



HAL
open science

Analyse des améliorations des propriétés électroniques des matériaux carbonés par interaction d'espèces chimiques : Approche numérique combinée à la spectroscopie Raman

Damien Tristant

► **To cite this version:**

Damien Tristant. Analyse des améliorations des propriétés électroniques des matériaux carbonés par interaction d'espèces chimiques : Approche numérique combinée à la spectroscopie Raman. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. INSA de Toulouse, 2016. Français. NNT : 2016ISAT0005 . tel-01496541

HAL Id: tel-01496541

<https://theses.hal.science/tel-01496541>

Submitted on 27 Mar 2017

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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)
Spécialité : Nanophysique

Présentée et soutenue le 19 Septembre 2016 par :

DAMIEN TRISTANT

Analyse des Améliorations des Propriétés Électroniques des Matériaux Carbonés par Interaction d'Espèces Chimiques : Approche Numérique Combinée à la Spectroscopie Raman

JURY

Prof. BERTRAND RAQUET : Président

Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, Université de Toulouse-CNRS, France

Prof. LUC HENRARD : Rapporteur

Département de Physique, Université de Namur, Belgique

Prof. JEAN-LOUIS BANTIGNIES : Rapporteur

Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellier-CNRS, France

Prof. ALFONSO SAN MIGUEL : Examineur

Institut Lumière Matière, Université de Lyon-CNRS, France

Dr. IANN GERBER : Directeur de Thèse

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets, Université de Toulouse-CNRS, France

Dr. PASCAL PUECH : Directeur de Thèse

Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales, Université de Toulouse-CNRS, France

École Doctorale :

Sciences de la Matière (CO090)

Unité de Recherche :

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (UMR 5215)

Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales (UPR 8011)

Résumé

Pour analyser les améliorations des propriétés électroniques des matériaux carbonés, une approche par la théorie de la fonctionnelle de la densité appuyée par la spectroscopie Raman a été utilisée. Le cœur de ce travail est l'étude du dopage dans le but d'ouvrir de nouvelles voies pour la conception de matériaux à nanocomposants innovants. Ces nouvelles structures sont des fibres dont la brique élémentaire est un nanotube de carbone ou des polymères chargés en nanocarbone avec des molécules optimisant la conduction électrique. Une brève introduction est présentée sur les espèces non-covalentes, conduisant aux meilleurs résultats reportés dans la littérature, à savoir : le potassium, l'iode et les super acides. Les composés d'intercalation du graphite par des atomes de potassium sont analysés en premier. Le fort transfert de charge de l'alcalin influence directement les propriétés optiques du graphène conduisant à une signature Raman singulière avec un changement de forme lorsque l'énergie d'excitation est le double du déplacement du niveau de Fermi dû au dopage. Ensuite, une étude théorique exhaustive du dopage à l'iode est réalisée sur une monocouche de graphène. L'analyse des propriétés thermodynamiques montre qu'une augmentation progressive du taux de recouvrement des molécules engendre d'abord une transition de phase du mode d'adsorption de l'iode et se termine par la formation de complexes polyiodure. Ces complexes, via un fort transfert d'électrons, conduisent à l'augmentation de la densité d'états électronique au niveau de Fermi. Cette étude est étendue aux nanotubes de carbone, où un transfert de charge très important est obtenu après interaction soit avec des molécules d'acide chlorosulfonique par réaction d'oxydo-réduction, soit avec des molécules d'iode. Lors de la circulation d'un fort courant électrique dans ces fibres, l'effet Joule produit une désorption des dopants et réduit la conductivité électrique. Ce phénomène s'explique par le nombre de canaux de conduction disponibles déduit des signatures Raman combinée à des calculs de transport électronique. Les températures locale et moyenne sont extraites des données Raman et de transport respectivement. Ce travail constitue un ensemble cohérent de résultats pouvant servir de base pour améliorer les propriétés de transport.

Mots-clés : Graphène, Nanotube de carbone, Fibre, Dopage, Conductivité électrique, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Spectroscopie Raman

Abstract

To analyze the improvements in electronic properties of carbon-based materials, an approach based on the density functional theory supported by Raman spectroscopy was used. The heart of this work is the study of doping in order to open up new paths for the design of innovative materials from nanodevices. These new structures are fibers whose the main component is a carbon nanotube or nanocarbon loaded polymers with molecules, optimizing electrical conduction. A brief introduction is presented on non-covalent species, leading to the best results reported in the literature, namely potassium, iodine and super acids. The graphite intercalation compounds by potassium atoms are analyzed first. The large charge transfer of the alkali directly influences the optical properties of graphene, resulting in a unique Raman signature with a shape change when the excitation energy is twice the shift of the Fermi level due to doping. Then, an exhaustive theoretical study of iodine doping is performed on a monolayer of graphene. Analysis of thermodynamic properties shows that a gradual increase in the recovery rate of the molecules, initially generates a phase transition of iodine adsorption mode, and ends with the formation of polyiodide complexes. These complexes, via a strong electron transfer, lead to the increase of the density of states at the Fermi level. This study is extended to carbon nanotubes, where a very large charge transfer is obtained after interacting either with chlorosulfonic acid molecules by redox reaction, or with iodine molecules. When there is a flow of a large electric current in these fibers, the Joule effect produces a desorption of dopants and reduces the electrical conductivity. This phenomenon is explained by the available number of conduction channels deducted from combined Raman signatures and electronic transport calculations. The local and average temperatures are extracted from Raman and transport data respectively. This work constitutes a coherent set of results as a basis for improving the transport properties.

Keywords : Graphene, Carbon nanotube, Fiber, Doping, Electrical conductivity, Density functional theory, Raman spectroscopy

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté de lire cette thèse. La version finale de ce mémoire a bénéficié de leurs lectures très attentives et de leurs précieuses remarques. Je tiens aussi à remercier le directeur de l'INSA de Toulouse Bertrand Raquet, d'avoir accepté d'être le président du jury.

Je remercie tout particulièrement Iann Gerber du LPCNO et Pascal Puech du CEMES pour m'avoir permis d'apprendre les fondamentaux de la DFT et de la spectroscopie Raman à leurs côtés durant ces trois ans. Leur savoir scientifique de haute qualité, leur pédagogie, leur disponibilité, leur patience et leur gentillesse font d'eux d'excellents directeurs de thèse.

Je tiens à remercier les membres permanents de l'équipe Modélisation Physique et Chimique du LPCNO, pour leur aide et leur écoute, parmi eux, Laurent Maron, Iker Del Rosal et Chiara Dinoi. Une dédicace spéciale au fan de mon *nanothermomètre*, Franck Jolibois, qui a accordé quelques heures de son temps à la relecture de ce manuscrit, et sans oublier Romuald Poteau pour les discussions et les remarques scientifiques fructueuses.

Je remercie également les membres permanents de l'équipe Matériaux Multi-échelles Multifonctionnels du CEMES, et plus particulièrement Marc Monthieux pour les échanges scientifiques, Laure Noé pour m'avoir permis de travailler dans un laboratoire propre et bien organisé, Sébastien Moyano et Frederic Neumayer pour leurs grandes aides apportées sur les expériences Raman.

Je remercie tous les doctorants et les post-doctorants de l'équipe Modélisation Physique et Chimique, pour la bonne ambiance de travail mais également pour les nombreux bons moments passés ensemble. Entres autres, Xuefei Zhao, Elisa Louyriac, Guntran Fischer, Ludovic Castro, Juan Pablo Echeverry, Ahmed Yahia et Christos Kefalidis. Je remercie chaleureusement Lucy Cusinato, qui de plus, a fortement contribué à l'avancement de mes recherches grâce à ses connaissances en informatique et en chimie théorique. J'espère qu'elle gardera un excellent souvenir de ces trois années passées à travailler auprès d'un physicien aux blagues vaseuses. Ces remerciements ne seraient pas complets sans un grand merci à *mi amigo* Carlos Alvarez Lamsfus, grand Manitou du jeu vidéo, et qui plus est, est un colocataire *spectaculaire*.

Mes remerciements vont également à Junichiro Kono et à Matteo Pasquali pour m'avoir cordialement invité à travailler trois mois au sein de leur laboratoire respectif à l'Université de Rice à Houston, Texas, USA. Un grand merci à Ahmed Zubair avec qui j'ai travaillé en étroite collaboration et qui m'a fait découvrir les us et coutumes et les beaux paysages du Texas. Je remercie aussi Margot Ramos et sa piscine chauffée qui ont fortement contribué à rendre mon séjour aux USA très agréable et je recommande à tous les futurs doctorants ayant la chance d'étudier à Houston, de séjourner *Chez Margot*, surtout pendant les fêtes de fin d'année. Cette formidable colocation m'a permis de rencontrer des gens fantastiques, ma *Houston's Cuadrilla Franco-Filipino-Hispanico*, Rose Agbay, Ana Santamaría, Ana Alfonso, Guillermo Montalban, Leyre Aguado et José María (Chema) Sanchez, qui m'ont fait découvrir une science complexe et intéressante, la biologie médicale, autour de plusieurs verres de sangría et de kalimotxo. Désormais je sais ce qu'est une *leucémie lymphoïde chronique secondairement associée à une réticulopathie maligne : syndrome de Richter*.

Mes plus profonds remerciements vont à mes parents Pierrick et Marie-Andrée Tristant. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude. Sans oublier un grand merci pour avoir relu ce manuscrit. L'aboutissement de cette thèse a aussi été encouragé par le triathlète *Ironman*, mon frère Goulwenn Tristant, merci à vous trois.

Je souhaite également remercier des amis chers à mon coeur qui ont su m'apporter confiance, écoute et joie pendant les moments difficiles, tout particulièrement, Emeline Eude, Sylvain Lefrère, Thierry Georgopoulos, Marc Lacassagne, Julien Stornello, Maxime Sevrin, Clement Pernet, Armelle Poux, Thibault Cremel et Magali Gino.

Merci à Guilherme Souza, futur grand chef cuisinier brésilien, pour avoir partagé son savoir culinaire et remplacé, pendant mes longues soirées de rédaction, conserves, pâtes et pizzas par d'excellents plats gastronomiques.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide financière de la région Midi-Pyrénées et du PRES de l'Université Fédérale de Toulouse Paul Sabatier. Je remercie aussi l>IDEX et le LABEX NEXT pour avoir financé ma période de recherche de trois mois à l'Université de Rice à Houston, Texas, USA. Je tiens à remercier les allocations de ressources de calcul du CINES, du CCRT, du TGCC, de l>IDRIS et de CALMIP, pour m'avoir permis d'utiliser plus de 800 000 heures de calculs.

À ma famille, à mes amis et à tous ceux qui m'ont soutenu.

Table des matières

Introduction Générale	1
Bibliographie	7
1 Modifications des propriétés optiques du graphite dopé au potassium	11
1.1 Introduction	13
1.2 Le profil Breit-Wigner-Fano du KC_8 et KC_{24}	18
1.2.1 La résonance Breit-Wigner-Fano	18
1.2.2 Analyses spectrales des composés KC_8 et KC_{24}	20
1.2.3 Analyses <i>ab initio</i> des propriétés électroniques	24
1.3 Etude théorique de l'absorbance des composés KC_8 et KC_{24}	29
1.4 Conclusion	32
Bibliographie	34
2 Analyses des mécanismes de dopage à l'iode du graphène	39
2.1 Introduction	41
2.2 Adsorption à faible concentration d'entités iodées sur une couche de graphène	44
2.2.1 Modes d'adsorption, transition de phase et stabilité thermique	46
2.2.2 Propriétés électroniques	52
2.3 Adsorption à forte concentration d'entités iodées sur une couche de graphène .	57
2.3.1 Formation des complexes polyiodures sur des systèmes carbonés	58
2.3.2 Modification des propriétés électroniques du graphène	64
2.4 Conclusion	68
Bibliographie	70

3	Analyse des mécanismes de dopage non-covalent des molécules sur des nanotubes de carbone	77
3.1	Introduction	79
3.2	Diversité des chiralités des nanotubes de carbone	82
3.3	Adsorption de molécules d'iode sur différents nanotubes de carbone	84
3.3.1	Modes d'adsorption et stabilité thermique	84
3.3.2	Propriétés électroniques	87
3.4	Modifications des dopants adsorbés sur les nanotubes de carbone	91
3.4.1	Adsorption de molécules organiques	91
3.4.2	Adsorption de super-acides	93
3.5	Conclusion	98
	Bibliographie	100
4	Etude du transport électronique dans les fibres de nanotubes de carbone	105
4.1	Introduction	107
4.2	Détermination du niveau de dopage par spectroscopie Raman	110
4.2.1	Les modes vibrationnels G^+ et G^-	113
4.2.2	Dépendance du décalage en fréquence avec le dopage	115
4.2.3	Détermination du transfert de charges	115
4.2.4	Détermination du décalage du niveau de Fermi	116
4.2.5	Approximation du transfert de charge entre le tube interne et externe d'un DWCNT	121
4.3	Théorie du changement de conductance dû au dopage	123
4.3.1	Evaluation du nombre de canaux de conduction	126
4.3.2	Détermination du libre parcours moyen	128
4.3.3	Influence d'une molécule pontante sur le transport inter-tubes	130
4.4	Dépendance en température et en courant des spectres Raman	132
4.4.1	Dépendance en température	132
4.4.2	Dépendance en courant	134
4.4.3	Température moyenne volumique et surfacique	137
4.5	Conclusion	139
	Bibliographie	141

Conclusion Générale	147
Appendices	151
A Partie Théorique	153
A.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	153
A.2 Implémentation de la DFT	157
A.2.1 Détermination de la fonctionnelle d'échange et de corrélation	158
A.2.2 Echantillonnage dans l'espace des points- k	160
A.2.3 Travail de sortie	163
A.2.4 Quantification du transfert de charges	164
A.2.5 Les fréquences vibrationnelles	165
A.2.6 Détermination de la fonction de transmission	165
B Partie Expérimentale	167
B.1 Fondements de la spectroscopie Raman	167
B.2 Paramètres utilisés dans la spectroscopie Raman	171
B.3 Fonctions d'ajustement des spectres Raman	171
Bibliographie	172
Liste de Publications	177

Introduction Générale

Dans le but de replacer ce travail de thèse dans un contexte très large de la recherche visant à améliorer la conductivité électrique des fibres de nanotubes de carbone (CNTs), successeurs potentiels des fils de cuivre, ce chapitre introductif rappelle brièvement et historiquement les différentes formes des nanostructures carbonées et les moyens mis en œuvre pour améliorer leurs propriétés électroniques. De plus, les motivations ainsi que les grandes idées directrices à l'origine de ce travail sont évoquées.

Depuis environ un siècle, les progrès réalisés dans le domaine du raffinage des métaux, ont permis d'améliorer la conductivité des fils électriques de cuivre d'environ quelques pourcents. Dans ce cas, seule l'approche expérimentale a été suffisante pour optimiser leurs propriétés électroniques. Cependant, certaines industries cherchent à remplacer leurs utilisations, par des matériaux susceptibles d'être aussi performants du point de vue électrique, tout en respectant les normes en vigueur. Les CNTs sont à la base des matériaux carbonés, qui ont prouvé, qu'ils remplissaient les spécifications requises, bien qu'une marge de progression reste possible pour obtenir une excellente conductivité électrique. Les premiers fils conducteurs à base de CNTs, hautement conducteurs, ont vu le jour à l'université de Rice à Houston en 2011. [1] Les travaux expérimentaux ont montré que l'alignement de CNTs double-parois et l'ajout d'espèces chimiques sont responsables de l'amélioration de la conductivité des fibres carbonées. Cependant d'un point de vue théorique, les mécanismes de dopage et leurs effets sur le transport électronique, induits par l'adsorption de ces espèces chimiques, ne sont pas clairement compris. Cela se traduit par l'impossibilité de connaître les valeurs de conductivité maximales. Une étude fondamentale, plus exhaustive, portée par des calculs numériques et appuyée par l'expérience, a donc été menée dans ce travail de thèse, pour permettre d'obtenir le processus optimal, permettant l'amélioration de la conductivité dans les matériaux à base de carbone.

Mise en évidence de formes allotropiques du carbone

Dans la nature, le carbone pur se présente sous trois formes allotropiques : le carbone amorphe (*e.g.* la suie est un polycristal au sein d'une matrice amorphe), le diamant, matériau le plus dur mais dont les propriétés électroniques en font un semi-conducteur à grand gap et le graphite, matériau lamellaire et conducteur. Contrairement au carbone amorphe, le diamant et le graphite diffèrent seulement par l'arrangement des atomes de carbone dans leur structure cristalline. L'histoire des nanostructures à base de carbone prit un tournant inattendu, lorsqu'en 1985, Kroto *et al.* découvrirent de petites molécules sphériques, appelées fullerènes. [2] Puis en 1991, Iijima observe des fibres tubulaires nommées CNTs. [3] La diversité des chiralités permet à ces nanomatériaux d'être soit métalliques soit semi-conducteurs, avec des capacités de transport électrique élevées, à savoir supérieures à 10^9 A.cm⁻². [4] En raison de leur forte conductivité électrique et thermique, [5–7] associées à une exceptionnelle rigidité, avec un rapport résistance-poids extrêmement élevé comparé aux matériaux de construction traditionnels, comme l'acier, les CNTs ont suscité un intérêt considérable. [8] Leurs propriétés électroniques permettent de repousser les limites de la conception, pour développer des matériaux à nano-composants, tels que des transistors. [9, 10] Il aura fallu attendre 2004, pour que la première monocouche de graphène bidimensionnelle soit isolée par exfoliation mécanique à partir d'un cristal de graphite. [11] Cette découverte permit aux chercheurs K. Novoselov et A. Geim d'obtenir le prix Nobel de Physique en 2010. Désormais, les propriétés électroniques du graphène, bien connues depuis les travaux théoriques effectués par P. R. Wallace en 1947, peuvent être vérifiées. En effet, ce dernier met en évidence la symétrie électron-trou de la structure de bandes et la dispersion linéaire au niveau de Fermi, à proximité des sommets de la zone de Brillouin, [12] qui conduit à une très forte mobilité des porteurs de charge à température ambiante, d'environ 200000 cm².V⁻¹.s⁻¹. [13] Cette valeur est 100 fois plus élevée que celle associée au silicium, [14] ce qui en fait un matériau attractif pour l'électronique haute fréquence (THz). En raison de ses propriétés structurales, électroniques et mécaniques, [15–18] le graphène se place au premier rang des matériaux incontournables pour l'élaboration de diverses applications, telles que : les capteurs à gaz, les dispositifs à base de spintronique, les électrodes transparentes et même le photovoltaïque. [19–22]

Amélioration des propriétés électroniques

Au cours des deux dernières décennies, les procédés de fabrication ont conduit à une augmentation significative de la disponibilité de ces nanomatériaux pour la recherche. [23] L'amélioration de leurs propriétés électroniques devient donc envisageable.

Principalement étudié, le dopage des monocouches de graphène et des CNTs, par adsorption d'espèces chimiques a montré être une excellente méthode. Les métaux alcalins, les atomes de bore et d'azote, ainsi que les molécules halogénées ont montré être de bons candidats pour augmenter, *via* un transfert d'électron, la densité d'états électronique et donc améliorer les propriétés de conductivité de ces nanomatériaux. [24–30] Par la suite, la fabrication de nouveaux matériaux carbonés, tels que les fibres et les composites à base de CNTs, ont fait leur apparition. Cependant, les mesures des propriétés électroniques faites sur des matériaux à base de CNTs désordonnés (les fibres, les feuilles et les rubans) mais aussi les composites, restent en deçà de celles mesurées sur les CNTs individuels et les composites conventionnels, limitant ainsi leur utilisation commerciale. [31, 32] La présence de défauts structuraux, ainsi que l'alignement, la dispersion et les interactions interfaciales des CNTs dans une matrice, nuisent considérablement à l'augmentation de la conductivité dans ces matériaux carbonés. [33] Les progrès technologiques et les améliorations des techniques de synthèse ont permis de concevoir des fils conducteurs à base de CNTs hautement alignés, grâce à l'utilisation de super-acides. [34] En effet, la répulsion électrostatique induite par les molécules d'acide chlorosulfonique, permet l'alignement progressive des CNTs et les mesures de résistivité montrent que la conductivité électrique des fibres a augmenté d'un facteur 4 après l'ajout des molécules. [35] Le dopage à l'iode a montré son efficacité pour décupler les propriétés électroniques des fibres, avec une conductivité égale à environ $6 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$. [1] Toutes ces mesures et ces observations laissent supposer que l'amélioration de la conductivité dans ces fibres n'est pas seulement due à l'alignement des CNTs, mais vient également du dopage. Un travail plus approfondi doit donc être entrepris pour comprendre le mécanisme de dopage qui s'y opère et trouver une méthode pour quantifier ce phénomène.

Interactions non-covalentes d'espèces chimiques

Ce travail se limite à l'étude du dopage non-covalent. La fonctionnalisation non-covalente liée aux interactions entre une espèce chimique et les orbitales π (orbitales p_z en hybridation sp^2), du graphène et des CNTs est une méthode de dopage intéressante. En effet, elle offre la possibilité de modifier les propriétés électroniques du substrat, sans perturber sa structure électronique, grâce à un transfert de densité électronique. Un dopage de type p implique un dépeuplement électronique partiel des matériaux carbonés vers la molécule, contrairement à un dopage de type n , où certains électrons provenant de la molécule sont localisés dans les états de conduction de ces structures. [36, 37] De récentes études exhaustives présentent l'état de l'art de la fonctionnalisation non-covalente d'une monocouche de graphène et de CNT simple-paroi. [38, 39] Les auteurs classent les interactions non-covalentes, aussi appelées interactions faibles, selon différentes catégories : gaz non polaire- π , hydrogène- π , π - π , anion- π et cation- π .

Dans les interactions π , lorsque la particule adsorbée est soit un atome de gaz rare, soit une molécule non polaire, telle que la molécule diatomique d'iode, les énergies de dispersion prédominent. Les complexes présentant des interactions π -H sont intéressants, car cette interaction est également présente dans les liaisons hydrogènes. Généralement les énergies électrostatiques et de dispersion y sont importantes. Les interactions π - π sont prédominées par les interactions de dispersion lorsque les deux systèmes π possèdent des densités d'électrons très similaires. Toutefois, lorsque l'un des systèmes est pauvre en électrons et l'autre est riche, les complexes résultants sont liés par des interactions d'induction. Lorsque la particule adsorbée est un cation métallique, les interactions issues des deux systèmes sont une combinaison d'énergie électrostatique et d'induction. Récemment, les interactions π -anion ont été largement étudiées, montrant que la contribution des énergies de dispersion est importante. Nous constatons donc que les interactions non-covalentes sont régies par l'effet électrostatique, d'induction (ou encore la polarisation) et de dispersion, qui sont à l'origine des forces de van der Waals. Au cours de ce travail, toutes ces interactions ont été étudiées *via* l'intercalation d'atome de potassium entre des couches de graphène, l'adsorption de molécules de diode, de benzylviologène, de triphénylphosphine et aussi d'acide chlorosulfonique et sulfurique sur différentes nanostructures telles que la monocouche de graphène et les CNTs, dans le but de comprendre les mécanismes de dopage.

Développement

L'idée qui consiste à améliorer les matériaux carbonés à l'aide d'espèces chimiques, ne peut se faire sans une compréhension exhaustive des mécanismes de dopage qui y règnent. Jusqu'à présent, aucune recherche fondamentale n'a su intégralement et quantitativement expliquer l'origine des améliorations de la conductivité, ni de quantifier les effets de dopage qui s'opèrent dans les fibres de CNTs dopés à l'iode ou aux molécules de super-acides. Or cette connaissance permettrait par la suite d'améliorer fortement la conductivité des nanomatériaux composés de feuillets de graphène ou bien de CNTs. Nous proposons donc dans ce travail, une compréhension des mécanismes de dopage par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de quantifier expérimentalement les transferts de charge électronique *via* la spectroscopie Raman. Une brève description de la méthode DFT et de la diffusion Raman, ainsi que les détails de calcul et les conditions expérimentales sont exposés en annexe.

Dans le chapitre qui suit, nous étudions le dopage induit par l'intercalation d'atomes de potassium entre des plans de graphène, pour les systèmes KC_8 et KC_{24} . Nous constatons que le transfert d'électrons influe directement sur les propriétés optiques où la mise en évidence d'une modification de la signature Raman et plus précisément du profil Breit-Weigner-Fano est observée lors du changement d'excitatrice. Dans ce cas, la spectroscopie Raman peut être utilisée pour quantifier le déplacement du niveau de dopage de ces systèmes.

Par la suite, pour comprendre l'origine du dopage à l'iode, nous étudions théoriquement l'adsorption de molécules d'iode sur une monocouche de graphène. Les premiers résultats liés aux propriétés thermodynamiques et vibrationnelles de ce système dopé montrent qu'une augmentation progressive du taux de recouvrement des molécules, engendre d'abord une transition de phase du mode d'adsorption de l'iode et se termine par la formation de complexes polyiodures.

Cette étude est par la suite étendue aux CNTs, où un résultat similaire est obtenu après la formation des complexes de polyiodure. L'exploration des mécanismes de dopage est ensuite menée sur l'adsorption de la molécule de benzylviologène et la molécule de triphénylphosphine (PPh_3), où aucun transfert de charge n'est obtenu après l'adsorption de la PPh_3 . La conception de fils conducteurs à base de CNTs hautement alignés est réalisable en passant par une phase nématique correspondant par exemple, au cas des tubes en contact avec de

l'acide chlorosulfonique. Le mécanisme de dopage, lié à l'adsorption dissociative des molécules super-acides, permet de rendre compte de l'amélioration de la conduction dans ces CNTs, due à un fort transfert de charge.

La dernière mise en évidence des améliorations des propriétés électroniques est réalisée sur des fibres de CNTs à double-parois. La complémentarité des approches entre l'expérience en spectroscopie Raman et la théorie, permet de déterminer quantitativement le dopage associé à l'activation de nouveaux canaux de conduction. L'amélioration de la conductivité à l'issue de l'adsorption de molécules diode se veut être plus importante que celle associée aux molécules de HSO_3Cl . Une différence qui s'explique par le nombre de charges transférées entre les sous-systèmes. Cependant, la circulation d'un fort courant électrique, produit la désorption des dopants, due à l'effet Joule et modifie les propriétés électroniques des fibres. Pour finir, l'augmentation de la température moyenne surfacique de cette fibre, induit par un fort courant, est obtenue *via* l'analyse des rapports d'intensités du mode G Stokes/anti-Stokes et du décalage en fréquence.

Bibliographie

- [1] Y. Zhao, J. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, and E. V. Barrera. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Scientific Reports*, 1, 2011.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, et al. C_{60} : buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042) :162–163, 1985.
- [3] S. Iijima et al. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, 1991.
- [4] Z. Yao, C. L. Kane, and C. Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13) :2941, 2000.
- [5] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Letters*, 6(1) :96–100, 2006.
- [6] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and P. Avouris. Carbon nanotube inter-and intramolecular logic gates. *Nano Letters*, 1(9) :453–456, 2001.
- [7] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer. Carbon nanotubes : The route toward applications. *Science*, 297(5582) :787–792, 2002.
- [8] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453) :637–640, 2000.
- [9] C. Wang, J. Zhang, K. Ryu, A. Badmaev, L. G. De Arco, and C. Zhou. Wafer-scale fabrication of separated carbon nanotube thin-film transistors for display applications. *Nano Letters*, 9(12) :4285–4291, 2009.

- [10] R. Krupke, M. Steiner, M. Engel, Y.-M. Lin, Y. Wu, K. Jenkins, D. Farmer, J. Humes, N. Yoder, J.-W. Seo, et al. High-frequency performance of scaled carbon nanotube array field-effect transistors. In *APS March Meeting Abstracts*, volume 1, page 7007, 2013.
- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696) :666–669, 2004.
- [12] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9) :622, 1947.
- [13] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9) :351–355, 2008.
- [14] D. Yu, Y. Zhang, and F. Liu. Erratum : First-principles study of electronic properties of biaxially strained silicon : Effects on charge carrier mobility. *Physical Review B*, 86 :039903, Jul 2012.
- [15] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3) :183–191, 2007.
- [16] M. I. Katsnelson. Graphene : Carbon in two dimensions. *Materials Today*, 10(1) :20–27, 2007.
- [17] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81 :109–162, Jan 2009.
- [18] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry’s phase in graphene. *Nature*, 438(7065) :201–204, 2005.
- [19] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9) :652–655, 2007.
- [20] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100) :282–286, 2006.

-
- [21] C.-A. Di, D. Wei, G. Yu, Y. Liu, Y. Guo, and D. Zhu. Patterned graphene as source/drain electrodes for bottom-contact organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 20(17) :3289–3293, 2008.
- [22] I. I. Barbolina, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, S. V. Dubonos, M. Missous, A. O. Volkov, D. A. Christian, I. V. Grigorieva, and A. K. Geim. Submicron sensors of local electric field with single-electron resolution at room temperature. *Applied Physics Letters*, 88(1) :13901–13901, 2006.
- [23] T. Fadel. Realizing the promise of carbon nanotubes : Challenges, opportunities, and the pathway to commercialization. 2015.
- [24] E. Ziambaras, J. Kleis, E. Schröder, and P. Hyldgaard. Potassium intercalation in graphite : A van der waals density-functional study. *Physical Review B*, 76 :155425, Oct 2007.
- [25] B. Guo, L. Fang, B. Zhang, and J. R. Gong. Graphene doping : A review. *Insciences Journal*, 1(2) :80–89, 2011.
- [26] L. D’Arsié, S. Esconjauregui, R. Weatherup, Y. Guo, S. Bhardwaj, A. Centeno, A. Zurrutuza, C. Cepek, and J. Robertson. Stability of graphene doping with MoO₃ and I₂. *Applied Physics Letters*, 105(10) :103103, 2014.
- [27] F. Karlicky, K. Kumara Ramanatha Datta, M. Otyepka, and R. Zboril. Halogenated graphenes : rapidly growing family of graphene derivatives. *ACS nano*, 7(8) :6434–6464, 2013.
- [28] H. L. Poh, P. Šimek, Z. Sofer, and M. Pumera. Halogenation of graphene with chlorine, bromine, or iodine by exfoliation in a halogen atmosphere. *Chemistry-A European Journal*, 19(8) :2655–2662, 2013.
- [29] P. H. Svensson and L. Kloo. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems. *Chemical Reviews*, 103(5) :1649–1684, 2003.
- [30] S. Kitao, M. Seto, Y. Kobayashi, R. Haruki, S. Masubuchi, S. Kazama, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, and Y. Achiba. ¹²⁹I-Mössbauer study of iodine-doped single-walled carbon nanotubes. In *Hyperfine Interactions (C)*, pages 67–70. Springer, 2002.

- [31] W. Lu, M. Zu, J.-H. Byun, B.-S. Kim, and T.-W. Chou. State of the art of carbon nanotube fibers : Opportunities and challenges. *Advanced Materials*, 24(14) :1805–1833, 2012.
- [32] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart. Carbon nanotubes : present and future commercial applications. *Science*, 339(6119) :535–539, 2013.
- [33] P. G. Collins. Defects and disorder in carbon nanotubes. *Oxford Handbook of Nanoscience and Technology : Frontiers and Advances*, 2010.
- [34] V. A. Davis, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Green, P. K. Rai, N. Behabtu, V. Prieto, R. D. Booker, J. Schmidt, E. Kesselman, W. Zhou, et al. True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials. *Nature Nanotechnology*, 4(12) :830–834, 2009.
- [35] X. Wang, N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentelovich, M. Pasquali, and J. Kono. High-ampacity power cables of tightly-packed and aligned carbon nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 24(21) :3241–3249, 2014.
- [36] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato. Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 106(3) :1105–1136, 2006.
- [37] N. Karousis, N. Tagmatarchis, and D. Tasis. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 110(9) :5366–5397, 2010.
- [38] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, and K. S. Kim. Functionalization of graphene : Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical Reviews*, 112(11) :6156–6214, 2012.
- [39] Y.-L. Zhao and J. F. Stoddart. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 42(8) :1161–1171, 2009.

Chapitre 1

Modifications des propriétés optiques du graphite dopé au potassium

1.1 Introduction

Les composés d'intercalation de graphite (GICs) sont une classe unique de matériaux lamellaires formés par l'insertion d'atomes ou de molécules entre les plans des couches de graphite. Ces matériaux ont la particularité de modifier les propriétés électriques, thermiques et magnétiques du graphite, ce qui les rend très intéressant d'un point de vue technologique. Chaque espèce chimiques appartenant à la famille des métaux alcalins peuvent servir d'intercalants dans les GICs, mais l'intercalation du potassium (K-GIC) présente la particularité de pouvoir se dissoudre au contact de solvant, permettant la formation de monocouches de graphène. [1] Celles-ci peuvent être utilisées par la suite, pour fabriquer des films minces ou bien être incorporées dans des matrices de polymères.

Historiquement ces GICs ont été préparés pour la première fois par Fredenhagen *et al.* [2], mais ceux sont les travaux de Herold [3], sur les GICs avec des atomes de potassium qui ont permis de comprendre leur mécanisme de formation. Il développa une technique de synthèse en phase vapeur, où la température du potassium est maintenue constante à 250°C, tandis que celle du graphite varie de 250°C à 600°C. Dès lors que ces constituants sont mis en contact, il en conclut que la modulation de la température du graphite fait varier la stœchiométrie de ces K-GICs. En effet d'après la Figure 1.1, la formation des composés KC_8 et KC_{24} s'opère lorsque la différence de température de ces constituants est compris entre [10 – 65°C] (zone verte) et [130 – 200°C] (zone bleue), respectivement pour le KC_8 et le KC_{24} .

Dans un même temps, Rüdorff *et al.* [4] ont étudié la composition structurale de ces matériaux. La structure cristalline du graphite peut présenter différents empilements de plan de graphène. Un empilement alterné de deux différentes monocouches de graphène A et B, forme une structure hexagonale (appelée aussi Bernal), tandis que la structure rhomboédrique est formée d'un empilement successif de trois plans différents, noté A-B-C. L'intercalation des atomes de potassium diffère selon la stœchiométrie des composés. En effet il apparaît que le KC_8 se forme selon une alternance de plans, graphène_A/atomes_K/graphène_A (A-K-A), communément désigné par le terme stade 1, tandis que le KC_{24} est formé selon l'empilement graphène_A/atomes_K/graphène_B/graphène_A (A-K-B-A), appelé stade 2. Ces deux structures sont illustrées respectivement à la Figure 1.2.(a) et (b). D'autres configurations d'empilement peuvent être obtenues, comme celles appartenant au stade 3, le KC_{36} . La formation des différents stades peut être tout simplement observée puisque, le stade 1 apparaît doré, le

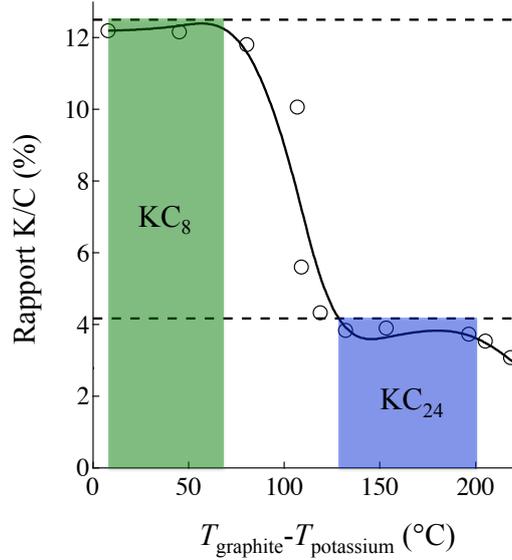


FIGURE 1.1 – Rapport stœchiométrique entre les intercalés d’atome de potassium et les atomes de carbone du graphite en fonction de la différence de température entre le graphite et la vapeur de potassium. Cette figure est adaptée de la Référence [3]. La formation des composés KC_8 et KC_{24} ont lieu pour des différences de température comprises respectivement entre $[10 - 65^\circ\text{C}]$ (zone verte) et $[130 - 200^\circ\text{C}]$ (zone bleue).

stade 2 est bleu, tandis que le stade 3 est gris.

Par la suite, des mesures de résistivité ont montré que la valeur de la conductivité du graphite, qui est égale à $2.5 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$, [11] peut être fortement améliorée grâce à l’intercalation d’espèces chimiques. Le Tableau 1.1 reporte le gain de conductivité, obtenu après avoir intercalé différentes particules entre les couches de graphène, selon le stade 1 et 2. Nous notons que la conductivité n’atteint pas sa valeur maximale pour les intercalés de stade 1. Toutefois, l’intercalation d’atomes de potassium entre les couches de graphène selon le stade 1, permet d’augmenter la conductivité du graphite d’un facteur 4.4, [5] ce qui en fait un excellent dopant. De plus, une très nette amélioration des propriétés du graphite a été observée lorsque celui-ci est en contact avec la molécule de pentafluorure d’antimoine SbF_5 , avec une augmentation de la conductivité d’un facteur 20. [10] Revers de la médaille, ce composé chimique est très corrosif, toxique et sensible à l’humidité, ce qui restreint son champ d’application. De ce fait, nous avons focalisé nos recherches sur les deux principaux composés, le KC_8 et le KC_{24} .

Pour déterminer la provenance des améliorations des propriétés électriques du K-GICs, des calculs *ab initio* ont été effectués. Grüneis *et al.* [12], en concluent que l’augmentation

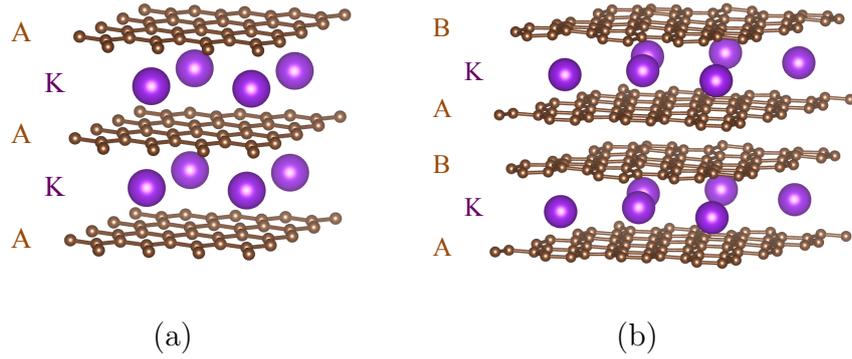


FIGURE 1.2 – Vue en perspective de l’intercalation de graphite avec des atomes de potassium selon (a) le stade 1 d’empilement A-K-A, KC_8 et (b) le stade 2 d’empilement A-K-B-A, KC_{24} .

TABLE 1.1 – Valeur de la conductivité, σ (S.m^{-1}), mesurée dans le plan des matériaux à température ambiante, pour différents intercalant-GICs, selon le stade 1 et 2. Ces valeurs sont comparées à celle du graphite, permettant d’obtenir le facteur de conductivité, $\sigma_{\text{intercalant}}/\sigma_{\text{graphite}}$.

Intercalant	σ (10^7)	$\sigma_{\text{intercalant}}/\sigma_{\text{graphite}}$
Cs (stade 1)	1.0 [5]	4
Rb	1.0 [5]	4
K	1.1 [5]	4.4
Li	2.4 [5]	9.6
K (stade 2)	1.7 [6]	6.8
Br_2	2.2 [7]	8.8
H_2SO_4	2.3 [8]	9.2
ICl	3.5 [9]	14
SbF_5	5.0 [10]	20

de la conductivité est liée au dopage, en raison d’un transfert d’électrons entre les atomes de potassium et les couches de graphène. Ceci, induit un décalage d’environ 1.35 eV du niveau de Fermi, noté E_F , *i.e.*, du dernier état électronique occupé. A partir d’une étude du composé KC_8 par photoémission résolue en angle (ARPES), [13] un changement du niveau de Fermi de 1.35 eV a été identifié comme étant en parfait accord avec les calculs théoriques.

Par la suite, les propriétés optiques des K-GICs ont été soigneusement étudiées à partir de mesures Raman et de réflectivité. [14, 15] La diffusion Raman est un outil puissant permettant d’étudier de nombreux aspects liés à la structure, la texture et les propriétés des matériaux carbonés. Concernant le graphène et le graphite, cette technique est capable de déterminer le niveau de dopage, le nombre de couches et de caractériser les défauts structuraux. [16–19] Plus spécifiquement, un signal Raman autorisé au centre de la première zone de Brillouin

(ZB) de l'espace réciproque, correspond aux modes optiques longitudinale et transversale dégénérés. Il est appelé mode G ou E_{2g} et dans l'espace réel, il correspond au mouvement des liaisons C–C, vibrantes en opposition de phase. Ce mode peut par la suite, interagir avec des charges fournies soit par un courant électrique, soit par un dopage. Dans les composés d'intercalation de graphite, la bande G du graphite est remplacée par un mode couplé entre les électrons et les phonons. Cet effet dynamique, appelé aussi non-adiabatique, implique un décalage du mode optique par rapport à la longueur d'onde associée à la bande G d'un graphite, localisée initialement à 1581 cm^{-1} . De plus, il est connu que la forme du mode peut être modifiée due au couplage avec les photons entrants, induisant une forme Fano. Cet effet est présent lorsqu'un photon permet à un état discret, ici un phonon, d'interagir avec un continuum électronique. Cela engendre une modification des propriétés optiques, qui se traduit par l'apparition d'un profil de résonance asymétrique. Bien que le mode optique dans les GICs ait été étudié à haute pression ou durant l'intercalation, [20, 21] une zone d'ombre persiste quant à la compréhension du mécanisme induisant une variation de la forme Fano et plus précisément, l'influence des dopants sur cet effet.

Pour analyser en détail ces modifications, nous présentons dans ce chapitre, l'étude des transitions optiques des composés KC_8 et KC_{24} , *via* la spectroscopie Raman, en utilisant une large gamme de longueurs d'onde d'excitation allant de l'ultra-violet (UV) à l'infrarouge (IR). Dans un premier temps, nous introduisons la résonance dite de Breit-Wigner-Fano, en effectuant une simple analogie avec deux oscillateurs harmoniques faiblement couplés. Puis nous ramenons cet effet au cas de la diffusion Raman. Dans une seconde partie, les signatures Raman des composés KC_8 et KC_{24} sont analysées à l'aide d'un profil Breit-Wigner-Fano, permettant d'en extraire le facteur de couplage entre l'état discret et le continuum électronique. L'analyse révèle que la modification de son signe s'opère dans une certaine gamme d'énergie d'excitation laser. Appuyé par les calculs DFT incluant les forces de van der Waals, nous présentons dans une troisième partie, la structure électroniques de ces K-GICs, montrant l'apparition d'un décalage du niveau de Fermi, issu d'un transfert de charge de type n entre les atomes de potassium et les couches de graphène. Cela permet d'en déduire que le changement de signe a lieu lorsque l'énergie de transition est deux fois supérieure au déplacement du niveau de Fermi. Sachant que les composés K-GICs peuvent être une alternative à la fabrication de monocouches de graphène, nous clôturons ce chapitre, par une analyse des spectres d'absorption des composés K-GICs en solution avec du N-Methyl Pyrrolidone (NMP) et du TetraHydroFuran (THF). Au moyen de premiers calculs DFT, les

indices optiques du graphite, du KC_8 et du KC_{24} sont déterminés, permettant d'expliquer l'apparition de pics d'absorption dans la gamme des UV.

1.2 Le profil Breit-Wigner-Fano du KC_8 et KC_{24}

1.2.1 La résonance Breit-Wigner-Fano

Dans le domaine de la mécanique ondulatoire, l'effet Fano est un phénomène souvent rencontré. Pour le comprendre, une simple analogie peut être faite avec la mécanique des systèmes, en prenant en compte deux oscillateurs harmoniques faiblement couplés (O_1 - O_2) et où l'un d'eux (O_1) est entraîné par une force motrice externe. Dans un tel système, en général, le spectre de réponse en fréquences met en évidence deux résonances localisées proches de deux fréquences propres. L'une d'entre elles, est associée à l'amplitude de mouvement maximal de l'oscillateur (O_1), tandis que l'autre présente une suppression nette de l'amplitude de l'oscillateur (O_1) due à une interférence destructive entre l'oscillateur (O_2) et la force motrice. La première résonance est caractéristique d'un profil symétrique décrit parfaitement par une fonction Lorentzienne et connue comme étant une résonance de Breit-Wigner, [22] contrairement à la seconde qui est asymétrique. C'est cette dernière résonance qui a été décrite pour la première fois par Ugo Fano, en cherchant à comprendre la provenance de la forme asymétrique des résonances observées dans le spectre d'adsorption UV de gaz rares. [23]

Le formalisme conçu par Fano fut amélioré au cours des années, pour aboutir à celui appelé de nos jours, le formalisme de Breit-Wigner-Fano (BWF). Cette théorie montre que la forme asymétrique des résonances rencontrée dans plusieurs domaines de la physique, tel que, la plasmonique, le transport mésoscopique dans les nanofils et en spectroscopie Raman, [24–26] provient d'un couplage entre un état discret et un continuum, à travers la même énergie, E . Ainsi, pour un système quantique, le rapport σ , entre la probabilité de transition vers un état discret et la probabilité de transition vers un continuum donne des profils asymétriques décrits par : [23]

$$\sigma = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon}, \quad (1.1)$$

où ϵ est le paramètre réduit de l'énergie défini comme $2(E - E_0)/\Gamma$, avec E l'énergie du photon, E_0 l'énergie renormalisée de l'état discret, Γ est lié au temps de vie de l'état couplé et q le paramètre de couplage. Cette équation peut être illustrée à l'aide de la Figure 1.3, où la résonance BWF provient d'un couplage (flèche verte) entre un état discret, $|1\rangle$, représenté par une Lorentzienne et un continuum, $|2\rangle$, caractérisé par un fond constant.

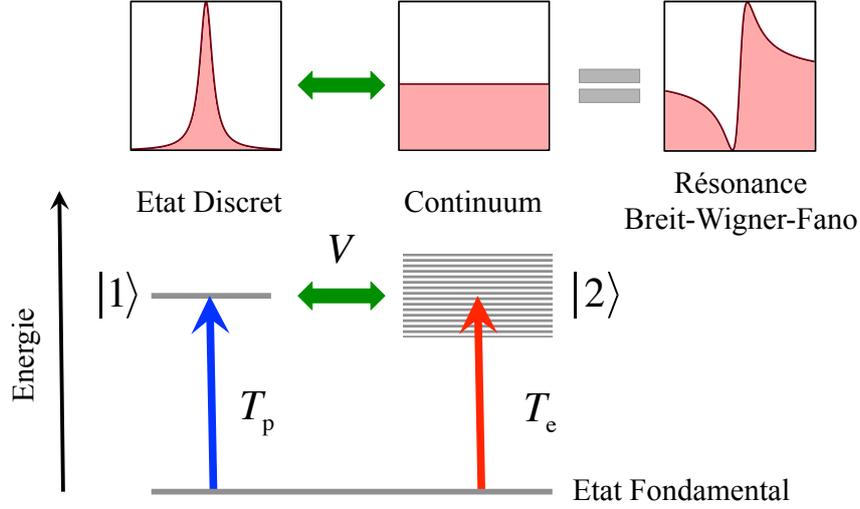


FIGURE 1.3 – La résonance spectrale Breit-Wigner-Fano provient de l'interférence quantique ($2q\epsilon/(\epsilon^2 + 1)$, flèche verte) entre un état discret $|1\rangle$ représenté par une Lorentzienne ($(q^2 + 1)/(\epsilon^2 + 1)$) et un continuum $|2\rangle$ illustré par un fond constant.

Dans le cas de la spectroscopie Raman, si une transition active est permise à la fois pour un phonon de fréquence ω_0 et un continuum électronique possédant une densité de niveau $\rho(E)$, et que ces deux transitions sont couplées par une force d'interaction V , alors une forme BWF peut être observée. L'Equation 1.1 peut alors être étendue au cas de la spectroscopie Raman et le profil BWF utilisé pour décrire les spectres devient : [23, 27]

$$I = I_0 \frac{\left(1 + \frac{\omega - \Omega}{q\Gamma}\right)^2}{1 + \left(\frac{\omega - \Omega}{\Gamma}\right)^2}, \quad (1.2)$$

où Ω est la fréquence renormalisée de l'état couplé. Il est important de noter que sa valeur est constante car Ω dépend de la concentration des porteurs libres et non de l'énergie d'excitation. De plus, le paramètre de couplage q est donné par l'équation suivante : [27]

$$q = \left(V \frac{T_p}{T_e} + V^2 R(E)\right) \times \frac{1}{\pi V^2 \rho(E)}. \quad (1.3)$$

$\pi^{-1}R(E)$ représente la transformée de Hilbert de $\rho(E)$, qui étend la partie réelle de son signal au domaine complexe. T_e et T_p sont respectivement les amplitudes de diffusion Raman du continuum électronique et du phonon découplé et ils dépendent de l'excitatrice du laser. [28] Nous remarquons que le facteur de couplage q est fonction à la fois de la longueur

d'onde du laser et de la concentration des porteurs libres décrites respectivement à travers le rapport T_p/T_e et $R(E)$. [26] Habituellement, le facteur de couplage q maintient son signe et son changement n'est pas facilement accessible, comme cela est constaté chez les semi-conducteurs, tel que le diamant ou le silicium. [29, 30] Dans notre cas, le phonon du KC_8 et KC_{24} est déjà un mode couplé à cause de l'effet non-adiabatique. [31]

1.2.2 Analyses spectrales des composés KC_8 et KC_{24}

Les expériences de diffusion Raman ont été réalisées, sur des composés de graphite intercalés avec des atomes de potassium K, selon le stade 1, KC_8 et le stade 2, KC_{24} . Chacun de ces matériaux a été sondé avec différentes énergies d'excitation, allant de 1.58 eV à 4.12 eV, *i.e.*, du domaine des IR aux UV. Sur la Figure 1.4 et 1.5 respectivement associées aux spectres du KC_8 et du KC_{24} , nous avons seulement représenté quatre signaux Raman, appartenant à l'intervalle des énergies d'excitation où s'opère le phénomène physique étudié. Le profil BWF de chaque signature Raman a été calculé à partir de l'Equation 1.2, et est indiqué sur chacune des figures (ligne rouge). Nous remarquons que le profil BWF s'ajuste parfaitement avec les formes spectrales asymétriques du composé intercalé de stade 1. Cette observation reste valable pour le KC_{24} , bien que ce profil ne s'ajuste pas correctement avec le spectre obtenu lorsque l'énergie d'excitation est égale à 1.58 eV. En effet dans ce cas, l'utilisation d'une seule ligne BWF ne suffit pas. Cependant, cela permet de reproduire le spectre au-delà de 1530 cm^{-1} et par conséquent, le point d'inflexion localisé aux alentours de 1565 cm^{-1} . Comme cela a déjà été mentionné dans la littérature, [32] plusieurs lignes BWF doivent être considérées pour obtenir un bon ajustement de ce spectre sur toute la gamme de fréquences choisie.

Nous remarquons facilement, que la modification de l'énergie du laser sur ces composés, engendre à partir d'une certaine valeur d'énergie de transition, une inversion du fond spectral. En effet pour de hautes énergies d'excitation, le fond spectral est plus intense au-dessus de la fréquence du phonon (1530 cm^{-1} pour le KC_8 et 1590 cm^{-1} pour le KC_{24}). Au contraire, pour de basses énergies d'excitation, le fond est plus intense en-dessous de ω_0 . Cette inversion d'intensité est due à l'inversion de signe du coefficient de couplage q . Par conséquent, à partir des lignes BWF, nous avons pu extraire ce paramètre et nous l'avons tracé en fonction de l'énergie d'excitation pour les composés KC_8 et KC_{24} , comme l'illustre respectivement les Figures 1.6 et 1.7. A partir de ces graphes, nous sommes capable d'en déduire une gamme

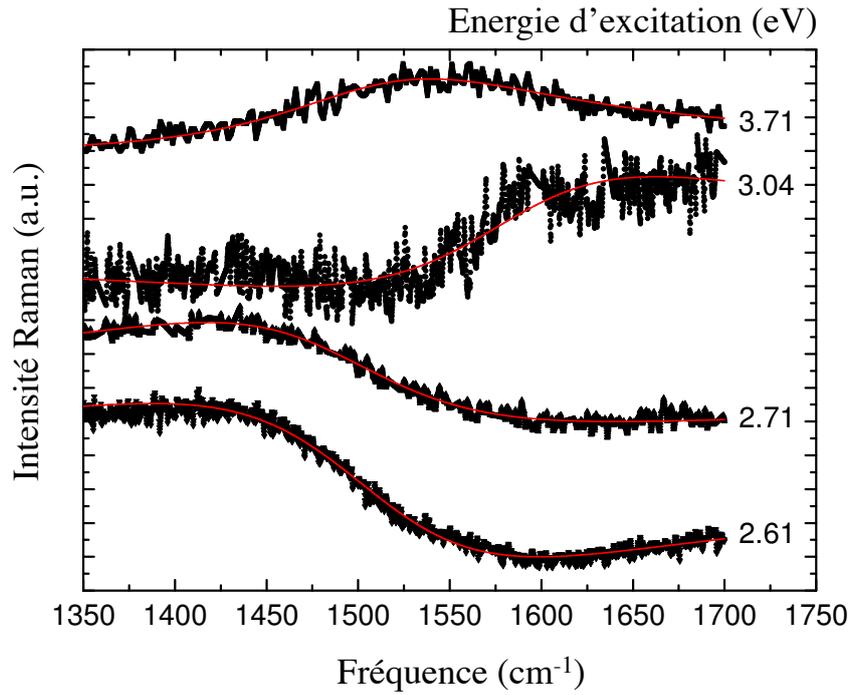


FIGURE 1.4 – Tracé des spectres Raman du composé de graphite intercalé KC_8 , localisés autour de la transition optique et obtenus pour différentes énergies d'excitation allant du bleu à l'ultraviolet. L'ajustement à l'aide du profil Fano est représenté par les lignes rouges.

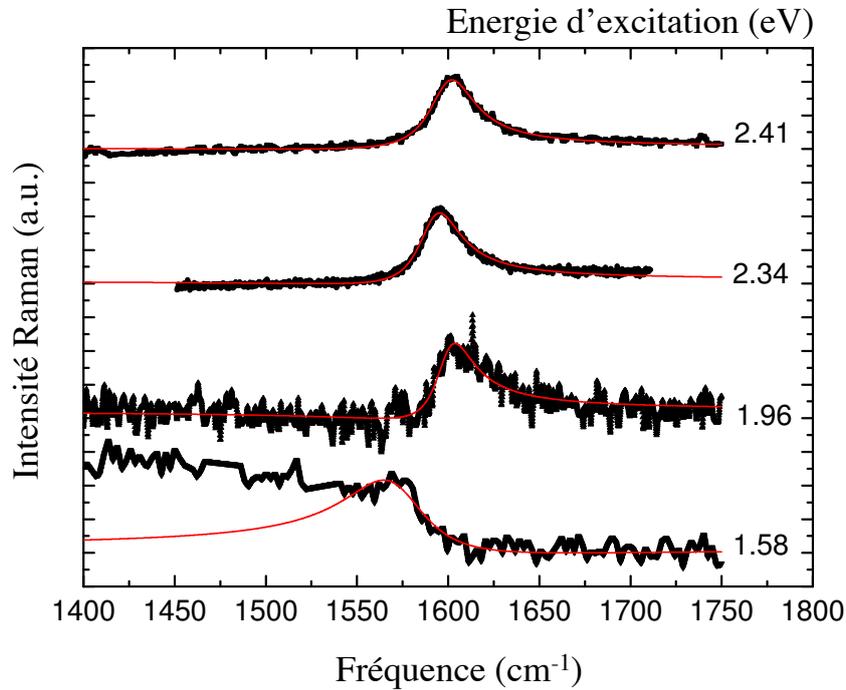


FIGURE 1.5 – Tracé des spectres Raman du composé de graphite intercalé KC_{24} , localisés autour de la transition optique et obtenus pour différentes énergies d'excitation allant du vert à l'infrarouge. L'ajustement à l'aide du profil Fano est représenté par les lignes rouges.

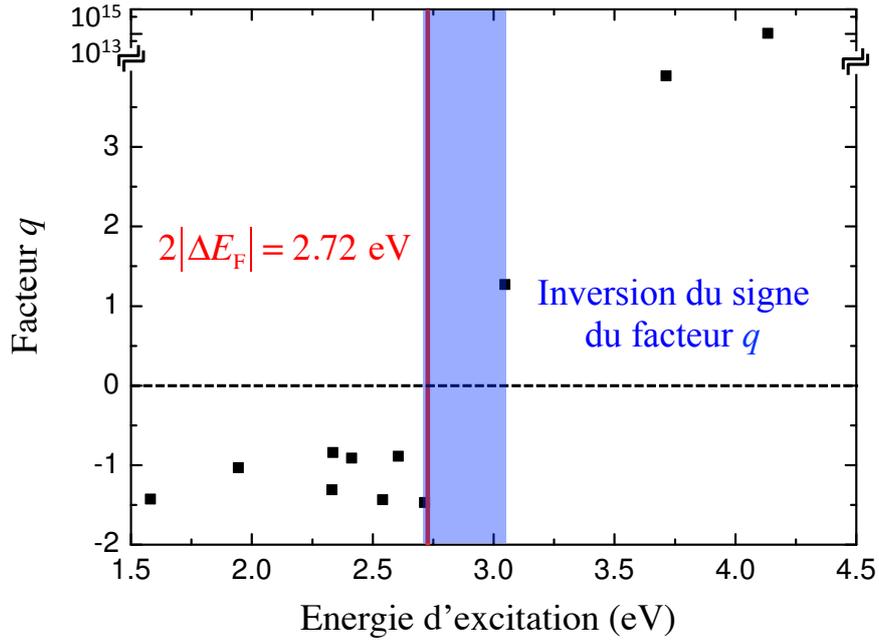


FIGURE 1.6 – Tracé du facteur de couplage q par rapport à l'énergie d'excitation, obtenu pour le composé de graphite intercalé au potassium KC_8 . La ligne rouge verticale indique la position de la transition optique ($2|\Delta E_F|$) associée à la transition entre l'état de la bande de valence occupé et le premier état de la bande de conduction inoccupé.

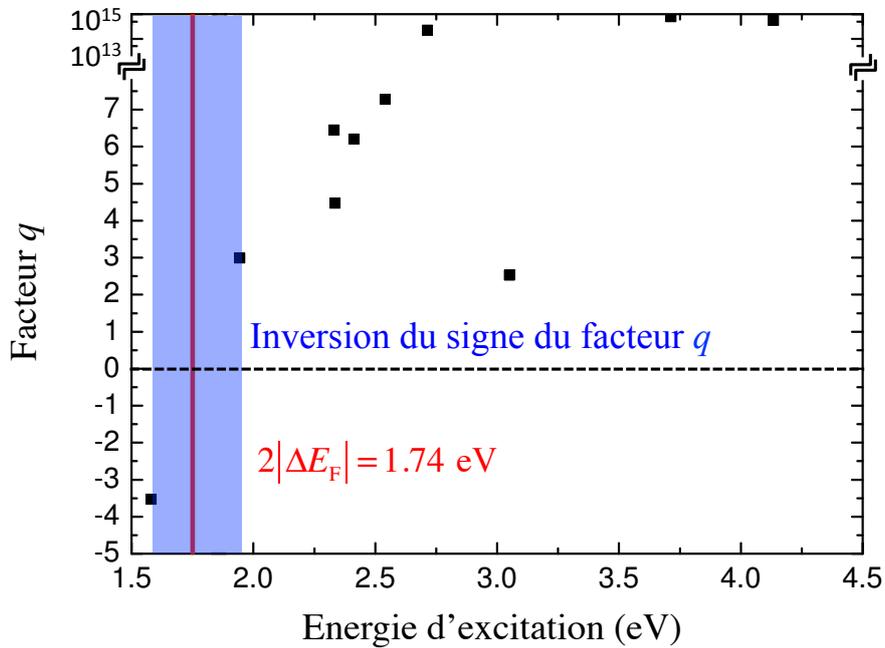


FIGURE 1.7 – Tracé du facteur de couplage q par rapport à l'énergie d'excitation, obtenu pour le composé de graphite intercalé au potassium KC_{24} . La ligne rouge verticale indique la position de la transition optique ($2|\Delta E_F|$) associée à la transition entre l'état de la bande de valence occupé et le premier état de la bande de conduction inoccupé.

d'énergie d'excitation où s'opère la modification de signe du facteur q . Concernant le KC_8 , ce changement a lieu entre 2.71 eV et 3.04 eV (zone bleue de la Figure 1.6), tandis que celui du KC_{24} se produit entre 1.58 eV et 1.96 eV (zone bleue de la Figure 1.7). Pour identifier plus précisément la valeur d'énergie où s'opère la modification du signe de q , nous étudions un peu plus en détail l'expression 1.3.

Nous venons de constater que le signe de ce paramètre évolue en fonction de l'énergie du laser. En effet, cela est normal puisque l'Equation 1.3 dépend de l'amplitude de diffusion Raman du continuum électronique et du phonon découplé. De plus, il tient compte de la concentration des porteurs libres, *i.e.*, du temps de vie de l'état couplé $\Gamma \propto \pi V^2 R(E)$. Bien que le calcul complet de l'amplitude de diffusion Raman du phonon découplé, T_p , ait été effectué, [33, 34] celui du rapport T_p/T_e n'est pas évident à résoudre. En revanche, si nous supposons la durée de vie de l'état couplé extrêmement courte, les expressions de T_p et T_e , proches de l'énergie de transition ($\omega_L = \omega_f - \omega_i$), peuvent s'exprimer de la façon suivante : [35–37]

$$T_e \propto \frac{1}{(\omega_f - \omega_i) - \omega_L} \quad (1.4)$$

et

$$T_p \propto \frac{1}{[(\omega_f - \omega_i) - \omega_L]^2}, \quad (1.5)$$

où ω_L est la fréquence de la lumière de diffusion et $\omega_f - \omega_i$ est la fréquence de la transition électronique, avec i et f signifiant respectivement initial et final. Ainsi, nous constatons que le signe de T_p reste inchangé, et ce, quelle que soit la valeur de ω_L , tandis que celui de T_e varie en fonction de l'énergie de transition. Ceci montre que le signe de q s'inverse lorsque l'énergie d'excitation franchit l'énergie de transition. Sachant que l'énergie de transition est égale à deux fois celle du décalage du niveau de Fermi, $2|\Delta E_F|$, [33] nous en déduisons que les propriétés optiques de ces nanomatériaux sont liées à leur taux de dopage. En toute rigueur, nous devons ajouter à ce terme la contribution de l'énergie du phonon, *i.e.*, $\hbar\omega_G/2$. Cependant, ici, cette valeur égale à 0.1 eV est faible et ne modifie sensiblement pas notre approche. Un moyen théorique de déterminer le décalage du niveau de Fermi de ces composés, est de l'extraire à partir de la structure de bandes (SB) électronique calculée par le biais de la méthode DFT. D'après les premiers résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur le facteur q , nous nous attendons à ce que la valeur $2|\Delta E_F|$, soit comprise dans la gamme d'énergie représentée en bleu sur les Figures 1.6 et 1.7, respectivement pour KC_8 et KC_{24} .

1.2.3 Analyses *ab initio* des propriétés électroniques

Pour compléter cette étude, nous étudions l'influence du dopage des atomes de potassium sur les propriétés électroniques du graphite d'empilement Bernal (A-B). Cette information peut être extraite directement à partir de la SB, calculée à l'aide de la méthode DFT, incluant les interactions de van der Waals. Pour ce faire, nous avons dans un premier temps, calculé celle d'une maille primitive de graphite Bernal, où la distance inter-couches après optimisation de la structure est égale à 3.33 Å, soit un écart de 0.02 Å avec la valeur expérimentale. [38] Sa SB représentée à la Figure 1.8 est notre référence tout au long de ce chapitre.

L'ensemble des relations de dispersion, $E(\vec{k})$, forme la SB. Elles sont solutions de l'équation de Schrödinger et représentent les différents niveaux d'énergie accessibles ou interdits aux électrons d'un cristal. Les vecteurs d'onde \vec{k} sont choisis de façon à appartenir à la première zone de Brillouin (ZB). Comme l'a décrit P.R. Wallace en 1947, [39] nous distinguons dans la première ZB hexagonale d'une couche de graphène, plusieurs points de haute symétrie associés aux coordonnées des vecteurs d'onde (\vec{k}_x, \vec{k}_y) : Γ (centre de ZB), M (milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire), K et K' (milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires). Par la suite, l'empilement de ces couches de graphène modifie la ZB hexagonale où désormais le vecteur d'onde \vec{k}_z est pris en compte, rajoutant de nouveaux points de haute symétrie : A (centre d'une face hexagonale), H (sommet) et L (milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires). La ZB hexagonale est illustrée à la Figure 1.9.

Parmi ces points, ceux appartenant au milieu des arêtes joignant deux faces rectangulaires, sont particulièrement importants pour la physique du graphène et du graphite. En effet, il est bien connu, qu'au point K de l'espace réciproque du graphène, la dernière bande de valence occupée (bande π) croise linéairement la première bande de conduction inoccupée (bande π^*) au niveau de Fermi, d'énergie E_F , là où s'opère le transport électronique. Ce croisement est appelé point de Dirac (où cône de Dirac si la relation de dispersion est tracée en fonction de k_x et k_y). Le passage de la structure graphène vers la structure graphite crée une scission entre ces bandes, comme cela est montré à la Figure 1.8, modifiant les extrémités des cônes dues aux interactions π entre les différentes couches de graphène. Expérimentalement, la relation de dispersion au niveau du point de Dirac est observable *via* la spectroscopie par photoémission résolue en angle (ARPES). [40]

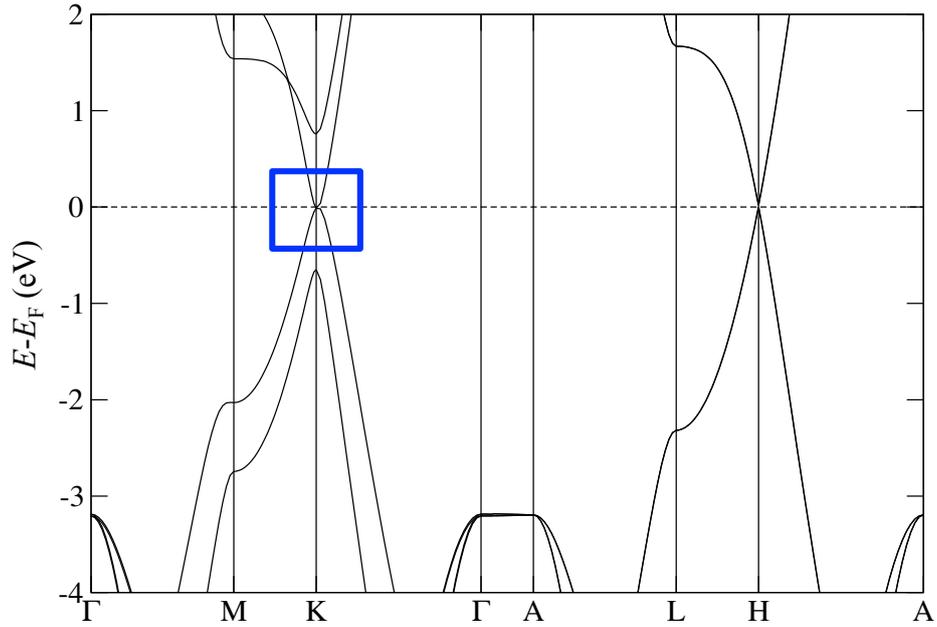


FIGURE 1.8 – La structure de bandes électronique de la cellule primitive du graphite Bernal (empilement A-B) calculée avec la fonctionnelle optB86b-vdW. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. L’encadré bleu montre la scission entre la dernière bande de valence occupée et la première bande de conduction inoccupée au point K.

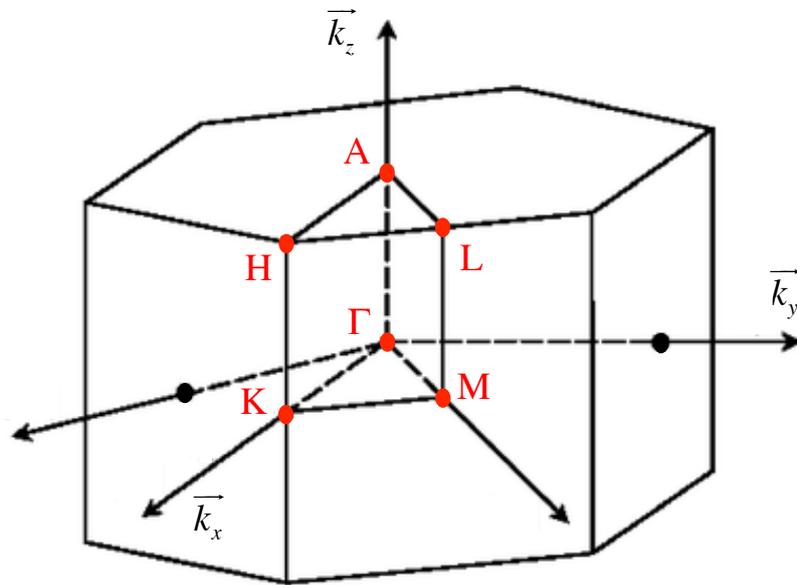


FIGURE 1.9 – Représentation dans l’espace réciproque de coordonnées $(\vec{k}_x, \vec{k}_y, \vec{k}_z)$, de la zone de Brillouin (ZB) hexagonale. Les points de hautes symétries sont associés à : Γ (centre de ZB), K (milieu d’une arête joignant deux faces rectangulaires), M (milieu d’une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire), A (centre d’une face hexagonale), H (sommet) et L (milieu d’une arête joignant deux faces rectangulaires).

Ainsi en venant intercaler des atomes de potassium non-covalents, nous nous attendons à une modulation du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac sans modification de la SB du graphite, permettant d'augmenter le nombre d'états localisés au niveau de Fermi et donc d'améliorer la conductivité électronique.

Après l'optimisation de la géométrie du KC_8 et du KC_{24} , nous notons que la distance de séparation entre les couches de graphène diffère selon les composés. Dans le cas du KC_8 , la distance entre les plans A-A est d'environ 5.19 Å, tandis que celles du KC_{24} , *i.e.*, A-B et B-A sont respectivement égales à 4.84 Å et 3.03 Å, ce qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales. [41] Leur SB respective est présentée à la Figure 1.10 et 1.11. Après l'intercalation des alcalins, nous remarquons au point K de la SB du composé de stade 1, la présence d'un point de Dirac décalé par rapport au niveau de Fermi de -1.36 eV. Expérimentalement, les mesures réalisées à l'ARPES donnent une valeur identique. [13] Le fait que le point de Dirac soit parfaitement visible après l'intercalation d'atomes de potassium entre les plans du graphite Bernal, montre que notre système étudié est comparable à l'adsorption d'alcalin sur une monocouche de graphène. En effet, dans ces conditions d'intercalation, l'interaction $\pi - \pi$ des orbitales entre les plans de graphène disparaît. Hormis ces modifications, la forme générale de la SB du graphite Bernal est conservée, ce qui n'est pas surprenant car les interactions entre les atomes de potassium et les plans de graphène sont non-covalentes. Le décalage du point de Dirac localisé en-dessous du niveau de Fermi, indiqué par la flèche rouge sur la Figure 1.10, montre que la nature du dopage après l'intercalation des atomes de potassium est de type n . Une densité d'électrons provenant des dopants est désormais localisée au niveau des états, initialement de conduction, des plans de graphène. En effet un calcul de la différence de charge entre l'état adsorbé et l'état isolé de l'atome potassium, *via* la méthode Bader, nous permet d'en déduire que l'atome a donné 0.75 électron aux plans de graphène. Désormais, l'obtention de la valeur du décalage du niveau de Fermi nous permet d'estimer la valeur de l'énergie de transition Raman du composé KC_8 ($2|\Delta E_F|$), égale à 2.72 eV. Si en plus nous rajoutons le terme de contribution du phonon, *i.e.*, $\hbar\omega_G/2$, l'énergie de transition atteint la valeur de 2.80 eV, ce qui ne modifie en rien notre discussion, puisque d'après la Figure 1.6, le changement du facteur de couplage q s'opère entre 2.71 eV et 3.04 eV.

Concernant le composé KC_{24} le décalage du niveau de Fermi obtenu expérimentalement est égale à -1.05 eV, donnant une valeur de l'énergie de transition Raman égale à 2.1 eV.

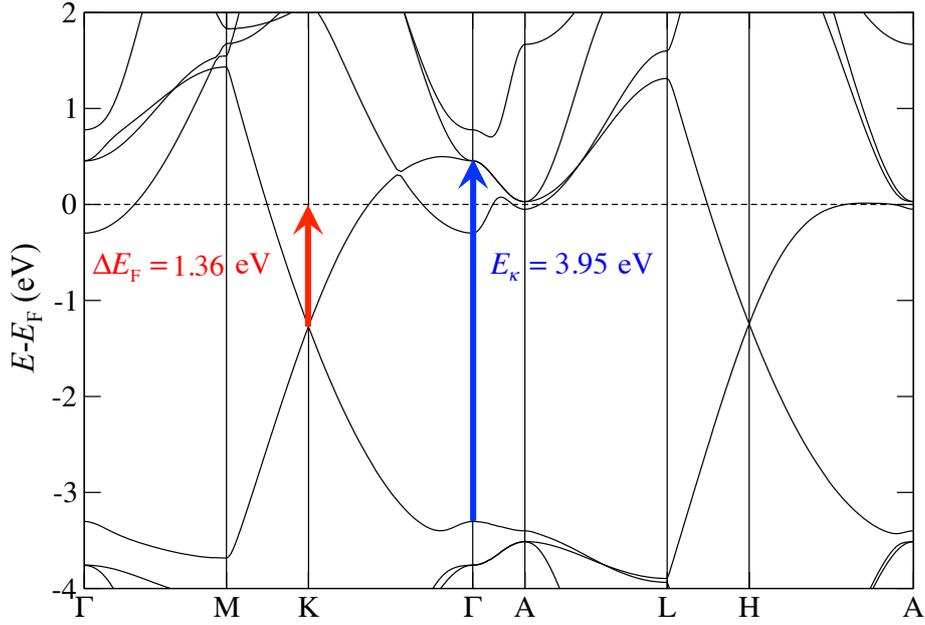


FIGURE 1.10 – La structure de bandes électronique de la cellule primitive du composé KC_8 de stade 1 (empilement A-K-A) calculée avec la fonctionnelle optB86b-vdW. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Le décalage du niveau de Fermi ΔE_F , dû au transfert électronique, est représenté par la flèche rouge. La transition d'énergie optique, E_κ , au point Γ , est représentée par la flèche bleue.

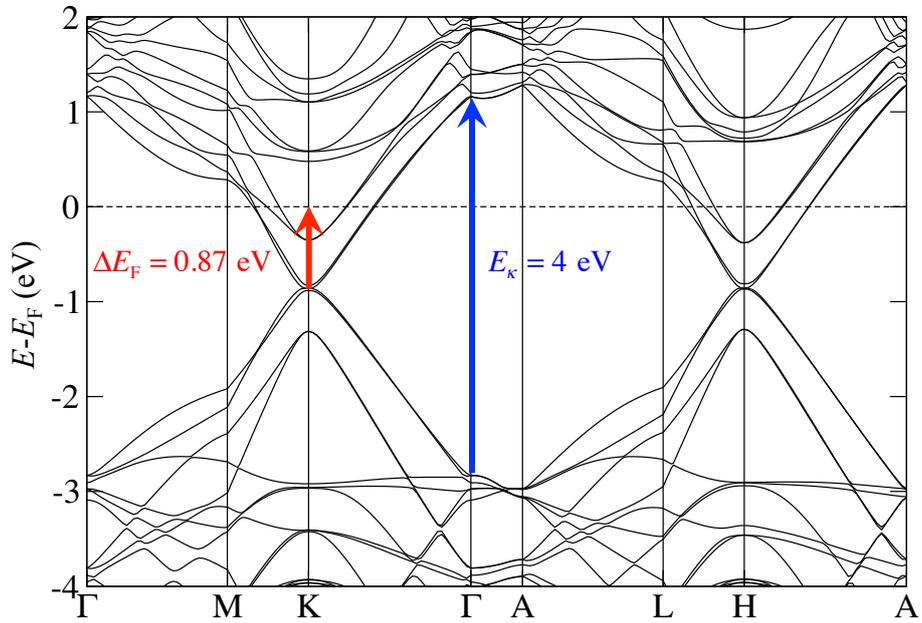


FIGURE 1.11 – La structure de bandes électronique de la cellule primitive du composé KC_{24} de stade 2 (empilement A-K-B-A) calculée avec la fonctionnelle optB86b-vdW. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Le décalage du niveau de Fermi ΔE_F , dû au transfert électronique, est représenté par la flèche rouge. La transition d'énergie optique, E_κ , au point Γ , est représentée par la flèche bleue.

[42] En comparaison, nos calculs *ab initio* reportés à la Figure 1.11, montrent un décalage du niveau de Fermi d'environ -0.87 eV, assez proche de la valeur expérimentale, et donc une énergie de transition égale à 1.74 eV. Comme indiqué dans la figure 1.7, le changement de signe du paramètre de couplage q pour le KC_{24} se produit entre 1.58 eV et 1.96 eV. Cette gamme d'énergie est très proche de la valeur déterminée expérimentalement pour l'énergie de transition et elle est en pleine accord avec nos calculs théoriques. Ainsi, ces résultats nous permettent effectivement de constater que les changements de signe du facteur de couplage q sont liés au décalage du niveau de Fermi et donc au transfert des porteurs de charge entre les sous-systèmes. Contrairement à la SB du KC_8 , celle du KC_{24} ne présente pas, au point K, un comportement linéaire. Cette particularité est due à l'interaction des orbitales π des plans de graphène B-A toujours présentes après l'intercalation des atomes de potassium. Au vue du décalage du niveau de Fermi, le dopage est de type n et un calcul de charge, par le biais de la méthode Bader, confirme que 0.78 électron a été transféré des atomes de potassium vers les couches de graphène.

1.3 Etude théorique de l'absorbance des composés KC_8 et KC_{24}

Pour aller plus loin dans l'interprétation de la structure de bande électronique, nous avons également calculé la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ *via* la méthode DFT basé sur l'image de particules indépendantes, pour le graphite et les composés KC_8 et KC_{24} . Elle dépend du transfert de la quantité de mouvement au moment de l'interaction électron-photon. Elle est égale à la somme, d'une partie imaginaire obtenue en additionnant toutes les transitions autorisées des états occupés vers les états inoccupés dans la première zone de Brillouin et d'une partie réelle extraite à l'aide des relations de Kramers-Kronig. [43] Ainsi à partir des constantes diélectriques, nous en déduisons l'indice optique complexe, $\tilde{n} = \sqrt{\epsilon(\omega)} = n + i\kappa$, où n est l'indice optique et κ le coefficient d'extinction. L'obtention du coefficient κ est très importante, puisqu'il relie le coefficient d'adsorption α du matériau à la longueur d'onde λ émise par un rayon laser, suivant l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}. \quad (1.6)$$

La partie réelle et imaginaire de l'indice optique du graphite, du KC_8 et KC_{24} sont présentées à la Figure 1.12. Nous remarquons, d'après le coefficient d'extinction que l'intensité d'absorption du graphite est élevée aux alentours de 4.25 eV, dans le domaine des ultraviolets (UV). Par la suite, l'intercalation d'atomes de potassium selon le stade 1, décale ce pic d'environ -0.3 eV, tout en étant toujours localisé dans l'UV. Cette valeur d'énergie est en accord avec la transition d'énergie localisée au point Γ de la structure de bande, égale à 3.95 eV et reportée sur la Figure 1.10. De plus, un nouveau pic apparaît dans le visible (proche UV) à environ 3.15 eV. Concernant le composé KC_{24} , son comportement est intermédiaire entre celui du graphite et celui du KC_8 , mais nous pouvons noter que le coefficient κ est plus important dans le domaine des UV, localisé à environ 4 eV. Cette valeur est identique à l'énergie de transition reportée sur la structure de bande de la Figure 1.11.

Nous avons également comparé ces valeurs de κ à l'absorbance des composés KC_8 et KC_{24} en contact avec une solution de N-Methyl Pyrrolidone (NMP) et de TetraHydroFuran (THF). Les spectres d'absorption obtenus avec un spectroscope d'absorption, sont indiqués sur la Figure 1.13. Dans le cas du KC_8 en solution avec du NMP, voir la Figure 1.13.(a),

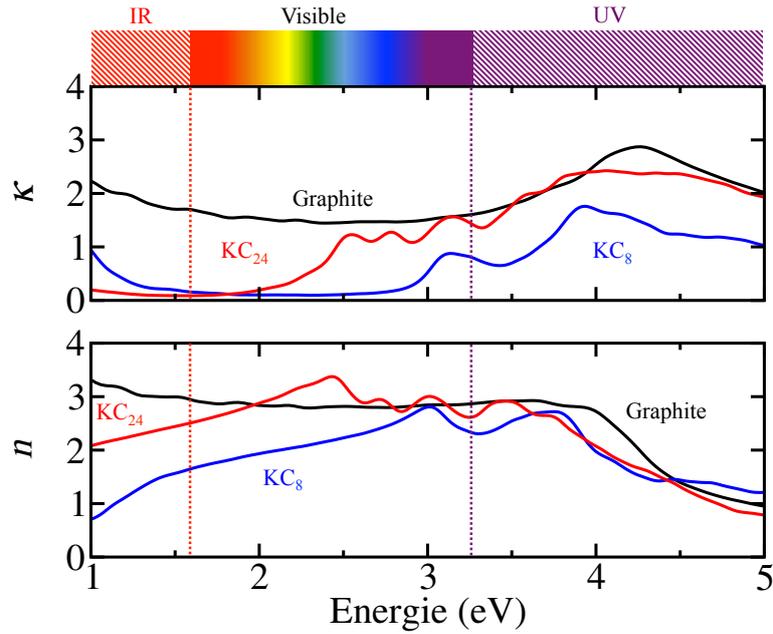


FIGURE 1.12 – Représentation de l'indice optique n et du coefficient d'extinction κ , du graphite, KC_8 et KC_{24} . Pour plus de clarté, le spectre électromagnétique, qui est fonction de l'énergie, apparaît, permettant de distinguer 3 domaines : infrarouges (IR), visible (1.59–3.26 eV) et ultraviolets (UV).

seul un pic d'absorption de forte intensité apparaît, localisé à 300 nm (4.1 eV). Ce résultat est en accord avec la littérature, [1] et correspondant au second pic du KC_8 reporté à la Figure 1.12. Cependant, il est connu que les positions, les intensités et les formes des bandes d'absorption sont généralement modifiées lors du changement de solvant. En effet cela est le cas lorsque ces deux composés sont en solution avec du THF, où nous remarquons sur la Figure 1.13.(b), l'apparition de deux pics distincts pour le KC_8 et le KC_{24} en solution. Concernant le KC_8 , un pic de faible intensité apparaît aux alentours de 325 nm (3.8 eV) et un second de plus forte intensité situé à 275 nm (4.5 eV). Ces pics apparaissent dans le domaine des UV, comme le prédit nos calculs théoriques. De même, les deux pics associés au KC_{24} , localisés respectivement à 325 nm (3.8 eV) et 285 nm (4.3 eV) appartiennent bien au domaine des UV comme cela est montré à la Figure 1.12. Le décalage des amplitudes spectrales dépend essentiellement de la force des liaisons hydrogène intermoléculaires entre les GICs et les molécules de solvant. Dans de nombreuses molécules, les bandes $\pi - \pi^*$ se décalent vers les basses énergies, lorsque la polarité du solvant augmente. Cet effet est appelé bathochrome. [44] Effectivement, l'indice de polarité du solvant THF et NMP sont respectivement égaux à 4 et 6.7. Cela explique donc l'apparition du décalage des pics de 0.4 eV observé entre le KC_8 en solution avec du THF (4.5 eV) et du NMP (4.1 eV).

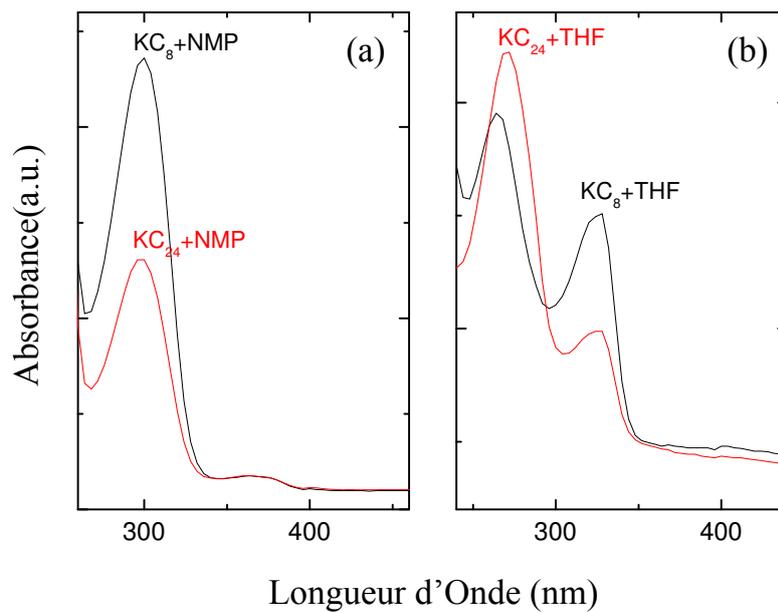


FIGURE 1.13 – Spectres d'absorbance des composés KC_8 et KC_{24} en solution avec du (a) NMP et (b) THF.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence un moyen de déterminer, *via* la spectroscopie Raman et les calculs DFT, le décalage du niveau de Fermi des composés KC_8 et KC_{24} . Le sondage de ces échantillons par différentes longueurs d'onde laser, induit une évolution de la signature Raman de ces matériaux. Le photon incident autorise le couplage entre un état discret, un phonon et un continuum électronique, rendant le profil de résonance de ces spectres asymétriques. Il s'avère, que ces spectres s'ajustent parfaitement avec les lignes de Breit-Weigner-Fano, permettant d'avoir accès au facteur de couplage, qui dépend principalement des amplitudes de diffusion Raman du continuum électronique et du phonon découplé. La supposition d'une durée de vie de l'état couplé extrêmement courte, nous permet d'extraire la valeur de ce facteur de couplage et donc d'obtenir son signe. Il en résulte, que la variation de l'excitatrice laser influence profondément son signe. Nous constatons que dans le cas du KC_8 et du KC_{24} , ce phénomène s'opère lorsque le rayon lumineux est respectivement rouge et violet. Pour quantifier et connaître plus exactement en détails l'origine de ce phénomène, une étude théorique a été menée en parallèle. La structure de bandes électronique calculée avec la méthode DFT, montre un déplacement du niveau de Fermi, *i.e.*, du dernier état occupé. Un transfert de densité électronique de type n est la cause de décalage. D'après ces résultats, il en résulte que la transition optique, et donc le changement de signe du facteur de couplage, s'établit lorsque la valeur de l'excitatrice est deux fois supérieur au décalage du niveau de Fermi, *i.e.*, à 456 nm et 713 nm respectivement pour les composés KC_8 et KC_{24} . Cette étude met donc en avant le fait que la modification des propriétés électroniques liées au dopage, engendre un changement des propriétés optiques, qui peut être utilisé pour caractériser le matériau.

L'exfoliation de ces composés en milieu organique permet de produire des plans de graphène en solution, à moindre coût et à grande échelle. Parmi ces solvants, le NMP et le THF ont montré être de bons candidats lors de ce processus. Une étude d'absorption UV-visible, des composés KC_8 et KC_{24} en solution avec ces solvants a été approfondie à l'aide de calculs *ab initio*. L'obtention de la fonction diélectrique et donc du coefficient d'extinction de ces matériaux, montre que ces matériaux ont une forte capacité d'absorber les rayons UV. En solution, les résonances d'absorption restent localisées dans cette gamme d'énergie mais la position et l'intensité des transitions électroniques, sont influencées par la nature chimique des solvants, c'est l'effet solvatochromisme. Ces observations peuvent être utilisées pour lever

les problèmes de caractérisation et connaître ainsi plus en détails la nature du composé en solution.

Bibliographie

- [1] A. Catheline, C. Vallés, C. Drummond, L. Ortolani, V. Morandi, M. Marcaccio, M. Iurlo, F. Paolucci, and A. Pénicaud. Graphene solutions. *Chemical Communications*, 47(19) :5470–5472, 2011.
- [2] K. Fredenhagen and G. Cadenbach. Die bindung von kalium durch kohlenstoff. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 158(1) :249–263, 1926.
- [3] A. Herold. Recherches sur les composés d’insertion du graphite. *Bulletin de la Société Chimique de France*, (7-8) :999–1012, 1955.
- [4] W. Rüdorff and E. Schulze. Über alkaligraphitverbindungen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 277(3-4) :156–171, 1954.
- [5] J. J. Murray and A. R. Ubbelohde. Electronic properties of some synthetic metals derived from graphite. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 312, pages 371–380. The Royal Society, 1969.
- [6] D. G. Onn, G. M. T. Foley, and J. E. Fischer. Electronic properties, resistive anomalies, and phase transitions in the graphite intercalation compounds with K, Rb, and Cs. *Physical Review B*, 19(12) :6474, 1979.
- [7] T. Sasa, Y. Takahashi, and T. Mukaibo. Electrical conductivity of graphite bromine lamellar compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 43(1) :34–38, 1970.
- [8] A. R. Ubbelohde. Charge transfer effects in acid salts of graphite. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 309, pages 297–311. The Royal Society, 1969.

-
- [9] P. Pflüger, P. Oelhafen, H. U. Künzi, R. Jeker, E. Hauser, K. P. Ackermann, M. Müller, and H.-J. Güntherodt. Electronic properties of graphite intercalation compounds. *Physica B+ C*, 99(1-4) :395–400, 1980.
- [10] T. E. Thompson, E. R. Falardeau, and L. R. Hanlon. The electrical conductivity and optical reflectance of graphite-SbF₅ compounds. *Carbon*, 15(1) :39–43, 1977.
- [11] I. L. Spain. Chemistry and physics of carbon, vol. 8, edited by p. l. walker and p. a. thrower, 1973.
- [12] A. Grüneis, C. Attaccalite, A. Rubio, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, J. Fink, R. Follath, W. Eberhardt, B. Büchner, and T. Pichler. Electronic structure and electron-phonon coupling of doped graphene layers in KC₈. *Physical Review B*, 79(20) :205106, 2009.
- [13] A. Grüneis, C. Attaccalite, A. Rubio, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, J. Fink, R. Follath, W. Eberhardt, B. Büchner, and T. Pichler. Angle-resolved photoemission study of the graphite intercalation compound KC₈ : A key to graphene. *Physical Review B*, 80(7) :075431, 2009.
- [14] T. Enoki, M. Suzuki, and M. Endo. *Graphite intercalation compounds and applications*. Oxford University Press, 2003.
- [15] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 30(2) :139–326, 1981.
- [16] P. Puech, T. Hu, A. Sapelkin, I. C. Gerber, V. Tishkova, E. Pavlenko, B. Levine, E. Flahaut, and W. Bacsá. Charge transfer between carbon nanotubes and sulfuric acid as determined by raman spectroscopy. *Physical Review B*, 85(20) :205412, 2012.
- [17] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18) :187401, 2006.
- [18] A. Eckmann, A. Felten, I. Verzhbitskiy, R. Davey, and C. Casiraghi. Raman study on defective graphene : Effect of the excitation energy, type, and amount of defects. *Physical Review B*, 88(3) :035426, 2013.
- [19] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari. Quantifying

- defects in graphene *via* raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*, 11(8) :3190–3196, 2011.
- [20] N. Rey, P. Toulemonde, D. Machon, L. Duclaux, S. Le Floch, V. Pischedda, J. P. Itié, A.-M. Flank, P. Lagarde, W. A. Crichton, et al. High-pressure behavior of CsC_8 graphite intercalation compound : Lattice structures and phase-transition mechanism. *Physical Review B*, 77(12) :125433, 2008.
- [21] J. G. Spolar and E. T. Arakawa. Raman scattering study of the staging kinetics in the c-face skin of pyrolytic graphite- H_2SO_4 . *Journal of Materials Research*, 1(2), 1986.
- [22] G. Breit and E. Wigner. Capture of slow neutrons. *Physical Review*, 49(7) :519, 1936.
- [23] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124(6) :1866, 1961.
- [24] J. A. Fan, C. Wu, K. Bao, J. Bao, R. Bardhan, N. J. Halas, V. N. Manoharan, P. Nordlander, G. Shvets, and F. Capasso. Self-assembled plasmonic nanoparticle clusters. *Science*, 328(5982) :1135–1138, 2010.
- [25] K. Kobayashi, H. Aikawa, A. Sano, S. Katsumoto, and Y. Iye. Fano resonance in a quantum wire with a side-coupled quantum dot. *Physical Review B*, 70(3) :035319, 2004.
- [26] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona. Effect of free carriers on zone-center vibrational modes in heavily doped p-type Si. II. optical modes. *Physical Review B*, 8(10) :4734, 1973.
- [27] P. C. Eklund and K. R. Subbaswamy. Analysis of breit-wigner line shapes in the raman spectra of graphite intercalation compounds. *Physical Review B*, 20(12) :5157, 1979.
- [28] A. Otto and M. Cardona. Light scattering in solids iv. *Topics in Applied Physics*, 54 :289, 1984.
- [29] Y. G. Wang, S. P. Lau, B. K. Tay, and X. H. Zhang. Resonant raman scattering studies of fano-type interference in boron doped diamond. *Journal of Applied Physics*, 92(12) :7253–7256, 2002.

-
- [30] B. G. Burke, J. Chan, K. A. Williams, Z. Wu, A. A. Puretzky, and D. B. Geohegan. Raman study of fano interference in p -type doped silicon. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(12) :1759–1764, 2010.
- [31] A. M. Saitta, M. Lazzeri, M. Calandra, and F. Mauri. Giant nonadiabatic effects in layer metals : Raman spectra of intercalated graphite explained. *Physical Review Letters*, 100(22) :226401, 2008.
- [32] J. C. Chacon-Torres, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, and T. Pichler. Raman response of stage-1 graphite intercalation compounds revisited. *Physical Review B*, 86(7) :075406, 2012.
- [33] C.-F. Chen, C.-H. Park, B. W. Boudouris, J. Horng, B. Geng, C. Girit, A. Zettl, M. F. Crommie, R. A. Segalman, S. G. Louie, et al. Controlling inelastic light scattering quantum pathways in graphene. *Nature*, 471(7340) :617–620, 2011.
- [34] D. M. Basko. Calculation of the raman g peak intensity in monolayer graphene : Role of ward identities. *New Journal of Physics*, 11(9) :095011, 2009.
- [35] F. Cerdeira, T. A. Fjeldly, and M. Cardona. Interaction between electronic and vibronic raman scattering in heavily doped silicon. *Solid State Communications*, 13(3) :325–328, 1973.
- [36] M. V. Klein. Electronic raman scattering. In *Light Scattering in Solids I*, pages 147–204. Springer, 1983.
- [37] R. M. Martin and L. M. Falicov. Resonant raman scattering. In *Light scattering in Solids I*, pages 79–145. Springer, 1983.
- [38] M. Lewin. *Handbook of fiber chemistry*. 3rd ed. International Fiber Science and Technology, CRC Press, p. 944, 2006.
- [39] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9) :622, 1947.
- [40] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. Quasiparticle dynamics in graphene. *Nature Physics*, 3(1) :36–40, 2007.
- [41] G. L. Doll, M. H. Yang, and P. C. Eklund. Comparative optical study of the two-dimensional donor-type intercalation compounds graphite-KH_{*x*} and their binary counterparts C₈K and C₂₄K. *Physical Review B*, 35(18) :9790, 1987.

- [42] J. J. Ritsko. Valence-and core-electronic excitations in potassium-intercalated graphite. *Physical Review B*, 25(10) :6452, 1982.
- [43] V. Lucarini, J. J. Saarinen, K.-E. Peiponen, and E. M. Vartiainen. *Kramers-Kronig relations in optical materials research*, volume 110. Springer Science & Business Media, 2005.
- [44] M. Homocianu, A. Airinei, and D. O. Dorohoi. Solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectra. *Journal of Advanced Research in Physics*, 2(1), 2011.

Chapitre 2

Analyses des mécanismes de dopage à l'iode du graphène

2.1 Introduction

Actuellement, la monocouche de graphène est l'un des matériaux à l'échelle nano-métrique les plus étudiés. Sa bi-dimensionnalité et ses fortes symétries conduisent à des propriétés électroniques et de transports intéressantes. En effet, le graphène est un semi-conducteur à gap nul avec une dispersion linéaire des bandes de conduction et de valence au niveau de Fermi. [1] Des efforts importants ont été réalisés pour moduler ces propriétés électroniques à l'aide de molécules adsorbées de manière non-covalente, [2] où un transfert de densité de charge est observé entre les deux sous-nanosystèmes, sans altérer la structure électronique du graphène. Parmi ces molécules, l'adsorption d'halogène sur la surface du graphène monocouche est une approche prometteuse, en raison de la diversité des propriétés des éléments halogènes et la variété des structures formées. [3] L'adsorption d'atomes et de molécules d'halogène sur la couche de graphène a été étudiée théoriquement et expérimentalement pour moduler la structure électronique de la couche de graphène de manière complètement réversible. [4–21] Un transfert d'électrons s'opère lors de l'adsorption de ces espèces chimiques, ce qui engendre l'amélioration de la conductivité électronique.

Rudenko *et al.* [4] ont été les tous premiers à étudier, par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'adsorption des molécules d'halogènes diatomiques sur le graphène en utilisant une fonctionnelle prenant en compte les interactions de van der Waals, vdW-DF, [22] lors de leurs optimisations géométriques. En négligeant ces effets de dispersion sur les structures électroniques, ils concluent que les molécules d'iode captent de la densité électronique provenant du graphène. Plus récemment, Luo *et al.* [5] ont étudié l'adsorption des atomes d'halogène sur le graphène en utilisant seulement une fonctionnelle semi-locale. Une fois de plus, ils déclarent qu'un atome d'iode peut accepter 0.5 électron provenant du substrat carboné. Ces résultats sont en accord avec les précédentes études : 0.38 et 0.46 électron provenant respectivement des Références [6] et [7]. D'ailleurs, très récemment, un travail de recherche combinant théorie et expériences, réalisé par Zheyuan *et al.*, [8] a démontré qu'il y a apparition d'un transfert de charge lorsque la molécule de brome Br_2 en phase gazeuse est en interaction avec une couche de graphène. Ce transfert de charge est maximal lorsque la couche de graphène est complètement recouverte par ces molécules, cependant, la densité de trous extraite des calculs DFT est un ordre de grandeur plus faible que la densité de trou expérimentale.

Du côté expérimental, Chu *et al.* [9] observent, après adsorption de molécules d'iode, un décalage Raman des bandes G , d'environ 7.1 cm^{-1} , indiquant un dopage réussi. Par la suite, Ghosh *et al.* [10] ont étudié l'interaction des molécules d'halogène sur le graphène et ils ont constaté que la diminution du rapport des intensités I_{2D}/I_G est minimum pour la molécule de I_2 . Cela démontre que la valeur du transfert de charges moléculaire entre l'iode et le graphène est la plus faible parmi tous les halogènes. Plus récemment, le dépôt d'une solution de I_2 adsorbé sur la surface d'une couche de graphène a été réalisé par D'Arsié *et al.* [11] Des mesures montrent que les dopants augmentent la conductivité d'une feuille de graphène d'environ 200% à température ambiante, sans détériorer sa structure. Dans le même esprit, il a été montré que les molécules d'iode intercalées entre deux couches de graphène, adsorbées sur des CNTs et sur des polymères organiques, [21, 23–30] améliorent les propriétés électroniques de ces nanostructures et permettent même d'obtenir une valeur de conductivité supérieure à celle des métaux. [24] Malheureusement l'origine de cette amélioration reste incertaine.

De plus, la spectroscopie Raman indique une signature de formation d'anions iodure, typique de triiodure (I_3^-) et de pentaïodure (I_5^-), lorsque ces systèmes sont initialement exposés à des molécules d'iode (I_2). [16, 18, 19, 23–30] Il est donc judicieux de penser que les molécules d'iode adsorbées génèrent des ions iodure à travers un processus de transfert de charge à partir des structures composées d'atomes de carbone, mais l'origine de la formation de ces complexes polyiodure reste inconnue. Un tel transfert électronique permettrait aux molécules d'iode d'acquérir une charge négative. Cependant, l'étude par spectroscopie Mössbauer, basée sur l'absorption de rayons gamma des noyaux atomiques de CNTs dopé à l'iode, confirme la présence de complexes I_3^- , I_5^- mais aussi d'anion iodure. [31] D'après ces travaux, Kitao *et al.* constatent qu'un important transfert de 0.013 porteur de charge par atome de carbone s'effectue lorsque cet anion coexiste avec les autres complexes. Dans le cas contraire, où seule la formation de polyiodure est observée, ce transfert est divisé par 1.6. De plus, les analyses par spectrométrie photo-électronique X (XPS) sur une fibre de CNTs dopée à l'iode, de conductivité élevée, $6.6 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$, [24] reporte l'apparition d'une bande spectrale associée à une liaison iodure-carbone. Ces résultats laissent donc supposer que la formation de cet anion joue un rôle prépondérant dans l'augmentation de la conductivité électronique des nanostructures carbonées.

Dans ce chapitre, l'adsorption et l'intercalation d'espèces iodées atomique et moléculaire,

pour différents taux de recouvrement, sur des nanostructures carbonées sont étudiées théoriquement par le biais de la DFT. Dans une première partie, nous présentons les résultats issus des propriétés structurales, énergiques et électroniques du graphène monocouche décoré par des entités iodées à faible concentrations, *i.e.*, un taux de recouvrement inférieure à 100%. Nous démontrons que les molécules de I_2 ne se dissocient pas spontanément sur une couche de graphène, puisque l'état moléculaire est plus stable que l'état dissocié étudié pour des taux de recouvrement en I_2 inférieure à 100%. De plus nous avons également simulé la stabilité thermique des molécules adsorbées en fonction du taux de recouvrement et du potentiel chimique de l'iode. Ceci nous permet de prouver qu'une augmentation de la concentration en I_2 conduit à une transition de phase des modes d'adsorption. Par la suite l'étude des propriétés électroniques montre que la conductivité du graphène peut être ajustée en modifiant la concentration en iode. Le transfert électronique calculé suggère un dopage de type p du graphène, tel qu'il est rapporté dans la littérature.

Dans une seconde partie, nous montrons, à l'aide des propriétés structurales et des fréquences vibrationnelles, que la monocouche et la bicouche de graphène peuvent être efficacement dopées par des ions polyiodure I_3^- et I_5^- . En effet, nous démontrons que la formation de ces complexes est due à une agglomération de molécules d'iode sur une feuille de graphène, pouvant également être considéré comme un modèle raisonnable pour les CNTs à grand diamètre. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus en étudiant les espèces iodées isolées et adsorbées sur une couche de graphène. Nous pouvons clairement attribuer les modes de vibrations ainsi que leurs fréquences associées, à la présence de molécules I_2 , I_3^- et I_5^- . Fait intéressant, nous montrons qu'une transition de phase des molécules d'iode diatomiques aux complexes polyiodure à lieu lorsque la concentration en I_2 est élevée ou lors d'un fort confinement (pour une valeur seuil de 100%), faisant apparaître un fort transfert électronique provenant des systèmes carbonés. En effet, la densité surfacique de trous de la couche de graphène est alors d'environ $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Cependant cette valeur de transfert électronique reste trop faible comparée à celle obtenue expérimentalement et la formation d'anion iodure doit être envisagée, par exemple en supposant la dissociation des complexes de polyiodure. Pour finir, la stabilité des ions adsorbés à température ambiante est analysée à partir de calculs de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD). Ceci permet d'en conclure que la formation de polyiodure existe encore à température ambiante et que les espèces adsorbées conduisent à un décalage de la bande G du spectre de puissance, d'environ 3 cm^{-1} correspondant à un effet mécanique indiquant un dopage de type p .

2.2 Adsorption à faible concentration d'entités iodées sur une couche de graphène

La première étude consiste à examiner l'adsorption des atomes d'iode sur une couche de graphène. Pour cela nous supposons que l'adatome est localisé sur un des trois sites d'adsorption de haute symétrie du graphène : (a) *bridge* B, (b) *hollow* H et (c) *top* T, comme illustrés sur la Figure 2.1.

Afin de prendre en compte les effets de la concentration des impuretés adsorbées, plusieurs cellules hexagonales contenant de 2 à 200 atomes de carbone en interaction avec des atomes d'iode sont considérées. Nous utilisons donc (1×1) à (10×10) cellules primitives du graphène, où (2×2) , *i.e.*, 1 entité adsorbé pour 8 atomes de C, est pris comme référence de taux de recouvrement maximal, 100%. Pour discuter de la stabilité thermodynamique des différentes configurations associées à chaque système dopé, il convient de calculer l'énergie d'adsorption, notée E_{ad} . Dans le cas d'une ou x espèces chimiques, noté EC, adsorbées sur un substrat (*e.g.*, du graphène ou un CNT), cette énergie définie par EC, est obtenue par le biais de l'équation suivante :

$$E_{\text{ad}}^{(n,m,x)} = \frac{1}{x} \left(E_{x\text{EC}_n@\text{Substrat}} - \frac{n}{m} x E_{\text{EC}_m} - E_{\text{Substrat}} \right). \quad (2.1)$$

$E_{x\text{EC}_n@\text{Substrat}}$ représente l'énergie totale du substrat dopé avec un ou plusieurs atomes ($n = 1$) ou molécules ($n = 2$), E_{EC_m} est l'énergie d'un seul atome dopant ($m = 1$) ou d'une seule molécule dopante ($m = 2$) et E_{Substrat} est l'énergie totale du substrat vierge de toute impureté. Ces énergies sont toujours obtenues après optimisation des géométries.

Dans le Tableau 2.1, nous avons reporté l'énergie d'adsorption $E_{\text{ad}}^{(1,1,1)}$ et la hauteur entre l'adatome et le graphène $h_{\text{I-gra}}$, pour différentes concentrations en iode et pour différents sites d'adsorption. Dans un premier temps, nous constatons qu'il existe un taux de recouvrement maximum, de 100%, *i.e.*, un atome d'iode pour huit atomes de carbone. Au-delà de cette valeur seuil, les atomes adsorbés sont très rapprochés les uns par rapport aux autres créant ainsi une forte répulsion entre les noyaux et donc aboutissant à des valeurs positives de $E_{\text{ad}}^{(1,1,1)}$. En d'autres termes au-dessus d'un taux de recouvrement de 100% en atomes d'iode, le graphène dopé est thermodynamiquement instable. Dès que les adatoms sont suffisamment isolés, en-dessous de 11%, les trois sites d'adsorption sont énergétiquement équivalents. Cependant

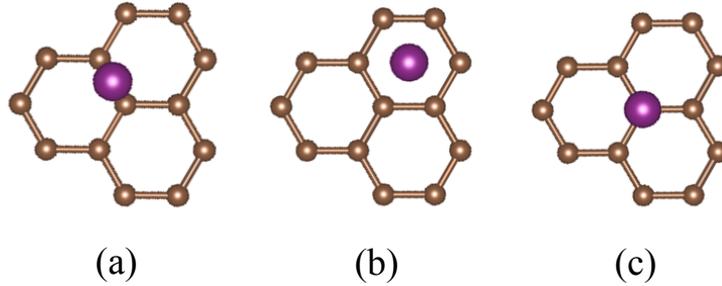


FIGURE 2.1 – Vue de dessus de différents sites d'adsorption de haute symétrie d'un atome d'iode adsorbé sur une couche de graphène : Sites d'adsorption (a) *bridge* B, (b) *hollow* H et (c) *top* T.

au-dessus de cette valeur, les différences d'énergie entre les sites d'adsorptions sont d'environ 20 meV. Ceci indique que les atomes peuvent sûrement, à température ambiante, se déplacer facilement d'un site d'adsorption à l'autre. De plus, on peut également voir que la distance entre l'atome d'iode et la couche de graphène $h_{\text{I-gra}}$ est d'environ 3.35 Å, pour toutes les concentrations à l'exception de la plus élevée. Cela indique clairement que l'atome d'iode est physisorbé sur la couche de graphène, avec une valeur d'énergie d'adsorption relativement faible.

Comme tous les halogènes, la dissociation spontanée des atomes de la molécule diatomique I_2 , que ce soit en phase solide ou gazeuse, ne se produit pas naturellement. Il est donc important de discuter la nature de l'interaction d'un simple atome d'iode sur une couche de graphène. Énergétiquement parlant, si nous estimons l'adsorption d'énergie $E_{\text{ad}}^{(1,2,1)}$, qui comprend l'énergie de dissociation moléculaire, pour chacun des différents sites d'adsorption et pour diverses concentrations d'iode, toutes les valeurs d'énergies correspondantes sont positives. Par exemple, pour le site H à un taux de recouvrement en iode de 44% et 4%, les énergies d'adsorption sont respectivement 0.67 eV et 0.39 eV. Cela signifie donc que l'état moléculaire est plus stable. Cependant, un processus plus complexe peut permettre l'observation d'atomes d'iode et plus précisément d'anions iodure. C'est ce qui se produit, par exemple, lors de la formation de polyiodure. [31] Cette remarque sera approfondie dans la suite de ce travail. Ainsi, d'après ces premiers résultats, il est nécessaire d'examiner les états d'adsorption des molécules d'iode non dissociées sur le graphène.

TABLE 2.1 – Variation de l'énergie d'adsorption $E_{\text{ad}}^{(1,1,1)}$ (eV) et de la hauteur d'adsorption entre l'adotome et la hauteur moyenne de la couche de graphène $h_{\text{I-gra}}$ (Å), pour différents taux de recouvrement en iode et pour différents sites : *hollow* (H), le site *top* (T) et le site *bridge* (B) sur la couche de graphène, obtenues dans ce travail avec la fonctionnelle optB86b-*vdW* et comparées avec d'autres calculs utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE.

Taux de Recouvrement I ₂	Site H		Site T		Site B	
	$E_{\text{ad}}^{(1,1,1)}$	$h_{\text{I-gra}}$	$E_{\text{ad}}^{(1,1,1)}$	$h_{\text{I-gra}}$	$E_{\text{ad}}^{(1,1,1)}$	$h_{\text{I-gra}}$
100	-0.76	3.52	-0.76	3.57	-0.76	3.56
44	-0.65	3.41	-0.66	3.32	-0.65 -0.34 [5]	3.34
25	-0.74	3.41	-0.75	3.33	-0.76 -0.44 [5]	3.33
16	-0.81	3.41	-0.82	3.36	-0.82 -0.51 [5]	3.36
11	-0.86 -0.51 [5]	3.37	-0.86 -0.52 [5]	3.35	-0.86 -0.54 [5]	3.33 3.77 [5]
8	-0.89	3.39	-0.89	3.35	-0.89	3.35
6	-0.91	3.39	-0.91	3.35	-0.91	3.36
5	-0.92	3.40	-0.92	3.36	-0.92	3.35
4	-0.93	3.40	-0.93	3.37	-0.93	3.36

2.2.1 Modes d'adsorption, transition de phase et stabilité thermique

Pour étudier les propriétés énergétiques des modes d'adsorption des molécules de I₂ sur une couche de graphène, nous avons considéré six configurations planes (indiquée par \parallel) et trois configurations perpendiculaires (indiquée par \perp), comme le montre la Figure 2.2.

Le Tableau 2.2 résume les propriétés géométriques et énergétiques correspondant à l'adsorption des molécules de I₂ pour divers taux de recouvrement allant jusqu'à 100%. Au-delà de cette valeur les interactions latérales sont trop importantes pour produire une énergie d'adsorption $E_{\text{ad}}^{(2,2,1)}$ négative, en raison des très faibles distances interatomiques I₂-I₂. A partir des valeurs de distance entre les adsorbats et le substrat, *i.e.*, autour de 3.62 Å, et les énergies d'adsorption, il est clair que les molécules sont physisorbées, comme déjà mentionné dans la Référence [4]. Pour des taux de recouvrement plus faibles, à savoir en-dessous de 88%,

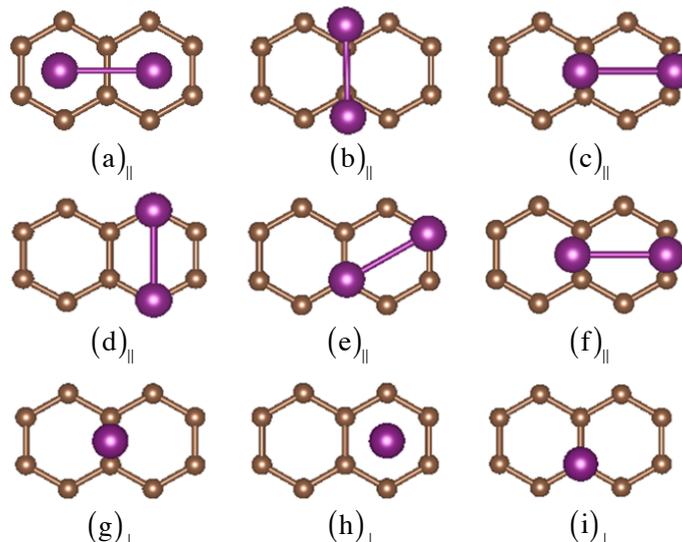


FIGURE 2.2 – Vue de dessus de différents sites d’adsorption de haute symétrie d’une molécule d’iode diatomique adsorbée sur une couche de graphène : Les six premiers schémas représentent les cas où la molécule est orientée parallèlement au plan de graphène, labélisés par \parallel , et où le centre de masse est situé au-dessus : (a, b) d’un site *bridge*, respectivement le long de l’axe x et y ; (c-e) d’un site *hollow*, respectivement le long des axes x , y et de la diagonale; et (f) où l’un des deux atomes est situé sur un site *bridge* tandis que l’autre n’est pas localisé sur un site d’adsorption de haute symétrie. Les trois derniers schémas représentent les cas d’orientation de la molécule perpendiculaire au plan du graphène, labélisés par \perp : (g) un site *bridge*, (h) un site *hollow* et (i) un site *top*.

les molécules de I_2 préfèrent s’adsorber selon les orientations planes, voir la Figure 2.2.(a) \parallel , et généralement font gagner au système 0.4 eV. Lorsque le centre de masse de la molécule de I_2 est localisé au-dessus d’un site B, la configuration devient la plus favorable. Cependant, les différences d’énergie entre les sites restent très faibles et cela permet certainement aux molécules de se mouvoir facilement, à température ambiante, d’un site à l’autre. De plus, lorsque le taux de recouvrement augmente, le mode d’adsorption de la molécule devient perpendiculaire au plan de graphène. En effet pour le remplissage le plus dense, les interactions entre les molécules adsorbées parallèlement sont plus importantes, ce qui explique que l’énergie d’adsorption est égale à 1.67 eV, tandis que la configuration *top* devient la plus favorable, voir la Figure 2.2.(i) \perp , avec une énergie d’adsorption égale à -0.55 eV. Nous observons donc qu’une modification de la concentration en iode conduit à une transition de phase du mode d’adsorption, résumé dans la Figure 2.3. En moyenne, quel que soit le mode d’adsorption, la longueur de la liaison I–I et de l’ordre de 2.70 Å. Ce gain de la distance interatomique, dû à un transfert d’électrons, laisse supposer une augmentation de la population électronique des molécules d’iode, ce qui est discuté dans la section suivante.

TABLE 2.2 – Variations de l'énergie d'adsorption $E_{\text{ad}}^{(2,2,1)}$ (eV), de la hauteur d'adsorption entre la molécule et la hauteur moyenne de la couche de graphène (Å) et de la distance minimale entre deux I_2 (Å), après adsorption, pour divers taux de recouvrement en iode et pour différents sites d'adsorption de haute symétrie, obtenus dans ce travail avec la fonctionnelle optB86b-vdW et ces résultats ont été comparés avec d'autres calculs utilisant une fonctionnelle d'échange-corrélation de type vdW-DF.

Site d'Adsorption	Taux de Recouvrement I_2	$E_{\text{ad}}^{(2,2,1)}$	Distance I_2 -Graphene	Distance I_2 - I_2
(a) $_{\parallel}$	88	-0.48	3.67	4.67
	67	-0.523 [4]	3.80 [4]	~6.47
	50	-0.41	3.63	7.13
	32	-0.42	3.66	9.59
	22	-0.42	3.59	12.05
	16	-0.42	3.53	14.51
(b) $_{\parallel}$	67	-0.512 [4]	3.81 [4]	~5.32
	32	-0.42	3.63	12.30
(c) $_{\parallel}$	67	-0.514 [4]	3.84 [4]	~6.47
	32	-0.40	3.68	9.59
(d) $_{\parallel}$	67	-0.508 [4]	3.83 [4]	~5.32
	32	-0.41	3.64	12.30
(e) $_{\parallel}$	67	-0.501 [4]	3.83 [4]	~5.21
	32	-0.41	3.65	11.08
(f) $_{\parallel}$	32	-0.41	3.65	9.59
	100	-0.54	3.24	4.91
(g) $_{\perp}$	44	-0.38	3.18	7.38
	33	-0.375 [4]	4.74 [4]	~7.38
	25	-0.36	3.15	9.84
	16	-0.36	3.52	12.30
	100	-0.50	3.39	4.91
(h) $_{\perp}$	44	-0.33	3.33	7.38
	33	-0.352 [4]	4.85 [4]	~7.38
	25	-0.31	3.29	9.84
	16	-0.31	3.26	12.30
	100	-0.55	3.22	4.91
(i) $_{\perp}$	44	-0.38	3.17	7.38
	33	-0.379 [4]	4.73 [4]	~7.38
	25	-0.37	3.14	9.84
	16	-0.37	3.12	12.30

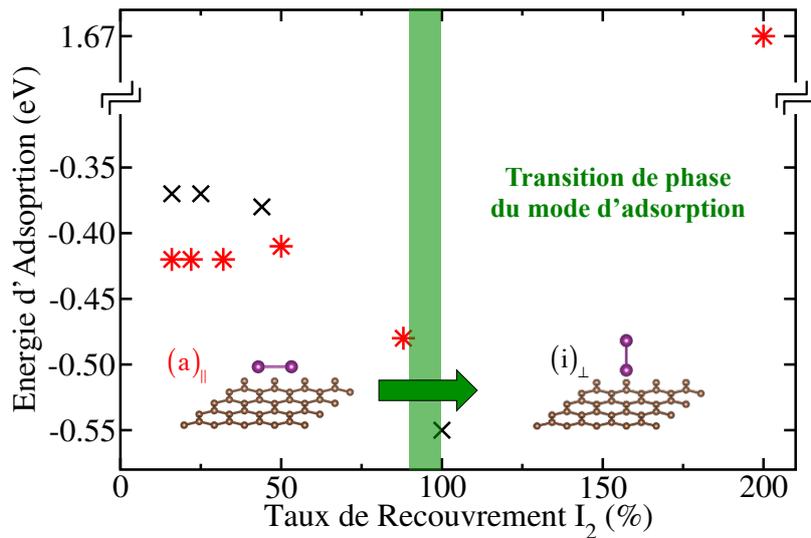


FIGURE 2.3 – Variation de l'énergie d'adsorption $E_{\text{ad}}^{(2;2,1)}$ (eV) pour différentes concentrations en iode I_2 , adsorbées sur deux sites d'adsorption de haute symétrie : (a) $_{\parallel}$ le site B le long de l'axe x (étoile rouge) et (i) $_{\perp}$ le site T (croix noire).

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité thermique des molécules d'iode adsorbées sur une couche de graphène, en utilisant une approche thermodynamique *ab initio*. [32] Expérimentalement, D'Arسيé L. *et al.* [11] ont montré que la conductivité du graphène dopé à l'iode chute de 81% quand celui-ci est chauffé jusqu'à 573 K. Dans leurs conditions expérimentales, à température ambiante, la couche de graphène est en contact avec une solution aqueuse saturée en I_2 . Celle-ci possédant une faible constante d'équilibre $K_{\text{éq}} = 2 \times 10^{-13}$, [33] la dissociation du I_2 dans l'eau est extrêmement faible. Une deuxième méthode consiste à vaporiser l'iode à 250°C directement sur des systèmes carbonés. [10]

Théoriquement, nous cherchons à calculer l'énergie libre du système. Celui-ci, dépend du potentiel chimique de l'espèce adsorbée, *i.e.*, de l'environnement de l'iode, qui peut être soit en solution aqueuse, soit en phase vapeur. Le potentiel chimique de l'espèce chimique, dépend quant à lui de l'activité, notée a , et permet de représenter soit la molarité c dans le cas d'une solution idéale diluée, soit la pression p dans le cas d'un gaz parfait. Il est donc judicieux d'utiliser ce paramètre pour simuler les deux cas d'adsorption décrit dans les Références [11] et [10]. Notons que l'environnement sert de réservoir pour l'iode, permettant un transfert de l'iode vers la couche de graphène sans modifier ni la température, ni l'activité.

A partir de l'expression générale de l'énergie libre de surface, $\Delta G(T, a)$, nous sommes en mesure d'analyser les propriétés de stabilité thermique des molécules I_2 adsorbées sur une

couche de graphène. Elle est définie par :

$$\Delta G(T, a) = \frac{1}{A} [G_{\text{I}_2@_{\text{Surf}}} - G_{\text{Surf}} - \Delta N_{\text{I}_2} \mu_{\text{I}_2} - \Delta N_{\text{C}} \mu_{\text{C}}], \quad (2.2)$$

où A est la surface du substrat, qui s'exprime en \AA ; $G_{\text{I}_2@_{\text{Surf}}}$ et G_{Surf} sont respectivement, les énergies libres de Gibbs par unité de surface du système d'iode-graphène et du graphène vierge. μ_{I_2} et μ_{C} sont les potentiels chimiques des molécules d'iode et des atomes de carbone. ΔN_{I_2} et ΔN_{C} représentent la différence des nombres de molécules d'iode et des atomes de carbone dans le système par rapport à un état de référence, habituellement la surface non dopée. Dans ce travail, seul le nombre de molécules d'iode varie, tandis que ΔN_{C} est maintenu à zéro. D'une manière générale, les calculs de l'énergie libre de surface d'adsorption requièrent d'intégrer les variations de l'énergie vibrationnelle des différentes structures. Toutefois, une première approximation consiste à négliger toutes les contributions vibrationnelles dans l'énergie libre de Gibbs par unité de surface. [34] Dans ce cas, seules les énergies totales sont à prendre en compte. L'énergie libre de surface devient :

$$\Delta G(\mu_{\text{I}_2}) = \Delta E(\mu_{\text{I}_2}) \approx \frac{1}{A} [E_{\text{I}_2@_{\text{Surf}}} - E_{\text{Surf}} - \Delta N_{\text{I}_2} \mu_{\text{I}_2}]. \quad (2.3)$$

Cette équation établit une connexion directe entre l'état chimique de la surface et les conditions de réaction en supposant que l'état d'équilibre de la surface est défini comme celui qui minimise son énergie. L'autre possibilité consiste à négliger seulement les modes de vibration du substrat, car nous pouvons supposer que leurs contributions, avant et après adsorption, sont identiques. L'énergie libre de surface est alors :

$$\Delta G(\mu_{\text{I}_2}) \approx \frac{1}{A} [E_{\text{I}_2@_{\text{Surf}}} + F_{\text{I}_2@_{\text{Surf}}}^{\text{vib}} - E_{\text{Surf}} - \Delta N_{\text{I}_2} \mu_{\text{I}_2}], \quad (2.4)$$

où le terme $F_{\text{I}_2@_{\text{Surf}}}^{\text{vib}}$ représente l'énergie vibrationnelle de l'espèce adsorbée. Il peut alors être exprimé sous la forme :

$$F_{\text{I}_2@_{\text{Surf}}}^{\text{vib}} = E_{\text{I}_2@_{\text{Surf}}}^{\text{vib}} - T S_{\text{I}_2@_{\text{Surf}}}^{\text{vib}}, \quad (2.5)$$

où $E_{\text{I}_2@_{\text{Surf}}}^{\text{vib}}$ et $S_{\text{I}_2@_{\text{Surf}}}^{\text{vib}}$ correspondent respectivement à l'énergie du point zéro et au terme entropique. Ils sont explicitement calculés à l'aide des formules extraites de la Référence [35]. La dépendance de T et de a est donnée par le potentiel chimique de I_2 , *i.e.*, $\mu_{\text{I}_2}(T, a)$ et il

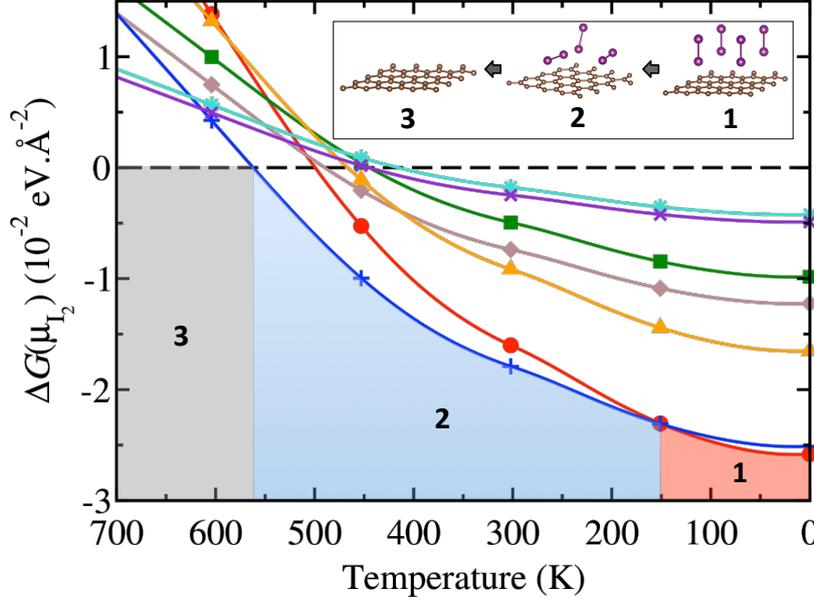


FIGURE 2.4 – Variations de l'énergie libre de Gibbs par unité de surface incluant les contributions vibrationnelles en fonction du potentiel chimique de la molécule I_2 pour différents taux de recouvrement. Chaque ligne correspond à la valeur du taux de recouvrement en iode qui suit : (●)=100% (i_{\perp}); (+)=50% (i_{\perp}) et 50% (a_{\parallel}); (▲)=75% (i_{\perp}); (◆)=88% (a_{\parallel}); (■)=50% (i_{\perp}); (×)=50% (a_{\parallel}); (*)=25% (i_{\perp}). Le potentiel chimique de l'iode a été converti à la température associée en tenant compte de l'activité standard de I_2 ($a_{I_2}/a^0 = 1$).

correspond à

$$\mu_{I_2}(T, a) = E_{I_2} + \tilde{\mu}_{I_2}(T, a^0) + k_B T \ln \left(\frac{a_{I_2}}{a^0} \right), \quad (2.6)$$

où E_{I_2} est l'énergie de la molécule d'iode et $\tilde{\mu}_{I_2}(T, a^0)$ et comprend les rotations et les vibrations de la molécule. Ces valeurs peuvent être calculées soit à partir de calculs *ab initio* ou déduites à partir de valeurs expérimentales (entropie et enthalpie) habituellement résumées dans les tables thermodynamiques. [36] Le terme a_{I_2}/a^0 représente, dans le cas où l'iode est en phase vapeur, le rapport entre la pression partielle des molécules, tandis qu'en solution aqueuse, il correspond au rapport de leur molarité.

Les variations de l'énergie libre de Gibbs par unité de surface, incluant les corrections vibrationnelles, des structures stables dopées à l'iode pour différentes valeurs de recouvrement en fonction du potentiel chimique I_2 sont données dans la Figure 2.4. Les courbes ont été obtenues à l'aide du code AiThermo, [37] qui effectue une interpolation non linéaire du potentiel chimique en fonction de la température. Cette méthode est beaucoup plus précise que celle utilisée dans nos précédents calculs, [20] où nous avons considéré en première approximation, une interpolation linéaire. De plus, elle permet d'obtenir des renseignements sur la nature des particules localisées dans le réservoir. Etant donné le cadre expérimental, [11] l'iode peut

être considéré comme l'espèce majoritaire, ce qui implique que le rapport a_{I_2}/a^0 est égal à 1. Ce diagramme comporte trois zones distinctes représentant les états d'adsorption les plus stables en fonction de la température. Dans la zone 1 (en rouge), les molécules sont absorbées perpendiculairement dû à un fort taux de remplissage sur le substrat. Au-delà de $T_1 = 152$ K, il se produit une transition de phase, zone 2 (en bleue), où l'approvisionnement en énergie thermique provoque la désorption de certaines molécules, permettant à d'autres d'avoir une orientation plane. Par la suite, les molécules restent adsorbées jusqu'à ce que la température atteigne $T_2 = 563$ K. Au-delà, *i.e.*, dans la zone 3 (en gris), la couche de graphène est totalement vierge. Ceci corrobore les observations expérimentales de la Référence [11], dans lequel la désorption tend à être totale aux alentours de $T_{2\text{-exp}} = 573$ K, engendrant une diminution de la conductivité d'un facteur 5. Pour finir, on remarque l'apparition d'un point d'inflexion au voisinage de $T_3 = 300$ K qui correspond à la fusion de l'iode contenu dans le réservoir.

2.2.2 Propriétés électroniques

La partie précédente a permis de rendre compte de la stabilité thermodynamique des systèmes. Dans ce qui suit, nous étudions les propriétés électroniques fondamentales des systèmes carbonés dopés, pour obtenir des informations sur la nature des interactions électroniques et sur le transfert de charges entre les molécules dopantes et les systèmes carbonés. Toutes ces informations peuvent être extraites à partir de deux graphes, illustrés à la Figure 2.5, obtenus à partir de calculs de DFT sur une maille primitive de graphène : (i) la structure de bandes (SB) électronique ; (ii) la densité d'états, couramment appelée DOS (pour *Density Of States*).

La SB électronique a déjà fait l'objet d'une brève introduction dans le chapitre précédent, dans le cas de l'étude de la structure électronique du graphite. Concernant celle du graphène, au point K, la dernière bande de valence occupée (bande correspondant aux états π) croise la première bande de conduction inoccupée (bande correspondant aux états π^*) au niveau de Fermi, d'énergie E_F , comme le montre la Figure 2.5. Lorsque le graphène est non dopé, son énergie, notée E_D est égale à celui-ci de Fermi. De plus, comme le souligne le zoom (encadré bleu), la relation de dispersion au niveau du point de Dirac est linéaire et est observable expérimentalement *via* la spectroscopie par photoémission résolue en angle (ARPES). [38] Par conséquent, le graphène est considéré comme un semi-conducteur à gap nul.

Reliée à la structure de bandes, la DOS compte le nombre d'états, disponibles ($E - E_F > 0$) ou occupés ($E - E_F < 0$) par les électrons pour chaque niveau d'énergie E . Elle est générale-

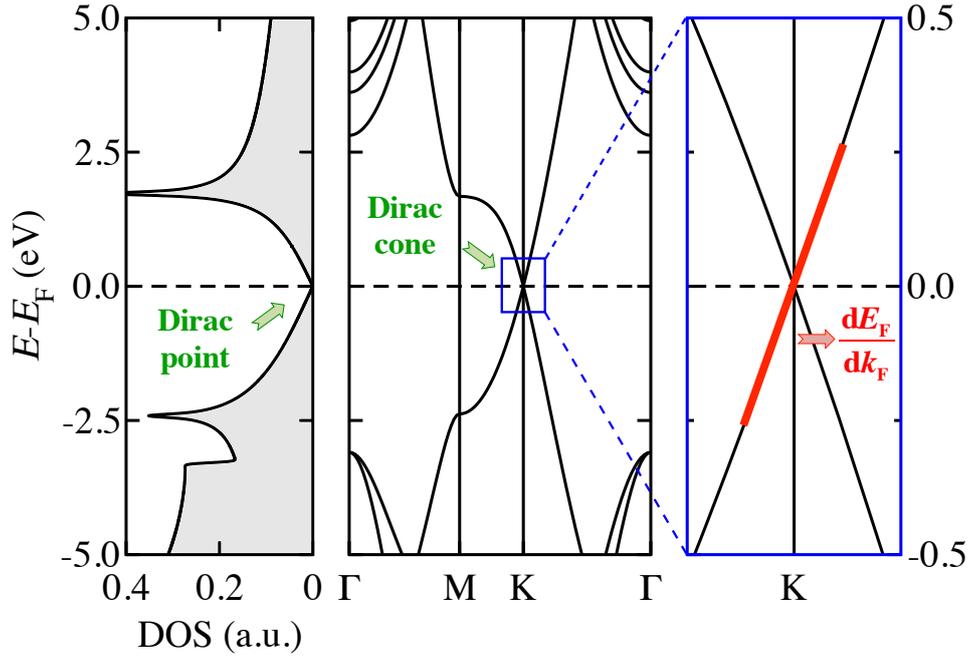


FIGURE 2.5 – La densité d'états (DOS) et structure de bandes électronique de la cellule primitive du graphène calculées avec la fonctionnelle optB86b-vdW. Le point (cône) de Dirac est localisé au niveau de Fermi qui est fixé à 0 eV. Le zoom dans l'encadré bleu montre la dispersion linéaire du graphène permettant d'extraire la vitesse de Fermi.

ment notée $\rho(E)$ et dépend de la masse effective des électrons ainsi que de la dimensionnalité du système étudié. De ce fait, en 3D $\rho_{3D}(E) \propto \sqrt{E}$, en 2D $\rho_{2D}(E) \propto \text{constante}$ et en 1D $\rho_{1D}(E) \propto 1/\sqrt{E}$. Dans le cas où la masse effective des électrons est nulle, comme c'est le cas pour le graphène, alors en 3D $\rho_{3D}(E) \propto E^2$, en 2D $\rho_{2D}(E) \propto E$ et en 1D $\rho_{1D}(E) \propto \text{constante}$. Expérimentalement il est possible de sonder les états des nanostructures par le biais de la spectroscopie à effet tunnel (STS), qui est une extension de la microscopie à effet tunnel (STM). [39] L'obtention de ces informations est cruciale car comme l'ont démontré Hu *et al.* [2], un dopage non covalent implique seulement des changements au niveau de Fermi tout en maintenant la dispersion linéaire des états π et π^* autour de point de Dirac. Ainsi après adsorption, si $E_F < E_D$ ($E_F > E_D$) alors le dopage est de type p (n), ce qui signifie que la molécule a accepté (donné) des électrons.

Dans le cadre de nos recherches, nous avons volontairement restreint ces études aux configurations les plus stables thermodynamiquement. Ainsi la Figure 2.6 montre les DOS : (a) des molécules adsorbées perpendiculairement au plan de graphène (voir la Figure 2.2.(i) $_{\perp}$), pour un taux de recouvrement en iode de 100% ; (b-d) des molécules orientées parallèlement à la couche de graphène (voir la Figure 2.2.(a) $_{\parallel}$) pour des taux de recouvrement plus faibles, respectivement 88%, 32% et 16%. Les différentes concentrations moléculaires font apparaître

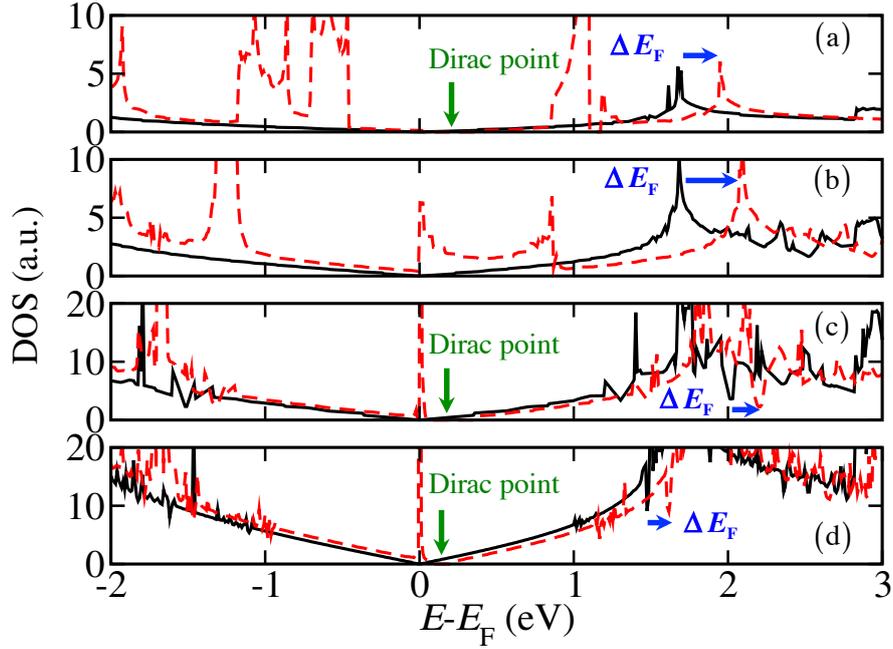


FIGURE 2.6 – La densité d'états (DOS) de la couche de graphène isolée (ligne noire) et des molécules diatomiques d'iode adsorbées sur la couche de graphène (ligne en pointillée rouge) calculées avec la fonctionnelle optB86b-vdW, pour divers taux de recouvrement en adsorbat : (a) 100%_⊥ ; (b) 88%_∥ ; (c) 32%_∥ and (d) 16%_∥. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. La flèche bleue montre le décalage du niveau de Fermi par rapport à la nouvelle position du point de Dirac qui est indiqué par une flèche verte.

des changements significatifs entre chaque DOS, au niveau de la largeur et de la position des bandes d'impureté correspondantes aux états des molécules adsorbées. Lorsque le taux de recouvrement est le plus élevé, Figure 2.6.(a), les molécules d'iode adsorbées créent une nouvelle bande de conduction localisée à 0.8 eV au-dessus du niveau de Fermi. A très faibles taux de recouvrement, Figure 2.6.(c-d), les états résonants, dus aux orbitales p des molécules d'halogène, avec une prédominance à caractère p_x , ce qui exclut les hybridations entre les orbitales moléculaires et les orbitales π du graphène, sont localisés au niveau de Fermi. A 88%, une bande de conduction d'une largeur de 0.8 eV apparaît, induisant un comportement métallique en raison du recouvrement entre les orbitales p des différentes molécules de I_2 , car leur distance de séparation est d'environ de 4.67 Å. La forme parabolique de cette DOS est semblable à celle obtenue pour une chaîne moléculaire unidimensionnelle, ce qui explique pourquoi elle apparaît lors de l'adsorption de 67% de molécules d'halogène sur une couche de graphène. [4] Le décalage du point de Dirac au-dessus du niveau de Fermi, localisé par une flèche verte dans la figure 2.6.(a)(c-d), indique que la nature du dopage après l'adsorption des molécules d'iode sur le graphène est de type p . En effet, dans le Tableau 2.3, nous avons reporté les charges effectives partielles par molécule d'iode, *i.e.*, la différence de charge entre

TABLE 2.3 – Charge effective de la molécule d'iode (par nombre d'électron) et la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le point de Dirac (eV) extrait de la DOS, après adsorption parallèle (a)_{||} et perpendiculaire (i)_⊥ et pour divers taux de recouvrement en iode (%).

Configuration	(a)					(i) _⊥			
Taux Recouvrement I ₂	16	22	32	50	88	16	25	44	100
Charge Effective I ₂	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.05	-0.05	-0.04	-0.03	-0.01
ΔE_F	0.15	0.16	0.17	0.25	0.43	0.26	0.29	0.33	0.30

l'état adsorbé et l'état isolé de la molécule. Malgré un transfert de charge très faible, on constate que certains électrons provenant de la couche de graphène sont maintenant localisés au niveau des molécules de I₂. Lorsque les molécules sont orientées parallèlement au plan, *i.e.*, à faibles taux de recouvrement, les charges atomiques sont identiques. Au contraire, elles diffèrent pour le mode d'adsorption perpendiculaire, où l'atome proche de la couche de graphène capte plus de densité électronique, pour une répartition de 2/3 – 1/3, polarisant la molécule.

Par la suite nous nous sommes intéressés à la densité de porteurs de charge (soit d'électron, soit de trou, labélisé respectivement par e et h) du graphène dopé. Cette étude est basée sur la dispersion linéaire de la structure de bandes électronique du graphène, au voisinage du point de Dirac, localisé dans l'espace des vecteurs d'onde au point K. La densité surfacique d'électrons (de trous), notée N_e (N_h), s'obtient à partir de l'équation suivante : [40]

$$N_e(N_h) = \frac{1}{\pi(\hbar v_F)^2} |E_F - E_D|^2, \quad (2.7)$$

où $v_F = 1/\hbar \cdot (dE_F/dk_F) = 1.1 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ est la vitesse de Fermi du graphène, où $\hbar v_F = 7.24 \text{ eV.Å}$ est directement extrait de la structure de bandes au point K, obtenue à l'aide de calculs de DFT depuis une cellule primitive de graphène, voir l'encadré bleu de la Figure 2.5. Ce résultat est en parfait accord avec la valeur théorique et expérimentale. [40, 41] La différence d'énergie entre E_F et E_D est notée ΔE_F . Elles sont extraites de la DOS, Figure 2.6, et sont récapitulées dans le Tableau 2.3 pour différentes concentrations en I₂ et pour deux configurations d'adsorption.

Pour finir, la Figure 2.7, présente à la fois la charge effective du graphène et la densité surfacique de trous correspondante, qui s'expriment par cellule unitaire, pour les deux orientations les plus stables et par rapport aux valeurs de recouvrement de l'iode. La densité

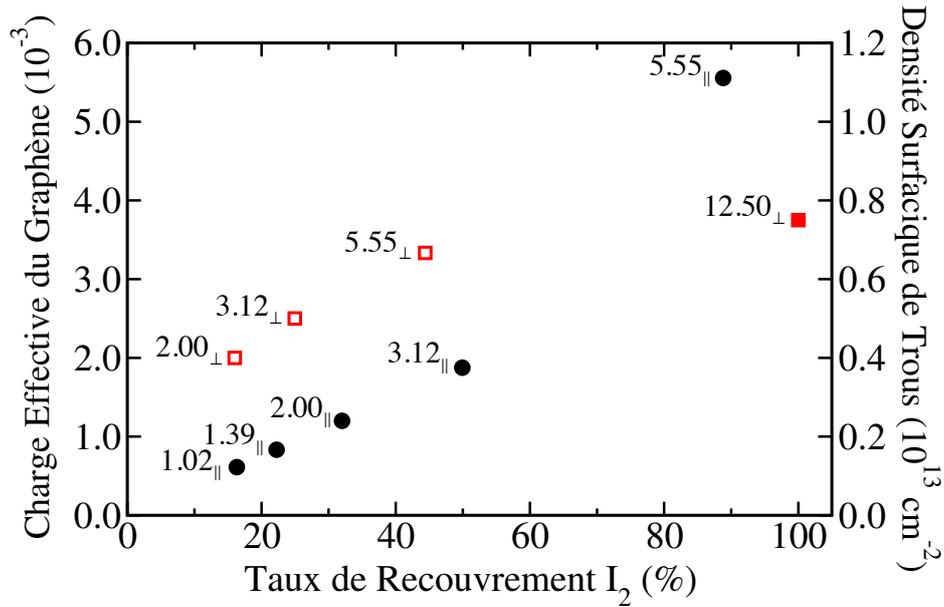


FIGURE 2.7 – Charges effectives et densité surfacique de trous du graphène par cellule unitaire en fonction de la valeur de recouvrement en iode. Chaque point est annoté avec sa concentration en iode et correspond au mode d'adsorption suivant : (○) parallèle et (□) perpendiculaire au plan de graphène. Les points sombres (● et ■) représentent les états d'adsorption les plus stables thermodynamiquement.

surfactive de trou est maximale, $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, lorsque les iodes adsorbées sont parallèles au plan, pour une valeur de couverture de 88%. Ainsi, d'après toutes ces études, nous venons de constater que la concentration des molécules de I_2 joue un rôle crucial sur les orientations moléculaires et influence fortement l'amélioration de la conductivité du graphène.

2.3 Adsorption à forte concentration d'entités iodées sur une couche de graphène

L'adsorption des molécules d'iode I_2 est intéressante en raison de leur capacité intrinsèque d'exister sous différentes formes. En effet, les atomes d'iode peuvent s'agencer de manière à former des chaînes atomiques possédant un ou plusieurs électrons supplémentaires, appartenant au groupe des polyiodures et pourvu d'une grande variété de propriétés chimiques. [3, 42–44] Parmi ces espèces, trois sont majoritairement identifiables *via* la spectroscopie Raman et infrarouge, [16, 45, 46] la photodissociation [47] et la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) [48] : les ions triiodure (I_3^-), pentaiodure (I_5^-) linéaire et coudée, représentés à la Figure 2.8.

En outre, la spectroscopie Raman indique une signature de la formation d'anions polyiodure, qui peut être attribuée à ces trois espèces chimiques, lorsque la couche de graphène est exposée à de l'iode diatomique. [16, 18, 19] Des complexes ont été observée, entre deux couches de graphène, [23] dans les CNTs et aussi dans des polymères organique, [25–30] tous initialement dopés à l'iode I_2 . A partir de ces constatations, il est légitime de penser que les molécules d'iode adsorbées génèrent des ions iodure à travers un processus de transfert de charge lié aux structures à base de carbone. Ainsi pour comprendre l'origine de cette formation, nous avons dans cette partie, analysé l'adsorption d'iode diatomique à forte concentration sur une couche de graphène et entre deux couches de graphène, et comparé leurs fréquences vibrationnelles obtenues avec les valeurs expérimentales associées aux polyiodures.

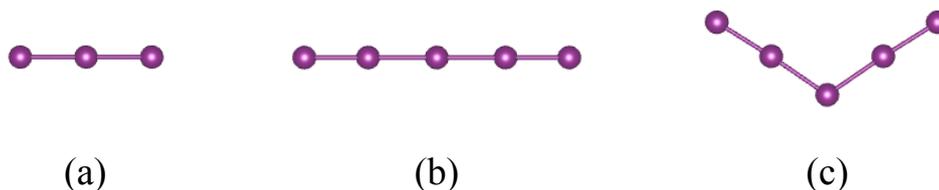


FIGURE 2.8 – Vue de dessus des anions : (a) triiodure I_3^- , (b) pentaiodure linéaire I_5^- et (c) pentaiodure coudé I_5^- .

2.3.1 Formation des complexes polyiodures sur des systèmes carbonés

Après avoir optimisé la géométrie des ions isolés I_3^- linéaire, I_5^- linéaire et coudé, nous avons résumé les distances interatomiques, les angles formés entre les atomes ainsi que les fréquences associées aux différents modes vibrationnels d'élongation symétrique et anti-symétrique dans le Tableau 2.4. Pour approfondir la discussion nous avons également reporté les valeurs appartenant à la molécule I_2 . Ces valeurs sont comparées aux données expérimentales mais aussi aux méthodes théoriques avancées, d'interaction de configuration multi-référence (MRCI), [3] où la fonction d'onde est élaborée sur une base de déterminant de Slater. En générale, les valeurs associées aux longueurs de la liaison I–I et celles appartenant à la fréquence du mode d'élongation, calculées à partir d'une fonctionnelle non-locale, sont en bons accord avec les estimations expérimentales et théorique poussées. Par contre, nous constatons que les modes vibrationnels d'élongations anti-symétrique de chaque espèce fluctuent tous autour de 142 cm^{-1} , ce qui peut être un inconvénient par la suite pour distinguer les espèces. Cependant, ce problème peut être contourné grâce aux modes vibrationnels d'élongation symétrique pour lesquels les fréquences se distinguent facilement les unes des autres.

Pour connaître les modifications des propriétés physiques et plus précisément les modes d'élongations vibrationnels de ces complexes engendrés lors de leur adsorption sur une couche de graphène, nous avons simulé trois systèmes, I_3^- , I_5^- coudée et linéaire, chacun adsorbé sur une couche de graphène. Nous avons volontairement représenté que les deux premières nanostructures sur la Figure 2.9, sachant que l'anion I_5^- linéaire adsorbé sur la couche de graphène est énergétiquement instable.

Les différents paramètres géométriques et les fréquences vibrationnelles associées aux modes d'élongation symétrique et anti-symétrique de ces structures sont reportés dans le Tableau 2.5. Les fréquences vibrationnelles liées aux élongations symétriques, de la molécule diatomique I_2 , lors d'une adsorption parallèle ou perpendiculaire au plan du graphène sont respectivement d'environ 200 cm^{-1} et 180 cm^{-1} . [20] Bien que ces molécules soient physisorbées, leurs fréquences vibrationnelles sont plus faibles que celles appartenant aux molécules isolées. En outre, lorsque la molécule est orientée parallèlement au plan, la valeur théorique est en bon accord avec la valeur expérimentale de 180 cm^{-1} . La hauteur d'adsorption, *i.e.*,

TABLE 2.4 – Variation de la distance interatomique I–I (Å), de l'angle entre trois atomes d'iode ($^{\circ}$) et les fréquences vibrationnelles ν (cm^{-1}) pour les modes d'élongations symétrique (Sym.) et anti-symétrique (A.Sym.) des molécules de I_2 , I_3^- , I_5^- linéaire et coudé en phase gazeuse. Elles sont comparées à des valeurs expérimentales (R = Raman, IR = infrarouge) et à des valeurs théoriques. Les fortes intensités sont labélisées par un (s).

Molécule isolée	I–I	Angle	ν	
			Sym.	A.Sym.
I_2	2.68 [20]		214	
	2.67 [3]		213 [3]	
	2.666 [49, 50]		215 (R) [49]	
I_3^-	2.97	180	106	142
	2.93 [3]		114 [3]	147 [3]
	2.93 [51]		112 [47]	145 (IR) [45]
I_5^- linéaire	[2.84; 3.07]	180	159	142
I_5^- coudée	[2.87; 3.04]	[110; 182]	153	143
			160 (R,s) [46]	145 (R,s) [46]

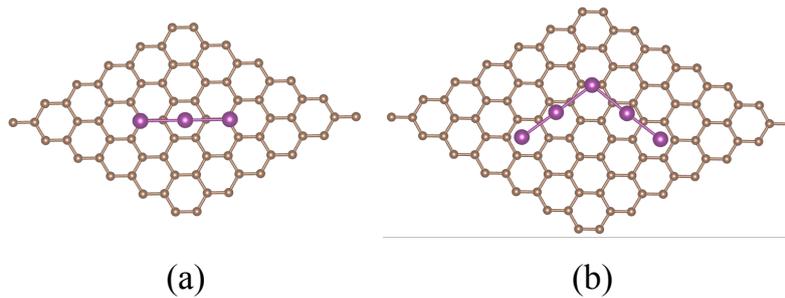


FIGURE 2.9 – Vue de dessus de différents sites d'adsorption des ions iodure (sphère violette) adsorbé sur une couche de graphène (sphère marron) : (a) l'ion triiodure et (b) l'ion pentaiodure adsorbés respectivement sur une supercellule de graphène (6×6) et (7×7).

la distance entre la hauteur moyenne de la couche de graphène et les ions I_3^- et I_5^- , est respectivement égale à environ 3.69 \AA et 3.65 \AA , suggérant un mode d'adsorption physique. De plus, les valeurs des fréquences vibrationnelles des mode d'élongation symétrique (anti-symétrique), *i.e.*, 106 cm^{-1} (138 cm^{-1}) et 154 cm^{-1} (140 cm^{-1}), respectivement pour I_3^- et I_5^- , correspondent à celles des ions isolés. Toutefois nos calculs sous-estiment la valeur de fréquence du mode d'élongation symétrique de l'anion I_3^- , tandis que celle de l'ion coudée I_5^- est en parfait accord avec la valeur expérimentale. [16] Par la suite nous prendrons ces valeurs comme référence.

Afin de comprendre comment se produit la formation de ces polyiodures sur la couche de graphène, nous avons étudié deux systèmes nanométriques, composés chacun de cinq molécules d'iode. La Figure 2.10 montre ces systèmes géométriquement optimisés : (a) l'ag-

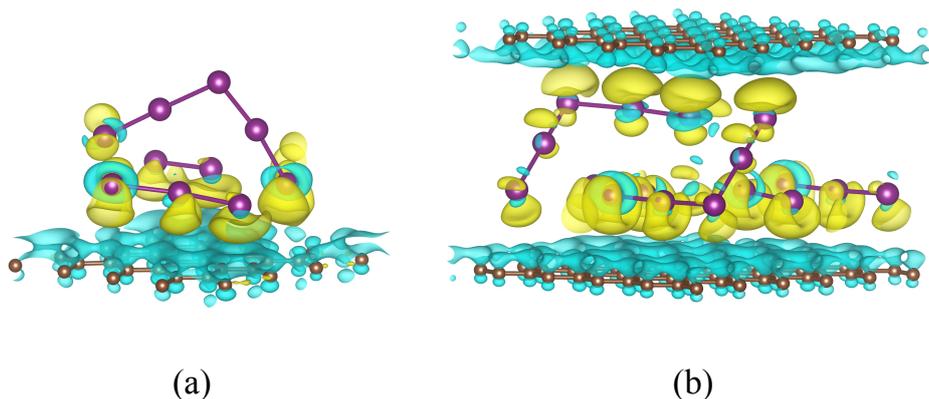


FIGURE 2.10 – Adsorption de cinq molécules d’iode sur (a) une couche de graphène (4×4) et (b) entre deux couches de graphène (4×4). La différence de densité de charge montre un transfert électronique entre les molécules d’iode et les nanostructures carbonées. Les zones jaunes représentent la densité électronique positive qui accepte les électrons et les zones cyans représentent la densité électronique négative, celle qui donne les électrons.

TABLE 2.5 – Variation de la distance interatomique $I \cdot \cdot I$ (Å), de l’angle entre trois atomes d’iode ($^\circ$), de la hauteur d’adsorption entre les ions et la hauteur moyenne de la couche de graphène (Å) et les fréquences vibrationnelles ν (cm^{-1}) pour les modes d’élancements symétrique (Sym.) et anti-symétrique (A.Sym.) des ions I_3^- et I_5^- coudé adsorbés sur du graphène. Elles sont comparées avec des valeurs expérimentales (R = Raman).

Ions @Graphène	$I \cdot \cdot I$	Angle	I-graphene	ν	
				Sym.	A.Sym.
I_3^-	2.96	180	3.69	106, 117 (R) [16]	138
I_5^- coudée	[2.86 ; 3.05]	[103 ; 181]	3.65	154, 154 (R) [16]	140

glomération de ces molécules sur une petite surface de graphène ; (b) le confinement de ces particules entre deux couches de graphène. Le Tableau 2.6 résume les propriétés énergétiques et géométriques correspondant à l’adsorption de I_2 , $I_3^{\delta-}$ et $I_5^{\delta-}$ où les ions sont représentés avec une charge partielle notée δ , pour divers taux de recouvrement en iode allant respectivement jusqu’à 125% pour le graphène et la bicouche. En-dessous de ces valeurs, les interactions latérales entre les molécules d’iode sont moins importantes, en raison des grandes distances entre les molécules de I_2 .

A fort taux de recouvrement en iode (125% pour le graphène et pour la bicouche), il est clair que les espèces triiodure et pentaiodure coudé sont prédominantes dans ces systèmes. Les distances interatomiques de I_2 ont augmenté d’environ 0.1 Å, tandis que les valeurs des longueurs des liaisons $I \cdot \cdot I$ et les angles de ces complexes sont semblables à celles résumées dans le Tableau 2.6. A plus faible taux de recouvrement en iode (80% pour le graphène et

TABLE 2.6 – Variation de l'énergie d'adsorption $E_{\text{ad}}^{(2,2,5)}$ (eV), de la distance des liaisons interatomique entre deux atomes d'iode I–I (Å) et de l'angle entre trois atomes d'iode (°) pour I_2 , $I_3^{\delta-}$ et $I_5^{\delta-}$, à différents taux de recouvrement en iode (%), déposées sur une couche de graphène et intercalées entre deux couches de graphène. Un recouvrement supérieur à 100% correspondant à l'adsorption d'au moins deux couches de molécules.

Figure	Taux de Recouv. I_2	$E_{\text{ad}}^{(2,2,5)}$	I–I			Angle		
			I · · I	I_2	$I_3^{\delta-}$	$I_5^{\delta-}$	$I_3^{\delta-}$	$I_5^{\delta-}$
2.10.(a)	125	-0.83	2.78		[2.83 ; 3.06]	[2.86 ; 3.07]	171	[97 ; 177]
	100	-0.69		2.71		[2.80 ; 3.30]		[85 ; 172]
	80	-0.50		2.69				
2.10.(b)	125	-0.59	2.80		[2.93 ; 2.89]	[2.86 ; 3.02]	177	[85 ; 176]
	100	-0.49		2.71		[2.78 ; 3.20]		[85 ; 177]
	80	-0.21		2.70				

TABLE 2.7 – Variation des fréquences vibrationnelles ν (cm^{-1}) pour les modes d'élongations symétrique et anti-symétriques des molécules de I_2 , $I_3^{\delta-}$ et $I_5^{\delta-}$, des charges effectives des ions $I_3^{\delta-}$ et $I_5^{\delta-}$ (par nombre d'électron), à différents taux de recouvrement en iode (%), déposées sur une couche de graphène et intercalées entre deux couches de graphène. Un recouvrement supérieur à 100% correspondant à l'adsorption d'au moins deux couches de molécules.

Figure	Taux de Recouv. I_2	ν (I_2)	ν ($I_3^{\delta-}$)		ν ($I_5^{\delta-}$)		δq $I_3^{\delta-}$	δq $I_5^{\delta-}$
			Sym.	A.Sym.	Sym.	A.Sym.		
2.10.(a)	125		100	142	155	148	-0.10	-0.06
	100	190			158			-0.05
	80	206						
2.10.(b)	125		106	133	156	145	-0.29	-0.31
	100	194			159			-0.11
	80	203						

pour la bicouche), les molécules restent diatomiques, avec une valeur moyenne des longueurs de liaison I–I égale à 2.70 Å. Entre ces deux concentrations, *i.e.*, à 100% pour le graphène et pour la bicouche dopés, la nature moléculaire n'est pas clairement définie, et oscille entre les états I_2 et $I_5^{\delta-}$. Par conséquent, un taux de recouvrement seuil de 100% représentent les valeurs seuils de concentration en iode respectivement pour le graphène et la bicouche, où la transition de phase des molécules diatomiques vers la formation de complexes a lieu. Un taux de recouvrement élevé en iode ou un fort confinement implique une augmentation de l'énergie d'adsorption, égale respectivement à -0.83 eV et -0.59 eV par molécule diatomique. Cette première valeur d'énergie d'adsorption peut être comparée avec celle obtenue lorsque le graphène, recouvert complètement en iode, ne forme pas encore de complexes, voir la Figure

2.2.(i)_⊥. Ainsi, une différence notable de 0.28 eV par molécule diatomique, montre bien que la création de nouvelles liaisons I–I améliore la stabilité du système.

Pour appuyer nos arguments sur la formation des polyiodures, nous avons également calculé les fréquences vibrationnelles à 0 K, visibles dans le Tableau 2.7. Pour chaque système, les valeurs des fréquences vibrationnelles obtenues à partir des calculs, ont été comparées et classées, selon les modes d'élongation (symétrique et antisymétrique) des molécules I_2 , I_3^- et I_5^- isolées et adsorbées, voir les Tableaux 2.4 et 2.5. A forte concentration en iode, les deux systèmes ont des valeurs de fréquences vibrationnelles autour de 106 cm^{-1} et 142 cm^{-1} , liés respectivement à des modes symétrique et anti-symétrique appartenant à $I_3^{\delta-}$, tandis que les valeurs de fréquences vibrationnelles d'environ 155 cm^{-1} et 145 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes symétrique et anti-symétrique de $I_5^{\delta-}$. A ce stade, aucune fréquence d'oscillation liée à la molécule diatomique n'apparaît. La de la concentration en iode jusqu'à 12.5% pour le graphène et 6.25% pour la bicouche, fait apparaître un mode de vibration due à l'élongation des molécules diatomiques aux alentours de 194 cm^{-1} , alors que nous assistons à l'atténuation des modes vibratoires de l'ion $I_3^{\delta-}$, ne laissant place qu'à l'élongation symétrique de I_2 à 159 cm^{-1} . Après avoir atteint la valeur seuil de concentration, seul le mode vibrationnel de l'iode diatomique apparaît à 203 cm^{-1} . Ainsi, ces résultats montrent que la formation des complexes est liée à une forte concentration ou à un confinement des molécules d'iode.

Enfin, pour vérifier la stabilité de ces polyiodures à température ambiante, nous avons simulé à l'aide d'une dynamique moléculaire *ab initio* le spectre de puissance, $P(\omega)$, du graphène vierge, puis dopé à l'iode I_2 , selon l'équation [52] :

$$P(\omega) = m \int_{-\infty}^{+\infty} \langle v(\tau)v(t + \tau) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.8)$$

où m est la masse réduite du système et τ est le temps de calcul. Nous notons que $P(\omega)$ dépend de la de la vitesse des noyaux $v_n = dr_n/dt$, où r_n décrit la position du n^{ime} atome. Pour estimer analytiquement cette dérivée temporelle, nous avons utilisé la méthode par différence finie à l'ordre 6 centrée, *i.e.* à 7 points, calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$v_n = \frac{dr_n}{dt} = \frac{r_{n+3} - 9r_{n+2} + 45r_{n+1} - 45r_{n-1} + 9r_{n-2} - r_{n-3}}{60\Delta t}. \quad (2.9)$$

Puis l'autocorrelation de la vitesse, exprimée par $\langle v(\tau)v(t + \tau) \rangle_n$, a été effectuée pour chaque atome et c'est la transformée de Fourier sur la somme de toutes les fonctions de corrélation

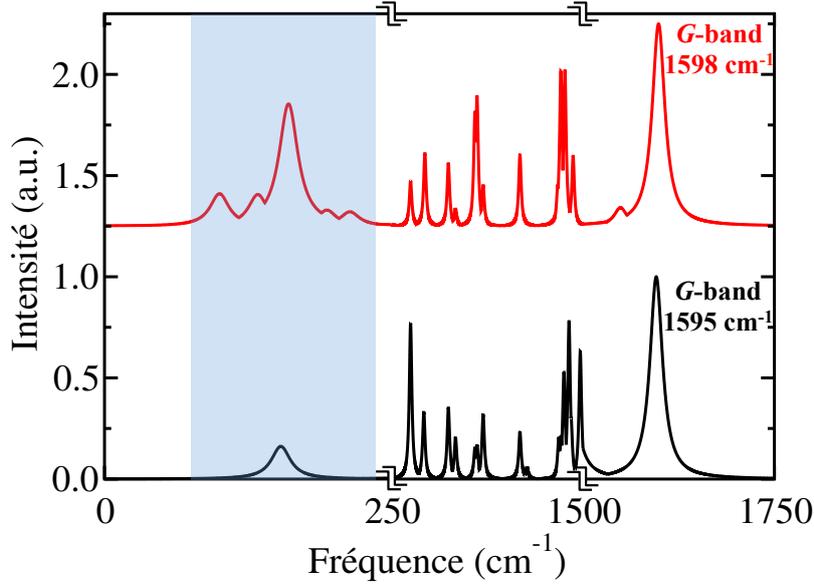


FIGURE 2.11 – Spectre de puissance, $P(\omega)$, d'une couche de graphène (4×4), représenté par une ligne noire et comparé au même système dopé par cinq molécules d'iode (ligne rouge). La température du système a été réglée à 300 K. Les fréquences des bandes G y sont indiquées. L'apparition de nouvelles signatures vibrationnelles est localisée dans la zone bleue.

des particules qui a permis d'accéder au spectre de puissance du système. Ce spectre permet de rendre compte des fréquences vibrationnelles associées au mouvement des atomes, mais ne permet pas d'obtenir directement leur mode de vibration. Les paramètres de ces calculs de dynamique moléculaire sont les suivants : un pas de temps Δt , est choisi entre chaque déplacement atomique, soit de 0.5 fs et une température de 300 K est fixée à l'aide d'une chaîne de thermostats de Nosé Hoover. [53–55] La durée totale de la dynamique a été de 10 ps, mais seules les 5 dernières picosecondes ont servi pour le calcul du spectre de puissance ($\tau = 5$ ps). Cela permet de s'assurer que le système est correctement thermalisé.

Les spectres de puissance du graphène et des molécules d'iode adsorbées sur une couche de graphène à 300 K sont représentés à la Figure 2.11. Les courbes théoriques ont été ajustées avec des fonctions lorentziennes, où la moitié de la largeur de crête est fixée à 10 K. L'intensité des pics, qui n'a pas de sens physique, a été normalisée par rapport à la bande G . Cette bande correspond à la fréquence vibrationnelle de l'élongation des liaisons C–C du graphène, [56] localisé ici, à environ 1595 cm^{-1} elle est légèrement décalée de 3 cm^{-1} lorsque le système est dopé. Ce décalage vers les hautes fréquences est pleinement compatible avec les données expérimentales. Il est très sensible à l'effet du dopage p de la couche de graphène, qui peut être modulé par une augmentation de la concentration en iode, comme nous l'avons vu précédemment. Comme les effets non adiabatiques ne sont pas explicitement pris en compte

(nous détaillerons ces effets dans le Chapitre 4), il est impossible de déterminer avec précision le décalage Raman induit par le dopage de l'iode. Néanmoins, nous pouvons tirer profit de cela pour conclure sur le signe du dopage. En effet, en raison de la variation de la longueur de la liaison C–C, un décalage vers les basses fréquences est associé à un dopage de type n . [57] Dans les deux graphes, on constate que d'autres pics apparaissent, localisés en dessous de la fréquence de la bande G . L'étude des caractéristiques optiques du graphène par le biais de la spectroscopie Raman ne montre pas ces modes de vibration, [58] en raison des règles de sélection. Par contre un calcul théorique des spectres Raman peut être obtenu à partir d'estimation de la polarisabilité, le long des vecteurs associés au mode normal (non représenté ici).

La différence entre les deux spectres de puissance conduit à l'apparition d'une gamme de fréquences compris entre 106 cm^{-1} et 203 cm^{-1} (la zone en bleue), qui sont liées aux modes vibrationnels des molécules d'iode. En utilisant les valeurs résumées dans les Tableaux 2.4 et 2.5, nous pouvons identifier les modes vibrationnels localisés dans cette gamme de fréquences. Par conséquent, 106 cm^{-1} , 160 cm^{-1} et 203 cm^{-1} , représentent respectivement l'élongation du mode symétrique des molécules I_3^- , I_5^- et I_2 . Les pics de fréquence autour de 140 cm^{-1} , montrent respectivement la présence des modes d'élongation anti-symétriques de I_3^- et I_5^- . Ainsi, les spectres de puissance à 300 K montrent les mêmes informations que nos calculs antérieurs effectués à 0 K, ces résultats étant en accord avec les données expérimentales. [58] Ainsi, l'agglomération de molécules d'iode diatomiques et leur stabilité à l'air ambiante, conduit à la formation de complexes polyiodure.

2.3.2 Modification des propriétés électroniques du graphène

Nous venons de constater que le décalage de la bande G permet de mettre en évidence des échanges électroniques du graphène vers les molécules. Toutefois, nous avons été dans l'incapacité de quantifier ce transfert de charges. Pour pallier ce problème, nous avons à $T = 0$ K, calculé les charges effectives des molécules à l'aide de la méthode Bader et récapitulé ces valeurs dans le Tableau 2.7. A l'aide de la structure de bandes et de la DOS, nous avons déterminé le décalage du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac et localiser les nouveaux états créés après adsorption. Les calculs des charges effectives montrent que les ions $I_3^{\delta-}$ et $I_5^{\delta-}$ formés sur le graphène ont respectivement une charge partielle de -0.10 et -0.06. Concernant la bicouche dopée, les charges partielles ont diminuée de 0.19 et 0.25 électron

respectivement pour $I_3^{\delta-}$ et $I_5^{\delta-}$. Par conséquent, le substrat joue un rôle important dans la formation des complexes. L'ajout d'une seconde couche de graphène permet l'augmentation du transfert électronique. Ceci est confirmé par la différence de densité électronique, représentée à la Figure 2.10, avec en jaune la densité électronique positive qui accepte les électrons et en cyan la densité électronique négative d'où provient les électrons.

Une remarque supplémentaire sur le transfert électronique entre la monocouche de graphène et les complexes de polyiodure, doit être apportée. Il s'avère, que la somme totale de ce transfert est de 0.16 électron, ce qui correspond à une valeur de 0.005 porteur de trou transféré par atome de carbone. Cependant, une étude Mössbauer, [31] réalisée en 2002, vient contredire ce résultat et confirme que la somme totale de charges transférées entre un CNT et des complexes de polyiodure est de l'ordre de 0.013 par atome de carbone. De plus, cette technique expérimentale montre que ce transfert est principalement dû à l'adsorption d'anion iodure I^- . Une expérience plus récente visant à caractériser les liaisons des espèces chimiques a été réalisée sur un fil de CNTs dopé à l'iode et hautement conducteur *via* la spectrométrie photo-électronique X (XPS). [24] Le résultat obtenu sur le spectre, montre une bande associée, à ce que les auteurs pensent être, une véritable liaison C-I. En supposant que cette liaison est due à un transfert de charge entre les atomes de carbone qui composent les CNTs et l'atome d'iode, nous pouvons émettre l'hypothèse que la formation d'un tel anion permettrait d'augmenter le transfert électronique et donc la conductivité des matériaux. En effet, d'après nos calculs DFT, l'adsorption d'un atome d'iode (pour un taux de recouvrement égal à 16%) engendre un transfert de porteur de trou de 0.006 par atome de carbone. Ainsi, à lui seul, l'ion formé est capable de capter plus d'électrons que les anions I_3^- et I_5^- réunis. Nous suspectons que la formation de cet anion se produit lors de la dissociation des complexes I_3^- et I_5^- . Toutefois toutes nos tentatives calculatoires visant à confirmer la stabilité énergétique de ce mécanisme réactionnel ont échoué.

Les effets de transfert d'électrons entre les deux sous-systèmes, *i.e.*, iode-graphène et iode-bicouche, sont représentés respectivement sur la structure de bandes électronique et la DOS des Figures 2.12 et 2.13. A partir de la structure de bandes électronique, Figures 2.12.(a) et 2.13.(b), et des faibles valeurs d'énergie d'adsorption il est clair que les complexes sont physisorbés. En outre, le croisement conique des bandes au point K est toujours présent après l'adsorption. Le point de Dirac est déplacé au-dessus du niveau de Fermi, respectivement de 0.45 eV et 0.52 eV pour la couche de graphène et la bicouche. Ceci correspond bien à un

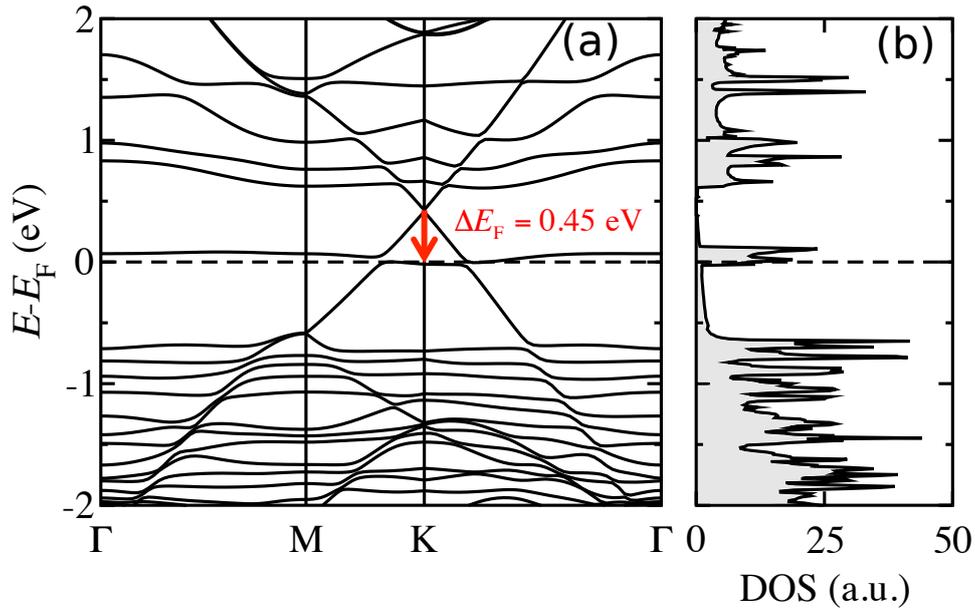


FIGURE 2.12 – (a) Structure de bandes électronique et (b) densité d'état de complexes halogénés adsorbés sur une couche de graphène, possédant (4×4) cellules primitives (correspondant à un taux de recouvrement en iode de 125%), calculées avec la fonctionnelle optB86b-vdW. La flèche rouge montre le décalage du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

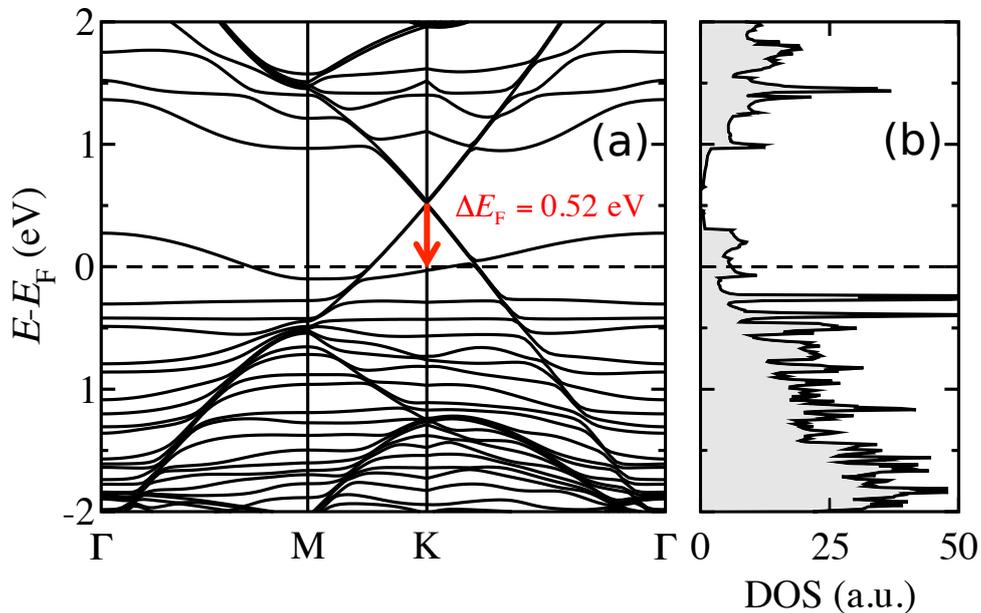


FIGURE 2.13 – (a) Structure de bandes électronique et (b) densité d'état de complexes halogénés intercalés entre deux couches de graphène, possédant (4×4) cellules primitives (correspondant à un taux de recouvrement en iode de 125%), calculées avec la fonctionnelle optB86b-vdW. La flèche rouge montre le décalage du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

transfert électronique du substrat vers les complexes, ce qui est en parfait accord avec nos précédents résultats. Pour aller plus loin dans l'interprétation de la structure de bandes, nous avons également calculé la densité de trous de surface du graphène dopé en utilisant l'Equation 2.7. Elle est égale à $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, suggérant un dopage de trou effectif du graphène. Ce résultat est cohérent avec la valeur expérimentale déduite des mesures Raman $4.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ obtenue dans le cas d'une monocouche de graphène dopée par vapeur de Br_2 . [8] Les auteurs assimilent l'effet de grille à l'effet d'un dopant chimique, ce qui est pour le moins spéculatif. La valeur reportée est donc un majorant. Notre résultat théorique suggère donc que lors de leur expérience, Chen *et al.* [8] ont réalisé des mesures électriques sur une couche de graphène dopée aux complexes Br_3^- et Br_5^- et non aux molécules Br_2 comme ils le supposent. De plus, cette valeur est dix fois supérieure à celle obtenue lors de l'adsorption d'une seule molécule de I_2 , voir le graphe représenté à la Figure 2.7. Il reflète le fait qu'un agglomérat de molécules d'iode conduit à un transfert d'électrons plus important. Pour finir, une bande d'impureté due aux complexes d'iode apparaît proche du niveau de Fermi ($E - E_F = 0$). Comme cela est représentée sur les Figures 2.12.(b) et 2.13.(b), cette résonance située en-dessous du niveau de Fermi peut être attribuée aux orbitales localisées, de type p , appartenant aux complexes halogénés, avec une prédominance de l'état p_y pour les deux structures. Ceci laisse supposer que la formation de complexes permet l'ouverture de nouveaux canaux de conduction et donc l'amélioration de la conductivité.

Ainsi cette étude a permis de comprendre l'origine de la formation des complexes de polyiodures sur la couche de graphène mais aussi entre une bicouche, qui a lieu lorsque l'effet de concentration ou de confinement de l'iode I_2 est combiné à un effet de transfert de charge. Nous avons également démontré que les propriétés électroniques de ces matériaux carbonés sont améliorées après la formation de ces polyiodures, mais la formation d'un anion iodure doit être considéré pour que nos valeurs théoriques, de transfert de charge électronique coïncident avec les grandeurs extraites de travaux expérimentaux.

2.4 Conclusion

Ce second chapitre a permis de mettre l'accent sur la compréhension des mécanismes de dopage. Les propriétés géométrique, énergétique et électronique de l'adsorption d'atomes et de molécules d'iode sur différents nano-systèmes carbonés, le graphène monocouche et bicouche, ont été étudiées théoriquement à l'aide de la méthode DFT. Les premiers travaux sur la monocouche de graphène révèlent que les adatoms d'iode sont physisorbés. Cependant l'état moléculaire reste plus stable que celui dissocié. Par conséquent, nous avons examiné les états d'adsorption des molécules non dissociées sur la couche de graphène. Fait très intéressant, l'adsorption des molécules de I_2 présente une transition de phase. En effet, une augmentation du taux de recouvrement en iode induit le passage d'une adsorption des I_2 parallèle au plan de graphène vers une orientation perpendiculaire lorsque la concentration atteint une valeur seuil de 100%, *i.e.*, pour un recouvrement maximal de la monocouche carbonée. En outre, l'étude de la stabilité thermique, déduite à partir de l'énergie de Gibbs par unité de surface, confirme la présence de cette transition de phase ainsi que la désorption totale des molécules au-delà de 563 K. Ce dernier résultat est confirmé expérimentalement et se conclut par l'augmentation de la résistivité du graphène d'un facteur 5. En dessous d'un taux de recouvrement de 100% en iode, les molécules ont la capacité de migrer facilement d'un site à un autre. A faibles concentrations, des bandes d'impuretés apparaissent au voisinage du niveau de Fermi et lors d'un taux de recouvrement de 88%, un nouveau canal de conduction s'ouvre. Il se trouve que le transfert de charges effectives associé est de l'ordre 5.5×10^{-3} électron par unité de cellule du graphène, désormais localisé autour de la molécule d'iode, ce qui correspond à une densité surfacique de trous d'environ 10^{-13} cm^{-2} .

Les récents travaux expérimentaux montrent la formation de polyiodures lors de l'adsorption de molécule de I_2 sur un plan de graphène et des CNTs. En effet d'après nos calculs ces complexes apparaissent lorsque la concentration en iode dépasse les 100%. De plus un effet de confinement, tel que l'intercalation d'iode entre deux plans de graphène, conduit aussi à ce résultat. Une étude de la stabilité thermique des ions adsorbés sur la surface du graphène, à partir d'une dynamique moléculaire *ab initio*, confirme l'existence de ces complexes à température ambiante. Les espèces adsorbées conduisent à un décalage du spectre de puissance de la bande G d'environ 3 cm^{-1} , dû exclusivement aux effets de transfert de charge avec dopage de type p . Par ailleurs, cette accumulation de molécules engendre la création de nouvelles bandes d'impuretés, localisées au-dessus et en dessous du niveau de Fermi et correspondant

à un dopage de trous effectif du graphène égale à $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Cependant les valeurs de transfert de charge obtenues dans le cas du graphène dopé sont inférieures à celle obtenue expérimentalement. D'après une étude Mössbauer, le fort transfert d'électrons du matériau carboné vers les espèces dopantes s'opère en présence d'ions iodure, et qui d'après nos calculs permet à lui tout seul, pour un taux de recouvrement de 16%, de transfert 0.005 porteur de trou par atome de carbone. Une hypothèse serait donc de considérer la dissociation des complexes polyiodure, pour permettre la création de cette entité, qui est à même de réceptionner plus de densité électronique et donc d'accroître la conductivité des nanomatériaux à bases de carbone.

Bibliographie

- [1] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9) :622, 1947.
- [2] T. Hu and I. C. Gerber. Theoretical study of the interaction of electron donor and acceptor molecules with graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(5) :2411–2420, 2013.
- [3] J. Vala, R. Kosloff, and J. N. Harvey. *Ab initio* and diatomics in molecule potentials for I_2^- , I_2 , I_3^- and I_3 . *The Journal of Chemical Physics*, 114(17) :7413–7423, 2001.
- [4] A. N. Rudenko, F. J. Keil, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein. Adsorption of diatomic halogen molecules on graphene : A van der waals density functional study. *Physical Review B*, 82 :035427, Jul 2010.
- [5] L. Xiaofeng, F. Chao, L. Xin, L. Wensheng, and L. Tongxiang. Adsorption behaviors of cesium and iodine atoms on the graphite surface by the first-principles. *Journal of Nuclear Materials*, 441(1-3) :113 – 118, 2013.
- [6] S. Y. Davydov and G. I. Sabirova. Adsorption of hydrogen, alkali metal, and halogen atoms on graphene : Adatom charge calculation. *Technical Physics Letters*, 37(6) :515–518, 2011.
- [7] Z. Wang, W. Wang, M. Wang, X. Meng, and J. Li. P-type reduced graphene oxide membranes induced by iodine doping. *Journal of Materials Science*, 48(5) :2284–2289, 2013.
- [8] Z. Chen, P. Darancet, L. Wang, A. C. Crowther, Y. Gao, C. R. Dean, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Hone, C. A. Marianetti, and Louis E. Brus. Physical adsorption and charge transfer of molecular Br_2 on graphene. *ACS Nano*, 8(3) :2943–2950, 2014. PMID : 24528378.

-
- [9] W. C. Seung, J. B. Seung, C. K. Dong, S. Sunae, S. K. Jun, and W. P. Yung. Charge transport in graphene doped with diatomic halogen molecules (I_2 , Br_2) near dirac point. *Synthetic Metals*, 162(17-18) :1689–1693, 2012.
- [10] S. Ghosh, S. R. K. C. Yamijala, S. K. Pati, and C. N. R. Rao. The interaction of halogen molecules with swnts and graphene. *RSC Advances*, 2(3) :1181–1188, 2012.
- [11] L. D’Arsié, S. Esconjauregui, R. Weatherup, Y. Guo, S. Bhardwaj, A. Centeno, A. Zurutuza, C. Cepek, and J. Robertson. Stability of graphene doping with MoO_3 and I_2 . *Applied Physics Letters*, 105(10) :103103, 2014.
- [12] X. Fan, L. Liu, J.-L. Kuo, and Z. Shen. Functionalizing single- and multi-layer graphene with Br and Br_2 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(35) :14939–14945, 2010.
- [13] M. Ijäs, P. Havu, and A. Harju. Fracturing graphene by chlorination : A theoretical viewpoint. *Physical Review B*, 85 :035440, Jan 2012.
- [14] A. Yaya, C. P. Ewels, I. Suarez-Martinez, Ph. Wagner, S. Lefrant, A. Okotrub, L. Bulusheva, and P. R. Briddon. Bromination of graphene and graphite. *Physical Review B*, 83 :045411, Jan 2011.
- [15] H. L. Poh, P. Šimek, Z. Sofer, and M. Pumera. Halogenation of graphene with chlorine, bromine, or iodine by exfoliation in a halogen atmosphere. *Chemistry-A European Journal*, 19(8) :2655–2662, 2013.
- [16] Z. Yao, H. Nie, Z. Yang, X. Zhou, Z. Liu, and S. Huang. Catalyst-free synthesis of iodine-doped graphene *via* a facile thermal annealing process and its use for electrocatalytic oxygen reduction in an alkaline medium. *Chemical Communications*, 48(7) :1027–1029, 2012.
- [17] Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of Chemical Research*, 46(10) :2329–2339, 2013.
- [18] N. Jung, N. Kim, S. Jockusch, N. J. Turro, P. Kim, and L. Brus. Charge transfer chemical doping of few layer graphenes : charge distribution and band gap formation. *Nano Letters*, 9(12) :4133–4137, 2009.

- [19] G. Kalita, K. Wakita, M. Takahashi, and M. Umeno. Iodine doping in solid precursor-based CVD growth graphene film. *Journal of Materials Chemistry*, 21(39) :15209–15213, 2011.
- [20] D. Tristant, P. Puech, and I. C. Gerber. Theoretical study of graphene doping mechanism by iodine molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(21) :12071–12078, 2015.
- [21] D. Tristant, P. Puech, and I. C. Gerber. Theoretical study of polyiodide formation and stability on monolayer and bilayer graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(44) :30045–30051, 2015.
- [22] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Physical Review Letters*, 92 :246401, Jun 2004.
- [23] H. Kim, O. Renault, A. Tyurnina, J.-P. Simonato, D. Rouchon, D. Mariolle, N. Chevalier, and J. Dijon. Doping efficiency of single and randomly stacked bilayer graphene by iodine adsorption. *Applied Physics Letters*, 105(1) :011605, 2014.
- [24] Y. Zhao, J. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, and E. V. Barrera. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Scientific Reports*, 1, 2011.
- [25] X. Fan, E. C. Dickey, P. C. Eklund, K. A. Williams, L. Grigorian, R. Buczko, S. T. Pantelides, and S. J. Pennycook. Atomic arrangement of iodine atoms inside single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(20) :4621–4624, 2000.
- [26] L. Grigorian, K. A. Williams, S. Fang, G. U. Sumanasekera, A. L. Loper, E. C. Dickey, S. J. Pennycook, and P. C. Eklund. Reversible intercalation of charged iodine chains into carbon nanotube ropes. *Physical Review Letters*, 80(25) :5560, 1998.
- [27] 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(19) :195415, 2004.
- [28] W. Zhou, S. Xie, L. Sun, D. Tang, Y. Li, Z. Liu, L. Ci, X. Zou, G. Wang, P. Tan, et al. Raman scattering and thermogravimetric analysis of iodine-doped multiwall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 80(14) :2553–2555, 2002.

- [29] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R. E. Smalley. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from raman scattering. *Nature*, 388(6639) :257–259, 1997.
- [30] J. Cambedouzou, J.-L. Sauvajol, A. Rahmani, E. Flahaut, A. Peigney, and C. Laurent. Raman spectroscopy of iodine-doped double-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 69 :235422, Jun 2004.
- [31] S. Kitao, M. Seto, Y. Kobayashi, R. Haruki, S. Masubuchi, S. Kazama, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, and Y. Achiba. ^{129}I -Mössbauer study of iodine-doped single-walled carbon nanotubes. In *Hyperfine Interactions (C)*, pages 67–70. Springer, 2002.
- [32] K. Reuter, C. Stampf, and M. Scheffler. *Ab initio* atomistic thermodynamics and statistical mechanics of surface properties and functions. In *Handbook of materials modeling*, pages 149–194. Springer, 2005.
- [33] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, and R. Grimes. *Advanced inorganic chemistry*, volume 1355. Wiley New York, 1999.
- [34] K. Reuter and M. Scheffler. Composition, structure, and stability of $\text{RuO}_2(110)$ as a function of oxygen pressure. *Physical Review B*, 65 :035406, Dec 2001.
- [35] D.A. McQuarrie. *Statistical mechanics, 2nd edition*. University Science Books : Sausalito, California, 2000.
- [36] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud. *JANAF thermochemical tables third edition*, volume 14. U.S. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1985.
- [37] L. Cusinato, L. M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, I. del Rosal, and R. Poteau. Theoretical characterization of the surface composition of ruthenium nanoparticles in equilibrium with syngas. *Nanoscale*, 8(21) :10974–10992, 2016.
- [38] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. Quasiparticle dynamics in graphene. *Nature Physics*, 3(1) :36–40, 2007.
- [39] G. Li, A. Luican, and E. Y. Andrei. Scanning tunneling spectroscopy of graphene on graphite. *Physical Review Letters*, 102(17) :176804, 2009.

- [40] M. Lazzeri and F. Mauri. Nonadiabatic kohn anomaly in a doped graphene monolayer. *Physical Review Letters*, 97 :266407, Dec 2006.
- [41] G. Li, A. Luican, and E. Y. Andrei. Scanning tunneling spectroscopy of graphene on graphite. *Physical Review Letters*, 102 :176804, Apr 2009.
- [42] E. Catherine. Housecroft and alan g. sharpe. *Inorganic Chemistry (3rd Edition)*, Pearson Education Limited, page 547, 2008.
- [43] D. W. Shriver and P. W. Atkins. *Inorganic chemistry*. OUP Oxford, 5 edition, 2009.
- [44] P. H. Svensson and L. Kloo. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide-iodine systems. *Chemical Reviews*, 103(5) :1649–1684, 2003.
- [45] W. Gabes and H. Gerding. Vibrational spectra and structures of the trihalide ions. *Journal of Molecular Structure*, 14(2) :267–279, 1972.
- [46] E. M. Nour, L. H. Chen, and J. Laane. Far-infrared and raman spectroscopic studies of polyiodides. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(13) :2841–2846, 1986.
- [47] H. Choi, R. T. Bise, A. A. Hoops, and D. M. Neumark. Photodissociation dynamics of the triiodide anion (I_3^-). *Journal of Chemical Physics*, 113(6) :2255–2262, 2000.
- [48] A. A. Tonkikh, V. I. Tsebro, E. A. Obraztsova, K. Suenaga, H. Kataura, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, and E. D. Obraztsova. Metallization of single-wall carbon nanotube thin films induced by gas phase iodination. *Carbon*, 94 :768–774, 2015.
- [49] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular structure and molecular spectra iv : constants of diatomic molecules*. Van Nostrand-Reinhold, New York, 1979.
- [50] L. Pauling. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals : An introduction to modern structural chemistry*. 3rd ed. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- [51] W. Gabes and M. A. M. Nijman-Meester. Semiempirical molecular orbital calculation of symmetrical trihalide ions. *Inorganic Chemistry*, 12(3) :589–592, 1973.
- [52] K. Wendler, M. Brehm, F. Malberg, B. Kirchner, and L. Delle Site. Short time dynamics of ionic liquids in aimd-based power spectra. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(5) :1570–1579, 2012.

- [53] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1) :511–519, 1984.
- [54] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2) :255–268, 1984.
- [55] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman. Nosé-hoover chains : the canonical ensemble *via* continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4) :2635–2643, 1992.
- [56] P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri. Theory of double-resonant raman spectra in graphene : Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B*, 84 :035433, Jul 2011.
- [57] P. Puech, T. Hu, A. Sapelkin, I. C. Gerber, V. Tishkova, E. Pavlenko, B. Levine, E. Flahaut, and W. Bacsá. Charge transfer between carbon nanotubes and sulfuric acid as determined by raman spectroscopy. *Physical Review B*, 85(20) :205412, 2012.
- [58] Z. Wu, Y. Han, R. Huang, X. Chen, Y. Guo, Y. He, W. Li, Y. Cai, and N. Wang. Semimetallic-to-metallic transition and mobility enhancement enabled by reversible iodine doping of graphene. *Nanoscale*, 6(21) :13196–13202, 2014.

Chapitre 3

Analyse des mécanismes de dopage non-covalent des molécules sur des nanotubes de carbone

3.1 Introduction

De récentes recherches ont montré que la conductivité des fibres et des composites de CNTs peut être influencée par un traitement chimique. En effet, la plus grande augmentation de la conductivité dans les matériaux composés de CNT a été obtenue pour des molécules inorganiques telles que les acides chlorosulfonique, sulfurique et nitrique, ainsi que d'autres éléments chimiques tels que les halogènes. [1–7] La majorité des études visant à améliorer les propriétés de conductivité des CNTs ont été réalisées empiriquement. Sankapal *et al.* [8] ont rapporté que des composites de polymères de CNTs simple-paroi (SW) dopés à l'iode permettent d'obtenir une conductivité 2 à 5 fois plus élevée que les composites de polymères SWCNT non dopés. Ils attribuent l'amélioration de la conductivité à deux facteurs : le dopage et la diminution des barrières isolantes provenant des polymères entre SWCNT. La première réalisation de fibres de CNT hautement conducteurs, a été obtenue en 2011, par Zhao *et al.* [6] en dopant les CNTs double-parois (DW) avec des molécules d'iode. Les mesures de transport montrent que la conductivité d'une telle fibre est de l'ordre de $6.6 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$, soit une valeur 30% fois supérieure à celle mesurée sur une fibre DWCNT brute. Bin *et al.* [9] ont montré que le dopage à l'iode augmente la conductivité des composites de CNTs multi-parois (MW) d'un ordre de grandeur entre 1 et 4. Ils attribuent cette amélioration de la conductivité électrique à la formation de complexes de polyiodures. Dans ces cas, nous remarquons bien que l'amélioration de la conductivité est principalement attribuée au dopage, bien que cette explication reste ambiguë.

En 2009, Davis *et al.* [10] ont montré que la fabrication de fibres composées de CNTs et possédant une forte conductivité, implique obligatoirement l'utilisation de molécules superacides, *i.e.*, d'un acide fort n'ayant pas réagi avec de l'eau. Au contact de l'acide chlorosulfonique, HSO_3Cl , ils s'aperçoivent que les CNTs s'alignent progressivement, due à la répulsion électrostatique mais aussi grâce à la technique d'extrusion. C'est ce procédé qui a permis par la suite, d'obtenir des fibres de CNTs hautement alignés, permettant d'améliorer le transport tunnel inter tubes. [1, 11–13] De plus, il s'avère que cet acide est un excellent dopant et permet d'augmenter la conductivité de ces matériaux, tout comme l'acide sulfurique H_2SO_4 . [2, 12, 14–16] Toutefois, un doute subsiste quant à la compréhension des mécanismes de dopage et du transport électrique dans ces matériaux.

L'adsorption des molécules super-acides présentes dans l'oléum (acide sulfurique fumant) conduit à un transfert de charge avec l'apparition spontanée de porteurs de charges négatives dans les structures électroniques des SWCNTs. Ce dopage de type p induit un déplacement du niveau de Fermi vers les bandes de valence d'environ 0.5 eV. [4] De même, ce déplacement peut être accentué lorsque l'expérience est menée par électrochimie, se concluant par l'oxydation de la fibre. [17] Bien que certaines études théoriques DFT ont été effectuées récemment, [18–20] leurs résultats restent confus. Ce travail théorique, [18] fait état d'un transfert de charge entre une molécule de H_2SO_4 et une monocouche de graphène. Ces calculs sont imprécis. Avec les mêmes paramètres, Tao Hu obtient les mêmes résultats mais en augmentant la précision, aucun transfert n'est présent. [21] Il en conclut que le processus de transfert de charge ne s'établit pas si la molécule adsorbée reste dans sa configuration initiale, *i.e.*, H_2SO_4 . Tao Hu montre en s'appuyant sur les travaux de Ramesh *et al.* [11], qu'un mécanisme de dopage s'opère si la structure carbonée possède des défauts, telles que des mono-lacunes ou des bi-lacunes. Toutefois cette condition, ne permet pas d'expliquer comment un fort dopage se produit entre ces acides et les matériaux ne possédant aucun défaut structural.

Certaines compagnies envisagent d'utiliser ces matériaux novateurs en vue d'améliorer les technologies qui souffrent d'une faible mobilité des porteurs de charge, comme c'est le cas des transistors à effet de champs (FET). [22, 23] Des systèmes, tels que les convertisseurs thermo-électriques, sont concernés, mais les améliorations de leurs propriétés électroniques doivent tenir compte des conditions imposées par l'environnement. [24] Le but actuel recherché est la création d'un système flexible et stable à l'air, pouvant s'adhérer aux sources de chaleur qui émettent un faible rayonnement thermique et de convertir cette énergie en électricité. Pour pouvoir prendre en compte toutes ces conditions tout en améliorant leur efficacité, des films de CNTs simple-paroi ont été dopés n après avoir été fonctionnalisés à l'aide de molécules organiques non-covalentes. Les molécules de triphénylphosphine (PPh_3 ou tpp) et de benzylviologène (BV) sont utilisées pour introduire des atomes de phosphore et d'azote en contact avec les tubes. La méthode Seebeck [25] fournit une description des porteurs majoritaires présents dans un matériau. Les mesures par effet Seebeck effectuées à 310 K, sur des films de SWCNTs dopés avec des molécules de PPh_3 et BV, montrent l'apparition d'un dopage de type n dans ces matériaux, [24] mais à l'heure actuelle, aucun calcul théorique n'a expliqué le mécanisme de dopage qui s'y opère.

Dans ce chapitre, nous focalisons notre recherche sur l'approfondissement des connaissances liées au dopage des CNTs en contact avec différentes espèces chimiques. Pour simplifier le problème, nous avons volontairement étudié l'adsorption de molécules sur des CNTs isolés. Ceci permet de ne pas prendre en compte les améliorations susceptibles d'avoir lieu *via* les transferts électroniques inter-tubes.

Notre première étude, consiste à étudier des molécules d'iode I_2 adsorbées sur des nanostructures unidimensionnelles, des CNTs métalliques et semi-conducteurs. A partir des propriétés structurales et énergétiques, nous observons, et ce quelle que soit la nature des CNTs, qu'à faible concentration en iode, les molécules peuvent se mouvoir d'un site à l'autre du fait de la faible différence d'énergie d'adsorption entre les sites de haute symétrie. De plus, une étude des modes vibrationnels et de la stabilité thermique indiquent qu'un fort taux de recouvrement en iode, génère la formation de complexes polyiodure. Combinée aux propriétés électroniques, nous montrons que cette formation est aussi liée à un effet de concentration et à un effet de transfert de charge négative provenant directement du CNT.

Dans un second temps, nous nous intéressons aux propriétés électroniques des molécules de PPh_3 et de BV. Malgré différents modes d'adsorption étudiés, la molécule de PPh_3 adsorbée, ne permet pas de fournir directement de la densité électronique au CNT. Nous supposons donc que le mécanisme de dopage doit prendre en compte un taux de recouvrement plus élevé pour qu'un processus de transfert d'électron ait lieu entre les deux sous-systèmes. Cependant cela n'est pas le cas pour la molécule de BV, qui transfère des électrons à la surface du CNT.

Pour finir, nous étudions les caractéristiques électroniques des molécules, dites superacides, l'acide chlorosulfonique HSO_3Cl et sulfurique H_2SO_4 . Nous constatons que ces superacides adsorbés ne permettent pas, dans leur état initial, de venir doper les nanostructures à base d'atomes de carbone. Nous avons donc imaginé un processus d'oxydo-réduction, visant à extraire un atome d'hydrogène par molécule, ce qui implique la création d'un transfert de charge entre le CNT et les ions SO_3Cl^- et HSO_4^- , induisant un déplacement du niveau de Fermi au sein de la structure électronique.

3.2 Diversité des chiralités des nanotubes de carbone

Comme Saito *et al.* l'ont montré en 1998, [26] la structure cristalline des CNTs à simple-paroi peut être définie à partir de l'enroulement d'une bande provenant directement d'une couche de graphène. Cette bande, représentée en rouge dans la Figure 3.1, est caractérisée à l'aide du vecteur de chiralité \vec{C}_h qui connecte deux sites équivalents, localisés par les points A et B , et le vecteur translation \vec{T} orthogonal au vecteur de chiralité et colinéaire à l'axe du tube. \vec{C}_h est généré à partir des vecteurs du réseau cristallin \vec{a}_1 et \vec{b}_1 , tel que $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{b}_1$, où les indices d'Hamada, notés n et m , sont deux entiers naturels. Etant donné que la norme du vecteur \vec{C}_h définit la circonférence du tube, cela implique que (n, m) est l'unique couple qui permet de décrire tous les SWCNTs. Leur diamètre, d_t peut être estimé à partir de l'équation suivante :

$$d_t(n, m) = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (3.1)$$

où $a = \sqrt{3}a_{C-C}$ est la constante du réseau cristallin du graphène.

Les SWCNTs peuvent être classés en trois catégories, déterminées par la forme du motif le long de leur circonférence : (i) les nanotubes $(n, 0)$ de type *zig-zag* (l'extrémité est représentée en verte sur la Figure 3.1(a)) où certaines liaisons C–C sont parallèles à l'axe du tube ; (ii) les nanotubes (n, n) de type *armchair* (l'extrémité est représentée en bleue sur la Figure 3.1(a)) où certaines liaisons C–C sont perpendiculaires à l'axe du tube ; (iii) les nanotubes $(n, m \neq n \neq 0)$ de type *chiraux*, ce qui est le cas du tube $(6,3)$ pris en exemple à la Figure 3.1(b). Cependant il est possible de trier les SWCNTs par rapport à leur propriété électronique, soit métallique, soit semi-conducteur. En effet si le résultat $(n - m)/3$ est un nombre entier alors le nanotube (n, m) est métallique, sinon il est semi-conducteur. Cela est toujours le cas pour les tubes de type *armchair*, tandis que ceux appartenant aux deux autres catégories peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Dans ce travail, toutes les géométries des CNTs ont été générées dans un réseau cubique par le code TubeGen. [27]

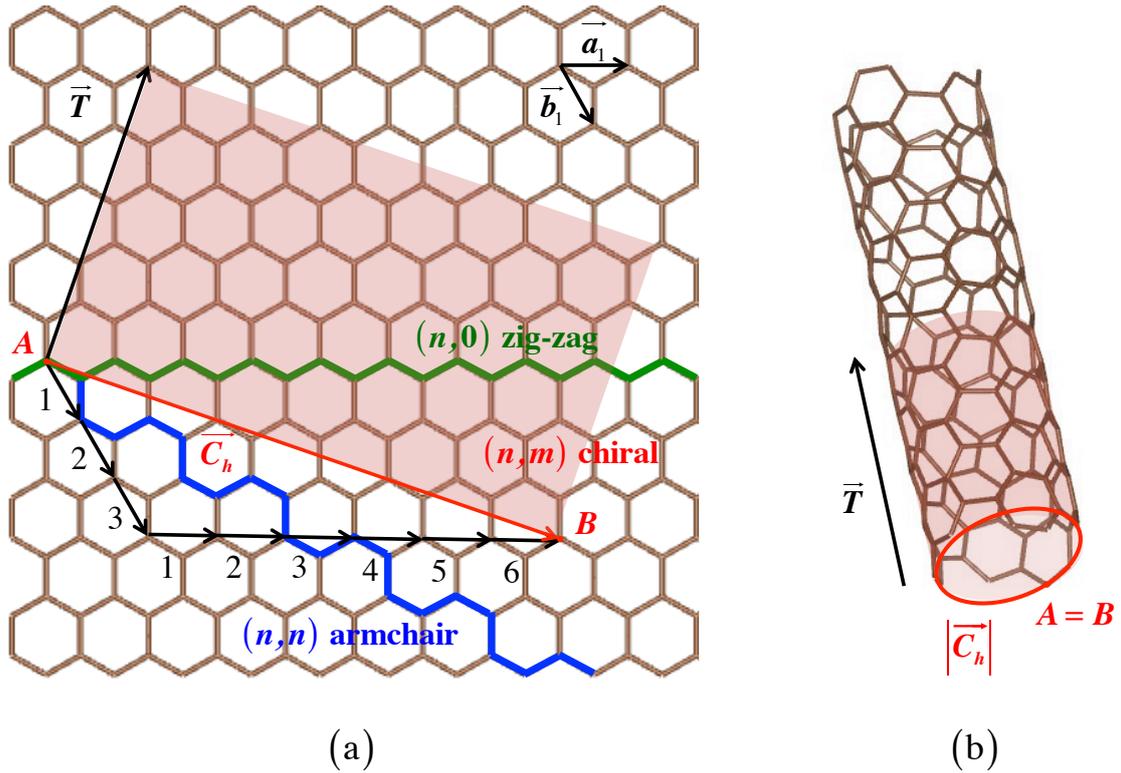


FIGURE 3.1 – (a) Représentation de la surface cylindrique d'un CNT (6,3) à partir d'une couche de graphène (superficie dessinée en rouge). Les vecteurs du réseau sont indiqués par \vec{a}_1 et \vec{b}_1 . Sur ce schéma, le vecteur de chiralité $\vec{C}_h = 6\vec{a}_1 + 3\vec{b}_1$ est compris entre les nanotubes $(n,0)$ zig-zag (en vert) et les nanotubes (n,m) armchair (en bleu). Le vecteur orthogonal à \vec{C}_h , *i.e.*, \vec{T} représente le vecteur translation. Il est colinéaire à l'axe du tube. (b) Après avoir replié ce feuillet, on obtient le nanotube (6,3) composé de deux cellules primitives selon l'axe du tube, $2\vec{T}$.

3.3 Adsorption de molécules d'iode sur différents nanotubes de carbone

3.3.1 Modes d'adsorption et stabilité thermique

Tout comme nous l'avons abordé précédemment pour les systèmes nanoscopiques bidimensionnels, nous avons dans ce chapitre développé une étude approfondie portant sur la compréhension du transfert électronique entre les molécules d'iode et un CNT de type, soit métallique, soit semi-conducteur. Comme cela vient d'être décrit, les propriétés électriques des CNTs diffèrent selon leurs chiralités : *armchair*, *zigzag* ou *chiral*. Pour amoindrir la durée des temps de calculs nous avons pris en considération des CNTs de faibles diamètres (inférieurs à 1 nm), limitant notre cas d'étude à un CNT *armchair* (7,7) et *zigzag* (11,0), respectivement de type métallique et semi-conducteur. Afin de prendre en compte les effets de la concentration des molécules d'iode adsorbées, deux cellules primitives cubique contenant 56 et 88 atomes de carbone respectivement pour le tube (7,7) et (11,0) sont considérées. De plus, nous supposons qu'un maximum de sept molécules d'iode peut s'adsorber tangentiellement sur une cellule primitive des tubes, *i.e.*, pour un taux de recouvrement égal à 100%. Pour chacun de ces tubes, nous considérons cinq configurations planes (indiquée par \parallel) et trois configurations perpendiculaires (indiquée par \perp) pour l'adsorption de la molécule de I_2 . La Figure 3.2 illustre seulement les différents modes d'adsorption du CNT (7,7) dopé après que leur géométrie ait été optimisée. Bien que cela ne soit pas illustré ici, des résultats similaires ont été obtenus pour le CNT (11,0) dopé.

Les valeurs des propriétés géométriques et énergétiques correspondant à ces systèmes, pour divers taux de recouvrement allant jusqu'à 28%, sont résumées dans le Tableau 3.1. Contrairement au graphène, pour de faibles taux de recouvrement en iode, à savoir autour de 4-7% et 1-2% respectivement pour le CNT de type *armchair* et *zigzag*, il est clair qu'aucun mode d'adsorption des molécules d'iode ne prédomine. En effet, si nous comparons les énergies d'adsorption de la molécule adsorbée selon la configuration plane (a) \parallel et perpendiculaire (h) \perp , seule une faible différence d'énergie de 0.01 eV est constatée. De plus, la différence d'énergie d'adsorption entre ces valeurs et celles associées aux autres sites d'adsorption ne diffère que d'environ 0.02 eV, ce qui laisse présager qu'à température ambiante, les molécules peuvent se mouvoir facilement d'un site d'adsorption à un autre et cela quel que soit la nature

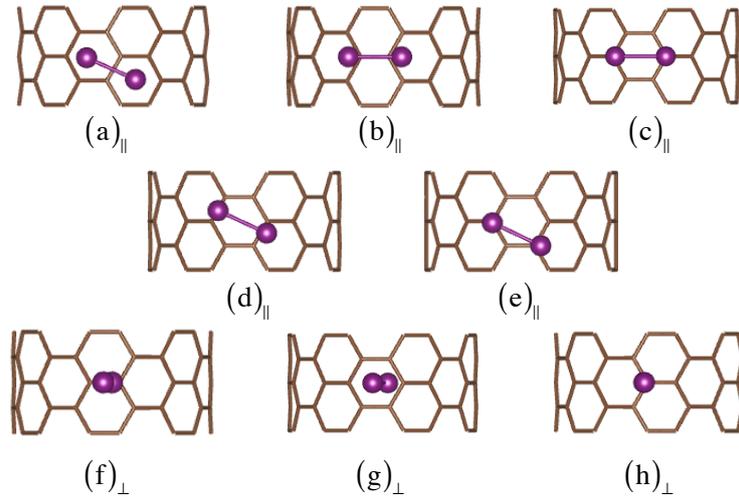


FIGURE 3.2 – Vue de dessus de différents sites d’adsorption de haute symétrie d’une molécule d’iode diatomique adsorbée sur un CNT de type *armchair* (7,7). Les cinq premiers schémas représentent les cas où la molécule est orientée tangentielle à la surface du CNT, labélisés par \parallel , et où le centre de masse est situé au-dessus : (a, b) un site *bridge*, respectivement le long de la diagonale et de l’axe x ; (c, d) un site *hollow*, respectivement le long de l’axe x et de la diagonale ; et (e) où les des deux atomes sont situés sur un site *top*. Les trois derniers schémas représentent les cas d’orientation de la molécule perpendiculaire au CNT, labelisés par \perp : (f) un site *bridge*, (g) un site *hollow* et (h) un site *top*.

électronique du nanotube.

Au vue de ces résultats, nous avons restreint la simulation des effets de la concentration en I_2 sur la configuration d’adsorption (a) \parallel , où l’on remarque qu’une hausse d’environ 21% en molécules d’iode, stabilise le système de 0.02 eV et augmente la distance entre la molécule et la surface du tube de 0.03 Å. Lorsque cette concentration dépasse cette valeur seuil, pour être égale à 50%, les molécules de I_2 s’éloignent d’environ 0.1 Å de la surface du CNT. En effet cela à pour but de minimiser les interactions latérales entre les molécules, ce qui engendre une diminution de l’énergie d’adsorption égale à 0.55 eV. De plus, nous constatons une forte diminution de la distance intermoléculaire de certaines molécules, de l’ordre de 1.50 Å et une augmentation de la distance interatomique d’environ 1.80 Å. Ces résultats nous laissent envisager que les molécules d’iode tendent à former des complexes comme nous l’avons constaté auparavant pour le graphène. En effet, à cette concentration, le système possède des valeurs de fréquences vibrationnelles autour de 150 cm^{-1} et 200 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à des modes d’élongation appartenant respectivement à $I_3^{\delta-}$ et I_2 . Ainsi ces premiers résultats nous permettent de penser qu’une augmentation de la concentration en I_2 influe sur la formation des complexes de polyiodures mais une étude des propriétés électroniques doit être menée pour valider cette hypothèse.

TABLE 3.1 – Variations de l'énergie d'adsorption $E_{\text{ad}}^{(2,2,1)}$ (eV), de la hauteur d'adsorption entre la molécule et la surface du nanotube (\AA), de la distance minimale entre deux I_2 (\AA) et de la distance interatomique entre deux atomes d'iode (\AA), après adsorption, pour divers taux de recouvrement en iode (%) et pour différents sites d'adsorption de haute symétrie sur un nanotube de type *armchair* (7,7) et *zigzag* (11,0). Les valeurs appartenant au CNT semi-conducteur sont représentées entre parenthèses.

Site d'Adsorption	Taux de Recouvrement I_2	$E_{\text{ad}}^{(2,2,1)}$	Distance $\text{I}_2\text{-CNT}$	Distance $\text{I}_2\text{-I}_2$	I-I Longueur de Liaison
(a) $_{\parallel}$	28	-0.41	3.70	4.54	2.69
	14	-0.40	3.69	4.56	2.69
(b) $_{\parallel}$	7 (2)	-0.39 (-0.39)	3.67 (3.58)	4.55 (4.11)	2.69 (2.68)
	7 (2)	-0.36 (-0.37)	3.70 (3.70)	4.92 (4.14)	2.68 (2.68)
(c) $_{\parallel}$	7 (2)	-0.36 (-0.37)	3.67 (3.66)	4.92 (4.10)	2.68 (2.68)
(d) $_{\parallel}$	7 (2)	-0.37 (-0.36)	3.69 (3.68)	4.50 (4.27)	2.70 (2.68)
(e) $_{\parallel}$	7 (2)	-0.37 (-0.36)	3.69 (3.55)	4.48 (4.27)	2.69 (2.68)
(f) $_{\perp}$	4 (1)	-0.37 (-0.36)	3.13 (3.15)	4.92 (4.27)	2.71 (2.70)
(g) $_{\perp}$	4 (1)	-0.37 (-0.38)	3.17 (3.14)	4.92 (4.18)	2.70 (2.70)
(h) $_{\perp}$	4 (1)	-0.38 (-0.38)	3.10 (3.14)	4.92 (4.27)	2.71 (2.70)

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité thermique des molécules d'iode adsorbées sur le nanotube métallique (7,7). Tout comme précédemment, pour simuler l'effet de la température T sur ce système, nous avons utilisé l'approche thermodynamique *ab initio* décrite dans le chapitre 2, à la seule différence, qu'ici nous tenons compte de la pression et non plus de l'activité. En effet, jusqu'à présent, le dopage à l'iode en phase vapeur a permis d'obtenir les meilleures améliorations de conductivité au sein des fibres de CNTs. [6] Les variations de l'énergie libre de Gibbs par unité de surface en fonction de la température, calculées à partir de l'Equation 2.4, pour les structures stables dopées à l'iode et pour différentes valeurs de recouvrement allant jusqu'à 50%, sont représentées à la Figure 3.3.(a). La variation de la pression p en fonction de la température, pour un taux de recouvrement donné de 50% en I_2 est tracée à la Figure 3.3.(b). Les courbes ont été obtenues par le biais du code AiThermo. [28] Le diagramme $\Delta G(\mu_{\text{I}_2})$ comporte deux zones distinctes représentant les états d'adsorption les plus stables en fonction de la température. Dans la zone bleue, les molécules sont absorbées sur le substrat jusqu'à ce que la température atteigne $T_{\text{nanotube}} = 460$ K. Au-delà de cette valeur, localisée par la zone grisée, le CNT est complètement nu dû à la désorption de la totalité des molécules. Ce résultat est aussi présent dans le diagramme $p(T)$ où nous constatons également qu'une diminution de la pression engendre inéluctablement la diminution de T_{nanotube} . Ainsi pour une concentration en I_2 initialement identique, la diffé-

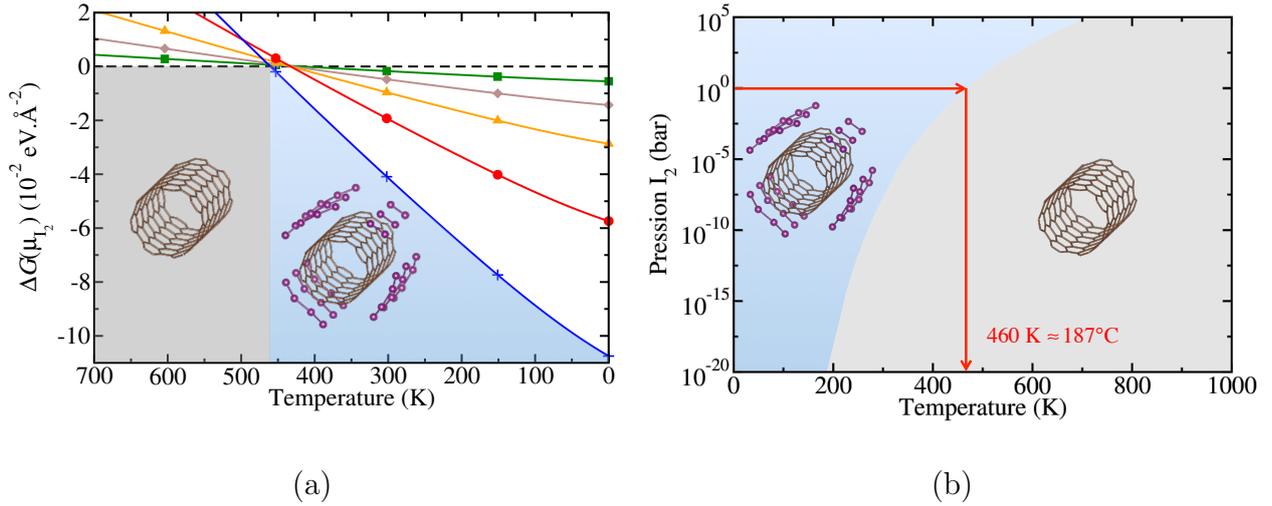


FIGURE 3.3 – (a) Variations de l'énergie libre de Gibbs par unité de surface incluant les contributions vibrationnelles en fonction du potentiel chimique de la molécule I_2 pour différents taux de recouvrement. Chaque ligne correspond à la valeur de la concentration en iode qui suit : (+)=50%; (●)=28%; (▲)=14%; (◆)=7%; (■)=2%. Le potentiel chimique de l'iode a été converti à la température associée en tenant compte de la pression standard de I_2 ($p_{I_2}/p^0 = 1$). (b) Diagramme $p(T)$ où la désorption est totale lorsque $T_1' = 460 \text{ K}$ à $p = 1 \text{ bar}$.

rence de température de désorption entre un substrat bidimensionnel et unidimensionnel est de l'ordre de 100 K. Ce résultat est tout simplement lié à l'effet de courbure.

3.3.2 Propriétés électroniques

La structure de bandes électronique représentant les relations de dispersion $E(k)$, avec $k \in [0, \pi/a]$ respectivement compris entre les points de hautes symétries Γ et X, ainsi que la densité d'états (DOS) du CNT *armchair* (7,7) et *zigzag* (11,0) sont illustrées à la Figure 3.4. Comme le résultat de $(n - m)/3$ est un nombre entier, le CNT (7,7) exhibe un comportement métallique avec un croisement des bandes de valence et de conduction au point $k = k_F = 2\pi/3a$, *i.e.*, lorsque l'énergie $E - E_F = 0 \text{ eV}$. Le CNT (11,0) montre un comportement semi-conducteur où une énergie minimale de 0.89 eV est nécessaire pour que les porteurs de charge appartenant aux états de valence viennent peupler la première bande de conduction inoccupée. Toutefois, cet écart entre la dernière bande de valence et la première bande de conduction, est à utiliser avec précaution. En effet, l'idée centrale de la méthode DFT consiste à résoudre l'équation de Schrödinger en reformulant un problème quantique de plusieurs particules en un problème à une seule particule évoluant en interaction avec un potentiel externe. Ce formalisme n'est donc pas adapté aux matériaux semi-conducteurs où l'interaction électron-trou (les excitons, soit deux particules) doit être pris en compte.

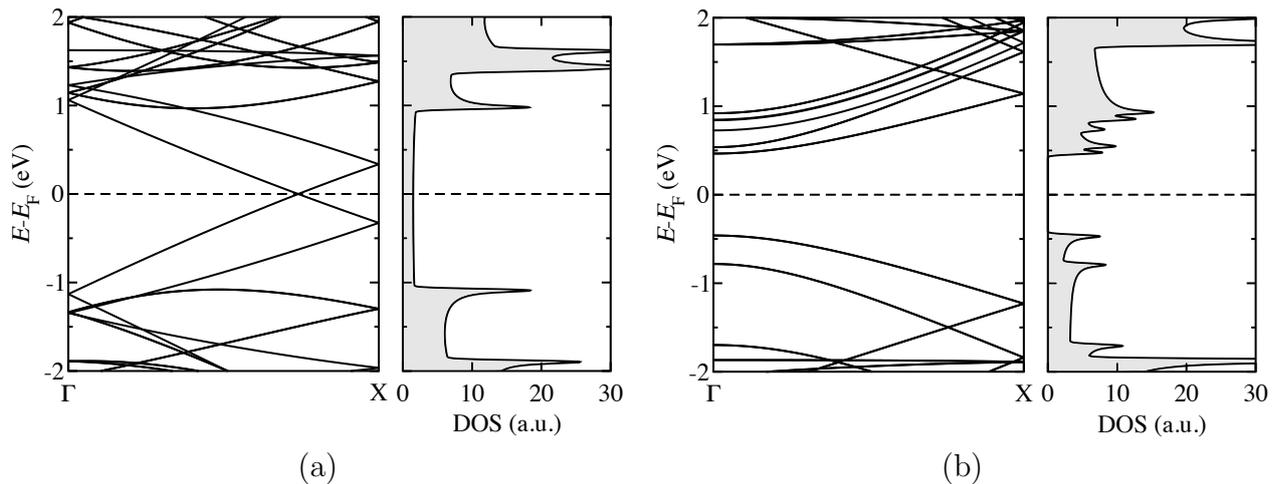


FIGURE 3.4 – Structure de bandes électronique et densité d’état des CNTs : (a) *armchair* (7,7) métallique et (b) *zigzag* (11,0) semi-conducteur possédant respectivement $(1 \times 1 \times 5)$ et $(1 \times 1 \times 3)$ cellules primitives. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Réalisé avec le code SIESTA pour un échantillonnage dans l’espace réciproque de $(1 \times 1 \times 700)$ k -points.

L’approximation GW permet de contourner ce problème. Elle introduit une renormalisation du potentiel d’échange-corrélation, faisant évoluer le système étudié d’un électron dans un potentiel effectif à un quasi-électron (introduit par les fonctions de Green, G) qui se meut dans un potentiel dynamique coulombien écranté (W qui dépend de fonctions diélectriques ϵ). [29, 30] Cette approximation n’est pas utilisée dans ce travail puisque nous nous intéressons principalement à l’étude des structures électroniques des matériaux métalliques.

La DOS qui représente le nombre d’états valables pour un intervalle d’énergies donné est aussi représentée pour ces deux systèmes. Pour certaines valeurs d’énergie, la forme de la DOS diverge comme l’inverse de la racine carrée de l’énergie. Les pics qui y apparaissent sont appelés singularités de van Hove et manifestent les propriétés de confinement dans la direction perpendiculaire de l’axe du tube. Nous constatons que la DOS calculée à partir du CNT métallique (7,7) est constante proche du niveau de Fermi, tandis que le tube semi-conducteur (11,0) présente un gap d’énergie entre la dernière bande de valence occupée et la première bande de conduction inoccupée. Du fait de ces propriétés électroniques particulières, le nanotube métallique a donc besoin d’une excitation infinitésimale pour favoriser le déplacement des porteurs de charge vers les bandes de conduction.

La Figure 3.5 montre la structure de bandes électronique et la densité d’états du CNT (7,7) dopé, pour deux valeurs de taux de recouvrement en iode : (a) faible à 2% et (b) forte à 50%. Seules les bandes et les états électroniques proches du niveau de Fermi sont présentés. Lorsque

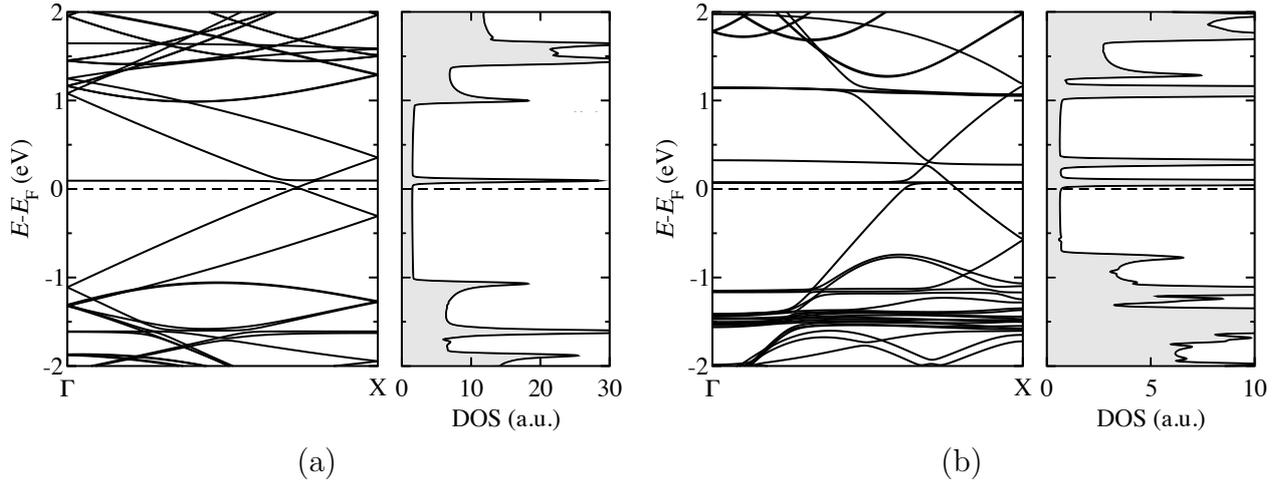


FIGURE 3.5 – Structure de bandes électronique et densité d'état du CNT métallique (7,7) possédant $(1 \times 1 \times 5)$ cellules primitives et dopé avec des molécules d'iode pour un taux de recouvrement de (a) 2% et (b) 50%. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Réalisé avec le code SIESTA pour un échantillonnage dans l'espace réciproque de $(1 \times 1 \times 700)$ k -points.

le taux de recouvrement en iode est faible, par exemple 2%, nous constatons l'apparition d'une nouvelle bande et d'un nouvel état localisé à 0.1 eV au-dessus du niveau de Fermi dus aux orbitales p des molécules de I_2 . Toutefois nous notons que cette nouvelle bande chevauche sensiblement la bande π^* associée aux atomes de carbone, qui à cause du dopage, subit un décalage vers les hautes énergies de 0.02 eV par rapport à celle du CNT (7,7) non dopé. Une analyse de la population révèle qu'environ 0.01 électron a été transféré du tube vers la molécule d'iode, indiquant ainsi un dopage de type p . Le comportement global de la molécule de I_2 adsorbée sur un CNT métallique est donc similaire à celui d'une couche de graphène faiblement dopée en iode. Cependant l'effet de courbure influence le nombre de porteurs de charge transféré, qui augmente au fur et à mesure que le diamètre du tube augmente. Ainsi, sachant qu'un taux de recouvrement en molécules d'iode de 2% sur un CNT (7,7), correspond à un taux de recouvrement de 11% sur une monocouche de graphène, nous en déduisons que le transfert de charge subit une augmentation d'un facteur trois lorsque le rayon de courbure évolue de 0.48 nm vers l'infini.

Par la suite, nous avons aussi calculé les propriétés électroniques du CNT (7,7) fortement dopé à l'iode, pour un taux de recouvrement de 50%. Ce changement affecte significativement la structure de bandes et la DOS. En effet, comparé au nanotube non dopé, le niveau de Fermi est décalé de 0.29 eV. Nous observons aussi l'apparition d'une nouvelle bande de conduction localisée à 0.05 eV au-dessus du niveau de Fermi, en raison d'un chevauchement entre les orbitales p des différentes molécules de I_2 . Cette augmentation de la concentration en iode,

engendre une forte diminution de la distance intermoléculaire, d'environ 1.50 Å par rapport à un taux de recouvrement en iode de 28%. Cette bande d'impureté influe fortement sur le transfert de charge car désormais les agglomérats d'iode, permettent de recevoir de la part du CNT 0.05 électron par molécule de I₂. Cela n'est pas surprenant car nous avons vu auparavant, lors de la formation de complexes sur une monocouche de graphène, qu'un état plus dispersif au niveau de Fermi permet un transfert des porteurs de charge plus important.

3.4 Modifications des dopants adsorbés sur les nanotubes de carbone

3.4.1 Adsorption de molécules organiques

Pour comprendre théoriquement les mécanismes de dopage et quantifier le nombre de charges transférées lors du processus d'adsorption des molécules de triphénylphosphine, PPh_3 , et de benzylviologène, BV, sur un CNT métallique (7,7), nous avons eu recours à la méthode DFT. Pour ce faire, nous avons considéré l'adsorption de la molécule PPh_3 selon 2 configurations : (i) les phényles et (ii) l'atome de phosphore sont en contact avec la surface du tube. En ce qui concerne la molécule de BV, sa taille (supérieure à 1 nm) et sa forme coudée, impliquent obligatoirement une seule configuration du mode d'adsorption, comme l'illustre la Figure 3.6. Dans cette étude, nous considérons que le taux de recouvrement maximal est atteint lorsque quatre molécules de PPh_3 ou deux molécules de BV sont adsorbées sur 5 cellules primitives d'un CNT (7,7). Ce qui signifie que nous avons fixé le taux de recouvrement en molécules de 25% et de 50% respectivement pour la PPh_3 et la BV. Ce choix, permet de considérer un espacement assez large entre les molécules pour éviter qu'elles n'interagissent avec leur image respective.

Après avoir relaxé la géométrie de ces trois nano-systèmes, nous avons calculé leur énergie d'adsorption, $E_{\text{ad}}^{(2,2,1)}$. Les résultats associés à la molécule PPh_3 , confirment que l'énergie de la configuration (i) est égale à -0.87 eV, et est plus stable thermodynamiquement que celle liée à la configuration (ii), égale à -0.63 eV. Au vue de la géométrie et de la taille de la molécule BV, une seule configuration est envisageable avec une énergie d'adsorption avoisinant les -1.86 eV. De plus, les modifications géométriques engendrées par l'adsorption de ces molécules, nous informe que la molécule PPh_3 , quelle que soit son orientation, a tendance à réduire les angles diédraux de ses phényles d'environ 11° . Les angles $\widehat{\text{NCC}}$ formant les deux coudes de la molécule BV, augmentent quant à eux de 2° . Ces valeurs sont susceptibles de varier en fonction du diamètre et du confinement des tubes, pour permettre aux molécules de PPh_3 et BV de rester adsorbées, en moyenne, respectivement à 3.21 Å et 3.30 Å de la surface du tube.

Pour finir nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques de ces nano-systèmes, en calculant leur structure de bandes et leur densité d'états représentées à la Figure 3.7.

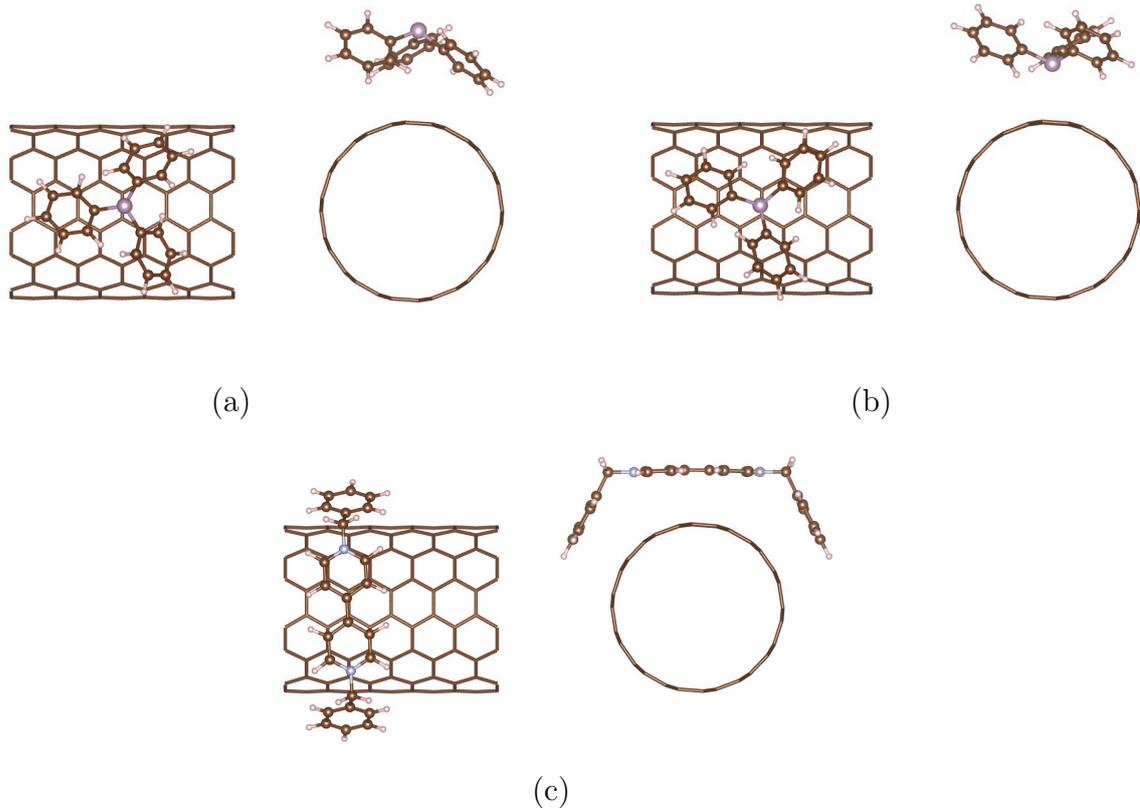


FIGURE 3.6 – Représentation (vue de dessus et vue latérale) de l’adsorption de la molécule de (a) PPh_3 selon la configuration 1, (b) PPh_3 selon la configuration 2 et (c) BV sur un CNT métallique (7,7) possédant $(1 \times 1 \times 5)$ cellules primitives, soit pour un taux de recouvrement de 25% pour la PPh_3 et de 50% pour la BV.

Nous remarquons que le mode d’adsorption de la molécule PPh_3 n’affecte pas les propriétés électroniques du CNT. Seule une bande d’impureté apparaît localisée à -0.90 eV et à -0.78 eV en dessous du niveau de Fermi, respectivement pour la configuration (i) et (ii). De plus, nous notons l’absence d’un déplacement du niveau de Fermi, ce qui est confirmé par un calcul de la population électronique où aucun électron n’est transféré. Ces observations sont en contradiction avec les données Seebeck mesurées. [24] Nos résultats suggèrent donc qu’à faible concentration la molécule de PPh_3 ne permet pas de moduler la mobilité des porteurs de charge et qu’une augmentation de la concentration ou qu’un effet de confinement entre les nanotubes permet peut être de résoudre ce problème.

Cependant cela n’est pas le cas pour la molécule BV où désormais les calculs confirment bien le déplacement du niveau de Fermi de 0.17 eV impliquant un dopage de type n dû à un fort transfert de charge de 0.5 électron, de la molécule de BV vers le tube. De plus, un nouvel

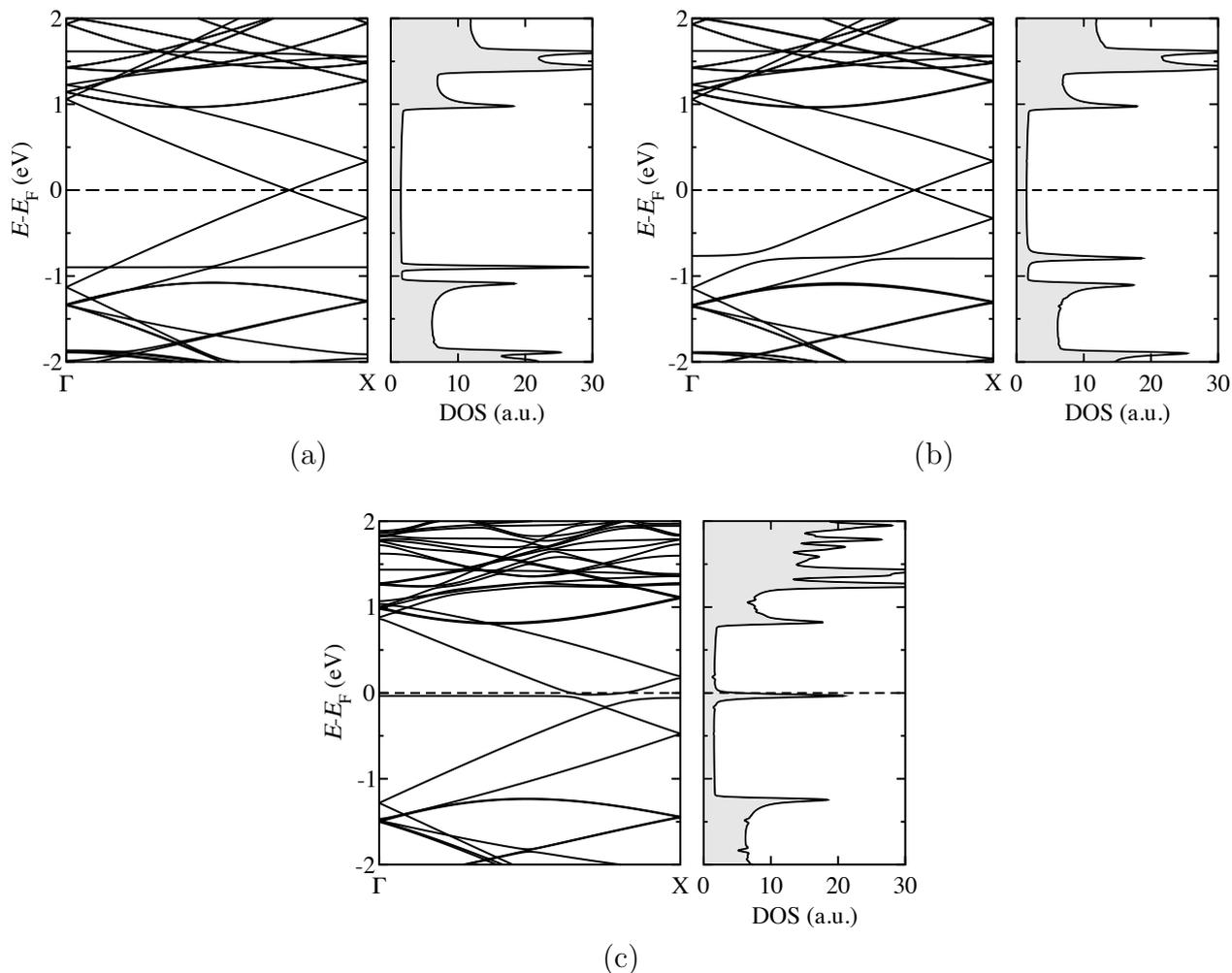


FIGURE 3.7 – Structure de bandes électronique et densité d’états du CNT métallique (7,7) possédant $(1 \times 1 \times 5)$ cellules primitives et dopé avec une molécule de (a) PPh_3 selon la configuration 1, (b) PPh_3 selon la configuration 2 et (c) BV, soit pour un taux de recouvrement de 25% pour la PPh_3 et de 50% pour la BV. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Réalisés avec le code SIESTA pour un échantillonnage dans l’espace réciproque de $(1 \times 1 \times 700)$ k -points.

état est créé autour du niveau de Fermi. Les résultats obtenus pour la molécule de BV sont donc en accord avec les données expérimentales [24] et montrent qu’à de faibles concentrations, cette molécule permet de modifier les propriétés électroniques des CNTs simple-paroi. D’après nos calculs, cette molécule est fortement recommandée pour créer des films de CNTs dopés, dont l’utilisation est envisagée pour la fabrication de systèmes flexibles.

3.4.2 Adsorption de super-acides

Dans notre étude, nous nous intéressons spécialement au cas du CNT métallique (7,7) dopé avec des molécules super-acides. Le premier travail consiste à analyser les structures électroniques des molécules H_2SO_4 et HSO_3Cl adsorbées dans leur configuration initiale.

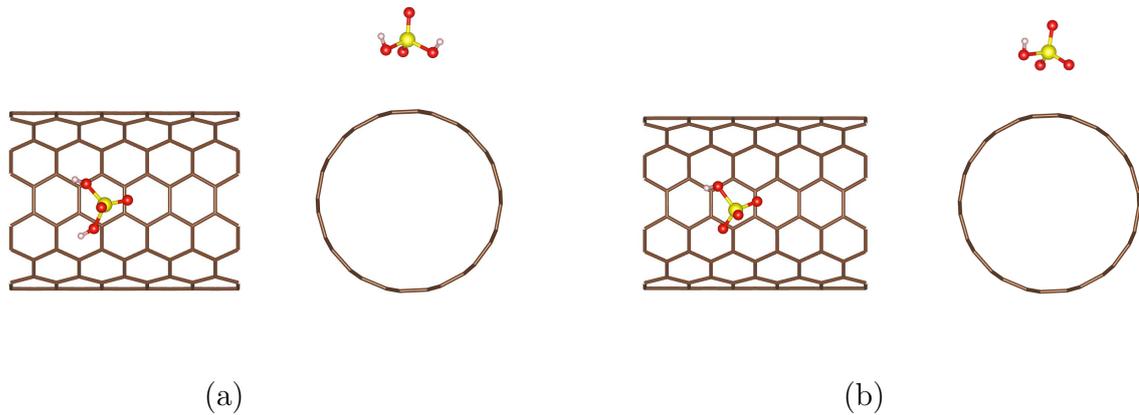


FIGURE 3.8 – Représentation (vue de dessus et vue latérale) de l’adsorption de la molécule de (a) H_2SO_4 selon la configuration *cis* et (b) HSO_4 sur un CNT métallique (7,7) possédant $(1 \times 1 \times 5)$ cellules primitives, soit taux de recouvrement en molécules de 2%.

En s’appuyant sur les résultats présentés ci-dessus, nous avons étudié l’adsorption de ces molécules pour un faible taux de recouvrement, de 2%, sur un CNT métallique (7,7) contenant 140 atomes de carbone. Nous supposons comme précédemment qu’un taux de recouvrement en molécules est maximal lorsque 7 entités sont adsorbées sur une cellule primitive du tube (7,7). Dans nos calculs DFT, les interactions de van der Waals sont prises en compte à l’aide de la fonctionnelle vdW-optB86b et la géométrie de chacune de ces structures a été optimisée. Nous avons principalement effectué nos calculs sur la conformation *cis* de la molécule H_2SO_4 adsorbée sur le SWCNT, voir la Figure 3.8, sachant qu’à faible concentration celle-ci est la plus stable thermodynamiquement. [21] Concernant la molécule HSO_3Cl , nos efforts se sont concentrés sur deux configurations d’adsorption : (a) l’atome de Cl est en contact avec le SWCNT, (b) les trois atomes de O sont en contact avec le SWCNT (voir respectivement la Configuration 1 et 2 de la Figure 3.9). Dans le cas de la molécule de HSO_3Cl , les énergies d’adsorption $E_{\text{ad}}^{(2,2,1)}$ associées à la configuration 1 et 2 sont respectivement égales à -0.41 eV et -0.27 eV. Cela montre que l’atome le plus électronégatif, en contact avec le CNT, permet de mieux stabiliser le système.

Pour analyser l’impact de ces super-acides sur la structure électronique des CNTs, nous avons calculé la structure de bandes (a) et la DOS (b) représentées à la Figure 3.10, respectivement pour la configuration la plus stable du H_2SO_4 et HSO_3Cl adsorbées. Les principaux résultats que nous obtenons sont : l’absence de décalage du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac et l’absence de nouveaux états localisés. Ceci indique clairement que la

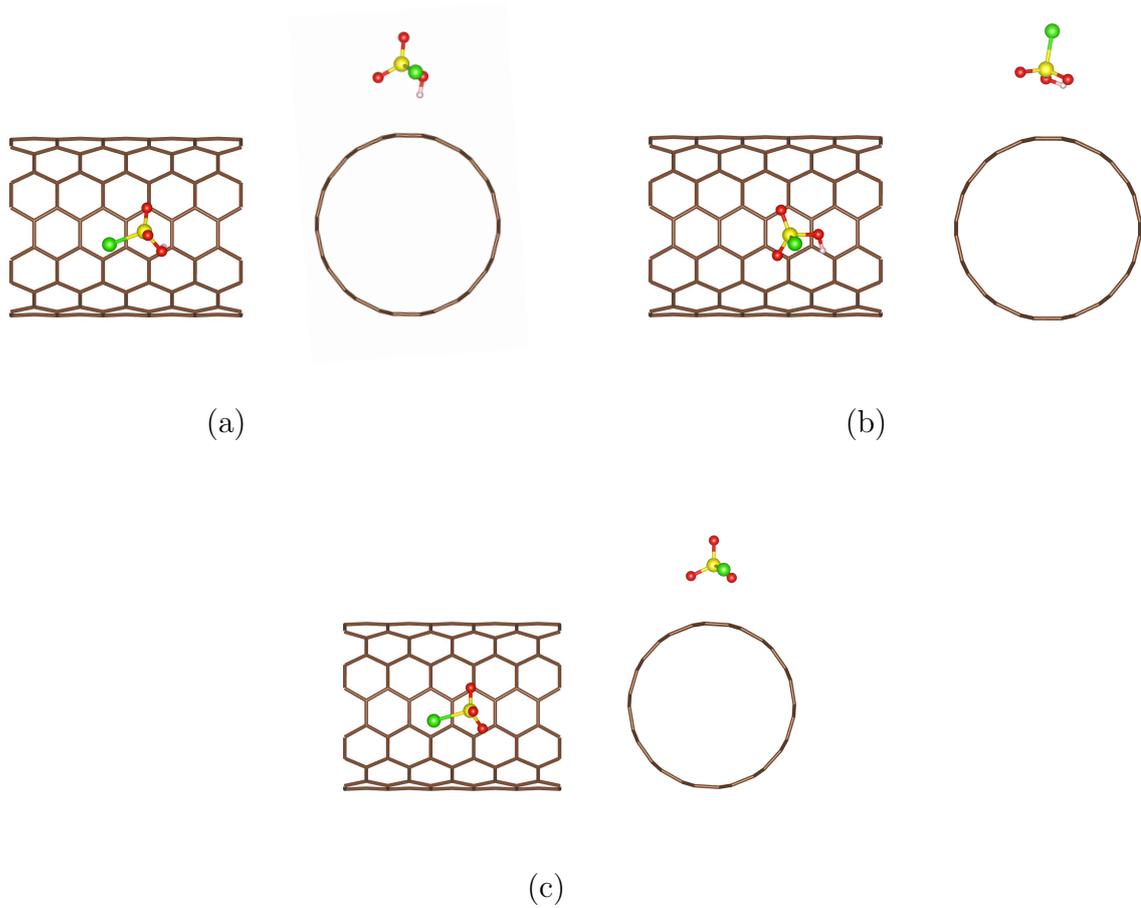
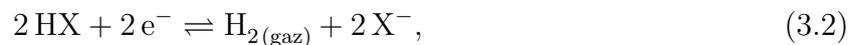


FIGURE 3.9 – Représentation (vue de dessus et vue latérale) de l’adsorption de la molécule de (a) HSO_3Cl selon la configuration (i), (b) HSO_3Cl selon la configuration (ii) et (c) SO_3Cl sur un CNT métallique (7,7) possédant $(1 \times 1 \times 5)$ cellules primitives, soit un taux de recouvrement en molécules de 2%.

molécule d’acide dans son état initial ne permet pas de modifier les propriétés électroniques du CNT. Ces résultats sont en accord avec les travaux effectués par Tao Hu. [21]

Comme cela fut proposé dans la Référence [17], pour pallier ce problème, nous suggérons une réaction décrivant l’oxydation du CNT par l’acide HX , où X représente soit HSO_4 , soit SO_3Cl . En supposant la réduction d’un proton initialement lié à la molécule, nous obtenons l’équation :



où les électrons proviennent directement de l’oxydation du CNT tel que :



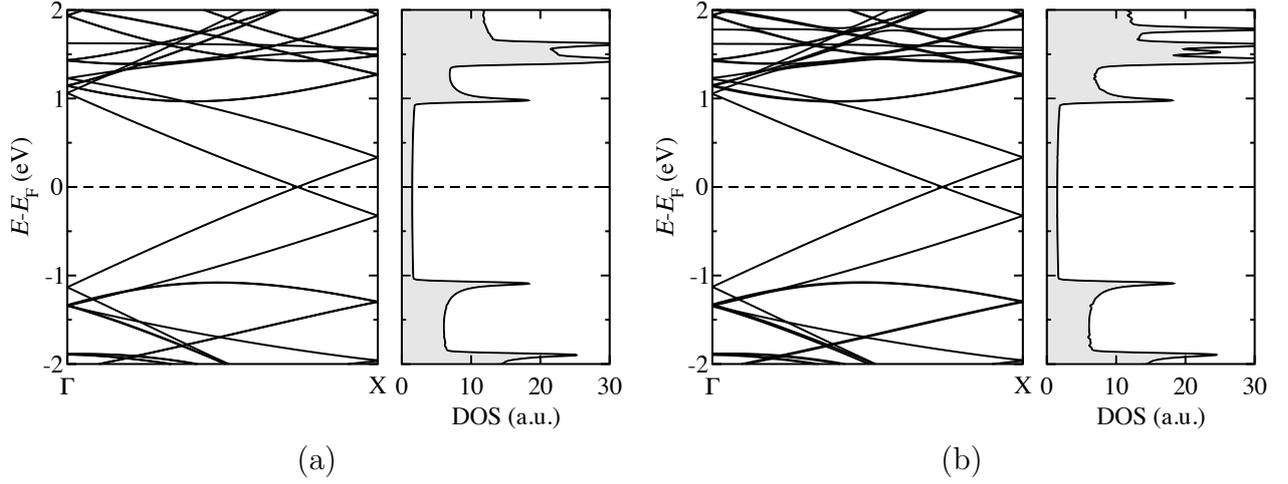
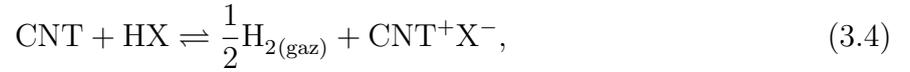


FIGURE 3.10 – Structure de bandes électronique et densité d’état du CNT métallique (7,7) possédant $(1 \times 1 \times 5)$ cellules primitives et dopé avec une molécule de (a) H_2SO_4 et (b) HSO_3Cl , soit pour un taux de recouvrement de 2%. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Réalisé avec le code SIESTA pour un échantillonnage dans l’espace réciproque de $(1 \times 1 \times 700)$ k -points.

Ainsi l’équation d’oxydo-réduction suivante :



permet de décrire la formation de ces zwitterions (CNT^+X^-) et donc d’obtenir un transfert de charges électroniques quelle que soit la nature du matériau carboné. Pour vérifier cette hypothèse, nous devrions, après avoir optimisé la géométrie, calculer le bilan énergétique de la réaction 3.4, tenant compte à la fois de l’énergie issue du processus d’adsorption et de l’énergie associée à la réaction d’oxydo-réduction. Toutefois le calcul de l’énergie de la réaction d’oxydo-réduction est irréalisable puisque nous sommes dans l’incapacité d’obtenir l’énergie du proton H^+ , provenant de la dissociation de HX. En effet, le code de calculs VASP utilisé ne repose pas sur un ensemble de base localisée, ce qui dans notre cas ne nous permet pas d’attribuer une charge positive à l’atome d’hydrogène.

En supposant qu’une telle réaction est thermodynamiquement réalisable, nous avons pour chacun de ces systèmes, *i.e.*, HSO_4^- et SO_3Cl^- adsorbées sur un CNT^+ , calculé leur structure de bandes et leur densité d’états, représentées respectivement à la Figure 3.11.(a) et (b). Désormais, nous constatons que la structure électronique du CNT est modifiée. En outre, le croisement conique des bandes au point k_F est toujours présent après l’adsorption. De plus, le point de Dirac de ces deux systèmes est déplacé au-dessus du niveau de Fermi, de 0.23 eV et 0.27 eV respectivement pour le CNT dopé au HSO_4^- et au SO_3Cl^- . Le calcul du transfert

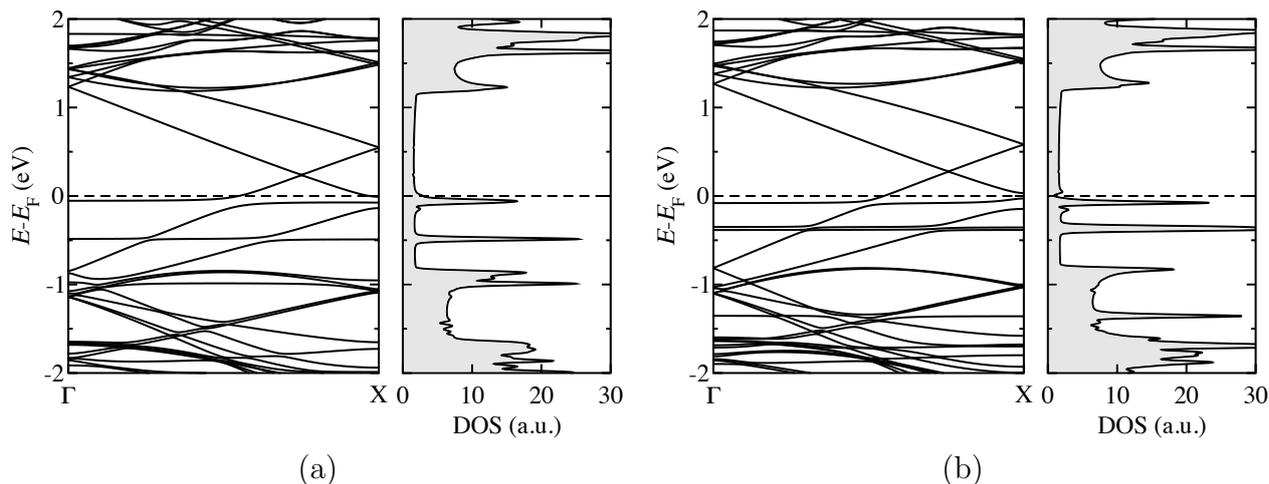


FIGURE 3.11 – Structure de bandes électronique et densité d'état du CNT métallique (7,7) possédant $(1 \times 1 \times 5)$ cellules primitives et dopé avec une molécule de (a) HSO_4^- et (b) SO_3Cl^- , soit pour un taux de recouvrement de 2%. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Réalisé avec le code SIESTA pour un échantillonnage dans l'espace réciproque de $(1 \times 1 \times 700)$ k -points.

de charge, *via* la méthode Bader, associée à ces déplacements, un fort transfert de $0.75 e^-$ et $0.84 e^-$ respectivement du CNT vers HSO_4^- et SO_3Cl^- . C'est ce transfert d'électron qui permet aux molécules d'acquies leur charge négative. De plus, comme cela est représenté sur la DOS, des bandes d'impureté dues à l'adsorption de la molécule d'acide apparaissent juste en-dessous du niveau de Fermi.

L'interprétation de ces résultats montre qu'il existe un mécanisme réactionnel, permettant de faire évoluer la molécule de super-acide, d'une configuration initiale vers un anion par le biais d'un très fort transfert d'électrons avec un CNT. Cette hypothèse permet aussi d'expliquer pourquoi le dopage est amélioré lorsque une expérience d'électrochimie est réalisée sur une fibre de CNTs plongée dans une solution de super-acide. D'après nos calculs, en moyenne, le transfert de porteurs de charge d'une molécule de super-acide est 16 fois plus élevé que celui produit par une molécule d'iode adsorbée sur un CNT.

3.5 Conclusion

Pour compléter les précédents résultats obtenus sur le dopage à l'iode de monocouche de graphène, nous avons dans les premières parties de ce chapitre, abordé un travail d'investigation similaire sur un CNT métallique (7,7). Nos travaux révèlent que leurs propriétés énergétiques d'adsorption diffèrent légèrement de celles observées sur le graphène dopé. Pour un faible taux de recouvrement, aucune configuration du mode d'adsorption des molécules n'affiche de prédominance particulière. Les molécules peuvent donc s'adsorber perpendiculairement ou tangentiellement à la surface du CNT et peuvent de plus se mouvoir aisément d'un site d'adsorption à un autre à température ambiante. Au-delà d'un taux de recouvrement égale à 50%, la diminution des distances intermoléculaires et le calcul des modes de vibrations confirment la présence d'ions polyiodures. Un taux de recouvrement en iode d'environ 2% conduit à un très faible transfert de charges, de l'ordre de 0.01 électron par molécule, et à l'apparition de nouvelles bandes de conduction au voisinage du niveau de Fermi. Cet effet est alors accentué lors de la formation de complexes de polyiodures, où désormais un déplacement du niveau de Fermi d'environ 0.3 eV, dû à un transfert d'électron par I₂ d'environ 0.05, est observé. Une comparaison entre les deux systèmes iode-graphène et iode-CNT, confirme que pour un taux de recouvrement seuil (formation de complexes), l'énergie d'adsorption et le transfert d'électrons sont respectivement 2 et 3 fois supérieur dans le cas du graphène dopé. L'effet de courbure est principalement responsable de cette différence. De plus, une étude de la stabilité thermique indique qu'un échauffement de la température de 160 K à partir de la température ambiante (300 K) produit la désorption complète des molécules, diminuant par conséquence la conductivité du CNT. Dans le cas du graphène, cette valeur est 100 K plus élevée.

Par la suite, le dopage de type *n* apposé aux composés précédents, a aussi été considéré dans ce travail. Cette étude s'est limité à l'adsorption non-covalente de deux molécules organiques, la molécule de triphénylphosphine (PPh₃) et la benzylviologène (BV). Ces particules font actuellement l'objet d'études pour permettre de doper des systèmes flexibles permettant de convertir un faible rayonnement thermique (gamme THz) en énergie électrique. D'après nos calculs, nous constatons que pour une faible taux de recouvrement (25%), aucune modification de la structure de bandes du tube n'est observée lorsque celui est en contact avec la molécule de PPh₃. Ce résultat est en contradiction avec les données expérimentales, ce qui nous laisse penser à l'intervention d'un autre effet, soit de concentration des molécules, soit

de confinement des CNTs, ce qui permettrait d'expliquer un transfert de charges entre ces deux sous-systèmes. Nos calculs sur l'adsorption de la molécule de BV sur ce tube confirme bien un transfert de 0.50 électron de la molécule vers le CNT.

Lors de la conception de fibres carbonées, l'utilisation d'acides forts, tel que l'acide chlorosulfonique est primordial pour obtenir un parfait alignement des CNTs. En effet ce solvant permet de dissocier les tubes par le biais d'un mécanisme de stabilisation électrostatique. De plus, il a été reporté qu'intrinsèquement les CNTs subissent un dopage de type p , tout en maintenant une stabilité thermique. Pour comprendre le mécanisme associé au dopage induit par les acides forts, nous avons étudié l'adsorption des molécules HSO_3Cl et H_2SO_4 sur un nanotube métallique (7,7). Nous constatons que dans leur état initial, aucun changement des propriétés électroniques du CNT n'a lieu : le niveau de Fermi reste inchangé et aucun transfert d'électron n'est observé. En supposant la réduction d'un proton initialement lié à la molécule, nous constatons le décalage des niveaux de Fermi de 0.23 eV et de 0.27 eV respectivement lors de l'adsorption de la molécule HSO_4^- et SO_3Cl^- . Un calcul de la population électronique indique une délocalisation de 0.75 et de 0.84 électron respectivement pour HSO_4^- et SO_3Cl^- , provenant directement de l'interaction avec le tube.

Ainsi ces travaux préliminaires sur l'étude de la compréhension des mécanismes de dopage des nanomatériaux à base d'atomes de carbone, tel que le graphène monocouche et bicouche et les CNTs ont permis de mettre à jour le rôle des différents dopants dans l'évolution des propriétés électroniques de ces systèmes. Nous avons constaté que différents effets physico-chimiques sont à l'œuvre et qu'une amélioration optimale des propriétés électroniques de ces systèmes est envisageable si le choix, du dopant, de la concentration et de l'environnement est correctement pris en compte. Une recherche supplémentaire sur l'étude du transport électronique permettrait de confirmer que le dopage améliore considérablement la conductivité électronique. Ceci fait donc l'objet de notre dernière étude où les résultats sont reportés dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentalovich, 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(6116) :182–186, 2013.
- [2] X. Wang, N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentalovich, M. Pasquali, and J. Kono. High-ampacity power cables of tightly-packed and aligned carbon nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 24(21) :3241–3249, 2014.
- [3] W. Zhou, S. Xie, L. Sun, D. Tang, Y. Li, Z. Liu, L. Ci, X. Zou, G. Wang, P. Tan, et al. Raman scattering and thermogravimetric analysis of iodine-doped multiwall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 80(14) :2553–2555, 2002.
- [4] W. Zhou, J. Vavro, N. M. Nemes, J. E. Fischer, F. Borondics, K. Kamaras, and D. B. Tanner. Charge transfer and fermi level shift in p-doped single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71(20) :205423, 2005.
- [5] V. Skakalova, A. B. 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(15) :7174–7181, 2005.
- [6] Y. Zhao, J. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, and E. V. Barrera. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Scientific Reports*, 1, 2011.
- [7] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, and R. E. Smalley. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br. *Nature*, 388(6639) :255–257, 1997.

-
- [8] B. R. Sankapal, K. Setyowati, J. Chen, and H. Liu. Electrical properties of air-stable, iodine-doped carbon-nanotube-polymer composites. *Applied Physics Letters*, 91(17) :173103, 2007.
- [9] Y. Bin, Q. Chen, K. Tashiro, and M. Matsuo. Electrical and mechanical properties of iodine-doped highly elongated ultrahigh molecular weight polyethylene films filled with multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 77(3) :035419, 2008.
- [10] V. A. Davis, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Green, P. K. Rai, N. Behabtu, V. Prieto, R. D. Booker, J. Schmidt, E. Kesselman, W. Zhou, et al. True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials. *Nature Nanotechnology*, 4(12) :830–834, 2009.
- [11] S. Ramesh, L. M. Ericson, V. A. Davis, R. K. Saini, C. Kittrell, M. Pasquali, W. E. Billups, W. W. Adams, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. Dissolution of pristine single walled carbon nanotubes in superacids by direct protonation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(26) :8794–8798, 2004.
- [12] L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. A. Davis, W. Zhou, J. Sulpizio, Y. Wang, R. Booker, J. Vavro, C. Guthy, et al. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers. *Science*, 305(5689) :1447–1450, 2004.
- [13] V. A. Davis, L. M. Ericson, A. N. G. Parra-Vasquez, H. Fan, Y. Wang, V. Prieto, J. A. Longoria, S. Ramesh, R. K. Saini, C. Kittrell, et al. Phase behavior and rheology of swnts in superacids. *Macromolecules*, 37(1) :154–160, 2004.
- [14] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R. E. Smalley. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from raman scattering. *Nature*, 388(6639) :257–259, 1997.
- [15] Y. Ryu, L. Yin, and C. Yu. Dramatic electrical conductivity improvement of carbon nanotube networks by simultaneous de-bundling and hole-doping with chlorosulfonic acid. *Journal of Materials Chemistry*, 22(14) :6959–6964, 2012.
- [16] S. Mesgari, Y. F. Poon, Y. Wang, Y. X. Thong, J. Wang, and Mary B. C.-P. Polymer removal from electronic grade single-walled carbon nanotubes after gel electrophoresis. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(41) :6813–6823, 2013.

- [17] G. U. Sumanasekera, J. L. Allen, S. L. Fang, A. L. Loper, A. M. Rao, and P. C. Eklund. Electrochemical oxidation of single wall carbon nanotube bundles in sulfuric acid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21) :4292–4297, 1999.
- [18] N. A. Cordero and J. A. Alonso. The interaction of sulfuric acid with graphene and formation of adsorbed crystals. *Nanotechnology*, 18(48) :485705, 2007.
- [19] I. G. Ayala, N. A. Cordero, and J. A. Alonso. Surfactant effect of sulfuric acid on the exfoliation of bilayer graphene. *Physical Review B*, 84(16) :165424, 2011.
- [20] N. A. Cordero and J. A. Alonso. Interaction of surfactants containing a sulfuric group with a (5,5) carbon nanotube. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(41) :17249–17256, 2010.
- [21] T. Hu. *Non-covalent functionalization of carbon nanostructures : a DFT study*. PhD thesis, Toulouse, INSA, 2013.
- [22] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 319(5867) :1229–1232, 2008.
- [23] Xinran Wang, Yijian Ouyang, Xiaolin Li, Hailiang Wang, Jing Guo, and Hongjie Dai. Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors. *Physical Review Letters*, 100(20) :206803, 2008.
- [24] Y. Nonoguchi, K. Ohashi, R. Kanazawa, K. Ashiba, K. Hata, T. Nakagawa, C. Adachi, T. Tanase, and T. Kawai. Systematic conversion of single walled carbon nanotubes into n-type thermoelectric materials by molecular dopants. *Scientific Reports*, 3, 2013.
- [25] C. Wood, D. Zoltan, and G. Stapfer. Measurement of seebeck coefficient using a light pulse. *Review of Scientific Instruments*, 56(5) :719–722, 1985.
- [26] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, et al. *Physical properties of carbon nanotubes*, volume 35. World Scientific, 1998.
- [27] J. T. Frey and D. J. Doren. Tubegen 3.4 (web-interface, <http://turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html>), university of delaware. Newark, DE, 2011.
- [28] L. Cusinato, L. M. Martínez-Prieto, B. Chaudret, I. del Rosal, and R. Poteau. Theoretical characterization of the surface composition of ruthenium nanoparticles in equilibrium with syngas. *Nanoscale*, 8(21) :10974–10992, 2016.

- [29] L. Hedin. New method for calculating the one-particle green's function with application to the electron-gas problem. *Physical Review*, 139 :A796–A823, Aug 1965.
- [30] M. S. Hybertsen and S. G. Louie. First-principles theory of quasiparticles : Calculation of band gaps in semiconductors and insulators. *Physical Review Letters*, 55 :1418–1421, Sep 1985.

Chapitre 4

Etude du transport électronique dans les fibres de nanotubes de carbone

4.1 Introduction

Depuis que des CNTs individuels ont présenté un comportement électrique quantique à température ambiante, [1] avec des capacités de transport électrique élevées (supérieur à 10^9 A·cm⁻²), [2] le maintien de leurs propriétés électriques au sein des fils macroscopiques a été envisagé. Les récents progrès effectués dans les technologies de synthèse et dans le traitement des matériaux ont rendu possible la fabrication de ces fibres, ultra-longues et constituées de CNTs hautement alignés dont les conductivités associées sont proches de celle du cuivre. [3] Il a bien été établi que pour avoir de haute performance dans les câbles électriques, il faut employer des CNTs extrêmement dopés, généralement avec de l'acide chlorosulfonique (HSO₃Cl) ou de l'iode (I₂). [4–8] Cependant, un certain nombre de questions demeurent quant aux mécanismes de dopage et à la conduction électrique dans ces fibres de CNTs. En particulier, on ne s'explique pas comment quantifier expérimentalement le déplacement du niveau de Fermi lors du dopage et comment déterminer l'échauffement de la fibre en présence d'un fort courant.

L'utilisation d'un fort courant engendre, dans ces fibres, des modifications de leurs propriétés électroniques, en raison de fortes interactions électrons-phonons et de l'échauffement de la fibre, induit par effet Joule. Ce dernier engendre la désorption des molécules dopantes, provoquant ainsi une diminution de la conductivité et allant même jusqu'à se terminer par la rupture de la fibre. Récemment, Wang et *al.* [6] ont montré que la capacité de transport du courant dans des fibres de CNTs dopés est déterminée par l'équilibre entre le chauffage par effet Joule induit par un courant et un échange de chaleur avec l'environnement. Dans le cas des CNTs individuels, [2] des courants plus élevés sont intrinsèquement limités par l'émission de phonon optique, même si l'environnement des CNTs peut être utilisé pour contrôler la limitation de courant. [9] Il a été également observé qu'un courant trop élevé réduit définitivement la conductance de ces fibres de CNTs, par un facteur égal à environ 4, en raison du dédopage, à savoir, la désorption des molécules dopantes. [6] Ce facteur dépend essentiellement de la composition et de la qualité des CNTs (simple ou multi-parois) mais aussi du dopant. En effet, comparé à des CNTs simple-paroi (SWCNTs) non dopés (diamètre inférieur à 1 nm), [10] l'utilisation de CNTs double-parois (DWCNTs) non dopés (2-3 nm de diamètre), [11] améliorent jusqu'à 4 fois la conductivité de la fibre. Cette différence est principalement liée à la chiralité des tubes qui compose ces fibres, où l'utilisation de DWCNTs permet de favoriser une plus grande quantité de tubes métalliques.

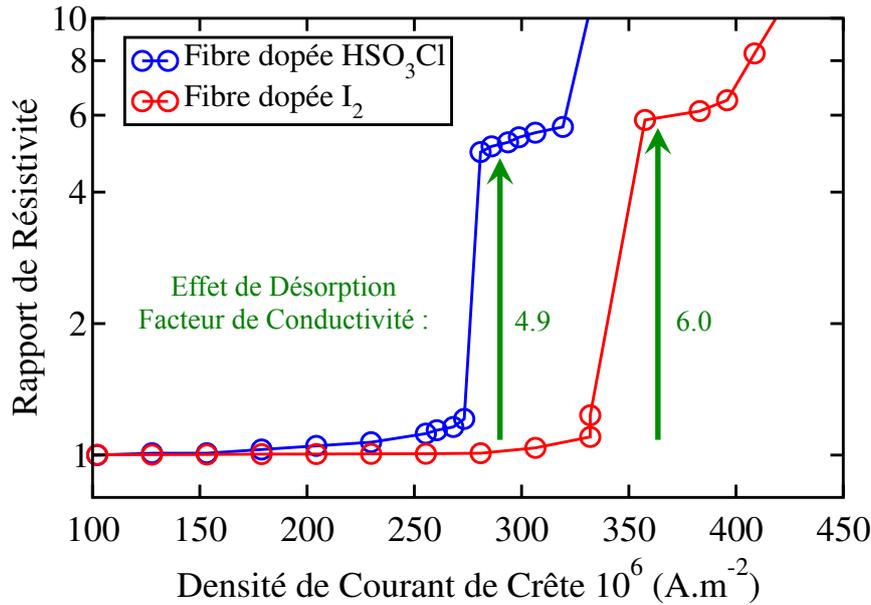


FIGURE 4.1 – Rapport de résistivité entre la fibre DWCNTs dopée et dédopée en fonction de la densité de courant de crête. L'effet de désorption des molécules d'acide chlorosulfonique et d'iode (flèche verte) augmente la résistivité respectivement d'un facteur 4.9 et 6.0.

Actuellement, à l'université de Rice à Houston, le groupe du Prof. Pasquali et celui du Prof. Kono, travaillent en collaboration sur la fabrication de fibres de CNTs hautement conductrices. [6] Ayant eut l'opportunité de travailler trois mois au sein de ces deux équipes, nous avons pu doper au HSO_3Cl et au I_2 des fibres de DWCNTs et mesurer leur résistivité à l'aide de la méthode à quatre pointes. Initialement toutes les fibres de DWCNTs ont été créées dans les mêmes conditions. Les rapports de résistivité entre les fibres de DWCNTs dopés et dédopés sont représentés à la Figure 4.1. Pour chaque échantillon, nous remarquons l'apparition d'une augmentation de la résistivité, due à la désorption des molécules. Ce saut de résistivité représente tout simplement le facteur de conductivité des fibres dopées. Sa valeur, 4.9 et 6.0 respectivement pour la fibre dopée au HSO_3Cl et au I_2 , indique que le dopage à l'iode favorise davantage la conductivité des fibres DWCNTs.

Une analyse plus fine doit alors être menée pour comprendre et quantifier les processus qui s'opèrent lors de l'adsorption de ces molécules dopantes et lors du passage d'un fort courant dans les fibres de DWCNTs. Cette augmentation de la conductivité provient-elle d'un transfert de porteurs de charges ou bien d'une amélioration du transport inter-tubes ?

Dans ce chapitre, nous rapportons des études de spectroscopie Raman, combinées à des calculs *ab initio* théoriques, sur la haute conductivité des fibres composées de DWCNTs et

dopées avec de l'acide chlorosulfonique et d'autres avec de l'iode. Les caractéristiques uniques des spectres Raman obtenues sur ces fibres de DWCNT, nous ont permis de déterminer quantitativement le niveau de dopage. En analysant les signatures Raman entre les fibres dopées et dédopées, grâce à une décomposition spécifique du mode G en quatre bandes, nous avons pu extraire le nombre de charges transférées par atome de carbone. Nous démontrons que ce transfert électronique est relié au décalage de l'énergie moyenne associée au niveau de Fermi et que sa valeur est égale à -0.7 eV et -1.1 eV respectivement pour la fibre dopée au HSO_3Cl et au I_2 . Associée au nombre de canaux de conduction, extrait directement de la fonction de transmission des tubes, nous en déduisons une augmentation de la conductivité d'un facteur 5 et 8 lorsque la fibre est dopée respectivement à l'acide chlorosulfonique et à l'iode. De plus, grâce à une analyse du rapport des intensités Stokes/anti-Stokes du mode G Raman et au décalage en fréquence de la bande G , nous avons été en mesure d'obtenir une élévation de température surfacique identique d'environ 135 K pour une densité de courant de $2.27 \times 10^8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Cette valeur de température de surface est, comme prévue, un peu plus faible que la valeur moyenne obtenue à partir de la variation de résistivité.

4.2 Détermination du niveau de dopage par spectroscopie Raman

Nous avons vu dans les chapitres précédents, que les modifications des propriétés électroniques peuvent être dues au dopage, *i.e.*, au transfert de porteurs de charge entre les CNTs et les molécules dopantes. Ce qui se traduit par le déplacement du niveau de Fermi, contribuant au transport électronique. Toutes ces observations portent à croire qu'une quantification expérimentale du niveau de Fermi, permettrait de remonter à la valeur du facteur d'amélioration de la conductivité de la fibre dopée à l'acide chlorosulfonique (~ 5) et à l'iode (~ 6). Un moyen d'obtenir cette information du point de vue expérimental sans détériorer les échantillons, est l'utilisation de la spectroscopie Raman. Pour cela nous avons sondé trois différentes fibres de DWCNTs : (i) dédopée par courant (100 mA), (ii) puis dopée à l'acide chlorosulfonique et enfin (iii) dopée à l'iode. Le diamètre des fibres est égal à environ 21.2 μm .

Le laser a été calibré pour émettre dans le domaine du visible à 531 nm soit un rayon lumineux vert ayant une énergie d'excitation laser $E_{\text{laser}} = 2.34$ eV. Toutefois cette excitatrice ne résonne pas avec toutes les chiralités des tubes localisés dans la fibre. En effet un photon incident rentre en résonance avec certaines transitions inter-bandes, qui sont dues à de fortes densités d'état localisées aux niveaux des singularités de van-Hove (voir le chapitre 3). Les énergies de transition inter-bandes E_{ii} sont dépendantes du diamètre et sont représentées dans le Kataura plot expérimental. [12] Conformément au tracé empirique de ce graphe, incluant les effets excitoniques, voir la Figure 4.2, il est attendu que cette énergie laser rentre en résonance avec les nanotubes externes semi-conducteurs (E_{44}^{SC}) possédant un diamètre moyen de 1.9 nm (zone verte). En prenant en compte le rayon de van der Waals, nous estimons le diamètre moyen des tubes internes être égal à 1.2 nm (zone bleue), *i.e.* que l'excitatrice résonne avec des tubes internes métalliques (E_{11}^{M}).

Il est bien connu que le transfert de charges dans les nanomatériaux carbonés modifie la longueur des liaisons C–C et qu'un tel changement engendre des modifications au niveau de la fréquence associée au mode vibrationnel G des CNTs, initialement localisé à environ 1580 cm^{-1} . Nous avons donc cherché par la suite à analyser, pour les deux fibres dopées, le décalage en fréquence de ce mode par rapport à la fibre non dopée et de le relier au transfert de porteurs de charge. Pour cela, nous avons obtenu expérimentalement le signal Raman de

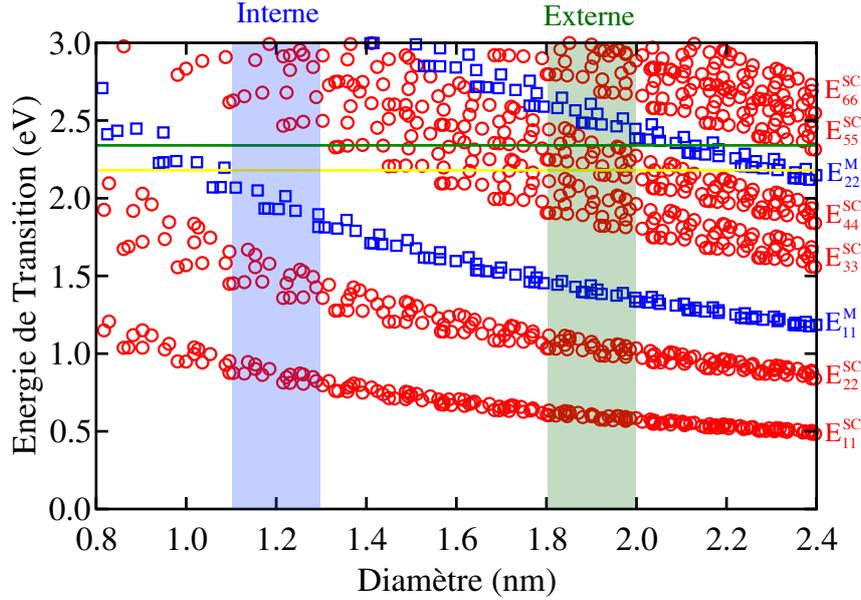


FIGURE 4.2 – Kataura plot obtenu expérimentalement, [12] montrant les énergies de transition optique (E_{ii}) de chaque CNT à simple paroi (SWCNT) en fonction du diamètre du tube. Les énergies de transition optiques métalliques (carrés bleus) et semi-conducteur (cercles rouges) des SWCNTs sont présentés. Nous considérons que le diamètre moyen des tubes internes et externe est respectivement égale à 1.2 nm (zone bleue) et 1.9 nm (zone verte). L'axe des coordonnées y est choisi en tenant compte des résonances $E_{ii} = E_{\text{laser}}$, à savoir, 2.18 eV et 2.34 eV, respectivement pour les lasers jaune et vert.

la fibre de DWCNT (a) dédopée et (b) dopée à l'acide chlorosulfonique, montrés à la Figure 4.3 et celui de la fibre de DWCNT (a) dédopée et (b) dopée à l'iode, représentés à la Figure 4.4.

Sur ces figures, les spectres Raman apparaissent en noirs. Dans cet état, les seules informations que nous pouvons extraire après le dopage de ces fibres, sont le décalage vers les hautes fréquences de la bande G et une augmentation de sa largeur. Sachant que ce signal inclut les renseignements liés aux propriétés vibrationnelles des tubes internes et externes, nous avons dû effectuer une décomposition de ces spectres en bandes, tracées à partir de Lorentziennes et dont leur sommation s'adapte parfaitement à la signature Raman.

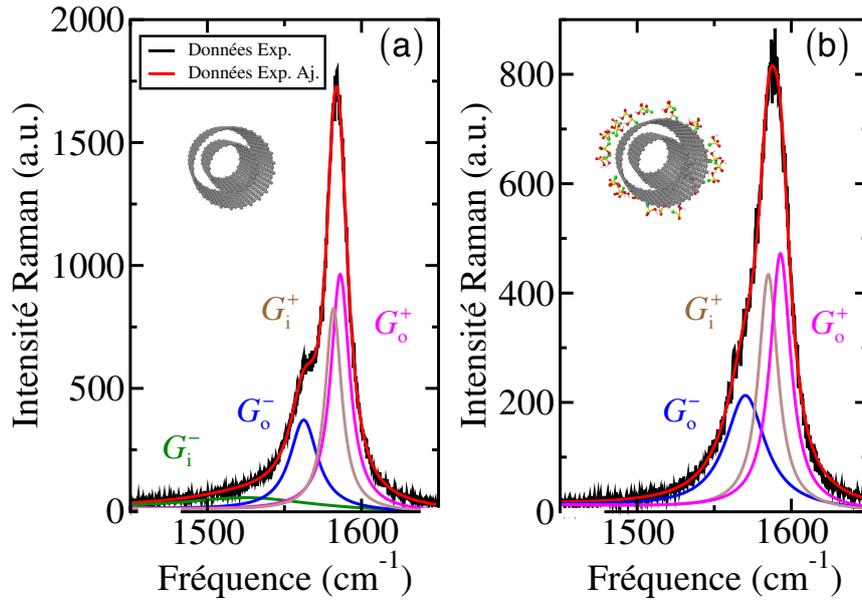


FIGURE 4.3 – Représentation des spectres Raman de la bande G (lignes noire) pour (a) une fibre de DWCNTs dédopée et (b) une fibre de DWCNTs dopée à l’acide chlorosulfonique, excité avec une énergie laser de 2.34 eV (ou d’une longueur d’onde de 531 nm). Les spectres sont décomposés avec des fonctions Lorentziennes (lignes magenta, marron, bleu et verte) par ajustement numérique, dont la somme est représentée en rouge.

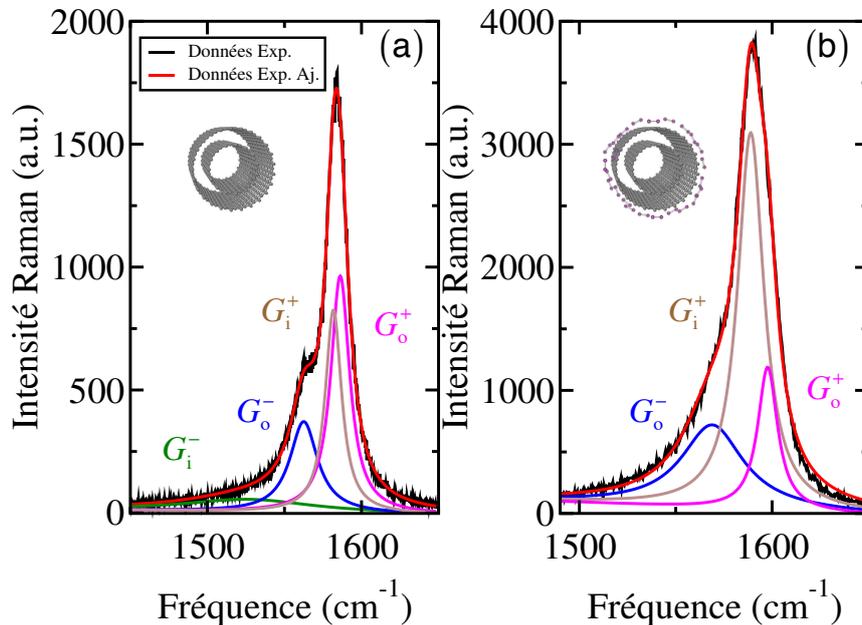


FIGURE 4.4 – Représentation des spectres Raman de la bande G (lignes noire) pour (a) une fibre de DWCNTs dédopée et (b) une fibre de DWCNTs dopée à l’iode, excité avec une énergie laser de 2.34 eV (ou d’une longueur d’onde de 531 nm). Les spectres sont décomposés avec des fonctions Lorentziennes (lignes magenta, marron, bleu et verte) par ajustement numérique, dont la somme est représentée en rouge.

4.2.1 Les modes vibrationnels G^+ et G^-

Les branches supérieures (G^+) et inférieure (G^-) sont associées aux modes vibratoires des liaisons C–C appartenant aux tubes externes (G_o) et internes (G_i) de la bande G du DWCNTs. En combinant les profils de résonances Raman des modes respiratoires radiales et les modes de hautes énergies, des récentes recherches théoriques et expérimentales, [13–16] ont montré que les bandes G^+ et G^- des CNTs métalliques (voir Figure 4.5) sont attribuées respectivement aux phonons de mode transverse optique (TO) et longitudinale optique (LO), tandis qu’une interprétation opposée pour les CNTs semi-conducteurs (voir Figure 4.6) a été constatée, *i.e.*, G^+ et G^- sont associées respectivement aux phonons LO et TO. Le mode LO correspond aux déplacements atomiques selon l’axe du nanotube, contrairement au mode TO qui sont selon la circonférence du nanotube. Cette dernière varie en fonction du diamètre des tubes.

Cette méthode de décomposition en quatre bandes est directement dérivée de la spectroscopie Raman à de multiple longueurs d’ondes appliquées sur des échantillons dopés [17] et sur des expériences Raman réalisées à haute pression. [18, 19] La forme de la bande G par rapport à la température est bien reproduite par cette décomposition. [20] De plus, bien que son intensité soit faible, la bande (G_i^-) associée à la fibre dédopée, exhibe une large bande qui est clairement visible pour les CNTs individuels et suspendus. [21] Dans le cas de CNTs alignés, cette bande s’élargit d’environ 100 cm^{-1} vers les basses fréquences. Les conditions de résonance sélectionnent plusieurs CNTs donnant lieu à un plus grand élargissement de toutes les bandes et plus particulièrement des bandes G^- . L’ajustement des bandes est délicat car nous avons besoin d’explorer l’ensemble de tous les paramètres de l’espace pour trouver le minimum absolu. Les valeurs des demi-largeurs à mi-hauteur (HWHM) et les fréquences obtenues pour les bandes G_o^+ et G_o^- , appartenant à la fibre dopée au HSO_3Cl et résumées dans le Tableau 4.1, sont compatibles avec celles obtenues dans les travaux antérieurs effectués à haute pression. [20] Nous constatons que le dopage à l’acide chlorosulfonique ne modifie pas l’intensité des bandes. Cependant cela n’est pas vrai pour le dopage à l’iode, où nous remarquons la réduction des intensités associées aux tubes externes. En effet, le dopage du tube externe est tel que la transition n’est plus toujours possible (l’état excité est occupé et la transition est bloquée). Nous verrons par la suite que la résonance Raman sur le photon incident est limitée (l’état excité est à la limite d’être occupé) et celle sur le photon diffusé est bloquée (l’état excité est quant à lui occupé par un électron et n’est donc plus disponible).

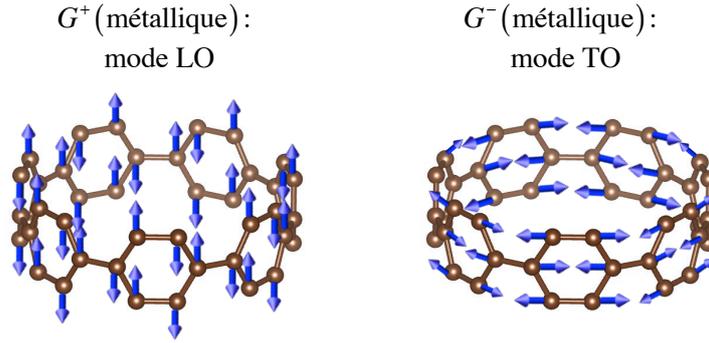


FIGURE 4.5 – Représentation des modes de vibration optiques des liaisons C–C (flèches bleues), longitudinale (LO) et transversale (TO) d’une cellule primitive du CNT métallique (7,7). Ces modes sont respectivement associés à la bande G^+ et G^- .

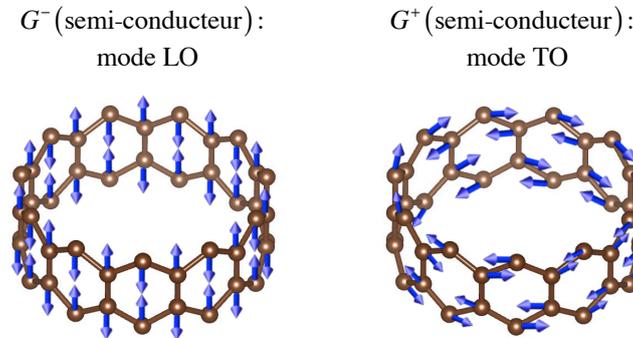


FIGURE 4.6 – Représentation des modes de vibration optiques des liaisons C–C (flèches bleues), longitudinale (LO) et transversale (TO) d’une cellule primitive du CNT semi-conducteur (11,0). Ces modes sont respectivement associés à la bande G^- et G^+ .

TABLE 4.1 – Paramètres extraits à partir des fonctions Lorentzienne des spectres Raman de la fibre dopée et dédopée à l’acide chlorosulfonique et à l’iode : décalage des modes G^- et G^+ en fréquence ω (cm^{-1}) et des demi-largeurs à mi-hauteur HWHM (cm^{-1}) associées aux tubes internes (i) et externes (o), obtenus en utilisant une longueur d’onde d’excitation verte.

		Fibre dédopée	Fibre dopée HSO_3Cl	Fibre dopée I_2
G_i^- (M)	ω_i^-	1527		
	HWHM $_i^-$	51		
G_o^- (SC)	ω_o^-	1563	1570	1569
	HWHM $_o^-$	11	15.7	19.4
G_i^+ (M)	ω_i^+	1582	1585	1589
	HWHM $_i^+$	6.5	7.7	8.3
G_o^+ (SC)	ω_o^+	1586	1593	1598
	HWHM $_o^+$	7.4	8.2	6.3

4.2.2 Dépendance du décalage en fréquence avec le dopage

Nous notons que le dopage induit un décalage en fréquence de toutes les bandes, noté $\Delta\omega$, vers les hautes énergies, comme cela est détaillé dans le Tableau 4.1. Ce changement est connu pour venir de deux contributions :

- la contribution des contractions des liaisons C–C, notée $\Delta\omega_{bc}$, due au transfert de charges
- la contribution dynamique (appelée aussi non-adiabatique), notée $\Delta\omega_d$, modifiée par le couplage électron-phonon en raison du déplacement du niveau de Fermi.

En effet, le sondage par rayon X de composés d'intercalation du graphite, a montré que la distance des liaisons C–C localisés dans le plan, contient l'information sur le transfert électronique. [22] L'interaction d'une espèce chimique peut causer un transfert d'électron des orbitales σ vers les orbitales π , affaiblissant la liaison C–C et donc augmentant la longueur de la liaison. Un comportement opposé est observé lorsque le composé intercalé est accepteur. Les travaux de Chan *et al.* [23] *via* des calculs *ab initio* et des mesures par diffraction à neutron, ont permis de quantifier cette observation, reliant ainsi les variations du paramètre du réseau cristallin du graphite $\Delta a/a$, au transfert de charge de trous par atome de carbone, noté f_C .

Ce résultat peut être relié au décalage en fréquence Raman. En effet, Hanfland *et al.* [24] ont mesuré le paramètre du réseau et le signal Raman d'un graphite hexagonal à hautes pressions et à température ambiante. Ils démontrent que le $\Delta a/a$ du graphite varie linéairement en fonction de la pression. De plus, basé sur la dépendance en pression de la fréquence Raman des modes G , nous pouvons en déduire l'équation $\Delta a/a = 2.0 \cdot 10^{-4} \Delta\omega$. Ainsi la combinaison de ces travaux permet de relier le décalage en fréquence Raman au transfert de charge, tel que $\Delta\omega_{bc} = 350 f_C$.

4.2.3 Détermination du transfert de charges

Par rapport à notre système, les DWCNTs, seuls les tubes externes ressentent la contribution des contractions des liaisons C–C, $\Delta\omega_{bc}^+$, et la contribution dynamique, $\Delta\omega_d^+$, tandis que les tubes internes sont seulement affectés par la modification des longueur C–C, $\Delta\omega_{bc}^+$. Ainsi nous pouvons directement en déduire d'après la Figure 4.7 et 4.8 que la valeur de $\Delta\omega_{bc}^+$, de la fibre dopée à l'acide chlorosulfonique et celle à l'iode est égale respectivement à

3 cm^{-1} et 7 cm^{-1} . De plus il est connu que le rapport entre $\Delta\omega_{o_{bc}}^+$ et $\Delta\omega_{i_{bc}}^+$ est égal à environ 1.7. [25] Il est possible de voir les deux nanotubes comme un système mécanique couplé. La contraction du tube externe due à la présence de molécules dopantes et donc à un transfert électronique, va instantanément influencer le tube interne, qui va à son tour transférer des électrons tout en se contractant. C'est ce phénomène qui permet d'obtenir le décalage du niveau de Fermi à partir de mesures Raman. Cette estimation permet de dissocier les deux contributions liées aux tubes externes. De ce fait nous en déduisons que si le dopant est : l'acide chlorosulfonique, $\Delta\omega_{o_{bc}}^+(\text{HSO}_3\text{Cl}) = 5 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\omega_{o_d}^+(\text{HSO}_3\text{Cl}) = 2 \text{ cm}^{-1}$, ou l'iode, $\Delta\omega_{o_{bc}}^+(\text{I}_2) = 11.5 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\omega_{o_d}^+(\text{I}_2) = 0.5 \text{ cm}^{-1}$. De plus, nous avons vu précédemment que le décalage en fréquence, $\Delta\omega_{o_{bc}}^+$, peut être relié à f_C , tel que $f_C = \Delta\omega_{o_{bc}}^+/350$. [25, 26] Ainsi dans le cas présent : $f_C(\text{HSO}_3\text{Cl}) = 5/350 = 0.014$ et $f_C(\text{I}_2) = 11.5/350 = 0.033$. Ces résultats montrent que pour une même fibre, le transfert de charge par atome de carbone est 2.4 fois plus important, lorsque celle-ci est en contact avec de l'iode qu'avec de l'acide chlorosulfonique. Pour finir, dans le chapitre 3, nous avons calculé le transfert de charges effectives entre des complexes de polyiodure et un CNT (7,7) pour un taux de recouvrement en iode de 50%. D'après nos calculs, nous obtenons pour ce système un transfert de 0.05 électron par molécule d'iode, ce qui correspond à une valeur de $f_C = 0.003$. Cette valeur est donc 11 fois inférieure à celle que nous venons d'obtenir pour la fibre dopée à l'iode. Ce qui laisse supposer qu'un mécanisme plus complexe que la formation de polyiodure a lieu lors du processus d'adsorption des molécules de I_2 sur les DWCNTs. Cependant, comme nous l'avons constaté dans le chapitre 2, l'adsorption d'atome d'iode (pour un taux de recouvrement de 16%) induit un transfert de 0.006 porteurs de trou par atome de carbone. En supposant que dans notre cas actuel, la formation de polyiodures a engendré la création d'anions I^- , nous en déduisons, à partir de la valeur de $f_C = 0.013$ mesurée, que chaque nanotube est recouvert à 88% d'espèces chimiques iodées.

4.2.4 Détermination du décalage du niveau de Fermi

La dernière étape consiste à estimer le décalage du niveau de Fermi à partir du transfert des porteurs de charge. Pour le graphène, qui est une structure bidimensionnelle, le déplacement du niveau de Fermi en fonction du transfert de charge de trous par atome de carbone a été mesuré à partir du point de Dirac et donne l'équation suivante : [26]

$$\Delta E_F = \text{sgn}(E_F)6.04\sqrt{f_C}, \quad (4.1)$$

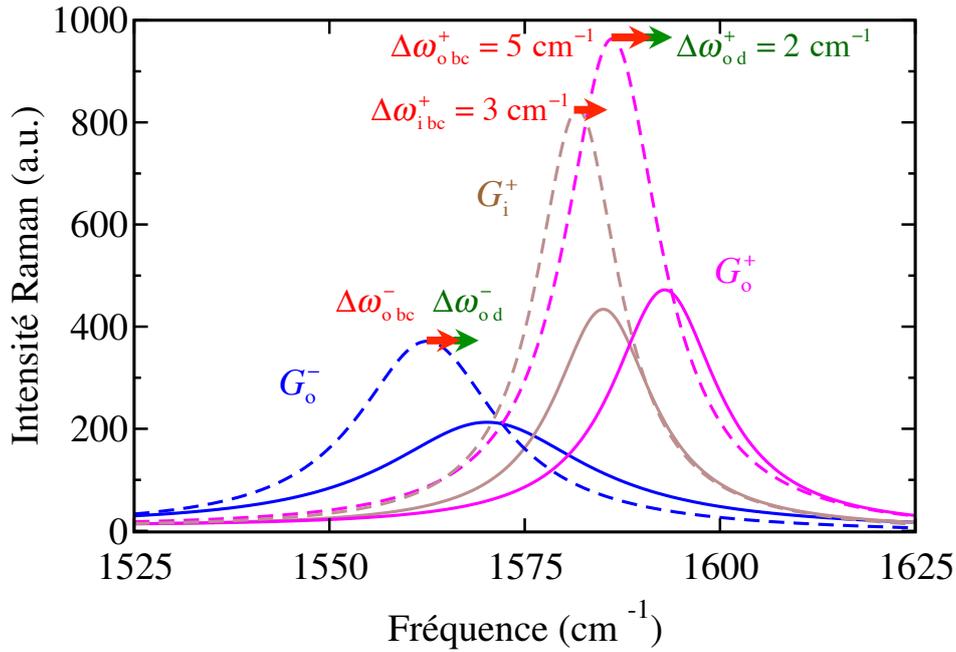


FIGURE 4.7 – Décomposition du spectre Raman avec des fonctions Lorentziennes, représentant les bandes G_o^+ , G_i^+ et G_o^- de la fibre de DWCNTs dédopée (lignes en pointillées) et dopée (lignes pleines). Les changements dus à la contraction du réseau $\Delta\omega_{bc}$ et les effets non adiabatiques $\Delta\omega_d$ sont indiqués pour les tubes externes (o) et internes (i).

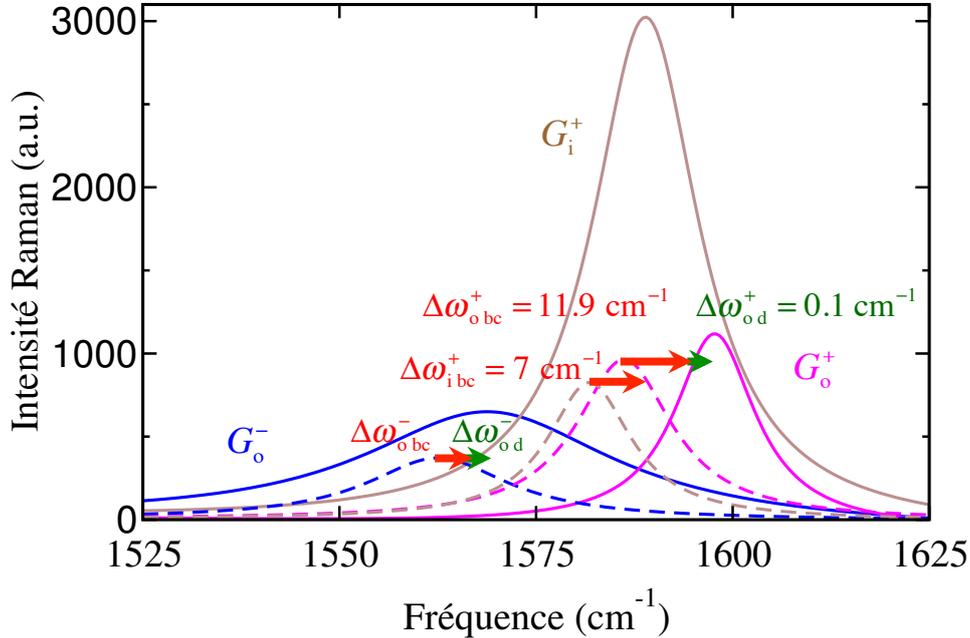


FIGURE 4.8 – Décomposition du spectre Raman avec des fonctions Lorentziennes, représentant les bandes G_o^+ , G_i^+ et G_o^- de la fibre de DWCNTs dédopée (lignes en pointillées) et dopée (lignes pleines). Les changements dus à la contraction du réseau $\Delta\omega_{bc}$ et les effets non adiabatiques $\Delta\omega_d$ sont indiqués pour les tubes externes (o) et internes (i).

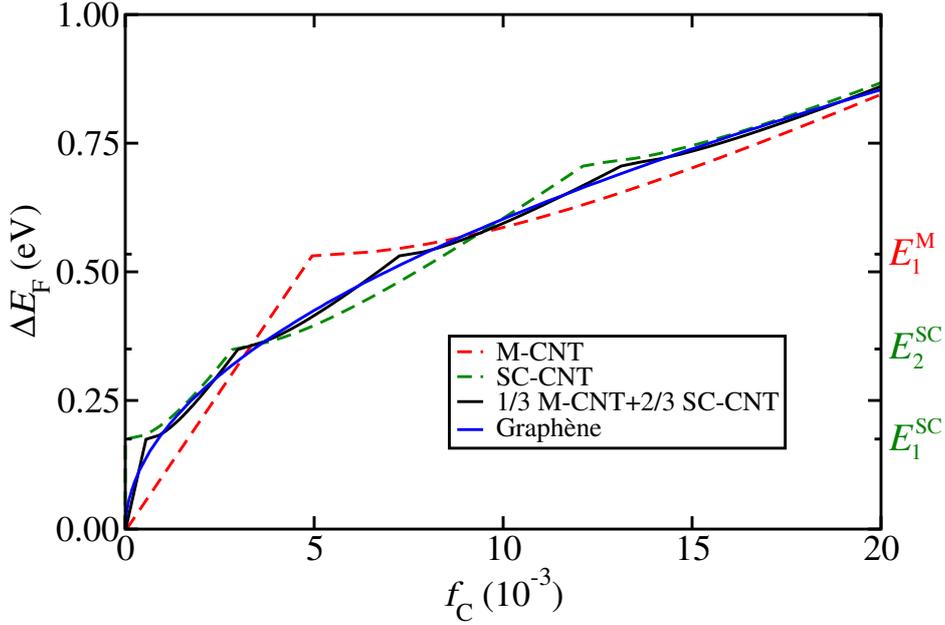


FIGURE 4.9 – Variation du niveau de Fermi par rapport au transfert de charge de trous par atome de carbone, $\Delta E_F(f_C)$: comparaison entre le graphène (Equation 4.1, ligne en bleue), un nanotube métallique (ligne en pointillée rouge) et semi-conducteur (ligne en pointillée verte) de même diamètre et la moyenne des deux nanotubes (ligne en noire).

où le signe du déplacement du niveau de Fermi, $\text{sgn}(E_F)$, dépend du type de dopage, + si n ou - si p . Sachant que le diamètre du tube externe est grand car avoisinant 1.9 nm, nous supposons que l'Equation 4.1 est aussi valable pour notre cas d'étude.

Pour s'assurer de la véracité de cette approximation, nous avons calculé le déplacement du niveau de Fermi en fonction du transfert de charge de trous par atome de carbone, comme l'illustre la Figure 4.9. Le graphe représentant l'Equation 4.1 est tracé en bleu. En considérant, dans l'espace réciproque, un simple cône de Dirac appartenant au graphène, et en le coupant avec des lignes de façon à quantifier les états le long de la circonférence d'un tube métallique et semi-conducteur de même diamètre, nous obtenons pour chacun des tubes $\Delta E_F(f_C)$. Le tracé appartenant au CNT métallique (semi-conducteur) est représenté en rouge (vert) pointillé. Dans le cas du CNT métallique, il a été reporté que proche du point de neutralité des charges, le nombre d'états est constant, impliquant un comportement linéaire de $\Delta E_F(f_C)$, [27] ce qui est bien visible sur le graphe. Dû à l'alignement du niveau de Fermi et dans notre cas où la fibre est composée de 1/3 de CNTs métallique pour 2/3 de CNTs semi-conducteur, [28] nous notons que l'équation moyennant le décalage du niveau de Fermi $\langle \Delta E_F \rangle_N$, où N représente la moyenne de toutes les chiralités des tubes présentes dans la fibre, représentée par la courbe noire sur la Figure 4.9, coïncide parfaitement avec celle du graphène. En particulier lorsque

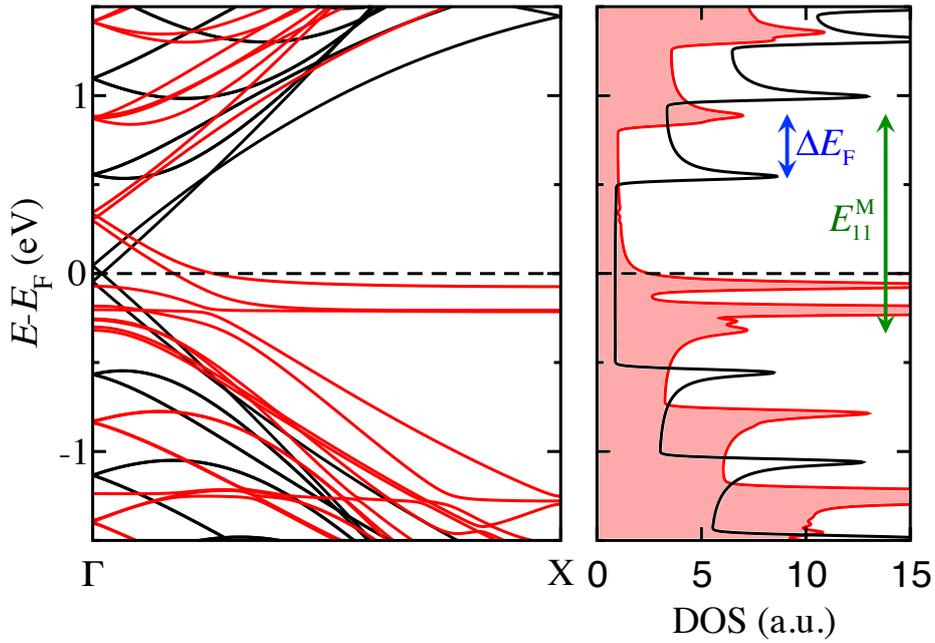


FIGURE 4.10 – La structure de bandes électronique et la densité d'états du CNT *armchair* (14,14) relaxé de type métallique, non dopé (ligne noire) et dopé avec des molécules SO_3Cl pour un recouvrement de 8.3% (ligne rouge). Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Après dopage, le déplacement du niveau de Fermi, ΔE_F , est représenté par une flèche bleue et l'énergie de transition optique E_{11}^M après dopage par une flèche verte.

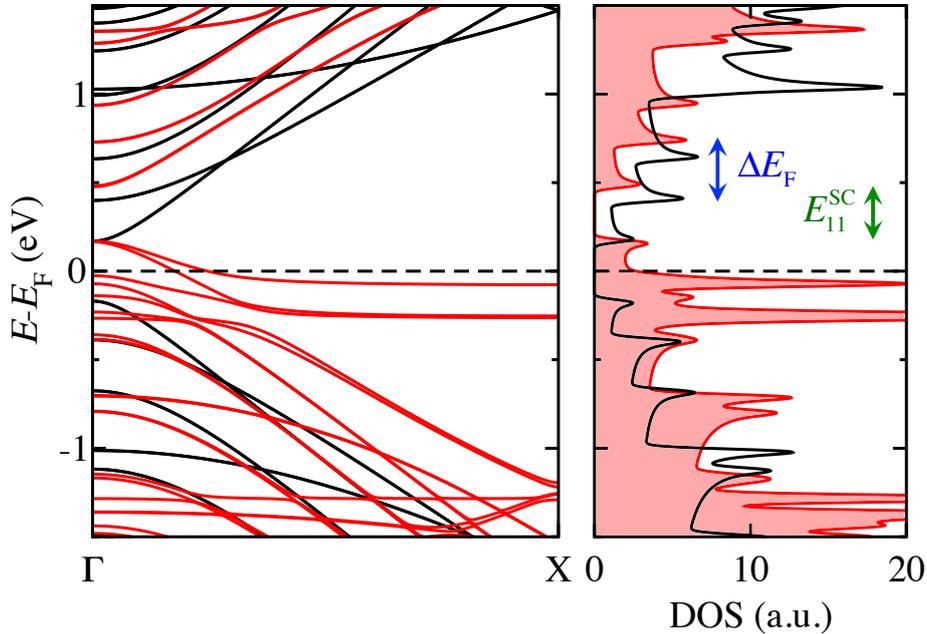


FIGURE 4.11 – La structure de bandes électronique et la densité d'états du CNT *zigzag* (25,0) relaxé de type semi-conducteur, non dopé (ligne noire) et dopé avec des molécules SO_3Cl pour un recouvrement de 8.3% (ligne rouge). Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Après dopage, le déplacement du niveau de Fermi, ΔE_F , est représenté par une flèche bleue et l'énergie de transition optique E_{11}^{SC} après dopage par une flèche verte.

le niveau de dopage est important, *i.e.*, la valeur de f_C est grande.

Pour appuyer nos arguments sur la dépendance entre le changement de niveau de Fermi et le transfert de porteurs de charge, nous avons étudié par le biais de calculs DFT, les valeurs de transfert d'électrons entre les molécules de SO_3Cl et des CNTs métalliques (7,7), (14,14) et semi-conducteurs (11,0), (25,0). La valeur du décalage du niveau de Fermi et celle associée au transfert électronique entre les deux sous-systèmes, sont étudiées à partir de la structure de bandes, de la densité d'états et de la méthode Bader. A titre d'exemple, nous représentons ici, seulement les structures électroniques associées aux systèmes CNT (14,14) et (25,0) dopés, respectivement à la Figure 4.10 et 4.11. Dans le Tableau 4.2, nous reportons pour chaque système, les énergies E_1^M et E_1^{SC} (moitié des énergies de transition optique), le transfert de charge de trous par atome de carbone, le décalage du niveau de Fermi, le résultat de l'Equation 4.1 et le taux d'erreur entre la valeur ΔE_F extraite à partir de la structure de bandes et celle calculée à partir de l'Equation 4.1.

Comme nous pouvons le constater, les valeurs E_1^M et E_1^{SC} pour les tubes (14,14) et (25,0) dopés, diminuent lorsque le dopage augmente. Ces résultats sont cohérents avec les précédents travaux effectués par Yin et *al.* [27]. De plus nous observons aussi, pour les larges diamètres, que le taux d'erreur diminue fortement lorsque le transfert de charge augmente. Cela confirme bien nos hypothèses de départ, quant à la validité de l'Equation 4.1 sur notre système. Toutefois cette équation ne peut être utilisée lorsque le diamètre et le transfert d'électrons sont trop faibles. En effet, pour un taux de recouvrement de 14% sur un nanotube (7,7) dont le diamètre est de 0.95 nm, la valeur entre le décalage du niveau de Fermi extrait des propriétés électroniques et celle calculée à l'aide de l'Equation 4.1 diffèrent de 43%. Ainsi nous pouvons en déduire, d'après f_C et de l'Equation 4.1, que la fibre de DWCNTs dopée à l'acide chlorosulfonique ou à l'iode, a subi un décalage moyen du niveau de Fermi, $\langle E_F \rangle_N$, égal respectivement à -0.7 eV et -1.1 eV.

TABLE 4.2 – Le diamètre (nm), l'énergie E_1^M et E_1^{SC} (eV), le transfert de charge de trous par atome de carbone f_c , le décalage du niveau de Fermi ΔE_F (eV), le résultat de l'Equation 4.1 (eV) et le taux d'erreur entre ΔE_F et la valeur de l'Equation 4.1 (%), en fonction de la valeur de recouvrement des molécules de SO_3Cl (%) déposées sur deux nanotubes métalliques (7,7) et (14,14) et deux nanotubes semi-conducteurs (11,0) et (25,0).

CNT	Taux de Recouvrement	Diamètre	E_1^M	E_1^{SC}	f_c	ΔE_F	$6.04\sqrt{f_c}$	Taux d'erreur
(7,7)	14%	0.95	0.97		0.0060	0.27	0.47	43%
(11,0)	15%	0.86		0.47	0.0062	0.47	0.48	2%
(14,14)	8%	1.90	0.56		0.0043	0.31	0.40	23%
	17%	1.90	0.54		0.0082	0.55	0.55	0%
	25%	1.90	0.53		0.0121	0.62	0.66	6%
	100%	1.90	0.52		0.0329	1.07	1.09	2%
(25,0)	8%	1.96		0.18	0.0038	0.31	0.37	16%
	17%	1.96		0.16	0.0074	0.49	0.52	6%
	25%	1.96		0.16	0.0106	0.64	0.62	3%
	100%	1.96		0.15	0.0358	1.19	1.14	4%

4.2.5 Approximation du transfert de charge entre le tube interne et externe d'un DWCNT

Dans ce raisonnement nous avons supposé qu'après adsorption des molécules, aucun transfert de charge n'a lieu entre le tube interne et externe. En effet d'après les travaux de Chen *et al.* [17], seul un transfert de charge d'environ 10% s'opère entre le tube interne et externe d'un DWCNT, lorsque ce dernier est complètement saturé par des molécules de brome. Pour vérifier cela, nous avons analysé théoriquement le transfert électronique, dû à un dopage à l'acide chlorosulfonique, entre un tube interne (9,9) et externe (14,14) métalliques, appartenant à un CNT à double-parois (DWCNT), comme l'illustre la Figure 4.12. A partir de la géométrie optimisée du DWCNT non dopé et dopé, nous en déduisons la différence de charges localisées sur chacun des tubes. En utilisant la méthode de Bader, nous obtenons que le taux de charges transférés aux molécules et appartenant initialement au tube interne est de 14%, tandis que 86% proviennent du tube externe. Ainsi le tube externe agit comme une cage de Faraday vis-à-vis du tube interne. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Chen *et al.* [17]. Toutefois, même si nos calculs ne prennent pas en compte les autres chiralités, *i.e.*, M@SC, SC@M et SC@SC, cette valeur de pourcentage de transfert de charges entre le tube interne et externe, égale à 14%, peut être utilisée comme valeur moyenne. En effet nous avons vu précédemment (Tableau 4.2), que la chiralité n'influence plus le transfert d'électron

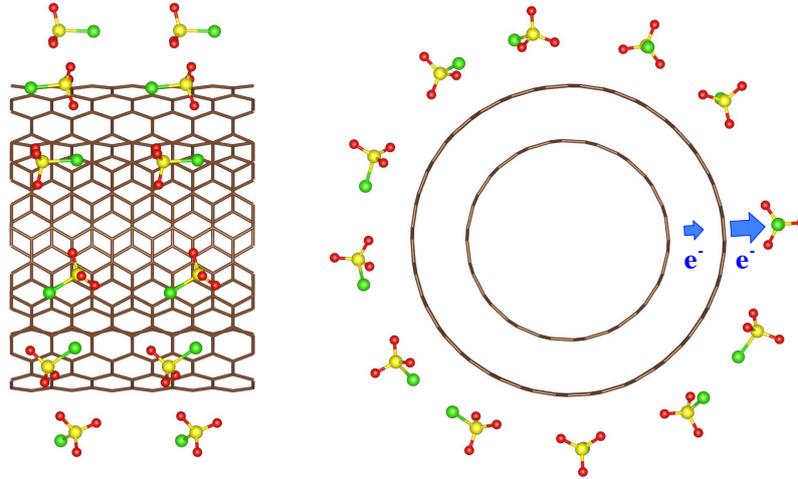


FIGURE 4.12 – Vue de dessus et de profil du site d’adsorption de molécules SO_3Cl pour un recouvrement de 100% sur un DWCNT *armchair* (14,14)@(9,9) de type métallique, après relaxation de la géométrie. Les transferts de charges sont représentés par les flèches bleues.

TABLE 4.3 – Transfert de charge de trous par atome de carbone et décalage moyen du niveau de Fermi (eV), après le dopage de la fibre de DWCNTs à l’acide chlorosulfonique et à l’iode. Ces résultats ont été obtenus à par partir de la spectroscopie Raman et le taux d’erreur tient compte du transfert de charge entre le tube interne et externe des DWCNTs.

Fibre Dopée	HSO_3Cl	I_2
f_C	0.014 ± 0.002	0.033 ± 0.004
$\langle \Delta E_F \rangle_N$	-0.7 ± 0.1	-1.1 ± 0.2

lorsque le diamètre des tubes est large. Ainsi nous utilisons cette valeur comme barre d’erreur sur f_C et $\langle \Delta E_F \rangle_N$, récapitulées dans le Tableau 4.3.

4.3 Théorie du changement de conductance dû au dopage

Les fibres de CNTs hautement alignés ont montré leurs capacités à pouvoir transporter une densité de porteurs de charge d'une source électrique vers une source lumineuse. [3] Cette propriété est due au caractère conducteur des CNTs qui composent ces fibres. Du fait de leurs faibles dimensionnalités, ces tubes n'obéissent pas à la loi d'Ohm. Leur conductivité dépend d'un nombre de canaux de conduction, noté $N_c(E_F)$, qui représente le nombre d'états au niveau de Fermi, contribuant au transport électronique et limitant ainsi la conductance, G , dans le matériau. Par conséquent l'amélioration de G doit pouvoir s'effectuer en augmentant le nombre de canaux de conduction et donc en modulant le nombre d'états électroniques dans le matériau. En utilisant la spectroscopie Raman, nous avons précédemment déterminé le décalage du niveau de Fermi, ~ 0.7 eV, d'une fibre de DWCNTs dopée, induit par un transfert de charges entre les CNTs et les molécules d'acide chlorosulfonique. Ce niveau d'énergie doit désormais être associé à $N_c(E_F)$, pour permettre la connaissance de la conductance de la fibre, avant et après le dopage.

Pour calculer la conductance de ces CNTs, nous pouvons faire appel à divers formalismes, tels que, les formalismes de Drude et de Boltzmann connus pour déterminer la conductance d'un point de vue semi-classique, mais aussi le formalisme de Kubo [29] dans le cas où les interactions quantiques ne peuvent pas être négligées, *i.e.*, lorsque la longueur d'onde de De Broglie prédomine dans le système. [30] Dans notre cas d'étude, le formalisme de Landauer [31, 32] est parfaitement adapté, car il permet de décrire la conductance des systèmes mésoscopiques en terme de probabilité qu'un électron localisé proche du niveau de Fermi, soit transmis à travers le nanomatériau. Un système est dit mésoscopique lorsque l'une ou plusieurs de ses dimensions sont inférieures, soit au libre parcours moyen, l_{lpm} , soit à la longueur de cohérence de phase, l_Φ , de l'électron. Ainsi lorsque l'une des dimensions d'un conducteur, notée L , est extrêmement faible, le libre parcours moyen entre deux collisions successives peut devenir supérieur à la distance entre les contacts : le régime de transport est balistique. Supposons que ce conducteur soit un CNT, relié à ses extrémités à un réservoir d'électrons 1 et 2 par le biais d'électrodes à base de CNT et ayant respectivement un potentiel chimique μ_1 et μ_2 , comme le montre la Figure 4.13. En admettant que les contacts entre le matériau et les électrodes soient parfaits, alors les électrons ne subissent aucune réflexion lors du passage

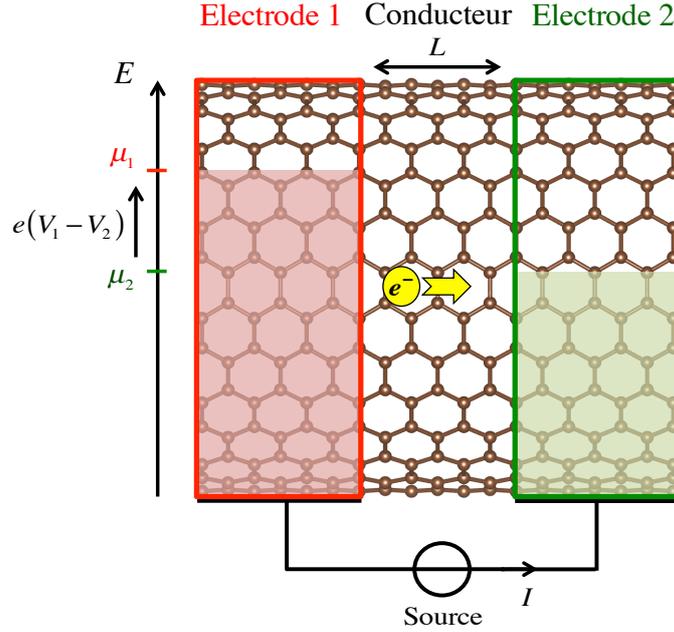


FIGURE 4.13 – Illustration d’un CNT zigzag (14,14) selon le régime de transport balistique, contenant trois régions principales : une électrode à base de CNT à gauche (rouge) et une à droite (verte) et le conducteur de longueur L , chacun contenant 168 atomes de carbone. μ_1 et μ_2 sont les potentiels électrochimiques des électrodes idéales respectivement de gauche et de droite. Une différence de potentiel $V_1 - V_2$ est appliquée, créant un déséquilibre entre les potentiels électrochimiques, ce qui permet le transport des électrons e^- et produisant ainsi un courant électrique I .

de ces interfaces. En appliquant une différence de potentiel, $V_1 - V_2$, entre les deux réservoirs, les potentiels chimiques ne vont plus être alignés avec le niveau d’énergie de Fermi du conducteur et étant donné que $\mu_1 > \mu_2$, les électrons se meuvent selon une seule direction ($1 \rightarrow 2$), impliquant que $\mu_1 - \mu_2 = -e(V_1 - V_2)$. Ceci fait alors apparaître une distribution électronique hors-équilibre, entraînant la création d’un courant I . Dans ce cas précis, comme les réservoirs possèdent une forte densité électronique au niveau de Fermi, la variation de leur potentiel chimique n’est pas prise en compte.

En se plaçant dans l’approximation du modèle diffusif, en supposant une distribution de Fermi-Dirac des porteurs de charge négatif à très basse température et en tenant compte des contributions provenant des deux spins, nous en déduisons l’équation du courant créé lors de l’application d’une différence de potentiel au sein de ce système unidimensionnel :

$$I = \frac{2e}{h} N_c(E_F) (\mu_1 - \mu_2) = \frac{2e^2}{h} N_c(E_F) (V_2 - V_1), \quad (4.2)$$

où e est la charge électrique et h la constante de Planck. Ainsi la conductance d’un CNT

simple-paroi est indépendant de sa longueur L et de la température T et est donnée par la formule de Landauer :

$$G(\langle E_F \rangle_N) = \frac{2e^2}{h} N_c(\langle E_F \rangle_N) = G_0 N_c(\langle E_F \rangle_N). \quad (4.3)$$

G_0 est le quantum de conductance, il représente la valeur de conductance maximale d'un seul canal de conduction dégénéré en spin et $N_c(\langle E_F \rangle_N)$ est le nombre de canaux quantiques disponibles au niveau de Fermi, d'énergie moyenne $\langle E_F \rangle_N$, prenant en compte toutes les chiralités des CNTs contenus dans la fibre. En d'autres termes, cette variable compte le nombre de bandes accessibles dans le domaine d'énergie alors considéré. Il faut bien noter que la résistance $1/G_0 \simeq 12.9 \text{ k}\Omega$, n'est pas fonction de la qualité du conducteur et des contacts. Elle est simplement liée à la variation brutale du nombre de canaux de conduction au niveau des contacts. Ainsi même si les réservoirs possèdent une grande population électronique au niveau de Fermi, le nombre d'électron transporté à travers le matériau sera quant à lui toujours limité par son nombre de canaux de conduction.

Dans le régime balistique, les sources de diffusion élastique/inélastiques liées respectivement aux collisions avec les impuretés et aux collisions avec les phonons optiques et acoustiques, n'ont pas été prises en compte. Dans le cas contraire, le libre parcours moyen est modifié, il devient plus faible que les dimensions du système, $l_{\text{ipm}} < L$, et doit alors être considéré. Un moyen très simple de généraliser la conductance au régime diffusif est d'introduire dans l'Equation 4.3, un coefficient de probabilité de transmission de l'électron, noté T_{e^-} , tel que :

$$G(\langle E_F \rangle_N) = G_0 N_c(\langle E_F \rangle_N) T_{e^-}. \quad (4.4)$$

Cette variable permet de prendre en compte les processus diffusifs localisés dans le conducteur mais aussi aux interfaces entre les contacts. De plus si l'électron est considéré comme une particule purement classique, alors les interférences quantiques sont négligeables et le coefficient de transmission s'écrit : $T_{e^-}(L) = l_{\text{ipm}}/(L + l_{\text{ipm}})$. [33] Ainsi dans le cas du régime diffusif, *i.e.*, si $l_{\text{imp}} < L$, la conductance est maintenant donnée par [34] :

$$G(\langle E_F \rangle_N) = G_0 N_c(\langle E_F \rangle_N) \frac{l_{\text{imp}}}{L}. \quad (4.5)$$

Dans nos conditions expérimentales, le transport électrique dans la fibre est diffusif, car

la conductivité électrique est proportionnelle à $1/T$ où T est la température. Cependant pour discuter de la valeur de la conductance, nous considérons dans la suite être en régime balistique où la longueur du dispositif, $L \approx 1$ nm, est inférieure au libre parcours moyen l_{imp} .

4.3.1 Evaluation du nombre de canaux de conduction

Même si nous tenons compte de la longueur finie des CNTs, de l'alignement des CNTs et de l'effet tunnel entre les tubes qui composent la fibre, $N_c(\langle E_F \rangle_N)$ reste un excellent moyen d'évaluer la conductance. Dans l'analyse qui suit, nous supposons que l_{imp} ne varie pas significativement avec $\langle E_F \rangle_N$. Cela ne se justifie pas pour un seul nanotube isolé, mais peut être une hypothèse acceptable pour une fibre macroscopique, due à la moyenne sur les différentes chiralités. Pour comprendre l'influence du dopage sur le transport électronique nous avons étudié la structure de bandes et la densité d'états *via* des calculs de DFT, ainsi que la fonction de transmission en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité associée à la méthode des fonctions de Green hors-équilibre (NEGF-DFT), [35] pour respectivement un CNT métallique (14,14) et semi-conducteur (25,0) de même diamètre ~ 1.9 nm. Ces trois graphes sont représentés dans les Figures 4.14 et 4.15 respectivement pour chaque type de nanotube. La fonction de transmission présente la conductivité G des tubes, permettant d'y extraire le nombre de canaux de conduction $N_c(\langle E_F \rangle_N)$ normalisé par rapport à G_0 . Nous supposons dans cette étude, que le transfert de charge du tube interne vers le tube externe est trop faible pour influencer le décalage du niveau de Fermi.

Lorsque $\langle \Delta E_F \rangle_N = 0$ eV, le CNT métallique détient deux canaux de conduction (représentés par la flèche bleue), ce qui entraîne $G(0) = 2G_0$, tandis que le nanotube semi-conducteur ne possède aucune conductance électronique. A des énergies de Fermi moyennes plus élevées, la conductance augmente à mesure que davantage de canaux de conduction deviennent disponibles. Tel est le cas lorsque les CNTs sont dopés. En effet lorsque la fibre est dopée, soit à l'acide chlorosulfonique, soit à l'iode, l'énergie de Fermi moyenne des tubes externes se déplace respectivement de -0.7 eV et de -1.1 eV, permettant aux tubes métalliques et semi-conducteur d'avoir six canaux de conduction (représenté par la flèche verte). Par contre, lorsque le dopage est plus élevé, tel est le cas pour lors de l'adsorption des molécules d'iode, le nombre de canaux de conduction des deux tubes est égal à 10. Pour des raisons de clarté, le niveau de Fermi associé n'est pas représenté sur les Figures 4.14 et 4.15.

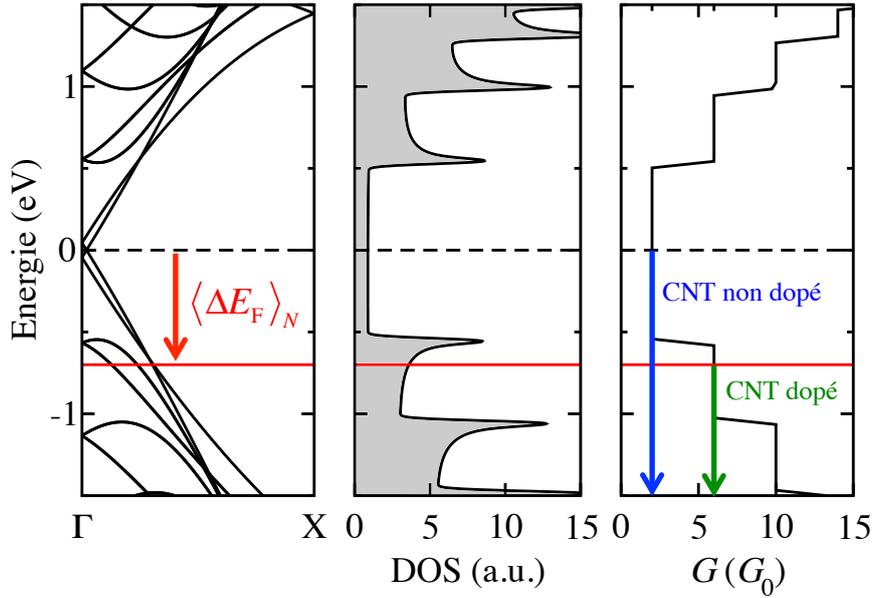


FIGURE 4.14 – La structure de bandes électroniques, la densité d'états, et la transmission du CNT *armchair* (14,14) relaxé de type métallique. Le CNT non dopé a une énergie de Fermi de 0 eV, avec deux canaux de conduction (flèche bleue). Quand il est dopé à l'acide chlorosulfonique, le niveau de Fermi moyen est décalé d'environ -0.7 eV (ligne rouge), et le nombre de canaux de conduction augmente et est égal à 6 (flèche verte).

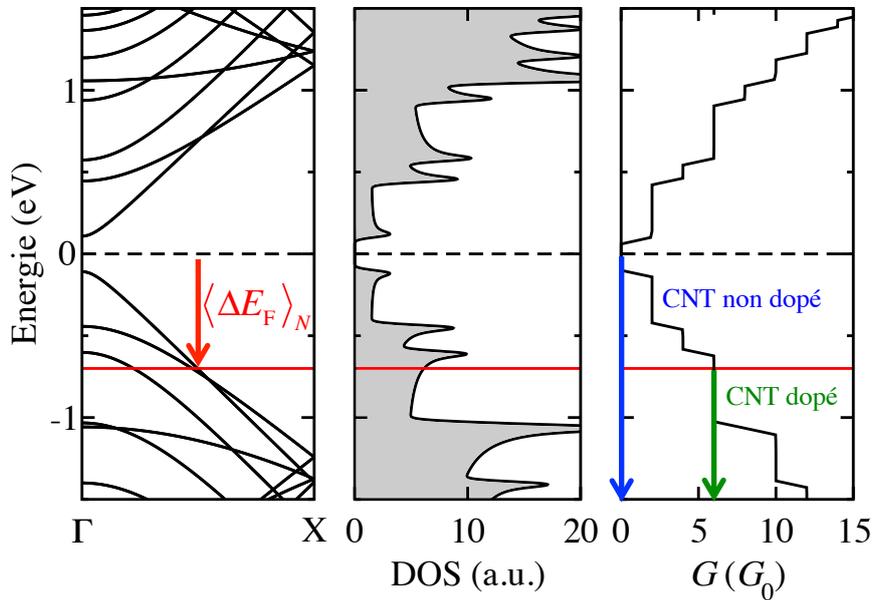


FIGURE 4.15 – La structure de bandes électroniques, la densité d'états, et la transmission du CNT *zigzag* (25,0) relaxé de type semi-conducteur. Le CNT non dopé a une énergie de Fermi de 0 eV, avec zéro canal de conduction (flèche bleue). Quand il est dopé à l'acide chlorosulfonique, le niveau de Fermi moyen est décalé d'environ -0.7 eV (ligne rouge), et le nombre de canaux de conduction augmente et est égal à 6 (flèche verte).

TABLE 4.4 – Nombre de canaux de conduction des nanotubes internes et externes, métalliques (M) et semi-conducteurs (SC) pour la fibre non-dopée ($\langle E_F \rangle_N = 0$ eV), dopée au HSO_3Cl ($\langle E_F \rangle_N = -0.7$ eV) et dopée au I_2 ($\langle E_F \rangle_N = -1.1$ eV).

		Fibre non-dopée	Fibre dopée HSO_3Cl	Fibre dopée I_2
Tubes internes	1/3 M	2 canaux	2 canaux	2 canaux
	2/3 SC	0 canal	0 canal	0 canal
Tubes externes	1/3 M	2 canaux	6 canaux	10 canaux
	2/3 SC	0 canal	6 canaux	10 canaux

En supposant que nous pouvons simplement additionner les contributions des tubes internes et externes résumés dans le Tableau 4.4 et sachant que 1/3 des CNTs sont métalliques pour 2/3 de semi-conducteurs, nous en déduisons le nombre total de canaux de conduction : pour la fibre non dopée, $2 \times 1/3 + 2 \times 1/3 = 4/3$, pour la fibre dopée au HSO_3Cl , $2 \times 1/3 + 6 \times 1/3 + 6 \times 2/3 = 20/3$ et celle dopée au I_2 , $2 \times 1/3 + 10 \times 1/3 + 10 \times 2/3 = 32/3$. Par conséquent, on prévoit qu'à ce niveau de dopage, la conductance de la fibre dopée au chlorosulfonique acide et à l'iode augmente respectivement d'un facteur $(20/3)/(4/3) = 5$ et $(32/3)/(4/3) = 8$. Le résultat associé au dopage à l'acide est en parfait accord avec les mesures de transport montrées à la Figure 4.1. Toutefois, pour le dopage à l'iode, nous remarquons un écart de valeur de 25% entre les deux méthodes (mesures Raman - calculs de transport et mesures de transport), pouvant être dû à la précision des mesures ou bien à l'approximation faite sur le transport électronique.

4.3.2 Détermination du libre parcours moyen

Le dernier point que nous sommes désormais en mesure d'explorer est la valeur du libre parcours moyen l_{imp} , qui peut être obtenue à partir de l'Equation 4.5 :

$$l_{\text{ipm}}(E_F) = \frac{\sigma A_{\text{tube externe}}}{G_0 \langle N_c(\langle E_F \rangle_N) \rangle_N}, \quad (4.6)$$

où $A_{\text{tube externe}}$ est la surface de la coupe transversale du tube externe et σ la conductivité de la fibre. A partir des mesures de transport, nous avons déterminé la valeur de la conductivité de chacune de ces fibres à température, qui nous permet d'estimer la valeur de l_{ipm} de la fibre dédopée, dopée au HSO_3Cl et au I_2 , répertoriées dans le Tableau 4.5. Comme l'effet tunnel entre les CNTs n'est pas pris en compte, la véritable longueur du libre parcours moyen est encore plus grande que ces valeurs calculées. Lors de la mesure de la résistivité, la saturation

TABLE 4.5 – Valeur de conductivité, σ (S.m^{-1}), mesurée à 300 K et du libre parcours moyen (nm) pour la fibre DWCNTs dédopée, dopée à l’acide chlorosulfonique et dopée à l’iode.

Fibre DWCNTs	σ (10^6)	l_{ipm}
Dédopée	1.15	32
Dopée HSO_3Cl	5.59	31
Dopée I_2	6.90	24

du courant n’a pas été observée, ce qui est cohérent avec le fait que cette saturation est associée à l’émission de phonons optiques, provenant d’un fort couplage électron-phonon de la bande G , où dans un tel cas, le libre parcours moyen est limité entre 10 nm et 30 nm. [36] Ceci nous permet donc de présumer que nous n’observons pas la création importante de nouveaux phonons hors équilibre. Nous approfondirons ce dernier point dans la section suivante, en analysant la dépendance en température et en courant d’une fibre dédopée *via* des expériences de spectroscopie Raman. Cependant, les valeurs déduites du l_{ipm} sont-elles en accord avec les données de la littérature, en particulier, l’effet du très fort dopage ne doit-il pas avoir un effet notable ?

Trionzo *et al.* [37] ont étudié *via* la dépendance énergétique des coefficients de diffusion dans le formalisme de Kubo, les effets du désordre dans des CNTs métalliques et semi-conducteurs sur le transport électrique. Ils démontrent que l’ajout de désordre affecte les propriétés électroniques au niveau des sous-bandes. En comparant la conduction électrique entre des tubes parfaits et désordonnés, celle-ci chute considérablement, en particulier à proximité des singularités de Van Hove due à la diminution du l_{ipm} . Par la suite, Adessi *et al.* [38] se sont intéressés au cas de CNTs dopés, soit par adsorption d’atomes de potassium, soit par substitution d’atomes d’azote, en comparant les valeurs théoriques associées à la conductance électrique et au l_{ipm} élastique. Ils constatent dès lors, où E_F est localisé à environ 0.5 eV, une différence de facteur 4 entre le l_{ipm} du système physisorbé et celui du système substitué. Les effets de rétrodiffusion dus à la physisorption des impuretés, semblent donc être négligeable sur le transport électrique. Dans le cas où aucuns défauts ne sont présents au sein des CNTs, la forte injection d’électron va, *via* le couplage des électrons avec les phonons optiques de la bande G , saturer le courant. [39] Dans le cas contraire, *i.e.* lors d’une faible injection, les effets de diffusion sont majoritairement portés par les phonons acoustiques. Pour finir, Lazzeri *et al.* [40] ont proposé une dépendance linéaire du l_{ipm} en fonction du diamètre des CNTs. Leur modèle est favorable à l’utilisation de CNTs de grand diamètre (ici, le tube

externe est de l'ordre de 1.9 nm). Nos mesures électriques correspondent à des nanotubes ayant très peu de défauts (quasiment pas de bande D en spectrométrie Raman) et indique que dans ce cas, le libre parcours moyen est peu sensible à la modification du niveau de Fermi.

4.3.3 Influence d'une molécule pontante sur le transport inter-tubes

Pour vérifier l'influence de l'adsorption de molécules dopantes sur l'effet tunnel et donc sur le transport inter-tubes, nous avons calculé la fonction de transmission d'un système de deux CNTs (7,7) parallèles, non-dopé et dopé par une molécule d'iode pontante, comme l'illustre à la Figure 4.16. Après avoir optimisé la géométrie de ces deux systèmes, nous notons une distance moyenne de séparation entre les tubes d'environ 3.2 Å. Chaque extrémité d'un tube est reliée à une électrode de CNT, ce qui permet de contrôler le sens de circulation des électrons. Ainsi, en appliquant une différence de potentiel entre les électrodes 1 et 2, nous obtenons la fonction de transmission T_{12} . Dans ce cas, les électrons se déplacent toujours dans le même tube. Cependant, si une tension est appliquée entre les électrodes 1 et 3 ou 1 et 4, alors la fonction de transmission associée, *i.e.*, T_{13} et T_{14} , décrit la probabilité qu'ont les électrons de passer d'un tube à un autre.

Les fonctions de transmission T_{12} , T_{13} et T_{14} , des deux nanostructures parallèles, dopée et non-dopée, sont représentées à la Figure 4.17. Il est important de noter que la qualité de ces graphes dépend de l'échantillonnage choisi dans l'espace réciproque. Dans notre cas, nous l'avons volontairement minimisé, pour nous permettre d'obtenir un premier résultat exploitable dans un temps imparti. Tout d'abord, nous remarquons que la transmission T_{12} , correspond bien à la fonction de transmission calculée pour un CNT métallique individuel, où 2 canaux de conduction apparaissent proche du niveau de Fermi, puis 6 lorsque la valeur de l'énergie est aux alentours de -1.5 eV. Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, l'adsorption de l'iode crée un nouvel état électronique proche du niveau de Fermi. Dans le cas où les tubes sont parallèles, aucune différence majeure entre les graphes n'est constatée, avant et après adsorption de la molécule. L'intervention d'une molécule d'iode isolée n'améliore donc pas le transport inter-tubes dans les fibres de CNTs alignés.

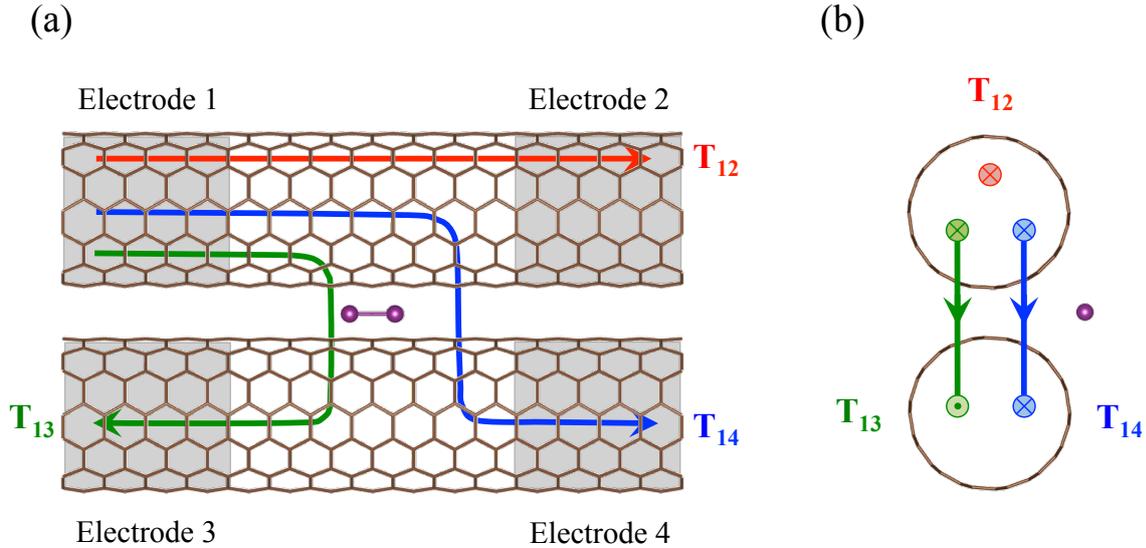


FIGURE 4.16 – Vue de dessus (a) et latéral (b) de deux CNTs armchair (7,7) parallèles, contenant : quatre électrodes à base de CNT 1, 2, 3 et 4 contenant chacune 112 C et une zone de diffusion de 392 C et une molécule de I_2 . Le parcours des électrons (représenté par les flèches) varie selon l'application d'une différence de potentiel, entre les électrodes : 1-2, 1-3 et 1-4, permettant de déterminer la fonction de transmission associée T_{12} , T_{13} et T_{14} .

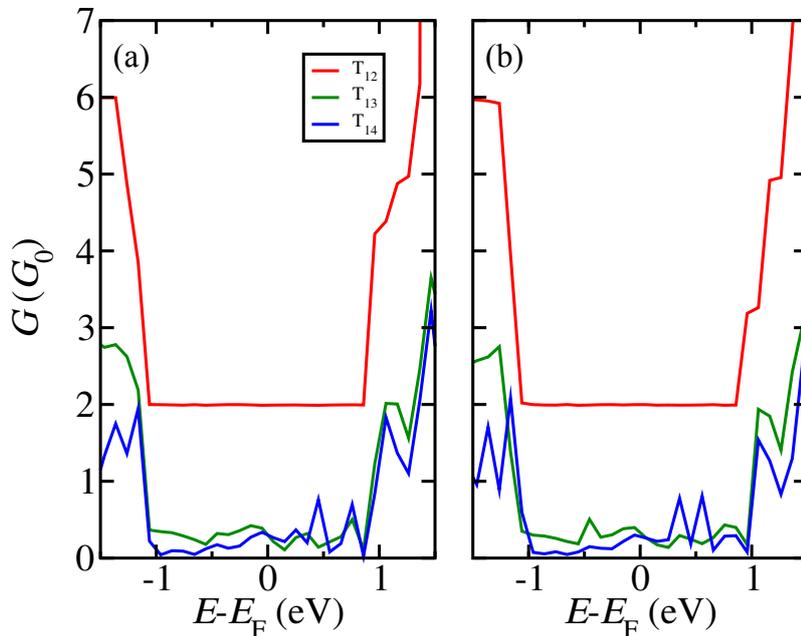


FIGURE 4.17 – Transmission de deux CNTs (7,7) parallèles, (a) non dopés et (b) dopés avec une molécule d'iode pontante. T_{12} , T_{13} et T_{14} représentent la transmission lorsque les électrons circulent respectivement entre les électrodes : 1-2, 1-3 et 1-4.

4.4 Dépendance en température et en courant des spectres Raman

L'élévation d'un courant dans un matériau s'accompagne par un échauffement de celui-ci, qui peut être sondé à l'aide de la spectroscopie Raman. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, un fort courant entraîne la désorption des molécules, qui est induit par effet Joule. Le signal Raman est sensible à la température du réseau du matériau et en outre il a été utilisé pour sonder les phonons chauds, *i.e.*, les phonons hors équilibres. [41, 42] En effet l'intensité du pic anti-Stokes de la bande G augmente alors que la fréquence est moins affectée par le chauffage. Ainsi la spectroscopie Raman peut être utilisée pour obtenir des informations sur la limitation d'une forte densité de courant dans la fibre DWCNTs, mais aussi pour déterminer la température locale à sa surface. Pour ce travail nous avons utilisé une énergie d'excitation laser $E_{\text{laser}} = 2.18$ eV, *i.e.* un rayon lumineux jaune de longueur d'onde 568 nm. Cette nouvelle excitatrice rentre en résonance avec les mêmes chiralités étudiées précédemment mais permet d'obtenir de meilleurs signaux Raman localisés dans le domaine anti-Stokes, qui feront l'objet d'une étude par la suite. De plus, chaque expérience a été réalisée au minimum cinq fois pour permettre statistiquement de minimiser la barre des incertitudes.

4.4.1 Dépendance en température

Pour déterminer la température du réseau T_L en fonction du courant émis, nous devons dans un premier temps obtenir la dépendance en température des phonons de la bande G , $d\omega_G/dT$. La Figure 4.18.(a) montre les spectres Raman de la composante de la bande G pour diverses températures de réseau, T_L , allant de 20°C à 200°C. Comme nous le constatons, T_L augmente lorsque la fréquence de la bande G diminue. Ce phénomène est clairement observable sur la Figure 4.18.(b), représentant ω_G en fonction de la température du réseau T_L . Par le biais d'une régression linéaire (représentée en rouge), le rapport $d\omega_G/dT_L = -0.020 \pm 0.002$ cm⁻¹.K⁻¹. Cette valeur est identique à celle reportée dans la Référence [42].

D'autre part, le rapport entre les intensités anti-Stokes et Stokes permet d'obtenir des informations sur la température du réseau. La Figure 4.19 montre les spectres Raman de la bande G de la fibre de DWCNTs, appartenant au domaine anti-Stokes (à gauche) et Stokes (à droite), pour différentes valeurs de température du réseau T_L , 60°C, 90°C et 160°C. Pour

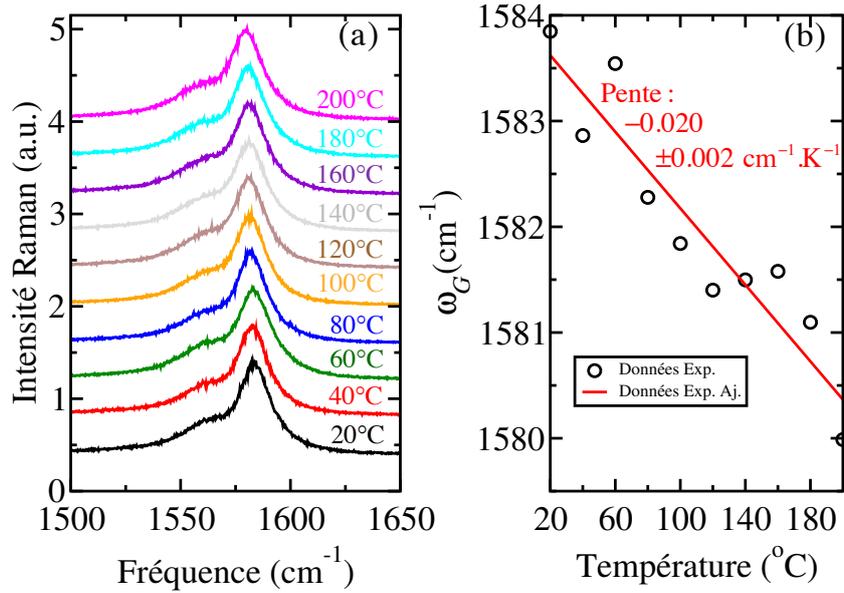


FIGURE 4.18 – (a) Spectres Raman d’une fibre de DWCNTs, à diverses températures de réseau, T_L , entre 20°C et 200°C , dans la gamme des fréquences de la bande G du domaine Stokes. Les spectres sont décalés horizontalement pour plus de clarté. (b) Décalage en fréquence de la bande G Raman, ω_G , en fonction de la température du réseau, T_L . Les données correspondent à une fonction linéaire avec une pente $d\omega_G/dT_L = -0.020 \pm 0.002 \text{ cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (ligne rouge).

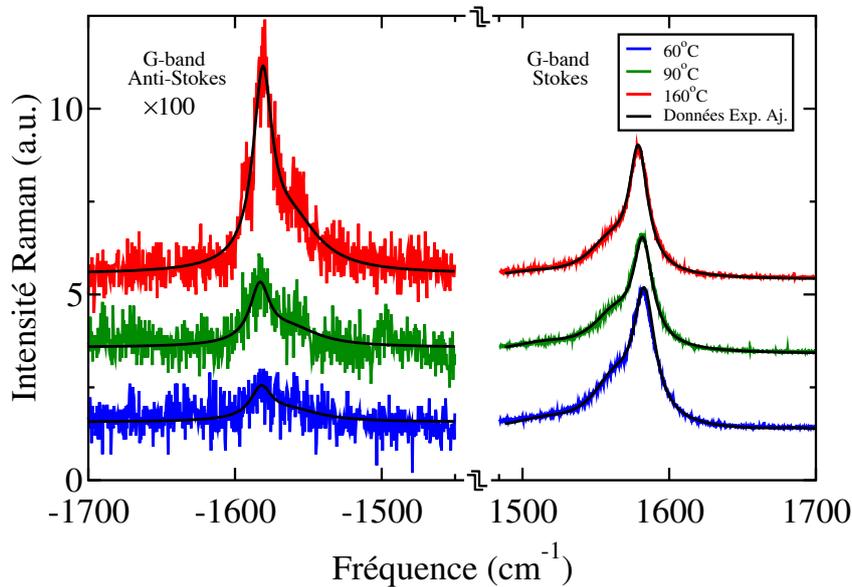


FIGURE 4.19 – Partie anti-Stokes (à gauche) et Stokes (à droite) des spectres Raman de la bande G d’une fibre de DWCNT chauffée à l’aide d’un thermostat à 60°C (spectres bleu), 90°C (spectres vert) et 160°C (spectres rouge). Pour une meilleure visibilité, les spectres anti-Stokes sont multipliés par un facteur 100. Les données ont été ajustées numériquement avec une constante et deux fonctions Lorentziennes (lignes noires).

une meilleure visibilité, les spectres associés à la partie anti-Stokes sont multipliés par un facteur 100. On remarque que l'intensité et la largeur des pics dans le domaine anti-Stokes croissent rapidement lorsque T_L augmente, tandis que les bandes G liées à la partie Stokes se décalent légèrement vers les basses énergies. Le rapport entre les intensités anti-Stokes et Stokes permet d'obtenir des informations sur la température de la population des phonons. En effet, dans le processus anti-Stokes, un phonon qui est déjà présent est annihilé et transfère son énergie au photon entrant. Son intensité est proportionnelle à la population initiale de phonons, contrairement au processus Stokes dans lequel un nouveau phonon est créé, comme l'illustre la Figure 4.20.

Plus précisément, en comparant le rapport des intensités anti-Stokes sur Stokes, I_{aS}/I_S , sur deux différentes températures du réseau, $T_{L,1} = T_0$ et $T_{L,2} = T_0 + \Delta T_L$, on peut déterminer l'augmentation de température des phonons entre chaque situation. En supposant la statistique de Bose-Einstein, on peut écrire que l'augmentation de la température des phonons suit l'équation suivante :

$$\Delta T_{S/aS} = \frac{1}{\frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{E_{\text{phonon}}} \ln \left(\frac{(I_{aS}/I_S)_{T_0 + \Delta T_L}}{(I_{aS}/I_S)_{T_0}} \right)}, \quad (4.7)$$

où E_{phonon} est l'énergie du phonon de la bande G et k_B est la constante de Boltzmann. Notons que nous avons supposé que l'effet ΔE_{ii} est négligeable, *i.e.*, qu'il n'y a aucun changement provenant de la modulation de la sensibilité électronique dû au déplacement atomique. En utilisant l'Equation 4.7, nous obtenons que $\Delta T_{S/aS} = (108 \pm 15)^\circ\text{C}$, lorsque $\Delta T_L = 160^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C} = 100^\circ\text{C}$ et que $\Delta T_{S/aS} = (68 \pm 15)^\circ\text{C}$, lorsque $\Delta T_L = 160^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C} = 70^\circ\text{C}$. Par conséquent, nous pouvons conclure que $\Delta T_{S/aS} = \Delta T_L$, la température des phonons déduite à partir de l'Equation 4.7. Deplus, cette température est en accord avec celle du réseau T_L , déduite de la fréquence de la bande G , illustré auparavant.

4.4.2 Dépendance en courant

Par la suite, nous avons analysé la dépendance en courant de la fréquence de la bande G . La Figure 4.21.(a) montre les spectres de la bande G pour différents courants allant de 0 à 80 mA. Lorsque le courant augmente, la fréquence de la bande G , ω_G diminue ce qui est résumé à la Figure 4.21.(b). Nous observons un comportement quadratique du courant. Ce résultat est en accord avec l'étude faite sur les fibres composées de DWCNTs. La fréquence ω_G , peut pour chaque valeur de courant être associée à une température grâce à la relation établie ci-dessus à la Figure 4.18.(b), *i.e.*, $d\omega_G/dT_L$. Plus précisément, nous constatons que

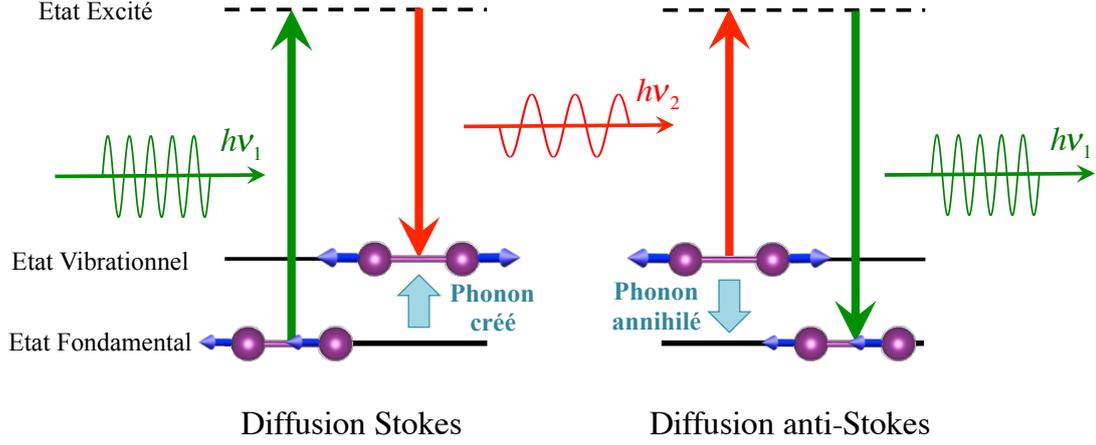


FIGURE 4.20 – Représentation des processus Raman de diffusion Stokes et anti-Stokes. (i) La diffusion Stokes : une particule (ici I_2) localisée dans son état fondamental, adsorbe un photon, d'énergie $h\nu_1$, lui permettant d'accéder à un état virtuel. Puis la molécule a le choix de revenir directement dans son état fondamental (diffusion Rayleigh) soit dans un état vibrationnel, tout en émettant un nouveau photon d'énergie $h\nu_2$. La différence d'énergie permet la création d'un nouveau phonon dont un mode vibrationnel est représenté par les flèches bleues. (ii) La diffusion anti-Stokes : à l'inverse, un phonon déjà présent est annihilé et transfère son énergie au photon entrant. La particule se retrouve dans son état fondamental.

$\Delta T(\omega_G)_{0 \rightarrow 80 \text{ mA}}$ est égale à 135 ± 10 K lorsque le courant augmente de 0 à 80 mA.

D'autre part, le rapport des intensités Stokes/anti-Stokes, I_S/I_{aS} , peut être utilisé pour calculer la température des phonons du système, $T_{S/aS(i)}$. La création de phonons hors équilibre appartenant aux modes G sont créés lorsqu'un courant circule dans la fibre, $T_{S/aS(i)} > T_L$, sinon les phonons sont à l'équilibre si $T_{S/aS(i)} = T_L$. La température $T_{S/aS(i)}$ de la fibre en présence d'un courant i est donnée par l'équation :

$$T_{S/aS(i)} = \frac{1}{\frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{E_{\text{phonon}}} \ln \left(\frac{(I_{aS}/I_S)_i}{(I_{aS}/I_S)_{i_0}} \right)}, \quad (4.8)$$

où T_0 est la température des phonons lorsque $i = i_0 = 0$ mA. En utilisant cette équation, nous définissons la variation de température hors équilibre, $\Delta T_{\text{non-eq}(i)} = T_{S/aS(i)} - T_0$. Habituellement les modes RBM associées aux modes G sont utilisés pour déterminer la température du réseau et la température des phonons chauds. [43] Même s'il est clair que ces deux informations sont contenues dans la bande G , ceci n'a jamais été utilisé précédemment. Comme les DWCNTs sont contenus dans la fibre, *i.e.*, sans contact thermique externe, cette stratégie devient possible. La Figure 4.22 montre les spectres de la bande G appartenant à la partie Stokes et anti-Stokes, pour un courant dans la fibre de 0 mA (80 mA) représentée

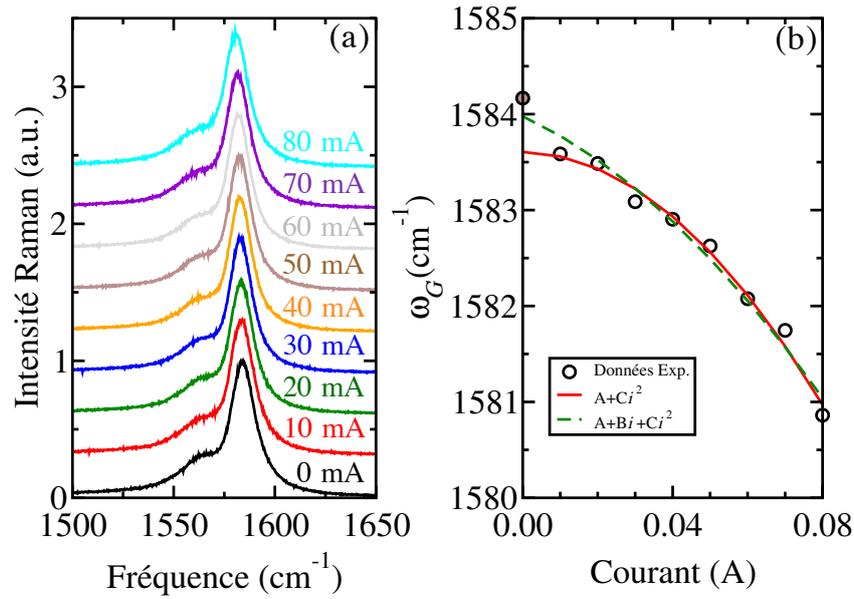


FIGURE 4.21 – (a) Spectres Raman d’une fibre de DWCNTs, traversée par divers courants, i , entre 0 mA et 80 mA, dans la gamme de la bande G du domaine Stokes. Les spectres sont décalés horizontalement pour plus de clarté. (b) Décalage en fréquence de la bande G Raman, ω_G , en fonction du courant. Les données correspondent à une fonction quadratique, avec (ligne verte en pointillée) et sans (ligne rouge) la première valeur à 0 mA.

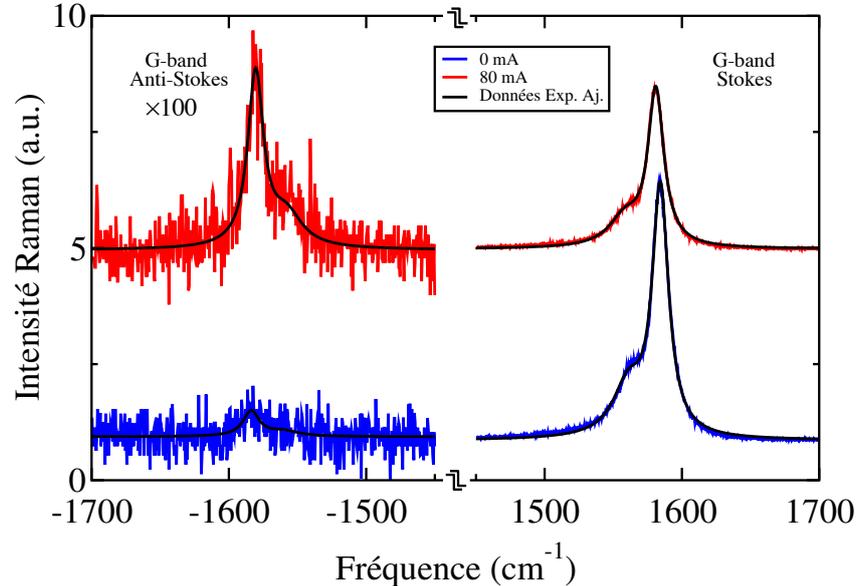


FIGURE 4.22 – Partie anti-Stokes (à gauche) et Stokes (à droite) des spectres Raman de la bande G d’une fibre de DWCNT traversée par un courant de 0 mA (spectres bleu) et 80 mA (spectres rouge). Pour une meilleure visibilité, les spectres anti-Stokes sont multipliés par un facteur 100. Les données ont été ajustées numériquement avec une constante et deux fonctions Lorentziennes (lignes noires).

en bleu (rouge), ainsi que les courbes ajustées en utilisant une fonction constante et deux lorentziennes (représentées en trait plein noir).

Lorsque nous augmentons la densité de courant jusqu'à $2.27 \times 10^8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, nous trouvons que $\Delta T_{\text{non-eq}(i)} = 132 \pm 30 \text{ K}$. Cette valeur est comparable à l'augmentation de la température du réseau induit par le courant, calculée précédemment, $\Delta T(\omega_G)_{0 \rightarrow 80 \text{ mA}} = 135 \pm 10 \text{ K}$, mesurée à partir de la dépendance entre la température et la fréquence de la bande G . Cette égalité entre ces deux variations de température prouve que nous n'observons pas la création de phonons chauds, lorsque le courant circule dans la fibre.

4.4.3 Température moyenne volumique et surfacique

Pour finir, nous cherchons à déterminer la température de la fibre par le biais de mesures de transport. La dépendance en température de la résistivité, représentée à la Figure 4.23, a été mesurée pour la fibre de DWCNTs dédopée. L'échantillon a été uniformément chauffé à l'aide d'un dispositif de chauffage contrôlé, puis il a été refroidi naturellement. Nous notons que la résistivité augmente linéairement par rapport à la température, suivant l'équation $\rho = \alpha T + \beta$, où une régression linéaire nous permet d'obtenir la valeur des coefficients $\alpha = 1.09 \times 10^{-9} \text{ }\Omega\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$, $\beta = 5.42 \times 10^{-7} \text{ }\Omega\cdot\text{m}$. Associé à la résistance de la fibre pour une densité de courant de $2.27 \times 10^8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, nous en déduisons que la fibre subit une augmentation température, égale à $260 \pm 5 \text{ K}$. Si nous comparons cette valeur avec celle obtenue précédemment, par le biais de la méthode Raman, une différence notable de 125 K apparaît. Cet écart est directement lié à la valeur maximale de la profondeur de pénétration du laser dans l'échantillon.

Dans l'air, la température de surface de la fibre est réduite du fait d'un échange de chaleur par convection avec l'environnement. De plus, la profondeur de pénétration du laser peut être estimée à partir du coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}, \quad (4.9)$$

où λ est la longueur d'onde du laser, soit ici égale à 568 nm (2.18 eV) et κ le coefficient d'extinction. En modélisant les faisceaux de nanotubes par un graphite Bernale, nous en déduisons d'après les calculs DFT effectués dans le chapitre 1, que la valeur du coefficient d'extinction κ est égale à 1.5 lorsque l'énergie de l'excitatrice est de 2.18 eV . Ce résultat est cohérent avec la valeur 1.3 obtenue par Blake *et al.* [44]. Ainsi la profondeur de pénétration

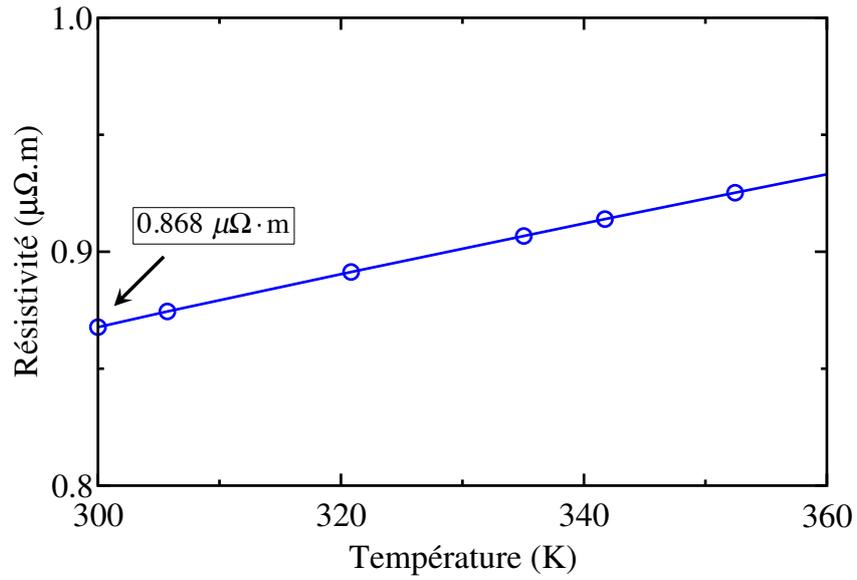


FIGURE 4.23 – Résistivité en fonction de la température de la fibre DWCNTs dédopée. La résistivité de la fibre à température ambiante est indiquée.

du laser sur la fibre de DWCNTs peut être estimée approximativement égale à $\alpha^{-1} = 30$ nm. Par conséquent, sachant que le diamètre de la fibre est égal à $21.2 \mu\text{m}$, la température déterminée par spectroscopie Raman est la température moyenne de surface, tandis que celle calculée *via* des mesures de transport est la température moyenne volumique de la fibre.

4.5 Conclusion

Ce dernier chapitre met en avant une nouvelle méthode permettant de déterminer, par le biais de la spectroscopie Raman, le décalage du niveau de Fermi d'une fibre composée de DWCNTs hautement alignés et dopées, soit avec de l'acide chlorosulfonique HSO_3Cl , soit avec de l'iode I_2 . Cette méthode repose sur une décomposition typique du spectre Raman de la bande G , où quatre bandes G^+ et G^- associées aux tubes internes et externes des DWCNTs, donne accès à la valeur de porteur de charge transféré par atome de carbone. Cependant ce dopage induit un décalage en fréquence de toutes les bandes, connu pour provenir de la contribution des contractions des longueurs C–C et de la contribution adiabatique. L'utilisation de DWCNTs permet de découpler ces deux effets, car les tubes internes sont seulement affectés par la modification des longueurs C–C. Par la suite, nous démontrons que cette valeur de transfert de charge peut être, pour les CNTs de gros diamètres, reliée à la valeur du déplacement du niveau de Fermi. Dans le cas de la fibre dopée au HSO_3Cl et au I_2 , le décalage du niveau de Fermi est égal respectivement à -0.7 eV et -1.1 eV. Ainsi, un dopage plus important est observé dès lors que la fibre est dopée à l'iode. Nous supposons que ce fort transfert de charges se produit lors de la formation de polyiodure et plus précisément de l'anion iodure. Ces résultats combinés à des calculs de transport électronique, donnent accès au nombre de canaux de conduction, ce qui conduit à l'obtention du facteur d'amélioration de la conductivité. Dans le cas de l'acide chlorosulfonique et de l'iode, la conductance électrique de la fibre DWCNTs augmente respectivement d'un facteur 5 et 6. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues expérimentalement *via* des mesures de résistivité.

Comme il est observé lors des mesures de résistivité, la circulation d'un fort courant engendre la désorption des molécules dopantes et donc une augmentation de la résistivité de la fibre. En utilisant deux méthodes indépendantes issues de la spectroscopie Raman, le décalage en fréquence et le rapport des intensité Stokes/anti-Stokes, nous estimons qu'une augmentation de la température de surface de la fibre de l'ordre de 135 K, est induite par une densité de courant de 2.27×10^8 A·m⁻². La première méthode donne directement accès à la température du réseau tandis que la seconde vient s'ajouter à la température des phonons chauds, *i.e.*, les phonons hors-équilibre. Aucune différence de température n'est observée entre ces deux méthodes Raman, ce qui signifie que le courant n'est pas assez fort pour créer des phonons chauds. Cette température de surface est comprise entre la température ambiante de l'air en contact avec la fibre et la température moyenne volumique déterminée par le

changement de résistivité qui est égale à 260 K.

Ainsi, ce travail a permis de mettre en valeur la détermination et la caractérisation de la conductivité électrique d'une fibre de DWCNTs dopée, en combinant les effets de dopage et de transport électrique.

Bibliographie

- [1] C. Dekker et al. Carbon nanotubes as molecular quantum wires. *Physics Today*, 52 :22–30, 1999.
- [2] Z. Yao, C. L. Kane, and C. Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13) :2941, 2000.
- [3] N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentalovich, 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(6116) :182–186, 2013.
- [4] Y. Ryu, L. Yin, and C. Yu. Dramatic electrical conductivity improvement of carbon nanotube networks by simultaneous de-bundling and hole-doping with chlorosulfonic acid. *Journal of Materials Chemistry*, 22(14) :6959–6964, 2012.
- [5] S. Mesgari, Y. F. Poon, Y. Wang, Y. X. Thong, J. Wang, and Mary B. C.-P. Polymer removal from electronic grade single-walled carbon nanotubes after gel electrophoresis. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(41) :6813–6823, 2013.
- [6] X. Wang, N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentalovich, M. Pasquali, and J. Kono. High-ampacity power cables of tightly-packed and aligned carbon nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 24(21) :3241–3249, 2014.
- [7] W. Zhou, S. Xie, L. Sun, D. Tang, Y. Li, Z. Liu, L. Ci, X. Zou, G. Wang, P. Tan, et al. Raman scattering and thermogravimetric analysis of iodine-doped multiwall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 80(14) :2553–2555, 2002.
- [8] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R. E. Smalley. Evidence for

- charge transfer in doped carbon nanotube bundles from raman scattering. *Nature*, 388(6639) :257–259, 1997.
- [9] D. Mann, E. Pop, J. Cao, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai. Thermally and molecularly stimulated relaxation of hot phonons in suspended carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(4) :1502–1505, 2006.
- [10] L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. A. Davis, W. Zhou, J. Sulpizio, Y. Wang, R. Booker, J. Vavro, C. Guthy, et al. Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers. *Science*, 305(5689) :1447–1450, 2004.
- [11] Y. Zhao, J. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, and E. V. Barrera. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Scientific Reports*, 1, 2011.
- [12] P. T. Araujo, S. K. Doorn, S. Kilina, S. Tretiak, E. Einarsson, S. Maruyama, H. Chacham, M. A. Pimenta, and A. Jorio. Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 98(6) :067401, 2007.
- [13] A. Jorio, C. Fantini, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, G. G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, et al. Linewidth of the raman features of individual single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 66(11) :115411, 2002.
- [14] O. Dubay, G. Kresse, and H. Kuzmany. Phonon softening in metallic nanotubes by a peierls-like mechanism. *Physical Review Letters*, 88(23) :235506, 2002.
- [15] H. Telg, M. Fouquet, J. Maultzsch, Y. Wu, B. Chandra, J. Hone, T. F. Heinz, and C. Thomsen. G[−] and G⁺ in the raman spectrum of isolated nanotube : A study on resonance conditions and lineshape. *Physica Status Solidi (B)*, 245(10) :2189–2192, 2008.
- [16] H. Telg, J. G. Duque, M. Staiger, X. Tu, F. Henrich, M. M. Kappes, M. Zheng, J. Maultzsch, C. Thomsen, and S. K. Doorn. Chiral index dependence of the G⁺ and G[−] raman modes in semiconducting carbon nanotubes. *ACS Nano*, 6(1) :904–911, 2011.
- [17] G. Chen, S. Bandow, E. R. Margine, C. Nisoli, A. N. Kolmogorov, V. H. Crespi, R. Gupta, G. U. Sumanasekera, S. Iijima, and P. C. Eklund. Chemically doped double-walled carbon nanotubes : Cylindrical molecular capacitors. *Physical Review Letters*, 90(25) :257403, 2003.

-
- [18] P. Puech, H. Hubel, D. J. Dunstan, R. R. Bacsa, C. Laurent, and W. S. Bacsa. Discontinuous tangential stress in double wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 93(9) :095506, 2004.
- [19] J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. Papagelis, K. S. Andrikopoulos, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura, S. Ves, and G. A. Kourouklis. Pressure screening in the interior of primary shells in double-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71(12) :125404, 2005.
- [20] P. Puech, A. Ghandour, A. Sapelkin, C. Tinguely, E. Flahaut, D. J. Dunstan, and W. Bacsa. Raman g -band in double-wall carbon nanotubes combining p doping and high pressure. *Physical Review B*, 78(4) :045413, 2008.
- [21] D. I. Levshov, T. Michel, R. Arenal, H. N. Tran, T. X. Than, M. Paillet, Y. I. Yuzyuk, and J.-L. Sauvajol. Interlayer dependence of g -modes in semiconducting double-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(40) :23196–23202, 2015.
- [22] D. E. Nixon and G. S. Parry. The expansion of the carbon-carbon bond length in potassium graphites. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 2(10) :1732, 1969.
- [23] C. T. Chan, W. A. Kamitakahara, K. M. Ho, and P. C. Eklund. Charge-transfer effects in graphite intercalates : *Ab initio* calculations and neutron-diffraction experiment. *Physical Review Letters*, 58(15) :1528, 1987.
- [24] M. Hanfland, H. Beister, and K. Syassen. Graphite under pressure : Equation of state and first-order raman modes. *Physical Review B*, 39 :12598–12603, Jun 1989.
- [25] P. Puech, T. Hu, A. Sapelkin, I. C. Gerber, V. Tishkova, E. Pavlenko, B. Levine, E. Flahaut, and W. Bacsa. Charge transfer between carbon nanotubes and sulfuric acid as determined by raman spectroscopy. *Physical Review B*, 85(20) :205412, 2012.
- [26] M. Lazzeri and F. Mauri. Nonadiabatic kohn anomaly in a doped graphene monolayer. *Physical Review Letters*, 97(26) :266407, 2006.
- [27] L.-C. Yin, H.-M. Cheng, R. Saito, and M. S. Dresselhaus. Fermi level dependent optical transition energy in metallic single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 49(14) :4774–4780, 2011.
- [28] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391(6662) :59–62, 1998.

- [29] K. Stachulec and A. Stachulec. Kubo formalism for the electrical conductivity of thin wires. *Physica Status Solidi (B)*, 92(2) :K117–K122, 1979.
- [30] M. Di Ventra. *Electrical transport in nanoscale systems*, volume 14. Cambridge University Press Cambridge, 2008.
- [31] M. B. Nardelli. Electronic transport in extended systems : Application to carbon nanotubes. *Physical Review B*, 60 :7828–7833, Sep 1999.
- [32] H. Ishii, N. Kobayashi, and K. Hirose. Order-n electron transport calculations from ballistic to diffusive regimes by a time-dependent wave-packet diffusion method : Application to transport properties of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 82(8) :085435, 2010.
- [33] S. Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997.
- [34] S. Roche, J. Jiang, F. Triozon, and R. Saito. Quantum dephasing in carbon nanotubes due to electron-phonon coupling. *Physical Review Letters*, 95(7) :076803, 2005.
- [35] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*, 65 :165401, Mar 2002.
- [36] J.-Y. Park, S. Rosenblatt, Y. Yaish, V. Sazonova, H. Üstünel, S. Braig, T. A. Arias, P. W. Brouwer, and P. L. McEuen. Electron-phonon scattering in metallic single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 4(3) :517–520, 2004.
- [37] F. Triozon, S. Roche, A. Rubio, and D. Mayou. Electrical transport in carbon nanotubes : Role of disorder and helical symmetries. *Physical Review B*, 69(12) :121410, 2004.
- [38] C. Adessi, S. Roche, and X. Blase. Reduced backscattering in potassium-doped nanotubes : *Ab initio* and semiempirical simulations. *Physical Review B*, 73(12) :125414, 2006.
- [39] M. Lazzeri and F. Mauri. Coupled dynamics of electrons and phonons in metallic nanotubes : Current saturation from hot-phonon generation. *Physical Review B*, 73(16) :165419, 2006.
- [40] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson. Electron transport and hot phonons in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(23) :236802, 2005.

- [41] A. W. Bushmaker, V. V. Deshpande, M. W. Bockrath, and S. B. Cronin. Direct observation of mode selective electron-phonon coupling in suspended carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(12) :3618–3622, 2007.
- [42] M. Steiner, M. Freitag, V. Perebeinos, J. C. Tsang, J. P. Small, M. Kinoshita, D. Yuan, J. Liu, and P. Avouris. Phonon populations and electrical power dissipation in carbon nanotube transistors. *Nature Nanotechnology*, 4(5) :320–324, 2009.
- [43] M. Oron-Carl and R. Krupke. Raman spectroscopic evidence for hot-phonon generation in electrically biased carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 100(12) :127401, 2008.
- [44] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6) :063124, 2007.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse contribue à l'élargissement du domaine d'application des nanomatériaux à base d'atomes de carbone. Les récentes recherches ont montré que l'amélioration des propriétés électroniques de ces nanostructures peuvent être réalisées par l'intercalation ou l'adsorption d'espèces chimiques non-covalentes. Les faibles interactions qui règnent entre les dopants et le substrat, offrent la possibilité de modifier les propriétés électroniques du matériau carboné sans perturber sa structure électronique, grâce à un transfert de charge. Parmi les constituants dopants reportés dans la littérature, le potassium, l'iode et les super-acides conduisent à d'excellents résultats, où un fort transfert de charge est observé. En général, ces conclusions sont obtenues au terme d'un travail empirique, ne permettant pas d'expliquer clairement comment s'opère le mécanisme de dopage ou de connaître la marge de progression en conductivité, comme cela est le cas pour certains composites thermoplastiques chargés en CNTs. D'autre part, la conception de fils conducteurs à base de CNTs hautement alignés est réalisable en passant par une phase nématique, correspondante au cas des tubes en solution avec de l'acide chlorosulfonique. Ce matériau, intrinsèquement dopé, possède une excellente capacité de conduction qui peut être liée à la nature et à l'alignement des CNTs ou encore au dopage. Par la suite, partant d'une fibre recuite, si cette dernière est dopée à l'iode, une amélioration importante de ses propriétés électriques est mise en évidence.

Pour clarifier l'origine de toutes ces améliorations et quantifier le transfert de charge issu d'un dopage non-covalent, un travail théorique basé sur la méthode DFT combiné à une étude expérimentale par le biais d'analyses en spectroscopie Raman ont été réalisés. Nos premiers résultats sur l'étude du transfert électronique des matériaux carbonés dopés, montrent que nous pouvons classer les mécanismes de dopage étudiés selon deux catégories : un transfert électronique direct et celui induit par une réaction chimique.

Issu de la première catégorie, l'intercalation des atomes de potassium modifie le niveau de

Fermi. Un fort transfert de charge de type n est constaté dès lors que la nanostructure de graphite est en contact avec ces atomes. De même, l'adsorption de la molécule de benzylviologène sur un CNT, révèle être un excellent dopant de type n . Dans le cas de molécules halogénées, tel que l'iode, adsorbées sur une monocouche de graphène, une étude thermodynamique et vibrationnelle, centrée sur les énergies d'adsorption et de Gibbs a été abordée. Elle révèle qu'une augmentation progressive du taux de recouvrement des molécules engendre dans un premier temps une transition de phase, du mode perpendiculaire vers un mode parallèle et se termine par la formation de complexes de polyiodure. Ces changements, induits par une réaction chimique, affectent directement la densité de porteurs de charge transférée. Cependant, si nous considérons un tel mécanisme de dopage, seule une faible quantité de porteur de charge est transférée. Ce résultat, nous laisse donc supposer que le mécanisme de formation des complexes seuls, ne suffit pas à expliquer les fortes améliorations de conductivité observée expérimentalement. Une hypothèse supplémentaire, suggérée par des données Mössbauer, est de considérer la dissociation de ces complexes, pour permettre la création de l'ion iodure, qui est à même de réceptionner plus de densité électronique et donc d'accroître la conductivité du graphène. Des résultats similaires sont obtenus dans le cas où les molécules sont adsorbées sur un CNT.

Par la suite, une étude des propriétés électroniques du CNT dopés avec des molécules d'acide sulfurique H_2SO_4 et d'acide chlorosulfonique HSO_3Cl a été effectuée. Elle révèle qu'aucun transfert de charge n'a lieu lorsque ces molécules sont adsorbées dans leur état initial. Si par contre, nous supposons une réaction d'oxydo-réduction entre la molécule super-acide et un CNT, alors un fort transfert de porteur de charge s'opère. Nous estimons que pour un très faible taux de recouvrement en molécules, le nombre de porteur de charge transféré par atome de carbone est environ égal à 0.005 et 0.006, respectivement pour l'acide H_2SO_4 et HSO_3Cl .

Dans la suite de ce travail, la spectroscopie Raman a été utilisée pour sonder les modes vibratoires des composés d'intercalation KC_8 et KC_{24} . La variation d'énergie de l'excitatrice conduit à une évolution de la signature Raman de ces matériaux. Le photon incident autorise le couplage entre un état discret, un phonon et un continuum électronique, rendant le profil de résonance asymétrique. Ce profil s'ajuste parfaitement avec des lignes de Breit-Weigner-Fano, donnant accès au facteur de couplage et plus précisément à son signe. Il en résulte que la variation de la longueur d'onde laser le modifie. Nous constatons que dans le cas du KC_8 et

du KC_{24} , ce phénomène s'opère lorsque le rayon lumineux est respectivement rouge et violet. En conséquent, la transition optique s'établit lorsque la valeur de l'énergie de l'excitatrice est deux fois supérieure au décalage énergétique associée au niveau de Fermi. Dans ce cas, la diffusion Raman permet de déterminer le déplacement du niveau de dopage.

Pour clore ce travail, la mise en évidence quantitative de l'amélioration de la conductivité électrique a été réalisée sur des fibres de CNT à double-parois, dédopées et dopées au HSO_3Cl , ainsi qu'à l'iode. En décomposant les spectres Raman du mode G et en séparant les contributions provenant des contractions de liaisons C–C et du couplage électron-phonon, nous sommes parvenus à identifier le décalage du niveau de Fermi des fibres dopées. De plus, associés à un spectre de transmission, ces résultats nous donnent accès aux nombres de canaux de conduction et d'en déduire une augmentation de la conductivité d'un facteur 5 et 8 lorsque la fibre est dopée respectivement soit au HSO_3Cl , soit au I_2 . Cependant, la circulation d'un fort courant électrique, engendre la désorption des molécules dopantes, due à une élévation de température causée par effet Joule. Ce phénomène se traduit par une diminution de la conductivité des fibres dopées. Nous en déduisons qu'à partir d'une analyse basée à la fois sur le rapport des intensités du mode G Stokes/anti-Stokes et sur le décalage en fréquence, qu'une densité de courant égale à $2.27 \times 10^8 \text{ A.m}^{-2}$, produit sur la fibre un échauffement localement de 132 K.

Ce travail de thèse, montre clairement que l'iode est un excellent candidat pour doper les nanostructures carbonées et que son utilisation est fortement conseillée dans les nanocomposites. Cependant des solutions doivent encore être apportées pour améliorer sa stabilité thermodynamique. De plus, des questions demeurent quant à la formation des ions iodure, qui *a fortiori* permettent au fil de CNTs d'acquies une valeur de conductivité électrique proche de celles des fils de cuivre.

Appendices

Annexe A

Partie Théorique

Dans cette première annexe, nous introduisons brièvement la théorie de la fonctionnelle de la densité, puis nous détaillons toutes les conditions calculatoires utilisées pour obtenir les propriétés géométriques, électroniques et de transport associées à tous les nano-systèmes étudiés tout au long de ce travail.

A.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Certains domaines de la physique et de la chimie moléculaire s'intéressent à l'étude de la structure électronique de nanomatériaux constitués de N particules. Même en considérant les noyaux comme fixes (approximation de Born-Oppenheimer), [1] la connaissance du comportement des électrons constitue un véritable défi et nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger. En effet, cette équation permet d'obtenir, à travers des termes cinétiques et d'interactions entre les électrons et les noyaux, l'énergie et les propriétés électroniques des nanostructures étudiées. Cependant, comme chaque particule interagit avec les autres, il est quasiment impossible de résoudre un tel problème.

Une première approche pour traiter un tel problème, est de considérer explicitement chaque électron dans l'équation de Schrödinger par le biais d'une fonction d'onde électronique appartenant à l'état fondamental du système, *i.e.*, l'état le plus stable. Cette fonction

d'onde décrit la probabilité de trouver un électron dans une position donnée et d'en déduire ainsi l'énergie de cet état. Toutefois cette méthode de calcul reste compliquée, d'autant plus lorsque le nombre d'électron dans le système augmente.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) [2] est une excellente alternative pour solutionner un tel problème, puisqu'elle ne dépend plus de la fonction d'onde mais d'une grandeur bien plus facile à manipuler, la densité électronique. La densité électronique, notée $\rho(\vec{r})$, est le nombre d'électrons présent par unité de volume autour de la position \vec{r} . Son intégration sur tout l'espace donné fournit le nombre d'électrons du système. Elle contient toutes les informations nécessaires permettant de décrire la structure atomique : la position et la nature des atomes. Cependant, l'obtention des propriétés électroniques des systèmes à partir de leur densité passe obligatoirement par une fonctionnelle, à savoir, une fonction F dont sa variable est une autre fonction $\rho(\vec{r})$, *i.e.*, $F[\rho(\vec{r})]$.

Le théorème de Hohenberg et Kohn, [3] démontre que l'énergie de l'état fondamental d'un système, E_0 , peut s'exprimer comme une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique de cet état, noté ρ_0 , ce à quoi il faut ajouter un terme qui dépend du potentiel d'interaction entre les électrons et les noyaux, ν_{e-n} , tel que :

$$E_0 = F[\rho_0(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r})\nu_{e-n}(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{A.1})$$

La méthode DFT consiste à substituer dans cette équation, la densité $\rho_0(\vec{r})$, jusque là inconnue, par une densité électronique $\rho(\vec{r})$ choisie arbitrairement, donnant ainsi accès à une énergie E supérieure à E_0 . Par la suite, une procédure itérative permet d'aboutir à la valeur minimale de la densité électronique, $\rho_0(\vec{r})$, et donc d'obtenir l'énergie de l'état fondamentale associée E_0 . Cependant l'application de ce procédé nécessite avant tout la construction de la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, qui doit inclure la composante de l'énergie d'interaction entre les électrons ainsi que la composante de l'énergie associée au mouvement des électrons, tous deux, dépendantes de la densité électronique.

La plus simple d'entre elles à calculer est la composante des interactions entre électrons, *i.e.*, la répulsion électrostatique. Cette partie est exacte et elle s'obtient par le biais d'une analogie avec la répulsion entre deux charges ponctuelles. Ainsi le terme de répulsion, U ,

entre deux densités électroniques s'obtient par :

$$U[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2, \quad (\text{A.2})$$

où \vec{r}_1 et \vec{r}_2 représentent respectivement la position des deux électrons et r_{12} est la distance de séparation entre eux.

La dernière composante associée au mouvement des électrons, *i.e.*, à la partie cinétique de l'énergie, est plus difficile à décrire en terme de densité électronique. En effet, cette énergie doit tenir compte de la nature de la particule et dans ce cas présent de l'électron. Sachant que ce dernier est un fermion, il doit satisfaire le principe de Pauli, où deux électrons de même spin ne peuvent coexister dans le même état quantique. Pour s'affranchir de cet effet, Kohn et Sham [4] proposent de reformuler le problème en supposant un système fictif. Les N fermions n'interagissent plus entre eux mais ils évoluent dans un potentiel effectif, ce qui permet de traiter ces particules individuellement. Ils simplifient le problème à un corps. L'énergie cinétique associée à ce nouveau système diffère de celle du système réel, mais permet d'être exprimée en fonction d'orbitales, ϕ_i , que nous relierons à la densité électronique. Ainsi l'énergie cinétique, T , de ce système fictif s'écrit :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\vec{\nabla} \phi_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r}, \quad (\text{A.3})$$

avec

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (\text{A.4})$$

Pour clore la construction de la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, il suffit de rajouter une dernière composante, celle qui inclut la partie des effets quantiques de l'interaction des électrons et la différence entre l'énergie cinétique du véritable système et celle du système fictif. Cette énergie est appelée énergie d'échange et de corrélation, noté $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ s'écrit :

$$F[\rho(\vec{r})] = U[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (\text{A.5})$$

L'énergie du système dans l'approche de Kohn-Sham s'écrit alors comme :

$$E = T[\rho(\vec{r})] + U[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r}) \nu_{e-n}(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{A.6})$$

La méthode DFT, permet donc d'obtenir l'énergie de l'état fondamental du système, en réduisant un problème à N corps en interaction, à un problème à une particule évoluant dans un potentiel moyen. Cette méthode est fondée sur une théorie exacte, toutefois des approximations sont toujours nécessaires, car l'énergie d'échange et de corrélation reste une inconnue. [5]

La sélection du niveau d'approximation se fait en choisissant une fonctionnelle d'échange et de corrélation qui dépend des matériaux étudiés. Le critère de sélectivité compare la valeur du résultat théorique obtenu, associé à la propriété physico-chimie étudiée, à celle observée expérimentalement. La différence entre ces deux valeurs doit être alors minimale pour que la fonctionnelle soit utilisée. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont classées de la façon suivante :

- LDA approximation de la densité locale (*local density approximation*), [4] qui décrit localement la densité,
- GGA approximation des gradients généralisée (*generalized gradient approximation*), [6] incluant un gradient de densité,
- méta-GGA, [7] incluant une dépendance de la densité de l'énergie cinétique,
- hybride, [8] incluant une partie d'échange basée sur les orbitales occupées,
- non-locale, [9, 10] incluant une dépendance sur les orbitales inoccupées.

Dans notre cas, nous étudions des systèmes carbonés physisorbés où les interactions de van der Waals et plus précisément les effets de dispersion entre des multi-pôles induits (forces de London) doivent être pris en compte. Parmi les différentes méthodes disponibles pour inclure les forces de van der Waals au sein de la DFT, nous nous concentrons ici principalement sur la classe des fonctionnelles non-locales de van der Waals implémentées par Dion *et al.* [9] L'originale fonctionnelle d'échange et de corrélation Dion *et al.*, généralement connue sous l'abréviation vdW-DF est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x^{\text{revPBE}}[\rho(\vec{r})] + E_c^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] + E_c^{\text{nl}}[\rho(\vec{r})]. \quad (\text{A.7})$$

Le terme $E_x^{\text{revPBE}}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange obtenue avec la fonctionnelle revPBE. [11] Le terme $E_c^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})]$ est l'approximation de la densité locale (LDA) de corrélation (interaction courte portée) et $E_c^{\text{nl}}[\rho(\vec{r})]$ est le terme de corrélation non-local (interaction longue portée)

qui tient compte des interactions de van der Waals et qui est de la forme :

$$E_c^{\text{nl}}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho(\vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2. \quad (\text{A.8})$$

Le kernel $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ représente une fonction des densités d'électrons incluant leurs gradients au niveau des sites \vec{r}_1 et \vec{r}_2 . [9] En 2010, Lee *et al.* proposent une nouvelle version de la vdW-DF, connue sous le nom de vdW-DF2. [12] Cette version utilise une fonctionnelle d'échange modifiée Perdew Wang 86 (PW86) [13, 14] et une nouvelle dépendance au gradient de l'énergie de corrélation non-locale. Puis pour améliorer la vdW-DF, Klimeš *et al.* développent des fonctionnelles de van der Waals : Becke88 optimisée (optB88-vdW), Becke86 optimisée (optB86b-vdW) et Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) optimisée (optPBE-vdW), qui se différencient de la fonctionnelle Dion *et al.* seulement au niveau du terme d'échange. [15, 16]

Pour finir, le théorème de Hellmann-Feynman [17] montre que l'obtention des forces quantiques sur chaque atome, s'obtient directement en dérivant l'énergie du système. La plupart des applications utilisant les fonctionnelles vdW-DF ne sont pas auto-cohérentes (*non self-consistent*) et l'approche utilisée pour déterminer les corrections post-DFT se fait à partir de l'énergie totale de la structure fixe. Dans le calcul des forces de Hellmann-Feynman utilisé pour optimiser la structure du système, une version auto-cohérente du système vdW-DF est nécessaire. Pour pallier ce problème, une version auto-cohérente non-locale [18] apparaît dans les équations de Kohn-Sham au niveau du potentiel d'échange et de corrélation $V_c^{\text{nl}}(\vec{r}) = \delta E_c^{\text{nl}}[\rho(\vec{r})]/\delta\rho(\vec{r})$.

A.2 Implémentation de la DFT

Tous nos calculs DFT ont été réalisés à l'aide du code VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [19–22] et du code SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [23]. Ces codes permettent de calculer les structures électroniques des systèmes moléculaires et des solides dans des conditions aux limites périodiques en 3 dimensions.

Le code VASP est implémenté sur une base d'ondes planes pour décrire les électrons de valence. L'énergie seuil (*cut-off energy*) permettant de décrire la base d'ondes planes est choisie de façon à réduire les approximations énergétiques tout en limitant le temps de calcul. Dans notre cas, nous traçons l'énergie totale d'une couche de graphène, contenant

deux atomes de carbone dans sa maille primitive, en fonction du seuil d'énergie. Le graphe est représenté à la Figure A.1. Nous constatons qu'une énergie seuil minimale de 400 eV est nécessaire pour minimiser les fluctuations énergétiques du système, et donc, permet de considérer une incertitude énergétique d'environ ± 10 meV sur nos systèmes étudiés. Nous avons relaxé toutes les géométries de nos nanostructures jusqu'à ce que toutes les forces qui agissent sur les atomes soient inférieures à $0.01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Par la suite, cela nous a permis d'obtenir la structure de bandes, la densité d'états (DOS), le transfert de charges et les fréquences vibrationnelles de nos systèmes.

Le code SIESTA est quant à lui implémenté sur une base d'orbitales atomiques pour décrire les électrons de valence. [24] Dans notre cas nous avons toujours considéré une base double zêta polarisée (DZP). Nous l'avons utilisé pour calculer la structure de bandes, la DOS ainsi que les fonctions d'ondes permettant d'effectuer des calculs de transport. Ces deux codes de calculs reposent sur une méthode de pseudo-potentiel visant à substituer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur. Pour cela, VASP utilise des pseudo-potentiels d'onde augmentée PAW (*Projector Augmented Wave*), [25] qui permettent de transformer les fonctions d'ondes qui ont tendance à osciller proche du noyau, en fonctions d'ondes lisses, convenant mieux aux calculs informatiques. Le code SIESTA est quant à lui basé sur des pseudo-potentiels de Troullier-Martins, [26] qui sont extrêmement efficaces dans les cas où l'expansion de l'onde plane a une convergence lente, en particulier pour des systèmes contenant des éléments de la première rangée, les métaux de transition et les éléments des terres rares.

A.2.1 Détermination de la fonctionnelle d'échange et de corrélation

Pour comparer les différentes fonctionnelles, locales et non-locales, et discuter de leur efficacité sur les nano-systèmes carbonés dopés, nous avons effectué des calculs DFT, avec le code VASP, sur trois systèmes : i) la molécule diatomique d'iode, ii) une couche de graphène et iii) du graphite (empilement Bernal A-B). Pour chaque cas, nous avons résumé les principaux paramètres géométriques, *i.e.*, la distance interatomique de I_2 , $d_{\text{I-I}}$, le paramètre de maille du graphène, a_0 , la distance interatomique de la liaison C-C, $a_{\text{C-C}}$ et la distance intercouche du graphite, c_0 , dans le Tableau A.1. Ces valeurs sont comparées avec des données expérimentales.

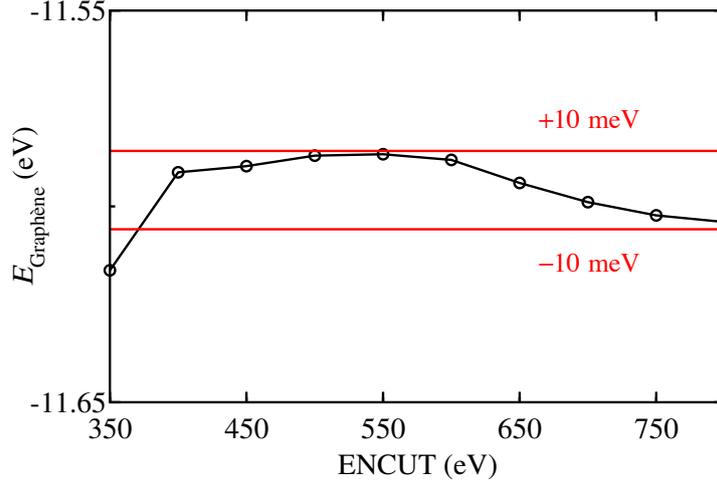


FIGURE A.1 – Variation de l’énergie totale d’une couche de graphène, contenant deux atomes de carbone, en fonction de seuil énergétique (*cut-off energy*) d’une base d’ondes planes. Ces résultats ont été obtenus par calculs DFT en utilisant la fonctionnelle PBE. La prise en compte d’un seuil d’énergie approprié, permet de considérer une incertitude énergétique d’environ ± 10 meV sur nos systèmes étudiés.

Nous constatons que la valeur LDA de la distance interatomique de la molécule d’iode est sous-estimée, alors que la distance interatomique PBE est en bon accord avec la valeur expérimentale. L’utilisation des fonctionnelles non-locales, vdW-DF/DF2 et optPBE/B88-vdW ont tendance à surestimer la longueur de la liaison I–I, tandis que la valeur optB86b-vdW corrobore avec l’expérience : 2.68 Å. Toutes les fonctionnelles donnent des valeurs similaires, proche de la valeur expérimentale, pour la constante du réseau cristallin a_0 et la valeur de la longueur de la liaison C–C, fournissant une bonne description des liaisons covalentes du substrat composé d’atomes de carbone. En ce qui concerne la distance entre les couches de graphite, la valeur LDA est similaire avec l’expérience (3.33 Å), mais sous-estime sérieusement l’énergie de liaison, [27] d’environ 60%, car cette fonctionnelle ne tient pas compte des termes de corrélation à longue portée. PBE surestime la valeur de séparation entre les deux couches du graphite avec une valeur de 3.99 Å. Lorsque les corrections non-locales sont ajoutées, de nettes améliorations sont observées. Toutefois dans nos calculs, les fonctionnelles vdW-DF et vdW-DF2 surestiment l’espacement inter-couche, respectivement de 6.1% (3.56 Å) et de 4.4% (3.50 Å), tandis que optPBE-vdW surestime légèrement de 1.4% (3.40 Å). Les fonctionnelles optB88-vdW et optB86b-vdW donnent une distance inter-couche en excellent accord avec la valeur expérimentale : respectivement 0.4% (3.34 Å) et 0.7% (3.33 Å). De plus, nous cherchons à étudier des transferts de charge entre des sous-systèmes, il est donc

TABLE A.1 – Valeurs de la distance inter-atomique de la molécule d'iode d_{I-I} (Å), du paramètre du réseau cristallin a_0 (Å), de la longueur des liaisons carbone-carbone a_{C-C} (Å) d'un plan de graphène et de la distance inter-couche du graphite Bernal c_0 (Å), obtenues dans ce travail et comparées avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales en utilisant différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation.

	local		semi-local		non-local vdW			exp.
	LDA	PBE	-DF	-DF2	optPBE	optB88	optB86b	
d_{I-I}	2.64	2.68	2.72	2.76	2.70	2.69	2.68	2.666 [28]
a_0	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.459 [29]
a_{C-C}	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42	1.421 [30]
	1.412 [27] 1.413 [31]	1.424 [27]		1.428 [27]	1.426 [27]	1.422 [27]		
c_0	3.33	3.99	3.56	3.50	3.40	3.34	3.33	3.354 [32]
	3.31 [27]	~ 4 [27]	3.59 [33]	3.54 [27]	3.46 [27]	3.36 [27]		
	3.29 [31]			3.47 [34]				
	3.30 [35]			3.48 [36]				
	3.33 [37]							

fortement recommandé d'utiliser des fonctionnelles d'échange et de corrélation non-locales.

Bien que toutes les fonctionnelles non-locales testées sont à peu près équivalentes, les résultats précédents indiquent que la fonctionnelle optB86b-vdW peut être utilisée pour décrire les interactions de van der Waals qui existent dans les systèmes carbonés. Concernant les calculs effectués avec le code SIESTA, nous choisissons une fonctionnelle similaire à celle-ci, à savoir, optB88-vdW.

A.2.2 Echantillonnage dans l'espace des points- k

Un ensemble continu de points- k est utilisé pour cartographier la première zone de Brillouin. Les états électroniques sont seulement autorisés au niveau des points- k , déterminés par les conditions aux limites périodiques applicables sur le solide étudié. La densité de points- k est proportionnelle au volume du solide. Le nombre infini d'électrons dans ce système est représenté par un nombre de points- k infini et seul un nombre fini d'états électroniques est occupé pour chaque point- k , contribuant au potentiel électronique dans le solide. De plus, dans un faible espace des points- k , les fonctions d'ondes électroniques qui s'y trouvent sont presque identiques. Nous pouvons donc toutes les représenter dans un seul point- k . Ceci permet de calculer le potentiel électronique et l'énergie totale du système avec un nombre fini de points- k . Une incertitude dans le calcul se produit donc si le choix de ce nombre est faible. Cependant, une plus grande densité de points- k se traduit généralement par un temps de

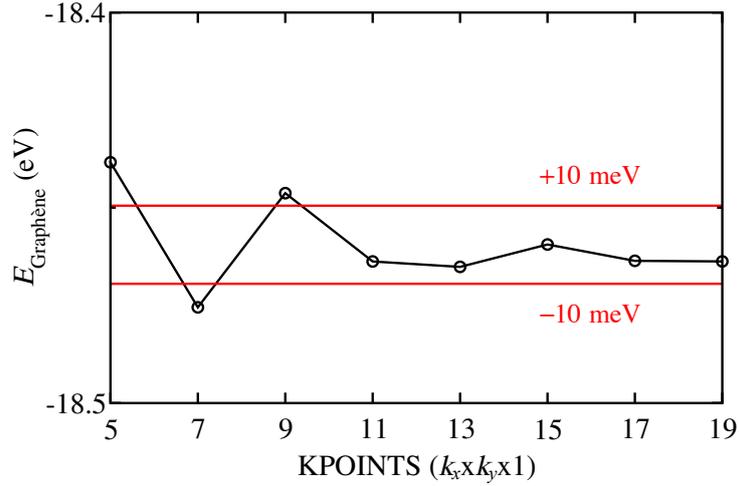


FIGURE A.2 – Variation de l'énergie totale d'une couche de graphène, contenant deux atomes de carbone, en fonction du nombre de points- k . Ces résultats ont été obtenus par calculs DFT en utilisant la fonctionnelle PBE. La prise en compte d'un nombre de points- k appropriée, permet de considérer une incertitude énergétique d'environ ± 10 meV sur nos systèmes étudiés.

calcul beaucoup plus long.

Ainsi, pour déterminer le nombre de points- k à prendre en compte, nous traçons l'énergie totale d'une couche de graphène, contenant deux atomes de carbone dans sa maille primitive, en fonction du nombre de points- k ($k_x \times k_y \times 1$). Le graphe est représenté à la Figure A.2. Nous constatons qu'un échantillonnage dans l'espace réciproque d'au moins $(11 \times 11 \times 1)$ points- k est nécessaire pour minimiser les fluctuations énergétiques du système, et donc, permet de considérer une incertitude énergétique d'environ ± 10 meV sur nos systèmes étudiés. Sachant que le nombre de points- k varie inversement par rapport au volume du système étudié dans l'espace réel, une augmentation du nombre d'atomes impliquera donc la diminution du nombre de points- k sélectionné.

Nous récapitulons, dans les tableaux A.2, A.3, A.4 et A.5, le nombre de points- k ($k_x \times k_y \times k_z$), pris en compte pour chacun des systèmes étudiés respectivement dans le chapitre 1, 2, 3 et 4. Dans tous nos calculs, l'échantillonnage dans l'espace des points- k , est toujours basé sur une grille centrée au milieu de la zone de Brillouin, notée Γ .

TABLE A.2 – Echantillonnage ($k_x \times k_y \times k_z$) choisi pour chaque système étudié dans le chapitre 1, en fonction des calculs VASP désirés pour obtenir : l’optimisation de la géométrie, la fréquence vibrationnelle, la structure de bandes (SB), la densité d’états (DOS), le transfert de charges (Bader) et la fonction diélectrique.

Système	Optimisation géométrique, fréquence vibrationnelle	SB, DOS, méthode Bader	Fonction diélectrique
KC ₈	(13 × 13 × 7)	(13 × 13 × 9)	(11 × 11 × 5)
KC ₂₄	(11 × 11 × 5)	(11 × 11 × 7)	(7 × 7 × 5)

TABLE A.3 – Echantillonnage ($k_x \times k_y \times k_z$) choisi pour chaque système étudié dans le chapitre 2, en fonction des calculs VASP désirés pour obtenir : l’optimisation de la géométrie, la fréquence vibrationnelle, la structure de bandes (SB), la densité d’états (DOS) et le transfert de charges (Bader). Les super-cellules sont indiquées en-dessous des systèmes par la notation (10 × 10 × 1), signifiant la prise en compte de 10 cellules primitives.

Système	Optimisation géométrique, fréquence vibrationnelle	SB, DOS méthode Bader
Particule isolée	(1 × 1 × 1)	
Graphène (1 × 1 × 1) à (10 × 10 × 1)	(19 × 19 × 1) à (5 × 5 × 1)	(23 × 23 × 1) à (9 × 9 × 1)
Bicouche (4 × 4 × 1) à (5 × 5 × 1)	(9 × 9 × 1) à (5 × 5 × 1)	(23 × 23 × 1)

TABLE A.4 – Echantillonnage ($k_x \times k_y \times k_z$) choisi pour chaque système étudié dans le chapitre 3, en fonction des calculs VASP désirés pour obtenir : l’optimisation de la géométrie et la fréquence vibrationnelle; des calculs SIESTA désirés pour obtenir : la structure de bandes (SB), la densité d’états (DOS) et le transfert de charges (Bader). Les super-cellules sont indiquées en-dessous des systèmes par la notation (1 × 1 × 2), signifiant la prise en compte de 2 cellules primitives.

Système	Optimisation géométrique, fréquence vibrationnelle	SB, DOS méthode Bader
Particule isolée	(1 × 1 × 1)	
CNT (1 × 1 × 2) à (1 × 1 × 5)	(1 × 1 × 9) à (1 × 1 × 5)	(1 × 1 × 700)

TABLE A.5 – Echantillonnage ($k_x \times k_y \times k_z$) choisi pour chaque système étudié dans le chapitre 4, en fonction des calculs VASP désirés pour obtenir : l’optimisation de la géométrie ; des calculs SIESTA désirés pour obtenir : la structure de bandes (SB), la densité d’états (DOS) et le transfert de charges (Bader) ; des calculs TranSIESTA et Gollum désirés pour obtenir : la fonction de transmission.

Système	Optimisation géométrique	SB, DOS méthode Bader	Fonction de transmission
CNT (7,7) et (11,0)	(1 × 1 × 5)	(1 × 1 × 700)	
DWCNT (9,9)@(14,14)	(1 × 1 × 3)	(1 × 1 × 600)	
CNT (14,14) et (25,0)	(1 × 1 × 3)	(1 × 1 × 550)	(1 × 1 × 40)
CNT (7,7) parallèles	(1 × 1 × 3)		(1 × 1 × 20)

A.2.3 Travail de sortie

Pour supprimer les interactions entre les images périodiques des plans de graphène selon la direction z , et des CNTs selon les directions x et z , nous avons dû rajouter une zone de vide dont la hauteur, h_{vide} , se détermine grâce au travail de sortie, noté W_{sortie} . Dans le champs de la physique du solide, W_{sortie} représente l’énergie minimale nécessaire pour déplacer un électron, initialement localisé au niveau de Fermi et possédant l’énergie de Fermi, E_F , vers le vide, d’énergie E_{vide} . La notion de vide est relative car à l’échelle macroscopique, l’électron reste localement proche de la surface du solide. Nous en déduisons le travail de sortie à partir de l’équation suivante :

$$W_{\text{sortie}} = E_{\text{vide}} - E_F. \quad (\text{A.9})$$

D’après nos calculs DFT, la stabilité des valeurs de W_{sortie} , représentées sous la forme d’un graphe à la Figure A.3, est assurée dès que la distance inter-couche est supérieure à 16 Å. Toutefois, la valeur du travail de sortie associée à cette distance, égale à environ 4.23 eV, reste inférieure à la valeur expérimentale égale à 4.57 ± 0.05 eV. [38] Pour s’assurer que cet effet ne soit pas pris en compte lors de l’adsorption des molécules sur la couche de graphène, nous fixons selon la direction z , la hauteur de vide à 20 Å. De plus, au cours de nos recherches nous avons été amenés à étudier l’insertion de molécules entre deux couches de graphène (empilement Bernal) isolées par une hauteur de vide d’environ 22 Å. En ce qui concerne la stabilité des valeurs du travail de sortie, elle est assurée lorsque la distance inter-nanotubes est supérieure à 18.5 Å. Dans nos calculs, nous fixons selon les directions x et z , la hauteur de vide des CNTs à 20 Å.

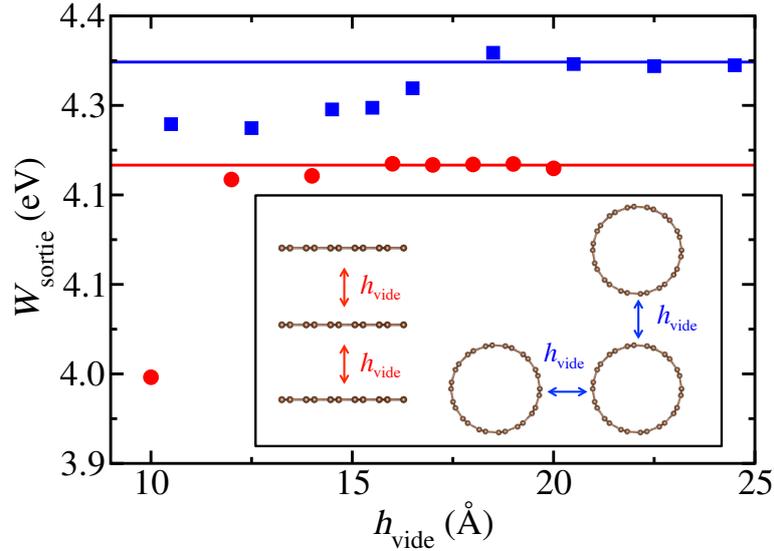


FIGURE A.3 – Variation du travail de sortie W_{sortie} (eV), pour différentes hauteur de vide h_{vide} (Å) : distance entre deux couches de graphène (en rouge) et distance inter-tubes (en bleu). Le travail de sortie se stabilise autour de 4.23 eV (16 Å) et 4.35 eV (18.5 Å) respectivement pour le graphène et le CNT (7,7). Ces résultats ont été obtenus par calculs DFT en utilisant la fonctionnelle PBE.

A.2.4 Quantification du transfert de charges

Nous avons utilisé la méthode d'analyse de charge de Bader [39] pour estimer le transfert de charge dans l'approximation de la fonctionnelle d'échange de corrélation, en utilisant le programme implémenté par le groupe G. Henkelman. [40–42] La méthode d'analyse de charge de Bader est basée sur la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) qui a été développée par le professeur Richard Bader vers le début des années 1960. Au cours des dernières décennies QTAIM est progressivement devenue une théorie permettant d'aborder de nouvelles questions sur la caractérisation des liaisons chimiques et la structure des systèmes chimiques en s'appuyant sur une approche topologique de la densité de charge. [43] En plus de la liaison, cette théorie permet le calcul de certaines propriétés physiques sur une base par atome, en divisant l'espace en volumes atomiques contenant exactement un noyau, qui agit comme un attracteur locale de la densité d'électrons. Un atome est défini comme un système ouvert, à savoir un système, qui permet de partager de l'énergie et de la densité d'électrons localisée dans l'espace 3D. L'idée de la méthode d'analyse de charge de Bader est d'utiliser la surface de la densité de charge au sein des systèmes moléculaires. [42] En règle générale dans les systèmes moléculaires, cette surface atteint un minimum entre les atomes, ce qui est un endroit naturel, pour séparer la densité de charge des atomes des uns des autres, comme cela est illustré dans la Figure A.4.

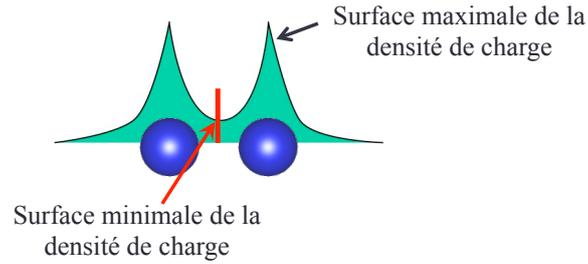


FIGURE A.4 – Représentation de la surface de la densité de charge (vert) associée aux atomes (bleu). Cette surface admet un maximum et un minimum par atome. Le minimum est utilisé pour séparer la surface de la densité de charge d’un atome par rapport aux autres (représenté par un segment rouge).

A.2.5 Les fréquences vibrationnelles

Afin d’identifier plus en détails la formation de molécules sur les nanomatériaux carbonés, les dérivés numériques ont été utilisées pour calculer les fréquences harmoniques des molécules adsorbées et comparées aux molécules isolées. Le code de matrice dynamique dans VASP permet le calcul des fréquences harmoniques et des modes d’une molécule donnée, dont la géométrie a déjà été optimisée. Ce calcul matriciel dynamique ne nécessite que la connaissance préalable de la géométrie de l’état initial d’équilibre optimisé.

A.2.6 Détermination de la fonction de transmission

Le chapitre 4, présente les fonctions de transmission des CNTs, qui ont été calculées par le biais de la DFT hors-équilibre, basés sur les fonctions de Green. Actuellement, différents codes implémentent ces méthodes de calculs, tels que les codes TranSIESTA [44] et Gollum [45]. Cependant même si le procédé calculatoire est basé sur les fonctions d’ondes calculées initialement avec SIESTA, des différences de résultats non négligeables apparaissent entre ces deux codes de transport électronique. En effet, il s’avère que le choix de la base d’orbitales atomiques, permettant de décrire les électrons de valence, influe sur le résultat des fonctions de transmission. Dans notre cas, nous avons toujours considéré une base double zêta polarisée (DZP). Cependant, avec cette base les résultats obtenus *via* les deux codes diffèrent selon la taille des électrodes et de la zone de diffusion.

La Figure A.5 montre trois résultats similaires de transmission, obtenus avec le code TranSIESTA (a-b) et Gollum (c). Nous remarquons sur le graphe (a), que l’utilisation du code TranSIESTA implique au système d’avoir au minimum 3 cellules primitives par électrode ainsi

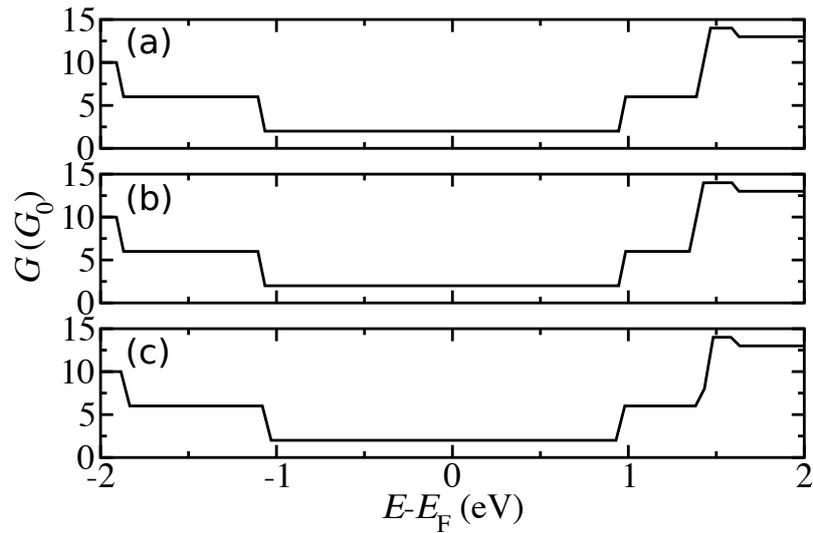


FIGURE A.5 – Fonction de transmission d’un CNT (7,7) contenant : (a) trois cellules primitives par électrode et dans la zone de diffusion, soit 253 atomes de carbone, calculée avec TranSIESTA, (b) quatre cellules primitives par électrode et dans la zone de diffusion, soit 448 atomes de carbone, calculée avec TranSIESTA et quatre cellules primitives par électrode et dans la zone de diffusion, soit 448 atomes de carbone, calculée avec Gollum.

que pour la zone de diffusion. Puis, nous constatons sur le graphe (b), que ce résultat reste inchangé si nous augmentons le nombre de cellule primitive, en passant de 3 à 4. Cependant un tel résultat de transmission ne peut être obtenu à partir du code Gollum, que si le système possède au minimum 4 cellules primitives de CNT par électrode et pour la zone de diffusion.

Annexe B

Partie Expérimentale

Dans cette deuxième annexe, nous introduisons brièvement la théorie de la diffusion Raman, puis nous détaillons tous les paramètres expérimentaux et les fonctions d'ajustements utilisés pour obtenir les propriétés vibrationnelles des matériaux étudiés tout au long de ce travail.

B.1 Fondements de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est la diffusion inélastique d'un rayonnement électromagnétique incident dans un matériau. Dans la plupart des cas, elle est utilisée pour mesurer les fréquences des modes vibrationnels d'un réseau cristallin ou de molécules, à savoir, les phonons. La spectroscopie Raman étant une méthode très sélective, elle permet d'identifier et de différencier les molécules et les espèces chimiques qui peuvent être par exemple adsorbées sur un substrat carboné.

A partir d'un point de vue classique, quand une espèce chimique interagit avec un champ électromagnétique incident, $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$, un moment dipolaire, \vec{P} , est induit dans la molécule, tel que :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (\text{B.1})$$

où $\|\vec{E}_0\|$ est l'amplitude du champ, ν_0 représente la fréquence du champ électromagnétique

et α est la polarisabilité de la l'espèce chimique étudiée. La polarisabilité d'une molécule est fonction de la coordonnée $q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$, qui exprime le déplacement des noyaux atomiques les uns par rapport aux autres pendant une vibration. ν_v représente la fréquence de vibration moléculaire et q_0 l'amplitude de déplacement. En supposant que ces déplacements sont faibles, la polarisabilité peut être alors décrite comme une fonction linéaire du déplacement :

$$\alpha = \alpha_0 + q_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} + \dots, \quad (\text{B.2})$$

qui, lorsqu'elle est combinée à l'Equation B.1, donne le resultat suivant :

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{q_0 \vec{E}_0}{2} [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t)] \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0}. \quad (\text{B.3})$$

Nous constatons qu'il y a deux effets qui résultent de l'interaction de la molécule avec le rayon lumineux incident. Le premier terme est appelé diffusion Rayleigh, qui n'implique aucune modification de la fréquence appartenant à la lumière incidente. Le second terme est la diffusion Raman, où une fréquence, ν_v , non présente dans la le rayon lumineux incident apparaît dans le rayon lumineux diffusé. Les composantes $\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t)$ et $\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t)$, représentent respectivement, la diffusion Raman anti-Stokes et Raman Stokes. Ainsi une augmentation de la fréquence représente un décalage anti-Stokes et la diminution de la fréquence un décalage Stokes. En mesurant la variation de la fréquence de la lumière incidente, nous pouvons calculer la fréquence de vibration d'une molécule. La diffusion Stokes, implique une perte d'énergie, et est observée pour un signal plus élevé que celui associé à la diffusion anti-Stokes.

D'un point de vue de la mécanique quantique, les vibrations moléculaires sont des pseudo-particules, *i.e.*, des phonons, possédant une énergie et un vecteur d'onde. Le processus de diffusion est considéré comme la création ou l'annihilation des phonons par des photons. Pour une population d'espèces chimiques, une fraction donnée sera dans chaque état vibrationnel, telle qu'elle est déterminée par la fonction de distribution de Boltzmann, avec un état vibrationnel fondamental favorisé à basses températures T . Cette interprétation conduit au fait qu'un photon est beaucoup plus susceptible de créer un phonon que de le détruire, car la probabilité d'annihilation d'un quantum de vibration dépend de la probabilité de trouver le système dans un état excité de vibration qui est nulle à zéro Kelvin.

L'interprétation quantique du processus de diffusion Raman implique l'excitation d'un

électron. Un photon incident de fréquence ω_0 , transfère un électron de l'état fondamental $|0\rangle$ vers un état intermédiaire $|a\rangle$ où est créée une paire électron-trou. Le processus est décrit *via* l'Hamiltonien $\hat{H}_{e^--\text{phonon}}$. Par la suite, la paire électron-trou est diffusée par le réseau cristallin. Un phonon est alors créé et le couple électron-trou passe de l'état intermédiaire $|a\rangle$ à un nouvel état intermédiaire $|b\rangle$. Il y a donc eu une interaction électron-phonon, qui est reliée à l'Hamiltonien $\hat{H}_{e^--\text{ion}}$. Pour finir, la paire électron-trou se scinde, l'électron retourne dans son état initial $|0\rangle$ et un photon diffusé de fréquence ω est émis. Le processus est décrit par le biais de l'Hamiltonien $\hat{H}_{e^--\text{phonon}}$.

Ainsi, à partir de la règle d'or de Fermi, nous pouvons décrire la probabilité de diffusion par l'équation : [46]

$$P_{\text{diffusion}} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\langle 0 | \hat{H}_{e^--\text{phonon}} | a \rangle \langle a | \hat{H}_{e^--\text{ion}} | b \rangle \langle b | \hat{H}_{e^--\text{phonon}} | 0 \rangle}{(\hbar\omega_0 - E_a + i\gamma)(\hbar\omega - E_b + i\gamma)} \right|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_0), \quad (\text{B.4})$$

\hbar est la constante de Planck réduite. L'existence d'une résonance au photon incident à lieu si l'énergie E_a de l'état intermédiaire $|a\rangle$ est égale à $\hbar\omega_0$. Dans le cas d'une résonance au photon diffusé, l'énergie E_b de l'état intermédiaire $|b\rangle$ doit être égale à $\hbar\omega$. γ représente la durée de vie des excitations électroniques des états intermédiaires. Le dernier terme de l'équation représente la conservation de l'énergie du système.

L'intensité de diffusion Raman I est proportionnelle au carré de la polarisabilité dans l'espace réciproque, notée χ . [47] Dans le domaine Stokes, cela correspond à :

$$I_{\text{Stokes}} \propto (n+1)\omega_0\omega_S^3 |\chi(\omega_0, \omega_S)|^2, \quad (\text{B.5})$$

et dans le domaine anti-Stokes :

$$I_{\text{anti-Stokes}} \propto n\omega_0\omega_{\text{aS}}^3 |\chi(\omega_0, \omega_{\text{aS}})|^2, \quad (\text{B.6})$$

dépendant du facteur de Bose-Einstein tel que :

$$n = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}. \quad (\text{B.7})$$

ω est la fréquence du phonon, ω_0 celle de la lumière incidente et $\omega_S = \omega_0 - \omega$ (et $\omega_{\text{aS}} = \omega_0 + \omega$) sont respectivement les fréquences Stokes (anti-Stokes). k_{B} est la constante de Boltzmann.

Par conséquent, le rapport des intensités Stokes/anti-Stokes peut être utilisé efficacement pour déterminer la température de l'échantillon, en supposant que la polarisabilité est constante dans le domaine des fréquences Stokes et anti-Stokes.

Pour un solide, en plus de la conservation de l'énergie, il y a la conservation du vecteur d'onde. La taille de la zone de Brillouin est de l'ordre de $2\pi/a$, où a est la constante du réseau cristallin. Lors de l'utilisation de rayons lumineux appartenant au domaine du visible, le vecteur d'onde du photon, $\|\vec{k}\|$, est égal à $2\pi/\lambda$, qui est typiquement 1000 fois plus petit que la zone de Brillouin. Le changement de longueur d'onde du photon est proche de zéro par rapport à la taille de la zone de Brillouin. Ainsi, dans un solide, la seconde loi de la diffusion Raman est donnée par :

$$\vec{q}_{\text{phonon}} = \vec{k}_{\text{photon incident}} - \vec{k}_{\text{photon diffusé}} \simeq 0. \quad (\text{B.8})$$

Par conséquent, les modes appartenant aux phonons ne sont pas tous actifs. Nous pouvons observer que les phonons correspondants au point Γ , à savoir, le centre de la zone de Brillouin, sont modulés par la polarisabilité. Pour les métaux amorphes, la règle de sélection du vecteur d'onde est amoindrie, permettant à tous les modes de contribuer au spectre avec un certain nombre de facteur de couplage. En dehors de ce signal, la signature Raman obéit à la statistique de Bose-Einstein, permettant d'extraire la température de l'échantillon.

Pour finir, la puissance de la lumière diffusée, P_{diff} , est proportionnelle au rapport de l'intensité de la lumière incidente, I_0 , sur la longueur d'onde du laser élevée à la puissance quatre, *i.e.* :

$$P_{\text{diff}} = \frac{I_0}{\lambda^4}. \quad (\text{B.9})$$

Ainsi, pour obtenir l'intensité des signaux Raman, il est souhaitable d'utiliser une longueur d'onde d'excitation courte et une puissance de laser élevée. Toutefois, la puissance d'un laser trop élevée implique une augmentation de température locale sur l'échantillon. Cet effet est indésirable lorsque nous mesurons l'échauffement d'une fibre de CNT induit par un courant. Il est donc nécessaire de trouver un équilibre entre la puissance laser, l'intensité du signal Raman et le décalage en fréquence du mode étudié.

B.2 Paramètres utilisés dans la spectroscopie Raman

La diffusion Raman a été réalisée à l'aide de plusieurs spectromètres : UV Dilor, T64000 Jobin-Yvon Horiba, visible Dilor et XPlora Jobin-Yvon Horiba, selon les sources laser disponibles pour sonder les échantillons, de l'ultra-violet à l'infrarouge en passant le domaine du visible. Les mesures ont été effectuées dans une configuration de rétrodiffusion avec un objectif optique $\times 40$ et une ouverture numérique égale à 0.4, donnant ainsi un spot laser d'environ $1.5 \mu\text{m}$ focalisé à la surface de l'échantillon. La puissance de l'excitatrice laser a toujours été maintenue à 0.4 mW, afin d'éviter un échauffement thermique de l'échantillon provoqué par le faisceau laser. La polarisation du faisceau laser a été maintenue parallèle par rapport aux échantillons, pour permettre d'obtenir une meilleure intensité Raman. Afin d'obtenir des spectres de bonne qualité, deux temps d'acquisition de 200 s ont été paramétrés pour chacune des mesures Raman.

B.3 Fonctions d'ajustement des spectres Raman

Dans le chapitre 4, nous avons ajusté les signatures Raman des modes G appartenant aux domaines Stokes et anti-Stokes, pour obtenir d'après le rapport des intensités $r = I_S/I_{\text{aS}}$, l'échauffement de la température de surface de la fibre. Pour chaque domaine, l'ajustement tient compte de deux fonctions Lorentziennes $\mathcal{L}(x)$ et d'une constante. Ainsi pour la partie Stokes nous avons :

$$S(\omega) = A + r(B\mathcal{L}_1(\omega - \omega_1) + C\mathcal{L}_2(\omega - \omega_2)), \quad (\text{B.10})$$

et pour la partie anti-Stokes :

$$S(-\omega) = A' + r(B\mathcal{L}_1(-\omega + \omega_1) + C\mathcal{L}_2(-\omega + \omega_2)). \quad (\text{B.11})$$

A , A' , B et C sont des constantes. De cette manière nous réduisons fortement les incertitudes et le rapport des intensités est obtenu directement.

Bibliographie

- [1] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [2] N. Argaman and G. Makov. Density functional theory : An introduction. *American Journal of Physics*, 68(1) :69–79, 2000.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864, 1964.
- [4] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [5] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, and M. J. Ramos. General performance of density functionals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(42) :10439–10452, 2007.
- [6] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77 :3865–3868, Oct 1996.
- [7] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria. Climbing the density functional ladder : Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91 :146401, Sep 2003.
- [8] A. D. Becke. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2) :1372–1377, 1993.
- [9] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Physical Review Letters*, 92 :246401, Jun 2004.
- [10] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides. Van der waals density functionals applied to solids. *Physical Review B*, 83 :195131, May 2011.

-
- [11] R. D. Adamson, J. P. Dombroski, and P. M. W. Gill. Efficient calculation of short-range coulomb energies. *Journal of Computational Chemistry*, 20(9) :921–927, 1999.
- [12] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth. Higher-accuracy van der waals density functional. *Physical Review B*, 82 :081101, Aug 2010.
- [13] J. P. Perdew and W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33 :8800–8802, Jun 1986.
- [14] É. D. Murray, K. Lee, and D. C. Langreth. Investigation of exchange energy density functional accuracy for interacting molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(10) :2754–2762, 2009.
- [15] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38 :3098–3100, Sep 1988.
- [16] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(2) :022201, 2010.
- [17] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Physical Review*, 56(4) :340, 1939.
- [18] T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard, and D. C. Langreth. Van der waals density functional : Self-consistent potential and the nature of the van der waals bond. *Physical Review B*, 76(12) :125112, 2007.
- [19] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47 :558–561, Jan 1993.
- [20] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49 :14251–14269, May 1994.
- [21] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54 :11169–11186, Oct 1996.
- [22] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of *ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1) :15 – 50, 1996.

- [23] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The siesta method for *ab initio* order-n materials simulation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(11) :2745, 2002.
- [24] J. Junquera, Ó. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, 64(23) :235111, 2001.
- [25] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24) :17953, 1994.
- [26] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3) :1993, 1991.
- [27] G. Graziano, J. Klimeš, F. Fernandez-Alonso, and A. Michaelides. Improved description of soft layered materials with van der waals density functional theory. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(42) :424216, 2012.
- [28] L. Pauling. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals : An introduction to modern structural chemistry*. 3rd ed. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- [29] Y. Baskin and L. Meyer. Lattice constants of graphite at low temperatures. *Physical Review*, 100 :544–544, Oct 1955.
- [30] R. Saito, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [31] N. Ooi, A. Rairkar, and J. B. Adams. Density functional study of graphite bulk and surface properties. *Carbon*, 44(2) :231–242, 2006.
- [32] M. Lewin. *Handbook of fiber chemistry*. 3rd ed. International Fiber Science and Technology, CRC Press, p. 944, 2006.
- [33] E. Ziambaras, J. Kleis, E. Schröder, and P. Hyldgaard. Potassium intercalation in graphite : A van der waals density-functional study. *Physical Review B*, 76 :155425, Oct 2007.
- [34] I. Hamada and M. Otani. Comparative van der waals density-functional study of graphene on metal surfaces. *Physical Review B*, 82 :153412, Oct 2010.

-
- [35] L. Spanu, S. Sorella, and G. Galli. Nature and strength of interlayer binding in graphite. *Physical Review Letters*, 103 :196401, Nov 2009.
- [36] K. Berland, Ø. Borck, and P. Hyldgaard. Van der waals density functional calculations of binding in molecular crystals. *Computer Physics Communications*, 182 :1800, 2011.
- [37] S. Lebègue, J. Harl, T. Gould, J. G. Ángyán, G. Kresse, and J. F. Dobson. Cohesive properties and asymptotics of the dispersion interaction in graphite by the random phase approximation. *Physical Review Letters*, 105 :196401, Nov 2010.
- [38] Y.-J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim, and P. Kim. Tuning the graphene work function by electric field effect. *Nano Letters*, 9(10) :3430–3434, 2009.
- [39] R. F. W. Bader. Atoms in molecules : A quantum theory, vol 22, international series of monographs on chemistry, 1990.
- [40] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3) :354–360, 2006.
- [41] E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, and G. Henkelman. Improved grid-based algorithm for bader charge allocation. *Journal of Computational Chemistry*, 28(5) :899–908, 2007.
- [42] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(8) :084204, 2009.
- [43] R. F. W. Bader. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, 91(5) :893–928, 1991.
- [44] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*, 65 :165401, Mar 2002.
- [45] J. Ferrer, C. J. Lambert, V. M. García-Suárez, D. Z. Manrique, D. Visontai, L. Oroszlany, R. Rodríguez-Ferradás, I. Grace, S. W. D. Bailey, K. Gillemot, et al. Gollum : A next-generation simulation tool for electron, thermal and spin transport. *New Journal of Physics*, 16(9) :093029, 2014.
- [46] M. Cardona and Y. Y. Peter. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 2005.
- [47] W. Hayes and R. Loudon. *Scattering of light by crystals*. Courier Corporation, 2012.

Liste de Publications

1. D. Tristant, A. Zubair, P. Puech, F. Neumayer, S. Moyano, R. J. Headrick, D. E. Tsentlovish, C. C. Young, I. C. Gerber, M. Pasquali, J. Kono and J. Leotin. Enlightening the ultrahigh electrical conductivities of doped double-wall carbon nanotube fibers by Raman spectroscopy and first-principles calculations. *Nanoscale*, soumis 2016.
2. M. Sicot, D. Tristant, I. C. Gerber, B. Kierren, F. Chérioux, Y. Fagot-Revurat, L. Moreau, J. Granet and D. Malterre. Polymorphism of 2D supramolecular networks on a graphene/iridium (111) surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, soumis 2016.
3. F. de La Baume, D. Tristant, C. Goutelard and H. Moulleron. *Exos résolus Prépas, Physique PCSI*, édition 1, Hachette Publication, 2015.
4. F. de La Baume, D. Tristant, C. Goutelard, H. Moulleron, J. Calafell, B. Champin, B. Durand, D. Nogué, J-B. Rota and D. Vivares. *Exos résolus Prépas, Physique-Chimie MPSI*, édition 1, Hachette Publication, 2015.
5. D. Tristant, P. Puech, and I. C. Gerber. Theoretical study of polyiodide formation and stability on monolayer and bilayer graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(44) :30045–30051, 2015.
6. D. Tristant, Y. Wang, I. C. Gerber, M. Monthieux, A. Pénicaud and P. Puech. Optical signatures of bulk and solutions of KC_8 and KC_{24} . *Journal of Applied Physics*, 118 :044304, 2015.
7. D. Tristant, P. Puech, and I. C. Gerber. Theoretical study of graphene doping mechanism by iodine molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(21) :12071–12078, 2015.

Analyse des améliorations des propriétés électroniques des matériaux carbonés par interaction d'espèces chimiques : Approche numérique combinée à la spectroscopie Raman

Pour analyser les améliorations des propriétés électroniques des matériaux carbonés, une approche par la théorie de la fonctionnelle de la densité appuyée par la spectroscopie Raman a été utilisée. Le cœur de ce travail est l'étude du dopage dans le but d'ouvrir de nouvelles voies pour la conception de matériaux à nanocomposants innovants. Ces nouvelles structures sont des fibres dont la brique élémentaire est un nanotube de carbone ou des polymères chargés en nanocarbone avec des molécules optimisant la conduction électrique. Une brève introduction est présentée sur les espèces non-covalentes, conduisant aux meilleurs résultats reportés dans la littérature, à savoir : le potassium, l'iode et les super acides. Les composés d'intercalation du graphite par des atomes de potassium sont analysés en premier. Le fort transfert de charge de l'alcalin influence directement les propriétés optiques du graphène conduisant à une signature Raman singulière avec un changement de forme lorsque l'énergie d'excitation est le double du déplacement du niveau de Fermi dû au dopage. Ensuite, une étude théorique exhaustive du dopage à l'iode est réalisée sur une monocouche de graphène. L'analyse des propriétés thermodynamiques montre qu'une augmentation progressive du taux de recouvrement des molécules engendre d'abord une transition de phase du mode d'adsorption de l'iode et se termine par la formation de complexes polyiodure. Ces complexes, *via* un fort transfert d'électrons, conduisent à l'augmentation de la densité d'états électronique au niveau de Fermi. Cette étude est étendue aux nanotubes de carbone, où un transfert de charge très important est obtenu après interaction soit avec des molécules d'acide chlorosulfonique par réaction d'oxydo-réduction, soit avec des molécules d'iode. Lors de la circulation d'un fort courant électrique dans ces fibres, l'effet Joule produit une désorption des dopants et réduit la conductivité électrique. Ce phénomène s'explique par le nombre de canaux de conduction disponibles déduit des signatures Raman combinée à des calculs de transport électronique. Les températures locale et moyenne sont extraites des données Raman et de transport respectivement. Ce travail constitue un ensemble cohérent de résultats pouvant servir de base pour améliorer les propriétés de transport.

Mots-clés : Graphène, Nanotube de carbone, Fibre, Dopage, Conductivité électrique, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Spectroscopie Raman

Analysis of the improvements in the electronic properties of carbon materials by interaction with chemical species: Computational approach combined with Raman spectroscopy

To analyze the improvements in electronic properties of carbon-based materials, an approach based on the density functional theory supported by Raman spectroscopy was used. The heart of this work is the study of doping in order to open up new paths for the design of innovative materials from nanodevices. These new structures are fibers whose the main component is a carbon nanotube or nanocarbon loaded polymers with molecules, optimizing electrical conduction. A brief introduction is presented on non-covalent species, leading to the best results reported in the literature, namely potassium, iodine and super acids. The graphite intercalation compounds by potassium atoms are analyzed first. The large charge transfer of the alkali directly influences the optical properties of graphene, resulting in a unique Raman signature with a shape change when the excitation energy is twice the shift of the Fermi level due to doping. Then, an exhaustive theoretical study of iodine doping is performed on a monolayer of graphene. Analysis of thermodynamic properties shows that a gradual increase in the recovery rate of the molecules, initially generates a phase transition of iodine adsorption mode, and ends with the formation of polyiodide complexes. These complexes, *via* a strong electron transfer, lead to the increase of the density of states at the Fermi level. This study is extended to carbon nanotubes, where a very large charge transfer is obtained after interacting either with chlorosulfonic acid molecules by redox reaction, or with iodine molecules. When there is a flow of a large electric current in these fibers, the Joule effect produces a desorption of dopants and reduces the electrical conductivity. This phenomenon is explained by the available number of conduction channels deducted from combined Raman signatures and electronic transport calculations. The local and average temperatures are extracted from Raman and transport data respectively. This work constitutes a coherent set of results as a basis for improving the transport properties.

Keywords: Graphene, Carbon nanotube, Fiber, Doping, Electrical conductivity, Density functional theory, Spectroscopy Raman