage au potassium (K) que la résistance diminue continuellement avec l'augmentation du temps de dopage, cependant pour l'intercalation par le césium (Cs), deux régimes semblent se mettre en place. Dans un premier temps, la résistance diminue, puis atteint un minimum avant d'augmenter pour des temps de dopage plus

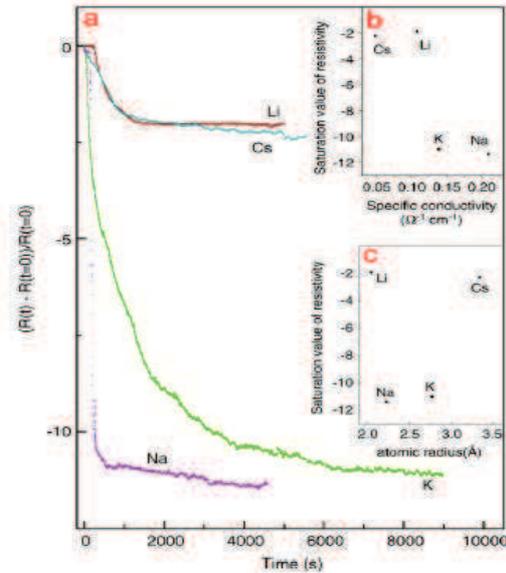


Figure 4.3 – Evolution de la résistance électrique de faisceaux de nanotubes de carbone au cours du dopage par différents éléments alcalins [19].

longs. La durée de mesure dans cette étude n'est toutefois pas suffisante pour savoir si la résistance se stabilise ou non. Cette différence dans les comportements est interprétée par les auteurs comme un effet lié à la taille des atomes intercalants suggérant de ce fait une modification de structure au cours du processus d'intercalation. Toutefois, une étude plus récente de Barberio et al [19] met à mal cette hypothèse de dépendance de la résistance avec la taille de l'alcalin. En effet, ils montrent dans un premier temps que quelque soit l'espèce (Li, Na, K et Cs) la résistance diminue continuellement sans présenter de minimum (figure 4.3.a). Toutefois, il semble que l'on aille néanmoins vers un plateau pour des temps de dopage long. D'autre part, l'amplitude de la variation semble liée à l'élément considéré. Ils affirment que l'origine de ces différents comportements n'est pas liée à la taille de l'alcalin (figure 4.3.b) mais plutôt à sa conductivité électrique spécifique (figure 4.3.c). Pourtant, une étude de dopage au rubidium suivie *in-situ* réalisée par Bendiab et al [20] semble en accord avec l'étude de Grigorian et al [18]. En effet au cours du dopage, ils montrent que la résistance commence par diminuer fortement pour se stabiliser une première fois (premier plateau), puis reprend sa chute avant de ré-augmenter légèrement et de se stabiliser à nouveau (second plateau) (figure 4.5.a).

Le suivi de l'intercalation par spectroscopie de diffusion Raman met également en évidence une forte modification des propriétés électroniques du système avec le dopage, cohérente avec un transfert de charge important entre les éléments alcalins insérés et les faisceaux de nanotubes de carbone. C'est notamment le cas des études pionnières réalisées par Rao et al [21,22] qui rapportent une forte modification des spectres Raman de nanotubes de carbone

mono-feuillets sous l'effet du dopage à saturation par le potassium et le rubidium. D'autres études considérant les phases dopées à saturation des faisceaux de nanotubes de carbone ont depuis montré des effets tout à fait similaires [23-25]. Quelque soit l'élément alcalin intercalé, tous les auteurs s'accordent concernant les modifications principales sur les spectres Raman des nanotubes dopés à saturation [21-23] (figure 4.4). On trouve en particulier :

- L'apparition d'un fond continu s'ajoutant au signal Raman.
- La perte d'intensité des modes tangentiels et la disparition des modes radiaux de respiration.
- Le déplacement des modes tangentiels vers les basses fréquences.
- L'apparition d'une résonance de type Breit-Wigner-Fano pour le mode G^+ , le plus intense des modes tangentiels.
- L'activation de nouveaux modes dans la gamme de fréquences 900-1400 cm^{-1} .

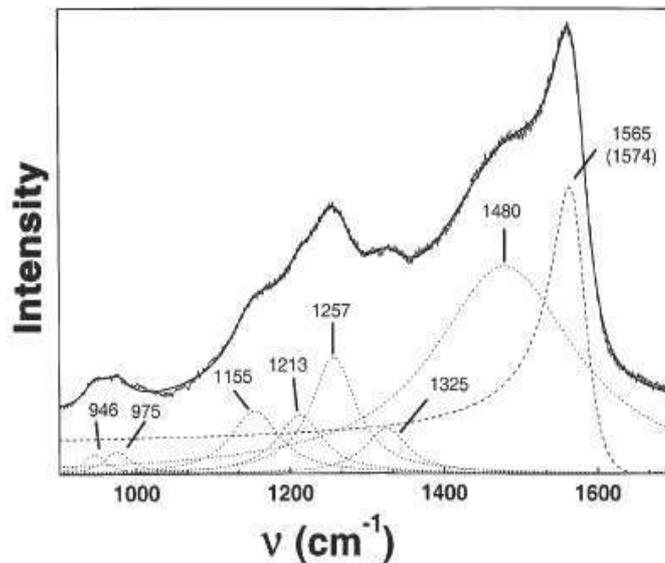


Figure 4.4 – Spectre Raman de faisceaux de nanotubes de carbone dopés à saturation par du Rubidium [23]. Le mode G^+ est défini par un processus de Breit-Wigner-Fano tandis que les autres pics sont bien ajustés par des Lorentziennes.

La diminution d'intensité de tous les modes et la disparition de certains sont bien expliquées par la perte des conditions de résonance liée à la modification de la densité d'état électronique des nanotubes [23, 25]. En effet, il a été montré par spectroscopie d'absorption UV-Visible que, dans les cas du rubidium et du lithium, les transitions optiques des nanotubes de carbone sont de moins en moins actives au fur et à mesure que la concentration en espèce dopante augmente dans l'échantillon [23, 25]. D'autre part, il a été montré que les spectres Raman des échantillons de nanotubes de carbone dopés à saturation ne dépendent plus de l'énergie d'excitation du laser utilisé [21, 23]. L'interprétation de ce phénomène est que la perte

de résonance serait une conséquence directe du remplissage des premiers niveaux d'énergie de la bande de conduction rendant impossible certaines transitions optiques. Ceci est d'autre part cohérent avec ce qui a été déduit des mesures de conductivité électrique. Le transfert de charge permet également d'expliquer la baisse de fréquence des modes G dans le sens où le dopage induit serait de type n. En effet, le remplissage des orbitales électroniques anti-liantes π^* va, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, provoquer une diminution des constantes de forces des liaisons carbone-carbone induisant la perte d'énergie des phonons. La position finale de la bande G varie suivant les publications et dépend plus particulièrement de l'élément alcalin utilisé ainsi que de l'échantillon de nanotubes considéré (essentiellement purifiés ou non). L'aspect quantitatif de ce déplacement sera discuté au moment de la comparaison avec nos résultats expérimentaux.

L'apparition d'un profil BWF sur le mode G^+ , pour les échantillons de faisceaux de nanotubes de carbone dopés à saturation, se comprend également par la présence en excès de charges dans la bande de conduction liée au dopage de type n. En effet, l'explication donnée est que la présence de charges dans la bande de conduction fait de ces échantillons des systèmes "métalliques" [6, 17]. Or dans les échantillons de nanotubes intrinsèquement métalliques, un couplage de BWF est observé. En conséquence, il y a vraisemblablement aussi couplage des modes de phonons avec le continuum d'états électroniques conduisant à ce profil asymétrique des modes considérés, caractéristique d'un phénomène de résonance de BWF, dans les systèmes dopés par des éléments alcalins. Notons que ce phénomène à également été observé dans le cadre de l'intercalation du graphite et des fullerènes C_{60} [2, 15].

Une hypothèse est avancée par Rao et al [21, 22] pour tenter d'expliquer l'apparition de nouveaux modes dans la zone intermédiaire ($900 - 1400 \text{ cm}^{-1}$). Leur hypothèse reprise dans la thèse de doctorat de N. Bendiab [11], penche pour une modification des règles de sélection des modes actifs en spectroscopie Raman. Cette modification serait causée par un changement de symétrie du système hôte induite par l'insertion d'éléments intercalants dans les faisceaux de nanotubes. Cependant l'apparition de ces nouveaux modes reste encore à ce jour mal comprise.

Les propriétés électroniques de la phase dopée à saturation semble, au vu de ce qui a été mentionné plus haut, bien connue. Mais qu'en est-il de l'évolution de celles-ci au cours du processus de dopage? C'est ce que certaines études ont tenté de déterminer par spectroscopie de diffusion Raman [20, 24, 26-28]. Pour se faire deux voies ont été envisagées. La première consiste en un dopage électrochimique en solution qui permet de maîtriser précisément la stœchiométrie. L'inconvénient principal de cette méthode est que l'élément alcalin ne s'insère pas seul (solvant, autres espèces pour les sels notamment). La seconde méthode consiste à intercaler les faisceaux de nanotubes par des éléments en phase gazeuse et à suivre *in-situ* l'évolution des propriétés physiques. L'accent sera mis sur les résultats relatifs à cette dernière

méthode que nous avons utilisée dans notre étude.

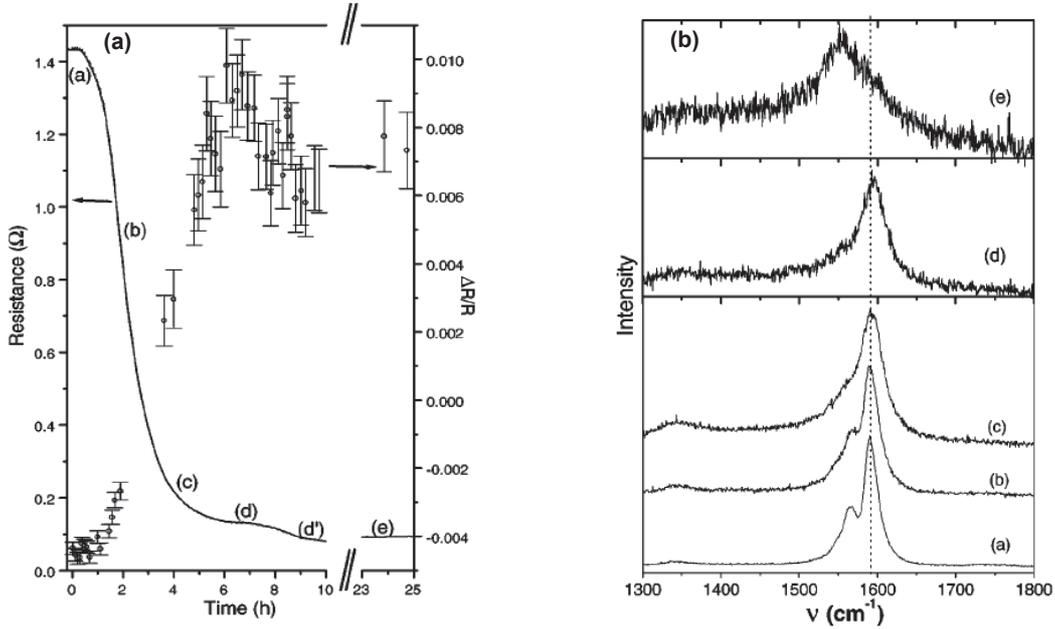


Figure 4.5 – Mesures combinées de la résistance électrique (a) et de la spectroscopie Raman (b) au cours du processus d'intercalation de faisceaux de nanotubes de carbone au Rubidium [20].

Les études de Chen et al [26,28] et Bendiab et al [20] qui considèrent des faisceaux de nanotubes dopés respectivement par du Césium et du Rubidium, ont montré que la modification de la bande G ne consistait pas uniquement en un déplacement monotone de celle-ci vers les basses fréquences. Au tout début du dopage, les modes G ne sont pas affectés, ni en terme d'intensité ni du point de vue de la fréquence de vibration [26]. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus par Kalbac et al [29] qui suggèrent un seuil minimum nécessaire pour que les effets liés au transfert de charge commencent à se faire sentir. Dans un second temps, ils observent pour des dopages faibles (mais supérieurs) une augmentation de la fréquence des modes tangentiels de l'ordre de $2,5 \text{ cm}^{-1}$ [28] à 4 cm^{-1} [20,26,27] (figure 4.5.b étape (d)). Ce déplacement semble être en accord avec la prédominance des effets liés à la renormalisation de l'énergie de phonon discutés dans la deuxième partie de ce manuscrit. C'est dans cette zone que les modes de respirations disparaissent à mesure que le dopage augmente. L'intensité des modes G diminue également mais de manière moins importante que celle des RBM. Pour des taux de dopage plus importants, la bande G se déplace vers les basses fréquences pour atteindre la position à saturation décrite précédemment. Cette diminution progressive de l'énergie de phonon est en accord avec un remplissage progressif des niveaux d'énergie de la bande de conduction (orbitales π^*) entraînant un ramollissement des constantes de forces dans les nanotubes. Les modes de la zone intermédiaire et le couplage électron-phonon associé à la composante de Breit-Wigner-Fano apparaissent également à me-

sure que la quantité de dopant augmente dans l'échantillon. A saturation, les caractéristiques de la phase décrite plus haut sont bien présentes dans chacune des études.

Intéressons nous un peu plus en détails à l'étude réalisée par Bendiab et al [20]. Dans cette étude, la mesure de conductivité électrique à été couplée à la spectroscopie de diffusion Raman au cours du processus d'intercalation. Le couplage de ces deux techniques met en évidence une forte corrélation entre les modifications de la conductivité électrique et les réponses Raman en fonction du temps d'intercalation. Deux réponses Raman différentes ont été identifiées au cours du dopage et mises en relation avec les deux plateaux observés dans la mesure de résistance électrique. L'hypothèse qui y est faite est qu'à chacune de ces deux réponses Raman caractéristiques correspondrait une phase particulière. Les auteurs ne le précisent pas, mais il n'est pas exclu que ces deux phases distinctes soient associées à différentes localisations des atomes/ions de rubidium dans les faisceaux de nanotubes de carbone.

En ce qui concerne la quantité de charge donnée par les atomes de rubidium, toutes les études s'accordent pour dire que ce dernier s'intercale sous forme ionisée Rb^+ .

4.3 Motivations de notre étude

Bien que la localisation des métaux alcalins dans les faisceaux de nanotubes de carbone ait été intensivement étudiée, aucune réponse indiscutable et définitive n'est à ce jour mise en avant. La plupart des résultats vont dans le sens d'une intercalation entre trois tubes dans les faisceaux de nanotubes avec une dilatation de ces derniers. Cependant d'autres études montrent que ce site n'est pas occupé. D'autre part, la grande majorité des travaux effectués sur le sujet, se sont exclusivement intéressés aux phases dopées à saturation sans donner d'informations concernant la localisation des alcalins au cours du processus d'intercalation. Seule l'étude réalisée par Bantignies et al [14] tente d'avancer dans cette direction sans pour autant donner de précisions quand à la stœchiométrie des différents composés étudiés (mesures effectuées sur des poudres de nanotubes après différents temps de mise en contact avec du rubidium gazeux). La question reste au vu de toutes ces considérations encore ouverte.

La seule étude tentant de coupler les méthodes de mesure (conductivité électrique et spectroscopie Raman) réalisée par Bendiab et al [20] pose une question très intéressante concernant le lien entre les propriétés électroniques des nanotubes de carbone intercalés et la localisation des atomes/ions de rubidium dans les faisceaux au cours du processus de dopage. Malheureusement encore une fois la stœchiométrie de la phase correspondant à chaque point de mesure n'est pas donnée et les différentes localisations des atomes de rubidium en fonction de la stœchiométrie ne sont que supposées.

En réalité aucune étude ne fait un lien direct entre les propriétés électroniques des faisceaux de nanotubes intercalés et la position des atomes de rubidium dans ces derniers au cours du processus d'intercalation. C'est pourquoi pour tenter d'y voir un peu plus clair, nous nous proposons de réaliser une étude de dopage au rubidium de faisceaux de nanotubes de carbone couplant in-situ des mesures permettant de remonter aux propriétés électroniques et aux propriétés structurales. Dans la pratique ces techniques vont correspondre à la mesure combinée de la conductivité électrique, de la spectroscopie de diffusion Raman et de l'absorption des rayons X.

Chapitre 5

Développement et utilisation d'un dispositif expérimental permettant le suivi *in situ* multi-techniques de l'intercalation

Nous avons développé un dispositif expérimental permettant à la fois de réaliser l'intercalation d'alcalin en mesurant *in-situ* la conductivité électrique, le signal Raman et les spectres d'absorption des rayons X (XAS) à basse température. Pour les mesures XAS, nous avons bénéficié d'un accueil privilégié sur la ligne de lumière SAMBA du synchrotron SOLEIL. Nous présentons ici le dispositif expérimental développé et utilisé au cours des campagnes de mesure.

5.1 Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental que nous avons développé au laboratoire (figure 5.1), dont un schéma de principe est présenté sur la figure 5.2, permet de réaliser l'intercalation des nanotubes de carbone par des métaux alcalins en phase vapeur. Il autorise d'autre part la mesure couplée de différents paramètres physiques tels que :

- la conductivité électrique ;
- la dynamique vibrationnelle donnant accès aux propriétés électroniques du système ;
- l'arrangement local autour de l'élément alcalin.

Chacune de ces mesures prises séparément ne pose pas de difficulté expérimentale particulière, cependant les coupler dans un dispositif unique sous vide secondaire s'est avéré plus délicat. C'est d'autant plus vrai lorsqu'une expérience de dopage *in-situ* est réalisée.

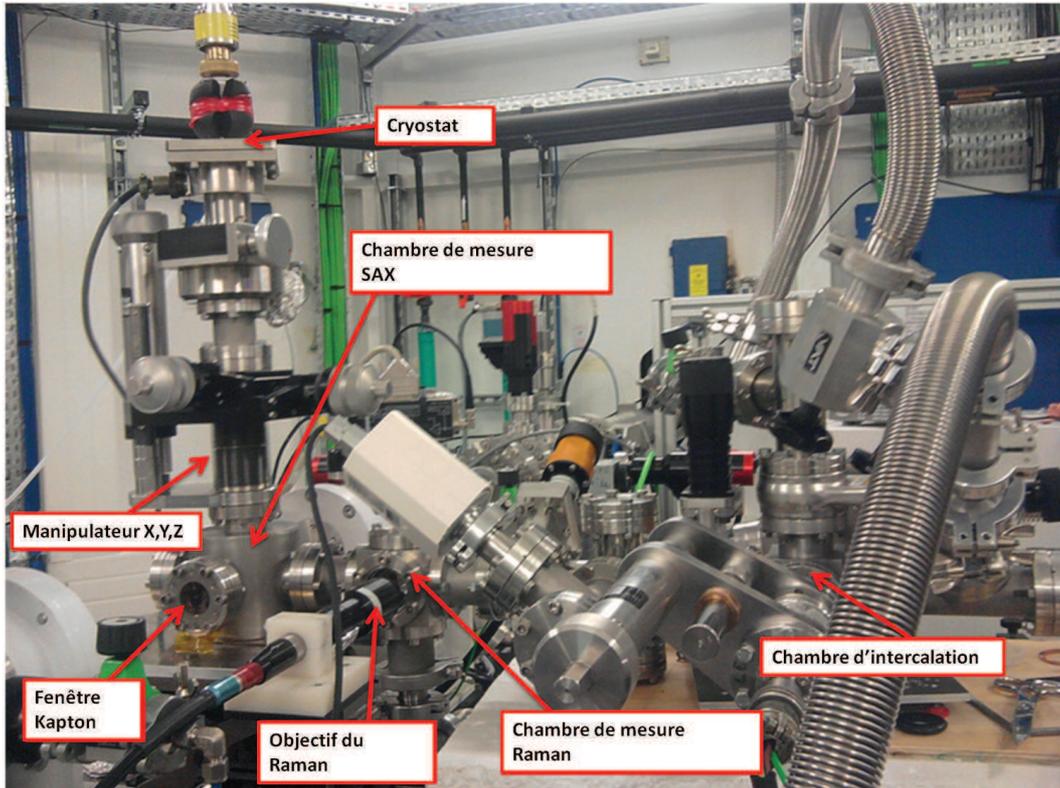


Figure 5.1 – Dispositif expérimental en situation sur la ligne de lumière SAMBA au synchrotron SOLEIL.

En effet, les alcalins sont très réactifs en présence d'oxygène. Dans notre cas, le dispositif expérimental est maintenu sous vide dynamique secondaire ($\approx 10^{-6}$ mbar) d'une part pour éviter l'oxydation des alcalins mais également pour prévenir de la co-intercalation d'autres éléments qui pourrait survenir sous atmosphère de gaz neutre par exemple. La difficulté principale ici est de concevoir un système permettant dans une enceinte sous vide, de passer d'une mesure à une autre sans que l'échantillon ne soit mis en présence d'oxygène.

Le dispositif expérimental tel qu'il a été utilisé pour obtenir les résultats présentés dans cette partie, se compose principalement de trois compartiments expérimentaux (figure 5.2) que nous décrirons plus en détails par la suite : la chambre dédiée à l'étape d'intercalation de la pastille de nanotube, une seconde zone qui correspond à un compartiment muni d'une fenêtre optique d'un diamètre de 32 mm pour permettre la mesure de spectroscopie Raman et une troisième chambre composée d'un cryostat à doigt froid, refroidi à l'hélium liquide, et équipée de fenêtres en Kapton pour la mesure d'absorption des rayons X. Un long bras de transfert (course supérieure à 1 mètre) est positionné le long de l'axe principal du dispositif afin de déplacer l'échantillon d'un compartiment expérimental à un autre.

Les expériences sont réalisées par la répétition de trois étapes :

- 1 - L'échantillon est intercalé en phase vapeur avec les alcalins pendant un temps donné

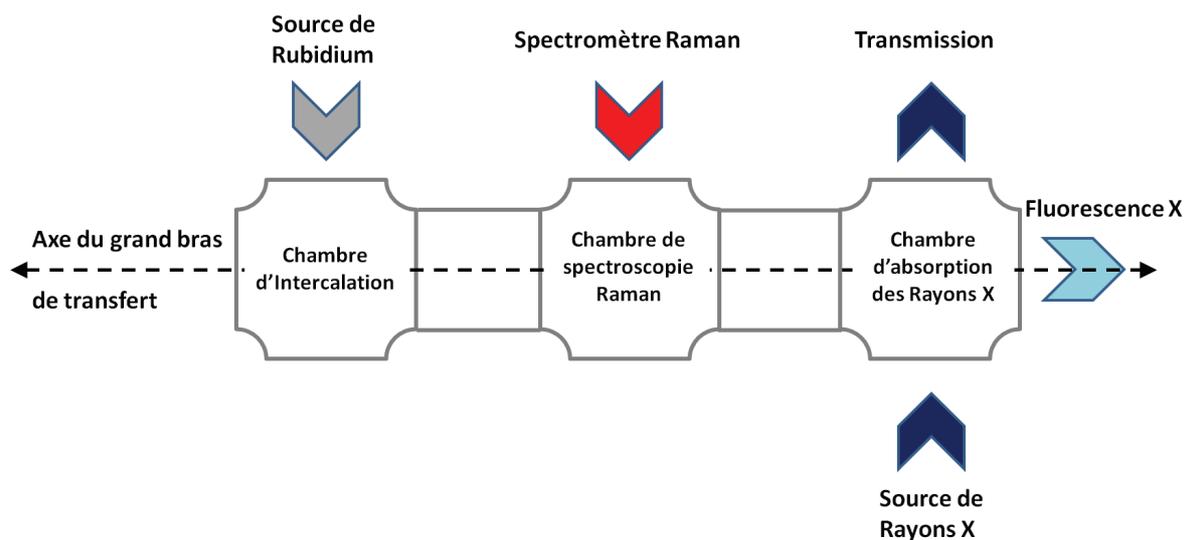


Figure 5.2 – Schéma de principe du dispositif expérimental.

et le processus d'intercalation est suivi *in-situ* par mesure de la conductivité électrique.

- 2 - L'échantillon est transféré dans le compartiment expérimental dédié à la mesure de spectroscopie de diffusion Raman.
- 3 - L'échantillon est ensuite déplacé pour la mesure d'absorption des rayons X.

Chacune de ces étapes se fait sous des conditions expérimentales spécifiques. Le dopage des nanotubes de carbone par les métaux alcalins nécessite le chauffage de l'échantillon lors de l'étape d'intercalation afin d'éviter la condensation des alcalins. Dans un même temps la mesure de la partie EXAFS du spectre d'absorption des rayons X impose de travailler à basse température afin de minimiser l'agitation thermique autour du métal alcalin, permettant de ce fait de maximiser la résolution des oscillations EXAFS caractéristiques de l'arrangement local de l'intercalant. Ainsi, dans les deux cas, nous avons besoin que la conduction thermique au niveau de l'échantillon soit optimisée. Celle-ci implique de travailler avec des matériaux ayant une conductivité thermique importante et avec des surfaces de contact les plus grandes possibles. La mesure d'absorption des rayons X en transmission nécessite un perçage du porte échantillon. Un perçage diminue nécessairement la surface de contact. Pour finir la mesure de résistance électrique nous oblige à prévoir un matériau isolant afin de ne pas mesurer la contribution du support de l'échantillon. L'isolation électrique allant dans la majorité des cas de paire avec une bonne isolation thermique, un problème se pose concernant le choix des matériaux du dispositif. On comprend bien ici que la difficulté de conception d'un tel système est de trouver le meilleur compromis entre les impératifs expérimentaux, et les propriétés thermiques, électriques ou mécaniques dont nous avons besoin pour travailler dans des conditions optimales. Les choix que nous avons fait au niveau des différents compartiments

expérimentaux du dispositif sont présentés ci-dessous.

5.1.1 Le porte échantillon et la mesure de conductivité électrique

Le porte échantillon se compose principalement d'un cylindre de cuivre percé en son centre pour les besoins de la mesure d'absorption des rayons X en transmission. Le choix du cuivre comme matériau de ce support vient de la nécessité qu'il soit bon conducteur thermique. Sur ce cylindre ont été creusées deux gorges comme le montre les figures 5.3.a et b. La gorge supérieure permet la préhension du porte échantillon par la fourchette du grand bras de transfert (figure 5.3.c), tandis que la gorge inférieure est utilisée pour le fixer à son support au niveau du cryostat.

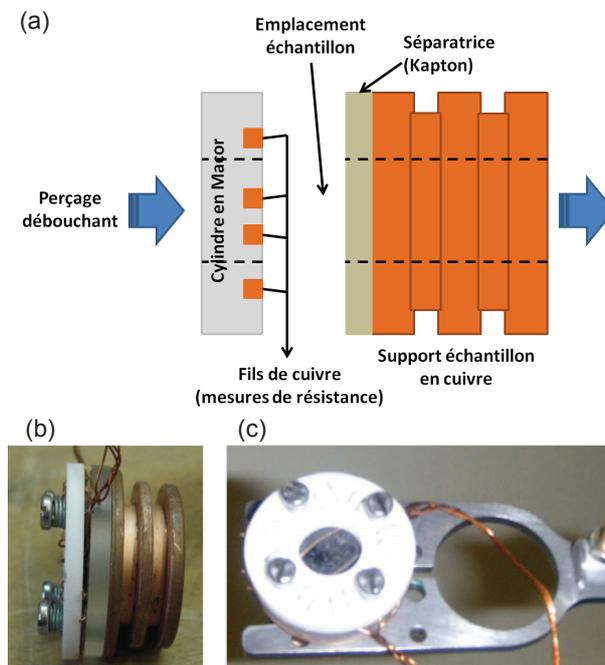


Figure 5.3 – Dispositif de mesure de la résistance électrique et support échantillon : (a) Schéma du support échantillon et de la mesure 4 points ; (b) Photographie du système vu de côté ; (c) Photographie du système vu du dessus.

Afin de faire la mesure de la résistance électrique, il a été nécessaire d'isoler électriquement l'échantillon de nanotubes du porte échantillon en cuivre afin de ne pas mesurer une résistance relative à ce dernier. La difficulté ici est d'utiliser un matériau isolant électriquement mais néanmoins bon conducteur thermique. Nous avons opté pour un film de Kapton qui de par sa faible épaisseur ($\approx 25\mu m$) conduit la chaleur de manière satisfaisante ($0,16 W/mK$) tout en étant isolant électrique. La mesure de résistance se fait suivant une configuration de mesure quatre points, solidaire du porte échantillon. Elle est réalisée à l'aide

de quatre fils de cuivre plaqués sur l'échantillon. Une telle méthode de mesure de conductivité permet de s'affranchir des résistances de contacts et de celle des fils. L'alimentation en courant et la mesure de la tension électrique sont assurées par un générateur et multimètre de type Keithley. Dans la pratique, pour assurer cette mesure nous avons intégré quatre fils de cuivre dans un support céramique en Macor comme le montre la figure 5.3. La pièce en Macor a la double fonction de porter et de plaquer les fils de mesure contre l'échantillon mais également de maintenir ce dernier sur son support. Afin d'éviter d'écraser les fils et la pastille, des ressorts sont disposés autour des vis de serrage.

La mesure de résistance est techniquement celle qui nous a posé le plus de difficultés expérimentales. Le problème principal venant des fils qui relient le dispositif de mesure quatre points au multimètre. D'une part la rigidité de ces derniers rend les mouvements difficiles, il y a également des risques de coincer les fils dans le support échantillon du cryostat, de les casser ou de les débrancher pendant la manipulation. D'autre part le simple mouvement de l'échantillon et des fils conduit à une modification de la valeur de la résistance mesurée, ce qui nous contraint à travailler avec des valeurs relatives de celle-ci. La résistance est toutefois stable si le système est statique, notamment au cours d'une étape d'intercalation. L'idéal pour optimiser cette mesure serait de pouvoir la désolidariser de l'échantillon. Nous n'avons toutefois par encore trouvé le moyen technique permettant d'appliquer une telle alternative à la mesure de résistance.

5.1.2 Chambre dédiée à l'intercalation

L'intercalation des nanotubes de carbone par le rubidium se fait dans une chambre dédiée à l'intercalation par la méthode dite des deux boules [30] dont un schéma de principe est présenté sur la figure 5.4. Elle consiste à isoler spatialement l'échantillon de nanotubes de carbone, sous forme de pastille dans notre cas, d'une ampoule contenant du rubidium métallique. L'intercalation se fait ensuite par sublimation du rubidium lui permettant ainsi de diffuser jusqu'au matériau que nous souhaitons intercaler.

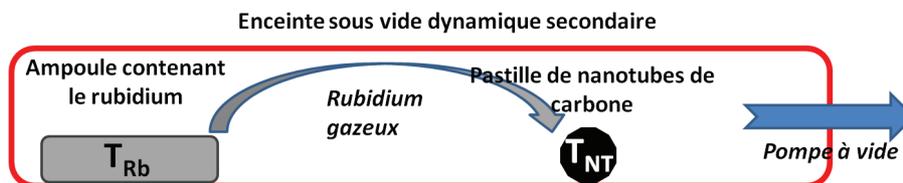


Figure 5.4 – Schéma de principe de la méthode d'intercalation des faisceaux de nanotubes de carbone.

La sublimation du rubidium nécessite un dispositif de chauffage de l'ampoule à paroi

fragile contenant celui-ci. La solution retenue consiste à enrouler une résistance chauffante, formable à froid, directement sur la paroi en verre (figure 5.5.a et b). Cette résistance est essentiellement composée d'un fil résistif en alliage Nickel/Chrome dont la température de fusion se situe autour de 1400°C . Le gainage est en acier inoxydable. Un thermocouple de type J est disposé à l'intérieur de la gaine et permet de connaître directement la température sur l'ampoule de rubidium en temps réel. Cette option nous a cependant posée deux problèmes principaux, à savoir une inhomogénéité de la chauffe sur la totalité de la surface de l'ampoule en raison de la présence de points chauds à proximité de la résistance chauffante. D'autre part, au moment de l'ouverture de l'ampoule par le percuteur, il est arrivé que celle-ci recule sous l'impact entraînant une plus faible efficacité du dopage par diminution de l'induction sur les parois. En effet, nous utilisons, pour l'ouverture de l'ampoule contenant le rubidium, un manipulateur que l'on fait percuter la paroi fragile afin de la briser. Le manipulateur se positionne à la même place que le chauffage de l'échantillon (figure 5.2). Une fois l'ampoule ouverte elle est isolée du reste du système, et le chauffage est réinstallé. Cette manipulation nécessite bien entendu de pomper de manière isolée sur la chambre contenant l'ampoule de rubidium et de pomper en parallèle sur le reste du montage pour y refaire le vide.

Le dispositif de chauffage contenant l'ampoule de rubidium est placé sur un manipulateur autorisant la translation du système. Ce qui nous permet de nous positionner plus ou moins loin de l'échantillon afin de contrôler la cinétique d'intercalation.

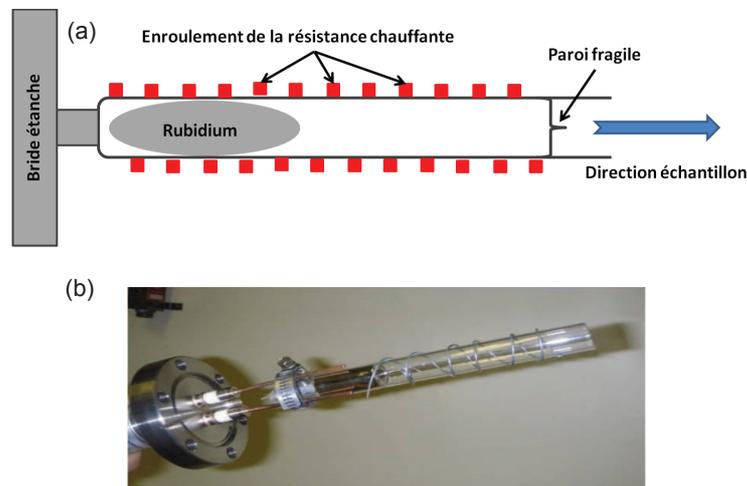


Figure 5.5 – Dispositif de chauffage de l'ampoule contenant le Rubidium : (a) schéma de principe du système ; (b) Photographie du système.

Afin de prévenir d'un éventuel dépôt de rubidium conduisant à la formation d'une couche métallique à la surface de notre échantillon, celui-ci est également chauffé. La température appliquée doit être supérieure à celle de sublimation du rubidium. Le chauffage se fait ici par l'intermédiaire d'un filament résistif de Tungstène pris en sandwich entre deux

feuilles de Mica, le tout étant plaqué contre un disque de cuivre d'un coté et un disque en acier inoxydable de l'autre (figure 5.6.a et b). Le Mica assure ici la conductivité thermique tout en isolant électriquement le fil de tungstène du disque de cuivre. Le disque d'acier inoxydable limite quant à lui la conduction thermique vers l'arrière du dispositif. A l'intérieur de ce dernier est positionné de manière permanente un thermocouple de type K permettant la mesure de la température au niveau du chauffage de l'échantillon. Ce dispositif est placé sur un manipulateur assurant la translation nécessaire à son positionnement au dos du porte échantillon décrit précédemment.

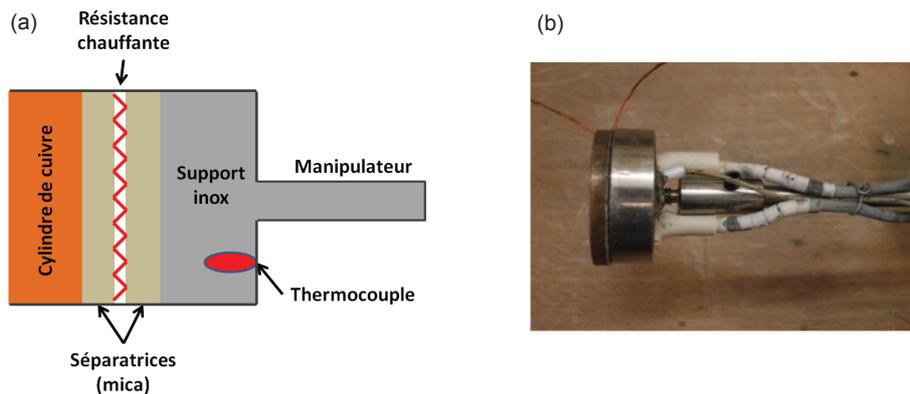


Figure 5.6 – Système de chauffage de l'échantillon : (a) schéma de principe du système ; (b) Photographie du système.

La température mesurée que nous utilisons comme point de repère sur le dispositif de chauffage est, comme mentionné plus haut, celle du disque en acier inoxydable. Pour des raisons d'encombrement au cours des manipulations, il nous est impossible de disposer un second thermocouple directement sur la face avant de la pastille. La température en face avant de l'échantillon est sensiblement plus faible que celle de la pièce en inox à cause d'une part de la dissipation par rayonnement et d'autre part à cause des pertes au niveau des contacts entre les différents éléments. C'est notamment le cas entre le système de chauffage et la face arrière du porte échantillon. C'est pourquoi une étape d'étalonnage du système de chauffage s'est avérée indispensable (figure 5.7) afin de connaître la température à imposer sur l'inox pour obtenir celle désirée sur la pastille ($T_{pastille} \approx 200^\circ C$).

La courbe supérieure (figure 5.7) correspond à la température mesurée sur le disque en acier inoxydable. La courbe inférieure correspond à la mesure de température faite en face avant de la pastille de nanotubes. On observe comme nous l'attendions une température plus faible en face avant. La température nécessaire sur l'inox pour obtenir la température désirée est de $250^\circ C$, soit une différence de température ΔT de $50^\circ C$ pour la pastille considérée (ΔT peut légèrement varier avec l'épaisseur).

Le besoin de chauffer d'une part l'échantillon et d'autre part l'ampoule de rubidium par

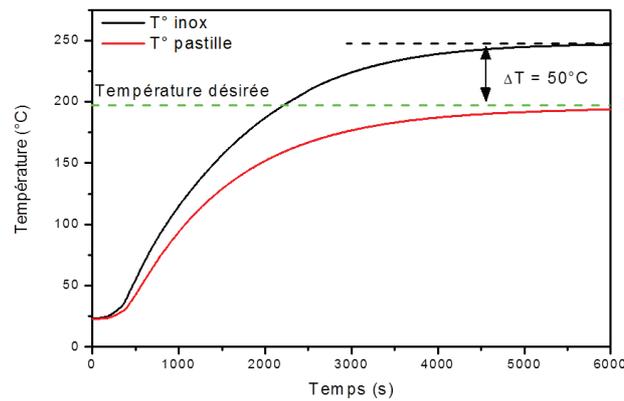


Figure 5.7 – Courbes d'étalonnage du système de chauffe de la pastille de nanotubes de carbone.

effet Joule implique de transmettre de l'énergie sous forme électrique à l'intérieur de l'enceinte sous vide. l'énergie est fournie par un générateur de courant externe. Des traversées électriques sont donc installées afin de convoier le courant à l'intérieur du dispositif sous vide.

5.1.3 Chambre dédiée à l'absorption des rayons X

Une chambre dédiée aux mesures d'absorption des rayons X est adaptée aux mesures en transmission au moyen de deux ouvertures permettant le passage des rayons X le long du trajet du faisceau et de fluorescence X par le biais d'une troisième ouverture orientée à 90° par rapport au faisceau (figure 5.8.a).

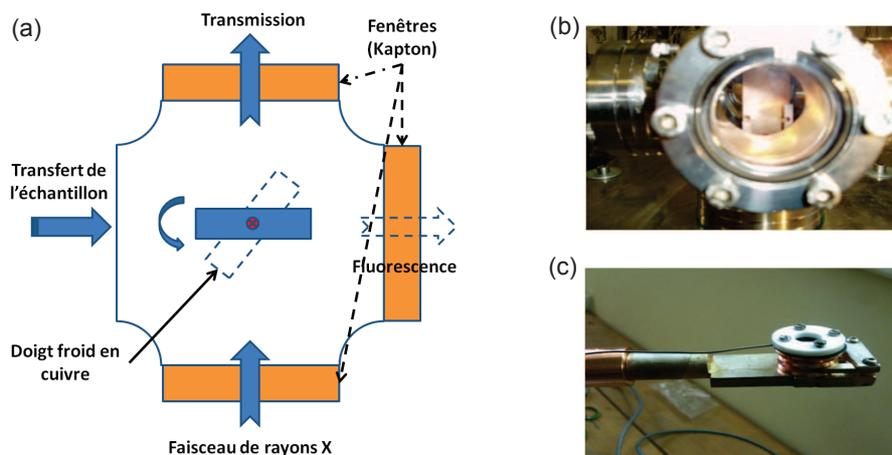


Figure 5.8 – (a) Schéma de principe de la chambre dédiée à la mesure d'absorption de rayons X; (b) Support de l'échantillon au niveau du doigt froid dans l'enceinte sous vide; (c) Support de l'échantillon au niveau du doigt froid hors de l'enceinte.

La fluorescence X permet de faire des mesures pour des taux d'intercalation de l'ordre de quelques dizaines de ppm. Les mesures en transmission sont réalisées pour des taux d'intercalation plus élevés car les phénomènes de réabsorption rendent les mesures de fluorescence plus délicates à analyser et interpréter (sans correction de la réabsorption). Les fenêtres traversées par les rayons X sont faites en Kapton sous forme de film. Ce polymère de la famille des polyamides est essentiellement composé d'éléments légers d'où une faible absorption des rayons X dans la gamme d'énergie où nos mesures sont effectuées ($15000\text{eV} < E < 16500\text{eV}$). Ce matériau est également étanche à l'air dans la gamme de pression à laquelle nous travaillons (jusqu'à 10^{-7} mBar).

Le cryostat vertical est équipé d'une platine de manipulation permettant les mouvements de translation dans les trois dimensions de l'espace. Une course de 5 centimètres ($\pm 2,5$ cm) est autorisée le long de ces trois axes. Une rotation autour de la direction verticale est également permise afin de pouvoir positionner l'échantillon en vue de la mesure de fluorescence X (figure 5.8.a). Le cryostat se compose d'un doigt froid sur lequel est fixé un support en cuivre permettant de recevoir l'échantillon (figure 5.8.b et c). Ce support est bien entendu percé aux mêmes dimensions que le porte échantillon afin de permettre le passage du faisceau de rayons X pour les mesures en transmission. Un thermocouple est placé au niveau du doigt froid. A l'image de ce qui a été fait pour le chauffage de l'échantillon, un étalonnage a également été réalisé ici. Pour une température de l'ordre de 10K sur le doigt froid, la température en face avant de la pastille est approximativement de 90K. Enfin, un écran thermique a été installé afin de limiter au maximum l'élévation de température du doigt froid par rayonnement des parois internes du cryostat.

5.2 Protocole expérimental et déroulement de la manipulation couplée XAS, Raman et Conductivité

Les mesures couplées d'absorption des rayons X au seuil K du rubidium (15200 eV), de conductivité électrique et de spectroscopie Raman ont été réalisées sur la ligne de lumière SAMBA (Spectroscopie Applied Materials Based Absorption) au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin – France).

Le protocole expérimental en trois étapes est détaillé ci-dessous :

Etape 1 : L'ampoule de rubidium préalablement scellée est ouverte par percussion de la paroi fragile dans un compartiment isolé du reste du dispositif afin d'y conserver un vide secondaire. Le percuteur est alors remplacé par le dispositif de chauffage de l'échantillon. On refait ensuite le vide dans la partie mise à l'air.

Un dégazage de l'échantillon est alors effectué sous vide dynamique à une température de 280°C pendant 90 minutes, tout en mesurant la conductivité électrique. Cette étape est répétée trois fois, jusqu'à disparition de l'hystérésis dans la mesure de résistance électrique, qui apparaît au début du dégazage entre la montée et descente en température, associée à la présence d'éléments (O_2 , H_2O , etc ...) adsorbés dans l'échantillon.

Après dégazage, on commence l'intercalation à proprement parler. Dans un premier temps on chauffe la pastille de nanotubes de carbone à une température de $T_{\text{pastille}} \approx 200^{\circ}\text{C}$, température suffisante pour prévenir d'un éventuel dépôt de rubidium à la surface de l'échantillon. En parallèle l'extrémité de l'ampoule de rubidium est positionnée à 3 cm de la surface de la pastille. Cette distance correspond au minimum permis par le dispositif. On considère que l'échantillon est à la température souhaitée quand la résistance est stabilisée, en accord avec les étapes de calibration réalisées en amont au laboratoire. On démarre alors la chauffe de l'ampoule de rubidium afin de le sublimer. La température imposée est de $T_{\text{Rb}} \approx 170^{\circ}\text{C}$. On laisse alors le processus d'intercalation se faire tout en observant l'évolution de la résistance électrique. Il n'y a pas de critères rigoureux pour déterminer le temps d'une étape d'intercalation. En effet, à ma connaissance aucune étude n'a permis de relier la valeur de la résistance électrique avec la quantité de rubidium intercalé dans les nanotubes. Au cours de ces manipulations les étapes d'intercalation ont duré un temps de l'ordre de 30 minutes. A la fin de chaque étape d'intercalation, la chauffe du rubidium est coupée. Une fois la température sur l'ampoule de rubidium redescendue à une valeur inférieure à 120°C , température à laquelle nous supposons que la sublimation du rubidium est totalement interrompue, on stoppe la chauffe de l'échantillon.

Etape 2 : A la fin de chaque étape d'intercalation, l'échantillon est déplacé dans l'enceinte dédiée à la mesure de la spectroscopie Raman. Trente minutes d'attente avant chaque mesure de diffusion Raman sont réalisées afin de laisser à l'échantillon le temps de se thermaliser. Les données Raman sont ensuite collectées en utilisant un spectromètre Raman RXN1-785 de Kaiser Optical Systems Inc (KOSI) équipé d'une diode laser travaillant dans le proche infrarouge à 785 nm (1,58 eV). La détection se fait par caméra CCD qui collecte en une fois un spectre Raman de 100 à 3450 cm^{-1} . La résolution spectrale est de 2 cm^{-1} . L'excitation laser est acheminée par une fibre optique multi-mode tandis que le signal Raman rétrodiffusé est collecté par une fibre optique multi-mode équipée d'un filtre Notch. La puissance laser en sortie de la fibre optique est de 10 mW pour un faisceau d'une largeur de $50\text{ }\mu\text{m}$. L'objectif est un objectif 10X à longue distance de travail permettant de se positionner jusqu'à 75 mm de l'échantillon. Le temps de collection est de 50 secondes (10 spectres intégrés 5 secondes).

Etape 3 : Finalement, l'échantillon est déplacé dans la troisième chambre afin de faire les mesures d'absorption des rayons X. Le porte échantillon est positionné sur le support solidaire du doigt froid du cryostat. Cette étape de transport de l'échantillon entre le bras de transfert et le porte échantillon du cryostat s'est souvent avérée délicate. Pour rappel, la mesure basse température (90K sur l'échantillon) permet de minimiser le facteur de Debye-Waller thermique (σ_{vib}).

Les mesures d'absorption des rayons X ont été réalisées au seuil K du rubidium (15200 eV). Elles sont faites en transmission et les intensités des faisceaux de rayons X I et I_0 sont mesurées à l'aide de chambres à ionisation. Le principe de fonctionnement de telles chambres repose sur l'ionisation d'un gaz entraînant l'éjection d'une charge qui est ensuite collectée. C'est la détection d'un photo-courant qui nous renseigne sur le nombre de photons X qui passent à travers la chambre.

La sélection en énergie du faisceau monochromatique de rayons X se fait par réflexion de Bragg à l'aide d'un monochromateur composé de deux cristaux. Les cristaux utilisés au cours de la campagne d'expérience sont de type Si(220). Le premier cristal permet la sélection en énergie et le passage d'un faisceau monochromatique dont les longueurs d'onde permises sont données par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (5.1)$$

Avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire du Si(220) dans notre cas.

Le second cristal a pour rôle premier de redresser le faisceau pour le rendre parallèle au faisceau incident sur le premier cristal.

La sélection par la loi de Bragg permet cependant le passage des harmoniques de l'onde d'ordre 1 ($n = 2, 3, 4, \text{etc.}\dots$). Afin d'éliminer ces harmoniques indésirables, une méthode efficace est de placer un miroir avant le monochromateur positionné à un angle critique ne permettant pas le passage des harmoniques (absorption totale) mais permettant le passage du faisceau à l'énergie désirée.

La résolution en énergie ou l'élargissement spectral total donnant la précision d'une mesure d'absorption des rayons X est directement reliée à la divergence angulaire $(\frac{\Delta E}{E})_1$, à la résolution intrinsèque du monochromateur $(\frac{\Delta E}{E})_2$ et à la précision du codeur monochromateur $(\frac{\Delta E}{E})_3$. Cette dépendance peut s'exprimer sous la forme [31] :

$$\frac{\Delta E}{E} = \sqrt{[(\frac{\Delta E}{E})_1]^2 + [(\frac{\Delta E}{E})_2]^2 + [(\frac{\Delta E}{E})_3]^2} \quad (5.2)$$

Avec, $(\frac{\Delta E}{E})_1 = \text{Cotan}\theta \cdot \Delta\theta_1$ où θ est l'angle d'incidence moyen et $\Delta\theta_1$ la divergence angulaire du faisceau. Ce premier terme s'annule dans le cas de l'utilisation d'un miroir de collimation (le miroir qui rejette les harmoniques a également la fonction de rendre le faisceau parallèle sur le monochromateur).

$(\frac{\Delta E}{E})_2 = \text{Cotan}\theta \cdot \omega_D = \frac{(4r_e d_{hkl}^2)}{\pi V} |F_{hkl}|$ où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire pour la réflexion des plans hkl; r_e est le rayon classique de l'électron ($2,82 \cdot 10^{-5} \text{Å}$); V est le volume de la cellule et F_{hkl} le facteur de structure.

$(\frac{\Delta E}{E})_3 = \text{Cotan}\theta \cdot \Delta\theta$ où $\Delta\theta$ est la précision du codeur du monochromateur. Sur Samba $\Delta\theta = 0,2 \text{ secarc}$.

Pour le cristal Si(220) à 15 keV, énergie proche de celle utilisée dans notre étude, la résolution en énergie sur la ligne de lumière SAMBA du synchrotron SOLEIL est de :

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right) \approx 5,8 \cdot 10^{-5} \quad (5.3)$$

D'où à 15 keV :

$$\Delta E \approx 0,87 \text{ eV} \quad (5.4)$$

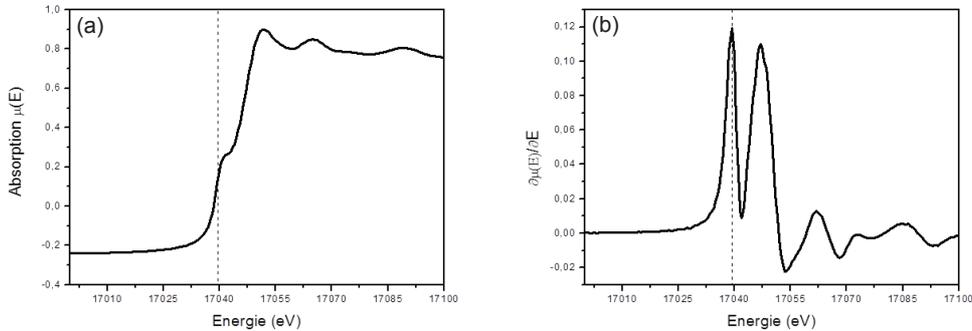


Figure 5.9 – (a) Spectre XANES de la feuille d'Yttrium de référence; (b) Dérivée première de l'absorption de la feuille d'Yttrium.

La première étape importante de la mesure d'absorption des rayons X a consisté à faire la calibration en énergie du monochromateur. L'étalonnage en énergie a été réalisé à l'aide d'une feuille d'Yttrium métallique dont l'énergie des seuils est connue. L'énergie du seuil K de l'Yttrium métallique (17039 eV) est proche de celle du rubidium métallique (15200 eV). La figure 5.9 montre le spectre d'absorption de la feuille d'Yttrium et la dérivée au premier ordre de celui-ci.

Comme nous pouvons l'observer sur le spectre d'absorption et sa dérivée représentés dans la figure 5.9, le saut d'absorption de la feuille d'Yttrium se situe à 17039,07 eV. Le

décalage en énergie est de 0.07 eV. Aucune rectification de ce côté là n'est à faire. Nous pouvons donc dire ici que la position lue en énergie, notamment des sauts au seuil, est correcte. Ceci est vrai si le monochromateur est stable en énergie tout au long de l'expérience. Comme il n'est pas possible de mesurer simultanément le seuil du rubidium et le seuil de l'yttrium, pour vérifier qu'il n'y a pas de dérive en énergie tout au long de nos manipulations, nous avons opté pour l'enregistrement simultané d'une référence contenant du rubidium préparée sous forme de pastille et placée entre les chambres à ionisation mesurant I_1 et I_2 . L'invariance en énergie du signal de cette référence observée nous garantit la non dérive en énergie du monochromateur pendant nos expériences.

Chapitre 6

Etude In-Situ de l'intercalation de faisceaux de nanotubes de carbone monofeuillets par des atomes de rubidium

Ce chapitre va présenter les résultats expérimentaux obtenus avec notre dispositif dans le cadre de l'intercalation de rubidium dans des faisceaux de nanotubes de carbone. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la caractérisation des composés que nous avons étudiés. Dans un second temps, nous discuterons l'évolution des propriétés électroniques des nanotubes de carbone avec le dopage par mesure de résistance électrique, les mesures de spectroscopie Raman et l'étude de la partie basses énergies (XANES) des spectres d'absorption X. Pour finir, nous analyserons les résultats d'absorption des rayons X à plus hautes énergies (EXAFS) afin d'étudier l'arrangement local autour des atomes de rubidium en fonction du taux de dopage. Nous tenterons également de faire le lien entre les propriétés structurales et les propriétés électroniques de nos composés.

6.1 Echantillons

6.1.1 Echantillons brut et dopé

Les nanotubes de carbone utilisés au cours de ces manipulations sont des nanotubes commerciaux synthétisés par la méthode HiPCO. Ce type d'échantillon a été choisi parce qu'il ne génère pas de manière significative des impuretés graphitiques susceptibles de se doper. Nous avons opté pour des nanotubes purifiés par le fournisseur pour disposer de nanotubes

ouverts. Les sites d'encapsulation endohédriques sont alors accessibles. Ce type de nanotubes présente des diamètres compris entre 0,7 nm et 1,2 nm, et sont principalement mono-feuillets (voir première partie). Ils s'agrègent en de petits faisceaux composés de quelques nanotubes à une dizaine de nanotubes de carbone. Ainsi, les sites interstitiels n'étant pas accessibles dans le cas du rubidium (voir chapitre 4), la petitesse des faisceaux a pour conséquence d'augmenter proportionnellement la contribution des sites de surface des fagots par rapport aux sites internes.

A partir de ces nanotubes, nous avons formé plusieurs pastilles d'épaisseur relativement proche ($\simeq 0,9 \pm 0,1$ mm). L'intercalation et les mesures ont été effectuées suivant le protocole décrit dans la partie précédente. Notons toutefois qu'au cours des différentes manipulations réalisées sur la ligne de lumière SAMBA à SOLEIL, nous avons intercalé au rubidium deux pastilles de nanotubes de carbone distinctes. Pour des raisons techniques, seulement deux étapes d'intercalation ont été permises pour la première pastille (pastille n°1) nous conduisant à un taux d'intercalation relativement faible. En revanche la seconde pastille (pastille n°2) à été intercalée, en quatre étapes, jusqu'à la phase à saturation en accord avec les mesures de résistance présentées par la suite. Cet état de fait nous a forcé à nous poser la question de la reproductibilité de la mesure en fonction de la pastille considéré. En effet, d'une pastille à l'autre les caractéristiques peuvent légèrement varier. A-t-on alors le droit de comparer deux intercalations différentes alors que les conditions expérimentales ne sont pas rigoureusement identiques ?

Les propriétés du système intercalé étant contrôlées par la quantité de dopant, où plus précisément par la quantité de charge échangée entre les alcalins et les faisceaux de nanotubes de carbone, un moyen de recalibrer les dopages de la pastille n°1 par rapport à ceux de la pastille n°2 consiste à mesurer les stœchiométries respectives de chaque étape d'intercalation. Une fois la quantité relative de rubidium par rapport au carbone connue (stœchiométrie), il sera envisageable de comparer les résultats associés aux deux différentes pastilles. Les résultats obtenus sont présentés dans la section suivante.

6.1.2 Détermination de la stœchiométrie pour chaque étape d'intercalation

Afin de mesurer les stœchiométries de chacune des étapes d'intercalation, nous avons procédé à une analyse par spectroscopie de photoélectron X (XPS). Cette technique permet d'une part de remonter aux énergies de liaisons des différents constituants d'un échantillon, mais également de donner une information quantitative quant à la présence de tel ou tel élément dans un échantillon. Bien entendu la mesure XPS n'a pas été faite *in-situ*, elle donne par conséquent uniquement une information concernant le dernier dopage d'une pastille. Le

tableau 6.1 donne les pourcentages atomiques de carbone et de rubidium pour la pastille n°2. Un simple rapport de proportionnalité nous donne à partir de ces valeurs absolues la proportion relative de ces éléments pour trois zones spatialement distinctes, de cette pastille. On trouve $10,3 \pm 2,4$ atomes de carbone par rubidium (RbC_{10} par la suite). Notons que la valeur RbC_{10} , bien qu'entourée d'incertitudes de mesures importantes, se rapproche fortement des valeurs RbC_9 et $RbC_{9 \pm 1}$ respectivement obtenues par Bantignies [14] et Bendiab [20] dans un contexte similaire. L'augmentation relative de surface attendue pour des petits faisceaux ne semble pas modifier la stœchiométrie du composé dopé à saturation.

Elément	n°2		
	pt 1	pt 2	pt 3
Rubidium %	9,48	6,57	6,40
Carbone %	68,87	74,15	78,19
Stœchiométrie RbC_x			
x	7,3	11,3	12,2
$x \pm \Delta x$	10,3 \pm 2,4		

Table 6.1 – Pourcentage atomique de carbone et de rubidium dans la pastille n°2 et valeur de la stœchiométrie associée. Les mesures sont effectuées sur trois zones différentes de la pastille.

Afin de connaître la stœchiométrie des autres étapes de dopage, nous avons utilisé l'intensité des sauts au seuil d'absorption X (seuil K du rubidium). La loi de Beer-Lambert indique que l'absorption est directement proportionnelle à la quantité de matière absorbante dans un matériau. La comparaison des sauts au seuil des différentes étapes d'intercalation ainsi que les données du composé dont la stœchiométrie est connue (RbC_{10}) nous permet de remonter aux stœchiométries respectives de tous nos composés. Les intensités des sauts au seuil en fonction des étapes d'intercalation, sont présentés dans le tableau 6.2. Ce tableau nous informe également quant à la stœchiométrie obtenue pour chacun des composés. Les étapes d'intercalation notées 1.1 et 1.2 correspondent respectivement aux dopages 1 et 2 de la pastille n°1, alors que les dopages 2.1, 2.2, 2.3 et 2.4 sont respectivement associés aux étapes d'intercalation 1, 2, 3 et 4 de la pastille n°2.

Etape d'intercalation	Saut au seuil	Stœchiométrie x (RbC_x)
1.1	0,704	28
1.2	0,945	21
2.1	0,735	26
2.2	1,498	13
2.3	1,654	12
2.4	1,935	10

Table 6.2 – Valeurs de la stœchiométrie pour les différentes étapes d'intercalation.

6.2 Evolution des propriétés physiques avec le dopage

6.2.1 Mesure de la résistance électrique

La mesure *in-situ* de la résistance électrique de l'échantillon de nanotubes de carbone est le moyen direct permettant d'étudier la cinétique de dopage. Il est donc primordial de mesurer l'évolution de celle-ci tout au long du processus d'intercalation afin d'avoir une idée de son avancement. Dans cette partie, nous allons nous consacrer à l'étude des résultats obtenus sur la résistance de la pastille n°2 au cours du dopage. La raison est que l'évolution de la résistance étant considérée en relatif, la comparaison des deux pastilles n'est pas possible ici.

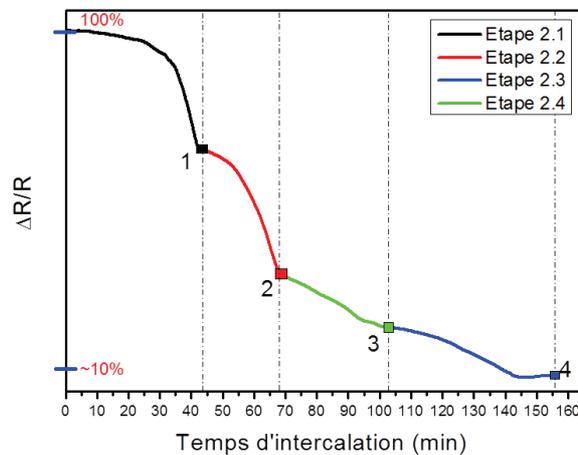


Figure 6.1 – Evolution relative de la résistance électrique au cours du processus d'intercalation pour la pastille de nanotubes HiPCO n°2. Les valeurs indiquées en rouge correspondent à $\frac{R_0}{R}$ et donnent une idée de la chute absolue de la résistance électrique.

Les valeurs de la résistance électrique en fonction du temps d'intercalation pour chacune des étapes d'intercalation de la pastille n°2 sont présentées sur la figure 6.1. Ces dernières sont des valeurs relatives, elles correspondent à l'évolution de la résistance par rapport à la valeur mesurée au début de l'étape d'intercalation. Rappelons en effet que le déplacement des câbles de mesures modifie la valeur de la résistance d'une mesure à l'autre, c'est pourquoi travailler en terme de résistance absolue n'est pas pertinent. Les points repérés sur la courbe d'évolution correspondent à la valeur de la résistance à la fin de chaque étape d'intercalation, c'est à dire au moment où l'apport en rubidium est stoppé. On procède alors aux mesures de spectroscopie Raman et d'absorption des rayons X. Comme nous pouvons le constater la résistance diminue à mesure que le temps d'intercalation augmente. Cette tendance est en parfait accord avec les études antérieures [19, 20]. Au début du dopage, la diminution de la

résistance est rapide. C'est notamment le cas pour les deux premières étapes d'intercalation. Au cours de la troisième étape d'intercalation, la vitesse de chute de la résistance diminue puis redevient légèrement plus importante au début de la dernière étape. La valeur de la résistance se stabilise ensuite. Ce comportement n'est pas sans rappeler celui observé dans les travaux de Bendiab et al [11, 20] où la présence de deux plateaux a été relevée dans la courbe de résistance de nanotubes de carbone également intercalés au rubidium. Au terme de la quatrième étape d'intercalation, la résistance électrique ne varie plus. Bien que l'apport en rubidium soit encore actif, aucune modification des propriétés de conduction ne sont plus observées, suggérant qu'aucun transfert de charge supplémentaire n'a lieu. Nous en déduisons de ce fait que l'échantillon, suite à l'étape d'intercalation 2.4, est arrivé à saturation en rubidium.

Intéressons nous maintenant au comportement de la résistance électrique à l'arrêt de la chauffe de l'échantillon après chaque étape d'intercalation, et plus particulièrement à la variation de celle-ci en fonction de la température. La figure 6.2 présente l'évolution de la résistance en fonction de la température de la pastille. Après chacune des trois premières étapes d'intercalation, la résistance a un comportement opposé à celui de la température. C'est-à-dire que la résistance augmente alors que la température diminue. Ce comportement est une caractéristique de matériaux semi-conducteurs. En effet la diminution de température entraîne un dépeuplement des niveaux d'énergie de la bande de conduction accessible à plus hautes températures, l'énergie fournie n'étant plus suffisante pour franchir le gap entre la bande de conduction et la bande de valence. La conduction électrique s'en trouve donc diminuée d'où une augmentation de résistance. En revanche après la quatrième et dernière étape d'intercalation la résistance électrique diminue à mesure que la température diminue. Ce comportement est par contre plutôt caractéristique des systèmes métalliques. Notons que de telles observations avaient déjà été réalisées pour la phase à saturation pendant les phases de développement du dispositif expérimental.

Ces différences dans le comportement de la résistance électrique tout au long du processus d'intercalation semblent indiquer une transition d'un système semi-conducteur, comme on peut l'attendre de faisceaux de nanotubes mono-feuillets (voir première partie), vers un système métallique. Une transition semi-conducteur/métal suppose la présence d'un transfert de charge suffisamment important entre le rubidium et les faisceaux de nanotubes de carbone pour franchir le gap en énergie présent dans les faisceaux et peupler des niveaux électroniques de la bande de conduction. Ce résultat n'est possible que dans le cas d'un dopage de type n, en accord avec le caractère donneur d'électrons des alcalins. L'étude par spectroscopie Raman et l'analyse de la position des seuils d'absorption X de nos différents composés devrait nous permettre de répondre à la question de la proportion de charge donnée aux nanotubes de carbone par les atomes de rubidium.

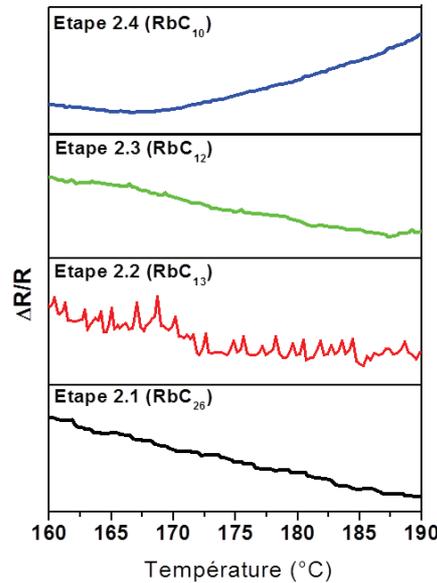


Figure 6.2 – Evolution relative de la résistance électrique après intercalation pour la pastille n°2.

6.2.2 Spectroscopie de diffusion Raman

Dans cette partie nous allons présenter et discuter les résultats obtenus par spectroscopie Raman au cours du processus de dopage de la pastille de nanotubes de carbone. Dans nos conditions expérimentales (excitation laser à 1,58 eV ($\lambda = 785$ nm)), le diagramme de Kataura (figure 6.3) montre clairement que seuls des nanotubes semi-conducteurs seront en résonance par leur transition électronique E_{22}^S . Cela nous permettra de comparer directement nos résultats avec ceux obtenus par Bendiab [20] et Chen [26] également à des longueurs d'onde sondant principalement des nanotubes de carbone semi-conducteurs.

La figure 6.4 présente les spectres Raman, tel qu'ils ont été mesurés, de la pastille non dopée ainsi que ceux associés au six étapes d'intercalation des deux pastilles étudiées. De bas en haut, on trouve la pastille non dopée, puis le placement des étapes de dopage se fait dans l'ordre croissant des stœchiométries obtenues dans la partie précédente grâce à l'XPS et la mesure des sauts au seuil. Les spectres sont présentés tels qu'ils ont été enregistrés, sans aucun traitement. Notons que la marche systématiquement observée autour de 1875 cm^{-1} est une conséquence du recouvrement de la partie haute et basse du réseau holographique servant à collecter les spectres Raman. Seul le spectre Raman relatif au composé RbC_{13} (dopage 2.2) n'est pas présenté sur la figure 6.4. Ceci s'explique par le fait qu'aucun signal Raman n'a pu être mesuré. La disparition du signal Raman des nanotubes de carbone s'est cependant

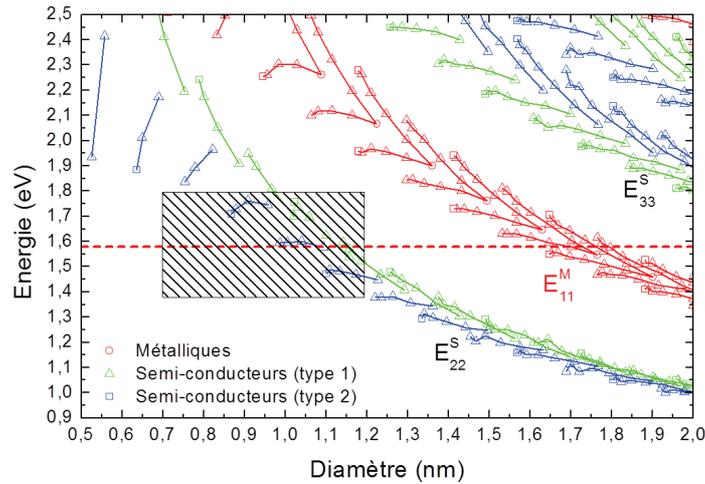


Figure 6.3 – Diagramme de Kataura. Le rectangle hachuré correspond aux nanotubes de carbone HiPCO sondés, c'est-à-dire en résonance avec le laser incident à 1,58 eV (785 nm).

limitée à cette étape d'intercalation. Cette disparition, bien qu'observée par le passé [32], n'est toujours pas expliquée à ce jour. La perte du signal associé à une disparition de la transition E_{22}^S ne peut pas s'expliquer simplement par le peuplement progressif de la singularité de van Hove de la bande de conduction impliquée. En effet, si cette raison était valide, le signal Raman serait également tué pour des taux de dopage plus importants. Notons toutefois que cette observation n'est pas faite ou n'est pas discutée dans les études de Chen et al [26, 28].

La première observation que l'on peut faire sur la figure 6.4 est que l'augmentation du dopage est accompagnée par l'apparition d'un fond continu. L'intensité de celui-ci est d'autant plus grande que la quantité de rubidium est importante dans l'échantillon. De telles observations ont déjà été faites dans le cadre de la thèse de N. Bendiab [11]. Le fond continu a dans cette étude été associé à de la photoluminescence (PL) sans pour autant donner d'explication. Notons également l'apparition de modes dans la gamme de fréquence 900-1400 cm^{-1} accompagnée d'une perte d'intensité de tous les autres modes. D'autre part, les modes tangentiels subissent un déplacement attendu important vers les basses fréquences associé à une forte modification de profil (voir chapitre 4).

En se penchant plus en détails sur les modes radiaux de respiration (figure 6.5.a), on remarque que dès la première étape d'intercalation l'intensité de ces derniers est considérablement diminuée. Les pics les moins intenses situés respectivement à 236 et 307 cm^{-1} ne sont plus observables dès le tout début du dopage. Pour un dopage supérieur à RbC_{12} (étape 2.3), le mode de respiration le plus intense situé autour de 268 cm^{-1} n'est plus discernable non plus. Cette perte des modes respirations dès les premiers instant du dopage est en bon accord avec ce qui a pu être observé dans la littérature [21, 24, 26]. Ce comportement est

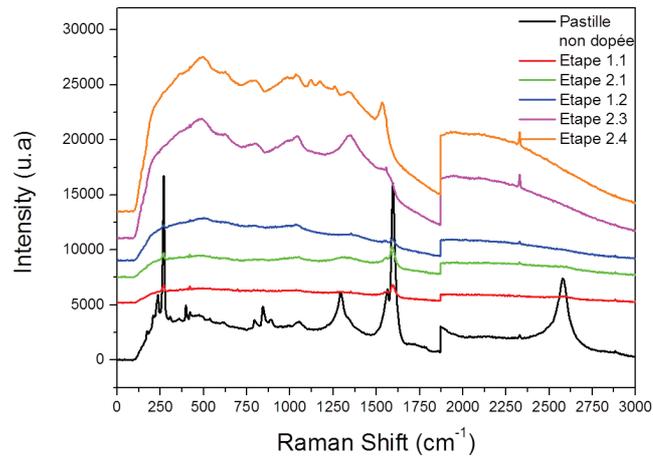


Figure 6.4 – Spectres Raman des pastilles de nanotubes de carbone au cours du processus d'intercalation. Les spectres sont ici présentés sans traitements préalables.

caractéristique d'un transfert de charge se produisant entre les atomes intercalants et les nanotubes de carbone hôtes et conduisant à une perte de la résonance de ces modes radiaux. Une telle observation se fait également concernant les modes 2D autour de 2580 cm^{-1} (figure 6.5.b). La diminution en intensité de ces modes est d'ailleurs, à stœchiométries équivalentes, plus importante que pour les modes de respiration. Cependant, la perte de la résonance explique également très bien la disparition rapide de ces modes de vibration. En revanche que ce soit pour les modes radiaux de respiration ou les modes 2D, aucune modification de fréquence n'est observée dans notre cas. Ceci implique que l'interaction entre le rubidium et les nanotubes de carbone se fait uniquement par le biais du transfert de charge, sans imposer de contraintes mécaniques, notamment en raison du confinement probable à l'intérieur des nanotubes de carbone. On peut en déduire de ces résultats, que le transfert de charge ne conduit pas à une modification significative du diamètre des nanotubes, comme il est souvent discuté en raison du peuplement des orbitales π^* , sans quoi les modes de respiration se verraient nécessairement déplacés en fréquence.

Intéressons nous maintenant au comportement des modes de vibration tangentiels ou modes G avec le dopage au rubidium. Comme il a été spécifié plus haut, les modes tangentiels, à l'image de tous les autres modes, perdent en intensité à mesure que la quantité de rubidium augmente dans les faisceaux de nanotubes de carbone (figure 6.4). Cependant, la diminution du signal relatif à ces derniers est moins importante que dans le cas des modes de respiration ou des modes 2D. La figure 6.6 nous présente la gamme de fréquences comprises entre 1400 et 1750 cm^{-1} pour l'échantillon en fonction de l'étape d'intercalation. La normalisation du signal est faite sur le pic le plus intense des modes G (G^+). En plus de la modification

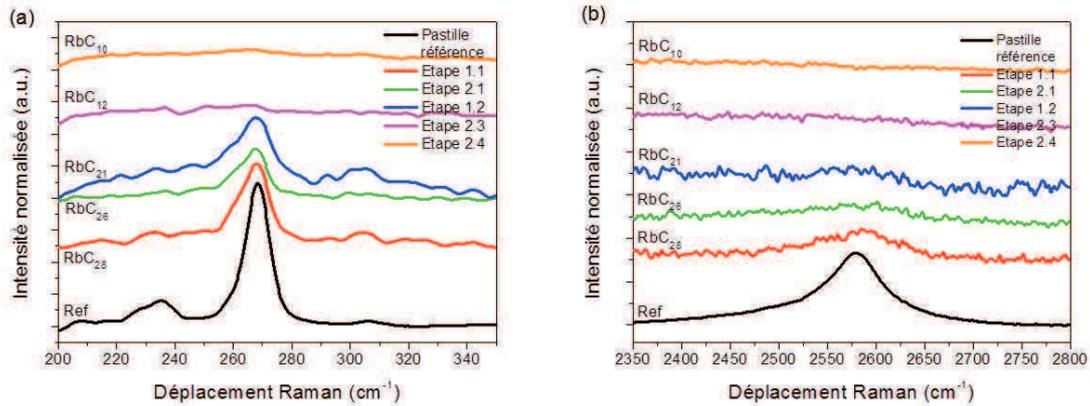


Figure 6.5 – Evolution des modes radiaux de respiration (a) et 2D (b) avec le dopage. La normalisation est faite sur le mode G^+ .

d'intensité observée, les modes G subissent également une forte modification de profil. Pour les trois premières étapes d'intercalation (étapes 1.1, 2.1 et 1.2 sur la figure 6.6), le profil de la bande G reste, à l'image de celui de la pastille non dopée, caractéristique de la réponse de nanotubes de carbone semi-conducteurs avec des modes G^- et G^+ (respectivement TO et LO) relativement étroits et surtout symétriques. Pour la phase à saturation, le mode G^+ présente un profil asymétrique caractéristique d'un couplage électrons-phonons intense, tandis que le mode G^- n'est plus observable. Cette particularité pour la phase à saturation est en accord avec toutes les études menées jusque là dans le cadre du dopage des nanotubes de carbone par les éléments alcalins. Ce couplage est alors associé à un processus de résonance de type Breit-Wigner-Fano [25]. Pour une quantité de rubidium intermédiaire, la bande G est extrêmement large et ne présente plus de modes clairement définis (étape 2.3 sur la figure 6.6). A l'image de ce que nous observons pour l'échantillon dopé à saturation, il semble ici aussi qu'un couplage électrons-phonons ait lieu, bien qu'il soit plus faible que pour la phase la plus dopée. Comme nous l'avons vu dans la deuxième partie de ce manuscrit, un profil de bande G asymétrique en raison d'un couplage électron-phonon est une caractéristique des nanotubes de carbone métalliques. Il semble que l'intercalation de rubidium dans les faisceaux de nanotubes provoque une métallisation progressive du système, d'un point de vue électronique, que l'on pourrait qualifier de transition semi-conducteur/métal. Ce résultat obtenu par spectroscopie de diffusion Raman est d'ailleurs en parfait accord avec ce que nous avons déduit de l'étude de l'évolution de la résistance électrique en fonction de la température à l'arrêt du chauffage de l'échantillon.

Associé à la modification de leur profil, au cours du processus d'intercalation, les modes G se voient également déplacés de manière importante vers les basses fréquences. Ce déplacement des modes tangentiels dans ce sens ne peut s'expliquer que dans le cadre du dopage

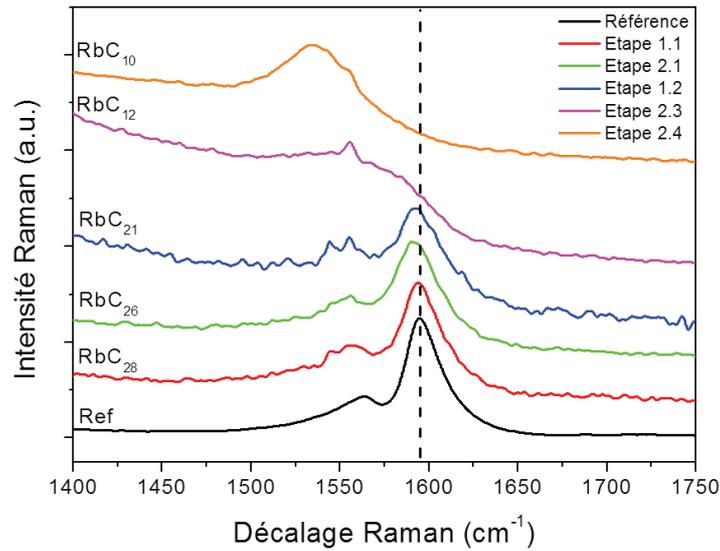


Figure 6.6 – Spectres Raman dans la gamme de fréquence $1400 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ pour chacun des composés d'intercalation étudiés.

n des nanotubes, c'est-à-dire par un transfert d'électrons se faisant du rubidium vers les nanotubes de carbone. Le mode G^+ , le plus intense, initialement autour de 1595 cm^{-1} pour la pastille non dopée, se retrouve, pour l'échantillon que nous considérons dopé à saturation de stœchiométrie RbC_{10} autour de 1535 cm^{-1} . La variation de fréquence est alors $\Delta\omega \approx 60 \text{ cm}^{-1}$. Cette variation de fréquence est plus importante que celle mesurée par Rao et al [21] puisque la fréquence du mode G^+ mesurée dans leur étude est de 1557 cm^{-1} . La différence d'amplitude dans le déplacement et la position finale du modes G^+ entre ce travail et l'étude menée par Rao et al, peut se comprendre de manière assez intuitive. En effet, dans leur étude, les nanotubes utilisés étaient des nanotubes bruts (non purifiés) et de se fait majoritairement fermés. L'accès aux sites internes n'était alors pas permis. En revanche dans notre cas, les nanotubes sont en grande partie ouverts car ayant subis un processus de purification. La surface d'adsorption accessible dans notre cas est alors plus importante du fait de l'ajout de la surface des parois internes des nanotubes ouverts. La position obtenue dans l'étude de Bendiab et al [23] sur des nanotubes ouverts est de 1547 cm^{-1} . Bien que la fréquence observée soit supérieure à celle mesurée dans notre étude, la valeur se rapproche par rapport à celle de Rao. L'ouverture des nanotubes de carbone ayant un effet significatif sur la position des modes G à saturation, il semble intuitif que les sites internes soient peuplés par le rubidium dans le système dopé à saturation, ce qui expliquerait les différences par une surface d'adsorption supérieure donnant lieu à une quantité de charges transférées également supérieures. Par contre la différence mise en avant entre les mesures réalisées par Bendiab et celles de la présente étude ne peuvent pas se comprendre uniquement en terme d'ouverture

des nanotubes. Il est important de noter que les nanotubes dopés sont ici plus petits et agrégés en de moins gros faisceaux. Il est alors possible, dans l'hypothèse où les sites interstitiels ne sont pas autorisés, que la surface de contact soit plus importante dans notre cas. L'autre possibilité pourrait être que l'influence du transfert de charge serait plus importante, pour des nanotubes de petit diamètre.

Certaines études théoriques [33] et expérimentales [20, 26] mettent en évidence un déplacement des modes tangentiels vers les hautes fréquences pour des taux de dopages faibles suivi dans un second temps par un déplacement vers les basses fréquences. Cependant, dans notre étude, dès le début du processus de dopage nous observons un déplacement des modes G vers les basses fréquences sans passer par une augmentation de fréquence. Deux hypothèses peuvent expliquer cette absence de durcissement des modes au tout début du dopage :

- Dès la première étape d'intercalation le dopage est trop important pour observer le déplacement vers les hautes fréquences.
- Comme nous l'avons vu dans la deuxième partie de ce manuscrit, la modification de la renormalisation de l'énergie de phonon induite par le dopage est fortement dépendante du diamètre des nanotubes considérés. Cette effet est faible pour les nanotubes de petits diamètres. Or les nanotubes synthétisés par la méthode HiPCO sont de petits diamètres. De ce fait, l'augmentation de l'énergie de phonon induite par la renormalisation n'est peut être pas suffisante dans notre cas pour contrer les effets liés au dopage, et ce même pour des dopages relativement faibles.

6.2.3 Confrontation de nos résultats à un modèle empirique de la littérature

Nous allons maintenant tenter de confronter les valeurs des déplacements du mode G^+ avec un modèle expérimental antérieur proposé par Claye et al [27] dans le cadre de l'intercalation de potassium. Nous ne pouvons pas ici faire de comparaison avec les autres études expérimentales par spectroscopie Raman menées *in-situ* sur le rubidium car aucune d'entre elles ne donnent de valeurs de la stœchiométrie au cours du processus de dopage.

Le déplacement du mode G^+ ($\Delta\omega_{G^+_{exp}}$) en fonction des stœchiométries, déterminées expérimentalement à l'aide de l'XPS et des sauts au seuil d'absorption X, est reporté dans le tableau 6.3.

D'après le travail de Claye et al [27], le mode G^+ des nanotubes semi-conducteurs dopés au potassium se déplace linéairement vers les basses fréquences de 370 cm^{-1} par électron donné par atome de carbone une fois les effets de renormalisation compensés. Ce qui se traduit mathématiquement de la manière suivante :

Étape d'intercalation	x_{exp} (RbC_x)	$\Delta\omega_{G^{+exp}}$ (cm^{-1})
2.4	10	-60
2.3	12	-34
2.2	13	- - -
1.2	21	-3
2.1	26	-3,3
1.1	28	-0,7

Table 6.3 – Stœchiométries mesurées par XPS et XAS (x_{exp}) et déplacements du mode G^+ ($\omega_{G^{+exp}}$) observés par spectroscopie de diffusion Raman pour chaque étape d'intercalation.

$$\Delta\omega_{G^+} = -370f_c \quad (6.1)$$

Avec f_c la fraction de charge donnée par atome de carbone.

Choisir comme référence un modèle qui ne tient pas compte des phénomènes de renormalisation de l'énergie de phonon ne semble pas à première vue poser de problèmes dans notre cas dans la mesure où, comme il a été mentionné ci-dessus, les modes G ne présentent pas de déplacement vers les hautes fréquences à faible taux de dopage. D'autre part, étant données les hypothèses de la littérature et de la structure électronique des métaux alcalins (1 électron 4s), il est raisonnable de penser qu'un atome de rubidium donne une charge électrique entière et s'intercale de ce fait sous forme d'ion Rb^+ . En conséquence, déterminer la valeur du paramètre f à partir de la stœchiométrie et *vice et versa* est direct. En effet dans le cas présent la relation liant la valeur x de RbC_x et f_c est simplement :

$$f_c = \frac{1}{x} \quad (6.2)$$

Il nous est alors possible, à partir des stœchiométries obtenues expérimentalement (x_{exp}) de déterminer un déplacement théorique ou attendu ($\Delta\omega_{G^{+th}}$) pour chacun de nos composés. De la même manière, nous pouvons définir une stœchiométrie théorique (x_{th}) à partir des déplacements du modes G^+ ($\Delta\omega_{G^{+exp}}$) mesurées expérimentalement. Les valeurs des différents paramètres discutés ici, tels que les déplacements $\Delta\omega_{G^+}$, les fractions de charges par atomes de carbone f_c ou les stœchiométries associées sont présentés dans le tableau 6.4.

Comme on peut l'observer sur la figure 6.7 tracée à partir des données du tableau 6.4, en se basant sur le modèle choisi les déplacements mesurés expérimentalement ne sont pas en bon accord avec ce que l'on attend pour les fractions de charge f_c mesurées par le biais de l'XPS et des sauts au seuil. La stœchiométrie pour la phase à saturation RbC_{10} est cohérente avec ce que l'on peut trouver dans la littérature. Ceci étant elle ne permet pas d'expliquer un déplacement $\Delta\omega_{G^{+exp}}$ de 60 cm^{-1} vers les basses fréquences en se basant sur le modèle

Etape	x_{exp}	$f_c exp$	$\Delta\omega_{G^+th}$	x_{th}	$f_c th$	$\Delta\omega_{G^+exp}$
2.4	10	0,1	-37	6,25	0,16	-60
2.3	12	0,0833	-30,8	11,1	0,09	-34
2.2	13	0,0769	-28,5	---	---	---
1.2	21	0,0476	-17,6	125	0,008	-3
2.1	26	0,0385	-14,2	112,4	0,0089	-3,3
1.1	28	0,0357	-13,2	526,3	0,0019	-0,7

Table 6.4 – Valeurs des différents paramètres obtenus à partir du modèle de la référence [27].

de la référence [27]. En effet, le modèle suggère, pour un tel déplacement, une stœchiométrie plus proche d'un composé RbC_6 . Pour les premiers taux de dopage, le phénomène inverse est observé. C'est à dire que la stœchiométrie obtenue expérimentalement est plus importante que la stœchiométrie déterminée à partir des mesures de spectroscopie de diffusion Raman. Les résultats expérimentaux ne sont donc pas parfaitement en accord avec le modèle considéré.

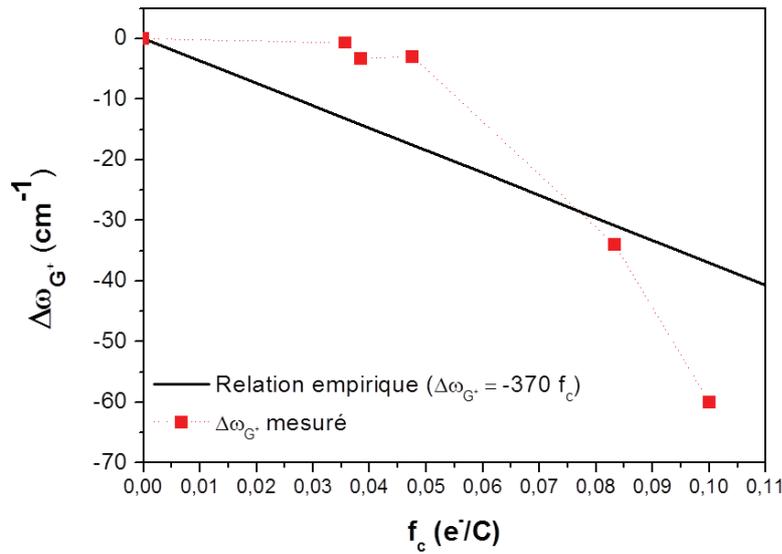


Figure 6.7 – Variation relative de position en fréquence du mode G^+ en fonction de la fraction de charge f_c par atome de carbone.

Trois hypothèses semblent se distinguer pour expliquer le manque d'accord entre le modèle considéré et les résultats expérimentaux que nous venons de discuter.

- > Le modèle n'est pas adapté aux mesures que nous venons d'effectuer. En effet dans ce modèle la renormalisation de l'énergie de phonon, en raison d'effets dynamiques liés à la non adiabaticité du système dopé n'est pas prise en compte pour des taux de dopage faibles, ce qui a pour effet de maximiser le déplacement vers les basses fré-

quence pour les premiers dopages. D'autre part, au vu de la différence de pente entre le modèle et l'expérience, il semble que le modèle minimise l'influence du transfert de charge pour des dopages plus importants. Ceci peut néanmoins se comprendre dans le sens où le modèle a été obtenu pour des nanotubes de carbone synthétisés par la méthode de l'arc électrique avec un diamètre moyen autour de 1,4 nm. Or dans notre étude les diamètres des nanotubes sont centrés autour de 0,9 nm. De plus, il a été montré que l'influence du transfert de charge dépendait et était proportionnel à la courbure de la paroi de la structure carbonée. Pour preuve les résultats de Claye et al [27] qui prédisent d'une part un déplacement de la bande G de $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$ par électron par atome de carbone dans le cas des nanotubes de carbone (1,4 nm) alors qu'un déplacement de $\sim 280 \text{ cm}^{-1}$ est mesuré dans le cas du graphite intercalé à saturation [34]. Cette observation expérimentale est en accord avec les résultats de Brown et al [35] qui mettent en évidence une dépendance importante du couplage électron-phonon avec le diamètre pour les nanotubes intrinsèquement métalliques. Cette variation dans le couplage induit une fréquence des modes plus faibles pour des diamètres petits.

- > L'erreur ne vient pas du modèle mais plutôt de la mesure de stoechiométrie relative à chacun de nos composés. Rappelons que la mesure XPS n'a pas été réalisée *in-situ*. On peut alors imaginer qu'une partie du rubidium présent au moment de la mesure Raman et XAS s'est desorbée d'où la stoechiométrie plus faible mesurée par XPS que par les déplacements Raman.

- > On peut également envisager une erreur relative à la détermination de la fraction de charge donnée par atome de Rubidium. En effet, l'hypothèse retenue ici est celle couramment admise dans le cadre du dopage de structures carbonées par des alcalins. Cette hypothèse veut que les éléments alcalins en raison de leur structure électronique donnent une charge entière et s'insère sous leur forme A^+ (Rb^+ dans notre cas). Il a toutefois été montré par des calculs DFT [36] que dans le cadre de l'intercalation à saturation du graphite, les alcalins ne donneraient que 0,7 électron.

Ce dernier point qui n'est pas actuellement tranché va être testé dans la section suivante.

6.2.4 Etude de la région du seuil d'absorption

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la région en énergie proche des seuils d'absorption (XANES) et plus particulièrement à la position en énergie de ces derniers. Les seuils d'absorption sont très sensibles et se déplacent en énergie en fonction de l'état

d'oxydation ou de valence de l'élément absorbeur. Plusieurs études [37,38] ont montré que le seuil d'absorption est déplacé vers les grandes énergies quand le degré d'oxydation augmente (passage d'un élément X à un élément X^+). Ce phénomène est expliqué par le fait que l'ionisation d'un élément et de ce fait la perte d'un électron de valence est responsable de la stabilisation des niveaux profonds par la diminution de l'effet d'écran du à la répulsion électron-électron [38,39]. Une stabilisation signifie que l'énergie de liaison entre les électrons et les noyaux augmente d'où l'observation d'un déplacement des seuils d'absorption vers les grandes énergies. Ce phénomène est parfaitement illustré expérimentalement par une étude de Calas et al [40] sur le fer dans les vers silicatés naturels .

En ce qui concerne les seuils d'absorption d'éléments composés de rubidium quelques études traitent du déplacement de ceux-ci avec la variation du degré d'oxydation. C'est notamment le cas d'une étude de Fussa-Rydel et al [41] qui met en évidence un déplacement du seuil d'absorption de 3 eV vers les basses énergies pour un élément contenant un anion rubidium Rb^- par rapport à des composés contenant uniquement des cations Rb^+ . L'amplitude du déplacement de 3 eV semble ici un peu faible au vu de ce qui est prévu pour une variation de la charge de deux unités (passage de Rb^- à Rb^+) dans un environnement complètement ionique ou en phase gazeuse [42]. Il a d'autre part été montré [39,43] dans plusieurs études de XANES, comparant le rubidium métallique à des composés $RbBr$ et RbN_3 , que le seuil d'absorption K est déplacé de 4,5 eV vers les grandes énergies quand on passe d'un composé dont le degré d'oxydation est 0 à un composé de degré d'oxydation +1.

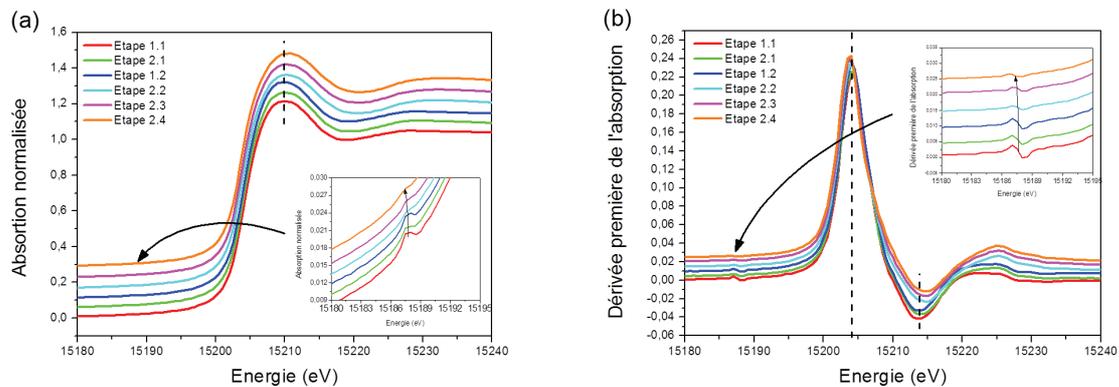


Figure 6.8 – (a) Coefficient d'absorption au seuil K du rubidium et (b) dérivée première du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du faisceau X incident pour chacune des étapes d'intercalation. Les encarts présentent un grossissement des gammes en énergie 15180 – 15195 eV.

La figure 6.8.a représente les spectres d'absorption X normalisée, en fonction du temps de dopage, dans la région du XANES pour les différentes étapes d'intercalation des nanotubes de carbone dopés au rubidium. La figure 6.8.b représente la dérivée première de l'absorption. On observe sur ces deux figures que les seuils d'absorption de tous les composés se situent à

une énergie comparable ($E_0 \approx 15204,5$ eV). Cette invariance dans la position des seuils d'absorption semble indiquer que l'état d'oxydation du rubidium intercalé n'est pas dépendant de la stœchiométrie du composé considéré à l'inverse de ce qui est observé dans le cadre de l'intercalation du graphite par ce même élément [16]. La position théorique attendue pour le seuil K du rubidium dans son état d'oxydation 0 (Rubidium atomique) se situe autour de 15200 eV. Le déplacement entre notre mesure et la valeur prévue du rubidium non oxydé est approximativement $\Delta E \approx 4,5$ eV. Ce qui est en parfait accord avec les résultats obtenus par J.V. Acrivos et al [39] pour une modification du degré d'oxydation de +1. L'erreur expérimentale de 0,87 eV sur la position des seuils (liée à la précision de la ligne de lumière) permet de considérer un transfert d'électron de l'ordre de $1 \pm 0,15$ électron. Dans ce sens il semble raisonnable de penser que le rubidium forme avec les nanotubes de carbone une liaison ionique et s'intercale sous sa forme Rb^+ comme nous l'avions supposé plus tôt, transférant de ce fait une charge entière.

Il faut cependant rester prudent dans les interprétations faites à partir de la position des seuils d'absorption. Une modification de la forme ou de l'énergie d'un seuil n'est pas uniquement la résultante d'une modification du degré d'oxydation de l'élément absorbant, mais peut venir d'un changement de coordinance, d'une modification de symétrie du site d'intercalation ou encore d'une hybridation entre orbitales atomiques et moléculaires [43].

D'autre part, on peut observer sur les encarts des figures 6.8.a et 6.8.b la présence d'un pré-seuil autour de 15188 eV. Ce pré-seuil n'est pas bien compris mais pourrait être associé à une transition $1s \rightarrow 5p$ en accord avec les travaux de la référence [44]. Il est à noter que ce dernier disparaît à mesure que le taux de dopage augmente. Il est alors possible d'imaginer que l'interaction avec les nanotubes de carbone et/ou le transfert de charge limitent la transition électronique responsable du pic dans le pré-seuil. Il est également possible que la symétrie du site d'intercalation soit modifiée au cours du dopage, ce qui peut entraîner la disparition du pré-seuil observé pour des taux de dopage faibles.

6.3 Evolution de l'ordre à courte distance autour des atomes de Rubidium : Etude des signaux EXAFS

Dans cette partie nous allons nous intéresser à l'évolution de l'environnement local autour des atomes de rubidium à mesure que la quantité de Rb augmente dans l'échantillon. Pour ce faire, nous allons étudier la variation des signaux EXAFS en fonction de la stœchiométrie des différents composés. Nous tenterons de voir si une évolution de la structure de notre composé s'opère au cours du dopage, comme le suggère des études précédentes [14, 20].

6.3.1 Analyse qualitative des signaux EXAFS

Les spectres d'absorption X au seuil K du rubidium (figure 6.9) semblent, avant extraction du signal EXAFS, déjà indiquer une différence dans les oscillations après seuil en fonction de l'avancement du processus de dopage. On observe notamment que les trois premières étapes d'intercalation présentent certaines oscillations, repérées par les traits verticaux de l'encart sur la figure 6.9, qui disparaissent pour les trois étapes d'intercalation suivantes. Cela suggère une modification de l'environnement des atomes de rubidium absorbeurs. Ces modifications peuvent être provoquées par une variation de distance des atomes rétrodiffuseurs ou plus simplement par une différence de nature de ces derniers. D'autre part, bien qu'enregistrées à basse température, les oscillations après seuil présentent une amplitude relativement faible suggérant un désordre inhomogène important.

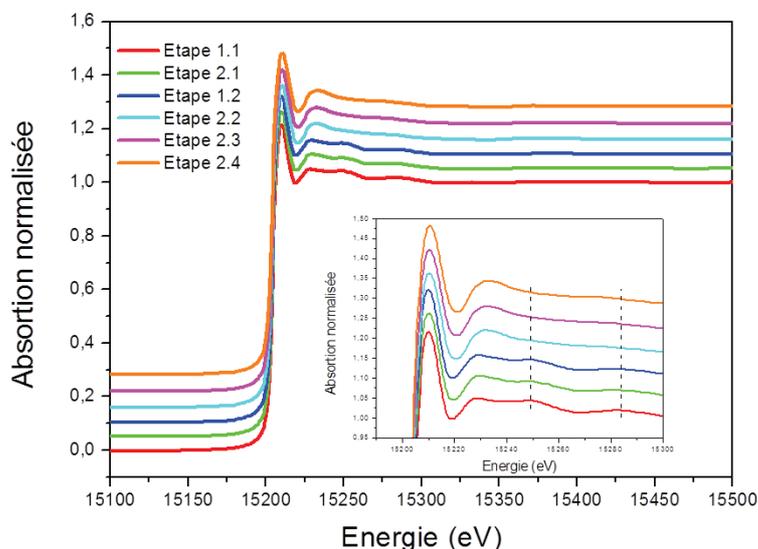


Figure 6.9 – Spectres d'absorption normalisés au seuil K du rubidium des différents composés de nanotubes dopés avec du rubidium pour chaque étape d'intercalation.

A partir des spectres d'absorption présentés sur la figure 6.9, nous avons extrait le signal EXAFS par la méthode décrite dans le chapitre 3 de la deuxième partie. Les paramètres optimisés pour l'extraction du signal EXAFS sont les mêmes pour tous nos composés afin de pouvoir les comparer (voir légende de la figure 6.10).

Après extraction nous pouvons observer, sur le signal EXAFS de tous les composés d'intercalation (figure 6.10.a pour le composé RbC_{28}), un pic relativement étroit à $6,1 \text{ \AA}^{-1}$. Cette contribution apparaît sur les spectres d'absorption X quelque soit l'étape d'intercalation. Ce pic est associé à un phénomène, bien connu pour les éléments alcalins, d'excitation

multi-électronique ($1s \rightarrow 3d$) ou double-excitation de l'atome de rubidium [44, 45]. Cette contribution étant une résultante de l'absorption atomique non prise en compte par le background, il est nécessaire de la corriger afin de n'étudier que les contributions apportant une information structurale.

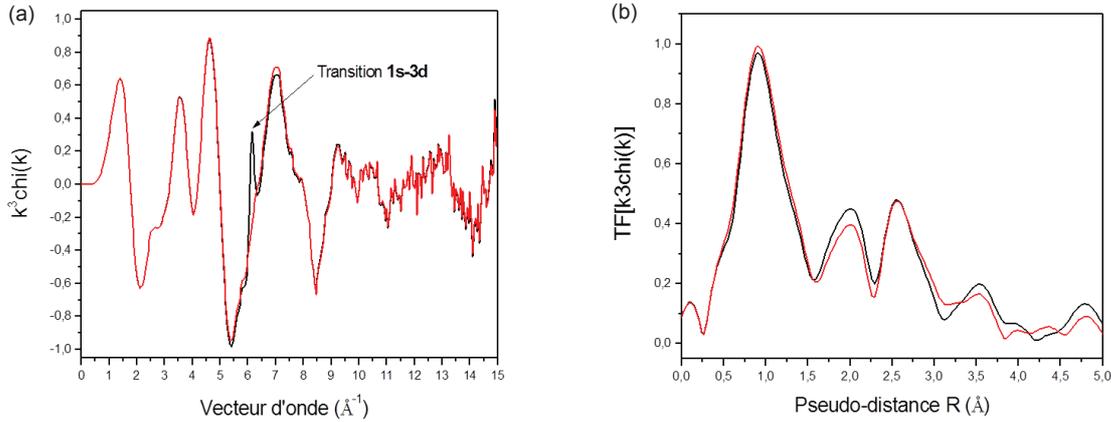


Figure 6.10 – (a) Signaux EXAFS au seuil K du rubidium et (b) pseudo-distributions radiales après transformée de Fourier du spectre EXAFS du composé RbC_{28} avant et après correction de l'excitation multi-électronique. Paramètres de Normalisation : « Rbkg » : 1 \AA ; « k-weight » : 3 ; « Pre-edge range » : $[-190, 795 \text{ eV}; -30 \text{ eV}]$; « Normalization range » $[150 \text{ eV}; 894, 651 \text{ eV}]$; « Spline range » : $\Delta k = [0, 2 \text{ \AA}^{-1}; 15, 347 \text{ \AA}^{-1}]$ et $\Delta E = [0, 152 \text{ eV}; 897, 367 \text{ eV}]$; « Clamps » : « None » et « Strong ». Paramètres pour la transformée de Fourier : « k-range » : $[2, 5 \text{ \AA}^{-1}; 11 \text{ \AA}^{-1}]$; Fenêtre d'apodisation : Hanning ; « dk » : 0,5.

Après correction de la double-excitation électronique sur le signal EXAFS (figure 6.10.a), nous pouvons observer une légère modification de l'amplitude de l'oscillation autour de 7 \AA^{-1} . Le reste du spectre ne semble que peu ou pas affecté par le retrait du pic de multiexcitation électronique. La comparaison entre le spectre corrigé et non corrigé est également présentée sur la figure 6.10.b pour la pseudo-distribution radiale. Dans ce cas également, la différence n'est pas très importante. On observe une faible diminution du signal relatif au premier pic structural localisé autour de 2 \AA .

Le pic centré autour de 1 \AA (figure 6.10.b et pic A de la figure 6.11.b) n'a pas d'origine structurale. Il provient d'une oscillation de grande période de l'absorption atomique. Le pic correspondant étant bien séparé du premier pic structural, et le signal EXAFS étant très fortement influencé par le Rbkg (filtrage du signal basse fréquence associé à l'oscillation de l'absorption atomique) et d'une manière qui semble aléatoire dans notre cas, nous avons préféré prendre un Rbkg faible ($\text{Rbkg} = 1 \text{ \AA}$) pour éviter de perdre de l'information structurale.

La figure 6.11 présente la comparaison des signaux EXAFS dans l'espace des vecteurs

d'onde et des pseudo-distributions radiales dans l'espace des distances pour les six échantillons après que l'excitation multi-électronique ait été corrigée.

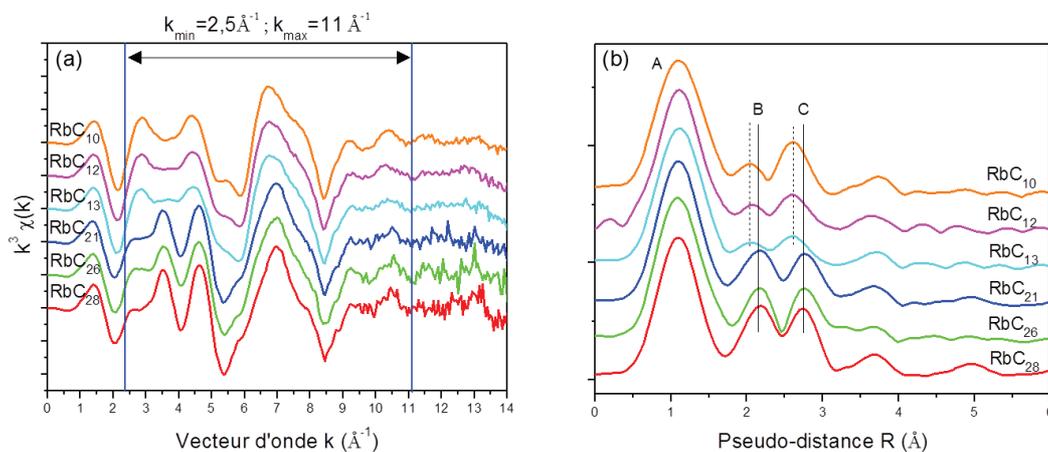


Figure 6.11 – (a) Signaux EXAFS au seuil K du rubidium et (b) pseudo-distribution radiale correspondante, de chacun des composés d'intercalation. Les lignes verticales sur la figure 6.11.a correspondent aux bornes de la fenêtre d'apodisation (k_{min} – k_{max} sur la figure 6.10) de la transformée de Fourier.

Sur les spectres EXAFS (figure 6.11.a) nous observons dans un premier temps que les trois premiers taux d'intercalation présentent des oscillations comparables. Cela semble indiquer que l'arrangement local associé au rubidium, pour les composés RbC_{28} , RbC_{26} et RbC_{21} est assez similaire. Il en va de même pour les trois échantillons suivants avec des taux d'intercalation supérieurs RbC_{13} , RbC_{12} et RbC_{10} , qui présentent également des oscillations sensiblement identiques. Ainsi, entre les deux groupes, les signaux sont modifiés en phase et en structure en dessous de 6 \AA^{-1} . On voit ainsi que nos résultats suggèrent deux environnements locaux sensiblement différents pour les taux de dopage faibles (de RbC_{28} à RbC_{21}) et pour les taux de dopage plus importants (RbC_{13} , RbC_{12} et RbC_{10}).

En ce qui concerne les pseudo-distributions radiales (figure 6.11.b), nous observons principalement deux pics structuraux notés respectivement B et C. Les déplacements des pics B et C avec la stœchiométrie semblent confirmer une modification de la structure au cours du processus d'intercalation. D'autre part, nous observons pour les taux d'intercalations les plus élevés (RbC_{10} , RbC_{12} , RbC_{13}), une augmentation relative progressive de l'intensité du pic C associé aux atomes voisins à plus longue distance par rapport à ceux du pic B associés aux voisins les plus proches du rubidium. L'étude des pseudo-distributions radiales en fonction de la stœchiométrie semble montrer que dans un premier temps les atomes de rubidium iraient préférentiellement se placer sur des sites associés à des voisins de type B. L'augmentation

d'intensité relative du pic C au cours du dopage par rapport au pic B semble indiquer qu'un site associé aux voisins de type C serait peuplé dans un second temps.

Les pics B et C se déplacent tous deux vers les petites distances au cours du dopage. Cependant, ces déplacements ne se font pas de manière continue à mesure que la quantité de rubidium varie dans l'échantillon comme on pourrait s'y attendre. Pour les composés de stœchiométries respectives RbC_{28} , RbC_{26} et RbC_{21} les pics B et C sont à la même position. Il en va de même pour les composés de stœchiométrie RbC_{13} , RbC_{12} et RbC_{10} . La modification de position des deux pics se fait donc entre les composés RbC_{21} et RbC_{13} . Cette observation n'est pas sans rappeler les résultats Raman qui montrent que pour les trois premières étapes d'intercalation, les modes G conservent un profil typique des nanotubes semi-conducteur alors qu'au delà le couplage électron-phonon commence à être observé.

Sur les pseudo-distributions radiales (figure 6.11.b), pour les trois premières étapes d'intercalation, la contribution de la première couche de voisins associée au pic B se situe autour de 2,2 Å et la contribution de la seconde couche associée au pic C se situe autour de 2,8 Å. On rappelle que les distances sont décalées de l'ordre de 0,5 Å vers les petites distances par rapport aux distances réelles. Pour les trois taux d'intercalation supérieurs, le pic B est déplacé autour 2 Å et le pic C se retrouve autour de 2,6 Å. Dans le cas du rubidium, la seule liaison non-covalente (ionique) connue à une distance inférieure à 3 Å est celle formée avec l'oxygène. Il est en ce sens probable que l'élément associé à la première sphère de coordination du rubidium (pic B) soit de l'oxygène. D'autre part la pseudo-distance de 2,6 Å associée au pic C est parfaitement en accord avec ce qui est attendu de la liaison Rubidium-Carbone dans les composés d'intercalation du graphite ($Rb - C \approx 3,16$ Å). C'est pourquoi la question se pose quant à la présence d'oxygène dans les faisceaux de nanotubes alors que les mesures sont d'une part effectuées sous vide secondaire et que d'autre part nos échantillons ont subi plusieurs étapes de dégazage.

6.3.2 Discussion de la présence d'oxygène

La discussion de la présence d'oxygène autour des atomes de rubidium est un point clé de cette étude. En effet, les expériences étant menées sous vide secondaire et les échantillons ayant été dégazés rigoureusement, la présence d'oxygène adsorbé ne devrait pas être significative. Nous observons pour les premières étapes d'intercalation que la contribution relative au pic B est comparable au pic C en intensité. Ce résultat est contre-intuitif si on considère que la première contribution est liée à l'oxygène et la seconde au carbone. Deux hypothèse pourraient expliquer ces observations :

- La première est que l'oxygène provient d'une contamination par une entrée d'air dans l'enceinte de notre dispositif au cours du processus d'intercalation ou de me-

sure. Cette hypothèse est bien entendu celle qui nous inquiète le plus. Toutefois si tel était le cas, la contribution de l'oxygène dans les signaux EXAFS ne diminuerait pas devant celle des atomes de carbone à mesure que la quantité de rubidium dans l'échantillon augmente.

- La seconde hypothèse est que cet oxygène est intrinsèque aux nanotubes de carbone. En effet, nous avons montré dans la première partie de ce manuscrit que les nanotubes de carbone peuvent présenter des défauts de surface sous la forme de groupements carboxyles, hydroxyles, etc. . . , contenant de l'oxygène.

Pour tenter de montrer que l'oxygène observé dans les échantillons ne provient pas d'une contamination par de l'oxygène gazeux, une pastille intercalée au rubidium a été placée à l'air ambiant afin de simuler les conséquences d'une entrée d'air. La figure 6.12 présente la comparaison des spectres XANES de la pastille exposée à l'air et d'une pastille des composés intercalés (RbC_{28}) et conservés sous vide secondaire. La première observation est que les formes des seuils sont très différentes pour le composé oxydé et pour l'échantillon gardé sous vide. Le seuil d'absorption du composé exposé à l'air est formé de deux contributions alors qu'une seule contribution est observable dans le cas de l'échantillon dopé *in-situ*. D'autre part, les seuils d'absorption sont décalés en énergie. Le seuil du composé oxydé se situe autour de 15201 eV alors que celui du composé étudié *in-situ* se trouve à 15204,5 eV. Le degré d'oxydation entre les deux échantillons est donc différent.

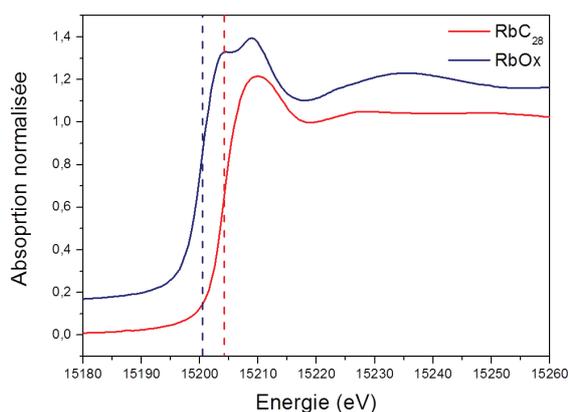


Figure 6.12 – Partie XANES de l'absorption au seuil K du rubidium de la pastille de nanotubes après oxydation à l'air et de l'échantillon RbC_{28} .

La comparaison des spectres XANES semble indiquer que l'oxygène présent dans les mesures faites sous vide ne provient pas d'un apport en oxygène moléculaire O_2 et ne serait de ce fait pas lié à une entrée d'air intempestive survenue au cours de la manipulation.

L'oxygène semble donc intrinsèque à l'échantillon de faisceaux de nanotubes de carbone. Nous avons également intercalé des poudres de nanotubes de carbone par du rubidium de manière *ex-situ* dans des ampoules scellées sous vide secondaire pendant 24h afin de préparer des échantillons à saturation. Nous avons réalisés cette manipulation sur des nanotubes non purifiés qui présentent davantage de défauts structuraux et sur des nanotubes purifiés et recuits identiques à ceux considérés dans la manipulation *in-situ*. Dans les deux cas les nanotubes considérés ont été synthétisés par la méthode HiPCO. Toutes les étapes de manipulations ont ici été réalisées en boîte à gants (surpression d'Argon) pour que notre échantillon ne voit jamais l'air.

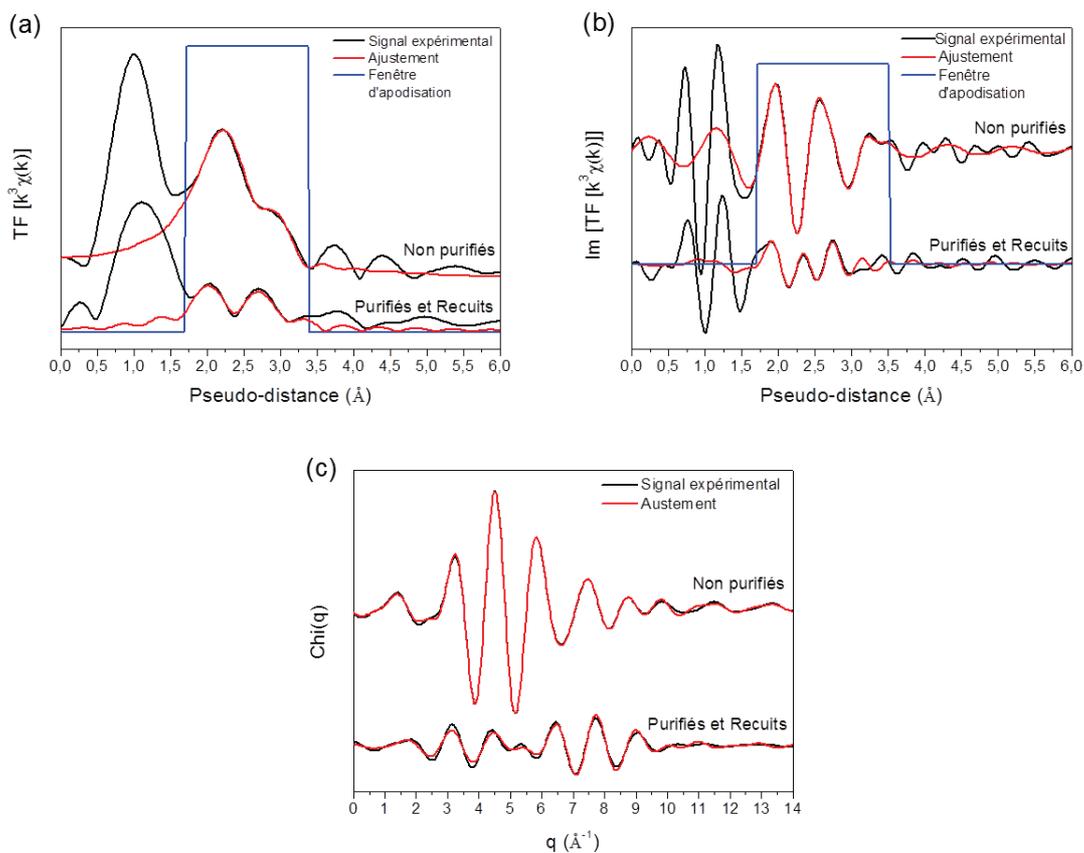


Figure 6.13 – Affinements des composés de nanotubes purifiés et recuits, et non-purifiés de référence au seuil K du rubidium : (a) Pseudo-distribution radiale ; (b) Partie imaginaire de la Pseudo-distribution radiale ; (c) Signal EXAFS filtré sur la fenêtre de la figure 6.13.a.

Nous observons sur les pseudo-distributions radiales de ces deux composés (figure 6.13.a) que la contribution que nous avons associée à un voisin oxygène est présente pour les deux échantillons. Ces nanotubes de carbone n'ayant jamais vu l'air il semble intuitif que l'oxygène est intrinsèque à l'échantillon lui-même. Il semble évident au vu des pseudo-distributions radiales (figure 6.13.a) que la contribution relative à la couche d'oxygène est celle qui domine

le signal dans le cas des nanotubes non-purifiés, ce qui ne semble pas être le cas pour les nanotubes purifiés.

Pour tenter de quantifier la présence d'oxygène dans nos échantillon nous avons réalisé les affinements des nanotubes de carbone non-purifiés et des nanotubes de carbone purifiés intercalés au rubidium. Les ajustements ou affinements sont réalisés dans la fenêtre de distance 1,8 – 3,4 Å (voir figures 6.13.a et b). La qualité des affinements est visible sur la figure 6.13. Le tableau 6.5 nous présente les paramètres utilisés pour l'affinement de ces deux composés. Les affinements associés sont présentés sur les figures 6.13.a, 6.13.b et 6.13.c.

Pour les affinements de l'échantillon purifié et recuit, les paramètres ont été fixés de la même manière que pour les affinements correspondant à pastille de nanotubes intercalées *in-situ* de stœchiométrie RbC_{10} (description dans la partie à venir). Seul le coefficient de Debye-Waller été fixé à 0,009 pour le composé purifié (voir RbC_8), car le nombre de paramètres libres n'étaient pas suffisant pour ajuster également ce paramètre.

Paramètres	Non-Purifiés	Purifiés
S_0^2	0,72	0,72
ΔE (eV)	-5,78 (fixe)	-5,78 (fixe)
$\Delta\chi_{red}^2$	0,42	1,41
N_O	$5,32 \pm 0,98$	$0,50 \pm 0,13$
R_O (Å)	$2,82 \pm 0,01$	$2,71 \pm 0,02$
σ_O^2	$0,022 \pm 0,003$	0,009 (fixe)
N_C	$2,51 \pm 1,45$	$0,90 \pm 0,29$
R_C (Å)	$3,56 \pm 0,02$	$3,16 \pm 0,03$
σ_C^2	$0,014 \pm 0,007$	0,009 (fixe)

Table 6.5 – Paramètres d'affinement de l'arrangement local du rubidium pour les échantillons de nanotubes non-purifiés, et purifiés et recuits de référence.

L'information principale apportée par les affinements de ces deux pastilles est que dans les deux cas, le premier pic peut être ajusté par une couche d'atome d'oxygène. D'autre part, les affinements donnent une valeur nettement supérieurs pour le nombre de voisins oxygènes pour l'échantillon non purifié par rapport à ce qui est obtenu pour l'échantillon purifié et recuit. Il est à rappeler que la quantité de défauts structuraux oxygénés est plus importante dans l'échantillon non purifié, en accord avec l'augmentation relative de la bande de défauts (bande D) observée par spectroscopie Raman (non montré). Il apparaît alors que l'oxygène que nous observons n'est pas de l'oxygène de contamination, mais peut bien être associé à la présence de défaut oxygénés à la surface des nanotubes de carbone. Dans cette optique, la distance correspondante au pic C à faibles taux de dopage peut raisonnablement être associée à un voisin carbone qui serait lié à l'oxygène des défauts de surface.

6.3.3 Affinements des spectres EXAFS

Les affinements des spectres EXAFS expérimentaux ont été réalisés à l'aide du logiciel Artémis.

Hypothèses d'affinement : La structure de nos composées d'intercalation n'étant pas préalablement connue, afin de faire l'affinement des données expérimentales et d'obtenir les paramètres structuraux de l'arrangement local du rubidium, nous avons dans un premier temps eu besoin de faire plusieurs hypothèses concernant l'environnement local autour des atomes de rubidium :

- 1^{ère} hypothèse : La première couche de voisins est une couche d'oxygène. La distance de la liaison ionique Rb-O couramment décrite dans la littérature [41, 45, 46] se situe au environ de 2,9 Å. Cependant, dans le cadre de l'intercalation de rubidium dans le composé ternaire à matrice graphitique $RbC_{24}(THF)_2$ [47], il a été montré que la distance rubidium oxygène se trouve à 2,75 Å. Nous avons considéré dans la simulation du premier pic structural un atome d'oxygène se situant autour de 2,7 Å de l'atome de rubidium absorbeur.
- 2nd hypothèse : Pour les stœchiométries les plus élevées, la structure doit ressembler localement, à ce que l'on peut obtenir dans le cadre de l'intercalation du rubidium dans le graphite. Cette hypothèse assez forte, mais raisonnable au vu des résultats obtenus par Bantignies et al [14], nous permet d'une part d'utiliser très localement l'arrangement local du rubidium dans le graphite dopé à saturation et d'autre part de considérer que les paramètres électroniques de l'affinement (S_0^2 , ΔE) (voir hypothèse suivante) sont identiques dans les deux systèmes. Nous avons choisi pour les composés RbC_{10} , RbC_{12} et RbC_{13} d'ajuster le second pic structural avec la structure du premier hexagone de carbone des plans graphitiques dont les atomes de carbone se situent à 3,16 Å de l'atome absorbeur [14, 16].
- 3^{ème} hypothèse : L'élément absorbeur étant du rubidium, nous avons également considéré que le terme de réduction prenant en compte les effets multi-électroniques S_0^2 extrait de l'affinement du graphite intercalé par le rubidium était utilisable pour l'intercalation des nanotubes de carbone. S_0^2 est fixé à 0,72.
- 4^{ème} hypothèse : Pour les stœchiométries faibles, le second pic structurale (noté C précédemment) est associé à une distance Rb-C liée à l'oxygène des sites de défauts. En accord avec les pseudo-distributions radiales le paramètre d'entrée de l'affinement associé à cette distance sera fixé à 3,5 Å.

- 5^{eme} hypothèse : les pics structuraux observés sont issus des contributions de chemins de diffusion simple uniquement. Cette hypothèse semble raisonnable pour la partie EXAFS du spectre au vue des distances considérées et d'absence d'ordre à longue distance.

affinements des échantillons de nanotubes intercalés au rubidium : Le paramètre S_0^2 étant fixé, nous allons pouvoir ajuster les spectres expérimentaux en faisant varier le nombre de voisins.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'échantillon intercalé à saturation de stœchiométrie RbC_{10} . L'intérêt est tout d'abord de choisir une valeur pour la correction en énergie ΔE . Nous avons vu précédemment que pour le graphite intercalé à saturation, ΔE pouvait prendre deux valeurs : -3 eV et -5,78 eV. Il est également intéressant de vérifier si la valeur ne diverge pas complètement en la laissant comme paramètre d'affinement libre.

Paramètres	Entrées affinement	Sorties affinements		
S_0^2	0,72	0,72	0,72	0,72
ΔE (eV)	- - -	-3 (fixe)	-5,78 (fixe)	-3,62 ± 5,40
ϵ	- - -	0,00044	0,00044	0,00044
$\Delta\chi_{red}^2$	- - -	0,20	0,28	0,93
N_O	1	0,26 ± 0,09	0,43 ± 0,16	0,30 ± 0,35
R_O (Å)	2,7	2,69 ± 0,01	2,69 ± 0,01	2,69 ± 0,05
σ_O^2	0,003	0,001 ± 0,003	0,005 ± 0,004	0,002 ± 0,01
N_C	6	1,38 ± 0,37	1,41 ± 0,45	1,40 ± 0,81
R_C (Å)	3,1619	3,16 ± 0,01	3,15 ± 0,01	3,15 ± 0,03
σ_C^2	0,003	0,008 ± 0,003	0,008 ± 0,003	0,008 ± 0,006

Table 6.6 – Paramètres d'affinement de l'arrangement local du rubidium pour le composé RbC_{10} .

Les affinements ont été réalisés sur la pseudo-distribution radiale en choisissant une fenêtre comprise entre $R_{min} = 1,8$ Å et $R_{max} = 3,182$ Å. Les paramètres d'affinement obtenus dans les trois cas discutés ci-dessus, sont présentés dans le tableau 6.6. Nous pouvons dans un premier temps observer que les valeurs obtenues pour chacun des affinements sont relativement proches. Le paramètre ΔE dans cette gamme ne semble pas affecter de manière importante les résultats des affinements. On note également que la valeur moyenne de ΔE utilisée quand cette dernière est laissée libre, reste proche des valeurs fixées. Cependant l'incertitude sur ΔE est importante $\pm 5,40$ eV pour une valeur moyenne de -3,62 eV. De plus, chacune des incertitudes sur les autres paramètres d'affinement sont plus grandes et la qualité de l'affinement est moindre si le paramètre ΔE est laissé libre. En effet, $\Delta\chi_{red}^2 = 0,93$ dans ce cas, au lieu de 0,20 et 0,28 pour $\Delta E = -3$ eV et $\Delta E = -5,78$ eV, respectivement. Dans ce

cas, il semble que fixer ΔE soit la bonne solution pour minimiser les erreurs et diminuer le nombre de paramètres libres. Nous choisirons en conséquence pour les affinements des autres composés $\Delta E = -5,78$ eV en accord avec les résultats du tableau 6.6, car cette valeur permet un affinement de tous les composés sans que le facteur de qualité ne diverge.

Les affinements des composés RbC_{12} et RbC_{13} ont été possibles en fixant les deux paramètres S_0^2 et ΔE respectivement à des valeurs de 0,72 et -5,78 eV. Les qualités des affinements sont comparables à ceux obtenus pour le composé RbC_{10} (comparaison des $\Delta\chi_{red}^2$: tableau 6.7). La figure 6.14 présente les affinements relatifs à ces trois composés. Les paramètres associés sont donnés dans le tableau 6.7. Si on se penche plus en détail sur les signaux EXAFS filtrés (fenêtre $R_{min} = 1,8$ Å et $R_{max} = 3,182$ Å), on observe que toutes les oscillations sont fidèlement reproduites tant d'un point de vue de l'amplitude que de la phase (figure 6.14).

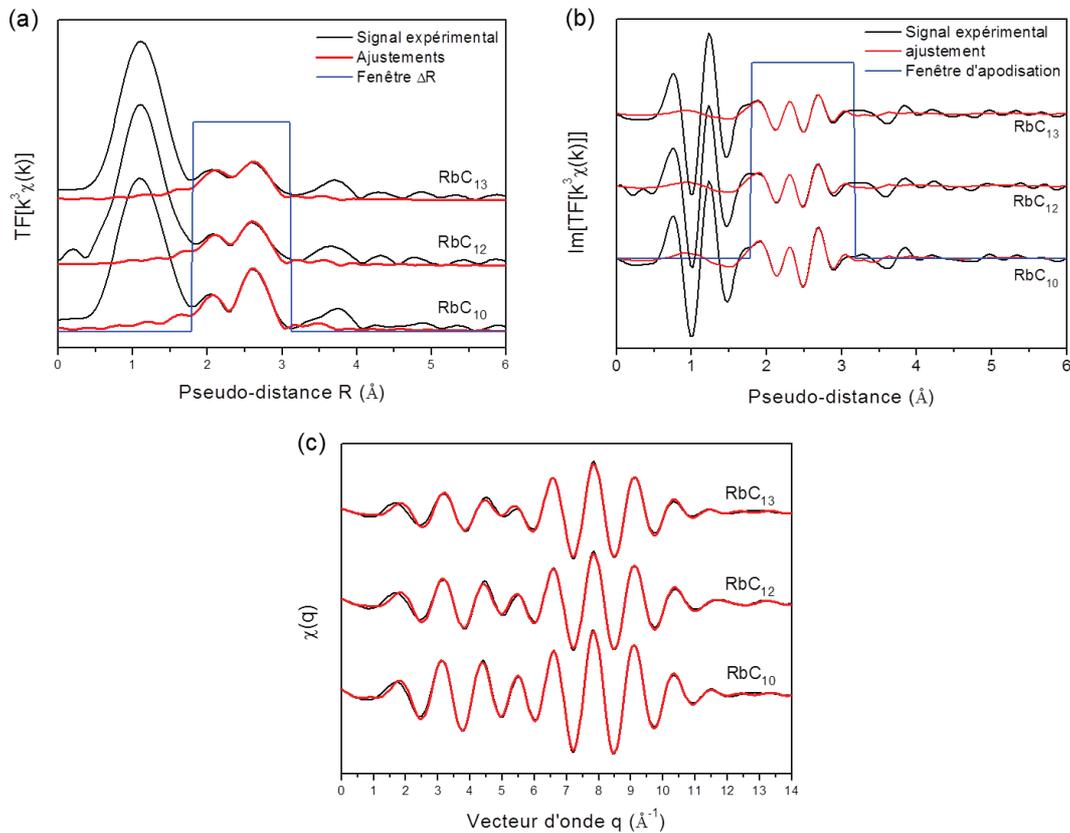


Figure 6.14 – affinements des composés de nanotubes dopés RbC_{10} , RbC_{12} et RbC_{13} au seuil K du rubidium : (a) Pseudo-distribution radiales ; (b) Partie imaginaire pseudo-distribution radiales ; (c) EXAFS filtré dans la fenêtre d'affinement structural [1,8 – 3,182 Å].

Comme nous l'avions supposé qualitativement, l'augmentation de la contribution de la couche d'atomes de carbone par rapport à celle de la couche d'atomes d'oxygène se traduit, au niveau des affinements, par l'augmentation du nombre de voisins carbone N_C autour des

atomes de rubidium. La valeur de N_C varie d'environ un facteur 2 en passant du composé RbC_{13} au composé RbC_{10} pendant que le nombre de voisins oxygènes N_O reste dans le même temps quasiment constant. La tendance observée concernant N_C est satisfaisante, cependant le nombre d'atomes de carbone dans la couche associée est loin des six voisins attendus [14]. Cette observation ne remet pas en cause le fait que les atomes de rubidium se localisent préférentiellement au centre des hexagones du réseau graphitique des parois de nanotubes de carbone. En effet, dans les phases intercalées du graphites supérieures à 1, le même type de résultat est obtenu et est interprété comme étant lié au désordre local [14, 47]. D'autre part, les distances R_C ajustées sont relativement proches de celles attendues dans ce cas de figure. En effet, pour chacun des échantillons, à l'incertitude près, les distances relatives à la couche de carbone sont optimisées autour de $R_C \approx 3,15$ Å. La distance R_O relative à la couche d'oxygène semble pour sa part augmenter à mesure que la quantité de rubidium augmente dans l'échantillon, passant de 2,67 Å pour le composé RbC_{13} à 2,69 pour le composé RbC_{10} . Il faut toutefois nuancer le propos, car au vu des incertitudes de mesures, il est également possible de conclure que la valeur de la distance R_O ne varie pas. Un autre point intéressant est que le paramètre de Debye-Waller associé à la couche d'atome d'oxygène σ_O^2 est systématiquement inférieur à celui associé aux atomes de carbone σ_C^2 . Cela semble indiquer que les atomes de rubidium sont moins mobiles à proximité des atomes d'oxygène que des atomes de carbone suggérant une interaction plus forte entre le rubidium et les sites oxygénés. Cette tendance permet de suggérer que les atomes de rubidium vont en premier lieu saturer les défauts oxygénés.

Paramètres	Entrées affinements	RbC_{10}	RbC_{12}	RbC_{13}
S_0^2	0,72	0,72	0,72	0,72
ΔE (eV)	-5,78	-5,78	-5,78	-5,78
ϵ	- - -	0,00044	0,00049	0,00046
$\Delta\chi_{red}^2$	- - -	0,28	0,08	0,16
N_O	1	$0,43 \pm 0,16$	$0,35 \pm 0,12$	$0,32 \pm 0,13$
R_O (Å)	2,7	$2,69 \pm 0,01$	$2,68 \pm 0,01$	$2,67 \pm 0,01$
σ_O^2	0,003	$0,005 \pm 0,004$	$0,005 \pm 0,003$	$0,005 \pm 0,004$
N_C	6	$1,41 \pm 0,45$	$0,93 \pm 0,33$	$0,65 \pm 0,31$
R_C (Å)	3,1619	$3,15 \pm 0,01$	$3,14 \pm 0,01$	$3,14 \pm 0,01$
σ_C^2	0,003	$0,008 \pm 0,003$	$0,007 \pm 0,003$	$0,004 \pm 0,004$

Table 6.7 – Paramètres d'affinement de l'arrangement local autour du rubidium des composés de nanotubes dopés RbC_{10} , RbC_{12} et RbC_{13} .

Obtenir des affinements satisfaisants pour les composés dont la quantité de rubidium est inférieur (RbC_{21} , RbC_{26} et RbC_{28}), s'est avéré impossible en considérant la même structure que pour les composés plus proche de la saturation. Il semble donc qu'il faille considérer un

autre environnement local autour des atomes de rubidium au début du processus d'intercalation.

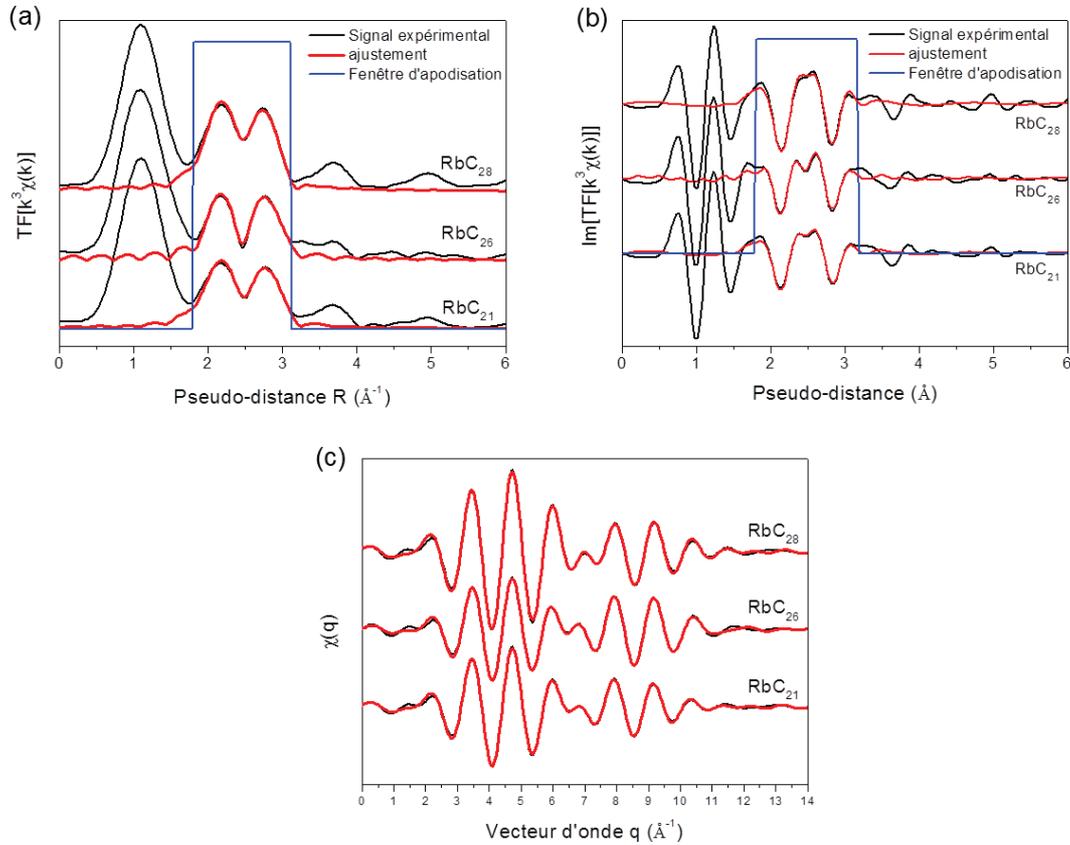


Figure 6.15 – Affinements des composés de nanotubes dopés RbC_{21} , RbC_{26} et RbC_{28} au seuil K du rubidium : (a) Pseudo-distribution radiales ; (b) Partie imaginaire pseudo-distribution radiales ; (c) EXAFS filtré.

Pour tenter d'ajuster ces trois nouveaux composés, nous avons utilisé l'hypothèse n°4 qui prévoit de considérer une couche d'atomes de carbone autour de 3,5 \AA , comme le suggère les pseudo-distributions radiales. D'autre part, si l'oxygène provient effectivement de sites de défauts oxygénés à la surface des nanotubes de carbone, alors la distance à considérer ne doit pas varier de celle utilisée pour les composés les plus dopés. Nous imposerons donc comme paramètre d'entrée d'affinement une distance Rb-O de 2,7 \AA comme précédemment. Dans un premier temps, nous avons utilisé les mêmes paramètres fixes que pour ajuster les échantillons de stœchiométries RbC_{10} , RbC_{12} et RbC_{13} , c'est-à-dire $S_0^2 = 0,72$ et $\Delta E = -5,78$ eV.

Dans ces conditions, on obtient les affinements présentés sur les figures 6.15.a, 6.15.b et 6.15.c. Les paramètres d'affinement correspondants sont donnés dans le tableau 6.8. Ces affinements semblent tout à fait satisfaisants. En effet, une fois encore les oscillations de

EXAFS filtrées sont bien reproduites tant du point de vue de l'amplitude que de la phase.

Paramètres	Entrées affinements	RbC_{21}	RbC_{26}	RbC_{28}
S_0^2	0,72	0,72	0,72	0,72
ΔE (eV)	-5,78	-5,78	-5,78	-5,78
ϵ	- - -	0,00076	0,00039	0,00078
$\Delta\chi_{red}^2$	- - -	0,08	0,44	0,23
N_O	1	$0,36 \pm 0,10$	$0,20 \pm 0,10$	$0,55 \pm 0,29$
R_O (Å)	2,7	$2,68 \pm 0,01$	$2,67 \pm 0,01$	$2,70 \pm 0,02$
σ_O^2	0,003	$0,005 \pm 0,004$	$0 \pm 0,004$	$0,007 \pm 0,005$
N_C	6	$2,61 \pm 0,69$	$2,25 \pm 0,71$	$3,30 \pm 1,13$
R_C (Å)	3,5	$3,44 \pm 0,01$	$3,45 \pm 0,01$	$3,43 \pm 0,01$
σ_C^2	0,003	$0,005 \pm 0,004$	$0,013 \pm 0,005$	$0,014 \pm 0,005$

Table 6.8 – Paramètres d'affinement des composés de nanotubes dopés RbC_{21} , RbC_{26} et RbC_{28} .

L'évolution de la distance des différentes couches de voisins en fonction de la stœchiométrie RbC_x est présentée sur la figure 6.16.a. La distance Rb-O semble relativement constante quelle que soit la stœchiométrie. Cette tendance suggère que le site occupé par l'oxygène reste identique pour tous les composés étudiés. En revanche, la distance Rb-C est clairement différente que l'on considère les échantillons avec un taux de dopage faible (RbC_{21} , RbC_{26} et RbC_{28}) ou les composés fortement dopés (RbC_{10} , RbC_{12} et RbC_{13}). La variation de distance entre ces composés met en évidence des sites d'intercalation différents en fonction de la stœchiométrie. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la distance Rb-C de 3,15 Å obtenue à fort taux de dopage est cohérente avec un positionnement des atomes de rubidium au centre des hexagones de carbone. La distance Rb-C plus importante à faible de taux de dopage peut être associé aux carbones liés de manière covalente à l'oxygène des défauts structuraux (groupements carboxyles, hydroxyles, ...) ou alors à un tout autre site.

Le nombre de voisins oxygènes étant relativement constant pour tous les composés (figure 6.16.b), cela suggère que les sites oxygénés que nous avons associé aux défauts structuraux sont dopés de façon privilégiée jusqu'à la stœchiométrie RbC_{21} . D'autre part, l'évolution du nombre de voisins carbone pour les forts taux de dopage est cohérent avec une interaction du rubidium avec les centres des hexagones de carbone, dans le cadre d'un peuplement qui se ferait dans un second temps. La différence de nombre de voisins carbone entre les forts taux de dopage et les faibles taux vient également suggérer que cette contribution est bien associée à un site d'intercalation différent. L'évolution de coefficients de Debye-Waller au carré pour les différentes couches de voisins en fonction de la stœchiométrie est présentée sur la figure 6.16.c. Quelque soit la quantité de rubidium dans l'échantillon, σ_O^2 est stable, ce qui est cohérent avec l'interaction avec un site identique tout au long du processus d'intercalation,

comme nous pouvons l'attendre des sites de défauts oxygénés. On observe également que σ_C^2 est d'autant plus grand que la stœchiométrie est faible, ce qui est logique étant donné la nature désordonnée des sites de départ. On retrouve également un σ_C^2 plus faible à fort taux de dopage, c'est à dire quand les sites hexagonaux commencent à être peuplés.

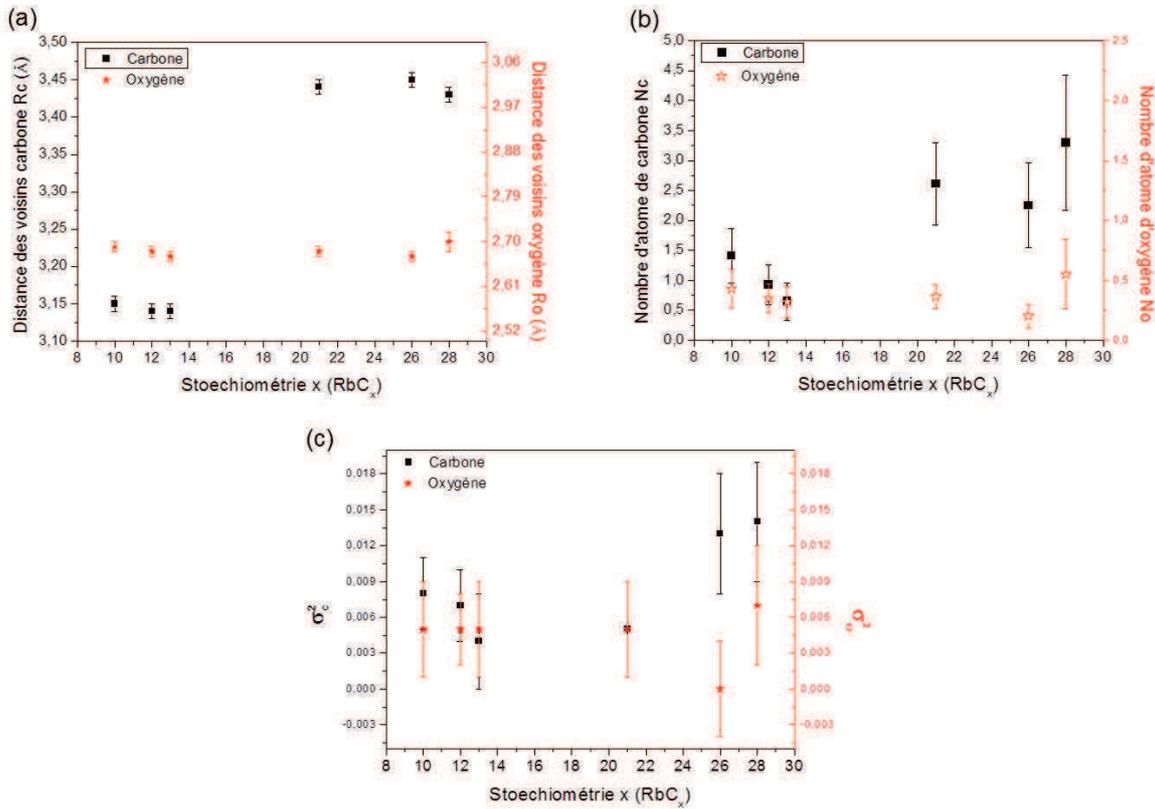


Figure 6.16 – (a) Evolution de la distance des couches de voisins carbone et oxygène autour du rubidium en fonction de la stœchiométrie; (b) Evolution des nombres de voisins correspondants en fonction de la stœchiométrie; (c) Evolution des coefficients de Debye-Waller au carré pour les couches de voisins carbone et oxygène.

Remarques : Afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle les sites de défauts seraient peuplés dans un premier temps et les sites hexagonaux dans un second, nous avons raisonné autour de l'intensité relative des pics B (oxygène) et C (carbone) au cours du dopage.

La figure 6.17 présente ce rapport en fonction de la stœchiométrie des composés d'intercalation. Pour les composés RbC_{28} , RbC_{26} et RbC_{21} le rapport d'intensité est constant et d'une valeur proche de 1. La constance de ce rapport est attendue dans le cadre du peuplement d'un site unique à faibles taux de dopage. La valeur de 1 suggère que le positionnement sur un voisin oxygène se fait en même temps que le positionnement sur un voisin carbone à distance longue ($d \approx 3,45\text{Å}$). Les deux sites semblent donc liés, ce qui va dans le sens du peuplement dans un premier temps des sites de défauts comme présentés sur la figure 6.17

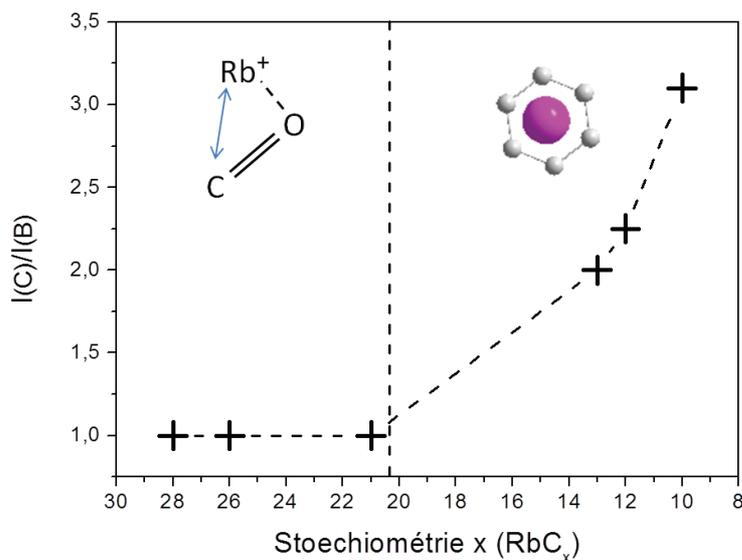


Figure 6.17 – Evolution avec la stœchiométrie du rapport d'intensité $\frac{I_C}{I_B}$ entre le pic C lié au carbone et le pic B lié à l'oxygène. Les schémas correspondent aux sites d'intercalation associés.

à gauche. Au delà du composé RbC_{21} le rapport d'intensité diverge comme attendu dans le cadre du peuplement d'un second site. A partir de la distance ajustée autour de 3,15 Å, il semble qu'après saturation des sites de défauts oxygénés, le rubidium aille se positionner au centre des hexagones de carbone, comme schématisé sur la figure 6.17 à droite.

6.3.4 Synthèse des résultats EXAFS

Les résultats EXAFS montrent que le rubidium se fixe de façon privilégiée sur les sites de défauts oxygénés. Ainsi, pour des stœchiométries entre RbC_{28} et RbC_{21} , l'arrangement local autour du rubidium est relativement stable avec une distance Rb-C plus importante (+ 0,3 Å) que ce qui est attendu dans les composés d'intercalation du graphite, suggérant une localisation différente associée aux atomes de carbone liés à l'oxygène des défauts structuraux. Pour les échantillons correspondant aux taux de dopage élevés (RbC_{10} , RbC_{12} et RbC_{13}), on observe que la sphère de coordination des atomes d'oxygène reste stable alors que la distance Rb-C diminue. Elle correspond dans ce cas à la distance obtenue lorsque le rubidium se place au dessus des hexagones de carbone dans le graphite dopé à saturation RbC_8 . Ainsi, ce résultat suggère qu'une fois les sites de défauts saturés, le rubidium va se positionner sur les sites classiques attendus pour le carbone. Si on fait le lien avec les autres techniques expérimentales utilisées, il semble que les composés d'intercalation gardent un caractère semi-conducteur quand les sites majoritairement occupés sont les sites de défauts oxygénés. Ensuite, lorsque

les sites classiques d'hexagones se dopent, le système devient métallique à partir d'un taux critique de dopage, lorsque celui-ci se rapproche de la saturation RbC_{10} .

6.4 Conclusion

Cette partie de mon travail m'a permis de participer au développement d'un dispositif expérimental original autorisant le couplage de différentes techniques pour étudier l'intercalation des nanotubes de carbone avec des alcalins. On retiendra que la mesure des propriétés électriques d'un échantillon pendant le dopage suivie des mesures Raman et de spectroscopie des rayons X en froid est délicate, car l'ensemble du système doit être maintenu sous vide secondaire et se déplacer de la chambre d'intercalation à la chambre d'absorption des rayons X sur des distances supérieures au mètre.

Les résultats obtenus indiquent que deux environnements locaux du rubidium différents sont identifiés. Pour des taux de dopage faibles, les sites de défauts oxygénés sont privilégiés. A taux de dopage plus élevés, un second type de site avec des distances Rb-C plus courtes est mis en évidence. Les mesures de spectroscopie de diffusion Raman montrent qu'une transition vers un système à caractère métallique apparaît pour les composés fortement intercalés autour de RbC_{13} . Cette transition peut alors être associée au peuplement des sites hexagonaux d'intercalation. D'autre part, la transition semi-conducteur/métal est également observée sur les mesures de la résistance en fonction de la température. On remarquera que celle-ci apparaît aussi dans la gamme des taux de dopage élevés en accord avec les mesures d'absorption des rayons X et de diffusion Raman, même si celle-ci apparaît plus tardivement. Ce résultat semble indiquer qu'un taux de sites hexagonaux critique doit être dopé pour que la transition semi-conducteur/métal apparaisse.

Certaines questions restent en conséquence en suspens. Pour tenter de savoir si nous avons effectivement saturé les sites de défauts dès la première étape d'intercalation, il est nécessaire de multiplier les mesures décrites dans cette partie à des taux de dopage très faibles et jusqu'à RbC_{28} . Il en va de même pour clarifier la transition observée entre les composés RbC_{21} et RbC_{13} par EXAFS et entre les composés RbC_{12} et RbC_{10} par mesure de résistance. Ces mesures nécessitent cependant des temps de manipulations importants sur synchrotron. D'autre part, nous avons mis en évidence la difficulté de remonter précisément à la mesure de la stœchiométrie, cette difficulté justifiant d'elle même l'étude de l'intercalation de manière *in-situ*. Pour pallier à ce problème, une expérience couplant mesures de résistance, spectroscopie de diffusion et Raman et XPS est à l'étude au laboratoire.

Références bibliographiques :

Troisième partie

- [1] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition*, 273 :483–487, 1996.
- [2] Wanda Andreoni. *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials*. Kluwer Academic Pub, 2000.
- [3] NB Hannay, TH Geballe, BT Matthias, K Andres, P Schmidt, and D MacNair. Superconductivity in graphitic compounds. *Physical Review Letters*, 14 :225–226, 1965.
- [4] Y Koike, H Suematsu, K Higuchi, and S Tanuma. Superconductivity in graphite-alkali metal intercalation compounds. *Physica B+ C*, 99 :503–508, 1980.
- [5] IT Belash, AD Bronnikov, OV Zharikov, and AV Pal'nichenko. Superconductivity of graphite intercalation compound with lithium c_2 li. *Solid state communications*, 69 :921–923, 1989.
- [6] RS Lee, HJ Kim, JE Fischer, A Thess, and Richard E Smalley. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with k and br. *Nature*, 388 :255–257, 1997.
- [7] Ado Jorio, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. *Carbon nanotubes : advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. Springer, 2008.
- [8] C Bower, S Suzuki, K Tanigaki, and O Zhou. Synthesis and structure of pristine and alkali-metal-intercalated single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 67 :47–52, 1998.
- [9] S Suzuki, C Bower, and O Zhou. In-situ tem and eels studies of alkali-metal intercalation with single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 285 :230–234, 1998.
- [10] Brigitte Vigolo, Claire Herold, Jean-Francois Mareche, Patrice Bourson, Samuel Margueron, Jaafar Ghanbaja, and Edward McRae. Direct revealing of the occupation sites of heavy alkali metal atoms in single-walled carbon nanotube intercalation compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :7624–7628, 2009.
- [11] Nedjma Bendiab. *Structure et vibrations des nanotubes de carbone intercales*. PhD thesis, Universite de Montpellier II, 2003.
- [12] Nedjma Bendiab, AM Saitta, R Aznar, JL Sauvajol, R Almairac, I Mirebeau, and G Andre. Rubidium localization in single-walled carbon nanotube bundles : Structural study. *Physical Review B*, 78 :104108, 2008.
- [13] N. Bendiab, R. Almairac, S. Rols, R. Aznar, J.-L. Sauvajol, and I. Mirebeau. Structural determination of iodine localization in single-walled carbon nanotube bundles by diffraction methods. *Physical Reviews B*, 69 :195415, 2004.

- [14] Jean-Louis Bantignies, Laurent Alvarez, Raymond Aznar, Robert Almairac, Jean-Louis Sauvajol, L Duclaux, and F Villain. Exafs study of rubidium-doped single-wall carbon nanotube bundles. *Physical Review B*, 71 :195419, 2005.
- [15] MS Dresselhaus and G Dresselhaus. *Light scattering in graphite intercalation compounds*. Springer, 1982.
- [16] Mildred S Dresselhaus and G Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 51 :1–186, 2002.
- [17] AS Claye, NM Nemes, A Janossy, and JE Fischer. Structure and electronic properties of potassium-doped single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 62 :R4845–R4848, 2000.
- [18] L Grigorian, Sumanasekera G.U., Loper A.L., S Fang, Allen J.L., and PC Eklund. Transport properties of alkali-doped single-wall carbon nanotubes. *Rapid communication : physical Review B*, 58 :R4195–R4198, 1998.
- [19] M Barberio, P Barone, A Bonanno, M Camarca, E Masciari, A Oliva, and F Xu. Transport properties of alkali-doped single-wall carbon nanotube mats. *Superlattices and Microstructures*, 46 :369–373, 2009.
- [20] N Bendiab, L Spina, A Zahab, P Poncharal, C Marliere, JL Bantignies, E Anglaret, and JL Sauvajol. Combined in situ conductivity and raman studies of rubidium doping of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 63 :153407, 2001.
- [21] AM Rao, PC Eklund, Shunji Bandow, A Thess, and Richard E Smalley. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from raman scattering. *Nature*, 388 :257–259, 1997.
- [22] AM Rao, S Bandow, E Richter, and PC Eklund. Raman spectroscopy of pristine and doped single wall carbon nanotubes. *Thin Solid Films*, 331 :141–147, 1998.
- [23] N Bendiab, A Righi, E Anglaret, JL Sauvajol, L Duclaux, and F Beguin. Low-frequency raman modes in cs-and rb-doped single wall carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 339 :305–310, 2001.
- [24] N Bendiab, E Anglaret, J-L Bantignies, A Zahab, JL Sauvajol, P Petit, C Mathis, and S Lefrant. Stoichiometry dependence of the raman spectrum of alkali-doped single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 64 :245424, 2001.
- [25] J-L Sauvajol, E Anglaret, S Rols, and L Alvarez. Phonons in single wall carbon nanotube bundles. *Carbon*, 40 :1697–1714, 2002.
- [26] Gugang Chen, CA Furtado, S Bandow, S Iijima, and PC Eklund. Anomalous contraction of the c-c bond length in semiconducting carbon nanotubes observed during cs doping. *Physical Review B*, 71 :045408, 2005.
- [27] Agnes Claye, S Rahman, John E Fischer, A Sirenko, GU Sumanasekera, and Peter C Eklund. In situ raman scattering studies of alkali-doped single wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 333 :16–22, 2001.
- [28] Gugang Chen, CA Furtado, UJ Kim, and PC Eklund. Alkali-metal-doping dynamics and anomalous lattice contraction of individual debundled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72 :155406, 2005.
- [29] M Kalbac, H Farhat, L Kavan, J Kong, and MS Dresselhaus. Competition between the spring force constant and the phonon energy renormalization in electrochemically doped semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 8 :3532–3537, 2008.
- [30] F Beguin, B Gonzalez, J Conard, H Estrade-Szwarckopf, and D Guerard. Structure and transitions in coordinated lithium graphite intercalation compounds. *Synthetic Metals*, 12 :187–193, 1983.
- [31] V. Briois. Ecole d’initiation a la spectroscopie d’absorption x. Universite de Montpellier II.

- [32] A Zahab. Unpublished. , , .
- [33] HM Cheng, Feng Li, Ge Su, HY Pan, LL He, X Sun, and MS Dresselhaus. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. *Applied Physics Letters*, 72 :3282–3284, 1998.
- [34] M.S. Dresselhaus and G Dresselhaus. *Advanced Physics* 30. ., 1981.
- [35] SDM Brown, A Jorio, P Corio, MS Dresselhaus, G Dresselhaus, R Saito, and K Kneipp. Origin of the breit-wigner-fano lineshape of the tangential g-band feature of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 63 :155414, 2001.
- [36] C Hartwigsen, W Witschel, and E Spohr. Charge density and charge transfer in stage-1 alkali-graphite intercalation compounds. *Physical Review B*, 55 :4953, 1997.
- [37] AN Mansour, CA Melendres, M Pankuch, and RA Brizzolara. X-ray absorption fine structure spectra and the oxidation state of nickel in some of its oxycompounds. *Journal of The Electrochemical Society*, 141 :L69–L71, 1994.
- [38] Valerie Briois, Christophe Cartier Dit Moulin, Michel Verdaguer, et al. Seuils d’absorption des rayons x : un outil de caracterisation indispensable en chimie de coordination. *Actualité Chimique*, 3 :31–40, 2000.
- [39] JV Acrivós. *Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter*. Springer, 1984.
- [40] G Calas, P Levitz, J Petiau, P Bondot, and G Loupías. Etude de l’ordre local autour du fer dans des verres silicatés naturels et synthétiques à l’aide de la spectrométrie d’absorption x. *Revue de Physique Appliquée*, 15 :1161–1167, 1980.
- [41] Odette Fussa-Rydel, James L Dye, and Boon K Teo. Rubidium x-ray absorption (exafs and xanes) studies of rb-and complexed rb+ in alkalides and electrides. *Journal of the American Chemical Society*, 110 :2445–2451, 1988.
- [42] GR Shulman, Y Yafet, P Eisenberger, and WE Blumberg. Observations and interpretation of x-ray absorption edges in iron compounds and proteins. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 73 :1384–1388, 1976.
- [43] Olivier Villain. *Contribution à l’étude de l’environnement structural du chrome dans les verres*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2009.
- [44] Alojz Kodre, I Arcon, J Padeznik Gomilsek, R Preseren, and R Frahm. Multielectron excitations in x-ray absorption spectra of rb and kr. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 35 :3497, 2002.
- [45] Paola D’Angelo and Ingmar Persson. Structure of the hydrated and dimethyl sulfoxide solvated rubidium ions in solution. *Inorganic chemistry*, 43 :3543–3549, 2004.
- [46] EJ Duskocil, SV Bordawekar, and RJ Davis. Alkali-support interactions on rubidium base catalysts determined by xanes, exafs, co_2 adsorption, and ir spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 169 :327–337, 1997.
- [47] J Bouat, D Bonnin, L Facchini, and F Beguin. Etude des seuils d’absorption x et de l’exafs dans des composes d’insertion graphite-rubidium. *Synthetic metals*, 7 :233–242, 1983.

Quatrième partie

Encapsulation de molécules π -conjuguées photo-actives dans des nanotubes de carbone mono-feuillets

Chapitre 7

Introduction bibliographique

7.1 Généralités sur l'encapsulation

L'histoire de la fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone a commencé au tout début des années 1990. Les premières études reportées dans ce domaine ont concerné l'encapsulation de particules métalliques dans le but de former des nanofils ou systèmes unidimensionnels [1]. C'est d'ailleurs de manière inattendue, au cours de tentatives d'encapsulation de métaux de transition purs (Ni, Co,...), que les nanotubes de carbone mono-feuillets ont été découverts en 1993 [2,3]. Il faut ensuite attendre 1998 pour que les premières études concernant l'insertion de molécules de fullerène C_{60} dans la cavité interne des nanotubes de carbone mono-feuillets soient reportées [4]. Depuis lors, beaucoup d'études sur le sujet ont vu le jour. Pour cause, des effets très intéressants liés au confinement ont été mis en évidence. D'un point de vue fondamental, plusieurs études se sont intéressées à la synthèse de cristaux 1D dans les nanotubes [1,5], montrant de ce fait que le comportement des phases confinées peut différer considérablement par rapport à celui des phases de volume [5]. Toujours d'un point de vue de l'utilisation de l'intérieur des nanotubes comme nano-réacteur, Fujita et al [6] ont démontré qu'il était possible de synthétiser des nanotubes organiques à partir de la polymérisation de molécules de perylène-3,4,9,10-trétreicarboxylique diandrydique (PTDCA), alors qu'un tel procédé n'est pas maîtrisé en dehors des nanotubes. Il a d'autre part été montré que des effets purement quantiques pouvaient apparaître au niveau des espèces confinées [7].

Ce n'est que plus tard, en 2002, que Kataura et al [8] tentent pour la première fois avec succès d'encapsuler des molécules aromatiques et π -conjugués de diméthylporphyrine de Zinc. L'insertion de tels composés que nous qualifierons de photo-actifs ouvre alors une voie nouvelle et prometteuse en vue d'application de ces systèmes nano-hybrides dans le domaine de l'opto-électronique.

7.2 Fonctionnalisation de nanotubes par encapsulation de molécules photo-actives

Depuis quelques années déjà, l'intérêt pour les polymères et oligomères π -conjugués est grandissant dans la communauté scientifique. Cet engouement vient du fait que ces systèmes sont pressentis pour jouer un rôle important en vue d'application en électronique et surtout en opto-électronique [9-11]. Un énorme avantage de ces matériaux, par rapport au silicium notamment, vient de leur facilité de mise en forme, et de leur bas coût de production [12]. De plus leur flexibilité et leur très faible masse associées à des dimensions réduites en font des candidats particulièrement intéressants dans la course à la miniaturisation et le développement de systèmes innovants à l'échelle atomique. Malheureusement, bien que les avantages liés aux molécules π -conjuguées soient nombreux, certains inconvénients dans leur utilisation peuvent venir limiter leur champs d'applications potentielles. En effet, en général, les molécules présentant des propriétés photo-physiques intéressantes souffrent d'une conductivité électrique faible couplée le plus souvent à un manque de stabilité [13], notamment sous irradiation lumineuse dans le domaine visible et ultra-violet (lumière solaire). On comprend bien que ces inconvénients posent de sérieux problèmes pour le développement de systèmes opto-électroniques en général et plus particulièrement dans le domaine photovoltaïque. A l'inverse, les nanotubes de carbone mono-feuillets sont des nano-objets extrêmement robustes qui présentent des propriétés de conduction électrique exceptionnelles, sans pour autant exhiber de propriétés optiques réellement intéressantes d'un point de vu applicatif. On se rappellera notamment qu'en raison de leur faible gap en énergie (~ 1 eV), les nanotubes de carbone mono-feuillets semi-conducteurs ne peuvent émettre que dans le proche infra-rouge à condition qu'ils soient individualisés [14]. De plus, dans un dispositif de conversion photovoltaïque, un des facteurs les plus limitant est la recombinaison des paires électrons-trous avant que les charges ne soient collectées. La création d'une interface entre l'élément de conversion et celui utilisé pour la conduction peut alors permettre de séparer les porteurs de charge et ainsi de créer et collecter un courant [15]. Pour passer outre ces limitations et exploiter les avantages respectifs des nanotubes de carbone mono-feuillets et des molécules photo-actives, une solution élégante est de coupler ces deux éléments pour former de nouveaux systèmes hybrides avec des propriétés opto-électroniques ajustables.

Le couplage des nanotubes de carbone avec des molécules ayant pour conséquence la modification et l'apport de nouvelles propriétés ou fonctionnalités aux nanotubes, on parlera par la suite de fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Trois voies sont privilégiées pour fonctionnaliser les nanotubes de carbones mono-feuillets :

- 1- La première solution consiste en la fonctionnalisation de la surface externe des nanotubes de manière covalente. L'avantage de cette méthode est de former des liaisons

très fortes entre les molécules et les nanotubes de carbone. Cependant, un inconvénient majeur vient de la création de défauts structuraux à la surface des tubes afin de permettre la formation des liaisons covalentes. La longueur de conjugaison des électrons π des nanotubes est de ce fait considérablement diminuée, et ces derniers perdent en grande partie leurs propriétés exceptionnelles [16]. L'intérêt de l'utilisation de nanotubes de carbone s'en trouve alors grandement affecté.

- 2- La seconde solution consiste en la fonctionnalisation non-covalente de surface. Comme son nom le souligne, la formation de liaisons covalentes n'est pas nécessaire dans ce cas. Cela permet de conserver en grande partie les propriétés intrinsèques des nanotubes. Toutefois, le problème de la fragilité des molécules organiques sous irradiation lumineuse n'est pas réglé par cette approche de la fonctionnalisation.
- 3- La dernière méthode envisagée à ce jour et que nous allons étudier dans ce travail, permet de régler les problèmes soulevés par les deux solutions précédentes. Elle consiste en l'insertion de molécules π -conjuguées à l'intérieur de la cavité des nanotubes de carbone ouverts. Dans le cas présent, la fonctionnalisation se fait également de manière non-covalente, conservant en conséquence les propriétés intrinsèques des nanotubes, notamment de conduction électrique, quasiment intactes. S'ajoutant à cela, il semblerait que la paroi des nanotubes agisse comme une sorte de protection pour les molécules insérées autorisant de ce fait l'étude de composés peu ou pas stables dans d'autres circonstances. Une étude de Yanagi et al [17] justifie parfaitement cet état de fait. En effet, ils montrent que des molécules de β -carotène encapsulées dans des nanotubes de carbone mono-feuillets restent presque intactes après avoir été soumises à des rayons UV alors que les molécules de β -carotène libres ont été complètement dégradées dans les mêmes conditions.

7.2.1 Faisabilité de l'encapsulation de molécules photo-actives

Il a été montré que la surface externe des nanotubes de carbone fournit un potentiel attractif pour des molécules de toute taille, permettant de ce fait l'adsorption exohédrale de ces dernières sur les nanotubes [18, 19]. Le modèle le plus simple pour déterminer les interactions d'une molécule avec un nanotube de carbone, et qui donne des résultats tout à fait satisfaisants dans le cadre d'interactions de type van der Waals, est le potentiel de Lennard-Jones [20]. Dans cette approche, il a été montré dans le cas du benzène que l'intensité de l'énergie de liaison était inversement proportionnelle au diamètre du nanotube de carbone sur lequel la molécule est adsorbée [21]. La raison évoquée par les auteurs est une

augmentation du désordre d'alignement des orbitales π liée à la diminution du diamètre, qui tend à diminuer l'interaction. Ces résultats semblent indiquer que les interactions entre les molécules et les nanotubes de carbone dépendent fortement de la courbure de ces derniers. Il est alors possible d'imaginer que les interactions ne seront pas identiques si l'on considère une molécule adsorbée sur la surface externe ou localisée proche d'une surface interne du nanotube. Dans ce sens, Stan et al [22] étudient, de manière théorique, la différence d'interaction entre les sites exohédraux (surfaces extérieures) des nanotubes et les sites endohédraux (surfaces internes) dans le cadre de l'adsorption d'atomes. Pour une valeur infinie du diamètre, l'intérieur et l'extérieur des nanotubes présentent des surfaces équivalentes. A mesure que le diamètre diminue, l'énergie de liaison entre les molécules et la surface externe des nanotubes diminue linéairement. Le comportement de l'énergie de liaison à l'intérieur ne suit pas du tout la même tendance. En effet, dans ce dernier cas, à mesure que le diamètre du nanotube de carbone diminue, l'énergie de liaison augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une valeur particulière du diamètre $d_{E_{max}}$. Ce diamètre particulier est de la forme :

$$d_{E_{max}} = d + (2 \times r_{vdW}) \quad (7.1)$$

Où d est le diamètre de van der Waals de l'élément encapsulé et r_{vdW} le rayon de van der Waals des atomes de carbone d'une paroi du nanotube.

Pour ce diamètre optimal, l'énergie de liaison favorise grandement le peuplement des sites endohédraux devant les sites exohédraux. Pour des diamètres plus grands, ils montrent que les sites internes restent favorables mais avec une différence d'énergie moindre. L'étude ne traite pas des diamètres inférieurs à ce diamètre optimal, cependant d'après la forme de $d_{E_{max}}$, l'accès aux sites internes ne semble pas permis dans ce cas sans déformation du nanotube de carbone. Cette remarque met en avant la présence d'un diamètre critique au dessous duquel l'encapsulation n'est plus plus favorable énergétiquement et devient de ce fait peu probable.

Une étude récente réalisée par Orellana et al [23] traite théoriquement de l'encapsulation d'une molécule d'oligothiophène, le terthiophène (3T), dans les nanotubes de carbone mono-feuillets. Les résultats qui y sont présentés vont également dans le sens d'un gain d'énergie du système par l'insertion de molécules dans les nanotubes de carbone. La figure 7.1 tirée de ce travail met en évidence une évolution de l'énergie potentielle du système hybride (3T + nanotubes) en fonction de la position de la molécule par rapport à l'entrée du nanotube de carbone. Quand la molécule est totalement en dehors du tube, l'énergie potentielle d'interaction est nulle. A mesure que la chaîne s'introduit dans le nanotube, ce qui se traduit sur la courbe de la figure 7.1 par une diminution du paramètre d , l'énergie potentielle du système hybride diminue et devient négative, ce qui correspond à un potentiel attractif. Une fois la

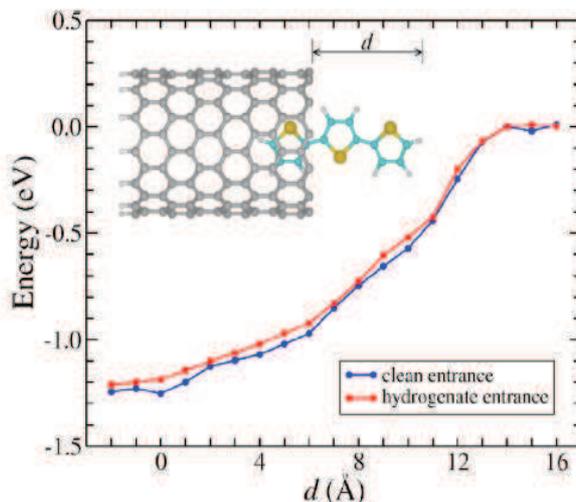


Figure 7.1 – *Energie du système hybride nanotubes + terthiophène en fonction de la position de la molécule par rapport à l'entrée du nanotube de carbone [23].*

molécule totalement insérée dans le nanotube ($d = 0 \text{ \AA}$), l'énergie potentielle se stabilise autour d'un minimum négatif. La variation de potentiel se traduit par une force attractive vers l'intérieur des nanotubes de carbone [23]. Des résultats tout à fait similaires ont été obtenus par Kuwahara et al [24], McIntosh et al [25] et Kim et al [26] dans le cadre de l'encapsulation d'autres molécules π -conjuguées.

D'après ces résultats, il semble qu'une tendance universelle dirige l'insertion de molécules dans les nanotubes de carbone dont les extrémités sont ouvertes. Il paraît raisonnable de dire que l'encapsulation de molécules π -conjuguées est d'une part permise, et plus encore, il semble même qu'elle soit spontanée. Une citation de Kuwahara et al [24], traduite ici, illustre assez bien ce propos : "il semble clair que ces molécules peuvent être spontanément encapsulées comme si elles étaient aspirées par un aspirateur domestique". Toutefois, certaines études prévoient tout de même une petite barrière de potentielle à l'extrémité des nanotubes de l'ordre de 0,3 eV [27].

7.2.2 Etat de l'art de l'encapsulation de molécules π -conjuguées

Le confinement d'espèces étrangères dans les nanotubes de carbone mono-feuillets est depuis longtemps étudié en ce qui concerne les molécules de fullérènes et les dérivés de celles-ci. Cependant, peu d'études se sont intéressées ou s'intéressent à l'encapsulation de molécules π -conjuguées dans les nanotubes, alors qu'elles peuvent pourtant apporter des propriétés complémentaires à celles des nanotubes de carbone. Cette partie va tenter de mettre en avant ces études et ce que l'on peut attendre de tels systèmes hybrides.

Kataura et al [28] reportent une étude par absorption optique et par spectroscopie de diffusion Raman concernant l'encapsulation de molécules de diphénylporphyrine de zinc (Zn-DPP) dans des nanotubes de carbone mono-feuillets synthétisés par ablation laser ayant une distribution en diamètres allant de 1,25 à 1,47 nm. Ils montrent que le pic d'absorption optique de la molécule associé aux transitions $\pi-\pi^*$, initialement autour de 3,02 eV, se déplace après encapsulation autour de 2,88 eV. Cette chute de l'énergie d'absorption des molécules encapsulées est expliquée par les auteurs par une déformation des molécules confinées, qui est connue pour décaler l'absorption optique des dérivés de porphyrine vers le rouge. Les résultats de spectroscopie Raman révèlent une absence de photo-luminescence (PL) des molécules une fois encapsulée alors qu'une PL importante est observée pour les molécules libres. D'autre part, une diminution d'intensité des modes de respiration (RBM) des nanotubes de carbone est mise en évidence. L'interprétation faite par les auteurs de ces résultats est que l'encapsulation conduit à une déformation des molécules et des nanotubes de carbone en raison de contraintes mécaniques imposées par le confinement, ce qui expliquerait la diminution d'énergie de la transition $\pi-\pi^*$ des molécules et la perte d'intensité des RBM. Fujita et al [6] mettent en évidence un déplacement sélectif des RBM vers les hautes fréquences en fonction du diamètre des nanotubes de carbone considérés dans le cadre de l'encapsulation de molécules de perylene-3,4,9,10-tétracarboxylicdianhydride (PTDCA). Le déplacement relatif des RBM est de l'ordre de 3 cm^{-1} pour un nanotube de diamètre 1,38 nm alors que pour une tube de 1,54 nm, le déplacement mesuré se situe autour de 20 cm^{-1} . La sélectivité du déplacement des RBM avec le diamètre viendrait de la quantité de matière encapsulée. En effet, à mesure que le diamètre augmente, la quantité de matière confinée serait plus importante, ce qui aurait pour effet d'augmenter proportionnellement la contrainte appliquée sur les parois des nanotubes de carbone. Dans les deux études qui viennent d'être présentées, une contrainte mécanique conduisant au durcissement des modes radiaux de vibrations des nanotubes en raison du confinement est mise en évidence. Il n'est par contre pas fait mention d'une autre interaction que d'une interaction stérique.

Dans le cadre de l'encapsulation de molécules de Tetrafluorotetracyano-*p*-quinodiméthane (F_4TCNQ) [29] dans des nanotubes de carbone mono-feuillets, un transfert de charge important à été mis en évidence par l'étude par spectroscopie Raman de l'évolution des modes tangentiels de vibration des nanotubes de carbone avec l'encapsulation. En effet, ces derniers sont déplacés de 1594 cm^{-1} à 1605 cm^{-1} , ce qui peut s'expliquer par un dopage par trous important (type p) des nanotubes de carbone [30, 31], en accord avec le fort caractère accepteur d'électrons de la molécule encapsulée. D'autres études [32-34] mettent également en évidence un fort transfert de charge dans des systèmes hybrides consistant en l'encapsulation de molécules de tetracyanoquinodiméthane (TCNQ) et de tetrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE) dans des nanotubes de carbone mono-feuillets. Dans l'étude de Takenobu et al [32],

les résultats de diffraction des rayons X démontrent l'encapsulation alors que l'évolution des spectres d'absorption optique avec le confinement révèle un important transfert électronique entre les deux systèmes dans le matériau hybride. Un dopage fort de type p est mis en évidence par spectroscopie Raman pour les composés contenant des molécules de TCNQ alors que dans le même temps les composés hybrides contenant des molécules de TDAE montrent un dopage important de type n. Les auteurs démontrent en ce sens le caractère électronique amphotérique des nanotubes de carbone. Cette particularité est très intéressante car elle met en évidence la possibilité de contrôler finement les propriétés électroniques des nanotubes de carbone simplement en modifiant le type de molécules encapsulées. Moura et al [35] trouvent un résultat très similaire dans le cadre de l'encapsulation de polyynes (C_nH_m) dans des nanotubes de carbone. En effet, le déplacement vers les hautes fréquences des modes G et la perte d'intensité de la composante issue de la résonance de Breit-Wigner-Fano sont interprétés par la modification du couplage électron/phonon induite par un transfert de charge. Le type de dopage n'est cependant pas spécifié. L'étude de l'encapsulation de polyynes dans les nanotubes de carbone révèle également l'apparition d'une résonance autour de 2,1 eV, non attendue pour ce genre de molécules [36]. Les auteurs expliquent ce comportement résonnant par la brisure de symétrie axiale des molécules en raison de l'interaction avec les parois des nanotubes de carbone, ce qui aurait pour effet de donner accès à de nouvelles transitions électroniques. L'étude de Kuwahara et al [24], qui s'intéresse théoriquement à l'encapsulation de molécules similaires dans les nanotubes de carbone mono-feuillets, montre une forte interaction entre les parois et les molécules de polyynes. Ce résultat théorique vient en ce sens appuyer l'interprétation de Malard et al [36]. En effet, il est montré que pour les molécules de C_6H_2 et de C_6H_{14} encapsulées, aucun gain d'énergie n'apparaît si elles sont localisées en position centrale dans un nanotube de carbone (10,10). Le gain maximum en énergie est en revanche obtenu pour un décalage respectif de 0,35 nm et de 0,3 nm par rapport à l'axe principal des nanotubes et une inclinaison de 0°. Cela signifie que les molécules se localisent préférentiellement proche des parois et sont parallèles à celles-ci. Le nanotube de carbone (10,10) ayant un diamètre de 1,38 nm, la position la plus stable se situe à une distance d'environ 0,35 nm et 0,4 nm des parois pour les molécules C_6H_2 et C_6H_{14} respectivement. Un angle et des distances tout à fait similaires ont été mesurés par rapport aux parois par McIntosh et al [25] dans le cadre de l'encapsulation d'un autre type de molécules.

Plusieurs études concernant l'encapsulation de molécules de β -carotène [17, 37, 38] et de molécules de colorant squarylium (SQ Dye) [39], ont été réalisées par Yanagi et al. Dans les deux cas, les diffractogrammes X des composés hybrides présentent une diminution d'intensité de la raie (10) caractéristique du réseau triangulaire 2D des faisceaux de nanotubes de carbone. La simulation numérique suggère que cette diminution d'intensité est causée par l'encapsulation. De plus, les simulations des diffractogrammes X donnent des distances

optimisées entre les nanotubes et les molécules encapsulées de 0,4 nm et de 0,42 nm respectivement pour le β -carotène et pour le squarilium et montrent que les molécules sont parallèles aux parois des nanotubes. Des mesures d'absorption optique en polarisation viennent confirmer ce résultat [39]. Les auteurs suggèrent que cet alignement est la résultante d'interactions de type van der Waals, et plus particulièrement d'interaction π - π entre les parois et les molécules encapsulées. D'autre part, ces études montrent que dans ces systèmes, le confinement ne conduit pas à un transfert de charge. Cette interprétation vient du fait que les modes tangentiels des nanotubes de carbone observés par spectroscopie Raman, très sensibles au dopage, conservent une position identique après encapsulation. Une modification de profil des modes de respiration est toutefois mise en évidence et est alors associée à une interaction de type mécanique entre les molécules confinées et les nanotubes de carbone. Dans ces systèmes hybrides, il semblerait plutôt que les molécules puissent photo-transférer de l'énergie. En effet, des mesures de photoluminescence mettent en évidence une activation de la PL de certains nanotubes de carbone alors que c'est la molécule qui est excitée, ce qui suggère qu'un transfert d'énergie a lieu entre les molécules de β -carotène et les nanotubes de carbone hôte [37,38]. Un processus similaire de transfert d'énergie est également mis en évidence dans le cadre de l'encapsulation de molécules de squarylium (SQ Dye) [39].

En ce qui concerne le confinement de molécules d'oligothiophènes, seules quelques études expérimentales sont publiées. Kalbac et al [40] étudient l'encapsulation de molécules de sexithiophènes dans des nanotubes de carbone mono-feuillets par diffusion Raman. Les spectres Raman des composés hybrides présentent un déplacement des RBM vers les hautes fréquences sans toutefois mettre en évidence de modifications significatives dans la position ou le profil des modes tangentiels par rapport aux nanotubes bruts. D'autre part, aucune photoluminescence dans les composés hybrides n'est observée sous irradiation laser, alors que dans les mêmes conditions, le sexithiophène pur émet fortement, ce qui empêche d'acquérir le signal Raman de ces molécules à certaines longueurs d'onde. L'absence de modification des modes G des nanotubes de carbone après encapsulation suggère qu'aucun transfert de charge n'a lieu dans ces systèmes. Néanmoins, un transfert d'énergie entre les molécules confinées et les nanotubes de carbone est suggéré pour expliquer l'absence de luminescence dans le composé hybride.

Loi et al [41] reportent une étude expérimentale des propriétés structurales et photophysiques par spectroscopie Raman, absorption, photo-émission et microscopie électronique, de composés similaires à ceux étudiés par Kalbac et al [40]. Il s'agit ici aussi de l'encapsulation de molécules de sexithiophène dans des nanotubes de carbone mono-feuillets dont la distribution en diamètre est centrée autour de 1,4 nm. Un déplacement des RBM vers les hautes fréquences est observé après encapsulation par rapport aux RBM des nanotubes vides. Pour les auteurs ce déplacement est une conséquence de l'interaction de type van der Waals entre

les molécules de sexithiophènes et les parois des nanotubes de carbone. Il ressort également que les modes tangentiels ne sont pas affectés par les confinement, ce qui écarte un possible transfert d'électrons entre les deux systèmes. Les mesures d'absorption optique révèlent une perte d'énergie des transitions électroniques des molécules encapsulées par rapport aux molécules libres. Le grand apport de cette étude concerne la structure des composés hybrides. Dans un premier temps, les images de microscopie électronique en transmission confirment le confinement des molécules à l'intérieur des nanotubes de carbone. De plus, dans la majorité des cas, deux chaînes de sexithiophène se faisant face sont observées. Cette observation est en accord avec les travaux de McIntosh et al [25] qui évoquent la possibilité de l'insertion de plusieurs chaînes de polyacétylène dans des nanotubes de carbone suffisamment grands, typiquement d'un diamètre comparable à celui du nanotube (10,10) ($d \approx 1,4 \text{ nm}$). La distance molécule-molécule mesurée par TEM varie entre 0,4 et 0,8 nm en fonction du diamètre du nanotube observé, pour des distances molécules-parois allant de 0,35 à 0,4 nm. Des calculs de l'énergie du système hybride contenant une ou deux chaînes ont été réalisés en fonction du diamètre des nanotubes de carbone hôtes. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la figure 7.2. Pour des nanotubes de petits diamètres, typiquement en dessous de 1,1 nm, il est montré que la configuration la plus favorable énergétiquement est l'insertion d'une molécule unique alignée le long de l'axe du nanotube de carbone et localisée en son centre (figure 7.2.a). La limite bas diamètre permettant l'encapsulation de 6T, calculée dans cette étude, se trouve autour de 0,8 nm. Toutefois, le modèle dans l'étude de Loi et al [41] ne prend pas en compte la possibilité d'une déformation du nanotube. On peut alors imaginer que cette limite de 0,8 nm est légèrement surestimée si l'on autorise une déformation des nanotubes de carbone pour accommoder les molécules à l'intérieur [23].

Pour les nanotubes de carbone dont le diamètre est compris entre 0,8 et 1,1 nm, la configuration la plus favorable consiste en l'encapsulation d'une chaîne unique au centre du nanotubes. Par contre, pour les nanotubes d'un diamètre supérieur à 1,1 nm il semble que l'énergie soit minimale pour deux molécules s'encapsulant parallèlement sur une même section de tube (figure 7.2.a). Les énergies correspondants aux triangles verts (figure 7.2.a) sont obtenues en considérant une distance inter-chaîne $d_m = 0,39 \text{ nm}$. Ils montrent également que pour le nanotube (18,0), d'un diamètre de l'ordre de 1,42 nm, l'énergie est encore diminuée quand les chaînes de sexithiophène sont éloignées l'une de l'autre. Cela suggère une interaction privilégiée entre les molécules et les parois des nanotubes devant l'interaction intermoléculaire. La distance optimisée entre les molécules et les parois des nanotubes dans le cas du nanotube (18,0) est ici calculée autour de 0,4 nm (figure 7.2.b). La distance inter-chaîne est alors de 0,62 nm. D'autre part, il semble clair à partir de la figure 7.2.a que le fait d'incliner une molécule par rapport à la paroi est grandement défavorable d'un point de vue énergétique (croix). Cela suggère que les molécules, en plus de se faire face, sont également parallèles aux

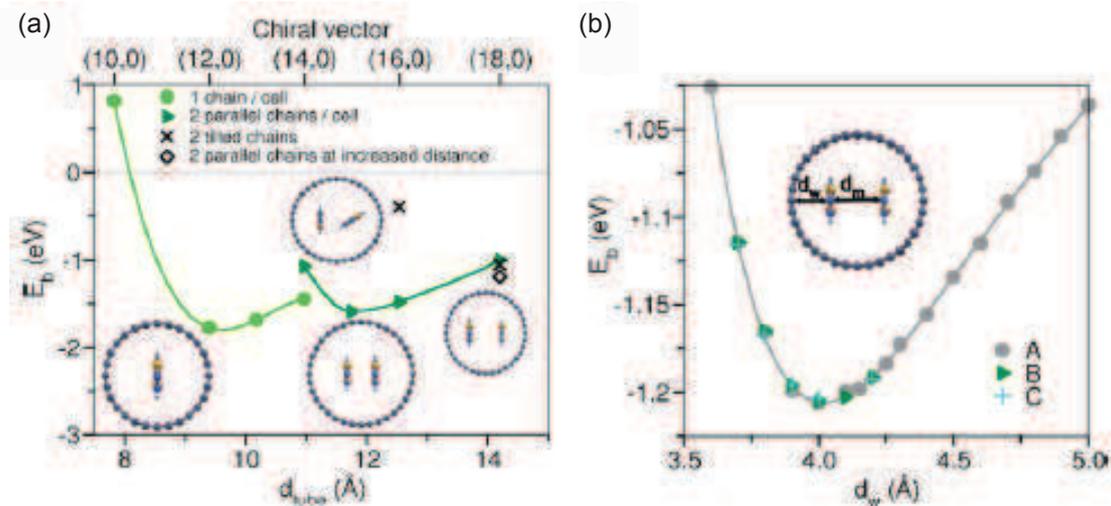


Figure 7.2 – (a) Valeurs calculées des énergies du système hybride sexithiophène + nanotubes de carbone mono-feuillets dans différentes configurations : 1 chaîne (ronds pleins), 2 chaînes parallèles à 0,39 nm de distance (triangles pleins, 2 chaînes inclinées à 0,39 nm de distance (croix), 2 chaînes parallèles éloignées (losange vide) ; (b) Distance optimisée entre une molécule et la paroi du nanotube (18,0). Référence [41]

parois des nanotubes de carbone.

En complément des études expérimentales, une étude particulièrement intéressante de Milko et al [42] s'intéresse de manière théorique par DFT à la structure électronique de composés hybrides, qui consistent en l'encapsulation de molécules de quaterthiophène, un autre oligothiophène, dans des nanotubes de carbone mono-feuillets de différentes chiralités. Des différences de densité surfacique de charge sont alors mises en évidence (partie haute figure 7.3). Plus particulièrement, dans cette étude, des transferts de charge se faisant des molécules vers les parois des nanotubes de carbone sont observés.

La figure 7.3 (bas) présente la quantité de charge échangée entre les molécules et les nanotubes de carbone en fonction de l'inverse du diamètre du nanotube remplis et de la position de la molécule à l'intérieur de ce dernier. Il en ressort que pour la molécule en position centrale, pour des paramètres $1/d_{tube}$ inférieur à $0,8 \text{ nm}^{-1}$ ($d_{tube} > 1,25 \text{ nm}$), aucun transfert de charge n'est attendu. Il semblerait alors que pour des nanotubes suffisamment grand, c'est à dire pour des distances molécules nanotubes grandes, les molécules en position centrale ne voient pas les parois des nanotubes, tout du moins d'un point de vue électronique. En revanche, quand le paramètre $1/d_{tube}$ est supérieur à $0,8 \text{ nm}^{-1}$, pour des nanotubes plus petits, le transfert de charge augmente. Dans la seconde situation, nommée position optimale, où la molécule est placée à une distance de l'ordre de 0,4 nm des parois en accord avec les travaux de la référence [41], dans la gamme de paramètres $1/d_{tube}$ compris entre 0 et $0,9 \text{ nm}^{-1}$ ($\infty > d_{tube} > 1,1 \text{ nm}$), la quantité de charge transférée n'est pas nulle et varie quasi-

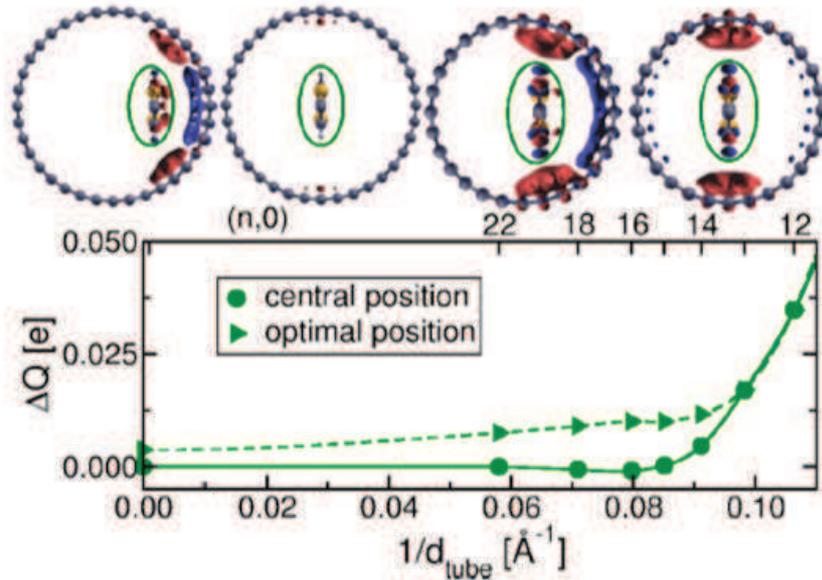


Figure 7.3 – Quantité de charge échangée entre les molécules de quaterthiophène et les nanotubes de carbone pour deux configurations structurales : position centrale (ronds) et position optimale, c'est à dire plaquée à 0,4 nm des parois (triangles) [42].

linéairement de 0,004 électrons à 0,012 électrons par molécule respectivement. Bien que les valeurs soient faibles, un transfert de charge existe tout de même quelque soit le diamètre du nanotube si la molécule est en position optimale. Autour de $1/d_{tube} \approx 0,98 \text{ nm}^{-1}$, ce qui correspond au nanotube (13,0), le transfert de charge calculé devient identique pour la molécule en position optimale et en position centrale. Cette particularité vient simplement du fait que pour un diamètre suffisamment petit, la molécule en position centrale se situe à environ 0,4 nm des parois tout comme elle l'est dans sa position optimale. La valeur maximale de ce dernier est obtenue pour le nanotube (12,0) et se situe autour de 0,04 électrons échangés, ce qui reste également très faible.

Ce travail théorique nous apprend que dans le cadre de l'encapsulation de molécules d'oligothiophènes, un transfert de charge est prévu et sensé avoir lieu entre les molécules et les nanotubes de carbone si les molécules sont proches des parois des nanotubes. Toutefois, ce dernier est très faible et devrait laisser les propriétés des nanotubes de carbone relativement préservées.

Bilan : En résumé, dans la plupart des cas, les molécules encapsulées imposent une contrainte mécanique sur les parois des nanotubes de carbone, en raison des interactions entre les deux systèmes ou par encombrement stérique. Les interactions les plus couramment reportées sont

des interactions de type van der Waals ou de type liaison π (π -stacking). D'autre part, l'encapsulation de molécules π -conjuguées conduit souvent à un transfert de porteur de charge qui se manifeste sous forme de transfert d'énergie ou sous forme de transfert de charge (dopage n ou p). Pour bien comprendre de quoi il en retourne, il est intéressant de différencier les deux phénomènes.

Dans les deux cas, une excitation lumineuse de la molécule encapsulée, vient promouvoir un électron d'un niveau d'énergie inférieur vers un niveau d'énergie supérieur. Il y a en conséquence création d'une paire électron-trou. La différence vient de la manière dont se fait le transfert des porteurs de charges vers les nanotubes après excitation des molécules.

- On parlera de transfert de charge dans le cas où un seul porteur de charge, le plus souvent un électron, est échangé entre la molécule photo-active et la paroi d'un nanotube de carbone (figure 7.4.a). Dans ce processus, la séparation de charge a alors lieu à l'interface entre la molécule et le nanotube de carbone.
- On parlera plutôt de transfert d'énergie dans le cas où une paire électron-trou est transférée au nanotube sous sa forme excitée (figure 7.4.b).

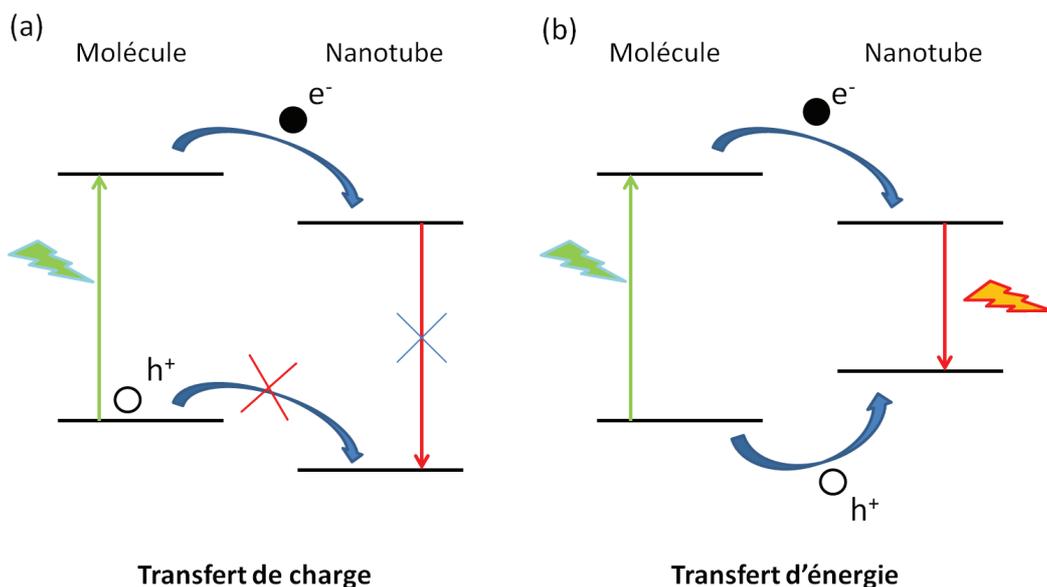


Figure 7.4 – Shématisation d'un transfert de porteurs de charge : (a) Transfert de charge ; (b) Transfert d'énergie.

Les deux transferts de porteurs de charge sont extrêmement proches d'un point de vue phénoménologique. La différence majeure vient de la position respective des niveaux d'énergie de l'élément cédant des charges et de ceux du système les collectant (figure 7.4).

7.2.3 Fonctionnalisation non covalente de la surface externe

Bien que notre étude soit consacrée essentiellement à l'encapsulation, il est intéressant de s'arrêter un moment sur la fonctionnalisation non covalente de surface. En effet, les phénomènes observés dans le cadre de l'encapsulation, le sont également ici.

Un processus de transfert d'énergie photo-induit a été observé dans le cadre de la fonctionnalisation non covalente de la surface de nanotubes de carbone mono-feuillets par des molécules de porphyrine [43, 44]. Des mesures d'absorption et d'émission résolues en temps mettent en évidence une diminution du signal de luminescence de la molécule dans le système fonctionnalisé par rapport à celle de la molécule seule, suggérant une interaction entre les deux systèmes. D'autre part, la luminescence associée aux nanotubes de carbone est amplifiée quand la molécule de porphyrine est photo-excitée, voire même d'une intensité comparable à celle des nanotubes seuls (signal à 441 nm de la figure 7.5.b). L'interprétation de ces résultats faite par les auteurs suggère que la photo-excitation des composés porphyrine/nanotubes conduit à une séparation de charges dans la molécule qui sont ensuite transférées aux nanotubes de carbone sous la forme d'un transfert d'énergie.

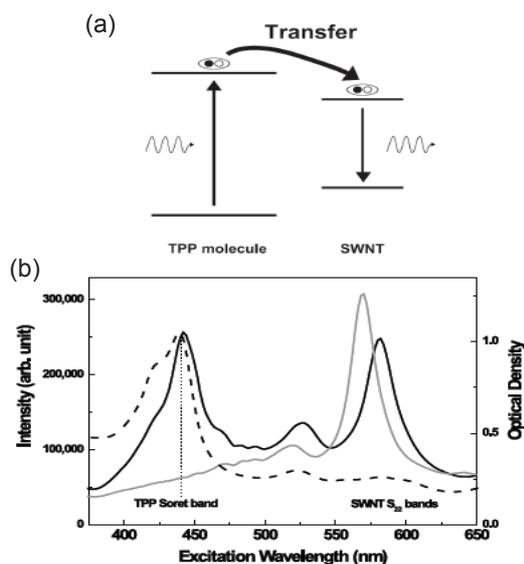


Figure 7.5 – (a) Schématisation d'un transfert d'énergie entre la molécule de porphyrine et un nanotube de carbone ; (b) Spectres de PLE d'une suspension de porphyrine (gris) et d'une suspension de nanotubes de carbone mono-feuillets (noir) mesuré respectivement à 984 et 1007 nm. La courbe en pointillés correspond au spectre d'absorption du composé porphyrine/nanotubes [43].

D'autres études concernant la fonctionnalisation non covalente de surface par des composés de polythiophène tels que le poly(3-hexylthiophène) ou le poly(3-octylthiophène) (P3OT) obtiennent des résultats un peu différents [45-47]. Dans l'étude de Geng et al [46], des mesures d'absorption UV-visible et de photoluminescence (PL) montrent que la présence de

nanotubes de carbone éteint la PL des molécules de P3HT dans le système hybride. Les auteurs interprètent cet effet comme un transfert d'électrons ayant lieu du polymère vers les nanotubes de carbone sous excitation du composé de P3HT. D'autre part, un point très intéressant mis en avant par cette même étude est que le transfert d'électron est perturbé par la présence de défauts structuraux à la surface des nanotubes.

7.3 Motivations de notre étude

D'un point de vue expérimental des transferts de porteurs de charge, des transferts d'énergie et/ou de charge ont été observés pour des systèmes fonctionnalisés de manière non covalente en surface tout comme pour des systèmes encapsulés. Il est alors évident que l'aspect protecteur de la cavité des nanotubes de carbone mono-feuillets va être un élément prépondérant dans le choix de la technique de fonctionnalisation. S'ajoutant à cela, pour que la fonctionnalisation de surface soit efficace, il est impératif de disperser les nanotubes de carbone, c'est-à-dire qu'il est indispensable de briser les faisceaux pour avoir accès à une surface de contact importante. Cette contrainte oblige alors à travailler en solution avec les possibles inconvénients que cela entraîne. En revanche, dans le cadre de l'encapsulation, la surface de contact entre les molécules et les nanotubes en faisceaux est plus grande grâce à l'accès complémentaire aux sites internes. Il est alors plus facile d'obtenir des matériaux hybrides contenant une quantité importante de molécules fonctionnalisées. C'est pourquoi cette étude va principalement s'orienter autour de l'encapsulation de molécules d'oligomères conjugués, dans la cavité interne des nanotubes de carbone mono-feuillets.

Plusieurs raisons nous ont poussé à étudier l'encapsulation des oligothiophènes dans les nanotubes de carbone. Dans un premier temps, ces molécules ont des dimensions suffisamment petites pour être insérées dans une grande variété de nanotubes de carbone. En effet, la référence [41] a montré, dans le cadre de l'encapsulation de molécules de sexithiophène, que l'insertion était permise à partir d'un diamètre de 0,8 nm, ce qui n'est pas le cas pour la plupart des molécules photo-actives dont les dimensions sont nettement plus grandes. Cette propriété autorise en conséquence à travailler avec la quasi-totalité des nanotubes de carbone mono-feuillets, dont le diamètre est typiquement compris entre 0,7 et 2 nm [48].

D'autre part, les oligothiophènes présentent un intérêt particulier dans le sens où leurs propriétés optiques sont intimement liées à la longueur de la molécule, comme le montre la figure 7.6. Sur cette figure, on observe clairement que les énergies d'absorption et d'émission sont inversement proportionnelles au nombre de cycles de thiophène composant la molécule [49]. Cette propriété est particulièrement intéressante afin de concevoir des systèmes hybrides avec des propriétés optiques ajustables en changeant simplement la longueur de chaîne de la molécule encapsulée. L'intérêt dans le domaine photovoltaïque, par exemple, est

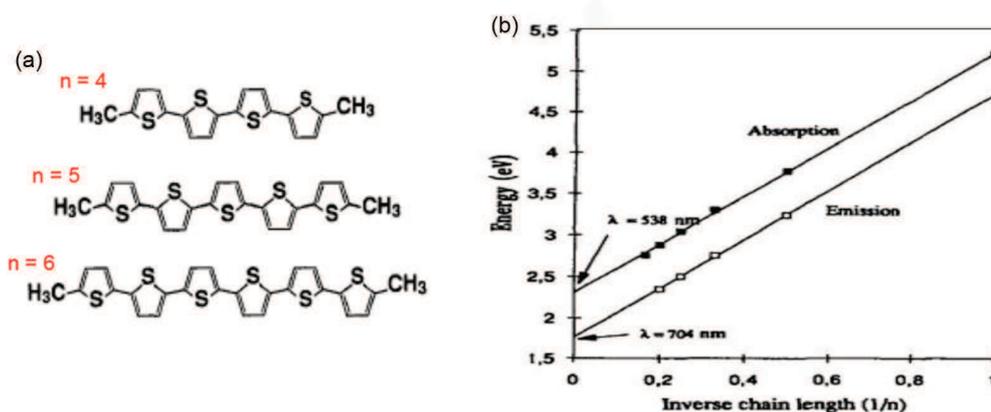


Figure 7.6 – (a) Différents oligothiophènes avec des terminaisons méthyles : diméthylquaterthiophène ($n=4$), diméthylquintathiophène ($n=5$) et diméthylsexithiophène ($n=6$); (b) Evolution des énergies d'absorption et d'émission des oligothiophènes en fonction de l'inverse du nombre de cycles n issue de la référence [49].

assez clair dans le sens où l'ajustement des propriétés optiques permettra de coller au mieux au spectre d'émission du soleil. De plus, la gamme d'énergies d'émission comprise entre 2 et 3 eV est difficile à obtenir à partir d'autres oligomères ou polymères conjugués [50], faisant de ces derniers des candidats particulièrement attractifs en vue de potentielles applications dans le domaine des diodes émettrices de lumière à base de polymères. Une fois le processus d'encapsulation et les interactions comprises, nous espérons à terme pouvoir insérer conjointement des oligomères de longueur de chaîne différente ou des molécules de natures différentes afin de couvrir un spectre en énergie plus large notamment pour la conversion photo-électrique.

Pour finir, les quelques travaux qui s'intéressent à l'encapsulation d'oligothiophènes dans les nanotubes de carbone mono-feuillets, obtiennent des résultats très contradictoires, laissant à ce domaine de nombreuses questions ouvertes.

Remarques : L'obtention des propriétés liées aux applications est une finalité qui dépasse le cadre de cette thèse. Notre étude va s'intéresser aux interactions entre les nanotubes de carbone et les molécules encapsulées, en se penchant sur les propriétés opto-électroniques des systèmes hybrides par une approche multi-spectroscopique. Les propriétés optiques seront essentiellement sondées par absorption UV-Visible tandis que les propriétés électroniques seront étudiées par le biais des propriétés vibrationnelles par spectroscopie de diffusion Raman et par absorption infrarouge. D'autres techniques comme la photoémission X (XPS) ou l'absorption des rayons X (XAS) viendront compléter cette étude.

Chapitre 8

Synthèse et Caractérisation des systèmes hybrides oligothiophènes et nanotubes de carbone

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps nous intéresser à la méthode de synthèse des systèmes hybrides et aux échantillons que nous avons étudié. Dans un second temps, une caractérisation de nos composés par diffraction des rayons X et microscopie électronique sera discutée afin d'une part de valider l'efficacité de la méthode utilisée et d'avoir une meilleure connaissance des composés dont les propriétés sont étudiées dans le chapitre suivant.

8.1 Les échantillons

8.1.1 Les nanotubes de carbone mono-feuillets et les molécules utilisées

Dans cette étude nous nous sommes principalement intéressés à la fonctionnalisation non covalente de nanotubes de carbone mono-feuillets par des molécules de diméthylquaterthiophène (4T-CH₃). L'intérêt de l'utilisation d'oligomères avec des terminaisons méthyles se justifie par l'augmentation de la stabilité du composé sous irradiation lumineuse, prévenant de ce fait de la dégradation du composé et d'une éventuelle polymérisation non souhaitée. D'autre part, l'ajout de ce groupement rend le composé beaucoup plus soluble dans les solvants couramment utilisés, ce qui est très utile. Cependant pour évaluer l'influence des terminaisons méthyles sur les propriétés du système hybride, nous avons également étudié la fonctionnalisation par des molécules de quaterthiophène (4T). Les modifications apportées

par la longueur de chaîne ont été mises en évidence par la fonctionnalisation de nanotubes par des molécules de sexithiophène (6T).

Plusieurs types de nanotubes de carbone mono-feuillets ont été fonctionnalisés au cours de ce travail. L'intérêt principal a ici été de travailler avec des nanotubes de carbone de diamètres variables afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur le confinement. Nous allons pour cela dans un premier temps en faire la description.

Les nanotubes de carbone que nous avons le plus utilisés sont des nanotubes commerciaux produit par *Carbon Solution*. Ils ont été synthétisés par la méthode de l'arc électrique. La distribution en diamètre des nanotubes correspondants est, comme il a été discuté dans la partie dédiée à la synthèse, centrée autour de 1,4 nm à $\pm 0,2$ nm. Notons également que ces nanotubes s'agrègent en de gros faisceaux composés de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de tubes. Au cours de ce travail, nous avons utilisé trois types de nanotubes de ce fournisseur :

- Des nanotubes non-purifiés que nous nommerons **AP** (AP : pour As Produced). Ces nanotubes ont la particularité d'être pour la plupart fermés. Ils nous permettront en ce sens l'étude de la fonctionnalisation non covalente de surface et serviront surtout d'échantillons de référence.
- Des nanotubes purifiés ayant subi un recuit de guérison, majoritairement ouverts, permettent l'étude de l'encapsulation. Ces tubes seront nommés **P2** dans la suite, en accord avec la dénomination du fournisseur.
- En complément, nous avons encapsulé des nanotubes purifiés n'ayant pas subi de recuit de guérison afin de favoriser la présence de défauts structuraux sur les parois. Ces nanotubes seront appelés **P3** et permettront de mesurer l'influence des défauts sur les propriétés du système hybride.

D'autre part, nous avons également opté pour des nanotubes de carbone synthétisés par la méthode HiPCO, commercialisés par *Unidym* et que nous nommerons **HiPCO** par la suite. Ces nanotubes ont le gros avantage de présenter une distribution en diamètres relativement large allant de 0,7 nm à 1,2 nm et couvrant de ce fait quasiment toute la gamme de diamètres inférieurs à ceux des nanotubes synthétisés par arc électrique. L'autre différence importante à noter est que les nanotubes de carbone synthétisés par la méthode HiPCO s'agrègent en de petits faisceaux de l'ordre de la dizaine de tubes. Dans ce cas nous avons uniquement étudié la fonctionnalisation endohédrale (encapsulation) par le biais de nanotubes purifiés, la fonctionnalisation de surface n'étant pas privilégiée car il a été montré que les nanotubes HiPCO sont ouverts en proportion non négligeable après synthèse [51,52].

En complément des nanotubes HiPCO, nous avons travaillé avec des nanotubes triés en chiralité. Ces nanotubes de deux sortes, commercialisés par l'entreprise *Sigma-Aldrich*, ont été

enrichis respectivement en nanotubes de carbone (7,6) et (6,5). Ici aussi seule l'encapsulation a été étudiée. Bien que ces échantillons de nanotubes contiennent plusieurs chiralités, nous les nommerons respectivement **(7,6)** et **(6,5)** dans la suite de cette étude. L'intérêt ici est principalement de voir l'impact de l'encapsulation sur une chiralité particulière.

Pour finir, afin d'avoir accès à des nanotubes présentant des diamètres supérieurs aux nanotubes de carbone de Carbon Solution, nous avons opté pour des nanotubes synthétisés par la méthode eDiPS [29]. La distribution en diamètre de ces derniers est comprise entre 1,6 et 2 nm. D'autre part ces nanotubes de carbone, à l'image de ceux synthétisés par arc électrique, sont agrégés en de gros faisceaux de l'ordre de la centaine de tubes. Encore une fois, la purification ayant pour effet d'ouvrir les nanotubes, seule l'encapsulation a été étudiée pour ces derniers.

Avec les nanotubes de chez Carbone Solution (P2), nous avons réalisé des échantillons hybrides encapsulés avec des molécules de 4T, 4T-CH3 et 6T, afin d'étudier l'influence de la nature et plus particulièrement de la longueur de chaîne des molécules sur l'encapsulation et les propriétés des systèmes hybrides. D'autre part, les molécules de 4T-CH3 ont été insérées dans des nanotubes de carbone mono-feuillets (P2, eDiPS, HiPCO, ...) de diamètres très variés sur la gamme 0,7 – 2 nm dans le but d'étudier l'influence du diamètre du nano-container sur les effets de confinements.

Résumé des échantillons étudiés : Bien que l'encapsulation ou la fonctionnalisation de surface ne soient pas encore démontrées à ce stade du manuscrit, il est bon pour sa lisibilité de prendre les devants et de nommer les échantillons.

Les échantillons hybrides basés sur les nanotubes de carbone purifiés et ouverts seront considérés comme remplis (voir section caractérisation des échantillons fonctionnalisés) et nommés en conséquence **OTh@NT**, où OTh correspond à l'oligothiophène encapsulé (4T-CH3, 4T ou 6T) et NT correspond aux différents nanotubes considérés plus haut. Les échantillons hybrides à base de nanotubes non purifiés et fermés, seront nommés **OTh/NT**.

Les tableaux 8.1 et 8.2 font le récapitulatif des échantillons considérés dans cette étude.

	4T	4T-CH3	6T
AP		4T-CH3/AP	
P2	4T@P2	4T-CH3@P2	6T@P2
P3		4T-CH3@P3	

Table 8.1 – Récapitulatif des échantillons Hybrides utilisant les nanotubes de carbone de chez Carbon Solution (CS).

Nanotubes	(6,5)	(7,6)	HiPCO	CS	eDiPS
Hybrides	4T-CH3@(6,5)	4T-CH3@(7,6)	4T-CH3@HiPCO	cf tabl. 8.1	4T-CH3@eDiPS

Table 8.2 – Récapitulatif des échantillons Hybrides encapsulés par les molécules de 4T-CH3.

8.1.2 La méthode de fonctionnalisation

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone, que ce soit pour les sites endohédriques (intérieurs des nanotubes) ou exohédriques (extérieur des nanotubes), a été réalisée en phase gazeuse. La méthode employée est similaire à celle utilisée pour l'encapsulation de fullérènes C_{60} à l'intérieur des nanotubes de carbone et décrite dans la référence [32].

Le protocole complet de fonctionnalisation se décompose en trois parties que nous allons décrire à présent :

Etape de dégazage des nanotubes de carbone : La première étape consiste à dégazer les nanotubes de carbone à fonctionnaliser. L'objectif est de désorber les éléments non désirables tels que l'oxygène gazeux O_2 où les molécules d'eau en interaction aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur des nanotubes de carbone. Cette étape est indispensable car il a été montré par Cambré et al [53] que les nanotubes non dégazés sont dans la grande majorité des cas remplis d'eau. Pour ce faire les échantillons de nanotubes sont chauffés sous vide dynamique pendant 48 heures à une température de 300°C . L'enceinte est maintenue sous vide secondaire à une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar afin de faciliter la désorption tout en évitant l'oxydation des nanotubes.

Pour l'échantillon de nanotubes P3, la température de dégazage a été choisie inférieure à celle utilisée pour les autres nanotubes afin de ne pas prendre le risque de guérir les défauts structuraux dont nous souhaitons étudier l'influence sur la fonctionnalisation. L'étape de dégazage s'est donc faite à une température de 125°C pendant 96 heures. L'augmentation de durée vient ici compenser la diminution de température.

Etape de fonctionnalisation : Les échantillons, une fois dégazés, sont conditionnés sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants en surpression d'argon. Le mélange entre les nanotubes de carbone et les molécules d'oligothiophène se fait alors dans cette même enceinte. Les deux éléments sont placés dans un tube en verre dans les proportions massiques 2 :1. C'est-à-dire deux fois plus de molécules d'oligothiophène que de nanotubes de carbone. L'intérêt d'avoir les molécules en excès par rapport aux nanotubes est essentiellement de ne pas limiter la fonctionnalisation par manque de matière (figure 8.1). Une fois le mélange effectué et le tube en verre fermé hermétiquement par un embout permettant le raccordement au groupe de pompage, celui-ci est sorti de la boîte à gants. La suppression d'argon dans le tube

en verre permet d'éviter l'entrée d'espèces polluantes au cours de la manipulation. Une fois le tout raccordé à la pompe, le système est de nouveau mis sous vide secondaire. Le tube en verre est alors scellé quand la pression est proche de 5.10^{-6} mBar et est ensuite mis au four à moufle afin de procéder à la fonctionnalisation en phase gazeuse. La fonctionnalisation s'effectue en ce sens sous vide statique. La température de sublimation imposée est dépendante de la nature de l'oligomère permettant la fonctionnalisation. On la choisira légèrement supérieure à la température de sublimation de l'élément considéré afin de lui donner une énergie cinétique suffisante pour passer la possible barrière de potentiel en entrée de tubes [27]. Pour le diméthyl-quaterthiophène, la température est fixée à 250°C tandis qu'elle est respectivement de 200°C et de 300°C pour le quaterthiophène et le sexithiophène, en accord avec les température décrite dans le protocole de Gao et al [54].

Pour la majorité des fonctionnalisations le mélange est maintenu en température pendant 72h. Cependant, quelques échantillons ont été fonctionnalisés pendant seulement 1h, afin de voir l'influence que peut avoir ce paramètre sur le processus. C'est notamment le cas pour un des échantillons de 4T-CH₃ dans les nanotubes P2 et un de 4T-CH₃ dans les nanotubes (7,6).

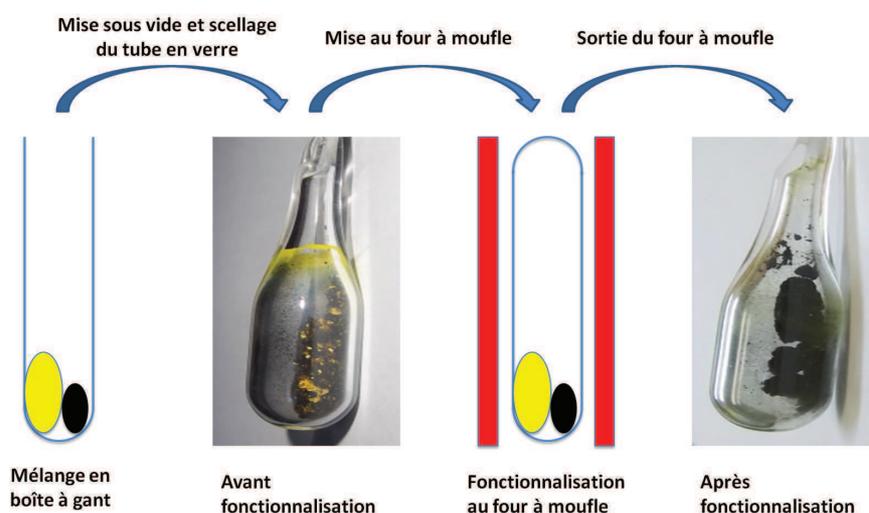


Figure 8.1 – Schéma de principe de la méthode de fonctionnalisation.

Un schéma de principe de la fonctionnalisation est présenté sur la figure 8.1. On observe qu'avant l'étape de fonctionnalisation au four à moufle on peut nettement distinguer la séparation des deux composés que sont les molécules (ici de 4T-CH₃ en jaune) et les nanotubes de carbone (noir). Ce qui est remarquable, est qu'après fonctionnalisation, plus aucune distinction n'est possible comme si les nanotubes avaient aspiré les molécules d'oligothiophène.

Étape de lavage des échantillons : L'étape de lavage des échantillons fonctionnalisés permet de retirer l'excès de molécules qui ne seraient pas en interaction directe avec les nanotubes de carbone. Il s'agit notamment d'amas ou empilements de molécules à la surface des tubes et/ou de possibles restes de molécules sous forme cristalline qui n'auraient pas été sublimés au cours de l'étape de fonctionnalisation.

Cette étape consiste dans un premier temps en une ressublimation sous vide dynamique afin de retirer la plus grosse partie de l'excédant de molécules, suivie par un lavage en solution.

La ressublimation s'effectue d'une manière similaire à l'étape de dégazage avant fonctionnalisation. Le système nanotubes de carbone et molécules est placé dans un tube en verre. Puis on chauffe le tout sous vide dynamique secondaire (5.10^{-6} mbar) pendant 8 heures. La température imposée est systématiquement choisie de 10 à 20 ° inférieure à la température de fonctionnalisation pour éviter de vider les nanotubes de carbone encapsulés [54].

La seconde étape du lavage consiste à la mise en solution du système fonctionnalisé dans un solvant qui solubilise efficacement les molécules sans toutefois solubiliser les nanotubes de carbone. Un fois le tout mélangé, la solution est légèrement agitée à l'aide d'un barreau aimanté pendant 30 minutes. Suite à cela, la partie supérieure de la solution, contenant quasi-exclusivement des molécules d'oligothiophène, est prélevée délicatement à l'aide d'une seringue. Ces étapes sont répétées jusqu'à disparition de la couleur de la solution associée à la molécule à retirer. Le protocole de lavage par solvant a été mis au point en considérant les échantillons fonctionnalisés en surface. Ce choix se justifie dans le sens où l'intérêt de cette étape est de retirer les molécules en excès à la surface des nanotubes de carbone. Seulement en utilisant les échantillons encapsulés directement, comment savoir si la coloration de la solution de lavage n'est pas causée par le fait de vider les tubes. Ici, dix répétitions ont été nécessaires afin de faire disparaître la majorité de l'excédant de molécules d'oligothiophène pour les échantillons fonctionnalisés en surface. Le même protocole a ensuite été appliqué pour tous les échantillons. Le lavage en solution a été réalisé dans du Dichlorométhane (DCM) pour les composés à base de quaterthiophène et de diméthylquaterthiophène tandis que les lavages des composés à base de sexithiophène ont été faits dans du toluène, le sexithiophène n'étant que très peu soluble dans le DCM. Les oligothiophènes étant de moins en moins soluble à mesure que la longueur de chaîne augmente, le lavage en solution des échantillons fonctionnalisés par le 6T s'est avéré peu efficace. Il paraît alors très probable pour les échantillons à base de 6T qu'une quantité non négligeable soit encore présente sur les parois externes des nanotubes en complément des molécules encapsulées.

8.2 Caractérisation des échantillons fonctionnalisés

Dans cette section, nous allons tenter de valider le processus de fonctionnalisation développé dans la partie précédente et de caractériser les échantillons qui en sont issus. Les questions auxquelles nous allons tenter de répondre sont les suivantes :

- Les nanotubes sont-ils remplis ?
- Reste-t-il des molécules en surface ?

8.2.1 Etude préliminaire sur des nanotubes de carbone multi-parois

Une étude préliminaire réalisée au laboratoire, concernant l'encapsulation de molécule de diméthylquaterthiophène dans des nanotubes de carbone multi-parois (MWNT), dont la cavité interne à un diamètre de l'ordre de 10 nm, tend à valider le processus de fonctionnalisation décrit précédemment [55, 56].

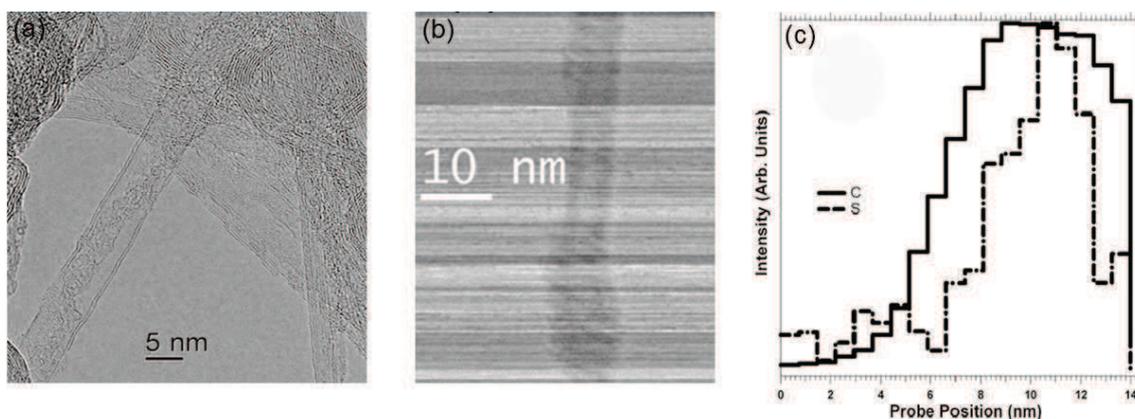


Figure 8.2 – (a) Micrographie HRTEM d'un nanotube de carbone multi-parois remplis ; (b) Image d'un nanotube multi-parois ; (c) Profil d'intensité du carbone et du soufre effectué sur le nanotube de la figure 8.2.b [55].

Sur la figure 8.2.a, correspondant à une micrographie électronique en transmission haute résolution (HRTEM), il semble clair que le MWNT est rempli. Toutefois, il est difficile d'affirmer par cette simple image que l'élément inséré dans le nanotube de carbone est du diméthylquaterthiophène. En effet, avec ce genre de micrographie il n'est pas possible d'obtenir d'information chimique concernant l'élément encapsulé. C'est pourquoi, pour aller plus loin, des images filtrées en énergie au seuil K du carbone (figure 8.2.b) et au seuil K du soufre des MWNT ont été effectuées. La figure 8.2.c montre les profils d'intensité respectifs de carbone et de soufre obtenus par deux analyses chimiques sur le nanotubes de carbone de la figure 8.2.b. De ces profils d'intensité, on peut conclure que les atomes de soufre sont présents à l'intérieur des nanotubes de carbone. Les atomes de soufre appartenant aux cycles

de thiophène des molécules de 4T-CH₃, ces profils semblent clairement démontrer que les molécules sont en grande majorité localisées à l'intérieur des nanotubes de carbone. La méthode d'encapsulation semble efficace pour les nanotubes de carbone multi-parois au vu des ces résultats.

8.2.2 Validation de l'encapsulation pour les nanotubes de carbone mono-feuillets

Qu'en est-il alors de l'efficacité de la méthode d'encapsulation pour des nanotubes de carbone mono-feuillets dont les diamètres sont compris entre 0,7 nm et 2 nm ?

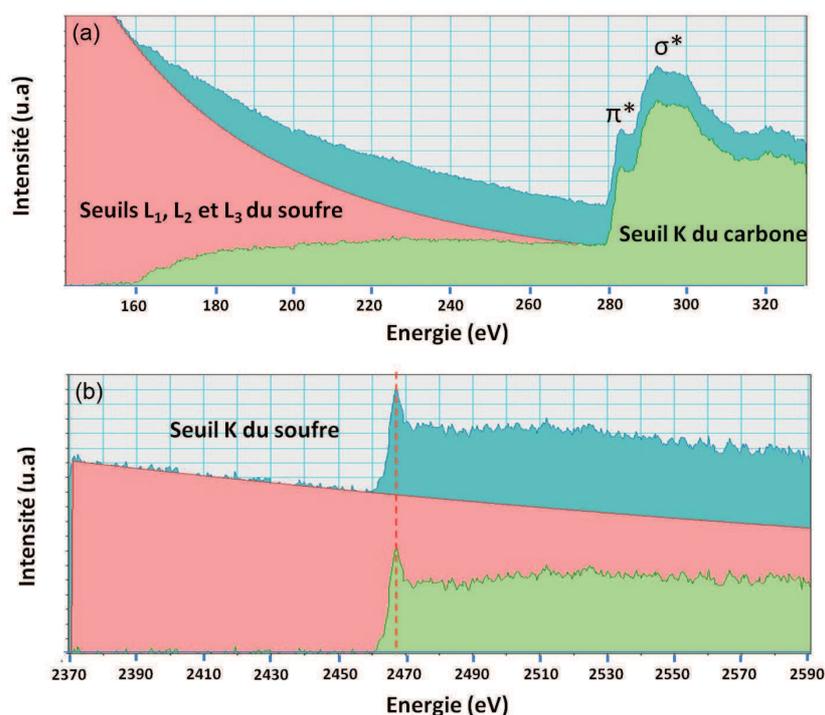


Figure 8.3 – Spectres EELS intégrés sur un faisceau de nanotubes fonctionnalisés par des molécules de diméthylquaterthiophène : (a) 140 - 330 eV ; (b) 2370 - 2590 eV.

Les étapes de lavage ayant été intensives, il est intéressant de regarder dans un premier temps s'il reste ou non des molécules dans nos composés fonctionnalisés. La figure 8.3 nous montre deux spectres acquis par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) sur un faisceau de nanotubes de carbone dans le système Hybride 4T-CH₃@P2. Sur le premier spectre (figure 8.3.a), mesuré dans la gamme en énergie 140 - 330 eV, on peut observer la présence de carbone (seuil K autour de 282 eV) et également celle de soufre (seuils L_1 , L_2 et L_3 à partir de 160 eV). Sur une même zone, on observe également une transition relative au seuil K du soufre autour de 2468 eV sur le second spectre acquis dans la gamme en énergie

2370 - 2590 eV. Le soufre étant une composante des cycles de thiophène, cette contribution nous garantit la présence de molécule dans le produit final. Toutefois, la sonde n'étant pas suffisamment résolue spatialement, faire de l'imagerie résolue en énergie ne nous a pas permis de distinguer la position des molécules à l'intérieur ou à l'extérieur des faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillets contrairement aux MWNT illustrés dans la partie précédente. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres techniques afin de valider la fonctionnalisation de surface ou l'encapsulation.

8.2.2.1 Etude par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique particulièrement puissante pour caractériser la structure des faisceaux de nanotubes de carbone.

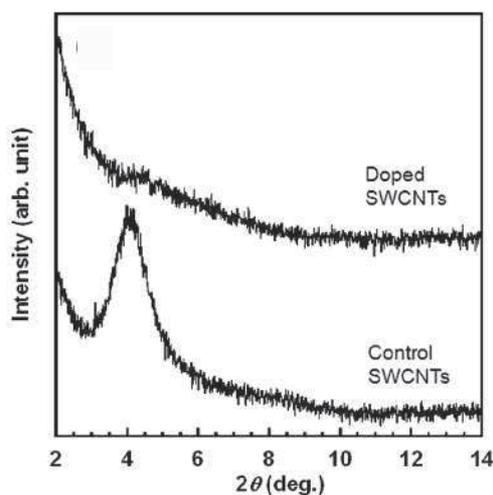


Figure 8.4 – Diffractogramme X d'un échantillon de nanotubes vide et des mêmes nanotubes après encapsulation de Tetrafluorotetracyano-p-quinodiméthane (F_4TCNQ) [29]. Après encapsulation la raie (10) a totalement disparue.

Dans le cas particulier de l'encapsulation de molécules à l'intérieur des nanotubes de carbone, la raie (10) qui caractérise la distance inter-tubes dans les faisceaux, disparaît en raison de la présence d'élément dans les tubes. Cet effet a dans un premier temps été mis évidence dans le cadre de l'encapsulation de fullerènes [57, 58]. Ces études ont démontré que l'encapsulation, notamment de C_{60} , avait un effet significatif sur l'intensité de la raie (10) relative au réseau triangulaire des faisceaux de nanotubes, qui voit son intensité fortement diminuée. Ce phénomène est très bien étudié dans la thèse de J. Cambedouzou [58] en ce qui concerne l'encapsulation de fullerènes C_{60} dans les nanotubes. La raison est que la contribution de l'élément encapsulé est alors en anti-phase par rapport à celle du réseau de nanotubes, ce qui a pour effet d'éteindre le signal résultant du système dans sa totalité, d'où la disparition de la raie (10) [57, 58].

Des études plus récentes ont mis en évidence un effet identique dans le cadre de l'encapsulation de molécules π -conjuguées telles que des chaînes de β -carotène [37] ou des molécules de Tetrafluorotetracyano-*p*-quinodiméthane (F_4TCNQ) [29]. Ce comportement semble être universel, il paraît alors raisonnable de considérer la perte d'intensité de la raie (10) ou sa disparition comme un marqueur de l'encapsulation de molécules à l'intérieur des nanotubes de carbone mono-feuillets. Une illustration tout à fait parlante est présentée sur la figure 8.4 issue de l'étude de Kishi et al [29]. On y observe la comparaison des diffractogrammes X d'un composé de nanotubes encapsulés par des molécules de F_4TCNQ et du composé de nanotubes de référence vide. Avant encapsulation la raie (10) est parfaitement définie et relativement intense. En revanche après le processus d'encapsulation des molécules, cette dernière a totalement disparu confirmant ainsi l'insertion et la présence de molécules à l'intérieur des nanotubes.

Nous allons ici utiliser cette particularité pour tenter de valider l'encapsulation de nos composés après fonctionnalisation.

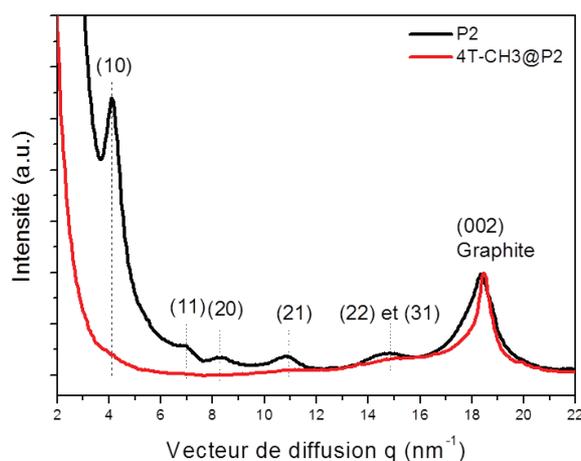


Figure 8.5 – Comparaison des diffractogrammes X de poudre de nanotubes de carbone avant et après fonctionnalisation pour les échantillons P2 et 4T-CH3@P2.

La figure 8.5 présente la comparaison entre les diffractogrammes X des nanotubes de carbone P2 de référence (purifiés et ouverts) non fonctionnalisés respectivement avec l'échantillon 4T-CH3@P2 fonctionnalisé (figure 8.5). Sur le diffractogramme correspondant aux nanotubes non fonctionnalisés et de ce fait vide de molécules, on observe une raie (10) intense autour de $4,1 - 4,2 \text{ nm}^{-1}$. De plus les raies correspondantes aux plans de diffraction (11), (20), (21), (22) et (31) sont également observables, nous indiquant une très bonne cristallinité des faisceaux de nanotubes considérés. Après fonctionnalisation, la raie (10) a disparu, à l'image de tous les autres pics issus des faisceaux de nanotubes. Cette perte de la raie (10) après le

processus de fonctionnalisation semble bien indiquer la présence d'éléments à l'intérieur des nanotubes de carbone. Ceci est en accord avec une encapsulation efficace des molécules de dyméthylquaterthiophène. Cette première information semble valider la réussite de l'encapsulation par le protocole présenté précédemment pour les nanotubes P2 dont le diamètre est compris entre 1,2 et 1,6 nm.

La diffraction des rayons X du composé 6T@P2 donne des informations tout à fait similaires à ce que nous avons observé pour les composés 4T-CH₃@P2, à savoir une disparition totale de la raie (10) suite au processus de fonctionnalisation. Cela semble indiquer que l'encapsulation de sexithiophène dans les nanotubes de carbone est également efficace. Des observations similaires sont faites dans le cadre de l'encapsulation de molécules de 4T (non montré), conduisant à la même conclusion.

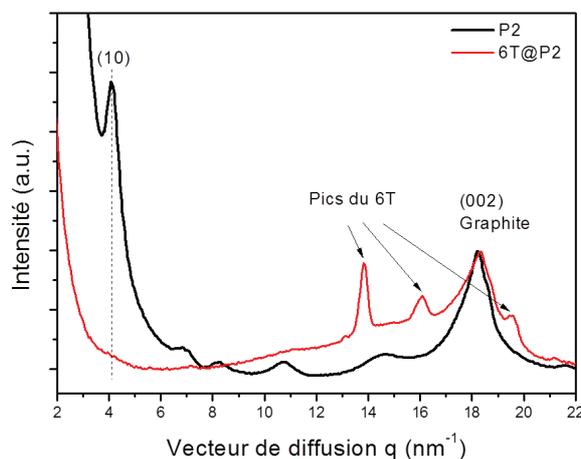


Figure 8.6 – Diffractogrammes de poudre de nanotubes de carbone avant et après fonctionnalisation par du sexithiophène (échantillons P2 et 6T@P2).

D'autre part, aucun des diffractogrammes X associés aux composés fonctionnalisés par le diméthylquaterthiophène, qu'il s'agisse d'encapsulation (figure 8.5) ou de fonctionnalisation de surface (figure 8.7.a), ne présente de pics correspondants à la phase cristalline de cet élément. Il semble donc que le lavage ait été efficace dans ce cas et bien que la présence de molécules à la surface des tubes encapsulés soient inévitable, celle-ci se fait dans des proportions négligeables. En revanche, pour les échantillons fonctionnalisés par le sexithiophène, le diffractogramme X de la figure 8.6 montre clairement des pics relatifs à la phase cristalline de ce composé. Ceci semble vouloir dire que le sexithiophène est structuré après la fonctionnalisation et le processus de lavage, voire encore cristallin par endroit. Ces contributions ne semblent pas associées à une structuration 1D à l'intérieur des nanotubes de carbone, bien que la disparition de la raie (10) confirme l'encapsulation, sans quoi leur nombre serait

moins important. De plus, les positions de ces pics après fonctionnalisation sont très proches de celles du composé de 6T cristallin. Nous associons donc plutôt ces contributions à un excédant de molécules à la surface des nanotubes confirmant ainsi les difficultés observées pour le lavage de ces composés. Cette interprétation est appuyée par le diffractogramme X associé à l'échantillon de nanotubes AP fonctionnalisés en surface. En effet, sur la figure 8.7.b relative à ce composé, les mêmes pics de diffraction sont observables aux mêmes positions alors qu'aucune encapsulation n'est permise dans ce cas.

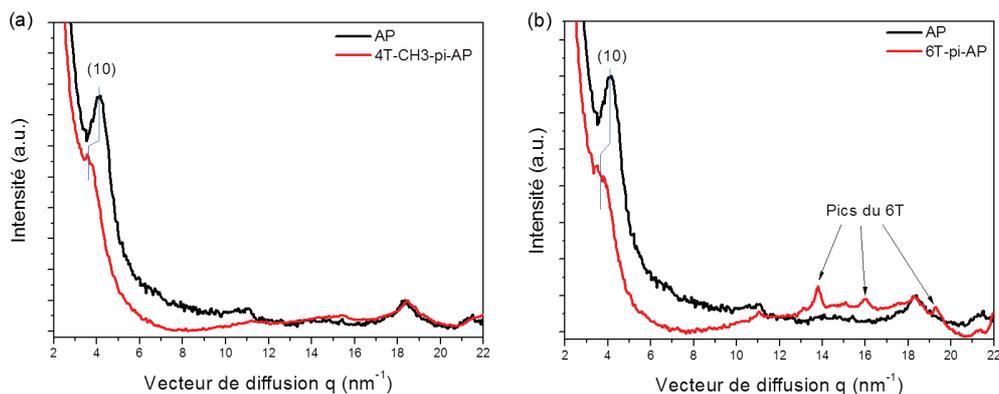


Figure 8.7 – Diffractogrammes de poudre de nanotubes de carbone avant et après fonctionnalisation de surface : (a) AP et 4T-CH3- π -AP ; (b) AP et 6T- π -AP.

A l'inverse de ce que nous avons pu observer pour les nanotubes de carbone encapsulés, la raie (10) ne disparaît pas dans le cadre de la fonctionnalisation de surface. En effet, la comparaison des diffractogrammes des nanotubes AP, majoritairement fermés, et du composé 4T-CH3/AP (figure 8.7.a), met en évidence un déplacement de la raie (10) vers les petits vecteurs de diffusion. Ce déplacement est accompagné d'une légère perte d'intensité. Une observation identique est faite dans le cadre de la fonctionnalisation par le sexithiophène (figure 8.7.b). La position initiale de la raie (10) pour les nanotubes AP est de 4,1 - 4,2 nm^{-1} , comme pour les nanotubes P2. Après fonctionnalisation, quelques soient les molécules considérées, la raie (10) est déplacée à 3,7 nm^{-1} . Un déplacement vers les bas vecteurs de diffusion d'un pic de diffraction des rayons X est en accord avec une augmentation de la distance entre les plans cristallins donnant naissance à ce dernier. On peut alors voir ce déplacement comme la dilatation des faisceaux due à la présence de molécules. Ces résultats bien que complètement décorrélés, rappelle ceux obtenus dans le cadre de l'intercalation d'éléments alcalins. Toutefois, il paraît peu probable qu'une molécule si volumineuse puisse se positionner entre trois tubes et conduite à une dilatation des faisceaux. Il semble plus raisonnable d'associer le déplacement de la raie (10), dans le cadre de la fonctionnalisation de surface, à des interférences entre le facteur de forme des molécules et le facteur de forme des nanotubes de carbone en faisceaux [59].

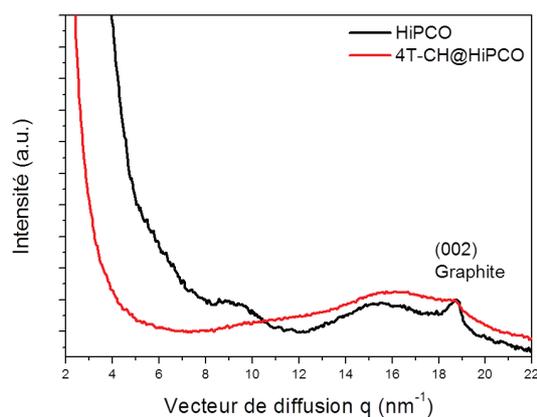


Figure 8.8 – Diffractogrammes de poudre de nanotubes de carbone avant et après fonctionnalisation pour l'échantillon 4T-CH3@HiPCO.

Les résultats qui viennent d'être présentés, obtenus dans le cadre de la diffraction des rayons X semblent nous permettre de faire la distinction entre les échantillons encapsulés et les échantillons fonctionnalisés en surface. C'est notamment le cas pour les échantillons synthétisés par méthodes physiques, agrégés en de gros faisceaux et dont le diamètre est supérieur à 1,2 nm. Malheureusement, la DRX ne nous a pas renseigné concernant l'encapsulation des nanotubes de plus petits diamètres synthétisés par méthodes chimiques en raison de la petite dimension des faisceaux qui ne permet pas l'observation de la raie (10) même pour l'échantillon avant fonctionnalisation (figure 8.8).

8.2.2.2 Etude par microscopie électronique en transmission haute résolution

En complément des mesures de diffraction des rayons X, des observations directes ont été effectuées par microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM), afin d'apporter des réponses concernant dans un premier temps l'encapsulation des plus petits nanotubes de carbone. Il paraît également très intéressant de vérifier que les échantillons fonctionnalisés uniquement en surface sont bien vides. Pour se faire, les mesures de HRTEM ont été réalisées sur des poudres de nanotubes dispersées préalablement dans une solution d'éthanol puis déposées sur des grilles TEM en cuivre recouvertes d'une membrane de carbone amorphe (holey carbon).

La micrographie (figure 8.9.a) présente un nanotube de carbone individualisé issu de l'échantillon 4T-CH3@HiPCO. Sur la photo, à l'intérieur des parois d'un nanotube individualisé (cercle rouge), il est possible d'observer un contraste associé à une chaîne unique de molécules encapsulées dans le nanotube. Ceci est confirmé par le profil effectué sur une partie du nanotube considéré (figure 8.9.b). En effet, sur ce dernier, on peut observer trois

minimums associés à la présence de matière. Les deux minimums externes correspondent aux parois du nanotube et sont espacés d'environ 0,8 nm. Le diamètre du nanotube est alors approximé à $0,8 \pm 1$ nm. Un nanotube de carbone ne présentant que deux parois, le minimum localisé entre celles-ci est alors associé à la présence de molécules à l'intérieur de celui-ci. D'autre, part le fait que le contraste interne suit parfaitement l'axe des parois du nanotube est un indice supplémentaire allant dans le sens d'une encapsulation.

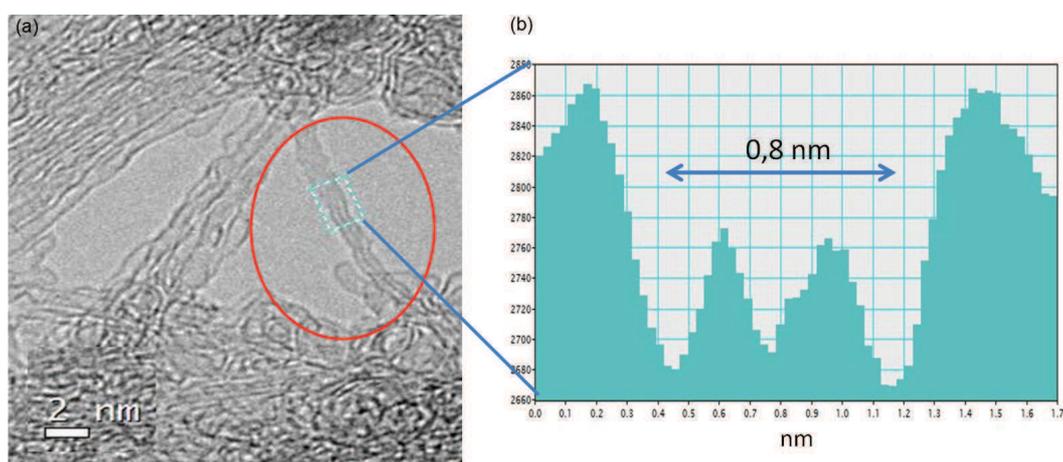


Figure 8.9 – (a) Micrographie HRTEM d'un nanotube isolé de l'échantillon 4T-CH₃@HiPCO; (b) Profil de contraste sur la fenêtre pointillée.

La présence de molécules dans un nanotube de carbone mono-feuillets de diamètre proche de 0,8 nm semble valider l'encapsulation dans les nanotubes de plus petits diamètres. Il semble intuitif que si l'encapsulation est permise pour un si petit nanotube de carbone mono-feuillet, elle le sera également pour les nanotubes de carbone de diamètres supérieurs. En s'appuyant sur ce résultat, nous considérerons dans la suite de cette étude que tous les nanotubes de diamètres supérieurs à 0,8 nm contiennent des molécules d'oligothiophènes encapsulées, ce qui est en accord avec les observations de diffractions des rayons X (d'autres preuves expérimentales viendront par la suite appuyer ces propos). En revanche, il nous a été impossible d'observer de nanotubes de diamètres inférieurs, ce qui ne nous permet pas de nous prononcer sur leur encapsulation ou non.

La photographie HRTEM (figure 8.10.a) montre un nanotube isolé issu de l'échantillon de nanotubes AP fonctionnalisé en surface par les molécules de 4T-CH₃. Sur cette photographie il semble que la plupart des nanotubes de carbone (cercles rouges) soient vides. La confirmation est encore faite par le profil (figure 8.10.b). Sur ce dernier, à l'inverse de tout ce qui a été présenté précédemment, aucun minimum n'est présent entre les parois du nanotube considéré. Cela semble bien indiquer une absence de molécules encapsulées dans ce dernier. Pourtant le diamètre mesuré de $1,3 \pm 1$ nm permet tout à fait l'encapsulation comme nous l'avons vu plus haut. Ce résultat est tout à fait satisfaisant étant donné que ces

nanotubes ne sont pas purifiés et de ce fait majoritairement fermés. La fonctionnalisation est donc nécessairement une fonctionnalisation de surface.

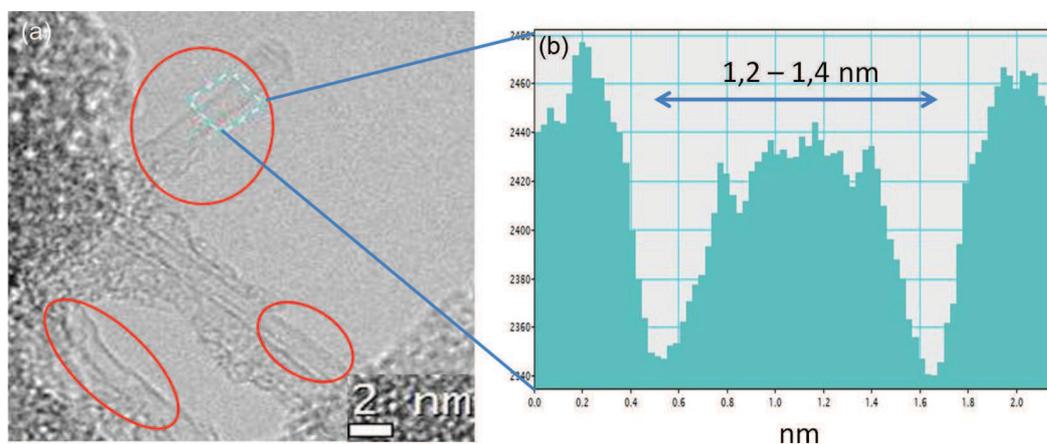


Figure 8.10 – (a) Micrographie HRTEM de deux tubes de différents diamètres issus de l'échantillon 4T-CH₃@AP; (b) profil sur le nanotube de grand diamètre; (c) profil sur le nanotube de petit diamètre.

8.3 Conclusion

L'observation directe des échantillons par microscopie électronique en transmission haute résolution permet de faire la distinction entre les échantillons dont la surface est fonctionnalisée et ceux où les molécules sont encapsulées. Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus par diffraction des rayons X qui montrent clairement des modifications différentes dans les diffractogrammes X respectifs des échantillons avant et après fonctionnalisation dans les deux cas de figure. A partir de ces résultats, il nous est possible d'affirmer que les nanotubes ouverts sont remplis et que les nanotubes fermés sont fonctionnalisés en surface, nous informant de la nature des échantillons hybrides étudiés et validant au passage le protocole de fonctionnalisation décrit plus haut.

D'autre part, nous avons également montré que la synthèse d'échantillons hybrides à base de molécules de sexithiophène posait notamment des problèmes au niveau du lavage. En conséquences dans la suite de l'étude, nous n'étudierons pas en détails ces composés pour nous focaliser sur les composés hybrides à base de molécules de diméthyl-quaterthiophène.

Chapitre 9

Etude des propriétés du système de nanotubes de carbone fonctionnalisés par des molécules d'oligothiophène

Ce chapitre va être consacré à l'étude du confinement ou encapsulation de molécules de diméthyl-quaterthiophènes (4T-CH₃) à l'intérieur de nanotubes de carbone mono-feuillets par une approche multi-spectroscopique. L'accent est mis sur l'étude de l'encapsulation de 4T-CH₃ car l'ajout de groupements méthyles permet d'une part de stabiliser chimiquement les molécules en diminuant la réactivité des extrémités et va également rendre le composé beaucoup plus soluble dans les solvants organiques.

L'objectif est ici de comprendre l'influence de l'encapsulation sur les molécules confinées, sur le nanotube de carbone puis sur les propriétés physiques du système hybride. Il s'agit ensuite de déduire les interactions entre les deux systèmes. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence du diamètre des nanotubes de carbone et à la présence de défauts structuraux à la surface de ces derniers.

9.1 Influence de l'encapsulation sur les propriétés des oligothiophènes

9.1.1 Etude par absorption optique UV-Visible

La figure 9.1.a présente les spectres d'absorption UV-Visible des nanotubes de carbone P2 et AP bruts, comparés à ceux des composés 4T-CH₃@P2 et 4T-CH₃/AP qui correspondent respectivement à l'encapsulation de molécules de diméthyl-quaterthiophène et de

la fonctionnalisation de surface par cette même molécule. La solubilisation et la suspension des nanotubes de carbone aussi bien bruts que fonctionnalisés ont, dans chacun des cas, été réalisées dans des solutions aqueuses micellaires de sodium-dodecyle-benzo-sulfate (SDBS) à 1% en masse. Le massif centré autour de 1025 nm correspond à la première transition des nanotubes semi-conducteurs E_{11}^S . Des massifs additionnels, centré autour de 730 nm et dans la gamme 450 – 600 nm sont associés respectivement à la seconde transition des nanotubes semi-conducteurs E_{22}^S et à la première transition des nanotubes de carbone métalliques E_{11}^M . Notons toutefois que l'intensité relative de ces dernières contributions (E_{11}^M) au signal total d'absorption est négligeable. Le pic d'absorption intense situé entre 350 et 550 nm est relatif à l'absorption des molécules de diméthyl-quaterthiophène fonctionnalisées. Pour l'échantillon fonctionnalisé en surface 4T-CH3/AP (figure 9.1.a haut), le pic d'absorption de la transition E_{22}^S initialement situé à 740 nm pour les nanotubes AP bruts, est mesuré autour de 748 nm. Ce déplacement de 8 nm est en bon accord avec les 7 nm observés par Roquelet et al [43] pour un taux de fonctionnalisation par des molécules de porphyrine faible. Le pic initialement localisé autour de 708 nm ne subit en revanche aucun déplacement. Pour la bande d'absorption correspondant aux transitions E_{11}^S comprise entre 900 et 1200 nm, il est difficile de se prononcer étant donné le changement de forme qu'elle subit après fonctionnalisation de la surface. Toutefois, aucun déplacement significatif ne semble se produire dans ce cas.

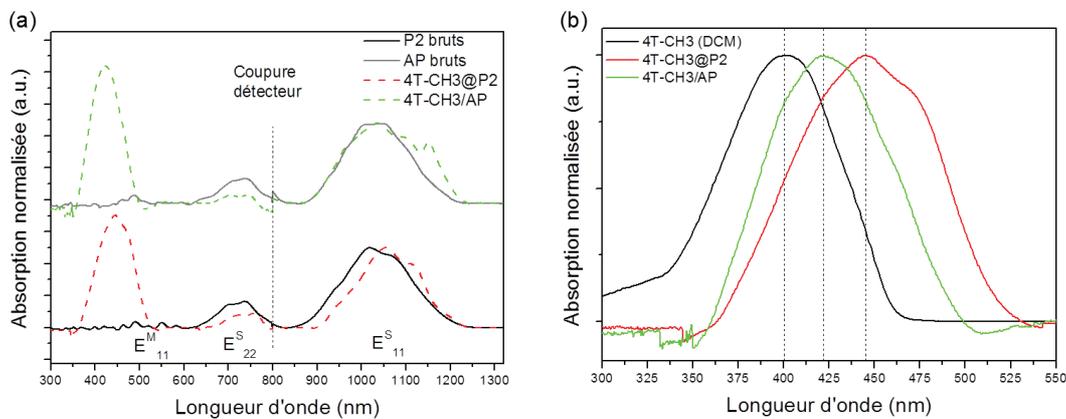


Figure 9.1 – (a) Comparaison des spectres d'absorption avant et après fonctionnalisation pour les composés P2 et 4T-CH3@P2, et AP et 4T-CH3/AP. (b) Comparaison de l'absorption des molécules de 4T-CH3 libres, fonctionnalisées en surface et encapsulées.

Des effets nettement plus importants sont mis en évidence pour l'échantillon 4T-CH3@P2. Pour les transitions optiques E_{22}^S , deux pics distincts identifiables, sont mesurés initialement à 701 et 737 nm dans les nanotubes P2 vides. Après encapsulation, ces derniers se retrouvent respectivement à 720 et 759 nm. Soit des déplacements respectifs de $\Delta\lambda \approx 36$ nm et $\Delta\lambda \approx 39$ nm. Il en va de même pour les pics initialement mesurés à 1018 et 1069 nm associés aux pre-

nières transitions des semi-conducteurs E_{11}^S . Suite à l'encapsulation, ces derniers se déplacent respectivement de $\Delta\lambda \approx 37$ nm et $\Delta\lambda \approx 43$ nm pour finir à 1055 et 1112 nm. On peut ici interpréter les variations des positions d'absorption vers les grandes longueurs d'onde par une diminution du gap en énergie entre les bandes de valence et de conduction des nanotubes. Un tel comportement a déjà été observé [43, 44] et est dans ce cas simplement associé à l'effet de la présence des molécules à proximité des parois des nanotubes de carbone mono-feuillets. En effet, dans ce cas, l'environnement diélectrique autour des nanotubes de carbone est modifié et conduit à une augmentation de l'écrantage des porteurs de charge [44]. La conséquence est un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de l'absorption optique des nanotubes de carbone. D'autre part, l'amplitude du déplacement observé (≈ 40 nm), est en accord avec ce que l'on est en droit d'attendre en changeant l'environnement des nanotubes de carbone [60]. Le déplacement vers les grandes longueurs d'onde est dans notre cas, en accord avec la littérature, également associé au changement d'environnement des nanotubes de carbone en raison de la présence de molécules d'oligothiophène à proximité des parois. On comprend alors par ces considérations que le déplacement de l'absorption présente une amplitude moindre dans le cadre de la fonctionnalisation de surface, où seule la couronne externe de nanotubes des faisceaux est en contact avec les oligothiophènes.

La figure 9.1.b montre un agrandissement de la gamme de longueurs d'onde d'absorption de la molécule de 4T-CH3. Sont comparées sur cette dernière les absorptions respectives de la solution de 4T-CH3 dans du Dichlorométhane (DCM), de la suspension de 4T-CH3@P2 et de celle de 4T-CH3/AP dans le SDBS. L'absorption des molécules de 4T-CH3 dans le DCM se situe autour de $\lambda \approx 400$ nm, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [49]. Une fois les molécules encapsulées dans les nanotubes de carbone (4T-CH3@P2), l'absorption optique de la molécule subit un décalage vers les grandes longueurs d'onde équivalente à une perte d'énergie de la transition électronique. La bande d'absorption se situe alors autour de $\lambda \approx 445$ nm, soit un déplacement de $\Delta\lambda \approx 45$ nm. Des déplacements similaires de l'ordre de 50 nm sont mesurés pour l'encapsulation de molécule de 4T et de 6T (non montré). L'augmentation de la longueur d'onde d'absorption dans le cadre de l'encapsulation a déjà été observée par le passé, notamment dans le cadre de l'encapsulation de molécules de β -carotène [17] et de colorant Sqarylium [39]. Dans ce dernier cas, le décalage observé est proche de $\Delta\lambda \approx 70$ nm, alors que dans l'étude de Yanagi et al [17] concernant le β -carotène, une variation de l'absorption comprise entre $\Delta\lambda \approx 50 - 60$ nm est mise en évidence. Trois hypothèses sont avancées pour expliquer le déplacement de l'absorption des molécules de β -carotène avec l'encapsulation : un transfert de charge, des interactions dispersives et des interactions excitoniques [17]. L'hypothèse d'un transfert de charge est cependant la moins convaincante au vu des autres résultats obtenus pour cette molécule [17, 37, 38]. Pour l'encapsulation de colorant Sqarylium [39] le déplacement en énergie de l'absorption des molécules serait la

conséquence d'une modification de conformation de celles-ci une fois encapsulées en raison des interactions π - π qui les orientent et les plaques le long des parois des nanotubes.

Pour l'échantillon fonctionnalisé à la surface (4T-CH3/AP), le décalage en longueur d'onde est plus faible. On observe la bande d'absorption dans ce cas autour de $\lambda \approx 421$ nm, ce qui correspond à une variation de l'ordre de $\Delta\lambda \approx 21$ nm. Ce déplacement de l'absorption de 21 nm dans le cadre de la fonctionnalisation de surface est cohérent avec des observations précédentes, notamment avec le travail de Roquelet et al [43] où un déplacement de l'absorption de 18 nm vers les grandes longueurs d'onde est observé dans le cadre de la fonctionnalisation de surface de nanotubes de carbone mono-feuillets par des molécules de porphyrine. Dans ce cas, la modification d'énergie de l'absorption est expliquée par un changement de conformation de la molécule induit par l'interaction avec les parois des nanotubes [43, 44, 61]. Il semble ici aussi qu'une explication structurale soit favorisée pour expliquer la perte d'énergie de l'absorption des molécules en interaction avec les parois des nanotubes de carbone.

Dans notre étude, nous avons observé une augmentation de 45 nm de l'absorption pour les molécules de 4T-CH3 après encapsulation et de 40 nm pour les nanotubes. Il est alors légitime de penser que le même effet est à l'origine de la modification de l'absorption dans les deux cas, à savoir une modification de l'environnement diélectrique. Toutefois, une étude de Wan et al [62] montre que la position de l'absorption des oligothiophènes est faiblement dépendante du type de solvant utilisé. Ils montrent en effet que l'absorption du quaterthiophène varie uniquement de 391 nm à 406 nm pour des solvants dont la constante diélectrique ϵ se situe entre $2,0 < \epsilon < 38$. Rappelons que l'absorption du 4T-CH3 est centrée autour de 400 nm dans le dichlorométhane. On a en conséquence une amplitude de déplacement de 9 nm maximum par rapport à l'absorption de la molécule dans le DCM. En se basant sur ce résultat, il semble que la modification d'environnement diélectrique n'est pas suffisante pour expliquer un déplacement de 25 nm de l'absorption dans le cadre de la fonctionnalisation de surface et l'est encore moins pour expliquer le déplacement de 45 nm dans le cadre de l'encapsulation. Il est alors raisonnable de penser qu'un ou plusieurs effets viennent s'ajouter pour mener à une telle modification de l'énergie d'absorption.

Hypothèses expliquant la modification de l'énergie d'absorption des molécules de 4T-CH3 : Pour les oligothiophènes, plusieurs effets peuvent expliquer la diminution de l'énergie d'absorption.

Pour commencer, dans les systèmes moléculaires cristallins, une levée de dégénérescence à lieu en raison de la présence d'un champs cristallin [63, 64]. Cette levée de dégénérescence se caractérise par la division du niveau d'énergie correspondant à l'orbitale moléculaire LUMO (pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) de la molécule isolée en deux sous niveaux

d'énergie (H et L sur la figure 9.2). Cet effet est connu sous le nom de séparation de Davydov (ou Davydov splitting en anglais). En raison des règles de symétrie, la transition électronique entre le niveau HOMO (pour Highest Occupied Molecular Orbital) et le niveau L n'est pas permise. Le niveau L n'intervenant que dans la désexcitation radiative donnant lieu au signal de photoluminescence de ces systèmes. En conséquence, la seule absorption permise dans le cas du système de molécules cristallisées correspond à la transition HOMO \rightarrow H. Il est probable que ce que nous observons pour la molécule en solution est associé à la transition HOMO \rightarrow H, en raison du manque de solubilité des oligothiophènes dans les solvants organiques qui ne permet qu'un isolement partiel des molécules. La transition HOMO \rightarrow H étant plus énergétique que la transition HOMO \rightarrow LUMO dans la molécule isolée, l'hypothèse de molécules encapsulés de manière isolée ou pseudo-isolée (interaction avec les parois) permettrait d'expliquer la diminution de l'énergie d'absorption optique observée.

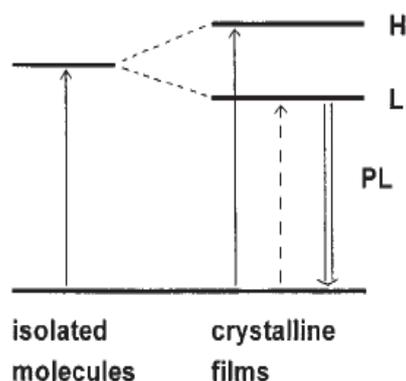


Figure 9.2 – Structures électroniques des molécules d'oligothiophène isolées et sous forme solide [63].

D'autre part, l'absorption des oligothiophènes est également connue pour dépendre fortement de la structure interne des molécules (aromatique ou quinoïque) [65] (figure 9.3.a). Cette modification de structure interne a lieu suite à la formation de polarons ou de bipolarons (défauts chargés) sur le squelette carboné de l'oligomère. Dans ce cas, comme il est montré sur la figure 9.3.b, le gap en énergie entre la bande de valence et la bande de conduction diminue. En conséquence, le passage d'une structure aromatique à une structure quinoïque en raison de la formation de polarons se caractériserait par une diminution de l'énergie d'absorption. La formation de polaron étant similaire à une ionisation, le phénomène peut alors être associé à un transfert de charge de la molécule vers les parois des nanotubes de carbone.

Il a également été montré que la position en énergie des orbitales moléculaires des oligothiophènes dépendait fortement de la planéité de la molécule [65]. La raison évoquée est que l'énergie de ces dernières dans ces composés est influencée par la longueur de conjugaison

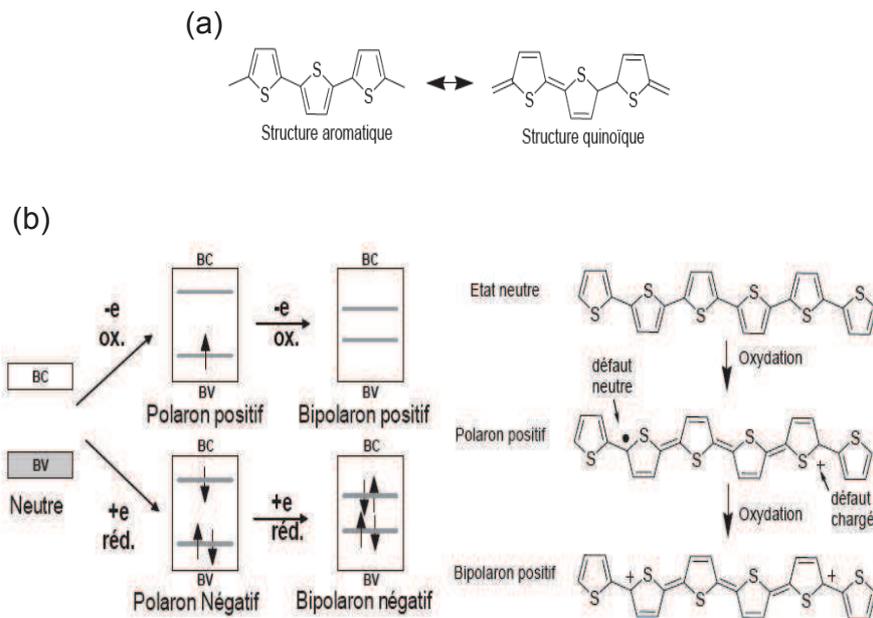


Figure 9.3 – (a) Les deux structures stables des oligothiophènes. (b) Evolution des niveaux d'énergie et de la structure des oligothiophènes avec la formation de défauts chargés (polarons). Tirée de [65].

des électrons π , or celle-ci dépend de l'angle entre les cycles de thiophène [66]. La plus haute orbitale moléculaire occupée HOMO voit son énergie augmenter quand l'angle ou inclinaison entre les cycles de thiophène diminue, c'est-à-dire quand la longueur de conjugaison augmente. Dans un même temps la plus basse orbitale moléculaire inoccupée LUMO voit son énergie diminuer [65, 66] (figure 9.4.a). On comprend aisément à partir de la figure 9.4.b que lorsque la longueur de conjugaison de l'oligothiophène augmente, la différence d'énergie entre les états HOMO et LUMO va diminuer, entraînant de ce fait un décalage de l'absorption vers les basses énergies ou grandes longueurs d'onde. Or nous avons vu précédemment, dans la littérature [24, 41], que les molécules fonctionnalisées sur les surfaces aussi bien internes qu'externes ont tendance à se plaquer contre celles-ci, minimisant ainsi l'angle entre les cycles de thiophène par rapport aux mêmes molécules dans un solvant où rien n'impose d'orientation particulière. Cet effet de plaquage permet donc en partie d'expliquer le décalage en énergie observé sur les spectres d'absorption avant et après fonctionnalisation.

En résumé, plusieurs hypothèses permettent de comprendre le déplacement de l'énergie de l'absorption optique des molécules une fois fonctionnalisées à la surface ou à l'intérieur des nanotubes de carbone :

- Une augmentation de la longueur de conjugaison compatible avec une molécule plaquée contre une paroi du nanotube de carbone.
- Une encapsulation de molécules isolées des autres (disparition de la séparation de

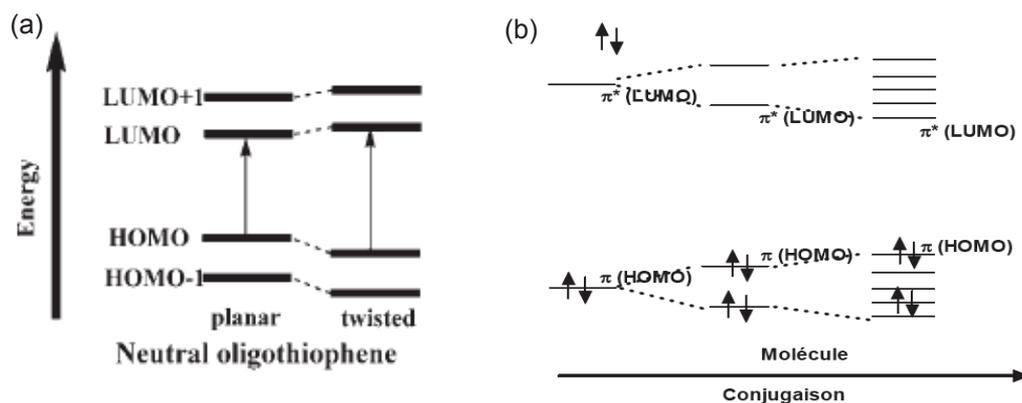


Figure 9.4 – Schéma de l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires : (a) en fonction de la planéité de l'oligomère [66]; (b) en fonction de la longueur de conjugaison des électrons π [65].

Davydov).

- Une modification de la structure interne des molécules liée à un transfert de charge, entraînant la formation de polarons.

L'effet que nous favorisons est une diminution de l'angle entre les cycles en raison d'un alignement sur les parois des nanotubes de carbone. En effet, dans ce cas, on attend une modification de la longueur d'onde d'absorption de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre [66] comme c'est le cas sur nos mesures.

9.1.2 Spectroscopie d'absorption Infrarouge

La figure 9.5 montre les spectres d'absorption infrarouge (IR) des nanotubes de carbone P2, des molécules de 4T-CH₃ et du système hybride 4T-CH₃@P2. Les différents modes actifs par spectroscopie IR des nanotubes de carbone localisés à 670 cm^{-1} , 863 cm^{-1} et dans la gamme $1050 - 1250\text{ cm}^{-1}$ ont déjà été discutés dans la littérature [67, 68]. Ici, nous allons essentiellement nous intéresser aux bandes d'absorption IR des molécules de 4T-CH₃ et de l'influence de l'encapsulation sur ces dernières. Les contributions du 4T-CH₃ avant encapsulation sont les suivantes [69-71] : la bande peu intense à 644 cm^{-1} est associée à la déformation dans le plan des cycles de thiophène. Les composantes à 795 et 787 cm^{-1} correspondent à des vibrations hors du plan des cycles des liaisons C-H. Des modes complexes dans le plan des cycles impliquant les C-H sont caractérisées par les multiples bandes d'absorption qui se situent entre 843 et 899 cm^{-1} . Les pics présents à 1042 cm^{-1} et 1066 cm^{-1} sont quant à eux associés à la vibration dans le plan des liaisons C-H des cycles. La bande localisée à 1198 cm^{-1} est probablement liée à l'élongation anti-symétrique des deux liaisons C-CH₃ des terminaisons méthyles alors que les liaisons C-C inter-cycles sont mesurées à 1166 cm^{-1} et 1217 cm^{-1} . Le mode situé à 1279 cm^{-1} est associé aux vibrations anti-symétriques dans le

plan des liaisons C–H des cycles. Pour finir, les modes localisés à 1445 et 1513 cm^{-1} correspondent respectivement aux élongations symétriques et anti-symétriques des liaisons C=C des cycles.

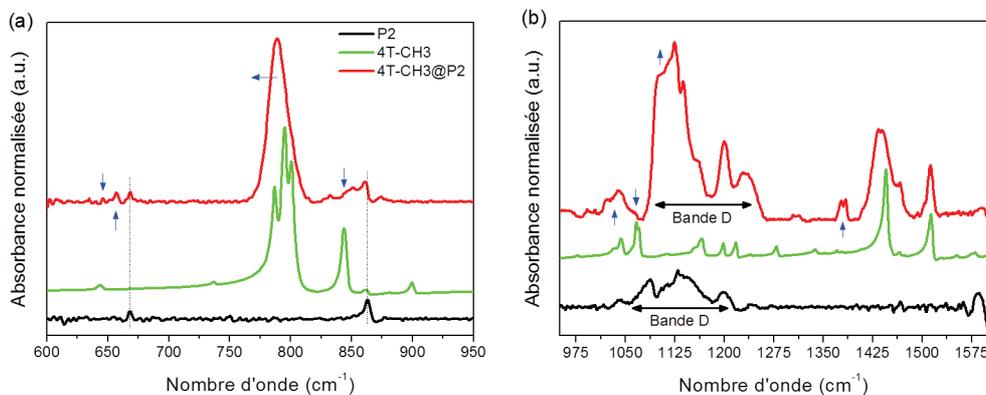


Figure 9.5 – Comparaisons des spectres d'absorption infrarouge des composés P2, 4T-CH3 et 4T-CH3@P2 dans la gamme : (a) $600 - 950\text{ cm}^{-1}$ et (b) $950 - 1600\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres d'absorption des oligothiophènes (4T-CH3) et ceux de l'échantillon 4T-CH3@P2 sont comparés sur la figure 9.5. La normalisation est effectuée sur le mode le plus intense autour de 790 cm^{-1} . Il paraît alors assez clair que l'encapsulation des molécules de 4T-CH3 dans les nanotubes conduit à une importante modification des modes des oligomères, tout particulièrement dans les gammes de nombre d'onde présentées, allant de 600 à 950 cm^{-1} (figure 9.5.a) et de 950 à 1600 cm^{-1} (figure 9.5.b). Suite à l'encapsulation, la plupart des modes perdent en intensité, c'est par exemple le cas de la bande initialement présente autour de 644 cm^{-1} ou de celle localisée à 843 cm^{-1} dans le 4T-CH3. D'autre part, la bande la plus intense contenant trois contributions situées respectivement à 786 cm^{-1} , 795 cm^{-1} et 800 cm^{-1} dans le 4T-CH3, ne donne dans l'échantillon 4T-CH3@P2, qu'une seule bande large et déplacée vers les basses fréquences. Cette bande est après encapsulation mesurée autour de 788 cm^{-1} . En complément, certains modes deviennent actifs après encapsulation. On notera notamment l'apparition de modes dans la gamme $1350 - 1375\text{ cm}^{-1}$ ou autour de 1045 et de 1100 cm^{-1} , qui n'étaient pas présents dans les molécules de 4T-CH3 seules. Une bande de faible intensité apparaît également autour de 660 cm^{-1} après encapsulation. Part contre, les bandes situées à 1445 cm^{-1} et 1513 cm^{-1} dans l'échantillon de 4T-CH3 ne semblent pas subir de forte modification d'intensité.

Pour tenter d'interpréter les modifications des spectres IR des molécules de 4T-CH3 encapsulées, nous nous sommes appuyé sur l'étude de Casado et al [70], qui s'intéresse à l'évolution des spectres IR des molécules de 4T-CH3 pour des dopages à l'iode croissants. Le dopage à l'iode conduit à la disparition progressive des principaux modes des oligothiophènes

à mesure que le temps d'exposition à l'iode augmente. On note dans cette étude l'apparition d'un mode autour de 660 cm^{-1} , et d'autres autour de 1050 et 1100 cm^{-1} et dans la gamme $1300 - 1400\text{ cm}^{-1}$. Les modes localisés à 644 , 1445 et 1513 cm^{-1} perdent progressivement de l'intensité à mesure que le dopage augmente. Il est alors important de remarquer que le comportement des spectres IR des molécules de 4T-CH3 semble présenter de grandes similarités entre le dopage à l'iode et l'encapsulation de molécules dans les nanotubes de carbone. En effet, outre les nombreux points communs observés en terme de modification d'intensité, on retrouve également la fusion des trois modes autour de 800 cm^{-1} et le déplacement vers les basses fréquences de la bande ainsi formée. En revanche, le fait que les bandes situées à 1445 cm^{-1} et 1513 cm^{-1} dans notre échantillon de 4T-CH3 ne subissent pas de fortes chutes d'intensité semble nous indiquer que le dopage est relativement faible, car ces dernières ne commencent à perdre significativement de l'intensité que pour des temps de dopage longs (supérieurs à 30 minutes). Et effectivement, si l'on se penche plus en détails sur la comparaison des spectres dopés à l'iode et ceux des systèmes hybrides, on s'aperçoit que l'accord est le meilleur pour des dopages courts. Il semble donc que le dopage dans le cadre de l'encapsulation soit relativement faible ou tout du moins assez loin d'un dopage à saturation tel qu'il est décrit dans l'étude de Casado et al [70].

En résumé, nous avons trouvé une quantité importante de similarités entre les spectres d'absorption IR des composés hybrides et ceux de molécules de 4T-CH3 dopées à l'iode en accord avec les travaux de Casado et al [70]. L'iode étant bien connue en tant qu'accepteur d'électrons, le dopage à l'iode conduit nécessairement à une perte d'électrons des molécules de 4T-CH3 au profit de ce dernier. Ces similarités entre les différents spectres peuvent alors être interprétées comme un dopage p des molécules une fois celles-ci encapsulées à l'intérieur des nanotubes de carbone. Il paraît alors raisonnable de penser que les nanotubes sont à l'opposé dopés n. Nos résultats expérimentaux étant en accord avec les spectres des molécules dopées à l'iode pendant un temps court, il semble que le transfert de charge dans le cadre de l'encapsulation soit relativement faible. Cette remarque est d'autant plus vraie que l'iode est connue pour prendre au maximum un électron aux oligothiophènes [72]. Un dopage faible, voire très faible, de type n des nanotubes de carbone après encapsulation est également en bon accord avec les travaux théoriques de Milko et al [42] présentés précédemment.

9.2 Influence de l'encapsulation sur les propriétés des nanotubes de carbone mono-feuillets : analyse par spectroscopie de diffusion Raman

Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés électroniques des systèmes hybrides oligothiophènes dans les nanotubes de carbone, en sondant les propriétés vibrationnelles de ces derniers par spectroscopie de diffusion Raman. Le caractère résonnant de la spectroscopie de diffusion Raman pour les nanotubes de carbone implique que cette technique va principalement nous renseigner sur les propriétés des nanotubes de carbone dans les systèmes hybrides OTh@NT. Elle revêt de ce fait un intérêt tout particulier en apportant les informations complémentaires à celles obtenues par absorption UV-Visible et infrarouge. D'autre part le caractère résonnant va nous permettre d'étudier séparément les effets de l'encapsulation sur les nanotubes semi-conducteur et métalliques.

Toutefois, bien que la spectroscopie Raman nous renseigne en grande partie sur les nanotubes de carbone, nous tenterons également d'analyser les contributions des molécules après fonctionnalisation quand celles-ci sont visibles. C'est notamment le cas quand la longueur d'onde d'excitation laser est proche de l'absorption optique des molécules insérées. La diffusion Raman revêt alors également un caractère résonnant pour les molécules d'oligothiophène.

Comme il a été mentionné dans la première partie de ce manuscrit, trois types de modes de vibration des nanotubes de carbone vont attirer notre attention. Dans un premier temps, nous allons mettre l'accent sur l'étude des modes tangentiels ou modes G qui devraient nous renseigner sur les modifications des propriétés électroniques des nanotubes de carbone par les molécules encapsulées. Puis nous discuterons l'influence de l'encapsulation sur les modes radiaux de respirations et les modes 2D.

Remarques : Sur chacun des échantillons, les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés sur quatre zones spatialement séparées afin de valider d'une part l'homogénéité de ces derniers et d'autre part de mesurer la reproductibilité de nos mesures. Les barres d'erreur qui seront par la suite indiquées sur les courbes de tendances sont le résultat de l'erreur de position en fréquence ou d'intensité sur les quatre zones mentionnées. Les points correspondent à la moyenne des quatre mesures.

9.2.1 Considérations générales

Dans un premier temps, nous allons regarder de manière qualitative les modifications que subissent les spectres de diffusion Raman des nanotubes de carbone et des molécules après encapsulation.

La figure 9.6 montre la comparaison des spectres Raman des molécules de diméthylquaterthiophène (4T-CH₃), des nanotubes de carbone mono-feuillets P2 et des systèmes hybrides 4T-CH₃@P2. Le spectre Raman associé aux molécules de 4T-CH₃ a été acquis à une longueur d'onde de 1064 nm. L'acquisition à une longueur d'onde différente pour les molécules libres vient du fait que, pour des longueurs d'onde plus faibles, y compris à 647,1 nm, il est difficile de distinguer les modes Raman des molécules à cause d'un fort signal de photoluminescence (PL) de ces dernières. La présence de cette PL ne nous autorise pas à acquérir les spectres de molécules de 4T-CH₃ dans les mêmes conditions que pour les nanotubes P2 et le système hybride 4T-CH₃@P2. Cependant, dans le cas du système 4T-CH₃@P2, le fond de luminescence est absent, comme on peut le remarquer sur la figure 9.6. Ce phénomène, qui a déjà été observé dans le cadre de l'encapsulation de molécules de sexithiophène dans les études de Kalbac et al [40] et de Loi et al [41], semble être en accord avec un transfert de porteurs de charge, qu'il soit de type transfert de charge ou transfert d'énergie. Les auteurs [40] suggèrent que les charges transférées aux nanotubes de carbone se désactivent préférentiellement par le biais de canaux non-radiatifs en raison de la présence de nanotubes de carbone métalliques dans l'échantillon, entraînant la disparition de la luminescence des oligothiophènes. Cette première information confirme l'interaction entre le 4T-CH₃ et les nanotubes de carbone.

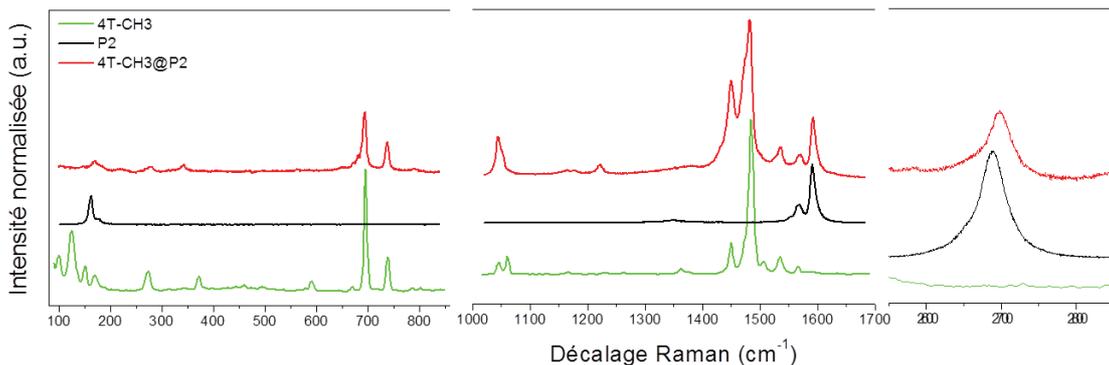


Figure 9.6 – Spectres Raman du 4T-CH₃, 4T-CH₃@P2 et des P2. Pour le 4T-CH₃@P2 et P2 les spectres ont été acquis à 488 nm et à 1064 nm pour les molécules de 4T-CH₃. Les spectres des nanotubes P2 et des échantillons hybrides sont normalisés sur la bande G⁺. Le spectre des molécules 4T-CH₃ est normalisé pour que l'intensité du pic à 1484 cm⁻¹ des molécules libres soit équivalente à celle du même mode dans l'échantillons 4T-CH₃@P2.

Pour les nanotubes de carbone P2, le spectre de la figure 9.6 présente des bandes

associées aux modes radiaux de respiration situés entre 155 et 185 cm^{-1} , ce qui donne des diamètres de nanotubes sondés de $\approx 1,3 - 1,55$ nm [73]. Le profil de la bande G, située entre 1550 et 1610 cm^{-1} , est ici caractéristique de nanotubes de carbone semi-conducteurs, ce qui est en accord avec le diagramme de Kataura [74]. On observe également pour les nanotubes P2, sondés à 488 nm, une bande 2D centrée autour de 2690 cm^{-1} .

Le spectre Raman des molécules de 4T-CH3 est plus complexe. Les principales contributions Raman de ces molécules sont dispersées sur la gamme de fréquences 650 – 1600 cm^{-1} , bien que d'autres modes d'intensités mineures soit localisés à plus basses fréquences. Nous allons tenter d'assigner les différentes bandes observées dans le composé 4T-CH3 qui se retrouvent également dans le système hybride 4T-CH3@P2, en s'appuyant sur la littérature [75, 76]. La bande à 696 cm^{-1} est associée à la déformation C–S–C des cycles de thiophène, tandis que la bande autour de 739 cm^{-1} est plutôt associée à l'élongation de la liaison C–S. Les bandes à 1046 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} correspondent aux liaisons C–H, respectivement des hydrogènes des cycles de thiophène et des hydrogènes des méthyles en bout de chaîne. Il est d'ailleurs intéressant de noter que la bande à 1060 cm^{-1} n'apparaît pas sur les spectres Raman du quaterthiophène (4T) et du sexithiophène (6T) qui sont dépourvus de terminaisons méthyles (non montré). L'élongation de la liaison C–C entre cycles est caractérisée par la bande situé à 1222 cm^{-1} . Les différentes bandes de la gamme de fréquences 1400 – 1550 cm^{-1} sont associées aux élongation intra-cycles des liaisons C–C et des liaisons $C = C$. Nous ne tenterons pas de les attribuer séparément car des contradictions existent entre les différents travaux [75, 76].

Le spectre Raman des systèmes hybrides 4T-CH3@P2 semble correspondre à première vue à la superposition des spectres Raman des nanotubes de carbone P2 et des molécules de 4T-CH3. Toutefois, une observation plus minutieuse va permettre de pointer un bon nombre de différences qui sont caractéristiques de l'interaction des molécules de 4T-CH3 avec les nanotubes de carbone.

9.2.1.1 Modification des modes des oligothiophènes

Les bandes Raman des molécules de 4T-CH3 se déplacent sous l'effet de l'encapsulation. Les amplitudes de modification de fréquences sont très variables en fonction du mode considéré. On a par exemple, la bande localisée à 696 cm^{-1} dans les molécules libres qui se retrouve à 695 cm^{-1} dans le système 4T-CH3@P2. Le mode à 1484 cm^{-1} subit également un déplacement vers les basses fréquences pour finir à 1482,5 cm^{-1} . Ces déplacements très faibles ne sont toutefois pas réellement significatifs. La quasi-totalité des modes de vibration des molécules libres subissent un déplacement vers les basses fréquences, toutefois, certains modes ont un comportement un peu atypique. C'est notamment le cas des modes de vi-

bration initialement localisés à 1449 cm^{-1} et 1535 cm^{-1} dans les molécules de 4T-CH₃ qui subissent un déplacement respectif de 0,3 et $1,2\text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences. Ici non plus les déplacements des modes Raman ne sont pas significatifs. Toutefois, la légère diminution de fréquence est en accord avec des travaux sur la fonctionnalisation non covalente de nanotubes de carbone par des molécules de CO₂ [77]. Dans cette étude, il est prévu que les modes de vibration des molécules adsorbées voient leur énergie diminuer en raison de l'interaction avec les parois des nanotubes de carbone, ce qui se traduit par une diminution des fréquences de vibration. Par contre le déplacement de certains modes vers les hautes fréquences n'est pas expliqué à ce jour. Une autre observation remarquable vient du déplacement des deux modes associés aux liaisons C-H. En effet, le mode situé à 1046 cm^{-1} est déplacé à 1045 cm^{-1} tandis que le mode initialement à 1060 cm^{-1} se déplace beaucoup plus pour se situer après encapsulation autour de 1053 cm^{-1} . Ces résultats semblent aller dans le sens d'une interaction plus importante entre les hydrogènes des terminaisons méthyles et les parois par rapport à celle entre les nanotubes et les hydrogènes des cycles.

9.2.1.2 Modifications qualitatives des modes des nanotubes de carbone

La première observation qualitative que l'on peut faire concernant les modes des nanotubes de carbone, est une perte d'intensité quasi-systématique du signal Raman de ces derniers pour les échantillons fonctionnalisés par rapport aux mêmes modes pour les nanotubes bruts. Cette tendance est observable pour les RBM et les modes 2D sur la figure 9.6 (spectres acquis à 488 nm). Une illustration de ce phénomène est également présentée sur la figure 9.7.a pour les modes tangentiels. Une telle tendance peut s'interpréter de plusieurs manières. La plus probable consiste à considérer cette chute d'intensité comme un changement des conditions de résonance induit par une modification des propriétés électroniques des nanotubes de carbone. On pense notamment à un transfert de charge ayant lieu entre les molécules et les nanotubes ou à des effets liés à des contraintes mécaniques imposées par les molécules sur les parois des nanotubes. Une autre hypothèse évoquée par Kalbac et al [40], serait qu'une partie de la lumière incidente ou diffusée est absorbée par les molécules et ne l'est par conséquent pas par les nanotubes de carbone entraînant de ce fait la diminution d'intensité observée.

Nous verrons plus en détails par la suite que les modes radiaux de respiration (RBM) ne suivent pas nécessairement la même tendance dans leur variation d'intensité que les modes tangentiels notamment. Il semble en effet que la variation d'intensité soit fortement dépendante du type de nanotubes de carbone considéré.

D'autre part, en complément des modifications d'intensité, on observe également des changements de formes de certains modes des nanotubes de carbone (9.7.c) et des modifica-

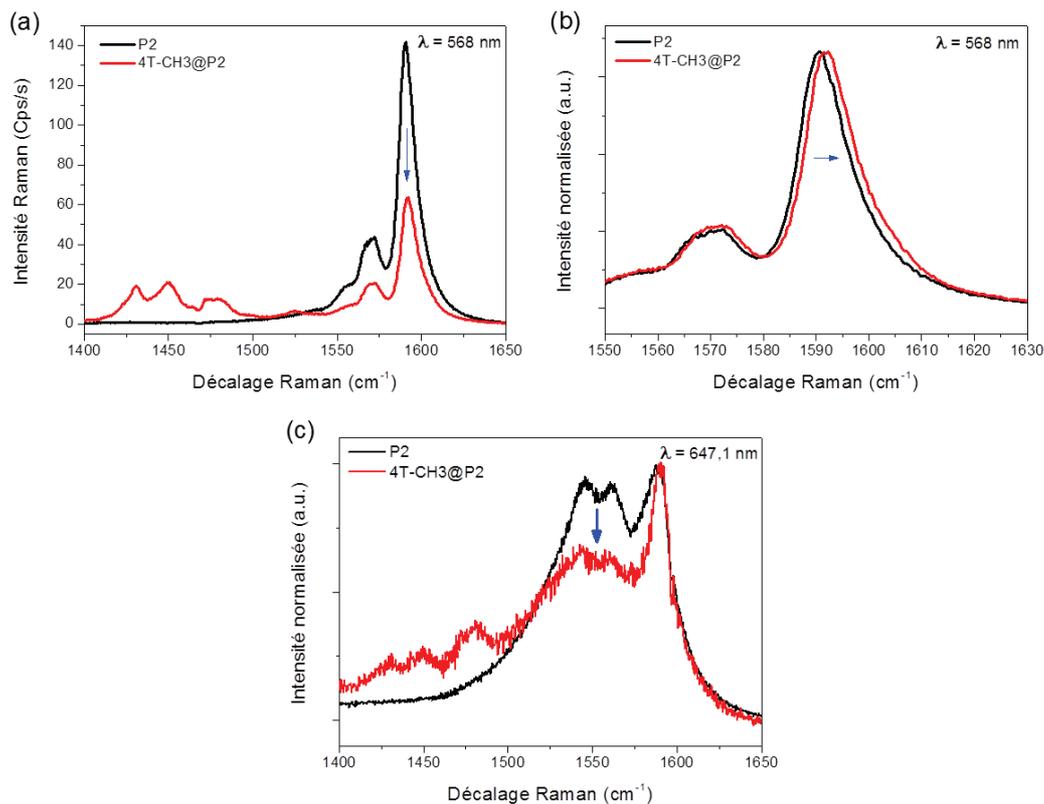


Figure 9.7 – Comparaison des spectres Raman des échantillons P2 et 4T-CH3@P2 acquis à 568 nm : (a) Spectres non normalisés ; (b) Spectres normalisés sur le mode G⁺. (c) Comparaison des spectres Raman des échantillons P2 et 4T-CH3@P2 acquis à 647,1 nm et normalisés sur le mode G⁺.

tions de fréquences pour la grande majorité d'entre eux (figures 9.6 et 9.7.b).

9.2.2 Effet du confinement : influence du diamètre des nanotubes

9.2.2.1 Modes des molécules de 4T-CH3 encapsulées

Une particularité des modes des molécules de 4T-CH3 encapsulées est le gain d'intensité de ceux-ci en fonction de la longueur d'onde d'excitation laser. A première vue, en s'appuyant sur la figure 9.8.a qui présente les spectres Raman des échantillons 4T-CH3@P2 pour différentes longueur d'onde d'excitation laser, il ressort que l'intensité relative des modes des thiophènes augmente par rapport à celle des modes G des nanotubes de carbone quand la longueur d'onde d'excitation diminue. Les figures 9.8.b et 9.8.c montrent le rapport d'intensité I_{4T-CH3}/I_G respectivement entre les modes situés à 1451 cm^{-1} et 1484 cm^{-1} des molécules de 4T-CH3 et le mode G⁺ des nanotubes de carbone. La tendance observée graphiquement est alors confirmée. En effet, à mesure que l'on diminue la longueur d'onde d'excitation la-

9.2. INFLUENCE DE L'ENCAPSULATION SUR LES PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DE CARBONE MONO-FEUILLETS : ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN

ser, le rapport I_{4T-CH3}/I_G augmente. Pour le comprendre, nous avons comparé sur ces deux dernières figures, le rapport I_{4T-CH3}/I_G à l'absorption UV-Visible des molécules une fois encapsulées dans les nanotubes P2. Le maximum d'absorption des molécules encapsulées se situe au environ de 450 nm. Le maximum du rapport I_{4T-CH3}/I_G pour les deux modes des molécules de 4T-CH3 encapsulées peut raisonnablement être considéré autour de 470 nm. On observe en conséquence une légère différence entre la longueur d'onde d'absorption des molécules insérées et le maximum du rapport I_{4T-CH3}/I_G obtenu par diffusion Raman.

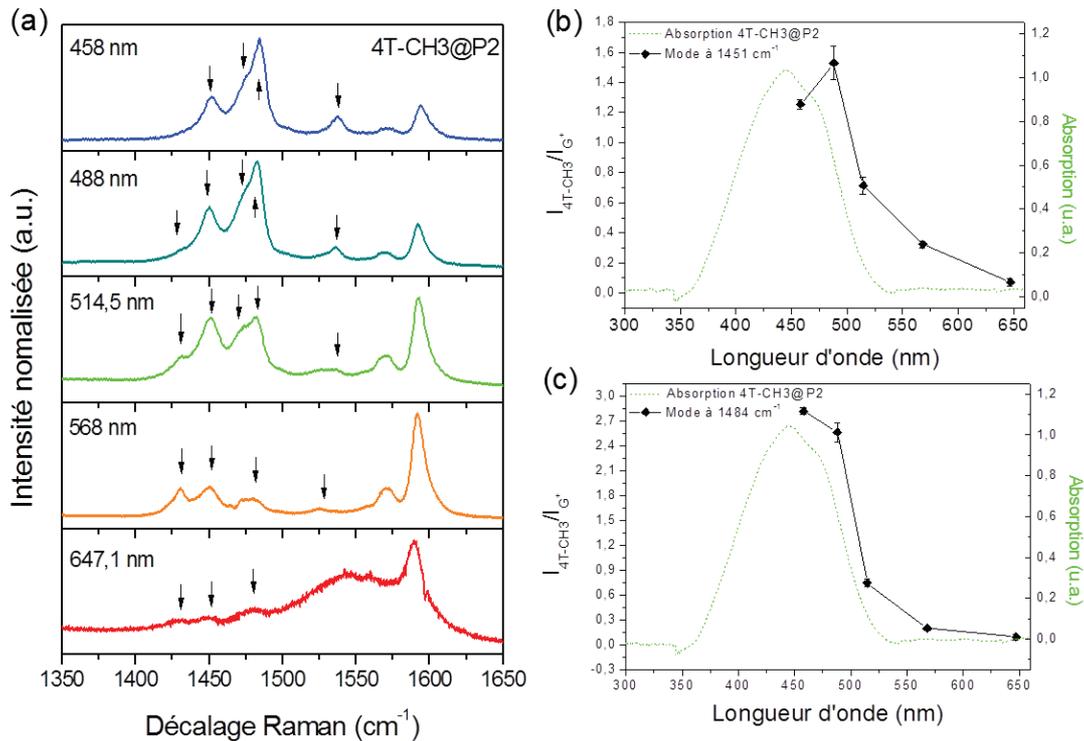


Figure 9.8 – (a) Evolution des spectres Raman des composés 4T-CH3@P2 avec la longueur d'onde d'excitation dans la gamme de fréquence 1350–1650 cm⁻¹. Rapports d'intensité des modes des molécules de 4T-CH3 encapsulées et du mode G⁺ des nanotubes en fonction de la longueur d'onde comparés à l'absorption optiques des molécules dans le composé 4T-CH3@P2 : (b) Mode à 1451 cm⁻¹; (c) Mode à 1484 cm⁻¹.

Cette tendance observée pour les molécules de 4T-CH3 encapsulées dans les nanotubes P2 se retrouve également qualitativement dans le cadre de l'encapsulation de 6T (figures 9.9.a et 9.9.b) et de 4T (non montré) dans ces mêmes nanotubes. Dans ce cas aussi, chacun des modes observés présente un maximum dans le rapport I_{6T}/I_G à une longueur d'onde plus grande que l'absorption optique des molécules de 6T encapsulées.

La différence de longueur d'onde entre le maximum du rapport I_{OTb}/I_G et l'absorption optique peut s'expliquer en deux temps. Tout d'abord, il faut noter que le spectre d'absorption

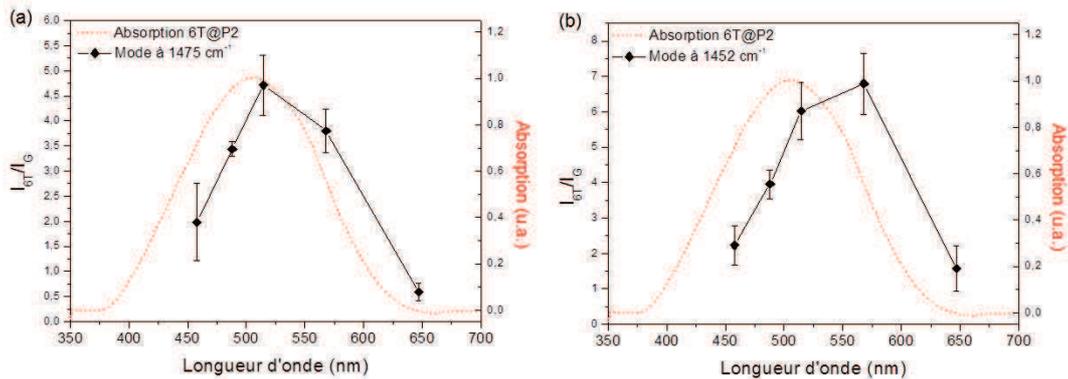


Figure 9.9 – Rapports d'intensité des modes des molécules de 6T encapsulées et le mode G^+ des nanotubes en fonction de la longueur d'onde comparés à l'absorption optiques des molécules dans le composé 6T@P2 : (a) Mode à 1475 cm^{-1} ; (b) Mode à 1452 cm^{-1} .

des molécules a été enregistré en solution dans du dichlorométhane (DCM), tandis que le profil d'excitation est obtenu en phase solide, sur des faisceaux de nanotubes encapsulés. Cette différence d'état entraîne une modification du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde en raison des interactions différentes en faisceaux et en solution [78]. De plus, le caractère résonnant du processus Raman apparaît au photon incident et au photon diffusé. Ainsi, l'énergie d'absorption au photon diffusé se trouve décalée de l'énergie du phonon, entraînant un maximum d'absorption à plus basse longueur d'onde [78]. L'effet induit par l'agencement en faisceaux étant plus important que celui lié aux conditions de résonance [78], il est alors cohérent d'avoir pour les molécules encapsulées une absorption optique obtenue en solution à une longueur d'onde plus faible que celle de la résonance optique de ces dernières dans les nanotubes en faisceau. L'augmentation d'intensité des modes des oligothiophènes par rapport aux modes des nanotubes de carbone est alors associée à l'entrée en résonance avec l'énergie laser des molécules insérées quand on s'approche de l'énergie d'une transition électronique (HOMO \rightarrow LUMO) des molécules confinées.

La figure 9.10 montre le rapport I_{4T-CH_3}/I_G pour différents modes de vibrations des molécules de 4T-CH₃ (1451 cm^{-1} , 1484 cm^{-1} et 1536 cm^{-1}) dans les échantillons hybrides 4T-CH₃@P2, 4T-CH₃@eDiPS et 4T-CH₃@HiPCO. La première observation que l'on peut faire, et qui vient confirmer celles faites sur l'échantillon 4T-CH₃@P2, est que la résonance de chacun des modes se fait à une longueur d'onde différente et ce quel que soit l'échantillon considéré. Cette tendance inattendue à l'origine fait de ces systèmes des sujets particulièrement intéressants pour l'étude de la résonance des modes de vibration des oligothiophènes. Ils présentent l'avantage non négligeable de faire disparaître la luminescence des molécules libres et autorisent en conséquence l'étude en longueur d'onde des propriétés de ce type de molécules.

9.2. INFLUENCE DE L'ENCAPSULATION SUR LES PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DE CARBONE MONO-FEUILLETS : ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN

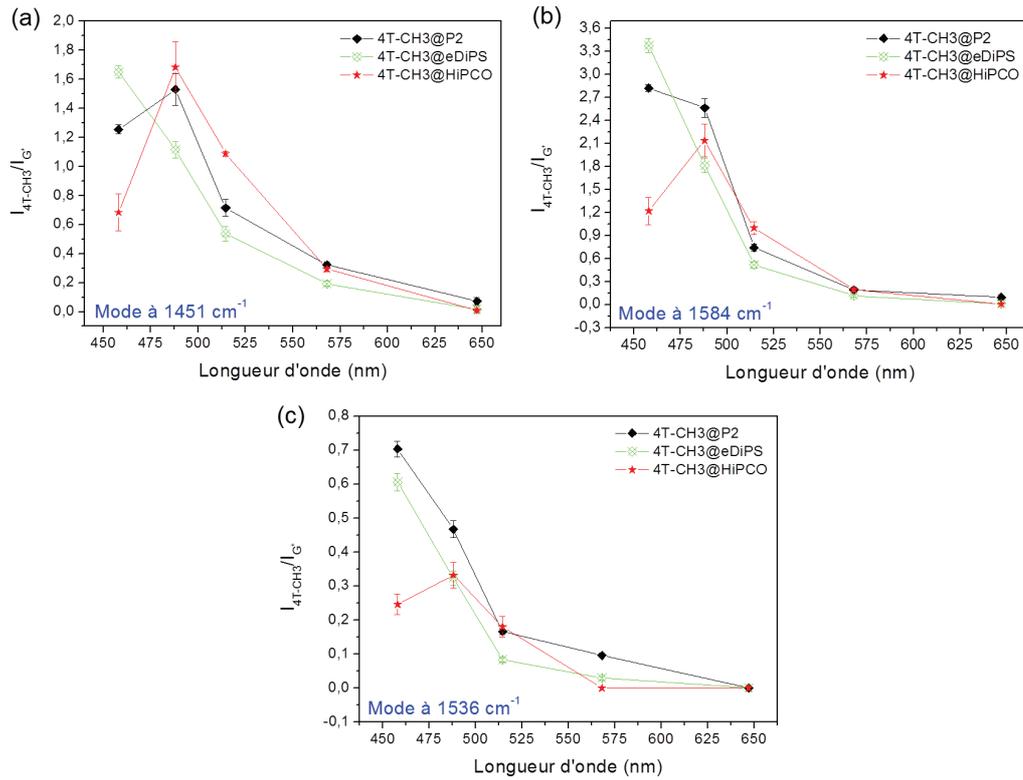


Figure 9.10 – Rapports d'intensité des modes des molécules de 4T-CH3 encapsulées et le mode G^+ des nanotubes en fonction de la longueur d'onde dans les 4T-CH3@HiPCO, 4T-CH3@P2, 4T-CH3@eDiPS : (a) Mode à 1451 cm^{-1} ; (b) Mode à 1484 cm^{-1} ; (c) Mode à 1536 cm^{-1} .

Par ailleurs, on observe également sur la figure 9.10 que le rapport d'intensité I_{4T-CH3}/I_G pour l'échantillon hybride 4T-CH3@HiPCO présente, pour chacun des modes étudiés ici, un maximum dans la gamme de longueur d'onde considérée (440 - 660 nm), ce qui n'est pas nécessairement le cas pour les autres échantillons. Pour l'échantillon hybride 4T-CH3@eDiPS, le scénario inverse se produit, à savoir que dans la gamme 440 - 660 nm, le rapport I_{4T-CH3}/I_G ne présente pas de maximum. Il semble donc que le maximum de résonance des molécules encapsulées dans les nanotubes de carbone eDiPS se situe à une longueur d'onde inférieure ou proche de 440 nm. La situation est intermédiaire dans l'échantillon 4T-CH3@P2. En effet, pour les modes situés à 1451 cm^{-1} (figure 9.10.a) et 1484 cm^{-1} (figure 9.10.b) on peut observer un maximum dans le rapport I_{4T-CH3}/I_G , respectivement entre 488 et 458 nm et autour de 458 nm. En revanche, le mode situé à 1536 cm^{-1} (figure 9.10.c) ne semble pas présenter de maximum au dessus de 440 nm. En complément et de manière qualitative, il paraît assez net qu'en diminuant la longueur d'onde, le rapport d'intensité I_{4T-CH3}/I_G augmente en premier pour l'échantillon 4T-CH3@HiPCO, puis pour l'échantillon 4T-CH3@P2 et enfin pour l'échantillon 4T-CH3@eDiPS. Rappelons que les nanotubes dans ces systèmes présentent des distributions en diamètres respectives de $0,9 \pm 0,3\text{ nm}$, $1,4 \pm 0,2\text{ nm}$, et $1,8 \pm 0,2\text{ nm}$. En

accord avec ces résultats, il semble que la longueur d'onde de résonance par spectroscopie Raman des molécules de 4T-CH3 une fois encapsulées est dépendante du diamètre du nanotube hôte. L'énergie des transitions électroniques des molécules insérées baisse alors à mesure que les effets de confinement augmentent en diminuant le diamètre des nanotubes.

9.2.2.2 Mode G des nanotubes de carbone

Sur les figures 9.7.c et 9.11 (à 647,1 nm), on observe des modes tangentiels caractéristiques de nanotubes de carbone métalliques avec un profil large associé à un résonance de Breit-Wigner-Fano [74]. Après encapsulation, ces modes subissent une légère baisse d'intensité. En général, la modification de profil de ce mode est associé à un dopage des nanotubes de carbone [79]. Par ailleurs, il a été montré [79, 80] que ces modes sont très sensibles au transfert de charge quel qu'il soit, même si ce dernier est très faible. En conséquence, bien que la chute d'intensité aille dans le sens d'un dopage des nanotubes, la subsistance de ces modes après encapsulation suggère alors que si transfert de charge il y a, celui-ci est nécessairement très faible. D'autre part, la chute d'intensité de la résonance de Breit-Wigner-Fano ne nous informe pas quant au type de dopage. En effet, on attend de l'intensité de ce mode qu'elle diminue indifféremment sous les effets d'un dopage, qu'il soit de type n (dopage par électrons) ou de type p (dopage par trous).

S'ajoutant à cela, les modes G se déplacent en fréquence en raison de l'encapsulation de molécules de diméthylquaterthiophène. C'est ce que nous pouvons observer sur la figure 9.11. Pour l'échantillon de nanotubes de carbone mono-feuillets P2, dont on rappelle que le diamètre est compris entre 1,2 et 1,6 nm, on observe graphiquement (figure 9.11.a) que le mode G^+ se situe systématiquement à une fréquence plus faible que celle du mode G^+ dans le composé encapsulé 4T-CH3@P2. Par conséquent, ce dernier subit un déplacement vers les hautes fréquences en raison de l'encapsulation.

On observe également sur la figure 9.11.a qu'un déplacement du mode G^+ vers les hautes fréquences a lieu pour presque toutes les longueurs d'onde d'excitation laser. Il semble à première vue que le déplacement de modes G ne soit que peu affecté par la modification de la longueur d'onde d'excitation pour les spectres mesurés respectivement à 647,1 nm, 568 nm, 514,5 nm et 488 nm. Seuls les spectres acquis à 458 nm ne semblent pas présenter de modification de fréquence de la bande G suite à l'encapsulation de diméthylquaterthiophène. Cette tendance semble confirmée sur la figure 9.11.b qui représente l'amplitude du déplacement relatif du mode G^+ avec l'encapsulation en fonction de la longueur d'onde d'excitation. En effet, de 647,1 nm à 488 nm, le déplacement des modes paraît relativement constant autour d'une valeur moyenne comprise entre 0,6 et 1,2 cm^{-1} . En revanche à 458 nm, $\Delta\omega_{G^+} \approx 0,2 cm^{-1}$, ce qui est sensiblement plus faible que pour les longueurs d'onde supérieures.

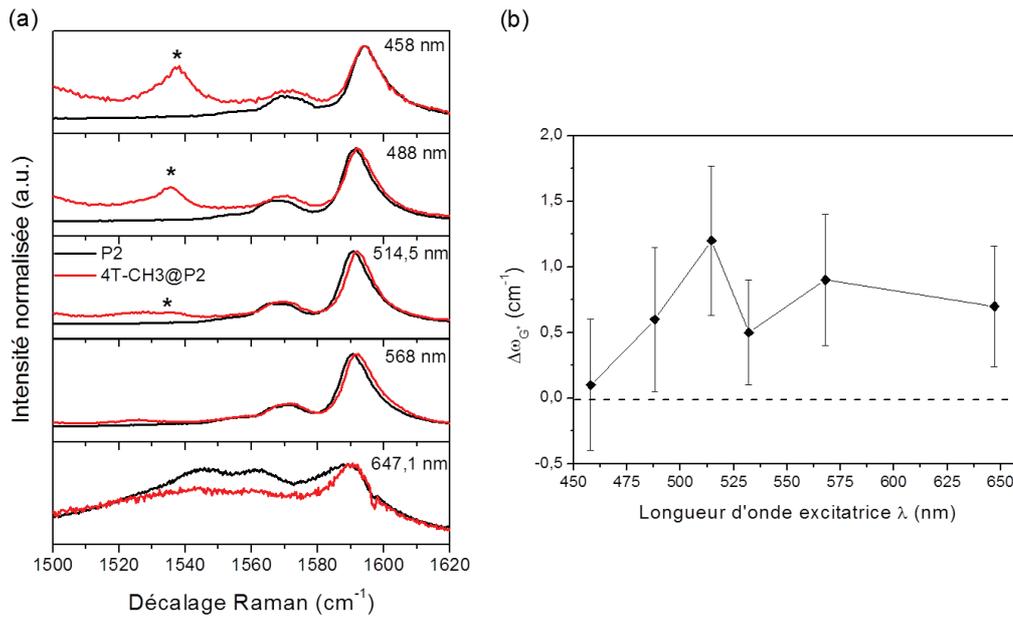


Figure 9.11 – (a) Comparaisons des spectres de diffusion Raman de l'échantillon de nanotubes P2 et de l'échantillon de nanotubes P2 encapsulés 4T-CH3@P2 acquis respectivement à 458 nm, 488nm, 514,5 nm, 568 nm et 647,1 nm. L'étoile sur les spectres indique les modes des molécules de 4T-CH3; (b) Déplacement du mode G⁺ en fonction de la longueur d'onde entre les échantillons P2 et 4T-CH3@P2.

Toutefois, dans la limite des erreurs de mesures expérimentales, le déplacement de modes tangentiels peut aussi raisonnablement être considéré comme constant sur toute la gamme.

Un déplacement des modes tangentiels vers les hautes fréquences suite à l'encapsulation est en accord avec un durcissement des liaisons $C = C$ des nanotubes de carbone. Deux hypothèses permettent de venir expliquer ce comportement : une contrainte mécanique imposée par la présence de molécules contre les parois et appliquée le long de l'axe principal du nanotube de carbone ou un transfert de porteurs de charge. A partir du simple résultat obtenu sur les nanotubes de carbone P2, il est difficile de favoriser l'une ou l'autre des solutions. Cependant, le déplacement des modes tangentiels couplé à une chute d'intensité du mode associé à la résonance de type Breit-Wigner-Fano dans les nanotubes métalliques (figure 9.11.a à 647,1 nm) semble plutôt aller dans le sens d'un transfert de charge ayant lieu entre les molécules et les nanotubes de carbone. Dans ce cas, un déplacement vers les hautes fréquences est plutôt cohérent avec un dopage de type p des nanotubes. Un dopage n des nanotubes de carbone ayant pour effet de diminuer l'énergie des liaisons $C = C$, on s'attendrait plutôt dans ce cas à observer un déplacement des modes G vers les basses fréquences, à l'image de ce que nous avons observé pour les nanotubes de carbone mono-feuillets dopés au rubidium. Toutefois, comme nous l'avons vu dans la partie dédiée à la spectroscopie de diffusion Raman, sous l'ef-

fet d'un dopage faible quel qu'il soit, n ou p, un phénomène de renormalisation de l'énergie de phonon s'ajoute aux effets liés au dopage lui même [81]. Le phénomène de renormalisation de l'énergie de phonon tendant systématiquement à provoquer une augmentation de la fréquence de vibration des modes G, ses effets sont en compétition avec ceux d'un dopage n. Dans la limite des faibles dopages la renormalisation peut avoir une contribution plus importante que le transfert de charge. C'est pourquoi, bien que nous observions ici une augmentation de la fréquence de vibration des modes G, un dopage de type n n'est pas à exclure. De plus, il faut se souvenir que les oligothiophènes sont connus pour leur caractère donneur d'électrons et que les résultats de spectroscopie d'absorption infrarouge suggèrent un transfert de charge faible se faisant de la molécule vers les parois des nanotubes et associé à un dopage de type n de ces derniers. Un dopage de type n des parois des nanotubes de carbone peut alors être envisagé pour expliquer les observations expérimentales. Toutefois, le dopage de type p des nanotubes et les effets de contraintes mécaniques mèneraient aux mêmes observations. Il est donc délicat de conclure à ce stade.

D'autre part, pour l'encapsulation de 4T-CH₃ dans les nanotubes de carbone P2, les spectres acquis à 458 nm présentent un comportement différent au niveau du déplacement de la bande G. Si on s'y penche de plus près, le déplacement commence à chuter dès 488 nm. Il est alors intéressant de noter que ces longueurs d'onde sont les plus proches de celle du maximum de la résonance Raman des molécules de 4T-CH₃ (≈ 470 nm une fois encapsulée). Ce déplacement atypique pourrait alors être lié à la résonance de la molécule. Dans le cadre d'un dopage faible de type n et de la renormalisation de l'énergie de phonon, on peut tout à fait imaginer que le déplacement plus faible du mode G^+ vers les hautes fréquences soit associé à un transfert de charge plus important sous irradiation à 458 nm. En conséquence, les effets de ramollissement des liaisons C-C liés au dopage n compenseraient davantage les effets de la renormalisation. On serait alors en présence d'un phénomène de dopage ou transfert de charge photo-induit proche de la longueur d'onde de résonance optique des éléments encapsulés.

On observe sur la figure 9.12 la comparaison de l'évolution des modes G avant et après encapsulation à 568 nm pour des échantillons de nanotubes de carbone mono-feuillets de diamètres moyens très différents. Sur cette figure sont présentés les nanotubes de carbone mono-feuillets eDiPS dont le diamètre est de l'ordre de $1,8 \pm 0,2$ nm et où le déplacement relatif des modes G après encapsulation $\Delta\omega_{G^+}$ est positif, à l'image de ce qui a été observé pour l'échantillon 4T-CH₃@P2 dont le diamètre est dans la distribution $1,4 \pm 0,2$ nm. Les possibles raisons permettant d'expliquer ce déplacement du mode G^+ vers les hautes fréquences sont les mêmes que celles évoquées précédemment pour les nanotubes P2 (rappel figure 9.12). Il est dans ce cas aussi difficile de trancher. A l'inverse, pour les nanotubes de diamètres plus faibles compris entre 0,6 et 1,2 nm de l'échantillon 4T-CH₃@HiPCO, le déplacement observé du mode G^+ se fait vers les basses fréquences. Il en ressort que le comportement du

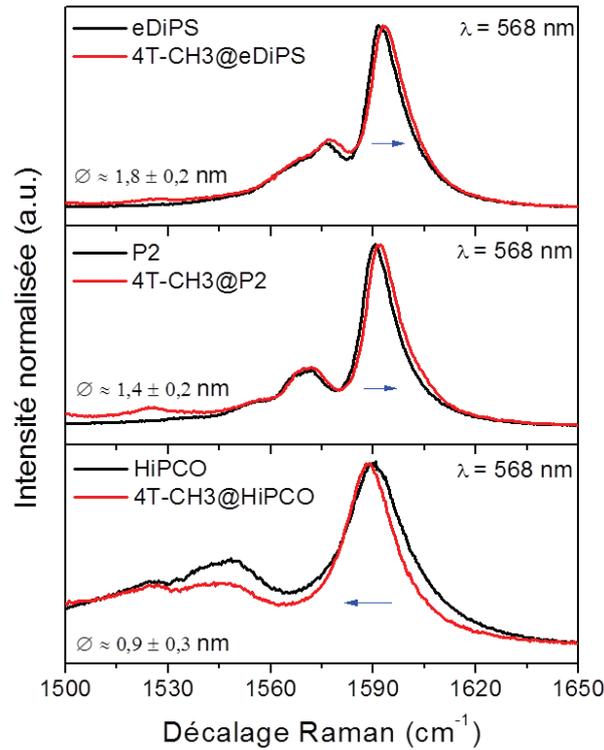


Figure 9.12 – Spectres de diffusion Raman mesurés à 568 nm des échantillons de nanotubes brut eDiPS, P2 et HiPCO comparés respectivement aux nanotubes encapsulés 4T-CH3@eDiPS, 4T-CH3@P2 et 4T-CH3@HiPCO.

déplacement relatif des modes G semble influencé par le diamètre des nanotubes de carbone.

Les amplitudes moyennes du déplacement relatif des modes G mesuré sur quatre zones spatialement distinctes en fonction de la longueur d'onde d'excitation laser pour différents échantillons sont tracées sur la figure 9.13. On y trouve notamment les modifications de fréquence du mode G^+ après encapsulation pour les échantillons à base de nanotubes de carbone P2 et eDiPS, pour les nanotubes que nous considérerons de grands diamètres et les échantillons HiPCO, (7,6) et (6,5) pour les tubes de plus petits diamètres. Pour les échantillons de nanotubes eDiPS, qui présentent les plus grands diamètres considérés dans cette étude, les mêmes observations qualitatives que pour les nanotubes P2 sont faites. En effet, le mode G^+ est systématiquement déplacé vers les hautes fréquences après encapsulation. Par contre, pour cet échantillon quelle que soit la longueur d'onde, y compris à 458 nm, le déplacement relatif observé varie entre 1,2 et 1,7 cm^{-1} , sans qu'une tendance ne puisse être mise en évidence. Il est toutefois à noter que le déplacement $\Delta\omega_{G^+}$ est plus important pour les échantillons de nanotubes eDiPS dont le diamètre est plus grand que les échantillons de

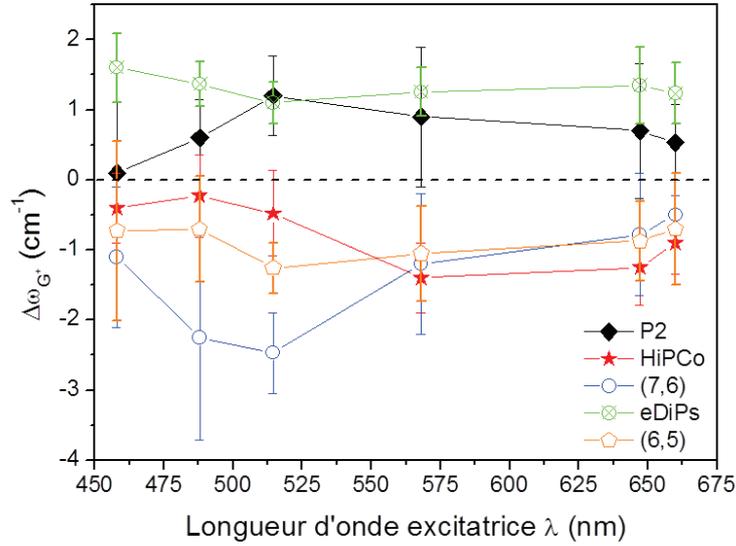


Figure 9.13 – Evolution de la composante G^+ des modes tangentiels suite à l'encapsulation de diméthylquaterthiophène pour les échantillons à base de nanotubes de carbone mono-feuillets P2, eDiPS, HiPCO, (7,6) et (6,5).

nanotubes P2.

Pour les trois échantillons HiPCO, (7,6) et (6,5) dont les diamètres ne dépassent pas 1,2 nm, le déplacement relatif $\Delta\omega_{G^+}$ des modes tangentiels après encapsulation est systématiquement négatif, pour toutes les longueurs d'onde utilisées dans notre étude. Ce résultat vient confirmer l'observation faite sur les spectres Raman des nanotubes HiPCO à 568 nm (figure 9.12). D'autre part, bien que le déplacement relatif des modes G soit négatif quelque soit la longueur d'onde, un comportement particulier est observé pour $\Delta\omega_{G^+}$ en faisant varier celle-ci. Pour les excitations laser à 660, 647,1 et 568 nm, $\Delta\omega_{G^+}$ semble relativement constant et se situe pour les trois échantillons mentionnés entre -0,5 et -1,5 cm^{-1} en fonction de l'échantillon. Il est intéressant de noter que les points associés aux différents déplacements relatifs sont rapprochés pour ces longueurs d'onde. A partir de 514,5 nm et jusqu'à 488 nm, le déplacement relatif n'est plus similaire pour les trois échantillons. Par contre, pour une excitation à 458 nm, $\Delta\omega_{G^+}$ reprend des valeurs rapprochées et comprises entre -0,5 et -1,5 cm^{-1} pour les trois échantillons. Ce comportement non monotone du déplacement relatif, observé à 514,5 nm et 488 nm, se fait pour les longueurs d'onde d'excitation laser proches de la résonance des molécules de 4T-CH3 encapsulées. On peut alors associer ce comportement différent dans cette gamme de longueur d'onde à un phénomène photo-induit. Sur la seule analyse des résultats obtenus sur l'échantillon de nanotubes (7,6), la diminution significative de $\Delta\omega_{G^+}$ serait cohérente avec l'augmentation du dopage n, nous laissant en présence d'un transfert de charge photo-induit venant s'ajouter au transfert de charge permanent évoqué

jusque-là. Cette interprétation est également permise pour l'échantillon de nanotubes (6,5). Par contre, pour l'échantillon de nanotubes HiPCO, on observe un comportement opposé. Il est toutefois possible que cette différence soit causée par la grande distribution en diamètre des nanotubes présents dans ce cas (0,7 – 1,2 nm).

De manière générale, le déplacement relatifs des modes G vers les basses fréquences après encapsulation pour les échantillons 4T-CH₃@HiPCO, 4T-CH₃@(7,6) et 4T-CH₃@(6,5) tranche nettement avec ce qui est observé pour les nanotubes de carbone P2 et eDiPS où un déplacement relatif positif est mis en évidence. Le seul paramètre pertinent présentant une différence majeure entre ces séries d'échantillons est le diamètre des nanotubes. Si on pousse le raisonnement dans ce sens, il semble que pour les nanotubes de carbone de grands diamètres, typiquement au dessus de 1,2 - 1,3 nm le déplacement des modes G se fasse vers les hautes fréquences. En revanche, dès que le diamètre des nanotubes est inférieur à 1,1 - 1,2 nm, la tendance s'inverse et on observe plutôt un déplacement des modes G vers les basses fréquences.

Le déplacement des modes tangentiels vers les basses fréquences pour certains échantillons va permettre de faire disparaître plusieurs hypothèses. En effet, à la différence d'un déplacement des modes G vers les hautes fréquences, qui peut s'interpréter en terme de transfert de charge tout aussi bien comme un dopage de type n que comme un dopage de type p, un déplacement des modes tangentiels vers les basses fréquences ne peut être la résultante que d'un dopage de type n des nanotubes de carbone. D'autre part, le fait d'observer un comportement dépendant du diamètre des nanotubes de carbone remet totalement en cause la possibilité d'expliquer le déplacement relatif des modes G par les effets d'une contrainte extérieure imposée par les molécules. En effet, dans ce cas, les déplacements relatifs devraient se faire dans le même sens, qu'ils soient vers les hautes ou vers les basses fréquences. La seule hypothèse restante permettant de comprendre cette tendance du déplacement relatif des modes G avec le diamètre des nanotubes se base sur un faible dopage de type n des parois des nanotubes de carbone mono-feuillets. En effet, comme le montre [81] la renormalisation de l'énergie de phonon est directement proportionnelle au diamètre des nanotubes. Pour des nanotubes de carbone de grands diamètres, ils montrent en ce sens que la renormalisation de l'énergie de phonon seule provoque un déplacement important des modes G vers les hautes fréquences. En revanche, pour des nanotubes de petits diamètres l'intensité de la renormalisation étant plus faible, le déplacement des modes G vers les hautes fréquences sera moindre, voire négligeable. D'un autre côté le dopage par électron des parois des nanotubes cause nécessairement un déplacement vers les basses fréquences des modes G. Pour les grands tubes, il semble en conséquence que les effets liés à la renormalisation l'emportent devant ceux induits par le dopage n. C'est pourquoi nous observons dans ce cas un déplacement vers les hautes fréquences. Cette explication est également cohérente avec le déplacement plus important des

modes G pour les nanotubes eDiPS par rapport aux nanotubes de carbone P2 de diamètre moyen plus faible. Dans le cas des nanotubes de petits diamètres, il n'y a pas de compétition entre les deux effets puisque le phénomène de renormalisation de l'énergie de phonon est négligeable, le déplacement résultant des modes G se faisant par conséquent vers les faibles fréquences.

D'autre part, les déplacements relatifs observés pour les modes G sont quantitativement en accord avec la condition d'un faible dopage de type n. Il a été montré expérimentalement par Claye et al [82] dans le cadre du dopage de nanotubes de carbone aux potassium qu'une fois les effets non-adiabatiques (renormalisation) compensés, les modes tangentiels se déplacent linéairement avec l'augmentation de la fraction de charge par atome de carbone (f_c). La relation définie dans cette étude est de la forme : $\Delta\omega(cm^{-1}) \approx -370f_c$. Grâce aux résultats obtenus par XPS (décrit plus tard), nous avons estimé que nos composés sont constitués d'environ 1 molécule pour 100 atomes de carbone. Or la quantité maximum d'électrons disponible par molécule est de 2, ce qui correspond aux électrons de l'orbitale moléculaire π . A partir de ces considérations, nous avons $0 < f_c < 2/100$. Nous pouvons alors attendre des déplacements relatifs compris entre 0 et $-8 cm^{-1}$. Or nous avons montré au cours de la discussion des résultats de spectroscopie d'absorption infrarouge, que la quantité de charge donnée par une molécule est nettement inférieure à l'unité. En conséquence, il paraît raisonnable d'avoir des déplacements relatifs $\Delta\omega_G$ de l'ordre du cm^{-1} . L'estimation qui vient d'être faite est en accord avec les valeurs prises par $\Delta\omega_G$ pour les échantillons à base de nanotubes HiPCO, (7,6) et (6,5) de petits diamètres ($-0,5cm^{-1} < \Delta\omega_G < -1,5cm^{-1}$). Pour les nanotubes de plus grands diamètres l'amplitude du déplacement relatif est également en accord avec les travaux de Claye et al [82]. En effet dans leur cas le déplacement vers les hautes fréquences à faible dopage de type n est compris entre 0 et $4 cm^{-1}$, tout comme le sont les déplacements relatifs observés dans notre étude ($0,5cm^{-1} < \Delta\omega_G < 1,5cm^{-1}$).

Conclusion partielle : Les modifications de fréquence des modes tangentiels avec l'encapsulation semble mettre en évidence un transfert de charge permanent sous forme de transfert d'électrons se faisant des molécules insérées vers les parois des nanotubes de carbone mono-feuillets (dopage n). En effet, le déplacement du mode G^+ vers les basses fréquences pour les nanotubes de petits diamètres ne peut s'expliquer que par un dopage de type n. D'autre part, les effets liés à la renormalisation de l'énergie de phonons permettent de concilier un transfert d'électrons vers les parois des nanotubes avec le déplacement vers les hautes fréquences des modes G pour les nanotubes de plus grands diamètres si l'on considère un transfert de charge faible. En s'appuyant sur les résultats obtenus sur les nanotubes de petit diamètre ((7,6),(6,5) et HiPCO), il se pourrait également qu'un transfert de charge photo-induit vienne s'ajouter au transfert de charge permanent quand on excite les molécules de 4T-CH3 proche

de leur énergie de résonance. Cependant, les variations des spectres Raman sont si faibles que d'autres types d'expérience (PL) doivent être envisagées pour conclure.

9.2.2.3 Modes radiaux de respiration

A l'image des autres modes des nanotubes de carbone, les modes radiaux de respiration de nanotubes P2 se déplacent systématiquement vers les hautes fréquences après encapsulation comme nous pouvons le voir sur la figure 9.6.

Le déplacement des RBM dans le cadre de l'encapsulation de nanotubes de carbone par des espèces étrangères est expérimentalement bien vérifié. Cependant, la compréhension du phénomène n'est pas encore indiscutable à ce jour. On trouve notamment, dans le cadre de l'encapsulation de molécules de type fullerène, un grand nombre d'indices qui vont dans le sens d'un déplacement des modes de respiration vers les basses fréquences [83,84]. Le déplacement des RBM vers les basses fréquences serait dans ce cas précis la résultante d'interactions de van der Waals, entre les parois carbonées des fullerènes et des nanotubes de carbone.

D'autres études, s'intéressant au confinement de molécules ayant un caractère donneur ou accepteur d'électrons dans les nanotubes de carbone mono-feuillets, montrent que l'encapsulation conduit à une augmentation de fréquence des RBM. C'est notamment le cas des molécules de *PTDCA* [6] et de *SOCl₂* [85], qui sont des molécules fortement électro-déficientes (accepteurs), et dont l'encapsulation conduit à des déplacement de RBM allant de $+ 3 \text{ cm}^{-1}$ à $+ 20 \text{ cm}^{-1}$. Des observations tout à fait similaires sont aussi faites dans le cadre de l'encapsulation de molécules de Zn-diphényle-porphyrine (donneur) dans des nanotubes de carbone mono-feuillets [28] où un déplacement vers les hautes fréquences allant jusqu'à 5 cm^{-1} est observé. Pour l'encapsulation de *SOCl₂*, les auteurs expliquent que le déplacement des RBM vers les hautes fréquences est induit par le dopage de type p des nanotubes sans discuter la possible influence des interactions avec les parois. Une étude de Chen et al [86] met en évidence un déplacement de $+ 2,5 \text{ cm}^{-1}$ des modes de respiration en intercalant du césium, qui à l'image du rubidium conduit à un fort dopage de type n. Si on s'en tient à ces deux travaux, il semble qu'un dopage de type n des nanotubes conduise au même sens de déplacement des RBM qu'un dopage de type p. Cette observation est pourtant contre intuitive dans le sens où un dopage de type n tend à diminuer l'interaction C-C, ce qui devrait conduire à une diminution de fréquence. A l'inverse on attend un déplacement des modes vers les hautes fréquences dans le cadre d'un dopage p car celui-ci conduit plutôt à un durcissement des liaisons C-C. Cependant, comme nous avons pu l'observer pour le dopage des faisceaux de nanotubes de carbone par le rubidium, qui conduit également à un fort dopage de type n des tubes, seule une chute importante d'intensité des RBM est observée, sans modification de fréquence. Nos résultats sur le Rubidium sont en désaccords avec les deux études

évoquées précédemment. Dans le cas des molécules de PTDCA et Zn-diphényle-porphyrine, le déplacement est simplement expliqué par les contraintes imposées par les interactions avec les parois des nanotubes. L'étude de Loi et al [41] considérant l'encapsulation de molécules de sexithiophène les rejoint dans cette analyse. Il a en effet été suggéré que les contraintes imposées par les molécules pouvaient altérer significativement les liaisons dans les nanotubes de carbone [60]. Par ailleurs, les molécules de métalloporphyrines sont considérées comme de bons donateurs d'électrons qui peuvent en ce sens également fournir des électrons aux nanotubes, même si ce point n'est pas discuté par les auteurs [28]. Cette remarque est d'autant plus pertinente pour l'encapsulation de *PTDCA* [6] où un transfert de charge est mis en évidence entre le nanotubes de carbone et les molécules insérées. Par contre les effets similaires observés pour l'encapsulation de sexithiophène vont d'après la référence [41] de paire avec une absence de transfert de charge. Pour finir, il est bon de considérer un système où aucun transfert de charge n'est envisagé. Dans les systèmes polymères PmPV et nanotubes de carbone, l'interaction de type van der Waals est très efficace, et est même supérieure à celle entre nanotubes voisins dans un faisceau [87]. De plus aucun transfert de charge n'a pu être mis en évidence pour ces systèmes. Toutefois, l'interaction des polymères PmPV avec les nanotubes conduit à un déplacement des RBM de $+7 \text{ cm}^{-1}$.

Au vu des résultats de toutes ces études, qui sont plus ou moins en accord, il est difficile de trancher quant à la cause des déplacements vers les hautes fréquences des modes de respiration dans le cadre de l'encapsulation de molécules à l'intérieur des nanotubes de carbone mono-feuillets. En effet, dans certains cas il est considéré que les interactions de van der Waals conduisent à un déplacement des RBM vers les basses fréquences [83,84] alors que parfois, ces mêmes interactions semblent plutôt conduire à un déplacement vers les hautes fréquences [41,87]. Pour d'autres études, le déplacement vers les hautes fréquences est induit par le dopage quel qu'il soit. Pour finir certains associent le déplacement des RBM vers les hautes fréquences à un effet combiné des interactions et du dopage. Il est en conséquence compliqué de se faire une opinion ferme dans ce domaine. On gardera simplement en mémoire qu'un transfert de charge et des contraintes imposées sur les parois peuvent conduire au durcissement des liaisons C-C qui se traduit sur les spectres Raman par le déplacement observé. Notons toutefois que, dans chacun des cas où un déplacement des RBM est observé, une interaction existe entre l'élément encapsulé et les parois des nanotubes, alors qu'il n'y a pas nécessairement de dopage. De plus, beaucoup de contradictions sont présentes dans l'interprétation par le dopage.

Nous avons vu précédemment que le lien entre la fréquence de vibration d'un RBM et le diamètre d'un nanotubes est de la forme $\omega = \frac{A}{d} + B$. Or il a été montré que le terme B semble dépendant des interactions entre les nanotubes et le milieu extérieur. Il est alors possible que l'interaction des molécules d'oligothiophène avec les parois des nanotubes de carbone

modifient le terme additionnel B (augmentation), conduisant de ce fait aux modifications de fréquence observées pour un même tube, avant et après encapsulation. En conséquence, à partir de cette hypothèse, nous favorisons l'explication du déplacement relatif des modes de respiration par l'interaction qui existe entre les molécules encapsulées et les nanotubes de carbone sans avoir recours aux effets potentiels d'un dopage.

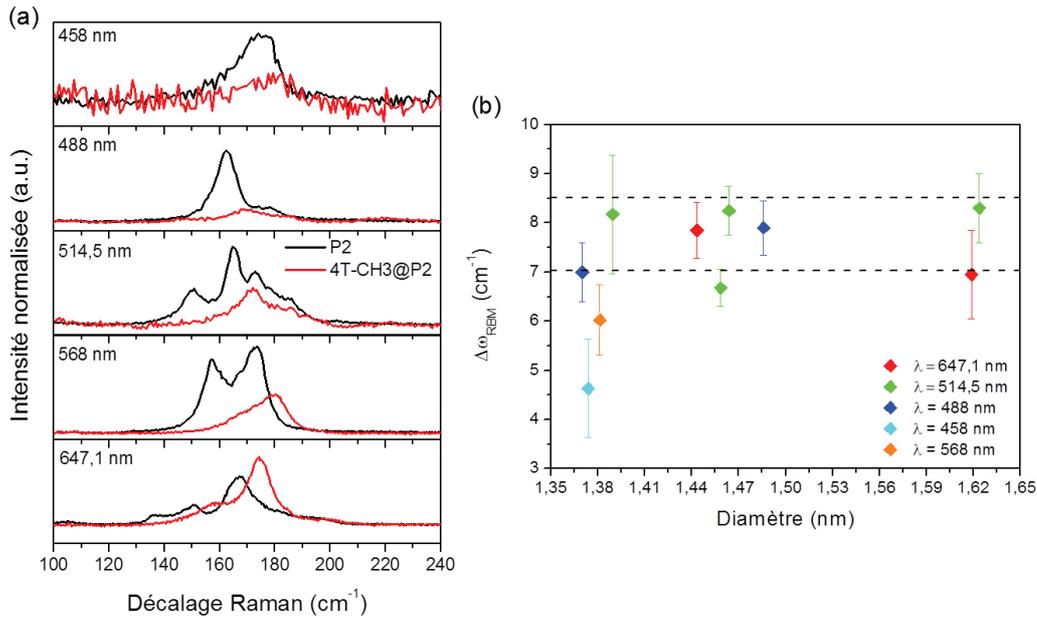


Figure 9.14 – (a) Comparaison des spectres Raman des nanotubes P2 et des systèmes 4T-CH3@P2 à différentes longueurs d'onde dans la gamme des modes radiaux de respiration. (b) Evolution de la fréquence des modes radiaux de respiration $\Delta\omega_{RBM}$ en fonction du diamètre des nanotubes pour les longueurs d'onde de la figure 9.14.a.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 9.14.a qui présente l'évolution des modes de respiration pour l'échantillon P2 à différentes longueurs d'onde, un déplacement des RBM a lieu vers les hautes fréquences quel que soit la longueur d'onde considérée. La figure 9.14.b met en évidence le déplacement des RBM avec l'encapsulation en fonction du diamètre des nanotubes de l'échantillon P2 pour chacune des longueurs d'onde d'excitation laser utilisée. Ce qui en ressort, est que l'amplitude du déplacement relatif $\Delta\omega_{RBM}$ des RBM semble peu influencé par le diamètre et par la longueur d'onde d'excitation laser. En effet, quelque soit la longueur d'onde laser, un déplacement compris entre 7 et 8,5 cm^{-1} , à quelques points particuliers près, est observé pour la gamme de diamètres considérée (1,35 – 1,65 nm).

Dans cette partie, pour déterminer le diamètre des nanotubes étudiés, nous avons utilisé la relation suivante [73] :

$$d = \frac{217,8}{\omega_{RBM} - 15,7} \quad (9.1)$$

Avec d le diamètre des nanotubes en nanomètre et ω_{RBM} la fréquence initiale du RBM dans le nanotube brut en cm^{-1} .

On en déduit alors que le déplacement $\Delta\omega_{RBM}$ des RBM n'est ni affecté par l'évolution du diamètre des nanotubes de carbone, ni par le type de nanotubes étudié, qu'ils soient semi-conducteurs (488 nm, 514,5 nm) ou métalliques (647,1 nm). La figure 9.15, qui présente les mêmes résultats pour différents oligothiophènes, confirme cette tendance observée pour l'encapsulation de molécules de 4T-CH₃. De plus, les déplacements des RBM relevés dans le cadre de l'encapsulation de 4T et de 6T sont très proches de ceux mesurés pour le 4T-CH₃, suggérant de ce fait une influence négligeable pour l'encapsulation du type d'oligothiophène sur les modes de respiration dans cet échantillon. Il apparaît également que certains nanotubes présentent des déplacements relatifs plus faibles (figure 9.15). Toutefois, la grande majorité des modes de respiration subit un déplacement compris entre 7 et 9 cm^{-1} .

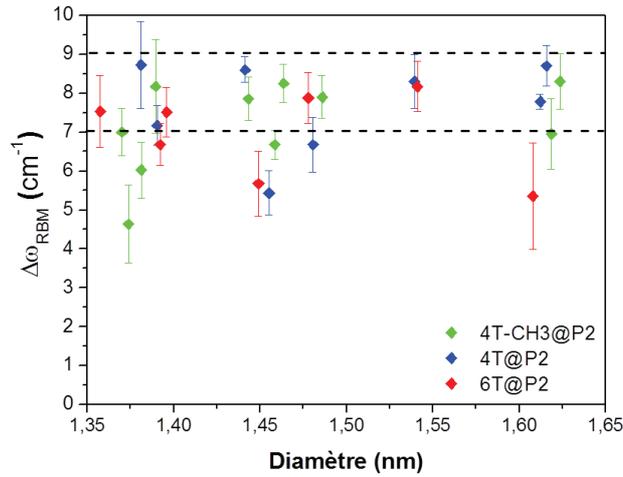


Figure 9.15 – Evolution de la fréquence des modes radiaux de respiration $\Delta\omega_{RBM}$ en fonction du diamètre des nanotubes pour différentes longueurs d'onde et différents oligothiophènes : 4T-CH₃ (vert), 4T (bleu) et 6T (rouge).

Des observations différentes sont faites pour les échantillons de nanotubes de carbone HiPCO et 4T-CH₃@HiPCO. En effet bien qu'un déplacement systématique des RBM vers les hautes fréquences soit mis en évidence sur la figure 9.16.a, il semble ici que l'amplitude du déplacement d'un mode $\Delta\omega_{RBM}$ soit dépendant de sa fréquence de vibration initiale ω_{RBM} dans le nanotube de carbone brut. Par exemple, les modes de fréquence $\omega_{RBM} = 195,2 cm^{-1}$, $\omega_{RBM} = 220,6 cm^{-1}$ et $\omega_{RBM} = 283,3 cm^{-1}$ des nanotubes HiPCO avant encapsulation (spectres acquis à 647,1 nm de la figure 9.16.a) se retrouvent après encapsulation à des fréquences

9.2. INFLUENCE DE L'ENCAPSULATION SUR LES PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DE CARBONE MONO-FEUILLETS : ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN

respectives de $\omega_{RBM}^{\textcircled{a}} = 200,4 \text{ cm}^{-1}$, de $\omega_{RBM}^{\textcircled{b}} = 224 \text{ cm}^{-1}$ et de $\omega_{RBM}^{\textcircled{c}} = 285,7 \text{ cm}^{-1}$. Ce qui correspond à des déplacements de fréquence respectifs de $\Delta\omega_{RBM} = 5,2 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\omega_{RBM} = 3,4 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\omega_{RBM} = 2,2 \text{ cm}^{-1}$. Les nanotubes de carbone associés ont des diamètres de 1,21 nm, 1,06 nm et 0,8 nm respectivement, en accord avec la relation RBM de Araujo et al [73] donnée précédemment. Il semble bien alors que l'amplitude du déplacement soit plus importante pour les fréquences de vibration ω_{RBM} faibles que pour les grandes fréquences de vibration, c'est-à-dire que le déplacement relatif des modes de respiration augmente avec le diamètre des nanotubes. D'autre part, cette tendance est présente quelle que soit la longueur d'onde d'excitation laser considérée, ce qui semble exclure un phénomène photo-induit dans ce cas (figure 9.16.a).

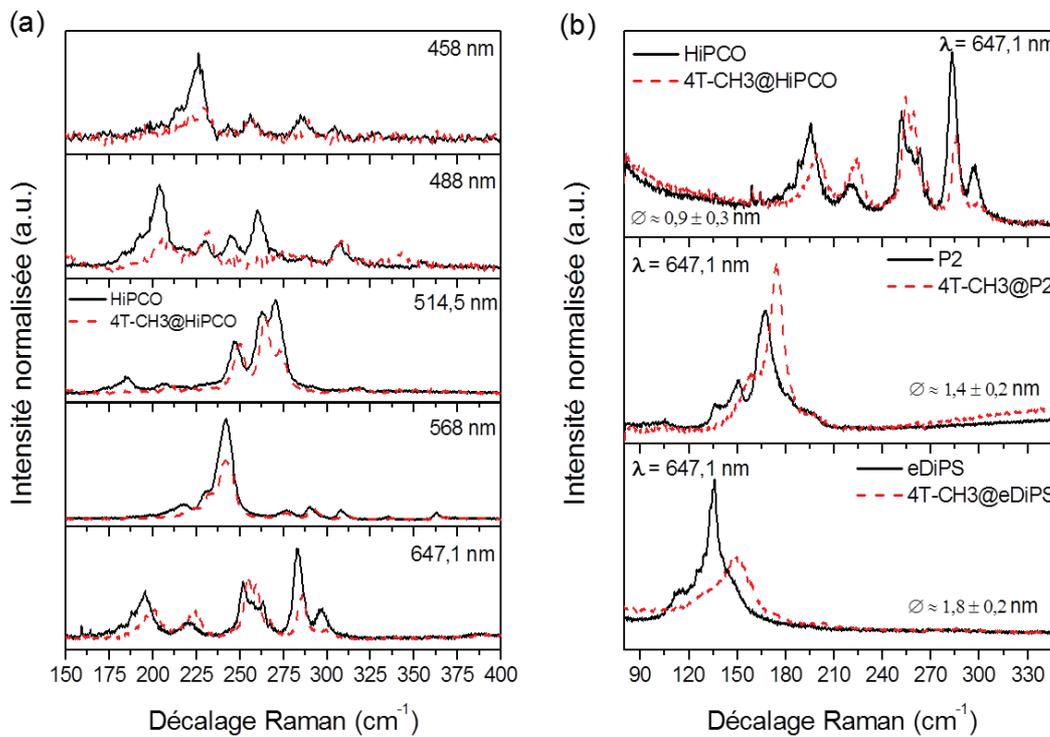


Figure 9.16 – (a) Comparaisons des spectres de diffusion Raman entre l'échantillon de nanotubes de carbone HiPCO et le système encapsulé 4T-CH3@HiPCO pour différentes longueurs d'excitation laser; (b) Comparaisons des spectres avant et après encapsulation pour les échantillons de nanotubes P2, eDiPS et HiPCO de différents diamètres à 647,1 nm.

Cette tendance dans le déplacement en fréquence des RBM en fonction du diamètre des nanotubes de carbone mono-feuillets, qui semble se dessiner dans le cadre de l'encapsulation de 4T-CH3 dans les nanotubes HiPCO, est encore plus spectaculaire si l'on considère des nanotubes de carbone mono-feuillets de diamètres sensiblement plus grands. La figure 9.16.b présente les spectres de diffusion Raman acquis à 647,1 nm des composés P2 et 4T-CH3@P2

($d = 1,4 \pm 0,2$ nm), eDiPS et 4T-CH₃@eDiPS ($d = 1,8 \pm 0,2$ nm) et le composé HiPCO et 4T-CH₃@HiPCO dont les déplacements de RBM ont été discutés préalablement. Sur cette figure, le déplacement des RBM pour les échantillons à base de nanotubes eDiPS après encapsulation est de $\Delta\omega_{RBM} = 14,5$ cm^{-1} ($\omega_{RBM} = 135$ cm^{-1} et $\omega_{RBM}^{\textcircled{a}} = 149,5$ cm^{-1}) pour un diamètre associé de 1,83 nm. Pour les nanotubes P2, on peut suivre sur cette figure deux pics qui se déplacent pour le premier de $\Delta\omega_{RBM} = 8,1$ cm^{-1} ($\omega_{RBM} = 150,9$ cm^{-1} et $\omega_{RBM} = 159$ cm^{-1}) et pour le second de $\Delta\omega_{RBM} = 7,2$ cm^{-1} ($\omega_{RBM} = 167,3$ cm^{-1} et $\omega_{RBM} = 174,5$ cm^{-1}) pour des diamètres respectifs de 1,61 nm et 1,44 nm. Des observations allant dans ce sens ont déjà été faites dans le cadre de l'encapsulation de molécules de PTDCa dans des nanotubes de carbone mono-feuillets [6]. Dans cette étude, un déplacement de 20 cm^{-1} a été mesuré pour des nanotubes de 1,54 nm alors que pour un nanotubes de 1,38 nm le déplacement observé n'est que de 3 cm^{-1} . L'explication du phénomène observé dans ces travaux est que la quantité de matière encapsulée augmente à mesure que le diamètre augmente et conduit alors à une contrainte plus importante sur les parois des nanotubes entraînant des déplacements relatifs plus grands. Leur analyse est en bonne accord avec l'hypothèse que nous avons formulée, à savoir que le déplacement des RBM serait lié au interaction entre les deux systèmes.

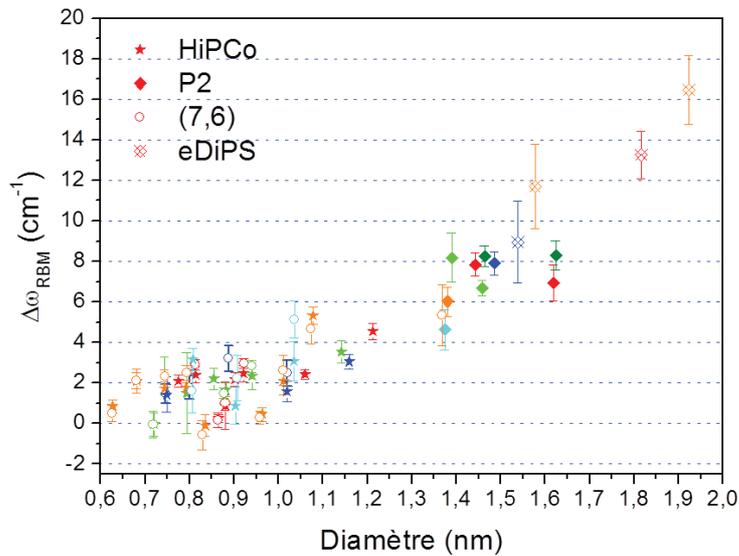


Figure 9.17 – Variation de fréquence des RBM après encapsulation de 4T-CH₃ en fonction du diamètre des nanotubes de carbone remplis. La couleur des icônes est associée à la longueur d'onde du laser utilisé : Rouge (647,1 nm), Orange (568 nm), Vert (514,5 nm), Bleu (488 nm) et cyan (458 nm).

Un bilan de la variation relative de fréquence des modes radiaux de respiration pour les échantillons P2, eDiPS, HiPCO et (7,6) en fonction du diamètre est fait sur la figure 9.17. Cette figure confirme la tendance que nous venons de mettre en avant pour quelques

nanotubes de carbone. En effet, ici une multitude de nanotubes de carbone de diamètres très variés a été considérée. Il en ressort alors assez clairement que le déplacement des modes de respiration est très fortement influencé par le diamètre des nanotubes encapsulés comme nous l'avions supposé plus tôt.

Pour les nanotubes de petits diamètres, typiquement inférieurs à 1 – 1,1 nm, il semble que le déplacement des modes de respiration avec l'encapsulation soit relativement constant. Cette tendance se caractérise sur la figure 9.17 par une sorte de plateau entre 0,7 et 1,1 nm autour de 2 cm^{-1} pour $\Delta\omega_{RBM}$. Un tel comportement a déjà été observé par Cambré et al [53] dans le cadre de l'encapsulation de molécules d'eau dans des nanotubes de carbone mono-feuillets de diamètres variables (figure 9.19). Pour des nanotubes de carbone mono-feuillets de diamètres supérieurs à 1,1 nm, les études combinées de Cambré et al [53] et de Fagan et al [88] qui considèrent également des nanotubes remplis d'eau, montrent que le déplacement $\Delta\omega_{RBM}$ augmente de manière linéaire avec l'augmentation du diamètre sur une gamme allant de 1,1 à 1,6 nm. Encore une fois, nous observons, sur la figure 9.17 relative à notre étude, une tendance tout à fait similaire pour une gamme de diamètre allant de 1,1 à 1,4 nm. Notons toutefois qu'à diamètre équivalent la valeur du déplacement des modes de respiration est supérieur dans notre cas. La proximité des tendances observées pour des systèmes aussi différents que des molécules d'eau très petites et des oligothiophènes dont les dimensions sont nettement plus importantes est remarquable et inattendue. Ces observations dans le cadre de l'encapsulation de molécules d'eau semblent d'ailleurs remettre en cause la nécessité d'un transfert de charge en complément des interactions pour avoir un déplacement des modes de respiration vers les hautes fréquences, comme il a pu être écrit dans certaines publications [85]. Pour les diamètres supérieurs à 1,4 nm, l'interprétation de la figure 9.17 semble un peu moins directe. En effet, il est dans ce cas possible de considérer deux scénarii pour le déplacement relatif des RBM en fonction du diamètre en raison de l'encapsulation présenté figure 9.17. Ces deux scénarii sont alors associés aux deux modèles ou tendances représentés sur les figure 9.18.a et b. Nous les nommerons respectivement par la suite *modèle a* et *modèle b* en lien avec le nom de la figure associée.

Modèle a : Dans ce cas, on peut considérer un déplacement constant autour de 2 cm^{-1} dans la gamme de diamètres 0,7 – 1,1 nm. Ce qui semble être assez légitime au vu des résultats de cette étude et l'est d'autant plus étant donné le très bon accord avec ceux obtenus par Cambré et al [53]. Dans ce *modèle a*, associé à la figure 9.18.a, on considère que le déplacement des modes de respiration augmente linéairement avec le diamètre des nanotubes encapsulés. Ce modèle est une extrapolation pour tous les diamètres des résultats obtenus par Fagan et al [88] dans le cadre de l'encapsulation de molécules d'eau (figure 9.19). Le problème principal de ce modèle vient du fait que les molécules d'eau et les molécules

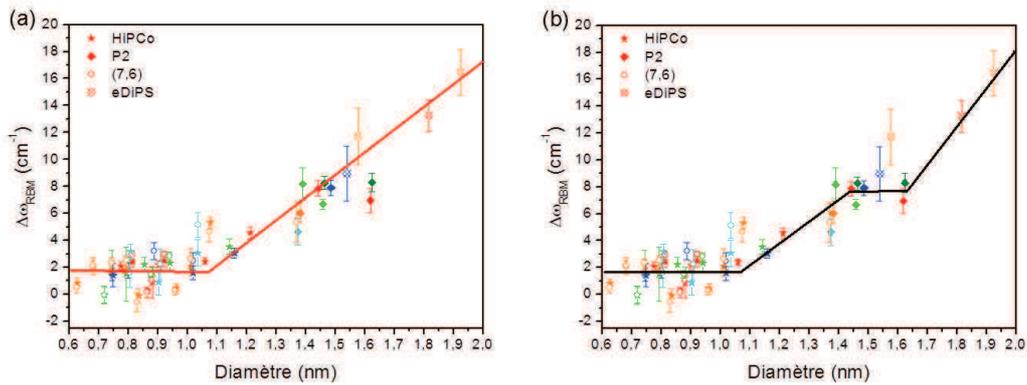


Figure 9.18 – (a) Modèle a : on considère une dépendance linéaire avec le diamètre. (b) Modèle b : on considère un plateau dans la gamme de diamètre 1,4 – 1,6 nm.

de 4T-CH₃ n'ont pas du tout les mêmes dimensions. Il est alors surprenant d'observer par exemple la fin du plateau à un diamètre similaire de 1 – 1,1 nm. D'autre part, il a été montré théoriquement que l'encapsulation d'oligothiophène se faisait de différentes manières en fonction du diamètre [41], ce qui nous conduit à considérer également un second modèle, le *modèle b*.

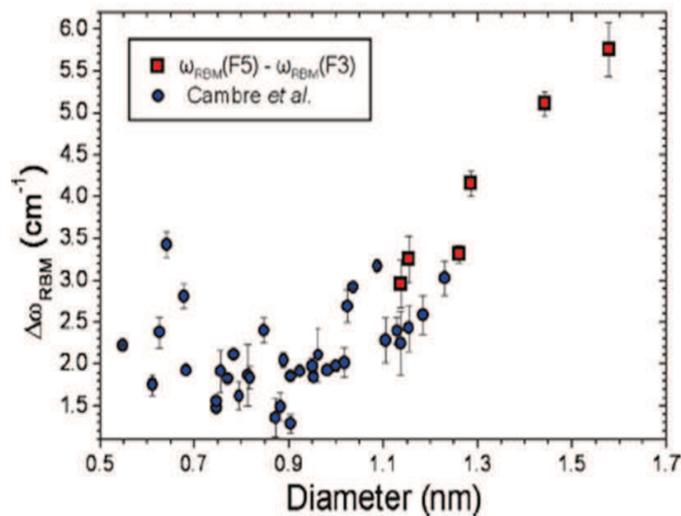


Figure 9.19 – Evolution du déplacement relatif $\Delta\omega_{RBM}$ des modes de respiration avec le diamètre des nanotubes de carbone dans le cadre du confinement de molécules d'eau [88].

Modèle b : Nous allons, pour tenter d'expliquer l'évolution des modes de respiration avec le diamètre des nanotubes en raison de l'encapsulation, également discuter le *modèle b*, associé à la figure 9.18.b. Dans ce modèle, nous allons considérer un déplacement constant dans la

9.2. INFLUENCE DE L'ENCAPSULATION SUR LES PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DE CARBONE MONO-FEUILLETS : ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN

gamme de diamètre 0,7 – 1,1 nm autour de 2 cm^{-1} , à l'image de ce qui a été fait pour le *modèle a*. Dans la gamme 1,1 – 1,4 nm, il paraît ici aussi raisonnable de considérer que l'amplitude du déplacement des modes de respiration $\Delta\omega_{RBM}$ augmente linéairement avec le diamètre des nanotubes. La différence avec le *modèle a* apparaît entre 1,4 et 1,6 nm. En effet, dans ce cas, nous allons considérer que le déplacement des RBM est constant sur toute cette gamme en diamètre.

Pour discuter de cette gamme de diamètres, nous allons revenir sur l'évolution de fréquence des modes de respiration sous l'influence de l'encapsulation de différents oligothiophènes. La figure 9.20 présente cette évolution dans la gamme de diamètres 1,35 – 1,65 nm pour les composés encapsulés par les molécules de 4T-CH₃, 4T et 6T. Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans la section précédente, aucune différence notable ne peut être mise en avant pour l'encapsulation d'autres oligothiophènes que le 4T-CH₃. Ceci ne semble toutefois pas surprenant dans le sens où la seule modification concerne la longueur de chaîne, on attend alors le même type d'interaction. D'autre part, si l'on met de côté certains points particuliers, quelque soit la molécule encapsulée, les déplacements des RBM sont compris entre 6 cm^{-1} et 9 cm^{-1} sur toute la gamme en diamètre considérée. En prenant en compte les barres d'erreurs liées à la mesure de fréquence, on peut supposer que sur la gamme 1,35 – 1,65 nm, $\Delta\omega_{RBM}$ est quasi-constant autour d'une valeur de $7,5 - 8 \text{ cm}^{-1}$. On serait alors en présence d'un second plateau. Pour les nanotubes de diamètres supérieurs à 1,6 nm, l'augmentation de fréquence des modes de respiration semble à nouveau linéaire jusqu'à 1,95 nm, diamètre qui correspond au plus grand nanotube de carbone mono-feuillet mesuré dans cette étude.

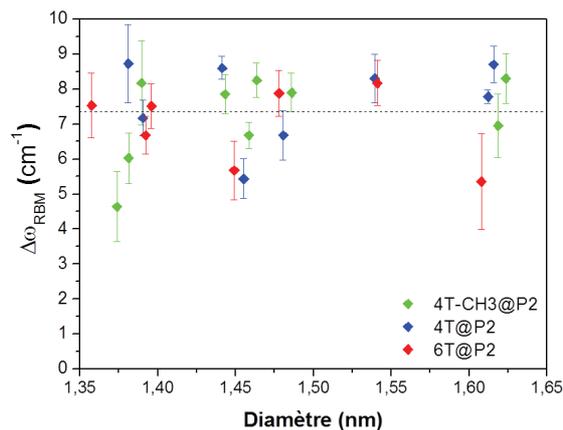


Figure 9.20 – Déplacement relatif $\Delta\omega_{RBM}$ des modes de respiration en fonction du diamètre pour différents oligothiophènes dans la gamme 1,35 – 1,65 nm.

Notre hypothèse pour tenter de comprendre la présence de deux plateaux dans cette courbe de tendance, repose sur des considérations structurales liées à l'encapsulation d'oligo-

thiophène dans les nanotubes de carbone mono-feuillets. Il est montré que pour des nanotubes d'un diamètre inférieur à 1,1 nm, la situation la plus favorable consiste en l'encapsulation d'une molécule unique au centre d'un nanotube de carbone [41]. Cette situation est alors associée à la présence du premier plateau entre 0,7 et 1,1 nm. Dès que le diamètre est supérieur à 1,1 nm, il est prévu que deux molécules s'insèrent préférentiellement face à face sur une même section de tube. Il est également prévu que la distance entre les molécules à l'intérieur du nanotube grandisse à mesure que le diamètre augmente en raison de la plus grande affinité des molécules avec les parois des nanotubes. Pour un diamètre suffisamment grand, que nous estimons autour de 1,4 nm, les molécules ne se voient plus et interagissent uniquement avec les parois du nanotube. C'est à cette configuration que correspondrait le second plateau entre 1,4 et 1,6 nm. Dans la gamme 1,1 – 1,4 nm, les molécules s'éloignent progressivement et interagissent de moins en moins entre elles, augmentant de ce fait l'interaction avec les parois des nanotubes de carbone. Ce phénomène permet de comprendre pourquoi le déplacement des RBM augmente linéairement avec le diamètre des nanotubes de carbone dans cette gamme de diamètre. Pour des diamètres supérieurs à 1,6 nm, il paraît raisonnable de considérer que la quantité de molécules insérable sur une même section de tube passe de deux à trois molécules ou plus, expliquant de ce fait la nouvelle augmentation du déplacement relatif des RBM dans la gamme de diamètres supérieurs à 1,6 nm et allant jusqu'à 1,95 nm. Pour des diamètres supérieurs à 1,95 nm, ni nos résultats expérimentaux ni la littérature ne nous permettent de faire d'hypothèses. Il est toutefois possible qu'un troisième plateau apparaisse pour des diamètres suffisamment grands. Cependant, l'augmentation du diamètre au delà de 2 nm autorise également beaucoup de configurations possibles pour l'encapsulation, ce qui laisse à ce troisième plateau un caractère purement spéculatif.

Conclusion partielle : En résumé, il ressort de cette étude que l'évolution des RBM avec l'encapsulation est intimement liée à la quantité de matière présente à l'intérieur des nanotubes de carbone. Plus particulièrement, il semble même que les deux plateaux dans l'amplitude du déplacement des modes de respiration avec le diamètre (0,7 à 1,1 nm et 1,4 à 1,6 nm) soient liés respectivement à l'encapsulation d'une chaîne isolée ou de deux chaînes parallèles de 4T-CH₃ sur une même section de tube, comme nous le considérons dans le *modèle b*.

9.2.3 Effet de l'interaction sur l'intensité des modes radiaux de respiration des nanotubes de carbone

Comme nous avons pu l'observer, en plus d'un déplacement systématique de fréquence, les modes de respiration subissent également une modification d'intensité suite à l'encapsu-

lation. Plusieurs hypothèses peuvent venir expliquer cette tendance :

- un déplacement des fenêtres de résonance des nanotubes de carbone ;
- un transfert de charge ;
- les conséquences d'une interaction limitant les vibrations radiales des nanotubes de carbone.

Un déplacement en énergie des fenêtres de résonance des nanotubes de carbone a déjà été observé par Wenseleers et al [89] dans le cadre de l'encapsulation de molécules d'eau deutérée (D_2O). Pour un nanotube (10,5) vide, la fenêtre de résonance est centrée autour de 1,585 eV. Une fois le même tube rempli par des molécules de D_2O , la fenêtre de résonance se déplace autour d'une valeur de 1,57 eV. L'énergie de résonance est en conséquence diminuée de 0,015 eV. En terme de spectroscopie Raman, le déplacement de la fenêtre de résonance peut expliquer en partie une variation d'intensité. Cependant, en complément, on pourrait imaginer que le déplacement de la résonance puisse également se traduire par l'apparition de nouveaux modes associés à de nouveaux nanotubes qui n'étaient pas initialement en résonance. Or aucune des observations expérimentales de notre étude ne vient mettre en avant ce type de comportement, seuls des déplacements de fréquence sont observables sans toutefois avoir apparition de nouveaux modes. Il n'est toutefois pas surprenant qu'un déplacement de l'ordre de 0,02 eV de l'énergie de résonance ne soit pas suffisant pour sonder des nanotubes dont l'énergie de résonance était initialement lointaine. Par contre, il est possible que ce déplacement aussi faible soit-il, puisse conduire à l'augmentation ou la diminution d'intensité du signal Raman lié à certains nanotubes pour lesquels l'énergie laser est déjà proche de leur résonance. En effet, il faut garder en tête que les fenêtres de résonance des modes de respiration sont larges de quelques centièmes d'eV à la dizaine d'eV.

Dans le cadre de l'encapsulation des nanotubes de carbone P2 par les molécules de 4T-CH₃, l'évolution de l'intensité des modes de respiration avec l'encapsulation peut suggérer un phénomène photo-induit. En effet, en accord avec la figure 9.21, l'intensité des RBM pour les spectres acquis à 647,1 nm semble en grande partie conservée et paraît même pour certains modes augmentée dans l'échantillon hybride 4T-CH₃@P2 par rapport aux mêmes modes dans l'échantillon de nanotubes vides P2. En revanche, à 488 nm et à 458 nm, l'intensité des modes de respiration est fortement diminuée suite à l'insertion de 4T-CH₃. Au vu de ces résultats, il semblerait que loin de la résonance optique de la molécule les modes de respiration gardent une intensité du même ordre ou légèrement supérieure dans le système hybride. A l'inverse, quand on s'approche de l'énergie de résonance optique du 4T-CH₃, les modes de respiration voient leur intensité considérablement diminuée. Cette observation serait alors en accord avec un phénomène de transfert de charge photo-induit proche de la longueur d'onde de résonance des molécules encapsulées, comme responsable de la variation d'intensité des RBM. Des observations conduisant à la même conclusion sont faites pour les échantillons

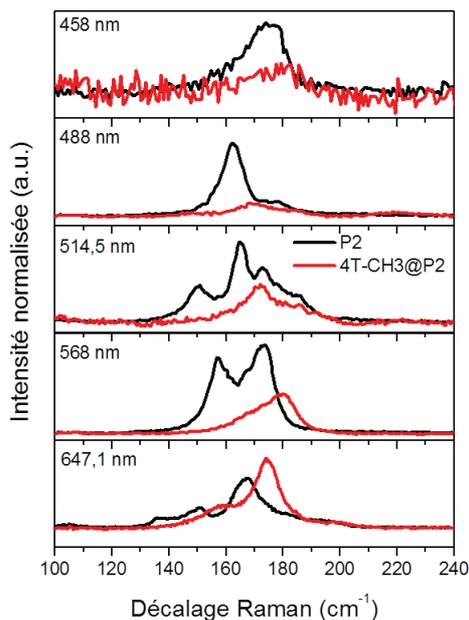


Figure 9.21 – Comparaison des spectres Raman des échantillons P2 et 4T-CH3@P2 dans la gamme de RBM à différentes longueurs d'onde.

hybrides à base de nanotubes de carbone eDiPS.

Sur les spectres acquis à 568 nm et à 514,5 nm (figure 9.21) les modes de respiration voient leur intensité diminuer au moins de moitié. La diminution d'intensité des RBM pour les nanotubes sondés à 514,5 nm est également cohérent avec un processus photo-induit. Toutefois, celle observée à 568 nm ne s'accorde pas parfaitement avec cette hypothèse, dans le sens où cette longueur d'onde est plus proche de 647,1 nm que de la résonance de la molécule de 4T-CH3 encapsulée mesurée par diffusion Raman autour de 470 nm. Une autre piste s'ouvre si l'on s'intéresse au type de nanotubes sondés en fonction de la longueur d'onde. A 647,1 nm les nanotubes P2 sondés sont en très grande majorité des nanotubes de carbone métalliques, en accord avec le diagramme de Kataura pour des nanotubes de carbone de diamètres compris entre 1,2 et 1,6 nm. Il serait alors possible d'associer le gain d'intensité aux nanotubes métalliques. A l'inverse, pour les autres longueurs d'ondes, la contribution majoritaire au signal Raman vient des nanotubes de carbone semi-conducteurs. Dans ce cas, c'est une chute d'intensité qui est observée. Il ressort de cette analyse que que la variation d'intensité des modes de respiration semble dépendre des propriétés électroniques (semi-conducteur/métal) des nanotubes de carbone.

Afin d'appuyer cette hypothèse et de définitivement réfuter un possible effet photo-induit, nous avons fait des mesures de spectroscopie Raman à des longueurs d'onde éloignées

de la résonance des molécules de 4T-CH₃ encapsulées. D'autre part, ces longueurs d'onde ont été choisies pour sonder de manière séparée des nanotubes de carbone semi-conducteurs et métalliques. Pour les nanotubes P2 et l'échantillon hybride 4T-CH₃@P2, la longueur d'onde d'excitation laser a été choisie autour de 890 nm, afin de ne sonder que des nanotubes de carbone semi-conducteurs (figure 9.22.a). On observe sur cette figure une nette diminution d'intensité des modes de respiration. Il semble en conséquence que le phénomène responsable de la chute d'intensité des modes de respiration ne soit pas de nature photo-induite en raison du grand éloignement de la résonance de la molécule de 4T-CH₃ par rapport à la longueur d'onde d'excitation laser. En revanche, comme il a été mentionné ces nanotubes de carbone semi-conducteurs voient l'intensité de leurs RBM diminuée, en accord avec l'hypothèse faite au dessus. Les spectres Raman des nanotubes de carbone eDiPS et l'échantillon 4T-CH₃@eDiPS ont été acquis à 830 nm pour isoler uniquement les nanotubes de carbone métalliques (figure 9.22.b). A l'inverse ici, les modes de respiration subissent une augmentation d'intensité importante. Nous avons donc une augmentation d'intensité qui apparaît pour des nanotubes métalliques. Ces deux résultats, viennent appuyer l'hypothèse suggérant que l'interaction est différente que l'on considère des nanotubes de carbone métalliques ou semi-conducteurs.

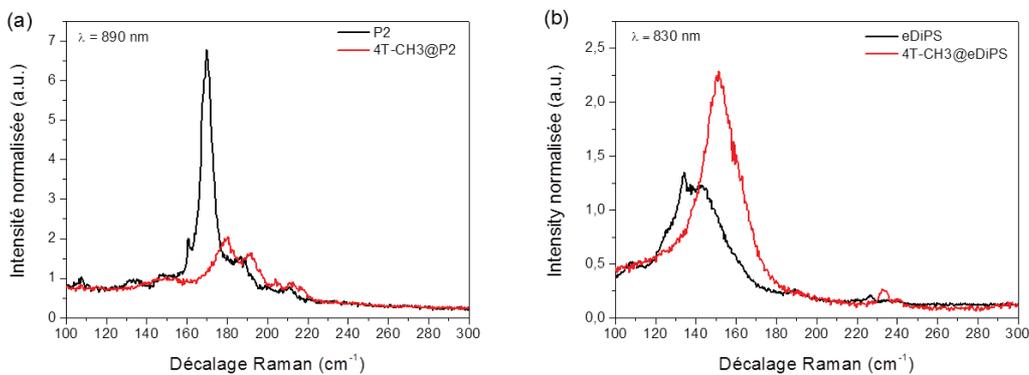


Figure 9.22 – Comparaisons des spectres Raman dans la gamme de RBM pour les échantillons : (a) P2 et 4T-CH₃@P2 à 890 nm (nanotubes semi-conducteurs) ; (b) eDiPS et 4T-CH₃@eDiPS à 830 nm (nanotubes métalliques).

L'étude de la variation d'intensité entre les nanotubes de carbone HiPCO et les systèmes hybrides 4T-CH₃@HiPCO devait venir étayer notre hypothèse, mais semble nettement plus complexe. En effet, en se penchant plus en détails sur les figures 9.23.a et b, il ressort que des nanotubes semi-conducteurs présentent une augmentation d'intensité et que pour certains nanotubes métalliques on observe une diminution d'intensité, ce qui ne s'accorde pas correctement avec les observations faites sur les nanotubes P2 et eDiPS et l'interprétation qui en découle. Toutefois, ces nanotubes ayant une distribution en diamètre relativement large, pour

chaque longueur d'onde, le signal est une addition des contributions de nanotubes de carbone semi-conducteurs et métalliques. Or, la normalisation est faite sur la bande G^+ qui est dans ce cas systématiquement associée aux nanotubes de carbone semi-conducteurs. Il en découle que des erreurs dans les intensités relatives liées à la normalisation peuvent apparaître. Il paraît alors raisonnable de ne pas remettre en cause le raisonnement fait précédemment.

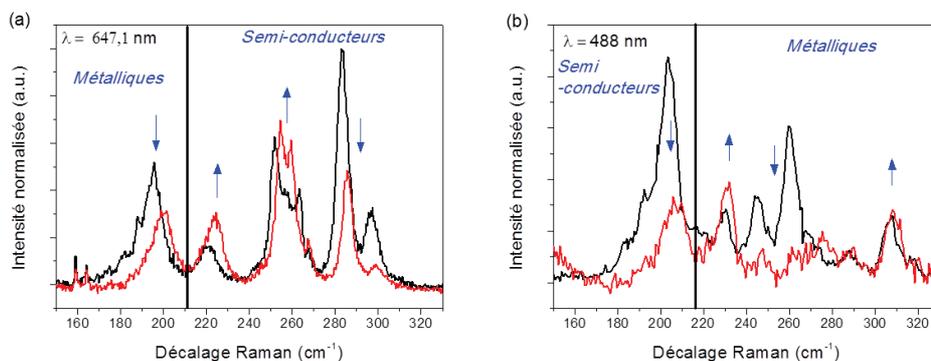


Figure 9.23 – Comparaisons des spectres Raman des échantillons HiPCO et 4T-CH₃@HiPCO dans la gamme de RBM : (a) Hors résonance du 4T-CH₃ à 647,1 nm ; (b) Proche de la résonance du 4T-CH₃ à 488 nm.

Conclusion partielle : L'étude du rapport d'intensité $I_{RBM-\text{@}}/I_{RBM}$ entre l'intensité des modes de respiration après et avant encapsulation ne nous a pas permis de mettre à jour une dépendance avec les propriétés électroniques des nanotubes de carbone tout en réfutant un possible effet photo-induit. Il apparaît que l'interaction semble différente entre les molécules de 4T-CH₃ et les nanotubes de carbone métalliques ou semi-conducteurs. Nous n'avons par contre pas pu trancher quant à la nature de cette interaction qui peut à priori correspondre à un transfert de charge ou à des interaction de type van der Waals. Il n'est toutefois pas exclus que des effets plus fins régissent le comportement de l'évolution d'intensité des modes de respiration, comme une dépendance avec la chiralité des nanotubes de carbone par exemple. Cependant, la mise en évidence de tels effets passe nécessairement par l'étude de l'encapsulation sur des nanotubes de carbone individualisés et isolés.

9.2.4 Influence des défauts structuraux des nanotubes de carbone sur l'encapsulation

Dans la partie consacrée à l'intercalation de rubidium dans les faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillets, nous avons pu mettre en évidence que la présence de défauts structuraux était un facteur clé pour la compréhension des phénomènes observés. Dans la

continuité, nous allons tenter d'étudier les effets de la présence de défauts structuraux dans les parois des nanotubes sur l'encapsulation de molécules photo-actives.

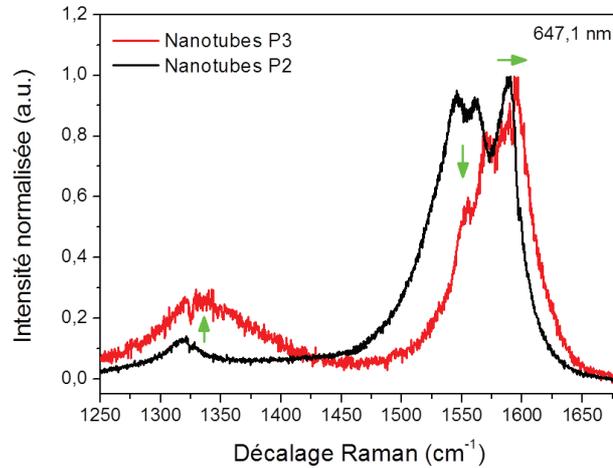


Figure 9.24 – Comparaison des spectres Raman des nanotubes P2 et P3 dans la gamme de fréquences 1250 – 1680 cm^{-1} .

L'étude de l'influence des défauts structuraux va consister en la comparaison des effets de l'encapsulation sur les nanotubes P3 avec ce que nous avons déjà pu montrer pour les nanotubes P2. Rappelons simplement que la seule différence entre les nanotubes de carbone P2 et P3 vient du fait que les nanotubes P3 n'ont pas subi de recuit de guérison suite à l'étape de purification. En conséquence, les nanotubes P3 présentent une quantité de défauts structuraux nettement supérieure à celle présente dans les nanotubes P2. Cette particularité est vérifiée expérimentalement sur la figure 9.24. En effet, sur cette dernière, la bande D de défauts, associée à la présence de défauts structuraux est plus intense et plus large pour les nanotubes P3 que pour les nanotubes P2 et comporte plusieurs composantes. La première contribution à la même fréquence et plus intense serait liée aux défauts structuraux plus nombreux et la composante à plus haute fréquence pourrait être en accord avec des défauts chargés correspondant à un dopage local de type p des parois des nanotubes [90]. D'autre part, il apparaît clairement que la bande G se situe à plus haute fréquence dans les nanotubes P3 par rapport à celle des nanotubes P2. On peut l'expliquer par la perte du caractère métallique des nanotubes de carbone P3 sondés à 647,1 nm, en raison de la présence de défauts de surface qui conduisent à la diminution de la longueur de conjugaison des électrons π sur les parois, affaiblissant de ce fait le couplage électron/phonon responsable de la baisse de fréquence des modes tangentiels dans les nanotubes métalliques. Un autre élément permettant d'affirmer la diminution du couplage électron/phonon est la perte de la résonance de Breit-Wigner-Fano révélée par l'atténuation de l'asymétrie pour les modes tangentiels de plus basses fréquences. Un raisonnement similaire peut se faire pour expliquer le déplacement des modes G des

nanotubes semi-conducteurs en considérant que la présence de défauts agit localement comme un dopage p des parois de ces derniers. Il est alors assez clair, à partir de ces observations, que les nanotubes P3 présentent une quantité de défauts beaucoup plus importante que les nanotubes P2. Ce point sera également discuté ultérieurement par XPS.

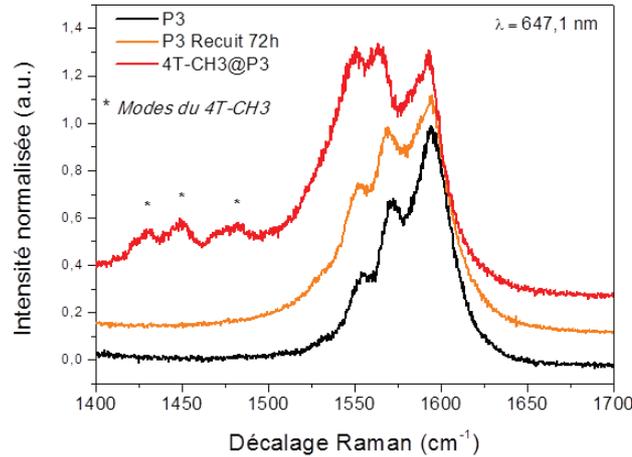


Figure 9.25 – Comparaison des spectres Raman des nanotubes P2 et P3 dans la gamme de fréquences $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$.

La figure 9.25 compare les spectres des nanotubes de carbone P3, des échantillons hybrides 4T-CH3@P3 et des nanotubes P3 ayant subi le même processus que les nanotubes encapsulés, à une longueur d'onde d'excitation laser de 647,1 nm. Les nanotubes sondés sont alors métalliques. Il apparaît assez nettement qu'après encapsulation par les molécules de 4T-CH3, le profil de Breit-Wigner-Fano des nanotubes métalliques est restauré. En revanche, le profil de BWF n'est pas présent que ce soit dans l'échantillon de nanotubes P3 ou celui de nanotubes P3 recuits. En conséquence, nous pouvons mettre de côté le fait que les observations faites ici sont induites par le chauffage au moment de l'étape de fonctionnalisation, et une potentielle guérison des défauts en raison de celui-ci. Ces modifications sont alors associées à la présence des molécules en contact avec les nanotubes de carbone. Il semble donc que la fonctionnalisation ait pour effet de rendre aux nanotubes de carbone leur caractère métallique perdu en raison de l'abondance de défauts structuraux.

La figure 9.26 montre le déplacement du mode G^+ avec l'encapsulation de 4T-CH3, respectivement pour les nanotubes de carbone P2 et P3. Comme nous l'avons déjà discuté, le déplacements $\Delta\omega_{G^+}$ des modes G dans le cas des nanotubes P2 est systématiquement positif, suggérant de ce fait un faible transfert de charge de type n compensé par la renormalisation de l'énergie de phonon. A l'inverse, on observe tout de suite sur la figure 9.26 que le déplacement pour les nanotubes de carbone P3 est systématiquement négatif, quelque soit la longueur

d'onde d'excitation laser. On est donc en présence d'un comportement tout à fait différent. Notons que la seule modification entre les deux échantillons est la quantité de défauts. Il semble alors légitime de penser que la modification de comportement des modes G est une résultante de la présence de défauts dans les parois carbonées des nanotubes.

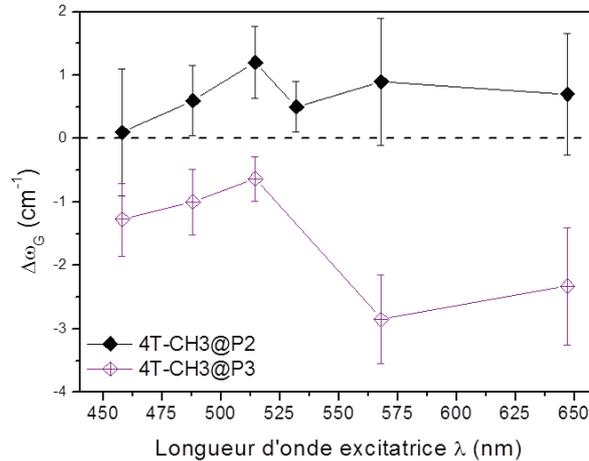


Figure 9.26 – Evolution du déplacement relatif $\Delta\omega_G$ des modes tangentiels avec l'encapsulation pour les échantillons P3 et 4T-CH3@P3 en fonction de la longueur d'onde.

L'absence de références bibliographiques traitant de ce point particulier ne nous permet pas de nous appuyer sur des observations antérieures. Nous allons toutefois faire des hypothèses pour tenter d'expliquer la dépendance des modes tangentiels avec la présence de défauts. A partir de tous les résultats discutés précédemment dans ce manuscrit, cette modification dans le comportement des modes tangentiels semble également aller dans le sens d'un dopage ou transfert de charge dans l'échantillon 4T-CH3@P3. Si l'on s'appuie sur l'analyse faite dans le cadre de l'intercalation de rubidium, il semblerait que les défauts structuraux, principalement oxygénés agissent comme une sorte de piège pour les espèces donneuses d'électrons. Pour le comprendre, on peut intuitivement penser que les défauts structuraux oxygénés dans les parois des nanotubes de carbone engendrent des défauts de charges δ^+ localisés sur ces derniers à la surface des nanotubes. L'idée est alors que les molécules d'oligothiophène, ayant un caractère donneur d'électron à l'image du rubidium (toute proportion gardée), se localisent préférentiellement sur les défauts présentant un déficit d'électrons et de ce fait localement dopés p. Ce faisant, un transfert de charge important venant compenser ce manque de charge est alors envisageable. Deux scénarii peuvent dans ce cas venir expliquer le déplacement vers les basses fréquences des modes tangentiels dans le cas des nanotubes P3.

- Le transfert de charge est plus important à cause de la présence des défauts structuraux, que dans le cadre de nanotube sans défauts (P2), électriquement neutres et

n'ayant de ce fait aucune charge à compenser. L'augmentation du dopage venant ici prendre le pas sur le phénomène de renormalisation de l'énergie de phonon qui domine pour des dopages plus faibles. Cependant, l'étude de Geng et al [46] sur les molécules de P3HT semble indiquer une diminution des effets du transfert de charge à mesure que la quantité de défauts structuraux augmente, ce qui fait perdre beaucoup de crédit à cette hypothèse.

- Le transfert de charge localisé, sans être nécessairement plus important, permet de rendre aux nanotubes de carbone leur caractère métallique perdu en raison de la présence massive de défauts structuraux. Pour les nanotubes de carbone semi-conducteur le transfert de charge entre les molécules et les parois irait compenser le dopage p local des nanotubes causé par les défauts. Dans les deux cas le couplage électron/phonon s'en trouverait restauré amenant à la diminution de fréquence observée après encapsulation.

La figure 9.27 présente les déplacements des modes de respiration dans le cadre de l'encapsulation de 4T-CH3 dans les nanotubes de carbone P3, comparés à ceux observés pour les nanotubes de carbone P2 encapsulés par les mêmes molécules. Il semble ici que la présence de défauts structuraux n'ait pas de réelle influence sur le déplacement des modes de respiration. En effet, les déplacements $\Delta\omega_{RBM}$ pour les nanotubes de carbone P3 après encapsulation paraissent, à l'image des nanotubes P2, constants sur la gamme de diamètres considérée. Ils se situent majoritairement entre 7 et 9 cm^{-1} comme vu jusque là pour ce type de nanotubes. D'autre part, encore une fois, aucun effet particulier n'est mis en évidence en faisant varier la longueur d'onde d'excitation laser.

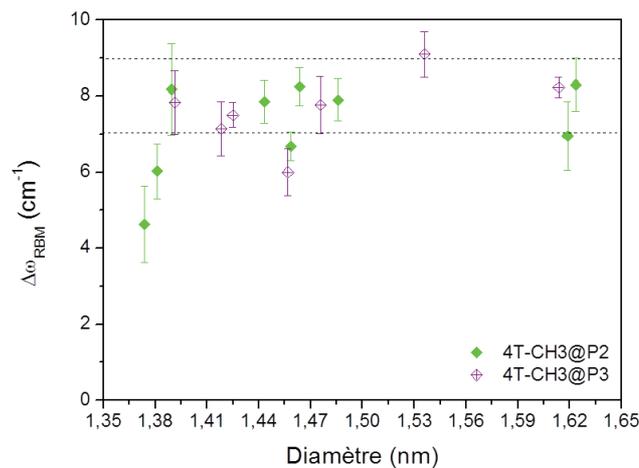


Figure 9.27 – Evolution du déplacement relatif $\Delta\omega_{RBM}$ des modes de respiration avec l'encapsulation pour les échantillons P3 et 4T-CH3@P3 dans la gamme de diamètre 1,35 - 1,65 nm.

Conclusion partielle : Il apparaît assez clairement au vue de cette étude que les défauts structuraux jouent un rôle non négligeable dans les propriétés des systèmes hybrides. D'autre part, à partir de ces résultats, il semblerait que le déplacement des modes de respiration ne soit pas provoqué par un transfert de charge. En effet, le déplacement de modes tangentiels dans le cas des nanotubes P3 indique un dopage de type n des nanotubes de carbone avec l'encapsulation de molécules 4T-CH3 du même ordre ou plus important que pour les nanotubes P2. Or nous venons de mettre en évidence que les modes de respiration étaient influencés dans les mêmes proportions et suivent la même tendance dans l'échantillon 4T-CH3@P3 que dans l'échantillon 4T-CH3@P2, quelques soient les nanotubes considérés dans la gamme de diamètre 1,4 – 1,6 nm. Il en ressort alors que le déplacement des RBM serait uniquement une conséquence des interactions des molécules encapsulées avec les parois des nanotubes de carbone mono-feuillets.

Une hypothèse permet alors de concilier les observations faites sur les modes tangentiels et les RBM :

Les molécules de 4T-CH3 sont attirées préférentiellement par les défauts chargés. La présence des molécules dans l'environnement local de ces défauts ayant pour effet de les guérir par un transfert d'électrons se faisant des molécules vers les nanotubes de carbone. Une fois les défauts éliminés (en terme de charge), les nanotubes P3 serait électriquement similaires aux nanotubes P2, et l'encapsulation se déroulerait de manière identique.

9.3 Discussion de l'encapsulation par d'autres techniques expérimentales

9.3.1 Etude d'un potentiel transfert d'excitation photo-induit par mesures de photoluminescence

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la photoluminescence des nanotubes de carbone HiPCO et des systèmes hybrides 4T-CH3@HiPCO en excitant les nanotubes et les molécules de manière séparée. L'intérêt est ici d'étudier, avec une technique complètement différente de la spectroscopie de diffusion Raman, les modifications des propriétés optiques engendrées par l'encapsulation de molécules photo-actives, notamment dans le but d'observer un potentiel transfert d'énergie photo-induit supposé dans des études précédentes [40, 41].

La figure 9.28 présente le spectre d'émission des nanotubes HiPCO dispersés dans de

l'éthanol dans la gamme de longueur d'onde 950 – 1300 nm (E_{11}^S). La longueur d'onde du laser utilisé pour l'excitation est de 660 nm, longueur d'onde qui permet l'excitation de la transition E_{22}^S des nanotubes de carbone de cet échantillon. Plusieurs pics de photoluminescence peuvent être observés. Nous avons alors tenté d'assigner ces contributions aux nanotubes qui en sont responsables. Suite à l'ajustement du signal expérimental d'émission, nous trouvons dans notre échantillon de nanotubes HiPCO dans la gamme de longueur d'onde considérée, des nanotubes (7,5), (10,2), (8,4), (7,6), (8,6), (9,5), (10,3) et (11,1), ce qui est en bon accord avec les mesures antérieures de [91,92] sur ce même type de nanotubes.

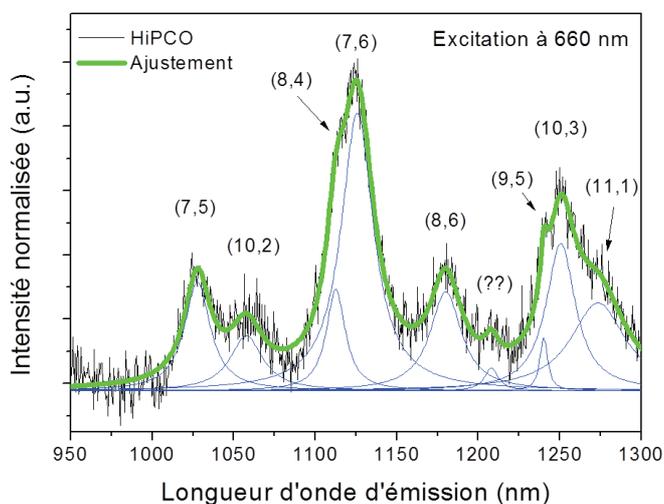


Figure 9.28 – Spectre de photo-luminescence des échantillons de nanotubes HiPCO excités sur la transition E_{22}^S à 660 nm et collectés dans la gamme 950–1300 nm. Les différentes contributions sont ajustées et attribuées en accord avec les études de Bachilo et al [91, 92].

La mesure de photoluminescence des échantillons hybrides 4T-CH3@HiPCO dispersés dans de l'éthanol à également été faite à 660 nm (figure 9.29.a et b). Cette longueur d'onde étant éloignée de celle de résonance des molécules de 4T-CH3, nous attendons du signal qu'il soit uniquement lié aux contributions intrinsèques des nanotubes de carbone. Cette mesure permet en ce sens de normaliser l'intensité de luminescence afin de discuter d'éventuels changements d'intensité après encapsulation pour une excitation plus proche de la résonance de la molécule. La normalisation a été faite sur la contribution la plus intense associée à l'émission des nanotubes de carbone (7,6). Cette nécessité de normaliser vient du fait que la quantité de matière encapsulée est difficile à estimer et n'est en conséquence pas bien connue. Obtenir des solutions contenant la même quantité massique de nanotubes s'est alors avéré impossible, ne permettant pas de travailler proprement sur les intensités absolues. Bien que le fait de normaliser nous permette de discuter les différences avec les spectres d'émission obtenus à une longueur d'onde plus faible, le point négatif vient du fait que nous ne pouvons

pas dans ce cas observer les effets sur l'intensité, uniquement liés à l'encapsulation. Or on peut tout à fait imaginer que la luminescence des nanotubes dans le système hybride, pour une excitation loin de la résonance de la molécule encapsulée, soit fortement diminuée en raison des interactions entre les deux systèmes.

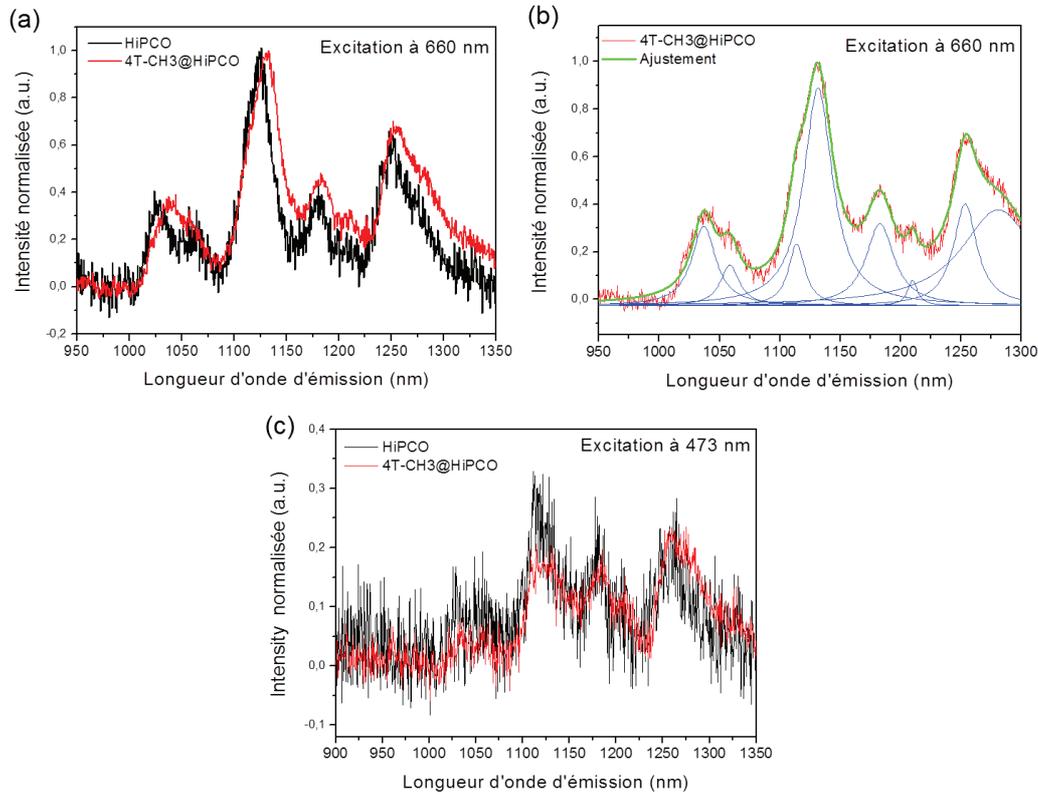


Figure 9.29 – (a) Comparaison des spectres de photo-luminescence des échantillons HiPCO et 4T-CH3@HiPCO excités à 660 nm. (b) Spectre de photo-luminescence des échantillons 4T-CH3@HiPCO excités sur la transition E_{22}^S à 660 nm. (c) Comparaison des spectres de photo-luminescence des échantillons HiPCO et 4T-CH3@HiPCO excités à 473 nm.

La figure 9.29.a présente la comparaison des spectres d'émission normalisés sur la contribution de nanotubes (7,6) des nanotubes de carbone HiPCO et des systèmes hybrides 4T-CH3@HiPCO pour une longueur d'onde d'excitation de 660 nm dans la gamme 950–1300 nm. Ce qui en ressort est l'observation systématique d'un déplacement vers les grandes longueurs d'onde des énergies d'émission, en accord avec les résultats des mesures d'absorption UV-Visible présentés plus tôt. L'ajustement de la figure 9.29.b réalisé sur le signal d'émission de l'échantillon 4T-CH3@HiPCO confirme le déplacement des énergies d'émission que nous venons d'observer graphiquement. En accord avec l'assignement des contributions qui a été fait précédemment, il semble par exemple que la longueur d'onde d'émission du nanotube (7,5), initialement située à 1028 nm dans l'échantillon de nanotubes HiPCO vides, se déplace de 9 nm pour être mesurée finalement à 1037 nm dans l'échantillon hybride. Ce

déplacement important reste toutefois marginal. Pour la majorité des autres nanotubes, la longueur d'onde d'émission est déplacée de 2 à 5 nm suite à l'encapsulation comme en atteste le tableau 9.1. Seul le nanotube (10,2) ne présente pas de modification de longueur d'onde d'émission notable puisque la variation mesurée est simplement de 0,8 nm.

	(7,5)	(10,2)	(8,4)	(7,6)	(8,6)	(??)	(9,5)	(10,3)
HiPCO (nm)	1028	1058	1112,5	1126,5	1180	1208	1240	1250,6
$\Delta\lambda$ (nm)	9	0,8	1,7	5,3	3,2	2	⊙	3,2

Table 9.1 – Déplacement de la longueur d'onde d'émission des nanotubes HiPCO avec l'encapsulation.

La figure 9.29.c présente la comparaison des spectres d'émission normalisés des nanotubes de carbone HiPCO et des systèmes hybrides 4T-CH₃@HiPCO dans la gamme 950–1300 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 473 nm proche de l'absorption optique des molécules encapsulées. La présence d'un signal d'émission pour une excitation proche de la résonance de la molécule pourrait faire penser à un transfert d'énergie étant donné que l'on n'excite pas les transitions électroniques des nanotubes considérés plus haut. Cependant des contributions tout à fait similaires sont également observables pour les nanotubes vides à 473 nm. En réalité, aucune modification significative n'est mise en évidence en terme d'intensité entre les nanotubes vides et l'échantillon encapsulé. Bien que la discussion de l'évolution de l'intensité soit délicate à cause des raisons discutées plus haut, nous attendions tout de même une modification significative du signal de photoluminescence qui pourrait être le signe d'un transfert d'énergie proche de la longueur d'onde d'excitation de la molécule de 4T-CH₃. L'absence de différence observée ici, semble remettre en cause la possibilité d'un tel phénomène photo-induit se produisant dans les systèmes hybrides de 4T-CH₃ encapsulés dans les nanotubes de carbone.

9.3.2 Validation par HRTEM du modèle d'organisation des molécules de 4T-CH₃ en fonction du diamètre des nanotubes de carbone mono-feuillets

Nous allons tenter dans cette partie de valider les hypothèses structurales conduisant au *modèle b* pour expliquer le déplacement $\Delta\omega_{RBM}$ particulier des modes de respiration en fonction du diamètre des nanotubes de carbone. Dans ce modèle, nous considérons que les deux plateaux observés dans la courbe de tendance de $\Delta\omega_{RBM}$ sont une conséquence de la présence d'une chaîne isolée pour les nanotubes de diamètres inférieurs à 1,1 nm ou de celle de deux chaînes se faisant face sur une même section de nanotube pour des diamètres compris entre 1,1 et 1,6 nm.

La figure 9.30.a présente une image HRTEM de deux nanotubes fonctionnalisés par le diméthylquaterthiophène issus de l'échantillon 4T-CH3@P2. Cette image montre des nanotubes de différents diamètres. Le plus gros des deux nanotubes a un diamètre de $1,4 \pm 0,1$ nm tandis que le plus petit a un diamètre de $0,8 \pm 0,1$ nm, en accord avec les profils de la figure 9.30.b et de la figure 9.30.c respectivement. Pour le nanotube d'un diamètre de 0,8 nm, un seul contraste aligné le long de l'axe du tube est observable sur la figure 9.30.a et un minimum unique l'est entre les parois sur le profil correspondant (figure 9.30.c). Il paraît donc raisonnable de dire que le nanotube est efficacement rempli et qu'une seule chaîne s'insère au centre du nanotube. Ce résultat vient confirmer encore une fois l'encapsulation des composés dont les tubes sont de petits diamètres, avec dans ce cas de figure les molécules qui s'insèrent de manière isolée et alignées en position centrale dans le tube. Pour le nanotube de carbone dont le diamètre a été estimé à $1,4 \pm 0,1$ nm, la situation est différente. En effet, dans ce cas, il n'y a plus un mais deux contrastes à l'intérieur des parois du tube, comme on peut le voir sur la figure 9.30.a. Une fois encore, le profil associé (figure 9.30.b) laisse peu de doutes quant à la présence de deux chaînes parallèles à l'intérieur du nanotubes, révélées par la présence de deux minimums dans le profil. La distance mesurée entre la chaîne et la paroi de droite est environ de $4 \pm 0,5$ Å. La chaîne de gauche semble un peu plus éloignée de sa paroi et se situe à une distance d'environ $4,5 \pm 0,5$ Å. La distance inter-chaînes dans ce nanotube de carbone est mesurée autour de $5 \pm 0,5$ Å. Ces résultats sont cohérents avec les prédictions théoriques présentées précédemment [41].

La figure 9.31.a présente une image HRTEM d'un nanotube isolé issu de l'échantillon 4T-CH3@P2. Nous pouvons observer que ce nanotube subit une variation de section sur sa longueur. Dans la partie dont la section est la plus grande, le diamètre mesuré est de $1,3 \pm 0,1$ nm. Le diamètre dans la partie où la section est plus faible est de $0,9 \pm 0,1$ nm. Dans ce dernier cas un seul contraste est présent entre les parois du nanotube sur l'image HRTEM (figure 9.31.a) et un minimum unique est observé sur le profil associé (figure 9.31.c). Dans la partie dont le diamètre est supérieur, deux contrastes sont observables sur l'image HRTEM et deux minimums le sont sur le profil correspondant (figure 9.31.c). La partie du nanotube de carbone de $0,9 \pm 0,1$ nm est alors vraisemblablement encapsulée par une molécule unique en son centre tandis que la partie de $1,3 \pm 0,1$ nm l'est par deux molécules parallèles localisées proche de ses parois. Dans ce second cas, les molécules sont localisées à une distance de $4 \pm 0,5$ Å de la paroi du nanotube la plus proche. La distance inter-chaîne y est de $5 \pm 0,5$ Å.

L'analyse des résultats ci-dessus confirme la présence de molécules à l'intérieur des nanotubes ouverts et ne laisse plus de doute quant à la nature des systèmes hybrides étudiés jusque là. D'autre part, tout semble indiquer la présence d'un diamètre seuil, au dessus duquel l'encapsulation de plusieurs chaînes de molécules est favorisée et en dessous duquel une seule chaîne peut s'insérer. Au vu de tous les résultats de microscopie électronique en transmission

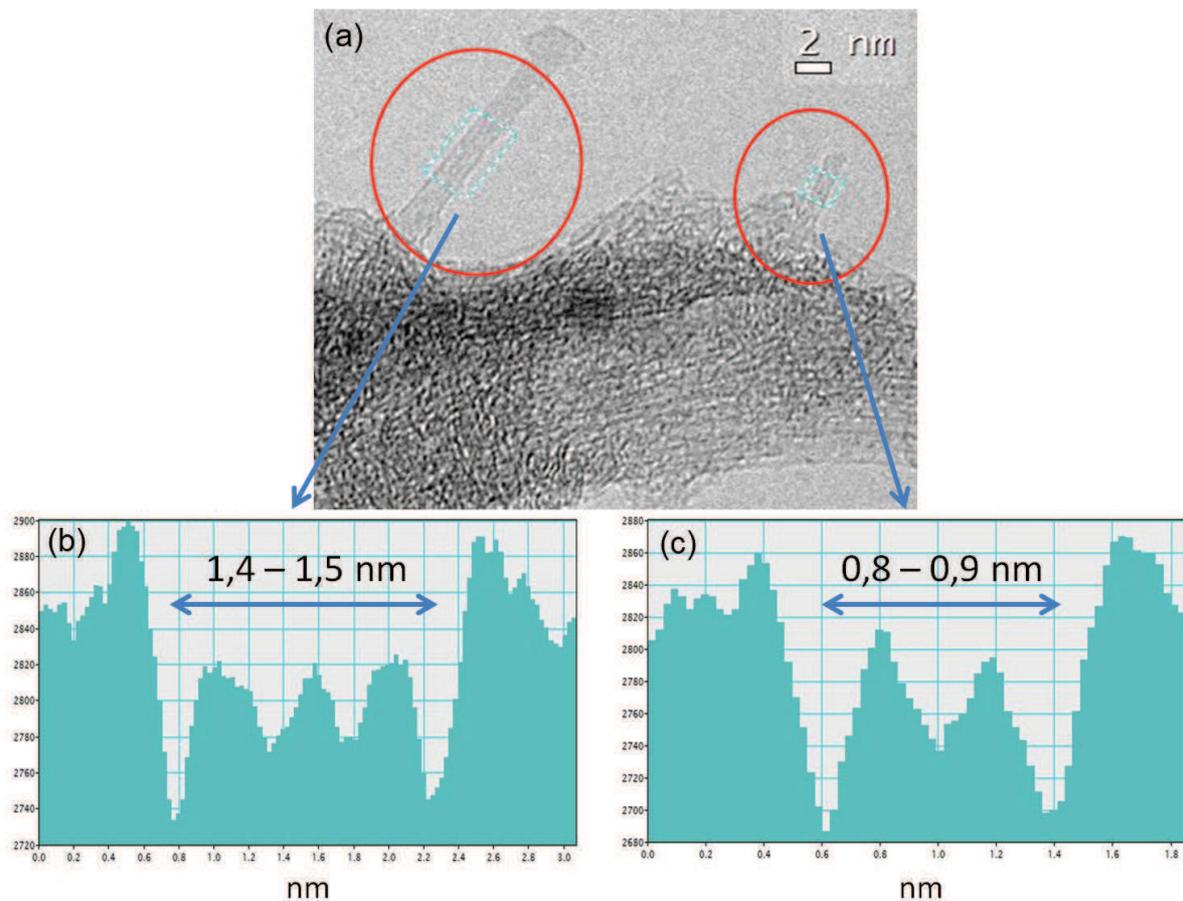


Figure 9.30 – (a) Micrographie HRTEM de deux tubes de différents diamètres issus de l'échantillon 4T-CH3@P2; (b) profil sur le nanotube de grand diamètre; (c) profil sur le nanotube de petit diamètre.

haute résolution présentés, il semble que pour les nanotubes de petits diamètres, typiquement inférieurs à 1 - 1,1 nm, une unique chaîne de molécules de diméthylquaterthiophène s'encapsule en position centrale. En revanche, pour les nanotubes de diamètres supérieurs, à partir de 1,2 nm, deux chaînes de molécules s'encapsulent de manière parallèle, chacune localisée le long d'une paroi du tube à une distance de l'ordre de 3,5 à 4,5 Å de celle-ci. La distance inter-chaînes dans la situation où celles-ci s'insèrent parallèlement, est de l'ordre de 5 Å pour les diamètres de nanotubes proche de 1,4 nm. Cette distance étant plus importante que la distance chaîne-paroi, il semble que l'interaction molécules-nanotube soit privilégiée devant l'interaction molécules-molécules. Ces résultats sont en bon accord avec l'étude de la référence [41] qui prévoit théoriquement un diamètre seuil de 1,1 nm entre la configuration à une unique chaîne au centre du nanotube et celle à deux chaînes localisées le long des parois. D'autre part, le minimum de potentiel qu'ils obtiennent théoriquement pour la localisation des chaînes de molécules proches des parois est situé à une distance d'environ 4 Å tout comme nous l'avons mesuré dans cette étude.

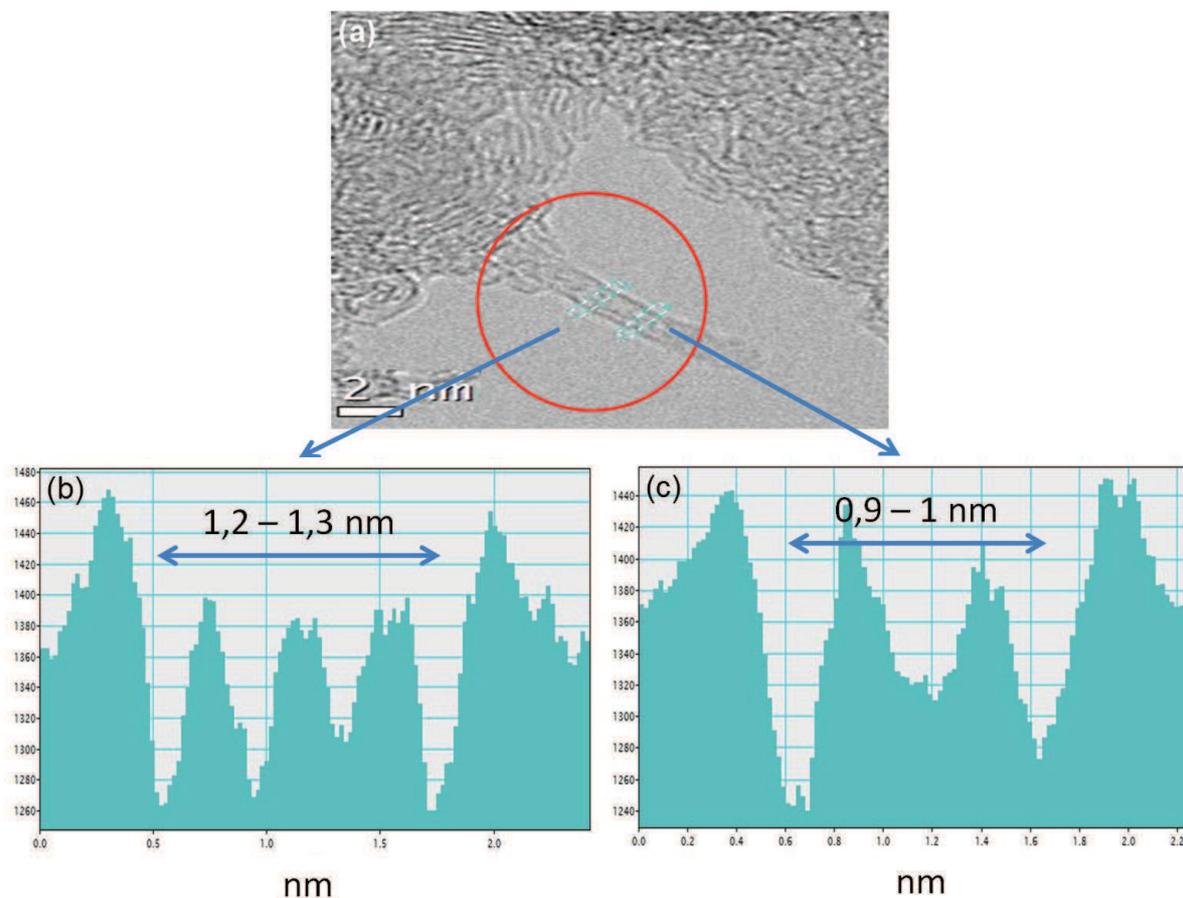


Figure 9.31 – (a) Micrographie HRTEM d'un nanotube de carbone avec une variation de section issus de l'échantillon 4T-CH3@P2; (b) profil sur la section de grand diamètre; (c) profil sur la section de petit diamètre.

Ces observations directes des molécules encapsulées dans les nanotubes de carbone par HRTEM valident les hypothèses permettant de parvenir au *modèle b* que nous avons favorisé. Il semble en effet que les deux situations d'encapsulation (1 ou 2 chaînes) que nous évoquions préalablement et observées ici, appuient et permettent de comprendre la présence des deux plateaux dans la courbe de tendance de $\Delta\omega_{RBM}$ entre 0,7 et 1,1 nm et entre 1,4 et 1,6 nm. Plus encore, l'observation des distances inter-chaîne dans le cas où deux molécules s'insèrent peut expliquer l'évolution de $\Delta\omega_{RBM}$ dans la gamme de diamètre 1,1 – 1,4 nm. Malheureusement, en raison de la dimension des faisceaux dans le cas de nanotubes eDiPS de l'échantillon 4T-CH3@eDiPS, les disperser s'est avéré délicat et nous n'avons pas réussi à observer de tubes isolés dans ce cas. Aucune information complémentaire n'est donc apportée pour les nanotubes de carbone dont le diamètre est supérieur à 1,6 nm.

9.3.3 Etude de l'encapsulation par spectroscopie de photoémission X (XPS) et spectroscopie d'absorption X (SAX) : influence des défauts structuraux

Nous avons vu dans la partie consacrée à l'étude des systèmes hybrides par spectroscopie de diffusion Raman que les défauts structuraux avaient un impact important sur l'encapsulation de molécules de 4T-CH₃, en accord avec les résultats obtenus dans la partie consacrée à l'intercalation au rubidium. Nous allons alors tenter dans cette section, de discuter l'influence des défauts structuraux par des méthodes d'investigation de propriétés électroniques, à savoir l'XPS et le SAX.

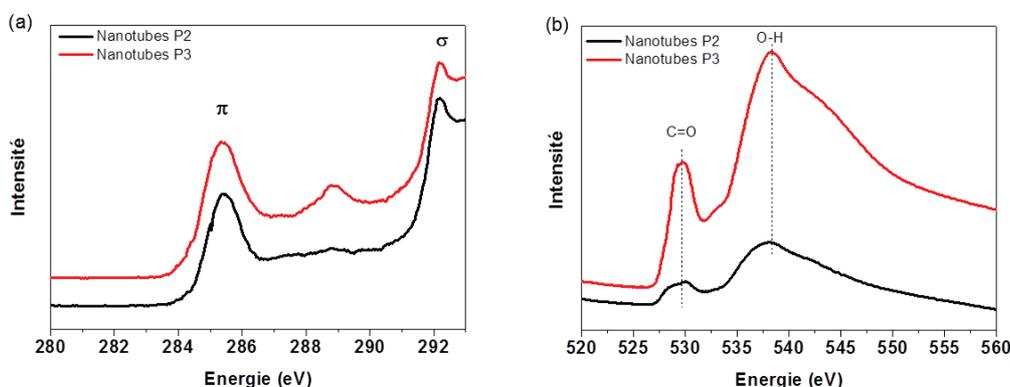


Figure 9.32 – Comparaison des spectres d'absorption des rayons X pour les échantillons P2 et P3 : (a) Seuil K du carbone ; (b) Seuil K de l'oxygène.

La figure 9.32 présente les spectres d'absorption au seuil K du carbone (9.32.a) et de l'oxygène (9.32.b), respectivement pour les échantillons de nanotubes de carbone P2 et P3. Sur la figure 9.32.a, des contributions similaires sont observables dans les spectres d'absorption des composés P2 et P3. Ces transitions autour de 285,5 eV et 292 eV correspondent respectivement à l'absorption du niveau d'énergie $1s$ vers les niveaux d'énergie moléculaires π^* et σ^* des atomes de carbone des nanotubes. Aucune modification ni en terme de position ni en terme d'intensité n'est observée entre ces deux échantillons. En revanche, sur l'échantillon de nanotubes de carbone P3, une nette contribution pousse autour de 289 eV. En accord avec la littérature, ce pic est associé aux transitions $1s \rightarrow \sigma^*$ des défauts structuraux des parois des nanotubes de carbone (C=O, C-OH, C-H,...) [93]. Cette première observation confirme donc la présence plus importante de défauts dans les nanotubes de carbone P3. L'analyse de la figure 9.32.b, tend vers la même conclusion. En effet, des contributions sur les spectres d'absorption associées aux liaisons C=O à 529 eV et O-H à 539 eV poussent fortement dans l'échantillon de nanotubes P3.

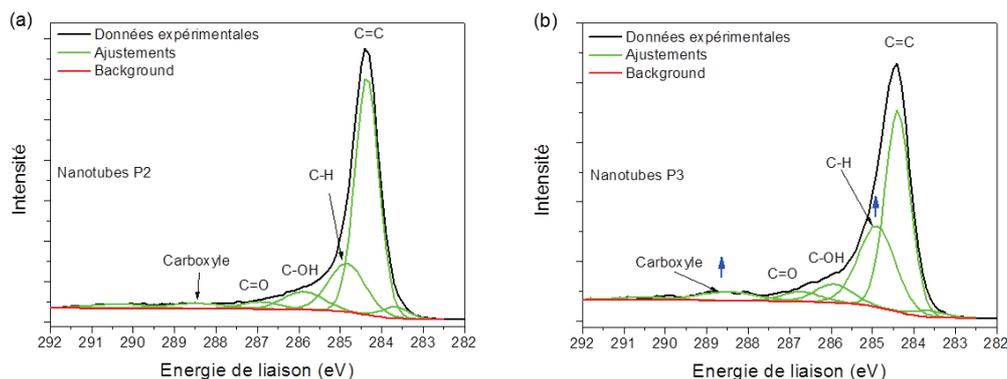


Figure 9.33 – Spectres XPS autour de l'énergie de liaison du carbone ($C1s$) des échantillons de : (a) Nanotubes P2; (b) Nanotubes P3.

Sur la figure 9.33.a, qui présente le spectre XPS de l'échantillon de nanotubes P2 autour de l'énergie de liaison du carbone ($C1s$), on observe des liaisons $C=C$ en grande majorité à une énergie de 284,4 eV. Les contributions observés autour de 284,8 eV, 286 eV, 287 eV et 288,6 eV sont respectivement associées aux liaisons $C-H$, $C-OH$, $C=O$ et aux groupements carboxyles ($HO-C=O$) en accord avec les références [94, 95]. Qualitativement, les mêmes groupements sont présents sur les spectres XPS des nanotubes P3 comme on peut le voir sur la figure 9.33.b. En revanche, les intensités relatives des contributions associées aux liaisons $C-H$ et aux groupements carboxyliques $HO-C=O$ augmentent de manière non négligeable par rapport aux mêmes contributions dans l'échantillons P2, suggérant que la quantité de défauts de type $C-H$ et $HO-C=O$ est plus importante dans les nanotubes P3. Ce résultat est en accord avec ce que nous avons supposé par spectroscopie de diffusion Raman à partir de la bande D des nanotubes de carbone P3.

Intéressons nous maintenant aux mesures réalisées sur les échantillons hybrides 4T-CH3@P2 et 4T-CH3@P3. Dans un premier temps, il est important de noter que l'acquisition du spectre XPS des molécules de 4T-CH3 en bulk n'a pas été permis en l'état. Une compensation de charge a été nécessaire afin de faire la mesure en raison de la faible conductivité électrique de ces composés. Cela consiste à irradier l'échantillon avec une source d'électrons afin de compenser ceux photo-émis par les rayons X. En revanche, pour les échantillons hybrides 4T-CH3@P2 et 4T-CH3@P3, aucune compensation de charge n'a été nécessaire. Ce résultat vient confirmer une interaction forte entre les nanotubes de carbone et les molécules de 4T-CH3, autorisant le partage de charges électriques entre les deux systèmes. D'autre part, des mesures d'absorption des rayons X au seuil K du soufre ont révélé que la quantité de soufre provenant des molécules est trois fois supérieure dans l'échantillon hybride 4T-CH3@P3 que dans l'échantillon 4T-CH3@P2. Ce résultat est confirmé par les pourcentages relatifs de soufre obtenus par XPS. Il est aussi intéressant de noter que les étapes de lavage en

solution de l'échantillon hybride 4T-CH3@P3 ont été plus difficiles, suggérant une interaction différente entre molécules de 4T-CH3 et les nanotubes P3 par rapport aux nanotubes P2.

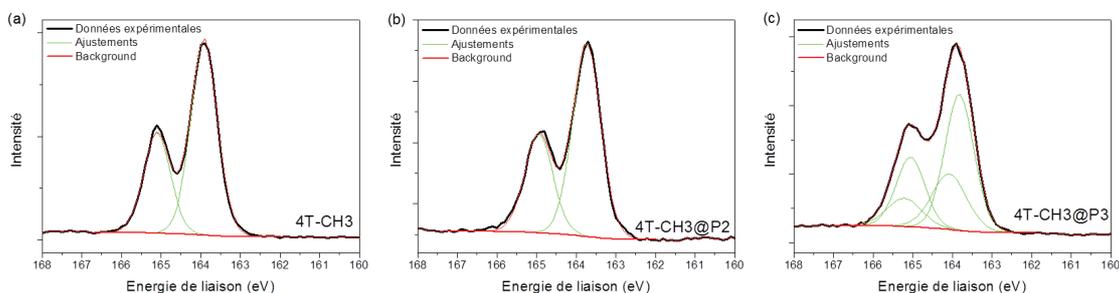


Figure 9.34 – Spectres XPS autour de l'énergie de liaison du soufre ($S2p$) des échantillons de : (a) 4T-CH3; (b) 4T-CH3@P2; (c) 4T-CH3@P3.

La figure 9.34 présente les spectres XPS autour de l'énergie des électrons 2p des atomes de soufre pour les échantillons 4T-CH3 (9.34.a), 4T-CH3@P2 (9.34.b) et 4T-CH3@P3 (9.34.c). Dans l'échantillon de 4T-CH3, on observe les deux pics du doublet du soufre $S2p$ à des énergies respectives de 163,8 eV et 165,1 eV. Le doublet à cette position est associé à la liaison C-S des cycles de thiophène [94]. Le même profil à des positions identiques est observé pour l'échantillon hybride 4T-CH3@P2. Cela suggère que l'état électronique du soufre est proche pour les deux composés. En revanche, sur la figure 9.34.c, correspondant au spectre XPS du composé 4T-CH3@P3, un second doublet apparaît à plus haute énergie de liaison (164,1 eV et 165,2 eV) en plus de celui que nous observons dans les deux autres composés. Il semble en conséquence, qu'une partie des atomes de soufre ait un état électronique différent. Il est alors légitime d'associer cet état électronique différent à la présence massive de défauts dans les nanotubes de carbone P3. Si on se réfère à l'étude de Zhang et al [94], il est possible que cette nouvelle contribution provienne d'une liaison O-S entre les atomes de soufre des cycles de thiophène et les oxygènes des défauts de surface. Toutefois, l'invariance des spectres Raman des molécules une fois celles-ci fonctionnalisées sur les nanotubes P3 ne va pas dans le sens d'une dégradation des molécules de 4T-CH3. Il est alors peu probable que cette nouvelle contribution soit associée à une liaison covalente entre les atomes de soufre et d'oxygène.

Conclusion partielle : L'information principale discutée dans cette partie est que l'état électronique d'une partie des atomes de soufre des molécules de 4T-CH3 est modifié dans l'échantillon hybride 4T-CH3@P3 en accord avec la nouvelle contribution apparue dans les spectres XPS. D'autre part, les mesures XPS et les mesures d'absorption des rayons X aussi bien au seul K du carbone qu'au seuil K de l'oxygène ont montré que la quantité de défauts est nettement plus importante dans l'échantillon de nanotubes P3 que dans celui de nanotubes P2, confirmant de ce fait les observations faites par spectroscopie Raman. Nous avons alors

associé ce nouvel état électronique du soufre à l'interaction entre les molécules de 4T-CH₃ avec les défauts structuraux. Cette interprétation est cohérente avec celle issue des mesures de spectroscopie Raman sur les échantillons P3 et 4T-CH₃@P3. Il semble que dans le cas de la fonctionnalisation de nanotubes de carbone par des molécules photo-actives, les sites de défauts soient des sites de localisation privilégiés à l'image de ce que nous avons mis en évidence dans le cadre de l'intercalation de rubidium.

Pour tenter d'aller plus loin dans la compréhension de l'influence des défauts structuraux, des mesures d'absorption des rayons X au seuil K de l'oxygène, du carbone et du soufre sur de nouveaux échantillons du même type sont planifiées. Cependant, il est clair que la présence de défauts provoque une interaction particulière entre les nanotubes et le 4T-CH₃, entraînant un état électronique de soufre différent. Cela pourrait permettre de choisir le type d'interaction recherchée.

9.4 Conclusion

L'étude des propriétés des systèmes hybrides nous a permis de mettre en évidence plusieurs effets liés au confinement. Dans un premier temps, les mesures d'absorption UV-visible ont montré que les molécules encapsulées s'alignent le long des parois des nanotubes de carbone et diminuent de ce fait l'angle entre cycles. D'autre part, l'étude des fenêtres de résonance des molécules de 4T-CH₃ par spectroscopie Raman ont mis en avant un effet de confinement lié au diamètre des nanotubes de carbone. Il apparaît ainsi clairement que le diamètre des nanotubes de carbone est un paramètre clé pour comprendre l'encapsulation. En effet, nous avons montré par spectroscopie Raman et l'étude des modes radiaux de respiration que les molécules de carbone s'insèrent de manière isolée au centre des nanotubes de carbone pour des diamètres inférieurs à 1,1 nm. Quand le diamètre est supérieur, les molécules s'encapsulent par deux sur une même section de tube. Ces résultats ont également été confirmés par microscopie électronique en transmission. Une autre information apportée par l'étude des modes de respiration est que l'interaction entre les molécules encapsulées et les nanotubes de carbone semble influencée par la nature semi-conductrice ou métallique des nanotubes de carbone. D'autre part, l'étude des modes G pour des nanotubes de différents diamètres a mis en évidence un transfert de charge très faible se faisant des molécules vers les nanotubes de carbone. Ce dopage de type n de ces derniers a par ailleurs été confirmé par les mesures d'absorption infrarouge. Pour finir, nous avons montré que les défauts de surface des nanotubes de carbone avaient un impact important sur les propriétés des systèmes hybrides et sur l'encapsulation. Nous avons mis en évidence que les défauts structuraux sont des sites privilégiés pour le positionnement des molécules de 4T-CH₃, comme cela avait pu être montré pour le rubidium.

Références bibliographiques :

Quatrième partie

- [1] Cigang Xu, Jeremy Sloan, Gareth Brown, Sam Bailey, V Clifford Williams, Steffi Friedrichs, Karl S Coleman, Emmanuel Flahaut, John L Hutchison, Rafal E Dunin-Borkowski, et al. 1d lanthanide halide crystals inserted into single-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, 24 :2427–2428, 2000.
- [2] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363 :603–605, 1993.
- [3] DS Bethune, CH Klang, MS De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363 :605–607, 1993.
- [4] B.W. Smith, M. Monthieux, and D.E. Luzzi. Encapsulated c-60 in carbon nanotubes. *Nature*, 396 :323–324, 1998.
- [5] NA Kiselev, RM Zakalyukin, OM Zhigalina, N Grobert, AS Kumskov, Yu V Grigoriev, MV Chernysheva, AA Eliseev, AV Krestinin, and Yu D Tretyakov. The structure of 1d cui crystals inside swnts. *Journal of Microscopy*, 232 :335–342, 2008.
- [6] Y Fujita, S Bandow, and S Iijima. Formation of small-diameter carbon nanotubes from ptcda arranged inside the single-wall carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 413 :410–414, 2005.
- [7] M Monthieux. Filling single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40 :1809–1823, 2002.
- [8] H Kataura, Y Maniwa, M Abe, A Fujiwara, T Kodama, K Kikuchi, H Imahori, Y Misaki, S Suzuki, and Y Achiba. Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods. *Applied Physics A*, 74 :349–354, 2002.
- [9] Solenn Berson, Samy Cecioni, Martial Billon, Yann Kervella, Remi de Bettignies, Severine Bailly, and Stephane Guillerez. Effect of carbonitrile and hexyloxy substituents on alternated copolymer of polythiophene—performances in photovoltaic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 :699–708, 2010.
- [10] C Videlot-Ackermann, J Zhang, J Ackermann, H Brisset, Y Didane, P Raynal, A El Kassmi, and F Fages. p-type and n-type quaterthiophene based semiconductors for thin film transistors operating in air? *Current Applied Physics*, 9 :26–33, 2009.
- [11] Tracey M Clarke, Keith C Gordon, Wing Sum Chan, David Lee Phillips, Pawel Wagner, and David L Officer. Raman spectroscopy of short-lived terthiophene radical cations generated by photochemical and chemical oxidation. *ChemPhysChem*, 7 :1276–1285, 2006.
- [12] Bruno Lucas, Aumeur El Amrani, Mohamad Chakaroun, Bernard Ratier, Rémi Antony, and André Moliton. Ultraviolet light effect on electrical properties of a flexible organic thin film transistor. *Thin Solid Films*, 517 :6280–6282, 2009.

- [13] Ross A Hatton, Anthony J Miller, and SRP Silva. Carbon nanotubes : a multi-functional material for organic optoelectronics. *Journal of Materials Chemistry*, 18 :1183–1192, 2008.
- [14] Teri Wang Odom, Jin-Lin Huang, Philip Kim, and Charles M Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391 :62–64, 1998.
- [15] Vito Sgobba and Dirk M Guldi. Carbon nanotubes as integrative materials for organic photovoltaic devices. *Journal of Materials Chemistry*, 18 :153–157, 2008.
- [16] Y.P. Sun, K. Fu, Y. Lin, and W. Huang. Functionalized carbon nanotubes : properties and applications. *Accounts of Chemical Research*, 35 :1096–1104, 2002.
- [17] Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, and Hiromichi Kataura. Highly stabilized β -carotene in carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 18 :437–441, 2006.
- [18] MS Dresselhaus, KA Williams, and PC Eklund. Advanced materials for energy storage-hydrogen adsorption in carbon materials. *MRS Bulletin-Materials Research Society*, 24 :45–50, 1999.
- [19] SM Gatica, MJ Bojan, G Stan, and MW Cole. Quasi-one-and two-dimensional transitions of gases adsorbed on nanotube bundles. *The Journal of Chemical Physics*, 114 :3765, 2001.
- [20] M Khantha, NA Cordero, LM Molina, JA Alonso, and LA Girifalco. Interaction of lithium with graphene : An ab initio study. *Physical Review B*, 70 :125422, 2004.
- [21] F Tournus and J-C Charlier. Ab initio study of benzene adsorption on carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71 :165421, 2005.
- [22] George Stan, Mary J Bojan, Stefano Curtarolo, Silvina M Gatica, and Milton W Cole. Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 62 :2173, 2000.
- [23] W Orellana and Sergio O Vásquez. Endohedral terthiophene in zigzag carbon nanotubes : Density functional calculations. *Physical Review B*, 74 :125419, 2006.
- [24] Riichi Kuwahara, Yohei Kudo, Tsuguo Morisato, and Kaoru Ohno. Encapsulation of carbon chain molecules in single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115 :5147–5156, 2011.
- [25] GC McIntosh, D Tománek, and YW Park. Energetics and electronic structure of a polyacetylene chain contained in a carbon nanotube. *Physical Review B*, 67 :125419, 2003.
- [26] Gunn Kim, Yeonju Kim, and Jisoon Ihm. Encapsulation and polymerization of acetylene molecules inside a carbon nanotube. *Chemical physics letters*, 415 :279–282, 2005.
- [27] Hendrik Ulbricht and Tobias Hertel. Dynamics of c60 encapsulation into single-wall carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 :14185–14190, 2003.
- [28] H Kataura, Y Maniwa, M Abe, A Fujiwara, T Kodama, K Kikuchi, H Imahori, Y Misaki, S Suzuki, and Y Achiba. Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 74 :349–354, 2002.
- [29] Naoki Kishi, Ikuma Miwa, Toshiya Okazaki, Takeshi Saito, Toshihisa Mizutani, Hiroaki Tsuchiya, Tetsuo Soga, and Takashi Jimbo. Transparent conductive thin films of single-wall carbon nanotubes encapsulating dopant molecules. *Applied Physics Letters*, 100 :063121–063121, 2012.
- [30] AM Rao, PC Eklund, Shunji Bandow, A Thess, and Richard E Smalley. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from raman scattering. *Nature*, 388 :257–259, 1997.
- [31] AM Rao, S Bandow, E Richter, and PC Eklund. Raman spectroscopy of pristine and doped single wall carbon nanotubes. *Thin Solid Films*, 331 :141–147, 1998.

- [32] Taishi Takenobu, Takumi Takano, Masashi Shiraishi, Yousuke Murakami, Masafumi Ata, Hiromichi Kataura, Yohji Achiba, and Yoshihiro Iwasa. Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes. *Nature Materials*, 2 :683–688, 2003.
- [33] Vincent Meunier and Bobby G Sumpter. Amphoteric doping of carbon nanotubes by encapsulation of organic molecules electronic properties and quantum conductance. *The Journal of chemical physics*, 123 :024705, 2005.
- [34] Masashi Shiraishi, Sufal Swaraj, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, Masafumi Ata, and Wolfgang ES Unger. Spectroscopic characterization of single-walled carbon nanotubes carrier-doped by encapsulation of tcnq. *Physical Review B*, 71 :125419, 2005.
- [35] LG Moura, LM Malard, MA Carneiro, P Venezuela, Rodrigo B Capaz, D Nishide, Y Achiba, H Shinohara, and MA Pimenta. Charge transfer and screening effects in polyynes encapsulated inside single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 80 :161401, 2009.
- [36] LM Malard, D Nishide, LG Dias, Rodrigo B Capaz, AP Gomes, A Jorio, CA Achete, R Saito, Y Achiba, and H Shinohara. Resonance raman study of polyynes encapsulated in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 76 :233412, 2007.
- [37] Kazuhiro Yanagi, Konstantin Iakoubovskii, Said Kazaoui, Nobutsugu Minami, Yutaka Maniwa, Yasumitsu Miyata, and Hiromichi Kataura. Light-harvesting function of β -carotene inside carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74 :155420, 2006.
- [38] Kenta Abe, Daisuke Kosumi, Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Hiromichi Kataura, and Masayuki Yoshizawa. Light-harvesting function of β -carotene inside carbon nanotubes explored by femtosecond absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 77 :165436, 2008.
- [39] Kazuhiro Yanagi, Konstantin Iakoubovskii, Hiroyuki Matsui, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Yasumitsu Miyata, Yutaka Maniwa, Said Kazaoui, Nobutsugu Minami, and Hiromichi Kataura. Photosensitive function of encapsulated dye in carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 129 :4992–4997, 2007.
- [40] Martin Kalbac, Ladislav Kavan, Sandeep Gorantla, Thomas Gemming, and Lothar Dunsch. Sexithiophene encapsulated in a single-walled carbon nanotube : An in situ raman spectroelectrochemical study of a peapod structure. *Chemistry-A European Journal*, 16 :11753–11759, 2010.
- [41] Maria Antonietta Loi, Jia Gao, Fabrizio Cordella, Pascal Blondeau, Enzo Menna, Barbora Bartova, Cecile Hebert, Sorin Lazar, Gianluigi A Botton, and Matus Milko. Encapsulation of conjugated oligomers in single-walled carbon nanotubes towards nanohybrids for photonic devices. *Advanced Materials*, 22 :1635–1639, 2010.
- [42] Matus Milko, Peter Puschnig, and Claudia Draxl. Predicting the electronic structure of weakly interacting hybrid systems : The example of nanosized peapod structures. *Physical Review B*, 86 :155416, 2012.
- [43] Cyrielle Roquelet, Jean-Sébastien Lauret, Valérie Alain-Rizzo, Christophe Voisin, Romain Fleurier, Morgan Delarue, Damien Garrot, Annick Loiseau, Philippe Roussignol, and Jacques A Delaire. π -stacking functionalization of carbon nanotubes through micelle swelling. *ChemPhysChem*, 11 :1667–1672, 2010.
- [44] Cyrielle Roquelet. *Transfert d'énergie dans des composés nanotube de carbone/porphyrine*. PhD thesis, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2012.
- [45] S Bhattacharyya, E Kymakis, and GAJ Amaratunga. Photovoltaic properties of dye functionalized single-wall carbon nanotube/conjugated polymer devices. *Chemistry of materials*, 16 :4819–4823, 2004.

- [46] Jianxin Geng, Byung-Seon Kong, Seung Bo Yang, Sang Cheon Youn, Sohyun Park, Taiha Joo, and Hee-Tae Jung. Effect of swnt defects on the electron transfer properties in p3ht/swnt hybrid materials. *Advanced Functional Materials*, 18 :2659–2665, 2008.
- [47] Samuel D Stranks, Christian Weisspfennig, Patrick Parkinson, Michael B Johnston, Laura M Herz, and Robin J Nicholas. Ultrafast charge separation at a polymer- single-walled carbon nanotube molecular junction. *Nano letters*, 11 :66–72, 2010.
- [48] Lunhui Guan, Kazu Suenaga, Zujin Shi, Zhennan Gu, and Sumio Iijima. Polymorphic structures of iodine and their phase transition in confined nanospace. *Nano letters*, 7 :1532–1535, 2007.
- [49] Denis Fichou. *Handbook of oligo-and polythiophenes*. Wiley-VCH, 2008.
- [50] Igor F Perepichka, Dmitrii F Perepichka, Hong Meng, and Fred Wudl. Light-emitting polythiophenes. *Advanced Materials*, 17 :2281–2305, 2005.
- [51] Christopher Matranga and Bradley Bockrath. Hydrogen-bonded and physisorbed co in single-walled carbon nanotube bundles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 :4853–4864, 2005.
- [52] Wei-Fang Du, Lee Wilson, John Ripmeester, Régent Dutrisac, Benoit Simard, and Stéphane Dénommée. Investigation of the pore structure of as-prepared and purified hipco single-walled carbon nanotubes by n₂/ar adsorption implication for h₂ storage. *Nano letters*, 2 :343–346, 2002.
- [53] Sofie Cambré, Bob Schoeters, Sten Luyckx, Etienne Goovaerts, and Wim Wenseleers. Experimental observation of single-file water filling of thin single-wall carbon nanotubes down to chiral index (5, 3). *Physical review letters*, 104 :207401, 2010.
- [54] Jia Gao, Pascal Blondeau, Patrizio Salice, Enzo Menna, Barbora Bartova, Cecile Hebert, Jens Leschner, Ute Kaiser, Matus Milko, and Claudia Ambrosch-Draxl. Electronic interactions between pea and pod the case of oligothiophenes encapsulated in carbon nanotube. *small*, 7 :1807–1815, 2011.
- [55] Laurent Alvarez, Yann Almadori, Raoul Arenal, R Babaa, Thierry Michel, Rozenn Le Parc, Jean-Louis Bantignies, Bruno Jousset, S Palacin, and Patrick Hermet. Charge transfer evidence between carbon nanotubes and encapsulated conjugated oligomers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 :11898–11905, 2011.
- [56] Yann Almadori, Laurent Alvarez, R Arenal, R Babaa, Thierry Michel, Rozenn Le Parc, J-L Bantignies, B Jousset, S Palacin, and Patrick Hermet. Charge transfer in conjugated oligomers encapsulated into carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 248 :2560–2563, 2011.
- [57] Julien Cambedouzou, Vincent Pichot, Stephane Rols, Pascale Launois, Pierre Petit, Robert Klement, Hiromichi Kataura, and Robert Almairac. On the diffraction pattern of c₆₀ peapods. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 42 :31–45, 2004.
- [58] Julien Cambedouzou. *Etude structurale et vibrationnelle de composés à base de nanotubes de carbone : nanotubes bifeuillets, peapods et composés ternaires*. PhD thesis, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2005.
- [59] Nedjma Bendiab, AM Saitta, R Aznar, JL Sauvajol, R Almairac, I Mirebeau, and G Andre. Rubidium localization in single-walled carbon nanotube bundles : Structural study. *Physical Review B*, 78 :104108, 2008.
- [60] David A Britz and Andrei N Khlobystov. Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes. *Chemical Society Reviews*, 35 :637–659, 2006.
- [61] Johannes K Sprafke, Samuel D Stranks, Jamie H Warner, Robin J Nicholas, and Harry L Anderson. Noncovalent binding of carbon nanotubes by porphyrin oligomers. *Angewandte Chemie International Edition*, 50 :2313–2316, 2011.

- [62] Jiandi Wan, Amy Ferreira, Wei Xia, Chak Him Chow, Kensuke Takechi, Prashant V Kamat, Guilford Jones II, and Valentine I Vullev. Solvent dependence of the charge-transfer properties of a quaterthiophene–anthraquinone dyad. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 197 :364–374, 2008.
- [63] Yoshihiko Kanemitsu, Naoya Shimizu, Katsunori Suzuki, Yotaro Shiraishi, and Masami Kuroda. Optical and structural properties of oligothiophene crystalline films. *Physical Review B*, 54 :2198, 1996.
- [64] Gilles Horowitz, Pierre Valat, Francis Garnier, Fayçal Kouki, and Véronique Wintgens. Photoinduced spontaneous and stimulated emission in sexithiophene single crystals. *Optical Materials*, 9 :46–52, 1998.
- [65] Rémi De Bettignies. *Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués*. PhD thesis, Université d’Angers, 2003.
- [66] Sanjio S Zade and Michael Bendikov. Twisting of conjugated oligomers and polymers : Case study of oligo-and polythiophene. *Chemistry-A European Journal*, 13 :3688–3700, 2007.
- [67] J-L Bantignies, J-L Sauvajol, A Rahmani, and Emmanuel Flahaut. Infrared-active phonons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74 :195425, 2006.
- [68] K Sbai, A Rahmani, H Chadli, J-L Bantignies, Patrick Hermet, and J-L Sauvajol. Infrared spectroscopy of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 :12388–12393, 2006.
- [69] V Hernandez, J Casado, FJ Ramirez, G Zotti, Shu Hotta, and JT Lopez Navarrete. Efficient π electrons delocalization in α , α -dimethyl end-capped oligothiophenes : A vibrational spectroscopic study. *The Journal of chemical physics*, 104 :9271, 1996.
- [70] J Casado, V Hernandez, S Hotta, and JT Lopez Navarrete. Vibrational spectra of charged defects in a series of α , α -dimethyl end-capped oligothiophenes induced by chemical doping with iodine. *The Journal of chemical physics*, 109 :10419, 1998.
- [71] J Casado, M Bengoechea, JT López Navarrete, and TF Otero. In situspectroelectrochemical study of a series of α , α -dimethyl end-capped oligothiophene films. *Synthetic metals*, 95 :93–100, 1998.
- [72] Shu Hotta and Katsunori Waragai. Solid-state absorption spectroscopy of alkyl-substituted oligothiophenes. *The Journal of Physical Chemistry*, 97 :7427–7434, 1993.
- [73] Paulo T Araujo, Stephen K Doorn, Svetlana Kilina, Sergei Tretiak, Erik Einarsson, Shigeo Maruyama, Helio Chacham, Marcos A Pimenta, and Ado Jorio. Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes. *Physical review letters*, 98 :67401, 2007.
- [74] H Kataura, Y Kumazawa, Y Maniwa, I Umez, S Suzuki, Yo Ohtsuka, and Y Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103 :2555–2558, 1999.
- [75] V Hernández, J Casado, Y Kanemitsu, and JT López Navarrete. Vibrational study of a well–barrier–well thiophene–based oligomer in relation to the effective π -conjugation length. *The Journal of chemical physics*, 110 :6907, 1999.
- [76] G Louarn, JP Buisson, S Lefrant, and D Fichou. Vibrational studies of a series of α -oligothiophenes as model systems of polythiophene. *The Journal of Physical Chemistry*, 99 :11399–11404, 1995.
- [77] Wai-Leung Yim, Oleg Byl, John T Yates Jr, and J Karl Johnson. Vibrational behavior of adsorbed CO on single-walled carbon nanotubes. *The Journal of chemical physics*, 120 :5377, 2004.
- [78] C Fantini, A Jorio, M Souza, MS Strano, MS Dresselhaus, and MA Pimenta. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant raman spectroscopy : Environment and temperature effects. *Physical review letters*, 93 :147406, 2004.
- [79] Ladislav Kavan, Peter Rapt, and Lothar Dunsch. In situ raman and vis-nir spectroelectrochemistry at single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 328 :363–368, 2000.

- [80] Peter M Rafailov, Janina Maultzsch, Christian Thomsen, and Hiromichi Kataura. Electrochemical switching of the peierls-like transition in metallic single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72 :045411, 2005.
- [81] M Kalbac, H Farhat, L Kavan, J Kong, and MS Dresselhaus. Competition between the spring force constant and the phonon energy renormalization in electrochemically doped semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 8 :3532–3537, 2008.
- [82] Agnes Claye, S Rahman, John E Fischer, A Sirenko, GU Sumanasekera, and Peter C Eklund. In situ raman scattering studies of alkali-doped single wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 333 :16–22, 2001.
- [83] S Bandow, M Takizawa, H Kato, T Okazaki, H Shinohara, and S Iijima. Smallest limit of tube diameters for encasing of particular fullerenes determined by radial breathing mode raman scattering. *Chemical physics letters*, 347 :23–28, 2001.
- [84] Andrei N Khlobystov, Roberto Scipioni, Duc Nguyen-Manh, David A Britz, David G Pettifor, G Andrew D Briggs, Sergey G Lyapin, Arzhang Ardavan, and Robin J Nicholas. Controlled orientation of ellipsoidal fullerene c_{70} in carbon nanotubes. *Applied physics letters*, 84 :792–794, 2004.
- [85] V Skakalova, AB Kaiser, U Dettlaff-Weglikowska, K Hrnčarikova, and S Roth. Effect of chemical treatment on electrical conductivity, infrared absorption, and raman spectra of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 :7174–7181, 2005.
- [86] Gugang Chen, CA Furtado, S Bandow, S Iijima, and PC Eklund. Anomalous contraction of the c-c bond length in semiconducting carbon nanotubes observed during cs doping. *Physical Review B*, 71 :045408, 2005.
- [87] AB Dalton, C Stephan, JN Coleman, B McCarthy, PM Ajayan, S Lefrant, P Bernier, WJ Blau, and HJ Byrne. Selective interaction of a semiconjugated organic polymer with single-wall nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 :10012–10016, 2000.
- [88] Jeffrey A Fagan, Ji Yeon Huh, Jeffrey R Simpson, Jeffrey L Blackburn, Josh M Holt, Brian A Larsen, and Angela R Hight Walker. Separation of empty and water-filled single-wall carbon nanotubes. *ACS nano*, 5 :3943–3953, 2011.
- [89] Wim Wenseleers, Sofie Cambré, Jelena Čulin, August Bouwen, and Etienne Goovaerts. Effect of water filling on the electronic and vibrational resonances of carbon nanotubes : Characterizing tube opening by raman spectroscopy. *Advanced Materials*, 19 :2274–2278, 2007.
- [90] Indhira O Maciel, Neil Anderson, Marcos A Pimenta, Achim Hartschuh, Huihong Qian, Mauricio Terrones, Humberto Terrones, Jessica Campos-Delgado, Apparao M Rao, Lukas Novotny, et al. Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes. *Nature materials*, 7 :878–883, 2008.
- [91] Sergei M Bachilo, Michael S Strano, Carter Kittrell, Robert H Hauge, Richard E Smalley, and R Bruce Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298 :2361–2366, 2002.
- [92] Sergei M Bachilo, Leandro Balzano, Jose E Herrera, Francisco Pompeo, Daniel E Resasco, and R Bruce Weisman. Narrow (n, m) -distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 125 :11186–11187, 2003.
- [93] NH Tran, MA Wilson, AS Milev, JR Bartlett, RN Lamb, D Martin, and GSK Kannangara. Photoemission and absorption spectroscopy of carbon nanotube interfacial interaction. *Advances in colloid and interface science*, 145 :23–41, 2009.

- [94] Liang Zhang, Liwen Ji, Per-Anders Glans, Yuegang Zhang, Junfa Zhu, and Jinghua Guo. Electronic structure and chemical bonding of a graphene oxide–sulfur nanocomposite for use in superior performance lithium–sulfur cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 :13670–13675, 2012.
- [95] BI Rosario-Castro, EJ Contes, ME Perez-Davis, and CR Cabrera. Attachment of single-wall carbon nanotubes on platinum surfaces by self-assembling techniques. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 10 :381–386, 2005.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :
QUATRIÈME PARTIE

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude des propriétés vibrationnelles, électroniques et structurales de deux systèmes hybrides à base de nanotubes de carbone mono-feuillets.

L'étude de l'intercalation de rubidium dans les faisceaux de nanotubes de carbone mono-feuillets, qui a fait l'objet de la troisième partie, a nécessité le développement d'un dispositif expérimental original dédié autorisant le couplage de différentes techniques pour étudier l'intercalation des nanotubes de carbone avec des alcalins. Ces différentes techniques de mesure, que sont la mesure de résistance électrique d'un échantillon pendant le dopage suivie de mesures de diffusion Raman et de spectroscopie des rayons X à basse température, ont permis de faire le lien entre les propriétés électroniques des systèmes et l'évolution de leur structures au cours du dopage. Nous retiendrons toutefois la difficulté à coupler ces trois types de mesures dans une même enceinte sous vide secondaire et mesurant près de deux mètres de long. Dans un premier temps, les résultats relatifs à la mesure de résistance électrique et de spectroscopie de diffusion Raman mettent en évidence un dopage important de type n des nanotubes de carbone en raison de la présence du rubidium. Ce type de dopage est en accord avec le fort caractère donneur d'électrons des atomes de rubidium. Il s'ensuit une transition semi-conducteur/métal des nanotubes de carbone qui a été observée par ces deux techniques pour des taux de dopage forts. Nous avons montré que le rubidium s'intercale sous sa forme ionisée Rb^+ et transfère de ce fait un électron entier aux nanotubes de carbone. Une première perspective à cette étude serait d'avoir une information quantitative de la quantité de rubidium présent dans les échantillons *in-situ*. Pour ce faire nous prévoyons de suivre *in-situ* le dopage par des mesures de résistance électrique, diffusion Raman et spectroscopie de photo-électron X (XPS). L'intérêt de l'XPS est de permettre une corrélation directe et plus précise des propriétés électroniques du système dopé avec la stœchiométrie. Dans un deuxième temps, les résultats EXAFS nous indiquent que deux environnements locaux du rubidium différents existent en fonction de la stœchiométrie des composés considérés. Pour des taux de dopage faibles, nous avons montré que le rubidium se fixe de façon privilégiée sur les sites de défauts oxygénés. Pendant la phase d'intercalation sur les sites de défauts, nous avons mis en évidence une sphère de coordination d'atome de carbone à une distance de 3,4 - 3,5 Å. Une fois les défauts oxygénés saturés, il est apparu que les ions rubidium vont se positionner à

une distance de l'ordre de 3,15 Å qui correspondrait à une site proche d'un centre d'hexagone de carbone des nanotubes. La modification de structure apparaît pour des composés dont les stœchiométries sont respectivement RbC_{21} et RbC_{13} . Si on fait le lien avec les autres techniques expérimentales utilisées, il semble que les composés d'intercalation gardent un caractère semi-conducteur quand les sites majoritairement occupés sont les sites de défauts oxygénés. Ensuite, lorsque les sites classiques d'hexagone sont occupés, le système devient progressivement métallique à mesure que le taux de dopage se rapproche de la saturation RbC_{10} . Toutefois, les transitions observées ne se font pas au même taux de dopage que l'on considère les mesures EXAFS ou les mesures de résistance électrique. Une meilleure compréhension du lien entre la structure des composés de nanotubes intercalés au rubidium passe par la multiplication des mesures. En effet, une étude plus fine du début du dopage permettrait de mettre en évidence des stœchiométries limites pour lesquelles tous les sites de défauts sont occupés. Dans ce sens une étude particulièrement intéressante serait d'étudier des nanotubes présentant des quantités de défauts différentes et maîtrisées.

L'étude de l'encapsulation de molécules d'oligothiophènes dans des nanotubes de carbone mono-feuillets a fait l'objet de la discussion de la quatrième partie de ce mémoire. En premier lieu, nous avons montré la faisabilité de tels systèmes par diffraction des rayons X et imagerie HRTEM. La méthode d'encapsulation par voie gazeuse, que nous avons utilisée et optimisée au cours de ce travail, ouvre des perspectives très intéressantes pour le laboratoire, dans le sens où celle-ci permet simplement en changeant la température de synthèse d'encapsuler des molécules organiques très variées sans les dégrader et en prévenant les co-encapsulations. L'analyse des modes G des nanotubes par spectroscopie de diffusion Raman sur les systèmes hybrides de molécules 4T-CH₃ encapsulées dans des nanotubes mono-feuillets de différents diamètres a mis en évidence un transfert de charge faible ayant lieu des molécules vers les parois des nanotubes de carbone. Ce dopage de type n de ces derniers a par ailleurs été confirmé par les mesures d'absorption infrarouge qui révèlent un dopage de type p des molécules de 4T-CH₃ encapsulées. Certains indices nous laissent également penser à un transfert de charge supplémentaire photo-induit proche de la résonance optique des molécules de 4T-CH₃ venant s'ajouter au transfert de charge permanent. En revanche, aucun transfert d'énergie n'a pu être mis en évidence entre les deux systèmes. D'autre part, l'étude des propriétés des systèmes hybrides nous a permis de mettre en évidence plusieurs effets intéressants liés au confinement des molécules. En effet, les mesures d'absorption UV-visible nous suggèrent que les molécules encapsulées s'alignent le long des parois des nanotubes de carbone et diminuent de ce fait l'angle entre les cycles de thiophène. Par ailleurs, l'étude des fenêtres de résonance des molécules de 4T-CH₃ par spectroscopie Raman a mis en avant un effet de confinement lié au diamètre des nanotubes de carbone. Nous avons montré qu'à mesure que le diamètre des nanotubes diminue, l'énergie de résonance Raman des molécules encapsulées

diminue également. Il est alors apparu assez clair que le diamètre des nanotubes de carbone est un paramètre clé pour comprendre l'encapsulation. En ce sens, nous avons montré par le biais de l'étude des déplacements des modes de respirations avec l'encapsulation que les molécules d'oligothiophène s'insèrent de manière isolée au centre des nanotubes de carbone pour des diamètres inférieurs à 1,1 nm. Quand le diamètre est supérieur, les molécules s'encapsulent par deux sur une même section de tube. Ces résultats ont également été confirmés par microscopie électronique en transmission. Toutefois, les nanotubes de carbone que nous avons étudiés ayant un diamètre maximum de 1,95 nm, nous n'avons pas pu mettre en évidence une troisième structure pour les échantillons de diamètre supérieurs. La limitation de diamètre autour de 2 nm est imposée par les méthodes de synthèse, cependant l'étude de l'encapsulation dans des nanotubes de plus grands diamètres présente une perspective intéressante notamment pour observer de nouvelles phases confinées. Une autre information apportée par l'étude des modes de respiration est que l'interaction entre les molécules encapsulées et les nanotubes de carbone semble influencée par la nature semi-conductrice ou métalliques des nanotubes de carbone. L'étude de l'évolution de l'intensité des RBM s'est toutefois avérée délicate en raison du travail sur des nanotubes de carbone agrégés en faisceaux. Une compréhension poussée des phénomènes responsables de cette tendance passe nécessairement par l'ouverture de cette étude aux nanotubes individualisés. D'autre part, l'étude de nanotubes uniques pourrait également permettre une meilleure quantification des transferts de charges observés par l'étude des modes G. Pour finir, nous avons montré que les défauts de surface des nanotubes de carbone avaient un impact important sur les propriétés des systèmes hybrides et sur l'encapsulation. Nous avons mis en évidence que les défauts structuraux sont des sites privilégiés pour le positionnement des molécules de 4T-CH₃, comme nous avons pu le faire dans le cadre de l'intercalation de rubidium. Toutefois, cette étude étant encore en progression, des travaux complémentaires sont nécessaires, notamment pour vérifier sur d'autres échantillons la reproductibilité des tendances observées. Ils permettraient également de mettre en évidence, par exemple, le type de défauts structuraux responsables de l'interaction privilégiée que nous avons mis en évidence. Des projets sur synchrotron sont d'ores et déjà planifiés pour répondre à ces interrogations.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :
QUATRIÈME PARTIE

Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone mono-feuillets : Etude du confinement de molécules photo-actives et intercalation de rubidium

Résumé : Ce travail de thèse expérimental porte sur l'élaboration et l'étude de systèmes hybrides 1D de nanotubes de carbone mono-feuillets, fonctionnalisés de manière non covalente, sous deux aspects.

La première étude s'intéresse à l'intercalation de rubidium dans les faisceaux de nanotubes. L'objectif est de faire le lien entre les propriétés structurales des nanotubes dopés et leurs propriétés électroniques au cours du dopage. Un dispositif original dédié, adapté à l'utilisation sur grands instruments et permettant le suivi « in-situ » de l'intercalation par une approche multi-techniques, a été développé dans ce but. Nous mettons en évidence par EXAFS que l'arrangement local autour des ions rubidium est dépendant de la stoechiométrie des composés étudiés. Il apparaît alors qu'à faible taux de dopage, les sites de défauts oxygénés sont privilégiés. Le changement de structure est également relié à une transition semi-conducteur/métal des nanotubes, observée par mesure de résistance électrique et spectroscopie Raman, et induite par le dopage des nanotubes par le rubidium.

La seconde partie expérimentale est consacrée à l'étude du confinement d'oligothiophènes à l'intérieur de nanotubes de carbone mono-feuillets. Des mesures de diffraction des rayons X et de microscopie électronique en transmission haute résolution démontrent l'efficacité de notre protocole d'encapsulation. D'autre part, différentes spectroscopies, absorptions UV-Visible et infrarouge et diffusion Raman, indiquent un transfert de charge relativement faible entre les molécules encapsulées et les nanotubes de carbone. Ce résultat est très bien mis en évidence par les modifications de profil, d'intensité et de fréquence des modes Raman hautes fréquences. On notera le bon accord entre les résultats obtenus ici et les effets de renormalisation de l'énergie de phonon discutés dans la littérature. En complément, des effets de confinement liés au diamètre des nanotubes ont été mis en évidence par l'étude des modes Raman basses fréquences. Deux modèles structuraux sont proposés pour expliquer les tendances observées. Le premier suggère un comportement indépendant de la nature de l'espèce insérée. Dans le second, le nombre de chaînes d'oligothiophènes encapsulées en fonction du diamètre des tubes est pris en compte. De plus, nous montrons également une influence significative des défauts structuraux sur les systèmes hybrides.

Mots-Clés : Nanotubes de carbone mono-feuillets, confinement, spectroscopie Raman, EXAFS, encapsulation, dopage.

Non-covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes : Study of the confinement of photo-active molecules and rubidium intercalation

Abstract : This experimental work concerns the development and the study of 1D hybrid systems of single-walled carbon nanotubes non-covalently functionalized. Two different approaches are discussed.

The first experimental study deals with the intercalation of rubidium in carbon nanotubes bundles. The aim is to link structural and electronic properties along the doping process. To do, we developed an original and dedicated home-made set adapted to the use on synchrotron facilities. It permits the following of the intercalation by means of an in-situ multi-techniques approach. In this part, we pointed out that the local environment of rubidium is dependent of the compound stoichiometries. It appears that oxygenated surface defects are first occupied for low doping rates. The structure modification is also linked to a semiconducting/metal transition of carbon nanotubes observed by resistance measurements and Raman spectroscopy.

The second experimental study is devoted to the confinement of oligothiophenes inside single-walled carbon nanotubes. X-Ray diffraction and high resolution transmission electronic microscopy measurements demonstrate the efficiency of our encapsulation process. Several spectroscopic techniques such as UV-Visible and infrared absorptions and Raman diffusion indicate a weak charge transfer between both systems. This result is well evidenced by the profile, intensity and frequency modifications of the high frequency Raman modes. We note the good agreement of these results with the energy renormalisation of phonons discussed in the literature. In addition, some confinement effects depending on carbon nanotubes diameter are pointed out by the study of low frequency Raman modes. Two models are proposed to explain the observed trend. The first one suggests a behavior independent of the nature of the inserted element. In the second one, the number of oligothiophene chains encapsulated in function of carbon nanotubes diameter is considered. We also show a significant influence of carbon nanotube defects on hybrid systems.

Keywords : Single-walled carbon nanotubes, confinement, Raman spectroscopy, EXAFS, encapsulation, doping.

Discipline : Physique

Laboratoire : Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221, CNRS, Université Montpellier 2, Montpellier