HAL
open science

Encapsulation de molécules photoactives dans des nanotubes de carbone : quantification du transfert de charge et modification des propriétés de photoluminescence

Romain Chambard

To cite this version:

Romain Chambard. Encapsulation de molécules photoactives dans des nanotubes de carbone : quantification du transfert de charge et modification des propriétés de photoluminescence. Chimie théorique et/ou physique. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONTS074 . tel-03339706

HAL Id: tel-03339706

https://theses.hal.science/tel-03339706

Submitted on 9 Sep 2021

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER

En Physique

École doctorale : Information, Structures, Systèmes (I2S)

Unité de recherche : Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellier

Encapsulation de molécules photoactives dans des nanotubes de carbone : Quantification du transfert de charge et modification des propriétés de photoluminescence

Présentée par Romain CHAMBARD

Le 25 Novembre 2020

Sous la direction de Laurent ALVAREZ (MCF)
et Jean-Louis BANTIGNIES (Pr)

Devant le jury composé de

Isabelle Philip , DR, Laboratoire Charles Coulomb	Présidente
Christophe Voisin, Pr, Laboratoire Pierre Aigrain	Rapporteur
Richard Martel, Pr, Université de Montréal	Rapporteur
Maud Guézo, MCF, Institut Foton	Examinatrice
Hanako Okuno, Ingénieur-Chercheur, CEA Grenoble	Examinatrice
Nicolas Izard, CR, Laboratoire Charles Coulomb	Invité
Etienne Gaufrès, CR, LP2N	Examinateur

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Résumé

La découverte des nanotubes de carbone en 1991 par Iijima[1] et de leurs propriétés exclusives a ouvert la porte à de nombreux champs d'applications, notamment en électronique, photonique et fluidique. Le contrôle des propriétés électroniques et optiques des nanotubes a rapidement émergé comme un enjeu scientifique de taille.

Dans ce contexte, le contrôle du volume interne des nanotubes de carbone via encapsulation d'espèces chimiques est établi comme une stratégie de stabilisation et de modification des propriétés électroniques. L'occupation de ce volume permet d'éviter l'adsorption de molécules de gaz ou d'eau, ayant montré de solides aptitudes à modifier/altérer les propriétés électro-optiques des nanotubes.[2,3] Par ailleurs, la nature du dopant et donc du transfert de charge permet le contrôle des propriétés des nanotubes de carbone dans les conditions thermodynamiques ambiantes.[4] Par exemple, la capacité à fabriquer des transistors à effet de champ à base de nanotubes de carbone de type n et p ouvre de nouvelles opportunités en électronique moléculaire.[5,6] Par ailleurs, la position du niveau de Fermi étant susceptible de modifier le taux de recombinaisons radiatives dans les nanotubes de carbone,[7,8] le contrôle précis de celle-ci permet de maximiser le rendement de photoluminescence des nanotubes, ce qui présente un intérêt pour des applications en bio-imagerie.[9–11]

Dans ce travail, nous avons réalisé le dopage n et p de nanotubes de carbone avec différentes espèces. Le dopage est mis en évidence par plusieurs types de techniques physiques (spectroscopie, microscopie) à plusieurs échelles (ensemble/objet unique), et les valeurs déduites sont confrontées à des simulations théoriques (Ab Initio). Il a été mis en évidence que le diamètre des nanotubes contrôle l'organisation supra-moléculaire des systèmes hybrides. La relation entre organisation supra-moléculaire et efficacité du dopage est également mise en évidence. Le contrôle du dopage permet en outre de modifier drastiquement les propriétés de photoluminescence des nanotubes de carbone de petits diamètres.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq parties. Dans un premier temps, on décrira les aspects structuraux ainsi que les propriétés physiques des nanotubes de carbone. Dans un second temps, on réalisera une revue non exhaustive de l'état de l'art concernant l'encapsulation d'éléments chimiques ou de molécules dans des nanotubes. En troisième partie, on détaillera les techniques expérimentales propres aux étapes de dopage des nanotubes, et de leur mise en forme. On explicitera également les techniques de caractérisation utilisées.

Dans une quatrième partie, on discutera de la stabilité des systèmes hybrides à synthétiser, en utilisant des résultats de calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. On mettra également en évidence le succès de la synthèse de ces systèmes par différentes techniques d'analyse physique (microscopie en transmission, diffraction rayon X). Enfin dans une dernière partie, les échantillons seront étudiés au moyen des techniques précédemment décrites. L'étude du transfert de charge et des modifications des propriétés optiques sera discutée à plusieurs échelles (ensembles de nanotubes et nanotubes isolés). Des modèles expérimentaux existant dans la littérature seront utilisés pour quantifier le phénomène de transfert de charge, les valeurs obtenues seront confrontées à des calculs *Ab-Initio*.

Abstract

Discovery of carbon nanotubes (CNTs) by Iijima in 1991,[1] as well as its unique exclusive properties had opened a wide range of new opportunities in electronics, photonics and microfluidics. Mastering tunability of those properties rapidly emerged as scientific challenge. In this context, controling the filling of inner cavity of nanotubes thanks to encapsulation of chemical species is now established as an efficient strategy of stabilization and modification of intrinsic properties. Occupation of the endohedral space prevent adsorption of gaz or water molecules, that constitutes a source of alteration of intrinsic electro-optical properties.[2,3] To go further, the nature of the dopant molecule plays a key role in the mastering of properties in ambient thermodynamic conditions.[4] Indeed, fabrication of n or p type Carbon NanoTubes Field Effect Transistors (CNTFET) has opened new opportunities for low energy consumming molecular electronics.[5,6] Moreover as Fermi level position is guessed to play a key role in photoluminescence yield, ability of tuning is of a great interest for infrared bio-imagery.[9,10] In the present work, n and p type doping of carbon nanotube had been completed with different chemical species. Doping is highlited by several physical techniques, at different scales (individual object, macroscopic samples), and confronted to Ab-initio calculation. It has been shown that diameter of nanotubes controls supramolecular organization of hybrids systems. Relation between supramolecular organization and doping efficiency is also suggested. Furthermore doping also implies drastic modification of photoluminescence yield especially in small diameter CNTs. This manuscript is splited in five parts. First, physical properties as well as structural aspects of CNTs are described. Second part focuses on experimentals techniques. We describe the protocol of encapsulation and modification of samples in order to carring out multi-scale characterisation. We explain how electronic properties can be deduced from spectroscopic analysis. Third part consists in a non exhaustive state of the art concerning encapsulation of chemical species in CNTs. Fourth part focuses on chemical stability of samples, discussed on the basis of Ab-initio calculation and chemical analysis (Transmission electron microscopy, X-ray diffraction). Finally, in the last part, samples get characterised using previously described techniques. Encapsulation and doping induced charge transfer is quantified using experimentals models found in litterature. Those estimation are compared totheoritical calculation.

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mes directeur et co-directeur de thèse Laurent Alvarez et Jean-Louis Bantignies pour m'avoir fait confiance pendant ces trois années. J'ai pu profiter de leur expertise aussi bien technique que théorique afin d'acquérir moi-même de solides connaissances et compétences dans ce domaine.

Je tiens également à remercier Nicolas Izard pour son aide précieuse et sa grande disponibilité. Il a largement participé à la mise en place de solutions techniques et scientifiques, ayant permis la plupart des résultats expérimentaux présentés dans ce travail. Son expertise en photonique m'a permis d'acquérir de nouvelles compétences techniques dans des domaines variés tels que l'optique, l'informatique, ou la micro-électronique.

Je remercie également toutes les personnes ayant contribué à ce travail ; David Maurin (L2C), Raymond Aznar (L2C), Sébastien Clément (L2C), Coralie Weigel (L2C), Patrick Hermet (ICGM Montpellier), Thomas Pichler (Wien Universität), Yuta Sato (AIST TSUKUBA), Michel Ramonda (I2S Montpellier), Sylvie Marchesseau et Laetitia Palmade (IATE Montpellier), Etienne Gaufrès (LP2N Bordeaux) , Jean-Sebastien Lauret (LAC Paris-Sud).

Je tiens à remercier toute l'équipe du L2C pour son accueil et sa bienveillance tout au long de ce projet.

Je remercie les membres du Jury, Étienne Gaufrès, Maud Guézo, Nicolas Izard, Richard Martel, Hanako Okuno, Isabelle Philip et Christophe Voisin.

Enfin je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenu durant ce projet, mes parents, ma familles et mes amis.

Sommaire

1 Structure et propriétés physiques des nanotubes de carbone 1

1.1 Aspects structuraux 2

1.1.1 Formes allotropiques du carbone 2

1.1.2 Structure des nanotubes de carbone 2

1.1.3 Structure de bandes 5

1.1.4 Densité d'états électroniques des nanotubes de carbone 7

1.1.4.1 Calcul de la densité d'états 7

1.1.4.2 Effets de courbure : 7

1.1.4.3 Effets excitoniques : 7

1.2 Propriétés des nanotubes de carbone 10

1.2.1 Propriétés vibrationnelles 10

1.2.1.1 Repliement de zone de la dispersion des phonons du graphène 10

1.2.1.2 Activité des modes en Raman et en Infrarouge 11

1.2.2 Interaction lumière-matière 13

1.2.2.1 Absorption 13

1.2.2.2 Excitons et recombinaisons 14

2 Encapsulation de molécules photoactives dans des nanotubes de carbone 16

2.1 Fonctionnalisation externe 17

2.1.1 Fonctionnalisation externe covalente 17

2.1.2 Fonctionnalisation externe non covalente 17

2.2 Fonctionnalisation interne 19

2.2.1 De l'encapsulation d'atomes aux molécules π-conjuguées 19

2.2.2 Mécanismes de transfert d'énergie/charges 20

2.2.3 Organisation supramoléculaire : 21

2.2.3.0.1 Remplissage et positionnement : 21

2.2.3.0.2 Confinement et transfert de charge : 21

2.2.3.0.3 Formation de structures exclusives : 23

2.3 Faisabilité technique 23

2.4 Molécules choisies pour cette étude : 24

3 Techniques expérimentales **28**
3.1 Préparation des échantillons 29
3.1.1 Source de nanotubes 29
3.1.2 Fonctionnalisation des nanotubes 29
3.1.3 Dispersion et dépôt des nanotubes 31
3.1.3.1 Dispersion des nanotubes en phase liquide 31
3.1.3.1.1 État de l'art : 31
3.1.3.1.2 Choix des paramètres : 32
3.1.4 Dépôts des dispersion 35
3.2 Techniques de caractérisation spectroscopiques 36
3.2.1 Spectroscopie Raman 36
3.2.1.1 Modes de "respirations" 38
3.2.1.2 Modes tangentiels G 39
3.2.1.2.1 Description générale : 39
3.2.1.2.2 Modes G et effets environnementaux : 41
3.2.1.2.3 Modes tangentiels G et effets du dopage : 44
3.2.1.3 Modes 2D 46
3.2.1.4 Exemples de spectres 46
3.2.2 Spectroscopie de photoluminescence 48
3.2.2.1 Description des spectres 48
3.2.2.2 Effet de contraintes 49
3.2.2.3 Effet du dopage 49
3.2.2.4 Instrumentation 49

4 Simulation et caractérisation préliminaire des systèmes hybrides **51**
4.1 Calcul *ab initio* 52
4.1.1 Relaxation des géométries 52
4.1.2 Corrélation structure contrainte 52
4.1.3 Transfert de charge : 55
4.2 Mise en évidence de l'encapsulation des molécules 56
4.2.1 Microscopie électronique en transmission 56
4.2.2 Diffraction Rayon X 60

5 Résultats expérimentaux : Étude du transfert de charge dans des nanotubes hybrides **61**
5.1 Quantification du dopage dans des nanotubes hybrides par spectroscopie Raman 62
5.1.1 Spectroscopie Raman sur des ensembles de nanotubes de carbone hybrides 62
5.1.1.1 Dopage des NT09 semi-conducteurs 62

5.1.1.1.1 RBM des nanotubes hybrides : 62
5.1.1.1.2 Modes G des nanotubes hybrides : 64
5.1.1.1.3 Quantification du transfert de charge : 74
5.1.1.1.4 Modes 2D 74
5.1.1.2 Nanotubes NT09 métalliques : 76
5.1.1.3 Dopage des NT14 77
5.1.2 Spectroscopie Raman sur des nanotubes de carbone isolés 80
5.1.2.1 Intérêt de l'étude de nanotubes isolés : 80
5.1.2.2 Régime de nanotube unique 80
5.1.2.3 Etape d'encapsulation des molécules de quaterthiophène dans les nanotubes isolés : 82
5.1.2.3.1 Validation de l'encapsulation des molécules . . . 83
5.1.2.3.2 Spectres Raman des nanotubes fonctionalisés : . . 84
5.1.2.4 Estimation du diamètre des nanotubes : 87
5.1.2.5 Quantification du dopage dans les nanotubes hybrides . . 89
5.1.2.5.1 Intérêt de l'étude : 89
5.1.2.5.2 Spectre des NT09 hybrides : 89
5.2 Photoluminescence des nanotubes de carbone hybrides 95
5.2.1 Spectroscopie de PL de nanotubes hybrides isolés 95
5.2.1.0.1 Introduction : 95
5.2.1.0.2 Photoluminescence de 4T@NT09 isolés : 95
5.2.2 Spectroscopie de PL sur des ensembles de nanotubes hybrides . . . 98
5.2.2.1 Étude préliminaire, assignation des chiralités 98
5.2.2.2 Effets du dopage 101
5.2.2.3 Effet de diamètre 108

Bibliographie **116**

A Calcul de densité d'états par théorie de la fonctionnelle de la densité **140**

B Spectroscopie photo-électronique X **143**

C Spectroscopie d'absorption **144**

D Ajustement des spectres Raman **146**

E Article **148**

Introduction

Les nanotubes de carbone ouvrent la porte au développement d'applications prometteuses dans des domaines tels que l'électronique, la photonique et l'opto-électronique. En raison de leur forme, ces nanomatériaux sont soumis aux effets de confinement quantique, leur imposant une structure électronique caractéristique des systèmes unidimensionnels. Ils sont sujets au transport électronique balistique,[12,13] et leur gap optique leur permet d'émettre un rayonnement dans le proche infrarouge[14] couvrant notamment les fenêtres biologiques[15] et télécom.[16] Toutefois, ces propriétés remarquables ont tendance à disparaitre lorsque les nanotubes sont observés en conditions ambiantes, c'est à dire remplis de gaz[17] et agrégés en fagots. Le regroupement en fagots de nanotubes de carbone de chiralités différentes est également un facteur d'extinction de photoluminescence des nanotubes limitant leurs intérêts applicatifs.

Dès lors, de nombreuses études ont portés sur la fonctionnalisation covalente ou non covalente des nanotubes de carbone, afin de garantir la séparation des fagots, ou de modifier durablement les propriétés optiques et/ou électroniques des nanotubes. Cependant, là où le greffage covalent d'espèces chimiques induit des défauts dans la structure cristalline altérant les propriétés optiques des nanotubes, le greffage non covalent pose des problèmes de stabilité. Dans ce contexte le dopage non covalent de la cavité interne s'est imposé comme une nouvelle perspective. Historiquement, l'encapsulation de molécules dans des nanotubes de carbone a commencé avec l'encapsulation de fullerènes,[18] mettant en jeu des interactions π - π stabilisant la structure hybride obtenue. Cette remarquable stabilité permet en premier lieu de prévenir l'encapsulation non-désirée de molécules d'eau ou de gaz dans les nanotubes, altérant les propriétes exclusives des nanotubes.[2] Par ailleurs, l'encapsulation de chromophores présentant de fortes sections efficaces d'absorption et énergies d'ionisation/affinités électroniques est susceptible de moduler les propriétés optiques et électroniques des nanotubes. Enfin, la protection offerte par l'encapsulation des chromophores permet également de garantir la pérennité des propriétés de ceux-ci en les protégeant notamment de l'oxydation.

Des travaux précédents[19] ont montré la faisabilité technique de ces objets, et ont mis en évidence l'existence d'un mécanisme de transfert de charge photo-induit. Par ailleurs, des mesures sur des ensembles de nanotubes ont suggéré que le nombre de molécules, ainsi que leur position dans le nanotube semble dépendre du diamètre des nanotubes.[20] Cependant le rôle joué par les paramètres chimiques (caractère donneur ou accepteur du

dopant, taux de défauts) et structurels (diamètre et chiralité du nanotube, taille de la molécule insérée) dans la modification des propriétés électro-optiques (taux de dopage, photoluminescence) n'est pas clair, d'autant plus que des études prenant en compte des effets aussi précis nécessitent des mesures sur des échantillons individualisés (sans interactions) et isolés. Ainsi ce travail se concentre sur l'étude de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des molécules différant par leurs habilités à doper les nanotubes. La réalisation d'expérimentations à l'échelle d'objets isolés permettra de discuter l'amplitude du transfert de charge et des effets sur la photoluminescence des nanotubes en fonction du diamètre des nanotubes. De cette manière, on établira une corrélation entre diamètre des nanotubes, organisation du système confiné et les propriétés que découlent de ce dopage.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq parties :
- Dans un premier temps, on décrira les aspects propriétés physiques des nanotubes. A partir de la structure géométrique de ceux-ci, on construira et explicitera leur structure électronique, et les propriétés qui en découlent.
- Dans un second temps, on réalisera une revue de l'état de l'art concernant la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. En particulier, on s'intéressera à l'encapsulation d'éléments chimiques ou de molécules dans des nanotubes, ainsi qu'aux effets qui y sont liés (transfert d'énergie, de charge, formation de structures exclusives, organisation supramoléculaire,...). On détaillera également les propriétés des molécules choisies dans le cadre de ce travail, et on discutera brièvement la faisabilité technique de l'encapsulation de ces molécules.
- En troisième partie, on détaillera les techniques expérimentales propres aux étapes de dopage des nanotubes, et de leur mise en forme. On explicitera également les techniques de caractérisation utilisées pour quantifier le transfert de charge dans les systèmes hybrides. En particulier on détaillera les spectres Raman et de Photoluminescence des nanotubes de carbone, ainsi que les évolutions spectrales attendues, suite au dopage des nanotubes.
- Dans une quatrième partie, on discutera de la stabilité des systèmes hybrides à synthétiser, en utilisant des résultats de calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les résultats des calculs théoriques permettront en outre de prédire la structure adoptée par les systèmes hybrides. On mettra également en évidence le succès de la synthèse de ces systèmes par différentes techniques d'analyses physiques (microscopie en transmission, diffraction rayon X, XPS).
- Enfin dans une dernière partie, les échantillons seront étudiés au moyen des techniques précédemment décrites. L'étude du transfert de charge et des modifications des propriétés optiques sera discutée à plusieurs échelles (ensembles de nanotubes et nanotubes isolés). Des modèles expérimentaux existant dans la littérature seront utilisés pour quantifier le phénomène de transfert de charge, les valeurs obtenues seront confrontées à des calculs *Ab-Initio*.

Chapitre 1

Structure et propriétés physiques des nanotubes de carbone

Sommaire

1.1 Aspects structuraux **2**

1.1.1 Formes allotropiques du carbone 2

1.1.2 Structure des nanotubes de carbone 2

1.1.3 Structure de bandes 5

1.1.4 Densité d'états électroniques des nanotubes de carbone 7

1.1.4.1 Calcul de la densité d'états 7

1.1.4.2 Effets de courbure : 7

1.1.4.3 Effets excitoniques : 7

1.2 Propriétés des nanotubes de carbone **10**

1.2.1 Propriétés vibrationnelles 10

1.2.1.1 Repliement de zone de la dispersion des phonons du graphène 10

1.2.1.2 Activité des modes en Raman et en Infrarouge 11

1.2.2 Interaction lumière-matière 13

1.2.2.1 Absorption 13

1.2.2.2 Excitons et recombinaisons 14

1.1 Aspects structuraux

1.1.1 Formes allotropiques du carbone

Bien avant la découverte des nanotubes de carbone, le carbone existait déjà sous plusieurs formes allotropiques telles que le diamant, la lonsdaléite ou le graphite (voir figure 1) .

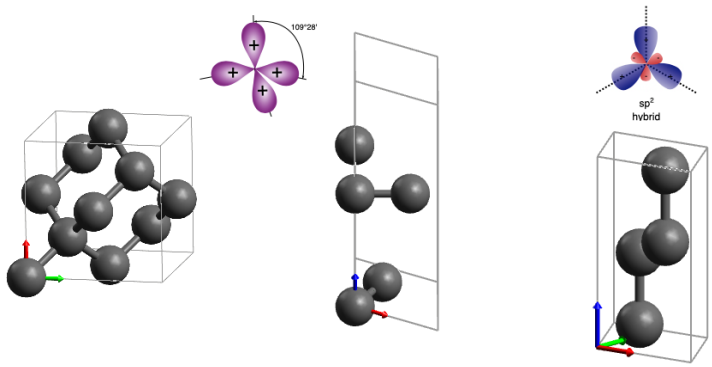


FIGURE 1: Formes allotropiques naturelles du carbone (diamant, lonsdaléite et graphite)

Le diamant se présente sous la forme d'un arrangement atomique cubique faces centrées. La lonsdaléite cristallise sous forme d'un réseau hexagonal. Pour ces deux formes, les atomes de carbone forment des liaisons interatomiques sp3 (4 lisaisons). On les considère donc comme des matériaux à 3 dimensions. Dans le graphite, le carbone est hybridé sp2, il forme 3 liaisons avec ses plus proches voisins dans le plan. Les plans d'atomes sont liés entre eux par des forces de van der Waals. Le graphite est un matériau 3D se composant d'un empilement d'un matériau plan, le graphène. En 1985, Smalley, Curl et Kroto découvrent les fullerènes, un arrangement d'atomes de carbone sous forme de pentagones et d'hexagones formant une structure similaire à un ballon de football. La délocalisation des électrons π due à l'hybridation sp2 ouvre de nouvelles opportunités en chimie, physique et en science des matériaux.[21] En 1991 Iijima découvre grâce à la microscopie électronique les nanotubes de carbone multi-parois, formés de feuilles de graphite enroulées sur elle-mêmes. En 1993[1] Iijima présente un nanotube de carbone mono-paroi correspondant à une unique feuille de graphite enroulée autour d'un axe. Contrairement aux formes de carbone précédemment présentées, ces nanotubes forment des structures unidimensionnelles. Finalement, le graphène (une unique couche de graphite) est découvert en 2004[22] par Geim et Novoselov, récompensés du prix Nobel en 2010.

1.1.2 Structure des nanotubes de carbone

La description structurale des nanotubes de carbone se résume à deux indices chiraux (n,m) qui décrivent la manière selon laquelle une feuille de graphène est enroulée sur elle-

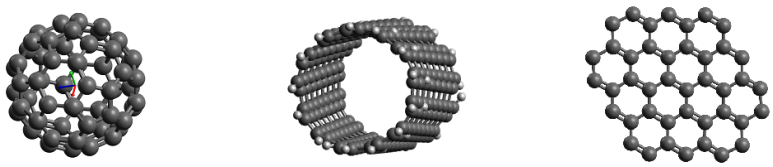


FIGURE 2: Formes alllotropiques de carbone (fullerène, nanotube et graphène)

même pour former un tube. Ces deux indices correspondent à des constantes définissant un vecteur chiral $\vec{c_h}$ dans la base de vecteur $(\vec{a_1}, \vec{a_2})$:

$$\vec{a_1} = (\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2}), \vec{a_2} = (\frac{a\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2}) \tag{1.1}$$

avec $a = \sqrt{3}a_{c-c}$ où a_{c-c} représente la distance entre deux atomes de carbone, et vaut 1.42 Å dans le graphite et 1.44 Å dans les nanotubes. On définit donc le vecteur chiral $\vec{c_h}$ et le vecteur $\vec{T}$ (voir figure 5) :

$$\vec{c_h} = n\vec{a_1} + m\vec{a_2} \tag{1.2}$$

$$\begin{aligned} \vec{T} &= T_1\vec{a_1} + T_2\vec{a_2} \\ T_1 &= \frac{-2n - m}{PGCD(2n + m, 2m + n)} \\ T_2 &= \frac{2n + m}{PGCD(2n + m, 2m + n)} \end{aligned} \tag{1.3}$$

où n et m sont des scalaires entiers positifs. Avec ce formalisme, on peut dès lors calculer d'autres grandeurs qui seront utilisées par la suite, comme le diamètre du nanotube d, l la longueur de sa maille élémentaire, N le nombre d'atomes qu'elle comprend et θ l'angle chiral.

$$d = \frac{\|\vec{c_h}\|}{\pi} = a_{c-c}\frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi} \tag{1.4}$$

$$l = \|\vec{T}\| = 3a_{c-c}\frac{\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}}{PGCD(2n + m, 2m + n)} \tag{1.5}$$

$$N = 2\frac{surface_{Nanotube}}{surface_{hexagone}} = 2\|\frac{\vec{c_h} \wedge \vec{T}}{a_1 \vec{\wedge} \vec{a_2}}\| = \frac{4(n^2 + nm + m^2)}{PGCD(2n + m, 2m + n)} \tag{1.6}$$

$$\theta = arctan(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}) \tag{1.7}$$

On distingue des géométries particulières, les nanotubes zigzag d'indices (n,0) d'angle chiral nul et chaises (n,n) d'angle chiral de 30°, enfin les autres tubes seront qualifiés de chiraux.

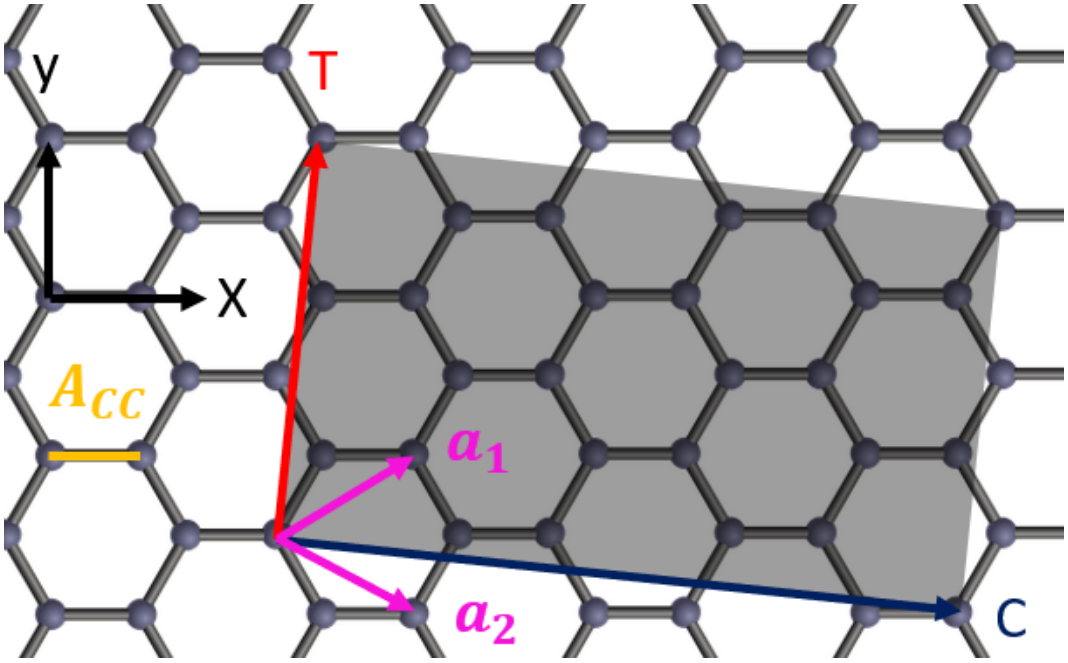


FIGURE 3: Description géométrique d'un nanotube à partir d'une feuille de graphène

Avant de décrire et de comprendre les propriétés électroniques des nanotubes de carbone, il convient de définir leur structure de bandes électroniques, pour cela, une description dans l'espace réciproque est nécessaire. Dans l'espace réciproque, la première zone de Brillouin du graphène est hexagonale et est définie par les deux vecteurs de base $(\vec{b_1}, \vec{b_2})$ exprimés dans la base $(\vec{a_1}, \vec{a_2})$:

$$\vec{b_1} = (\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a}), \vec{b_2} = (\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a}) \tag{1.8}$$

On définit aussi trois points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, le centre de zone Γ,le bord de zone K et le point M situé entre deux bords de zones voisins (voir figure 4).

La maille élémentaire du réseau réciproque défini par les vecteurs $(\vec{k_1}, \vec{k_2})$ s'obtient en utilisant les vecteurs $\vec{C}$ et $\vec{T}$:

$$\begin{aligned} \vec{C}.\vec{K_1} &= 2\pi \\ \vec{T}.\vec{K_1} &= 0 \\ \vec{C}.\vec{K_2} &= 0 \\ \vec{T}.\vec{K_2} &= 2\pi \end{aligned} \tag{1.9}$$

on obtient alors :

$$\begin{aligned} \vec{K_1} &= \frac{1}{N}(T_2\vec{b_1} - T_1\vec{b_2}) \\ \vec{K_2} &= \frac{1}{N}(-m\vec{b_1} + n\vec{b_2}) \end{aligned} \tag{1.10}$$

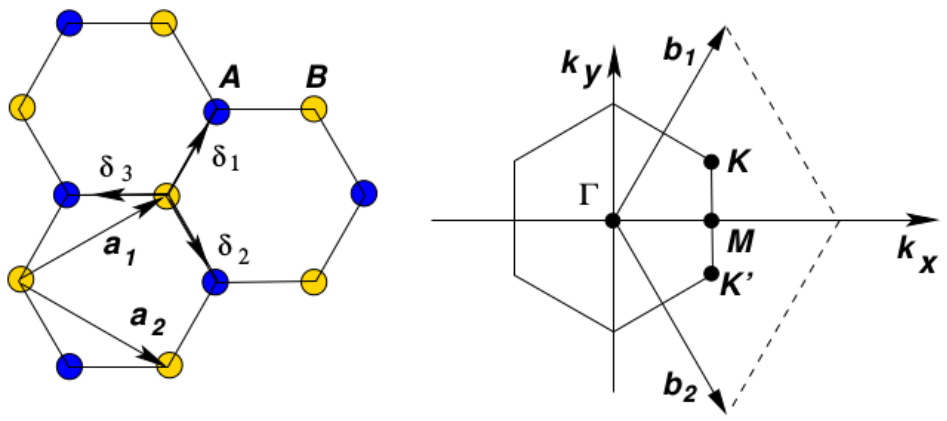


FIGURE 4: Réseaux direct et réciproque du graphène

on définit alors le vecteur d'onde $\vec{k}$ en une composante longitudinale $\vec{k}_{\parallel}$ et en une composante circonférentielle $\vec{k}_{\perp}$ perpendiculaire à l'axe du tube :

$$\vec{k} = \vec{k}_{\perp}\frac{\vec{K_1}}{\|\vec{K_1}\|} + \vec{k}_{\parallel}\frac{\vec{K_2}}{\|\vec{K_2}\|} \tag{1.11}$$

Tandis que $\vec{k}_{\parallel}$ est continu entre $-\frac{\pi}{\|\vec{T}\|}$ et $\frac{\pi}{\|\vec{T}\|}$, la quantification de la fonction d'onde dans la direction circonférentielle impose une quantification pour $\vec{k}_{\perp}$ telle que :

$$\begin{gathered} \vec{K}.\vec{C} = 2\pi\mu \\ \mu = 0, 1, ..., N_{hexagone} - 1 \end{gathered} \tag{1.12}$$

1.1.3 Structure de bandes

Le premier calcul de la structure de bande a été obtenu en ne considérant que les électrons de l'orbitale π du graphène. La relation de dispersion du graphène est donnée par :

$$E_{g2D}(\vec{K}) = \frac{\epsilon_{2P} \pm \gamma_0 w(\vec{K})}{1 \pm sw(\vec{K})} \tag{1.13}$$

Où ϵ_{2P} est l'énergie de l'orbitale π, γ_0 l'énergie d'interaction carbone-carbone l'intégrale de recouvrement et $w(\vec{K})$ la relation de dispersion de l'électron de l'orbitale π et qui vaut :

$$w(\vec{K}) = \sqrt{1 + 4cos(\frac{\sqrt{3}K_x a}{2})cos(\frac{k_y a}{2}) + cos(\frac{k_y a}{2})^2} \tag{1.14}$$

Proche des points K,la relation de dispersion est linéaire et isotrope, on parle de cône de Dirac. Au voisinage de ce point, la vitesse de Fermi $v_f = 9.10^5 ms^{-1}$ est constante, et vérifie :

$$E(\vec{K}) = \hbar v_f \parallel \vec{K} \parallel \tag{1.15}$$

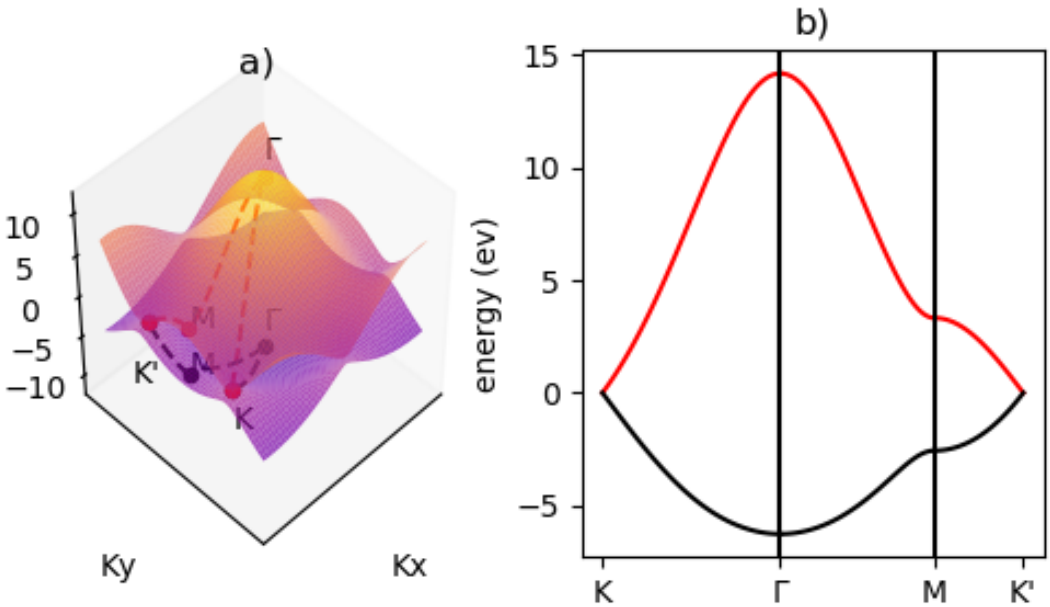


FIGURE 5: a) Relation de dispersion du graphène b) Relation de dispersion le long des points de hautes symétries

De la même façon que le nanotube de carbone peut être décrit comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même, la relation de dispersion du graphène est un point de départ pour calculer celle du nanotube, en contraignant le vecteur d'onde dans la direction circonférentielle[23,24] comme vu précédemment. En effectuant un découpage dans la relation de dispersion du graphène (technique du repliement de zone), on approche celle du nanotube. La composante circonférentielle du vecteur d'onde $\vec{k_\perp}$ vérifie[25] :

$$\| \vec{K_\perp} \| = \frac{2}{3d} \mid 3\mu - n + m \mid \tag{1.16}$$

Ainsi pour des nanotubes chiraux tels que $(n-m)$ mod 3 différent de 0, $\vec{K_\perp}$ admet des valeurs non nulles au point K, le nanotube est donc semi-conducteur. Les nanotubes pour lesquels $(n-m)$ mod $3 = -1$ seront dits semi-conducteurs de type I, ceux pour lesquels $(n-m)$ mod $3 = 1$ seront dits semi-conducteurs de type II. Les tubes pour lesquels $(n-m)$ mod $3 = 0$ sont métalliques. En combinant les équations 1.11,1.15,1.16 on obtient alors la relation de dispersion des nanotubes :

$$n(E) = \pm\hbar v_f \sqrt{\|\vec{K_\parallel}\|^2 + \left(\frac{2}{3d} \mid 3\mu - n + m \mid\right)^2} \tag{1.17}$$

On donne en figure 6 la relation de dispersion calculée pour les tubes (6,5) (chiral), (6,6) (chaise) et (12,0) zigzag.

1.1.4 Densité d'états électroniques des nanotubes de carbone

1.1.4.1 Calcul de la densité d'états

La densité d'états définit le nombre d'états électroniques disponibles par unité d'énergie et s'obtient en intégrant la structure de bande précédemment calculée. Cette densité d'états vaut[25] :

$$\begin{aligned} n(E) &= \frac{a^2\sqrt{3}}{\pi^2\hbar v_f d}\sum_{\mu} g\left(E, E_\mu\right) \\ E_\mu &= \hbar v_f \frac{2}{3d} \mid 3\mu - n + m \mid \\ g\left(E, E_\mu\right) &= \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_\mu^2}}\ si\ E > E_\mu \\ g\left(E, E_\mu\right) &= 0\ si\ E < E_\mu \end{aligned} \tag{1.18}$$

On donne en figure 6 les relations de dispersion et la densité d'états de nanotubes chiraux (6,5) chaise (6,6) et zigzag (12,0). La densité d'états des nanotubes de carbone définissent des bandes étroites appelées singularité de Van Hove (VHS), caractéristiques des systèmes 1D.[26] Le fossé énergétique (gap) d'un nanotube est défini comme étant la différence entre les deux premières VHS de part et d'autre du point d'énergie nulle. Ce gap est par ailleurs directement relié au diamètre du nanotube par la relation[27] :

$$E_g = \frac{|t| a_{cc}}{d} \tag{1.19}$$

Où t=3,13eV est intégrale de recouvrement du graphène.

1.1.4.2 Effets de courbure :

La déduction de la densité d'états du nanotube à partir du découpage de bandes dans la maille du graphène (repliement de zone) reste cependant approximative. En effet, les nanotubes étant des cylindres, la distance entre deux atomes de carbone voisins est réduite dans la direction circonférentielle. Il résulte également de l'enroulement de la feuille de graphène une déformation des angles du réseau hexagonal. Enfin outre ces considérations géométriques, la surface courbée des tubes permet le rapprochement des orbitales π et σ, résultant en la formation d'orbitales atomiques hybrides (sp2-sp3).[28,29] Ces effets s'accentuent de manière inversement proportionnelle au diamètre.[30] Pour des tubes de petit diamètre (<1nm) ces effets sont tels qu'ils peuvent modifier le caractère semi-conducteur ou métallique des nanotubes.

1.1.4.3 Effets excitoniques :

Le calcul de la densité d'états du graphène est basée sur l'approximation des liaisons fortes, qui ne prend pas en compte les interactions entre électrons. Premièrement

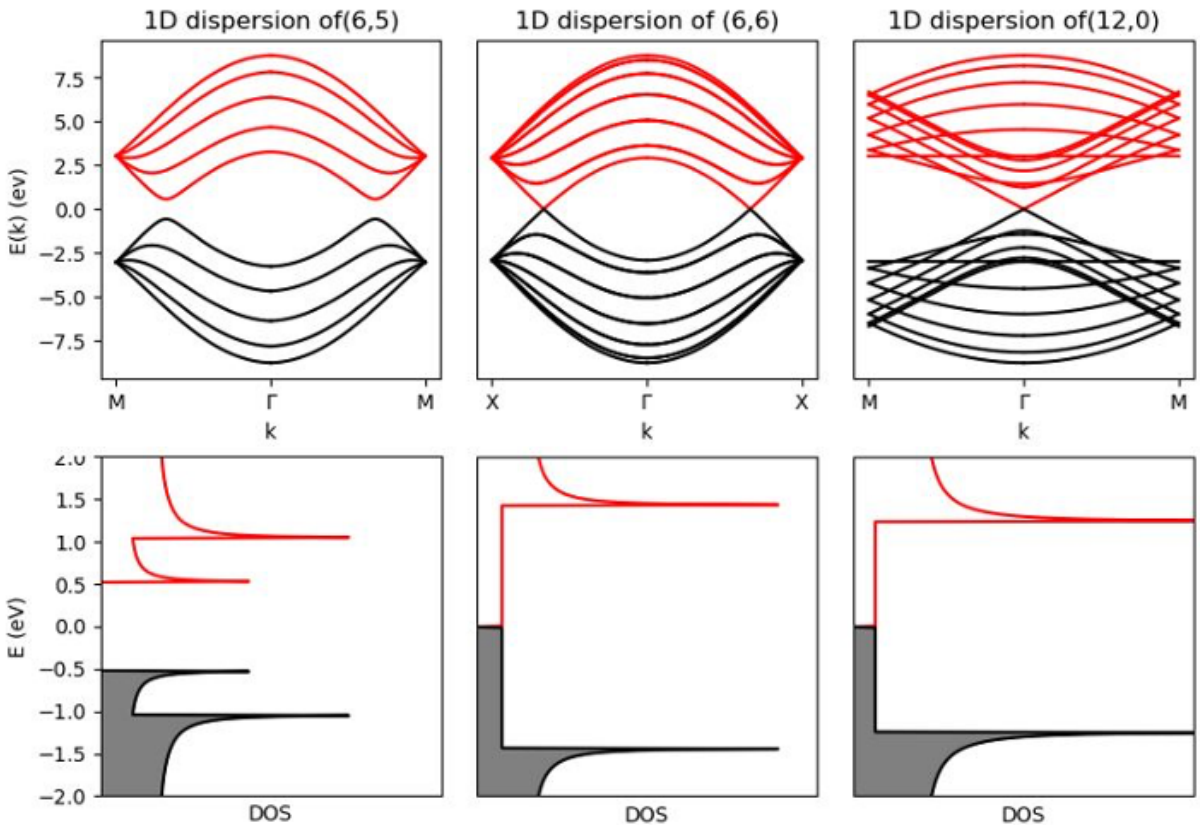


FIGURE 6: Relation de dispersion et densité d'états pour trois chiralités différentes (tracées avec matplotlib)

la répulsion entre les électrons (force de coulomb) conduit à une augmentation du gap énergétique.[31] De manière opposée, il existe aussi un phénomène attraction des trous et électrons, paire appelée exciton. L'énergie de liaison de ces paires tend à faire décroitre l'énergie de gap. Cette énergie de liaison dépend du diamètre et de la chiralité du tube[32] . Dans le cas de cette étude, cette réduction est d'environ 700 meV pour des nanotubes de 0.9 nm, ce qui compense quasiment l'effet de self énergie coulombienne[33] (interaction électron électron).

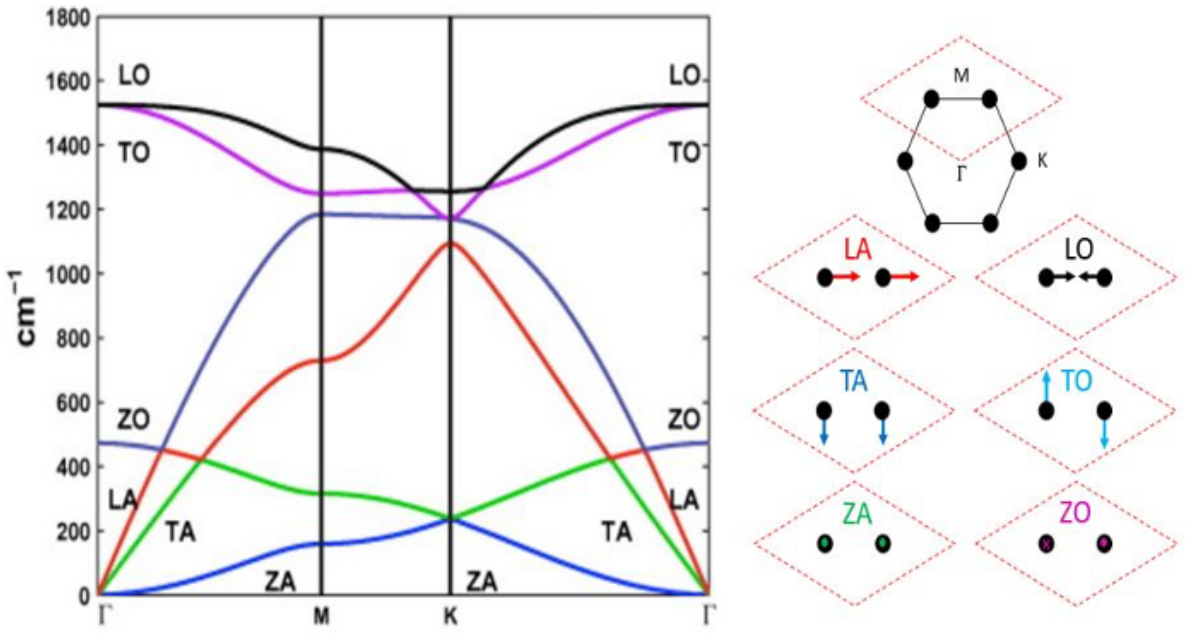


FIGURE 7: Relation de dispersion des phonons du graphène (à gauche) et déplacements des 2 atomes de la maille pour chacun de ces modes (à droite)

1.2 Propriétés des nanotubes de carbone

1.2.1 Propriétés vibrationnelles

1.2.1.1 Repliement de zone de la dispersion des phonons du graphène

Les quanta d'énergie de vibrations dans un solide cristallin sont appelés phonons. De la même manière que pour la relation de dispersion électronique, la relation de dispersion des phonons des nanotubes de carbone s'obtient par repliement de zone de la relation de dispersion du graphène. Considérant un réseau cristallin tridimensionnel contenant n atomes dans la maille primitive, il existe pour chaque vecteur d'onde q 3n modes de vibrations, 3 modes acoustiques et $6(N-1)$ modes optiques. Les déplacements de chaque maille du cristal selon une direction cristallographique correspondent aux phonons acoustiques. Les modes acoustiques pour lesquels les déplacements des atomes sont parallèles à la direction de propagation sont dits longitudinaux acoustiques (LA), les autres sont dits tangentiels acoustiques (TA). De manière similaire les modes de vibrations pour lesquels les déplacements sont déphasés sont qualifiés de phonons optiques longitudinaux (LO) et transversaux (TO). Dans le cas de la feuille de graphène, il y a 2 atomes de carbone dans la maille élémentaire, il y a donc 6 degrés de liberté. On définit 2 nouveaux modes de vibrations, ZO et ZA les modes optiques et acoustiques hors plans. Les modes des phonons du graphène et les relations de dispersion associées sont donnés en figure 7.

La relation de dispersion des phonons du nanotube de carbone s'obtient par la technique du repliement de zone. De la même manière que pour le calcul de la relation de

dispersion électronique, cette approximation n'est pas parfaite pour deux raisons : premièrement, le repliement de zone n'admet pas l'existence d'un mode dit de respiration (radial breathing mode ou RBM en anglais) correspondant à une dilatation du tube dans la direction orthogonale au plan du graphène. Deuxièmement, cette technique ne prédit pas non plus le mode G, composé de deux modes (LO et TO) provenant de la levée de dégénérescence des modes LO et TO du graphène due à la courbure. Ces modes RBM et G seront plus largement discutés dans la suite, tant ils tiennent un rôle prépondérant dans cette étude.

1.2.1.2 Activité des modes en Raman et en Infrarouge

Dans le cas des nanotubes de carbone, seuls quelques modes sont actifs en infrarouge ou en Raman. Comme seuls les vecteurs d'onde $\vec{K}$ proches de $k = 0$ sont couplés avec la lumière incidente, on ne considère que les symétries des vibrations au centre de zone Γ (k=0). En utilisant la théorie des groupes et en considérant les modes de vibrations au centre de la zone de Brillouin Γ (conservation du moment), l'étude de la symétrie des modes d'un nanotube chaise (n,n) tels que n est pair ($n = 2j$), et j est également pair, ayant une symétrie D_{nh}, on décrit les modes optiques actifs par Γ^{vib} tel que[27] :

$$\begin{aligned}\Gamma_{2j}^{vib} &= 4A_{1g} + 2A_{1u} + 4A_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + 4B_{1u} + 2B_{2g} \\ &+4B_{2u} + 4E_{1g} + 8E_{1u} + 8E_{2g} + 4E_{2u} + ... + 4E_{(j-1)g} + 8E_{(j-1)u}\end{aligned} \tag{1.20}$$

Si on considère maintenant des valeurs de j impaires, on a :

$$\begin{aligned}\Gamma_{2j}^{vib} &= 4A_{1g} + 2A_{1u} + 4A_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + 4B_{1u} + 2B_{2g} \\ &+4B_{2u} + 4E_{1g} + 8E_{1u} + 8E_{2g} + 4E_{2u} + ... + 8E_{(j-1)g} + 4E_{(j-1)u}\end{aligned} \tag{1.21}$$

Pour les nanotubes zigzag (n,0) tels que n est pair ($n = 2j$) , ayant une symétrie D_{nh}, on a :

$$\begin{aligned}\Gamma_{2j}^{vib} &= 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} \\ &+3B_{2u} + 6E_{1g} + 6E_{1u} + 6E_{2g} + 6E_{2u} + ... + 6E_{(j-1)g} + 6E_{(j-1)u}\end{aligned} \tag{1.22}$$

Pour les nanotubes zigzag (n,0) tels que n est impair ($n = 2j + 1$) , ayant une symétrie D_{nd}, on a :

$$\begin{aligned}\Gamma_{2j+1}^{vib} &= 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} \\ &+6E_{1g} + 6E_{1u} + 6E_{2g} + 6E_{2u} + ... + 6E_{jg} + 6E_{ju}\end{aligned} \tag{1.23}$$

Enfin pour des nanotubes chiraux (n,m), de symétrie C_N avec 2N le nombre d'atomes dans le nanotube :

$$\Gamma_N^{vib} = 61 = 6B = 6E_1 + 6E_2 + ... + 6E_{(N/2)-1} \tag{1.24}$$

En utilisant les équations précédentes, et en rappelant que les translations E_{1u}, A_{2u} et les rotations A_{2u} appartiennent aux symétries des vibrations actives en Raman (A_{1g}, E_{1g}, E_{2g}) et en infrarouge A_{2u}, E_{1u}, on résume le nombre de modes actifs en Raman et en infrarouge dans le tableau 1.1 pour les différents types de tubes.

Nanotube	Symétrie	mode actif Raman	mode actif infrarouge
(n,n), n pair	D_{nh}	$4A_{1g} + 4E_{1g} + 8E_{2g}$	$A_{2u} + 7E_{1u}$
(n,n), n impair	D_{nd}	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 5E_{1u}$
(n,0), n pair	D_{nh}	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$A_{2u} + 7E_{1u}$
(n,n), n impair	D_{nh}	$4A_{1g} + 4E_{1g} + 8E_{2g}$	$A_{2u} + 7E_{1u}$
(n,m), n pair	c_n	$3A + 6E_1 + 6E_2$	$4A + 5E_1$

Tableau 1.1: Description des modes de vibration actifs en spectroscopie Infrarouge et Raman

On remarque notamment que seuls les nanotubes (n,n) tels que n est pair présentent 16 modes actifs Raman (contrairement à 15 pour les autres). Cependant, la détection de ces modes de vibration (15-16) en Raman, (7-9) en infrarouge dépend également de la section efficace, qui conditionne leur identification.

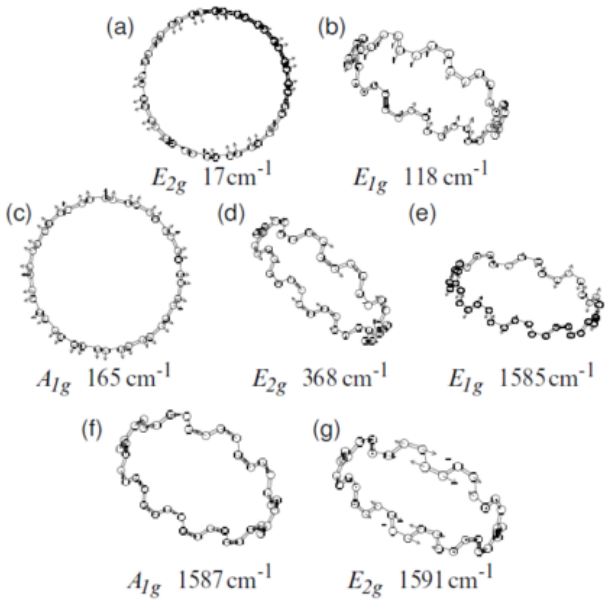


FIGURE 8: Modes actifs en Raman pour un nanotube (10,10)[27]

1.2.2 Interaction lumière-matière

On décrit ici succinctement les processus par lesquels un nanotube interagit avec un quantum de lumière (photon). Cette partie est décomposée en trois points, l'absorption, décrivant les interactions entre un flux incident de photons et un nanotube, l'exciton correspondant à l'étape intermédiaire entre absorption et émission, et l'émission d'énergie, sous forme radiative (PL) ou non radiative (émission Auger, phonon).

1.2.2.1 Absorption

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone découlent de sa densité d'états. En effet la probabilité de transition d'un électron entre les bandes de valence et de conduction suite à l'absorption d'un photon de pulsation ω est régie par la règle d'or de Fermi faisant intervenir les énergies des bandes de valence et de conduction :

$$P(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{K},\vec{K'}} |M(\vec{K},\vec{K'})|^2 \delta(E_c(\vec{K'}) - E_v(\vec{K}) - \hbar\omega)(f_{FD}(E_v(\vec{K})) - f_{FD}(E_c(\vec{K'}))) \tag{1.25}$$

Où E_c, E_v sont les énergies des bandes de conduction et de valence, $\vec{K}, \vec{K'}$ sont les vecteurs d'ondes des électrons à l'état initial et final,$M(\vec{K},\vec{K'})$sont les éléments de la matrice décrivant l'interaction lumière matière, et f_{FD} est la distribution de Fermi Dirac. Les règles de sélection impliquent également une conservation du vecteur d'onde $\vec{K}$ (seules les transitions "verticales" dans l'espace K sont autorisées). Or les conditions périodiques s'appliquant sur les vecteurs d'ondes dans la direction circonférentielle étant quantifiées par un entier μ, une absorption d'un photon doit respecter $\Delta\mu = 0$[34], ce qui implique que les seules transitions permises ont lieu entre des VHS symétriques (transition E_{n-n}).

Enfin, la polarisation incidente du champ électrique joue un rôle primordial dans l'absorption des nanotubes. De manière générale, la section efficace d'absorption de nanoparticules est reliée à la partie imaginaire de la polarisabilité, qui est donc sensiblement affectée par des effets de champs locaux.[35] Lorsque le champ est orienté de manière perpendiculaire à l'axe du tube, une accumulation de charge a lieu sur les parois opposées. La polarisation qui découle de la présence de charges s'oppose au champs extérieur, entraînant un effet de dépolarisation (voir fig 9) ,[36,37] ayant pour conséquence une réduction de l'absorption d'un facteur d'extinction de 20[38] pour des nanotubes suspendus (sans interactions) .Cet effet est quantifié par l'équation suivante[28,39] :

$$\alpha_\perp = \frac{\alpha_{0,\perp}(\omega)}{1 + \frac{8\alpha_{0,\perp}(\omega)}{d^2}} \tag{1.26}$$

Où $\alpha_\perp(\omega)$est la polarisabilité écrantée par unité de longueur de nanotube dans la direction perpendiculaire, d le diamètre du tube et $\alpha_{0,\perp}(\omega)$ la polarisabilité non écrantée. Pour des tubes déposés sur silicium, l'effet du contraste de polarisation est réduit (jusqu'à un facteur

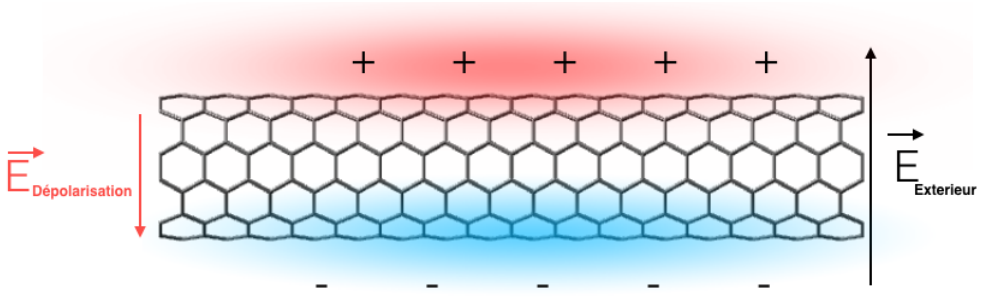


FIGURE 9: Effet de dépolarisation du à la géométrie 1D des nanotubes

d'extinction de 2) en raison d'un affaiblissement de l'effet de dépolarisation.[40] Il en résulte que l'absorption de tubes déposés sur substrat peut être modélisée de la manière suivante :

$$A(\theta) = C_{\vec{E}_{\parallel}} \cos(\theta)^2 + C_{\vec{E}_{\perp}} \sin(\theta)^2 \tag{1.27}$$

Où $\vec{E}_{\parallel}$ $\vec{E}_{\perp}$ sont les composantes parallèles et perpendiculaires à l'axe du nanotube du vecteur champs électrique.

1.2.2.2 Excitons et recombinaisons

Après absorption d'un photon dont l'énergie correspond à une transition entre deux VHS, une paire électron trou est créée et liée par l'interaction coulombienne. Cette paire forme une semi particule appelée exciton dont l'énergie peut être estimée par le modèle des liaisons fortes à environ 10 meV[41]. Cependant, le confinement 1D des nanotubes confère une énergie de liaison plus grande pouvant atteindre entre 300 à 500 meV,[42] rendant leurs effets visibles à température ambiante. Même si les transitions optiques ont lieu verticalement dans l'espace K (conservation du vecteur d'onde), l'électron et le trou peuvent être dans le même vallée ou dans deux vallées voisines, dans ce cas, l'état excitonique est bien réel, mais l'exciton ne peut se reconvertir de manière radiative, on parle d'exciton sombre (dark exciton en anglais). Dans le cas ou électron et trou sont situés dans la même vallée (voir Figure 10), ces deux particules se recombinent formant un photon, on parle de photoluminescence.

Les excitons présentent un temps de vie compris entre 10 et 200ps[42] ainsi qu'une longueur de diffusion. Cette dernière dépend linéairement de la constante diélectrique du milieu environnant.[43] Ainsi, elle a été évaluée comme étant comprise entre 90-100nm pour des nanotubes dispersés dans un gel d'aggarose[44,45] et 238nm pour nanotubes dispersés dans des surfactants billaires.[42] En outre, cette longueur de diffusion joue un rôle prépondérant[46] dans le rendement quantique de photoluminescence. Ainsi un exciton qui aura "visité" environ 10^4 sites atomiques constitue une sonde des pièges, défauts, et autres charges des tubes. En raison de leur grande mobilité, la coexistence de plusieurs excitons

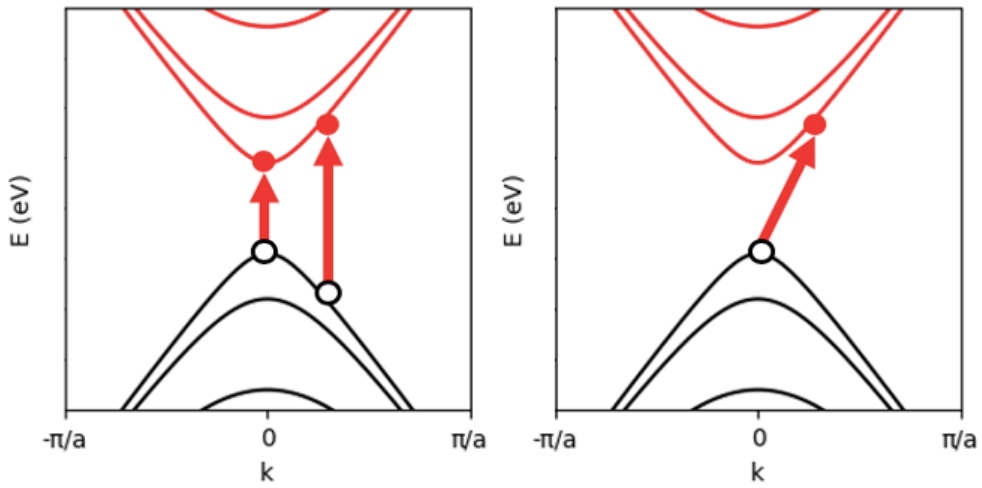


FIGURE 10: gauche : exciton pour lequel $\vec{K_c} = \vec{K_v}$, droite : exciton de moment angulaire non nul, dit sombre, ne donnant pas lieu une recombinaiison radiative

sur un même nanotube entraine une annihilation des paires, due à la forte interaction entre porteurs de charges[42,47] .On parle alors d'annihilation exciton exciton. Ce canal de désexcitation non radiatif entre en compétition avec d'autres mécanismes de désexcitation (notamment la PL) . Ainsi, l'augmentation de flux de photon incident sur un nanotube conduit à une augmentation de population excitonique et de ce fait à une saturation du rendement de PL[8,47,48]. Le dopage des nanotubes est suspecté de jouer un rôle clé dans ce phénomène. En effet, un décalage du niveau de Fermi par rapport à son origine conduit à une forte atténuation de photoluminescence (PL).[49–52] Cette atténuation de la PL est due à un processus Auger, ouvrant un canal de désexcitation rapide (0.8ps[47]) et non radiatif pour les paires électron trous.[45,47,52] Des modèles indiquent que la probabilité d'anihillation exciton exciton est proportionnelle à la densité linéaire d'exciton[8,53] dans le tube, et que cette densité peut être évaluée en connaissant la longueur de diffusion de l'exciton (largement étudiée), et le profil d'intensité de photoluminescence en fonction de la puissance laser.[8] L'étude de la photo-physique des excitons dans les nanotube constitue un champs d'étude à part entière[41] en particulier l'étude de la dynamique et de la désintégration des états excitoniques qui jouent un rôle prépondérant dans le faible rendement quantique des processus de photoluminescence. En outre, le choix des agents de solvations ou du dopage des nanotubes joue un rôle prépondérant dans l'intensité de PL[41,54]. Enfin, les recombinaisons radiatives sous forme de PL peuvent être altérées par les interactions des nanotubes avec leur environnement voisin. En effet on a pu constater dans cette étude, ainsi que dans la littérature[55,56] que la PL de nanotubes déposés sur substrats de silicium dopé est inexistante. Enfin la PL des nanotubes dépend également de l'état d'agrégation des nanotubes.[54] Si ceux-ci sont organisés en fagots, l'exciton l'électron et le trou sont susceptibles d'être transférés vers les états électroniques des nanotubes voisins.

Chapitre 2

Encapsulation de molécules photoactives dans des nanotubes de carbone

Sommaire

2.1 Fonctionnalisation externe **17**

2.1.1 Fonctionnalisation externe covalente 17

2.1.2 Fonctionnalisation externe non covalente 17

2.2 Fonctionnalisation interne **19**

2.2.1 De l'encapsulation d'atomes aux molécules π-conjuguées 19

2.2.2 Mécanismes de transfert d'énergie/charges 20

2.2.3 Organisation supramoléculaire : 21

2.3 Faisabilité technique **23**

2.4 Molécules choisies pour cette étude : **24**

Les nanostructures de basses dimensionalités à base de carbone hybridé sp2 (graphène, nanotube, fullerènes) ont ouvert de nouvelles opportunités pour le développement de dispositifs électroniques[57,58] (transistors), optoélectroniques,[59] photovoltaiques[60–62] quantiques[63] ainsi que pour la détection de molécules[64] en raison de leur facilité de mise en œuvre à de bas coûts.[65] Les propriétés optoélectroniques des nanotubes sont particulièrement affectées par leur environnement[4] notamment par l'adsorption de gaz,[64] d'eau[2,3,66] et par tout matériaux modifiant la constante diélectrique au voisinage du nanotube. Ainsi la fonctionnalisation de ceux-ci s'est imposée comme une technique efficace de stabilisation de ces propriétés.

2.1 Fonctionnalisation externe

2.1.1 Fonctionnalisation externe covalente

Le fonctionnalisation covalente externe des nanotubes de carbone a pour avantage la stabilité des liaisons formées. Généralement, les groupes fonctionnels réagissent avec les groupes carboxyliques (ou autres groupes oxygénés) formés durant la synthèse des nanotubes.[67] La fonctionnalisation covalente externe avec des groupes simples tels que des groupes carboxyliques,[68] alkyl,[69] amides[70] phényle,[71] imidazols,[72] glycidyl methacrylates[73] permettent une intégration fiable des nanotubes dans des matrices polymères afin d'exploiter les propriétés mécaniques de ceux-ci. Par ailleurs, la possibilité de greffer des marqueurs biologiques (protéines, collagène, lipides, fragments d'ADN, anticorps,...) en surface des nanotubes a également ouvert de nouvelles opportunités en nano-médecine en permettant un ciblage et une sélectivité précise des zones à traiter/détecter.[74] Cependant, la fonctionnalisation covalente se fait en changeant l'état d'hybridation des orbitales atomiques du carbone sp2 en sp3, ce qui dégrade les propriétés électroniques des nanotubes.[75]

2.1.2 Fonctionnalisation externe non covalente

Bien que la fonctionnalisation covalente ou non covalente de la surface externe des nanotubes améliore généralement la solubilité de ceux-ci dans des solvants organiques, la fonctionnalisation des nanotubes avec des molécules amphilyophiles,[76,77] des surfactants,[78–80],[81] des macromolécules telles que des fragments d'ADN[82,83] s'est imposée comme un moyen efficace pour améliorer la solubilité et le tri des nanotubes par chiralités. La liaison entre nanotubes et molécules est assurée par interaction $\pi - \pi$, ainsi, le nanotube conserve sa structure carbone sp2, ce qui lui permet de conserver ses propriétés électro-optiques intrinsèques. Par ailleurs, la fonctionnalisation de nanotubes avec des molécules/polymères photocatifs constitue un système hybride exclusif, dont les propriétés électro-optiques sont contrôlées par les sous-systèmes (molécules et nanotubes). En

particulier, lorsque ces molécules sont situées à l'extérieur des nanotubes, la configuration de l'alignement des bandes de la molécule et du nanotube peut donner lieu à un transfert d'énergie (voir figure 11). Ce phénomène a été observé sur des complexes nanotubes+porphyrines.[84–88] , nanotube+P3HT.[89,90] Dans ce type de nano-système hybride, l'exciton formé sur la molécule se dissocie et transfère son énergie au nanotube. D'autres configurations d'alignement de bandes conduisent à un transfert de charge dans des nanotubes fonctionnalisés avec des molécules d'O_2,[91] NO_2, NH_3, C_6H_6,C_6H_12,$C_8N_2O_2Cl_2$,[92] tetrathiafulvalene(TTF),[93]Tetrcyanoquinodiméthane (TCNQ)[94] ,porphyrines[95] (voir figure 11). Cependant et malgré la sauvegarde du caractère sp2 des liaisons C-C des nanotubes, ce type de fonctionnalisation ne fournit pas à la molécule une protection contre l'oxydation, ou contre les effets du rayonnement.

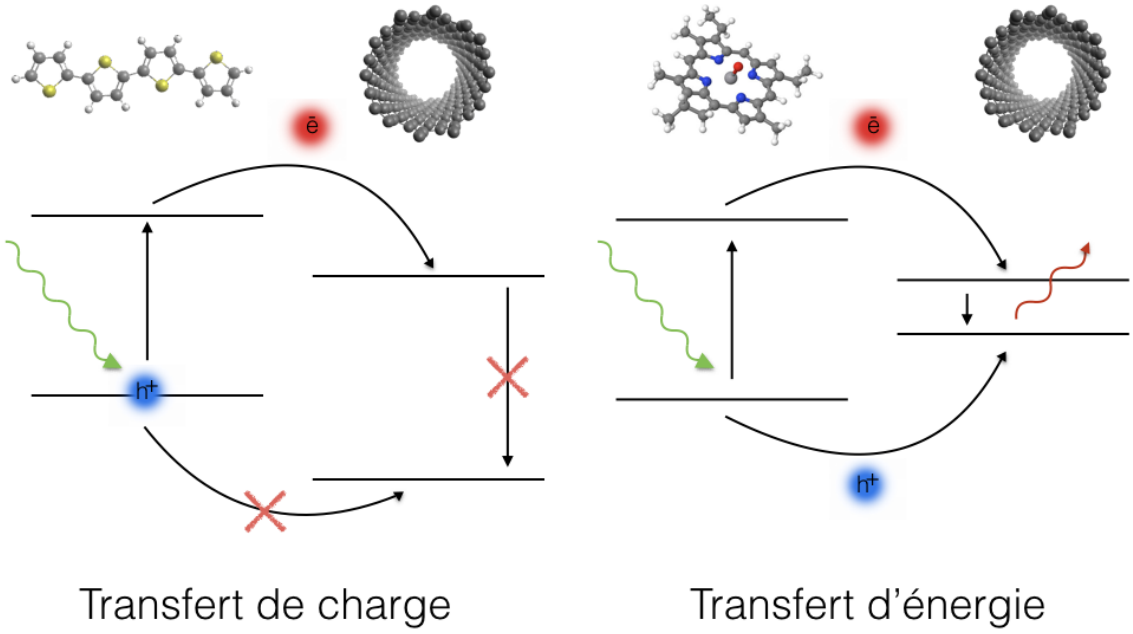


FIGURE 11: Mécanisme de transfert de charge et d'énergie entre un nanotube et une molécule

2.2 Fonctionnalisation interne

2.2.1 De l'encapsulation d'atomes aux molécules π-conjuguées

Dans ce travail, on se concentre sur l'étude des propriétés physiques de systèmes hybrides constitués par des molécules encapsulées dans la cavité des nanotubes. L'intercalation de substances chimiques simples montrant un caractère donneur/accepteur d'électrons permet la modification des propriétés électroniques des nanotubes de carbone.[96] La première étude relatant l'encapsulation d'éléments donneurs comme le Potassium et accepteurs comme le Brome date de 1997.[97] Il a plus tard été montré que tandis que l'encapsulation d'éléments donneurs (comme le Li, Na, K, Rb, Cs) se traduit par une hausse du niveau de Fermi et du transfert d'électrons de la molécule vers le nanotube[96,98–101] , l'insertion de composés halogènes et organométalliques (Br,I,$FeCl_3$,$AuCl_3$) est à l'origine d'une réduction du niveau de Fermi, ainsi qu'un appauvrissement en densité électronique des nanotubes.[96,102]Bien qu'il existe dans la littérature une grand nombre d'études relatant l'encapsulation d'éléments et composés chimiques différents (S, K, Se, Te SnF2,AgCl, AgBr, AgI,FeCl2, FeBr2, FeI2,CoBr2,...) ainsi que des molécules organiques dans des nanotubes,[96] on se concentre dans ce travail sur l'étude de la fonctionnalisation de nanotubes avec des molécules organiques π-conjuguées. L'encapsulation de ces molécules permet ; 1) de garantir la pérennité de leurs propriétés électroniques en les protégeant du stress oxydatif, ce gain de stabilité constitue un progrès dans le développement de dispositifs photoniques et électroniques,[103,104] 2) par ailleurs la remarquable stabilité[18,91,93,94,105–111] du complexe molécule@NT permet également un contrôle durable du remplissage de la cavité interne, stabilisant les propriétés des nanotubes, ce qui constitue un avantage clé pour le développement de dispositifs électroniques et photoniques utilisant des nanotubes de carbone. 3) Enfin, les molécules π-conjuguées ont plusieurs avantages qui leur sont propres :

- Elles présentent des énergies de transitions électroniques correspondant à la lumière visible. Dès lors, les complexes hybrides molécules+nanotube sont susceptibles de donner lieu à des phénomènes physiques photo-induits.
- Certaines d'entre elles ont une température de sublimation suffisamment faible pour permettre leur encapsulation en phase gazeuse.[112–114]
- La présence de liaisons *pi* est susceptible de stabiliser les complexes hybrides par le truchement d'interactions π-π entre la cavité interne du nanotube et les molécules.[18]
- Le nanotube de carbone peut servir de lieu de "réacteur" de polymérisation de monomères, formant ainsi des chaines π-conjuguées conductrices. La longueur de conjugaison de certains polymères influence également leurs propriétés optiques. Par exemple, Miyaura et al.[115] ont démontré la modification des propriétés électro-optiques de complexes NT+polythiophènes, par formation de chaines π-conjuguées encapsulées dans des nanotubes de carbone.

2.2.2 Mécanismes de transfert d'énergie/charges

A l'instar des autres types de systèmes hybrides (fonctionnalisation externe) des phénomènes de transfert d'énergie[116–118] et de charges ont été observés dans ces systèmes. On donne dans le tableau 2.1 une liste non exhaustive des amplitudes des transferts de charge (de la molécule vers le nanotube) observées pour différentes molécules organiques.

Tableau 2.1: Valeurs des transferts de charge dans des systèmes hybrides nanotubes+molécules encapsulées dopantes de type n et p, issues de la littérature. ρ_c ,ρ_{mol} correspondent respectivement aux nombres d'électrons (trous si valeurs négatives) transférés de la molécule vers le tube, par nombre d'atomes de carbone de nanotubes, et par molécules.

Molecule dopante	type (n/p)	Nanotube	ρ_c	ρ_{mol}	ΔE_f	technique	ref
Ferrocènes	n	1.4 nm	$1.2 * 10^{-3}$	0.4	+8 meV	PES,XAS	119
Nickelocènes	n	1.4 nm	$1.2 * 10^{-3}$	0.03	+ ?	XPS,MET,Raman	120
4T	n	1.4 nm	$0.6 * 10^{-3}$	0.1	+45 meV	Raman	7
6T	n	1.3–1.5 nm	?	?	?	Raman	121
TCNQ	p	1.35 nm	$-21 * 10^{-3}$	?	-120 meV	Raman, absorption	105
TCNQ	p	1.3–1.5 nm	?	?	-130 meV	XPS Raman	103
F_4TCNQ	p	1.3–1.5 nm	$-20 * 10^{-3}$	?	-110 meV	DFT	91
F_4TCNQ	p	1.1nm		-0.1	-200 meV	DFT	108
TDAE	n	1.35 nm	$9 * 10^{-3}$	?	+130 meV	DFT	91
TTF	n	1.3–1.5 nm	?	?	+300 meV	XPS Raman	103
TTF	n	1.3–1.5 nm	$20 * 10^{-3}$	?	+73 meV	DFT	91
TTF	n	1.35 nm	$9 * 10^{-3}$	?	?	Raman, absorption	105
$C_{10}H, C_{10}$	p	0.8nm	?	-0.7,-0.9	?	DFT	122

Par ailleurs, la modification de la structure de bandes du nanotube est susceptible d'altérer profondément ses propriétés optiques. En premier lieu, plusieurs études rapportent des changements d'amplitude d'absorption optique. En effet la modification du spectre d'absorption a été observée pour de nombreux échantillons remplis avec des molécules organiques.[2,5,123] Il ressort de ces études une tendance générale à la diminution de l'intensité de la bande d'absorption correspondant à la transition S11 en fonction du dopage, et ce de manière indépendante de la nature de la molécule encapsulée. En effet, une étude a montré la réduction de la bande d'absorption de nanotubes fonctionnalisés avec des molécules présentant un fort caractère accepteur (F_4TCNQ, TCNQ) et donneur (TTF, TMTSF, TDAE).[5] Le remplissage du nanotube change aussi la constante diélectrique dans l'environnement de celui-ci, causant également des déplacements des bandes d'absorption des nanotubes dont l'ordre de grandeurs est de quelques dizaines de meV. Cet effet a été montré dans des nanotubes remplis d'eau,[3] de 4T,[7] des alcanes.[2] Enfin, l'encapsulation de molécules photoactives a également montré des modifications de la photoluminescence (PL) des nanotubes. Le dopage induit par les molécules est susceptible d'augmenter/diminuer l'intensité de photoluminescence des nanotubes en fonction de la

nature du dopage. Ainsi, l'encapsulation de donneurs d'électrons (par exemple des ferrocènes)[124] dans des nanotubes d'un diamètre de 0.9nm a montré une augmentation de la PL d'un facteur 3, tandis que l'encapsulation d'accepteur (F_4TCNQ) dans des nanotubes de diamètres compris entre 0.9 et 1.3 nm a montré une diminution de la PL d'un facteur dépendant du diamètre des nanotubes.[125]

2.2.3 Organisation supramoléculaire :

2.2.3.0.1 Remplissage et positionnement : Des études ont révélé l'importance du diamètre du nanotube quant à l'organisation et le peuplement de sa cavité interne par des poly-thiophènes. Loi et al.[126] ont tout d'abord constaté, par microscopie électronique en transmission (MET) la présence de deux chaines de sexi-thiophènes (6T) dans des nanotubes de carbone de 1.2-1.5 nm. Une étude similaire a été réalisée par Almadori et al.[110,127] L'observation au MET de molécules de quaterthiophènes (4T) encapsulées dans des nanotubes de différents diamètres a montré l'encapsulation de 1, 2 ou 3 chaines moléculaires selon le diamètre du nanotube. L'utilisation de la spectroscopie Raman a permis de révéler l'existence de diamètres critiques de 0.65 ,1.1 et 1.6 nm à partir desquels l'encapsulation de 1, 2 ou 3 molécules chaines molécules de 4T est possible. Gaufrès et al.[128] ont aussi montré l'encapsulation de plusieurs molécules de sexithiophènes (6T) dans des nanotubes de diamètre de 1.1-1.5nm. Dès lors, le diamètre des nanotubes limite le taux de remplissages de ceux-ci. Par ailleurs, les clichés MET ont également révélé[126] que les molécules ont tendance à se rapprocher des parois des nanotubes avec l'augmentation du diamètre, et à augmenter la distance les séparant des autres molécules en position de vis à vis. Des calculs ont suggéré qu'une distance de 4Å entre des molécules de 4T et la paroi interne des nanotubes est celle qui favorise le plus la stabilité de la structure hybrides. D'autres calculs concernant l'encapsulation de polyacéthylène,[129] de chaines carbonées ($C_6H_2, C_6H_{14}, C_{10}H_2, C_{10}$),[122] et de F_4TCNQ[108] ont montré des résultats similaires (voir figure 12).

2.2.3.0.2 Confinement et transfert de charge : Le diamètre du nanotube conditionnant le degré de liberté de mouvement des molécules, il est admis que le recouvrement des orbitales π des molécules avec celles du nanotube[110,130,131] est directement lié au diamètre du nanotube[108,110,116,118,126,132,133] .Or c'est justement par ce type d'interaction (π stacking) que le transfert de charge est maximisé,[133] on s'attend donc à ce que l'organisation supramoléculaire joue un rôle prédominant dans l'amplitude des effets de transfert de charge au sein de ces nano-systèmes hybrides. Premièrement, l'augmentation du diamètre du nanotube, permet à la molécule de se déplacer vers la paroi interne du tube, ce qui a pour effet d'augmenter le transfert de charge.[122,134] Par ailleurs, une étude théorique par DFT de la structure électronique de systèmes hybrides composés de molécules de quater-

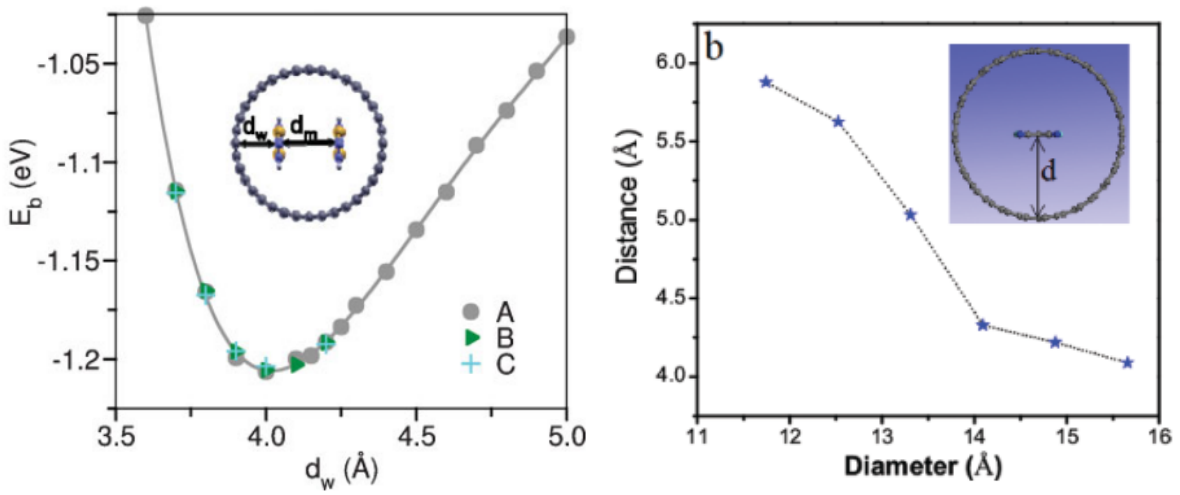


FIGURE 12: Énergie de liaison du système 4T@NT en fonction de la distance molécule-paroi,[126] et distance F_4TCNQ-paroi du nanotube en fonction du diamètre du nanotube hôte[108] minimisant l'énergie de liaison du système F_4TCNQ@NT

thiophènes encapsulées dans des nanotubes[134] a montré que l'amplitude de transfert de charge diminue avec le diamètre jusqu'à atteindre une valeur à peu près constante[133] (voir figure 13) et ce indépendamment de la position de la molécule.

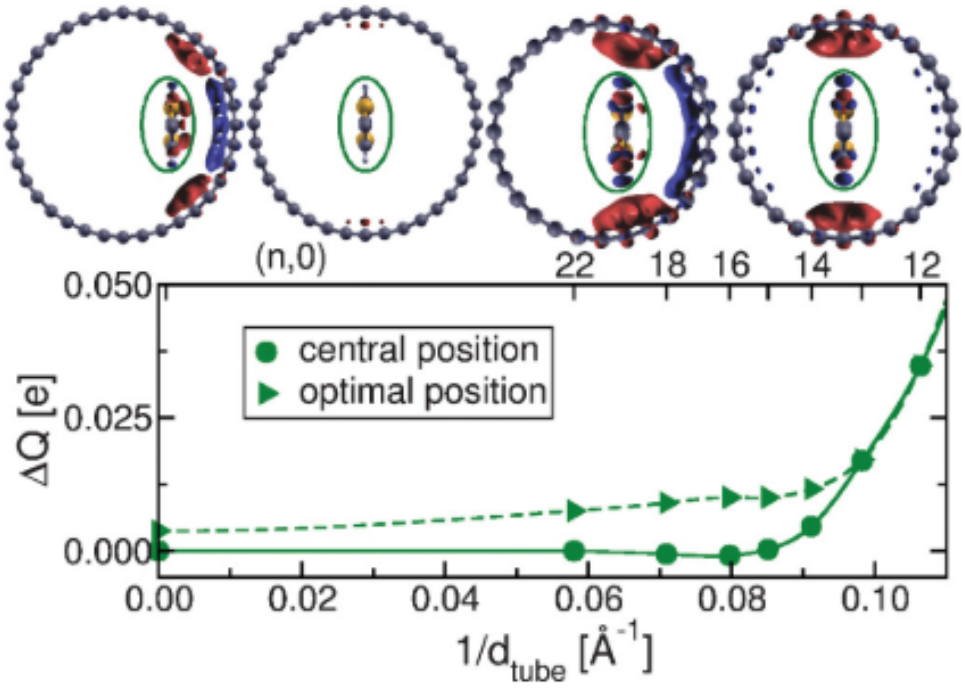


FIGURE 13: Transfert de charge entre des polythiophènes et des nanotubes de diamètres variables. En augmentant la diamètre du nanotube, la molécule est libre de se déplacer vers la paroi (configuration "optimal poisition"), ce qui se traduit par une hausse du transfert de charge (issu de[134])

2.2.3.0.3 Formation de structures exclusives : En raison du fort état de confinement induit par l'étroitesse de la cavité interne des nanotubes, les molécules sont susceptibles de rentrer en interaction, et de donner lieu à des phénomènes physiques particuliers. Gaufres et al. ont constaté la formation de J-aggrégats de molécules de sexithiophènes dans des nanotubes de carbone.[128,135] Un J-aggrégat est un type de colorant dont la fréquence et la largeur de la bande d'absorption change lors de la formation d'aggrégat. En ce sens, les propriétés de telles molécules sont fortement conditionnées par leur organisation supramoléculaire. Il a été montré que la formation de ces aggrégats permet une augmentation de la section efficace de spectroscopie Raman Résonante d'un facteur 1000. Cambré et al.[118] ont constaté la formation d'enchainement "tête"-"queue" de molécules de dimethylaminonitrostilbene (DANS) dans des nanotubes de 1.1-1.4nm, donnant lieu à fort moment dipolaire. Ce type d'ordre polaire atteignable via l'encapsulation de molécules assymétriques constitue une avancée dans la fabrication et le design de matériaux optiques non-linéaires. Alvarez et al. a réalisé l'encapsulation de Fe-PhtaloCyanines (FePC) dans des nanotubes, et constaté la formation d'empilements de FePC déviées d'un angle de 32°par rapport à l'axe du nanotube. L'interaction entre nanotube et la molécule de FePC dépend directement du diamètre du nanotube de telle sorte que la courbure du NT, est susceptible de contrôler les propriétés du système hybride.[136] Des résultats similaires ont été observés sur des échantillons de molécules de Co-PC enscapsulées.[137,138]

2.3 Faisabilité technique

Des calculs concernant l'encapsulation de molécules carbonées (hexane et polyynes, polyynes déshydrogénées),[122]de polyacéthylènes,[129] de terthiophènes[139] et de protéines[140] ont montré que ces molécules peuvent spontanément rentrer dans des nanotubes ouverts. Cela s'explique par la variation de potentiel à l'entrée du nanotube offrant une force attractive vers l'intérieur de celui-ci.[129,141]

En effet, Gaufrès et al. ont constaté l'entrée de molécules de sexithiophènes dans des nanotubes de carbone, dispersées dans du toluène à température ambiante (30C). Après saturation de l'espace endohedral par la formation d'une chaine de 6T, une deuxième chaine est susceptible de se former, à condition d'apporter de l'énergie (thermique) au système (260 meV). Ce mode de remplissage des nanotubes avec des espèces chimiques dispersées dans un solvant est largement utilisé.[111,135,142–144] Elle permet entre autres de fonctionnaliser facilement des nanotubes déjà déposés sur substrats. Il existe cependant une autre méthode, basée sur la sublimation des molécules dopantes, initiée par Kataura en 2002[145] avec l'encapsulation de Zn-porphyrines et de fullerènes. En les chauffant au-dessus de leur point de sublimation, ces espèces deviennent mobiles et pénètrent dans les nanotubes. Cette technique a montré son efficacité pour de nombreuses molécules.[5,7,20,103,110,137,146–151]

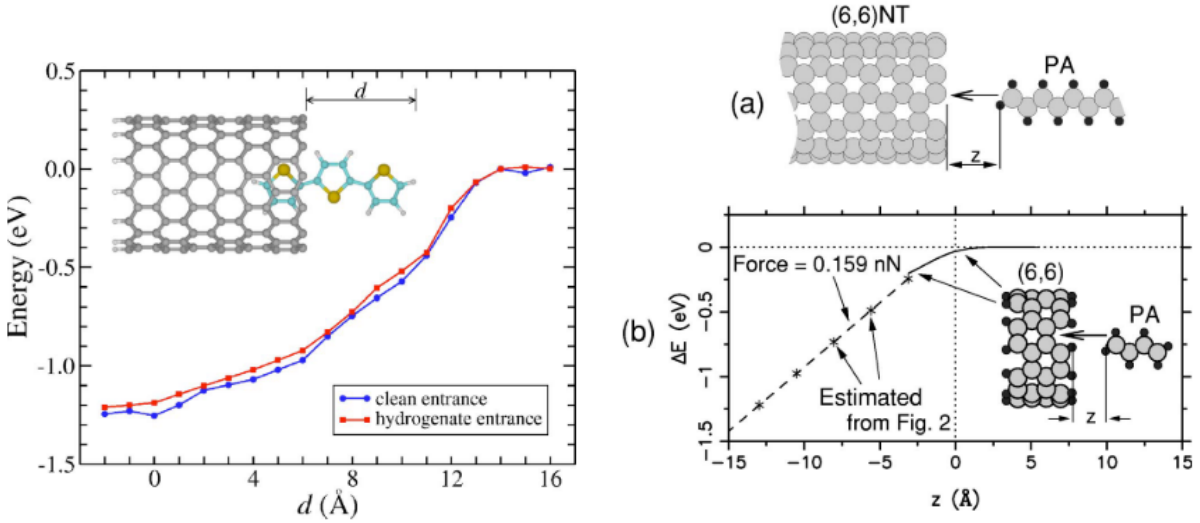


FIGURE 14: Énergie potentielle du système molécule+nanotube en fonction de la distance à l'entrée de la cavité, pour une molécule de terthiophène[139] et de polyacétylènes[129]

2.4 Molécules choisies pour cette étude :

La structure électronique des nanotubes de carbone peut aisément être modifiée par encapsulation de molécules organiques.[91] En particulier, le transfert de charge induit par l'encapsulation de molécules donnant un dopage n ou p est susceptible de jouer un rôle prépondérant dans la modification des propriétés électro-optiques des nanotubes. Afin d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés électroniques et optiques des nanotubes, on propose de fonctionaliser les nanotubes avec des espèces différentes, induisant un dopage n ou p du nanotube. Les molécules choisies sont :

- le quaterthiophène ($C_{16}H_{10}S_4$) ; cette molécule présente un potentiel dopant n, et son encapsulation (4T ou polythiophènes) a déjà fait l'objet d'études théoriques[126,134,147,152] et expérimentales.[20,110,128,135,153] En outre, ce chromophore montre une forte absorption à 400nm.[154]

- la molécule de Tétraméthyl-paraphénylènediamine ($C_{16}H_{10}N_2$) appelée TMPD dans la suite. Son intercalation dans des fagots de nanotubes a été étudiée et a révélé un fort dopage n ($\Delta_{Ef} = +0.3eV$).[155,156] La molécule de TMPD admet une forte absorption à 270nm et à 500-600nm sous sa forme cationique.[157]

- les molécules de tétracyanoquinodiméthane ($C_{12}H_4N_4$) et son dérivé fluoré le tetrafluoro-tétracyanoquinodiméthane ($F_4{-}C_{12}H_4N_4$) sont appelés respectivement TCNQ et F_4TCNQ dans la suite, et sont connues pour leurs forts potentiels dopant p,[5] du fait de la forte nucléophilie du groupement Cyano, accentué par la forte affinité électronique du fluor dans le cas du F_4TCNQ. L'encapsulation/adsorption de ces molécules dans/sur des nanotubes ont fait l'objet d'études théoriques[4,147] et expérimentales.[5,103,125,158] Ces molécules présentent des massifs d'absorption situés à 400nm, 425nm, 500nm, 400nm, 425nm et 550nm

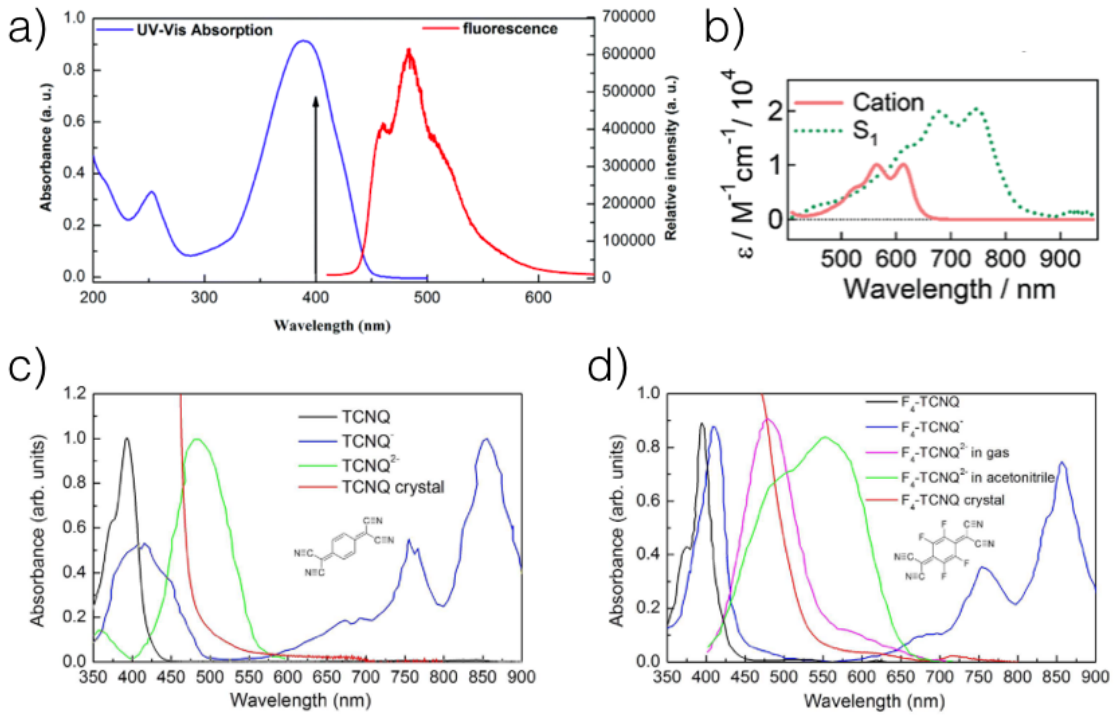


FIGURE 15: Spectres d'absorption des molécules de a) 4T[154] b) TMPD,[157] c) TCNQ[159] et d) F_4TCNQ[159] issus de la littérature

pour les formes $TCNQ$, $TCNQ^-$, $TCNQ^{2-}$, $F4-TCNQ$, $F4-TCNQ^-$, $F4-TCNQ^{2-}$ respectivement.

Le transfert de charge est contrôlé[4,5] par le caractère dopant d'une molécule organique quantifié par son affinité électronique et par son énergie d'ionisation. L'affinité électronique correspond à la quantité d'énergie dégagée suite à la capture d'un électron par un atome/molécule. Ainsi, le transfert d'électron du nanotube vers la molécule est d'autant favorable que l'affinité électronique est grande. L'énergie d'ionisation est l'énergie à apporter à une molécule ou à un atome pour lui enlever l'électron le moins lié. Le transfert d'électrons de la molécule vers le nanotube est d'autant plus favorable que l'énergie d'ionisation de la molécule est haute. D'autre part, il semble exister une valeur d'affinité électronique (d'énergie d'ionisation) critique en dessous (au-dessus) de laquelle le transfert de charge n'est pas possible,[5] évaluées à 2.7eV et 6.5eV . Le choix des molécules se porte donc sur 4 molécules, dont deux induisent un dopage n, et deux induisent un dopage p, et dont les énergies d'ionisation/les affinités électroniques sont inférieures/supérieures au valeurs critiques. Ces valeurs sont données en figure 16, d'après la littérature.[5,155,160]

Ces molécules présentent également des températures de sublimation relativement basses, permettant leur encapsulation en phase gazeuse. Des études ont montré l'évapo-

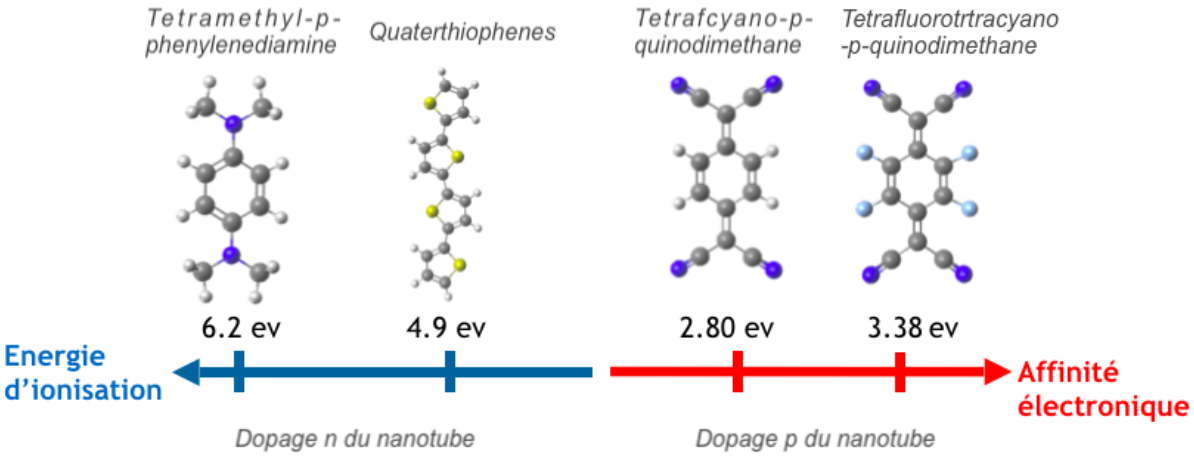


FIGURE 16: Énergies d'ionisations et affinités électroniques des molécules dopantes

ration des molécules de 4T, TCNQ, F4-TCNQ, TMPD à des températures de 140°C,[161] 160°C,[162] 160-200°C[163,164] et sous vide secondaire (P< 10^{-6} Torr).

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Sommaire

3.1 Préparation des échantillons 29

3.1.1 Source de nanotubes 29

3.1.2 Fonctionnalisation des nanotubes 29

3.1.3 Dispersion et dépôt des nanotubes 31

3.1.3.1 Dispersion des nanotubes en phase liquide 31

3.1.4 Dépôts des dispersion 35

3.2 Techniques de caractérisation spectroscopiques 36

3.2.1 Spectroscopie Raman 36

3.2.1.1 Modes de "respirations" 38

3.2.1.2 Modes tangentiels G 39

3.2.1.3 Modes 2D 46

3.2.1.4 Exemples de spectres 46

3.2.2 Spectroscopie de photoluminescence 48

3.2.2.1 Description des spectres 48

3.2.2.2 Effet de contraintes 49

3.2.2.3 Effet du dopage 49

3.2.2.4 Instrumentation 49

3.1 Préparation des échantillons

3.1.1 Source de nanotubes

Il existe de multiples méthodes de synthèse de nanotubes. On se limite ici à la description des deux types de nanotubes utilisés dans le cadre de cette étude :
- Les nanotubes de type "arc électrique" sont les premiers nanotubes observés par IIjima.[165] L'extrémité d'un barreau de graphite est vaporisée en raison de la hausse de température induite par un arc électrique (plasma) dans lequel se forment différentes particules carbonées, dont des nanotubes. Cette méthode a ensuite été perfectionnée afin d'enrichir la proportion en nanotubes mono-parois en introduisant des catalyseurs métalliques.[166] Ce type de synthèse a l'avantage de former des nanotubes présentant une bonne qualité cristalline[167–169] mais aussi fortement agrégés, se regroupant sous forme de fagots (10 à 100 nanotubes par fagots), ce qui peut compliquer leur individualisation. Les diamètres des nanotubes formés sont bornés entre 1.1 et 1.6 nm.[169,170]
- Les techniques de croissance par voies chimiques consistent en la formation d'un nanotube à partir d'une source de carbone vaporisée, dont les paramètres géométriques sont contrôlés par des catalyseurs (nanoparticules métalliques). Le diamètre des nanotubes formés est compris entre 0.6 et 2.5 nm.[171] Pour permettre une certaine sélectivité en diamètre des nanotubes, la nucléation des nanotubes doit avoir lieu avant le frittage des nanoparticules métalliques. La technique CoMoCAT[172,173] consiste à activer du cobalt (Co) stabilisé par interaction avec un oxyde de Molybdène (Mo) avant sa réduction par la source de carbone (CO). Lorsque le complexe Co-Mo est exposé au CO, il est cémenté, et produit du carbure de molybdène et des particules de Co à l'origine de nanotubes de petits diamètres. Le contrôle de la température de synthèse, du flux de carbone, et de la stabilisation des complexes catalyseurs permet une forte sélectivité des chiralités des nanotubes formés.[174]

On désigne dans la suite de ce travail par nanotubes de petits/grands diamètres des nanotubes achetés dans le commerce de type CoMoCAT (enrichis en nanotubes (7,6)) et Arc électrique (nanotubes purifiés, recuits, vendus par Meijo Nano Carbon). Le diamètre étant d'environ 0.9 et 1.4 nm on les désignera également NT09 et NT14 par la suite.

3.1.2 Fonctionnalisation des nanotubes

L'étape d'encapsulation de molécules complexes dans des nanotubes de carbone est déjà décrite dans la littérature. Cette étape de fonctionnalisation par encapsulation peut être réalisée par voie liquide[111,135,142–144] ou par voie gazeuse.[5,7,103,146,147,149,150] Dans ce travail, on se limitera à l'approche par voie gazeuse qui est largement maitrisée au laboratoire.

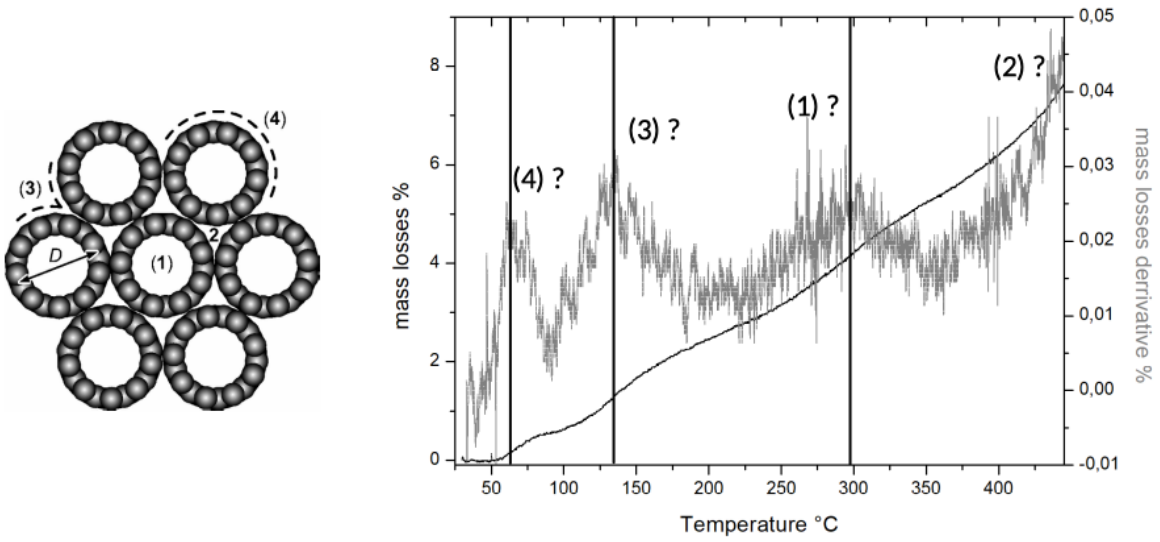


FIGURE 17: Analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur une poudre de nanotubes. La dérivée de la perte de masse montre 4 sommets correspondant aux sites d'adsorption[175] situés sur le schéma de fagots de nanotubes à gauche

Désorption préliminaire : La première étape consiste à dégazer les poudres de nanotubes afin de désorber les molécules d'eau et les gaz présents en surface ainsi qu'au sein des tubes,[175] car ces molécules sont susceptibles d'altérer les propriétés optiques des nanotubes de carbone.[2] Malgré leur caractère hydrophobe des résultats de calculs théoriques et expérimentaux ont démontré que des molécules d'eau peuvent rentrer spontanément dans les nanotubes[66,176–181] On donne en figure 17 une analyse thermogravimétrique de désorption de nanotubes préalablement exposés à de la vapeur d'eau. D'après des travaux théoriques,[175] l'eau contenue dans l'espace intra-nanotubes est particulièrement stable. On estime que la cinétique de désorption de l'eau encapsulée dans les nanotubes atteint son maximum à environ 300°C. En conséquence, les échantillons sont chauffés à 300°C pendant au moins deux jours sous vide dynamique ($10^{-6} mbar$).

Mélange nanotubes/molécules : Les molécules hybrides et les nanotubes sont placés dans un tube en verre. Les molécules sont ajoutées en excès par rapport à la quantité de nanotubes afin de ne pas limiter la fonctionnalisation des nanotubes. Le tube en verre est fermé hermétiquement. Le tube est ensuite raccordé à un système de pompage où il est exposé à un vide secondaire de (10^{-6} mbar), avant d'être mis au four. Le mélange est chauffé pendant plusieurs jours sous vide statique. La température est légèrement supérieure à la température de sublimation des molécules afin que celles-ci aient suffisamment d'énergie pour surpasser la barrière énergétique d'entrée dans les nanotubes.[147,182]

Étapes de lavage : Le produit obtenu est alors sublimé sous vide dynamique à 300°cafin d'enlever l'excès de molécules, puis rincé sous agitation magnétique avec de l'acétone,

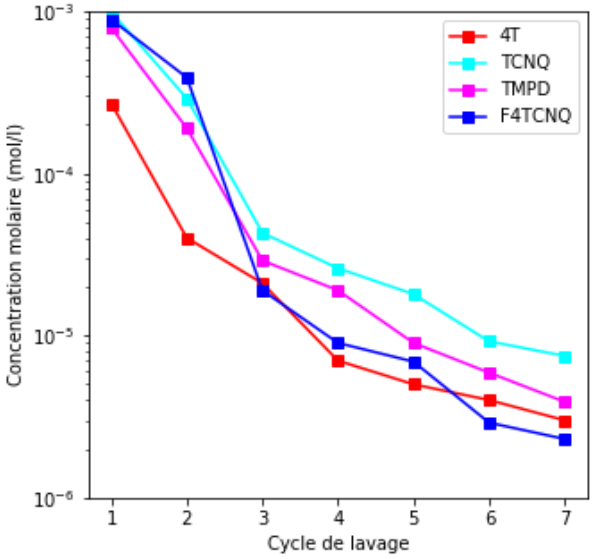


FIGURE 18: Concentration en molécules dopantes dans solutions de rinçage (Acétone)

solvant dans lequel les molécules sont très solubles. Plusieurs cycles de rinçage sont nécessaires avant de voir converger la concentration en molécules dans la solution de lavage (voir fig 18).

3.1.3 Dispersion et dépôt des nanotubes

3.1.3.1 Dispersion des nanotubes en phase liquide

3.1.3.1.1 État de l'art : Les nanotubes de carbone ont naturellement tendance à s'agréger en fagots, dues aux forces de van der Walls s'exerçant entre leurs surfaces. Les difficultés à séparer ces fagots limitent les processus de caractérisation ainsi que le développement d'applications à faibles coûts.[183] Le terme dispersion décrit le processus par lequel les nanotubes sont séparés puis répartis dans une matrice (liquide, gel ou solide). Une méthode simple permettant la dispersion des nanotubes dans des liquides, polymères ou résines est d'utiliser des ultrasons.[184–189] Le phénomène de cavitation crée des ondes acoustiques qui séparent les fagots. Le temps d'exposition aux ultrasons et son énergie doivent être choisis pour assurer la séparation des nanotubes, sans causer leur fragmentation en nanoparticules.[190,191] Expérimentalement, la qualité de la dispersion peut être évaluée sur la base de mesures par spectroscopie d'absorption,[192,193] en maximisant les rapports signal/bruit de fond ou hauteur/largeur des bandes correspondant aux transitions S_{11} ou S_{22}.
Une fois les nanotubes séparés et afin d'éviter leur réagrégation, les nanotubes doivent être suspendus dans la matrice, où ils forment des micelles stables maintenues à distance par le biais d'interactions garanties par des tensioactifs.[194] Le tensioactif s'adsorbe autour du nanotube en formant des interactions non covalentes, ce qui préserve la photolumines-

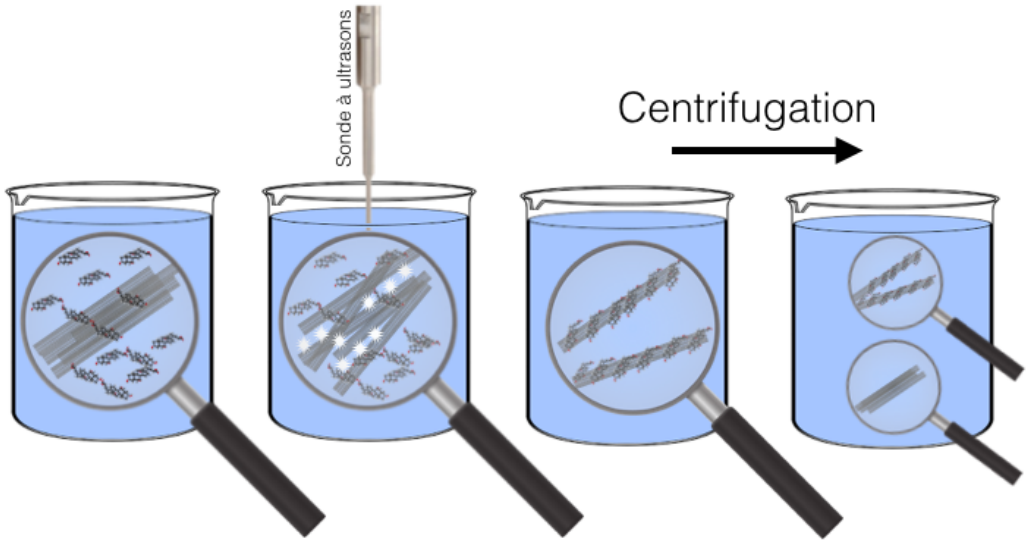


FIGURE 19: Étapes de dispersion et de suspension des nanotubes en phase aqueuse

cence des nanotubes dispersés. La nature du tensioactif et sa concentration jouent un rôle majeur dans la stabilité de la phase obtenue. Dans le cas où les nanotubes sont dispersés dans l'eau, les sels biliaires tels que le SDS (dodécylsulfate de sodium) et le NaDDBS (dodecyl-benzene sodium sulfonate) sont les meilleurs tensioactifs.[194] Leur exceptionnelle affinité avec les nanotubes de carbone provient des cycles de benzènes qui intéragissent avec les nanotubes via des interactions $\pi - \pi$.
Après les étapes de dispersion et de suspension, une étape de centrifugation est nécessaire afin de séparer les tubes individuels des fagots restants. Durant cette étape, les éléments les plus lourds (fagots) sédimentent et ceux plus légers (NT isolés) sont contenus dans le liquide surnageant.[14] Cette étape permet également de séparer des nanotubes qui contiendraient encore des traces de catalyseurs.[195] Des études portant sur des dispersions de nanotubes suspendus dans l'eau grâce à des sels biliaires ont suggéré que les augmentations du temps, de la force (proportionnelle au nombre de rotation par minute) et de la température de centrifugation augmentent la fraction de nanotubes individuels, mais toutefois réduisent la concentration finale en nanotubes. De plus, l'augmentation de ces paramètres est corrélée au raccourcissement de la longueur moyenne des nanotubes. En conclusion ; les paramètres de centrifugation semblent avoir un effet crucial et supérieur aux paramètres de sonication et de solvants.[196]

3.1.3.1.2 Choix des paramètres : Les paramètres de sonication, de centrifugation ainsi que le choix du solvant ont été effectués en se basant sur des résultats présentés dans la littérature, pour la dispersions de nanotubes CoMoCat.[196–199] Ces paramètres ont ensuite été optimisés en laboratoire afin de maximiser les ratio hauteur/largeur des bandes d'absorption des dispersions. Le protocole de suspension présenté ici sera appliqué pour

tous les échantillons. On mélange 3mg de poudre de nanotube dans 30ml d'un mélange d'eau et de sel de bile (1% massique). Le sel biliaire utilisé est un mélange 50-50 de sels d'acide désoxycholique (DOC) et de dodécyl sulphate (SDS), conformément aux recommandations de la littérature.[79,80] Le mélange est d'abord passé pendant 20 minutes au bain à ultrasons afin de "casser" les plus gros agglomérats . Dans un second temps, le mélange est exposé à une sonde à ultrasons (pulsations d'une s) pendant 1 heure, dans un bain d'eau glacée. Enfin, le mélange est centrifugé une heure (10000 RPM) puis ultra-centrifugé (Beckman Optima XE, rotor TI 70) à 35000 RPM pendant deux heures. La phase supérieure (50 % du volume) est récoltée. On montre à la figure 20 un spectre d'absorption d'une dispersion de nanotubes centrifugée et ultra-centrifugée. On distingue une forte augmentation de la résolution des bandes (bandes plus fines) après l'ultracentrifugation, qui s'accompagne d'une baisse d'un facteur 8 de l'absorbance, attestant d'une forte baisse de concentration en nanotubes. Par ailleurs, on constate également une baisse du continuum d'absorption des nanoparticules métalliques (400-600nm), ce qui prouve la bonne sélectivité du tensioactif.

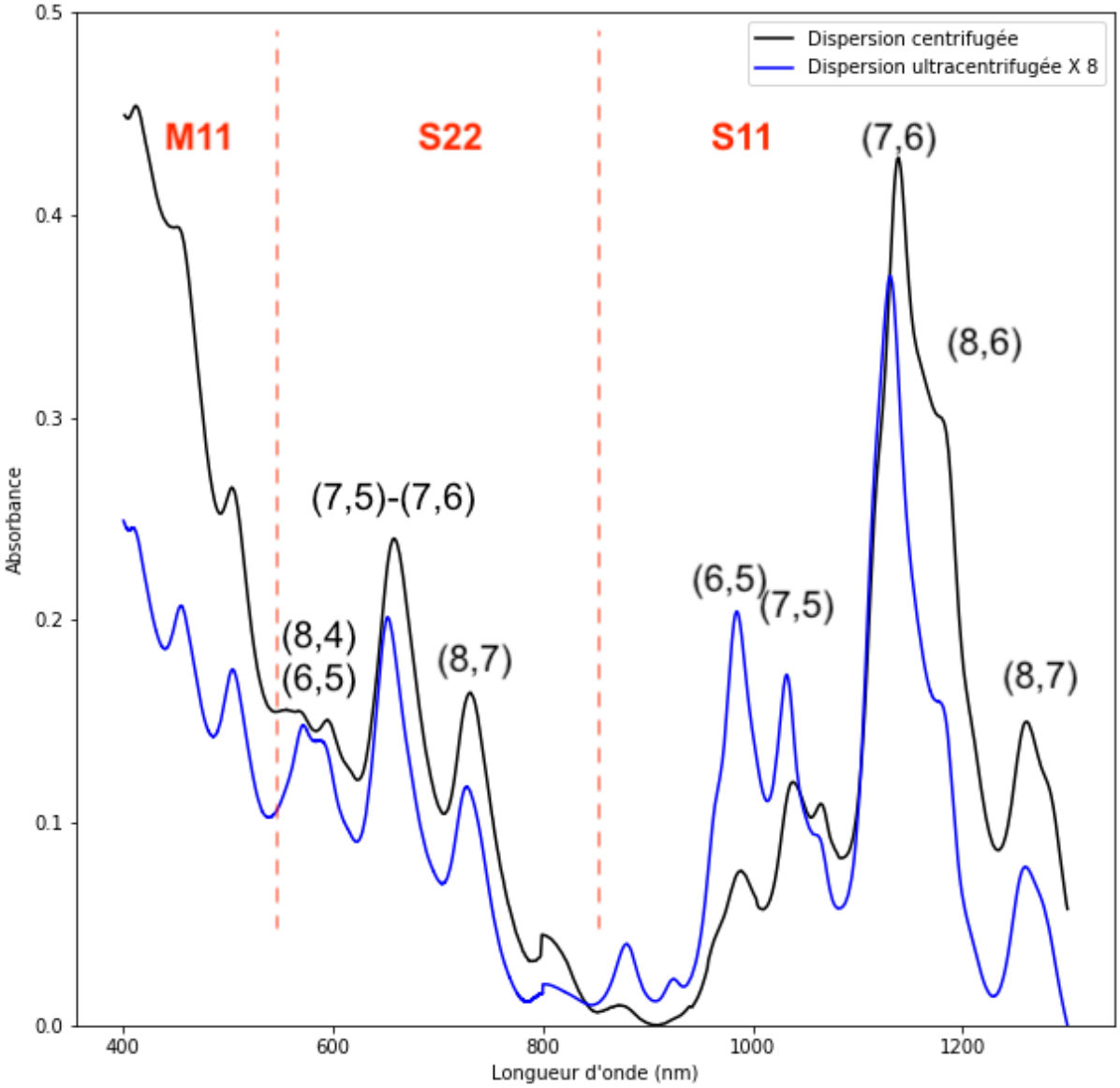


FIGURE 20: Spectre d'absorption d'une suspension de nanotubes en phase aqueuse, après centrifugation (courbe noire) et ultra-centrifugation (courbe bleue). L'ultracentrifugation a pour effet de réduire grandement le nombre de nanotubes en présence dans la suspension (l'absorbance est divisée par 8), ainsi que d'augmenter le caractère individuel des nanotubes, comme le montre la diminution de largeur des bandes d'absorption. L'assignation des chiralités est effectuée à partir de la littérature.[174] Les zones correspondant aux transitions des nanotubes Semiconducteurs/Métalliques entre les n-n ième singularités de Van Hove sont notés Snn et Mnn respectivement.

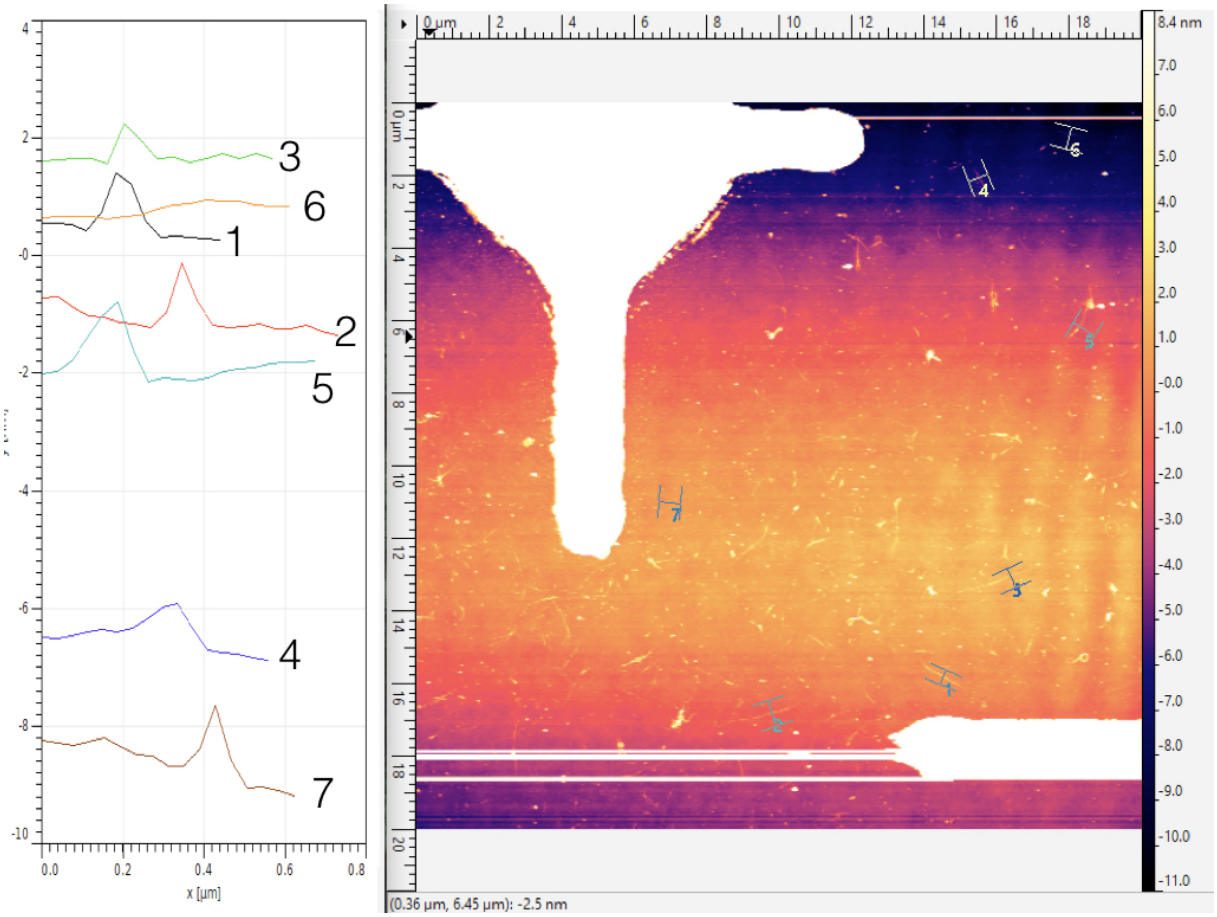


FIGURE 21: Cartographie AFM de dépôt de nanotubes de carbone

3.1.4 Dépôts des dispersion

Les suspensions de nanotubes de carbone sont ensuite déposées sur divers substrats. Le dépôt des nanotubes sur un substrats de Si/SiO_2 a montré des résultats efficaces pour la caractérisation des nanotubes par spectroscopie Raman.[200] Cependant, seul le dépôt des nanotubes sur un substrat de verre a permis la caractérisation par spectroscopie Raman et de Fluorescence (pas de fluorescence sur les nanotubes déposés sur Silicium). De telles observations ont déjà été constatées[55] et sont attribuées aux interactions nanotubes-substrats.[56] Les substrats sont préalablement rincés successivement avec de l'acétone, de l'isopropanol, et de l'eau déminéralisée afin d'enlever les traces de corps gras présents en surface. Les groupes chimiques résiduels (eau, cétones, corps gras) en surface sont ensuite enlevés au moyen d'un nettoyage par plasma ozone. Le dépôt est ensuite réalisé à la tournette (500 tours minutes pendant 30s), puis immédiatement rincé à l'eau distillée afin d'éliminer le surplus de sels biliaires. On donne en figure 21 un cliché de microscopie à force atomique (AFM) d'un dépôt de nanotubes. On constate une grande densité de nanotubes de longueur inférieure à 2μm, dont le caractère individuel sera discuté dans la suite.

3.2 Techniques de caractérisation spectroscopiques

3.2.1 Spectroscopie Raman

L'utilisation de la spectroscopie Raman est particulièrement pertinente lorsque l'on souhaite sonder les propriétés structurales, optiques et électroniques des nanotubes de carbone.[201] La diffusion Raman est un processus physique de diffusion inélastique au cours duquel un électron transite vers un état énergétique supérieur, l'électron diffuse en émettant (absorbant) un phonon, on parle alors de diffusion Raman stokes (anti-stokes). L'énergie du phonon créé (annihilé) correspond à la différence d'énergie entre le photon incident et le photon émis. Dans le cas où l'énergie du photon incident (ou diffusé) correspond à une transition électronique du nanotube, l'intensité du signal Raman diverge. Dans ce cas, la section efficace liée à l'absorption d'un photon dans un électron est amplifiée, on parle alors de processus Raman résonnant (voir figure 22)

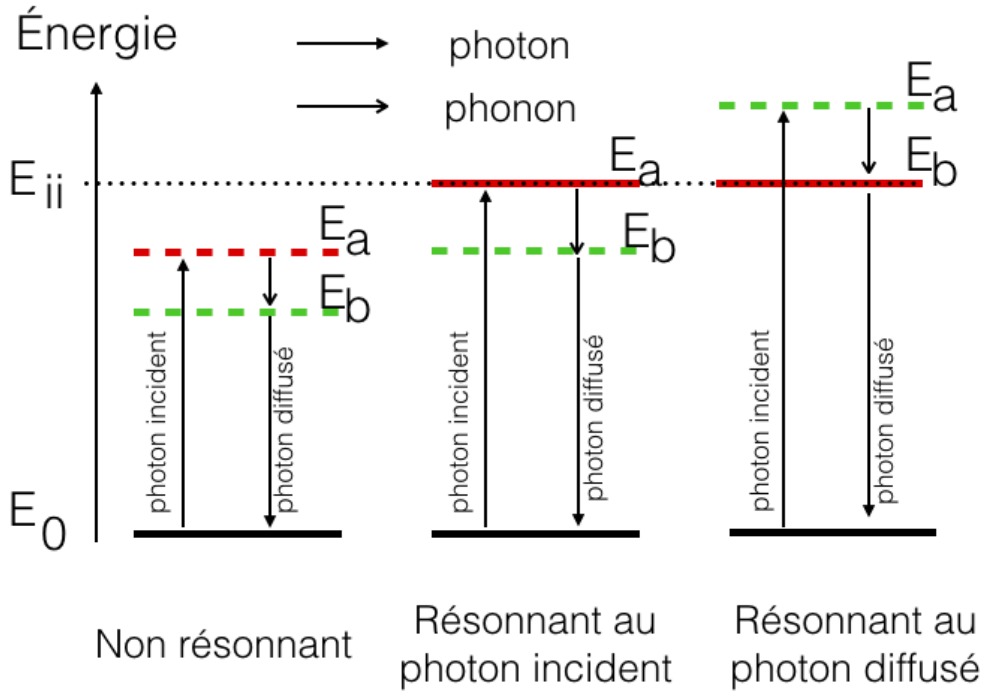


FIGURE 22: Processus Raman (Stokes) nos résonnant, résonnant au photon incident et résonnant au photon diffusé.

L'émission d'un phonon (décalage Stokes) ou son absorption (décalage anti-Stokes) est un processus combinant des interaction électron-photon et électron-phonon. L'intensité de la diffusion Raman (d'ordre 1) est proportionnelle à[202] :

$$I \propto \left|\frac{1}{(\hbar\omega_j - E_a - i\Gamma)\,(\hbar\omega_j - E_b - \hbar\Omega - i\Gamma)}\right|^2 \tag{3.1}$$

- Où E_a correspond à la différence d'énergie entre les états électroniques a et initial, ce terme diminue lorsque l'énergie du photon incident se rapproche de l'énergie du niveau électronique excité réelE_{ii}, si E_a est confondu avec E_{ii} le processus est dit résonnant au photon incident
-De façon similaire, E_b correspond à la différence d'énergie entre les états électroniques b et initial. Ce terme diminue lorsque l'énergie du photon diffusé se rapproche de l'énergie du niveau électronique excité réel E_{ii}, si E_b est confondu avec E_{ii} le processus est dit résonnant au photon diffusé
-Γ est un facteur lié à la durée de vie du phonon, ω_j est la pulsation du photon incident et Ω est la pulsation du mode Raman.

Il existe également des processus de diffusion Raman d'ordre supérieur. L'ordre est défini comme le nombre de diffusions ayant lieu entre l'absorption et l'émission de photon. On donne en figure 23 différents mécanismes de diffusion Raman des nanotubes de carbone.

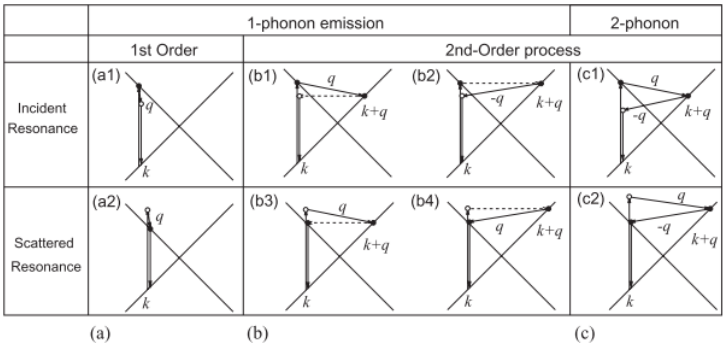


FIGURE 23: Processus Raman Résonnant de premier et second ordre a) Diffusion Raman de premier ordre b) Diffusion Raman d'ordre 2 c) Diffusion Raman d'ordre 2 à 2 phonons.[201] Les lignes en pointillé correspondent à des diffusions élastiques

En pratique, on choisira la longueur d'onde adaptée à la chiralité du tube dont on souhaite obtenir le spectre Raman. Le diagramme de Kataura est un outil graphique permettant de visualiser la gamme de longueur d'onde adaptée pour acquérir le signal Raman résonnant d'un nanotube particulier. On donne en figure 24 un diagramme dont les transitions optiques ont été mesurées sur des nanotubes suspendus.[11]

La probabilité de diffusion Raman augmente lorsque le processus est résonant, et la probabilité de diffusion par mécanisme Stokes est plus probable que le mécanisme anti-Stokes (à température ambiante).

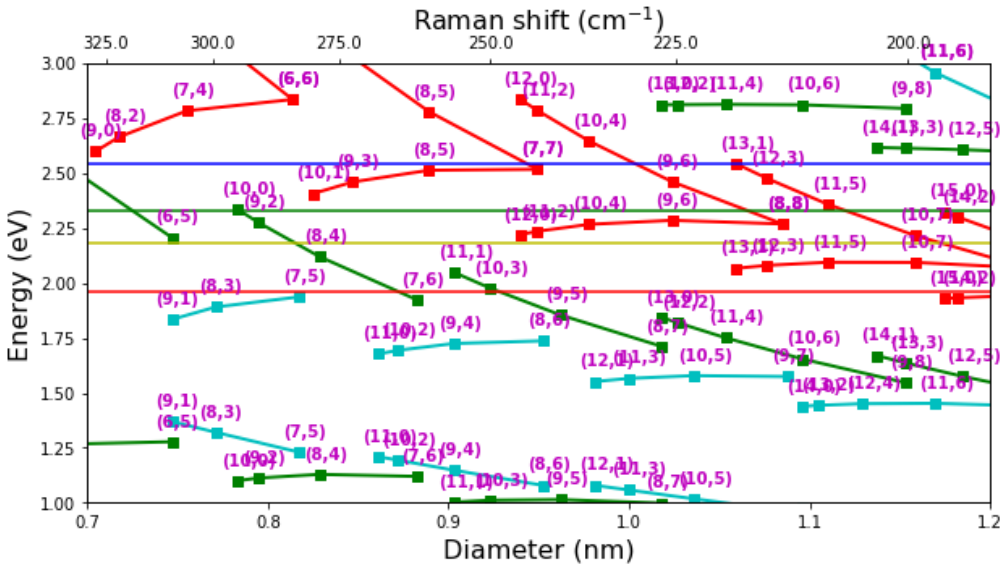


FIGURE 24: Diagramme de Kataura. Les lignes horizontales correspondent aux énergies des lasers à 633, 561, 532 et 488 nm.

3.2.1.1 Modes de "respirations"

Ces modes de vibration appelés RBM dans la suite (Radial Breathig mode) correspondent au mode A_{1g} (voir 1.2.1). Ils sont situés dans la gamme de décalage Raman $350cm^{-1} > \omega_{Raman} > 100cm^{-1}$. Ce mode de vibration peut être corrélé au diamètre du tube d[201] par la loi $\omega = A/d + B$, ou A et B sont mesurés expérimentalement, ou évalués par calcul. La constante B correspond à l'interaction nanotube-nanotube dans le cas où ceux-ci seraient organisés en fagots.[201] On donne ci-dessous des exemples de valeur des paramètres A et B pour différents diamètres ou types de nanotubes. On note que les valeurs diffèrent en fonction de l'état des tubes (isolés ou en fagots), de leur environnement diélectrique (suspendus ou déposés). On établira en chapitre 5 la loi RBM/diamètre correspondant à nos nanotubes et à leurs états de surface.

L'étude des RBM permet également de sonder les propriétés des nanotubes fonctionnalisés. En effet le décalage des RBM à la suite d'une encapsulation endohédrale non covalente peut s'expliquer par la somme d'effets dus à un transfert de charge ainsi qu'à des interactions dispersives. Il a été constaté dans la littérature que ces interactions dispersives causent un durcissement des modes vers les hautes énergies.[211–213] De plus, les effets dus aux transferts de charge entre molécules et nanotubes ont tendance, en changeant la distribution de population électronique, à augmenter ou à diminuer la fréquence des RBM. En effet, tandis que des nanotubes dopés avec des espèces donneuses d'électrons comme des fullerènes, des halogènes, ou certains polymères donneurs ont montré un léger décalage vers les basses énergie,[7,91,103,121,213,214] il a été constaté, de manière inverse, un durcissement des modes des RBM pour des nanotubes dopés avec des espèces

Tableau 3.1: Modèles liant le diamètre des nanotubes et la fréquence de vibration des modes RBM issus de la littérature.

Diamètre	substrat	A	B	reference
$1.5 \pm 0.5nm$	NT crût sur quartz	$234cm^{-1}$	$10cm^{-1}$	203
$1.5nm > d > 0.5nm$	Ab Initio	$232cm^{-1}$	$-6cm^{-1}$	204
$2nm > d > 1nm$	SiO_2	$234cm^{-1}$	0	200
$3nm > d > 1.4nm$	suspendus	$204cm^{-1}$	$27cm^{-1}$	205
$1.2nm > d > 0.9nm$	NT dispersés dans du SDS	$223.5cm^{-1}$	$12.5cm^{-1}$	206
$1.2nm > d > 0.7nm$	NT dispersés dans du SDS	$214.4cm^{-1}$	$18.7cm^{-1}$	207
$1.3nm > d > 0.7nm$	NT dispersés dans du SDS	$218.3cm^{-1}$	$15.9cm^{-1}$	208
$2.3nm > d > 0.7nm$	NT crût sur quartz	$217.8cm^{-1}$	$15.7cm^{-1}$	209
$1.7nm > d > 0.7nm$	NT Métalliques dispersés dans du SDS	$218cm^{-1}$	$17cm^{-1}$	210
$1.7nm > d > 0.7nm$	NT Semi-conducteurs dans du SDS	$223cm^{-1}$	$10cm^{-1}$	210

acceptrices.[215,216] Par ailleurs, des nanotubes de diamètres supérieurs à 1.4nm sont susceptibles de subir des effets de renormalisation, durcissant la fréquence du phonon et ce indépendamment du sens du dopage.[110] Dans tous les cas, le dopage des nanotubes se traduit par une baisse de l'intensité des modes RBM (voir figure 29)[96,148,158,215–219] et ce indépendamment de la nature dopage. En fait, le décalage des RBM doit être compris comme la résultante de plusieurs phénomènes physiques de natures différentes. Il semble que la prédominance d'un effet sur l'autre dépende en partie du confinement. En effet des décalages vers les hautes énergies pouvant aller jusqu'à $17cm^{-1}$[110] ont été constatés sur des tubes de grands diamètres remplis avec 3 molécules de quaterthiophènes (donneuses d'électron) par sections de nanotubes. Dès lors, l'évolution de la position des modes RBM après encapsulation constitue une sonde des propriétés mécaniques des nanotubes de carbone, et permet d'avoir des indices relatifs à l'organisation supra-moléculaire du système hybride NT+molécules. Dans la suite de ce travail, on pourra utiliser les changements d'intensités des RBM ainsi que les changements de fréquences afin de valider qualitativement l'intercalation d'espèces dopantes.

3.2.1.2 Modes tangentiels G

3.2.1.2.1 Description générale : Situés dans la gamme 1500-1600cm^{-1}, ces modes G sont des modes de vibrations dont la direction de déformation est coplanaire avec la feuille de graphène courbée sur elle-même (nanotube). Contrairement au mode G du graphène, la bande liée au mode G du nanotube est scindée en 2 composantes, appelées G^- et G^+ dans la suite. Les 2 composantes des modes G correspondent aux modes LO et TO des nanotubes, associés à des étirements des liaisons C=C dans les directions longitudinales et circonférentielles (respectivement). Sur la base de mesures de nanotubes identifiés en lumière polarisée, on peut généraliser la description des modes G des nanotubes chiraux/achiraux, métalliques et semi-conducteurs[220] :

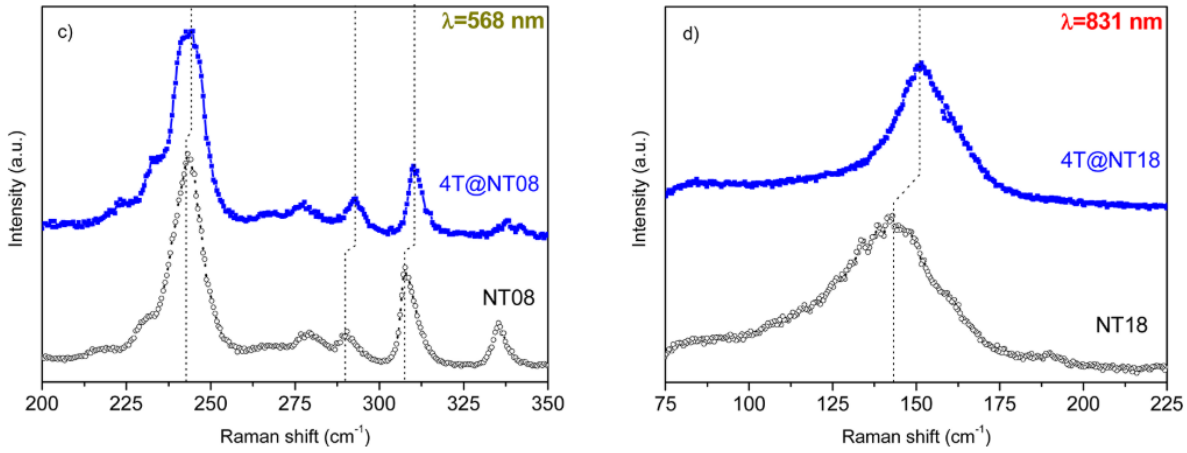


FIGURE 25: Modes basses fréquences (RBM) de nanotubes de différents diamètres (0.8nm et 1.8 nm) dopés avec des molécules de quaterthiophène (4T). Issu de la littérature[110]

-Pour un nanotube chiral et semiconducteur, les modes G^+ et G^- correspondent aux phonons LO et TO respectivement. Ces bandes sont fines et présentent un profil Lorentzien. L'intensité du mode LO est supérieure au mode TO.
-Pour un nanotube achiral semiconducteur zigzag, la composante G^+ (LO) est la seule composante
-Pour un nanotube chiral et métallique, les modes G^+ et G^- correspondent aux phonons TO et LO (respectivement). De plus, les électrons libres écrantent les vibrations du réseau, on parle d'anomalie de Kohn.[221] Cette anomalie de Kohn réduit fortement la fréquence du mode LO, et élargit la bande du mode LO. De plus la bande a un profil asymétrique de type Breit-Wigner-Fano défini par l'équation suivante[222] :

$$I(\omega) = I_0 \frac{\left(1 + \frac{\omega - \omega_{BWF}}{q\Gamma}\right)^2}{\left(1 + \frac{\omega - \omega_{BWF}}{\Gamma}\right)^2} \tag{3.2}$$

Où 1/q est le facteur de couplage électron-phonon, Γ est la largeur spectrale. Cette forme particulière est en fait, de manière générale la signature d'interférences quantiques entre deux phénomènes physiques où l'un a un spectre discret en énergie et l'autre un spectre continu.[223] L' asymétrie du mode provient d'interaction électron-électron entre le continuum d'électrons libres et des électrons photoexcités.[7,224,225]
-Pour un nanotube métallique de type chaise (n,n), le mode LO n'est pas actif en Raman, et le mode TO est fin.[226]
-Pour un nanotube métallique de type zigzag (n,0), le mode TO n'est pas actif en Raman.[226] On donne comme exemple en figure 26 des spectre Raman des différents nanotubes centrés autour des modes G des nanotubes.

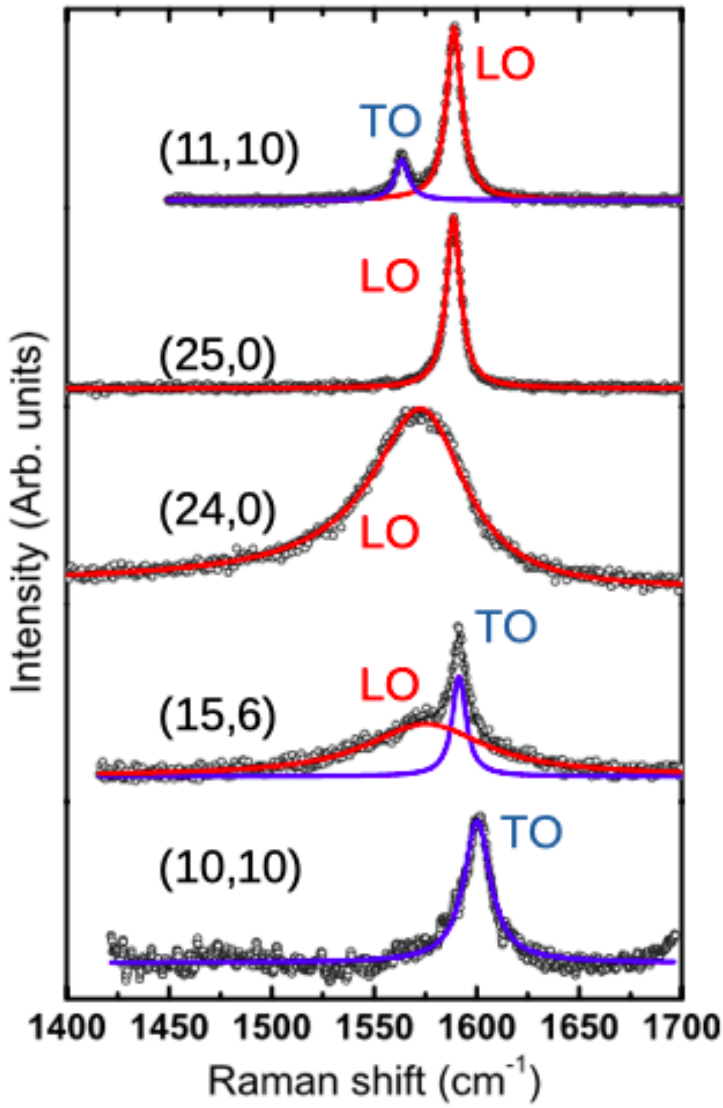


FIGURE 26: Exemple de spectres Raman proches de la bande G pour un nanotube chiral semiconducteur, zigzag semiconducteur, zigzag métallique, chiral métallique, et chaise.[226]

3.2.1.2.2 Modes G et effets environnementaux : L'étude du mode G doit être considérée avec une attention particulière, tant ces modes sont sensibles à des effets environnementaux comme la pression ou la température. Levshov et al.[227] a montré que sous l'effet d'un refroidissement, les modes G de nanotubes de carbone mono-feuillets subissent un déplacement vers les hautes fréquences. On donne à la figure 27 le déplacement de la bande G de l'échantillon 4T@NT09 à différentes températures. En pratique, ce type de déplacement peut avoir lieu lorsque la puissance laser est telle qu'elle provoque un échauffement local du nanotube. Ainsi, pour êéviter de tels effets thermiques, on prendra soin de travailler à une puissance laser à laquelle aucun décalage de bande n'est remarqué. On montre à la figure 27 les positions des bandes G d'échantillons de poudres de NT09 et 4T@NT09 en fonction de la puissance du laser incident (514nm). On remarque l'existence

d'un plateau, puis d'une puissance critique ($\approx 0.3mW$) à partir de laquelle la fréquence du mode G des nanotube commence à se déplacer. D'autre part, les études des propriétés vibrationnelles des nanotubes sous pression[228–231] montrent un déplacement des modes G vers les hautes fréquences lorsque les nanotubes sont soumis à une pression hydrostatique. On montre à la figure 28 les spectres de poudres de 4T@NT09 et NT09 at 532 nm soumis à de fortes pressions.

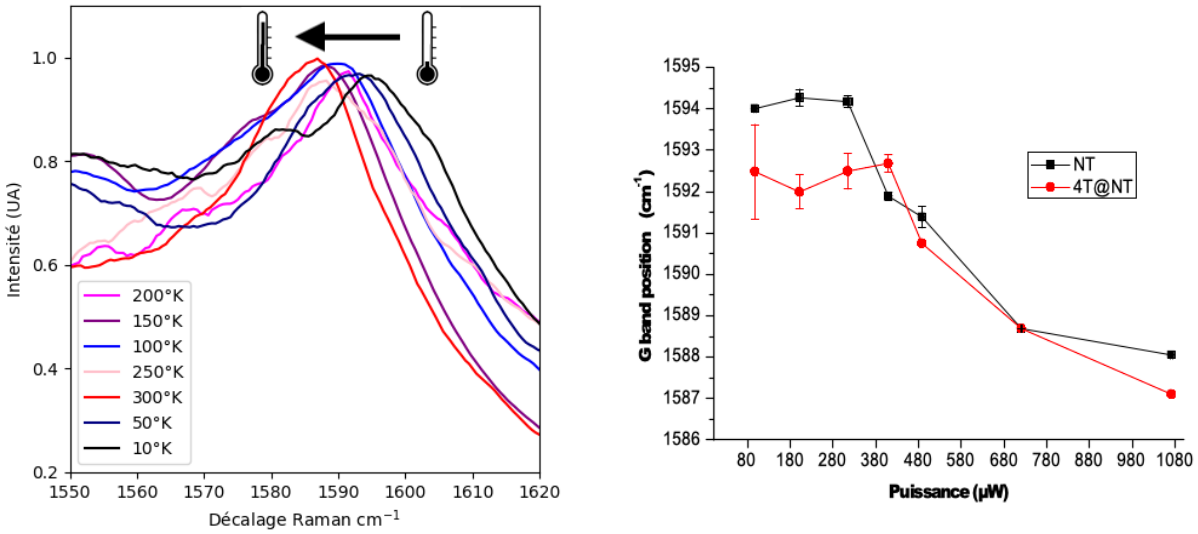


FIGURE 27: (Gauche) Décalage du mode G en fonction de la température et (droite) déplacement de la fréquence de la bande G de NT09 (rouge) et 4T@NT09 (noir) en fonction de la puissance laser incidente.

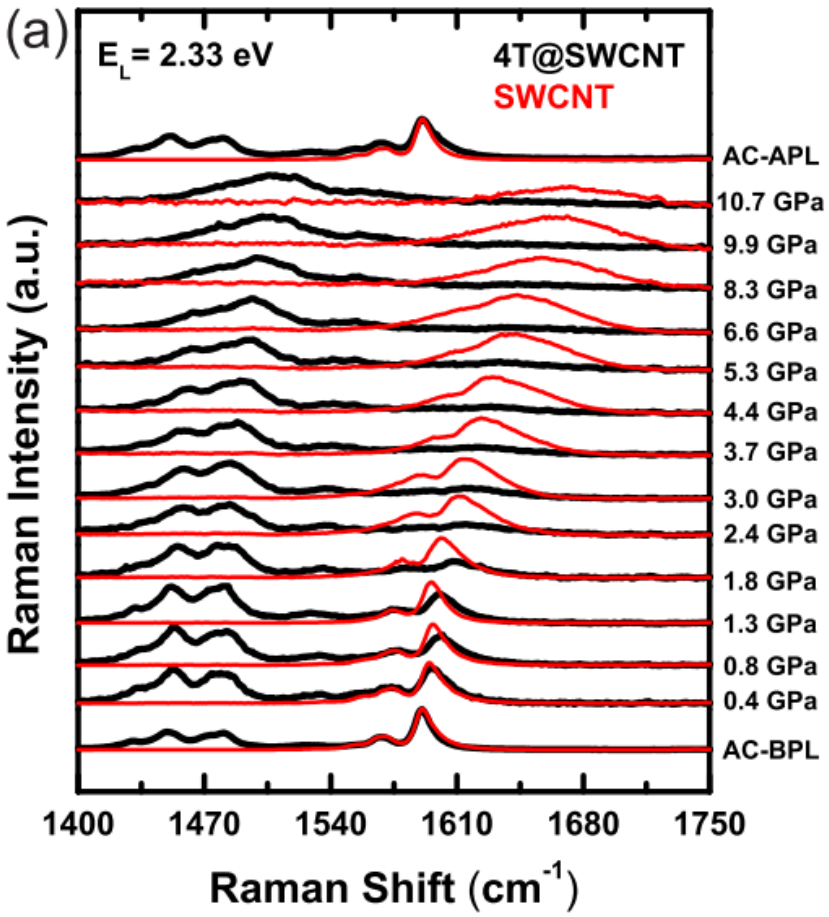


FIGURE 28: (Gauche) Spectres de bandes G de nanotubes vides (noir) et de 4T@NT (rouges) en fonction de la pression, issus de la littérature.[230]

3.2.1.2.3 Modes tangentiels G et effets du dopage : Tout comme pour les RBMs, les effets du dopage sur la position et la largeur des modes G doit être compris comme la somme de plusieurs phénomènes :
-L'ajout de charges (électron ou trous) dans le réseau du graphène entraine une modification des liaisons chimiques induisant des variations de longueurs des liaisons entre atomes, faisant varier la fréquence du phonon.[232] Considérant cette hypothèse, l'ajout d'électrons (trous) est susceptible de causer un ramollissement (durcissement) de la fréquence du phonon. On montre à la figure 29 des exemples de spectres de bandes G avant et après encapsulation d'éléments/polymères donneurs et accepteurs d'électrons. Un modèle propose que l'amplitude du décalage de la fréquence du phonon $\Delta\omega_G$ est donné par[232,233] :

$$\frac{\Delta\omega_G}{2\pi c} = -2.13\sigma - 0.036\sigma^2 - 0.00329\sigma^3 - 0.226|\sigma|^{3/2} \tag{3.3}$$

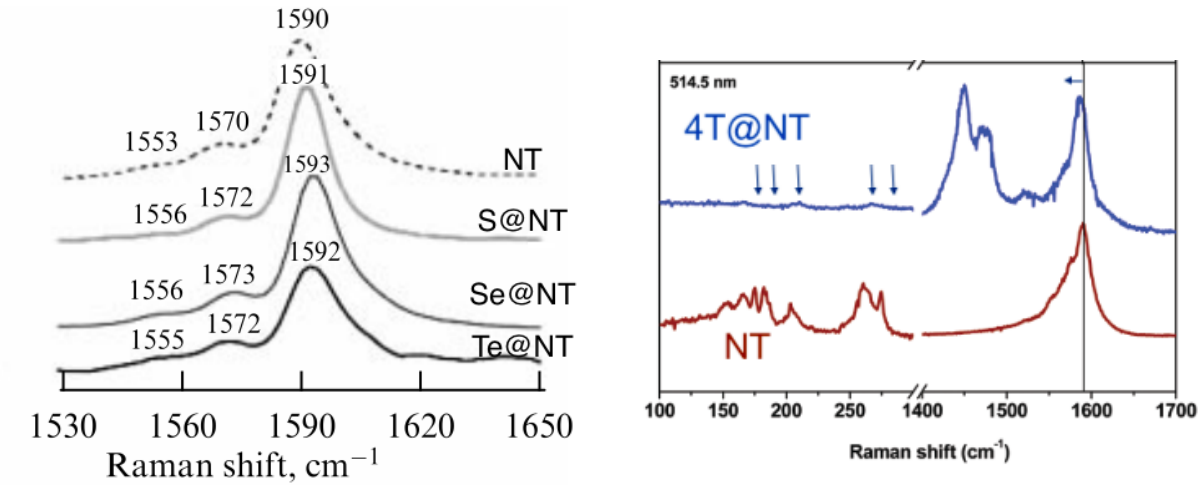


FIGURE 29: Evolution de la fréquence de la bande G pour des nanotubes de petits diamètres (D<1.4nm) dopés p avec des élément accepteurs (S,Se,Te) (gauche)[96] et des molécules donneuses d'électrons (4T) (droite).[153]

-Couplage electron-phonon : l'écrantage des phonons par les électrons réduit fortement la fréquence des modes LO et TO des nanotubes semi-conducteurs et métalliques.[232] Lorsque le diamètre des nanotubes est suffisamment large tel que l'énergie du gap électronique est de l'ordre de grandeur de l'énergie du phonon, une paire électron trou peut être excitée par un phonon. Les trous et électrons sont alors bloqués dans les bandes de conduction et de valence, ce qui réduit l'écrantage de l'énergie des phonons et dont conduit à une augmentation de leurs fréquence,[234–236] on parle de renormalisation du phonon. Le dopage des nanotubes déplace le niveau de Fermi et réduit le gap des Nt, conduisant à une augmentation des effets de renormalisation. Des études expérimentales ont toutefois montrés que des nanotubes d'un diamètre inférieur à 1.3-1.4 nm ne subissent pas cet effet

de renormalisation.[121]
-Anomalie de Kohn : Pour un nanotube métallique, la fréquence d'un phonon associé à un vecteur d'onde connectant 2 points de la surface de Fermi est réduite, en raison d'un changement radical d'écrantage électronique. Ce ramollissement du phonon est appelé anomalie de Kohn. Pour les nanotubes métalliques, la surface de Fermi se résumant en un point, les seuls vecteurs d'onde permettant l'anomalie de Kohn sont les vecteurs q=0 ou q=K[232,236] . Le dopage des nanotubes modifie le niveau de Fermi[7,119,237,238] , ce qui réduit l'anomalie de Kohn et donc conduit à une augmentation de la fréquence du phonon.
-Effet de courbures : Des nanotubes dopés montrent un ramollissement des modes G à faible concentration en trous. Si tous les tubes de diamètre inférieurs à 1.3nm sont touchés,[234,235] il ressort que cet effet est d'autant plus visible que le diamètre des nanotubes est petit. Des mesures ont montré que ce décalage atteignait -2cm^{-1} pour des nanotubes (6,5). Ainsi, cette dépendance en diamètre suggère que les effets de courbure jouent ici un rôle prédominant.[239]

Ainsi, en prenant en compte les éléments ci-dessus, il est possible d'estimer quantitativement le dopage des nanotubes, par l'analyse du déplacement de la bande G. Pour des grands nanotubes (diamètre>1.3 nm) les effets anharmoniques (anomalie de Kohn, couplage électron phonon) causent un déplacement vers les hautes énergies (durcissement) des modes G, quel que soit la nature du dopage. Pour les nanotubes de petits diamètres, typiquement 0.8-1.1nm, le sens du déplacement est en première approximation dirigé par des effets adiabatiques (peuplement et dépeuplement des liaisons C=C) causant un ramollissement (durcissement) des modes G pour les nanotubes dopés n (p) respectivement. Toutefois, des effets plus subtils tels que les effets de courbure sont susceptibles d'altérer ces effets adiabatiques. D'autre part, il existe des modèles théoriques[232,235,240] et expérimentaux[236,241] permettant une approche quantitative de l'estimation du dopage et du décalage du niveau de Fermi en fonction du décalage des modes G. On donne en exemple un modèle issu de la littérature[232] prenant en compte les modifications des constantes de liaison (effets adiabatiques), la déformation du réseau atomique, et les effets de renormalisation(effets dynamiques). En plus du décalage des modes G, les effets dynamiques tels que le couplage électron phonon et l'anomalie de Kohn montrent une forte dépendance au dopage[242] , et sont donc les sources principales d'élargissement de la bande G du graphène et des nanotubes.[235,241] On utilisera ce modèle dans la suite de ce travail, afin d'estimer le transfert de charge dans des nanotubes hybrides. Les nanotubes étudiés étant majoritairement des nanotubes de petits diamètres ne subissant pas d'effets de renormalisation, on limitera l'utilisation du modèle à sa composante adiabatique.

3.2.1.3 Modes 2D

Ce mode se retrouve dans tous les matériaux carbonnés sp2, et résulte de vibrations transverse optiques dans le plan (phonons ITO). En pratique, ces modes sont situés vers $2600cm^{-1}$ et se présentent sous la forme de deux bandes $2D^+$ et $2D^-$ correspondant aux tubes semi-conducteurs et métalliques.[243] La relation entre le vecteur d'onde de l'électron k et du phonon q est donnée par la relation linéaire :

$$E_c - E_v = 2\hbar * V_f * k \approx \hbar * V_f * q \tag{3.4}$$

avec E_c, E_v et v_f sont l'énergie de la bande de conduction, de valence, et la vitesse de Fermi. Cette relation quasi-linéaire permet au mode 2D d'être une sonde des propriétés électroniques des nanotubes.[244–246] Entre autres, l'énergie du phonon est trés dépendante de la présence de défauts ou du dopage des tubes.[247] Par exemple cette bande est utilisée pour discriminer le dopage n et p.[216,247–252] En effet cette bande se déplace vers les hautes/basses énergies pour un dopage p (n) de nanotubes en raison d'un enrichissement/appauvrissement électronique des liaisons c=c.[251,252] Enfin, il a été souvent constaté[216,240,253] une diminution systématique du rapport d'intensité I_{2D}/I_G avec le dopage des nanotubes. On pourra utiliser le déplacement et l'intensité du mode 2D basse fréquence, correspondant aux nanotubes semi-conducteurs pour déduire qualitativement la nature et l'amplitude du dopage des nanotubes hybrides.

3.2.1.4 Exemples de spectres

On donne à titre d'exemple à la figure 30 les spectres Raman de poudres de nanotubes vides et fonctionnalisés, enregistrés à une longueur d'onde d'excitation de λ=514nm. On note l'apparition des modes Raman liés aux molécules de quaterthiophène. Le décalage vers les basses énergies de la bande G+, 2D, des RBM, ainsi que le renforcement du caractère métallique des nanotubes (intensité de la bande G-) sont des signatures d'un transfert d'électrons de la molécule au nanotube. Ainsi, les spectres des échantillons 4T@NT09 ne sont pas la somme de spectres des spectres de 4T et des nanotubes vides. NB : on pourrait imputer le décalage des modes vers les basses énergies à des effets de température, cependant, on montrera dans la suite, que conformément à ce qui est prévu dans la littérature, les nanotubes dopés p admettent des décalages des modes vers les hautes énergies. Ces tendances opposées tendent à prouver qu'en travaillant dans des conditions expérimentales prévenant le chauffage de l'échantillon, l'étude du décalage des modes (en particulier le mode G+) constitue une sonde qualitativement et quantitativement efficace du transfert de charge dans les nanotubes hybrides.

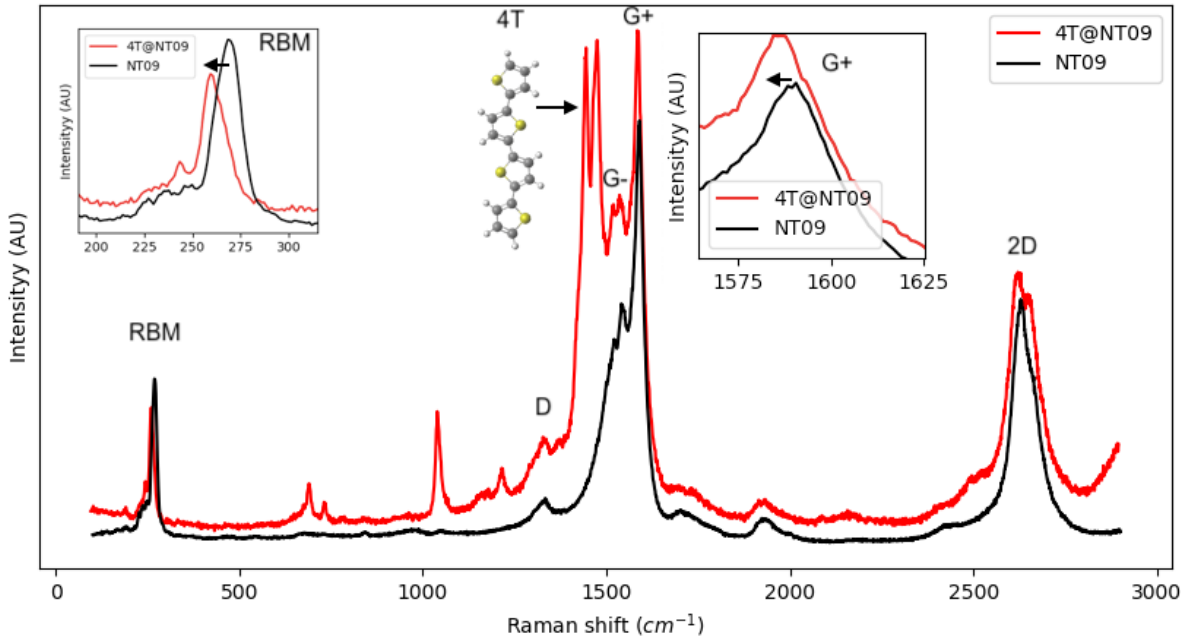


FIGURE 30: Exemple de spectre Raman de poudres de nanotubes vides et fonctionalisés, excitées à une longueur d'onde de $\lambda = 532nm$

3.2.2 Spectroscopie de photoluminescence

3.2.2.1 Description des spectres

La première observation de la photoluminescence (PL) des nanotubes remonte à 2002[14] et révèle que l'environnement des nanotubes ainsi que leur état d'agrégation joue un rôle clé dans l'observation du phénomène de PL. Les premières études de PL de tubes uniques suspendus dans des solutions micellaires[14,54] décrivent qualitativement des diagrammes d'excitation-photoluminescence (PLE), représentant l'intensité de PL en fonction de la longueur d'onde d'excitation (voir figure31). Les bandes observées dans le proche infrarouge (800-1500nm) pour une excitation comprise entre 300 et 400 nm correspondent au processus par lequel un électron est promu entre les 3 èmes singularités de Van Hove (S_{33}). L'exciton créé perd de l'énergie de manière non radiative et se recombine entre les deux premières singularité (S_{11}). Les bandes situées dans le proche IR et dont l'excitation est comprise entre 550 et 800 nm correspondent à une absorption S_{22}. Les nanotubes métalliques n'émettent pas de PL en raison de l'absence de gap électronique. On appelle vallée métallique la plage d'excitation située entre 400 et 550nm, correspondant à la transition M_{11} des nanotubes métalliques (voir spectre d'absorption en figure 20). Comme chaque chiralité de nanotube a son propre gap, la spectroscopie de PLE/PL est un outil permettant l'assignation des chiralités des nanotubes semi-conducteurs. Contrairement à la spectroscopie d'absorption, elle permet une discrimination plus facile des bandes des différentes chiralités, permettant des observations plus fines des déplacements des transitions.

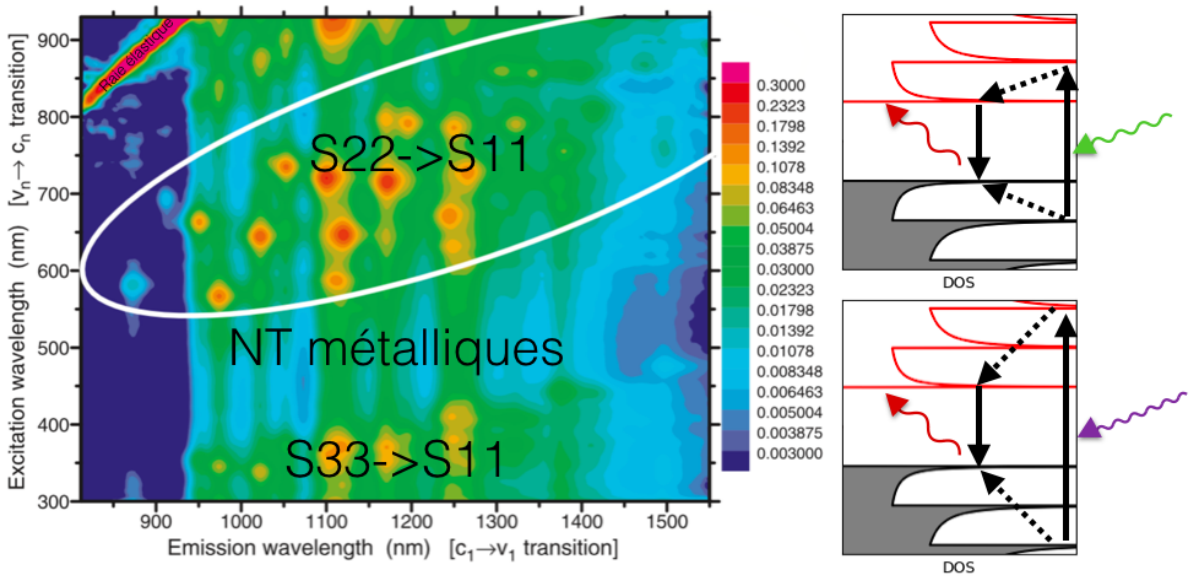


FIGURE 31: Diagramme de photoluminescence-excitation (PLE) issu de la littérature.[54] Encart supérieur droit : Absorption (transition S_{22}) et relaxation sur la transition S_{11}. Encart inférieur droit : absorption (transition S_{33}) et relaxation sur la transition S_{11}.

Par ailleurs, la spectroscopie de PL constitue une sonde efficace des propriétés excitoniques, diélectriques et structurale des nanotubes. En particulier, on discutera dans la partie résultat les effets du dopage des nanotubes sur les déplacements et les variations d'intensité des spectres de PL/PLE des nanotubes hybrides. On introduit ici deux effets influençant ces paramètres.

3.2.2.2 Effet de contraintes

Les propriétés électroniques des nanotubes étant liées à leurs propriétés géométriques, il existe des modèles[254–256] liant quantitativement le déplacement des transitions électroniques E_{11} et E_{22} et les contraintes subies par les nanotubes. Les déplacements des VHS dans la densité d'états se décomposent en deux contributions :

$$S_{iimol@NT} - S_{iiNT} = \Delta S_{ii} = \Delta E_{dielectrique} + \Delta E_{contrainte} \tag{3.5}$$

La contribution des contraintes étant de signes opposés[255] pour les transitions ΔS_{11} et ΔS_{22}, cette contribution est donnée par :

$$\Delta E_{contraintes} = \frac{\Delta S_{11} - \Delta S_{22}}{2} \tag{3.6}$$

Par ailleurs et pour des raisons de symétries (enroulement trigonal), les deux familles de nanotubes semiconducteurs définies par q tels que :

$$q = \begin{cases} 1 & \text{si } modulo(n-m,3) = 1 \\ -1 & \text{si } modulo(n-m,3) = 2 \end{cases} \tag{3.7}$$

montrent des tendances contraires sous contraintes mécaniques, avec une augmentation (diminution) du gap pour q=1 (q=-1) respectivement.[7,255,257] Dès lors, on s'attend à des valeurs de $\Delta E_{contraintes}$ positives et négatives pour les nanotubes de familles q=1 et -1 respectivement.

3.2.2.3 Effet du dopage

On a déjà évoqué dans la partie décrivant les excitons dans les nanotubes de carbone l'effet du dopage sur le rendement de photoluminescence. Le dopage décale le niveau de Fermi de sa position initiale, ce qui a pour effet d'ouvrir un canal de désexcitation non radiatif des nanotubes (recombinaison Auger).

3.2.2.4 Instrumentation

L'équipement permettant les mesures de PL/PLE se compose de plusieurs diodes laser et d'un laser continu. Les diodes laser (Cobolt series 04-01 Jive et Flamenco) de

561 et 660 nm ont une puissance max de 0.1 W. Le laser Titane-Saphire (Ti-AL2O3) (700-1000nm) fonctionne grâce à un laser de pompe Nd-YAG d'une puissance de 10W, permettant une puissance d'environ 1W en sortie de laser accordable Ti-Al2O3. Le spectromètre se compose d'un monochromateur (Princeton Instrument Action series) ainsi que d'une caméra IR (Princeton Instrument PyLoN IR InGaAs) refroidie à l'azote liquide. Le montage optique comporte un cube permettant de séparer le faisceau en deux parties. 90% de l'intensité du faisceau incident est dirigé vers un puissance-mètre, tandis que les 10% restants sont dirigés vers l'échantillon via un microscope (objectif IR 50X). La lumière rétrodiffusée par l'échantillon (contenant la raie laser ainsi que le signal de PL) est renvoyée vers le cube, où % du signal est envoyé vers le spectromètre. L'utilisation d'un cube 90-10 permet de maximiser le signal de PL. En effet, le signal de PL saturant à fort flux photonique, il est préférable de maximiser le signal de PL pour une faible intensité d'excitation. On dispose à l'entrée du spectromètre un filtre interférentiel (ou dichroïque) permettant de "couper" la raie laser (élastique) afin de ne pas saturer le capteur InGaAs. Par ailleurs, on dispose également d'un jeu de densités optiques permettant de contrôler les puissances des diodes laser. Il est également possible de placer des lames à retard, analyseurs et polariseurs afin d'effectuer des mesures résolues en polarisation.

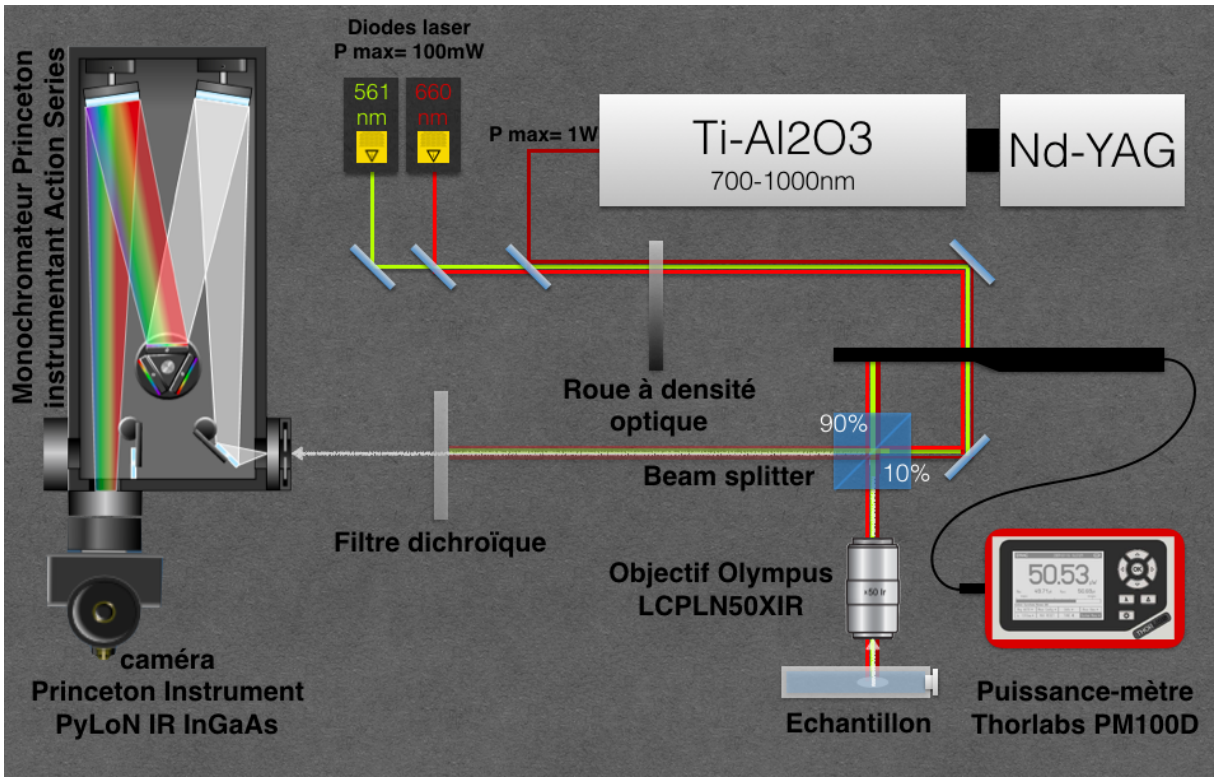


FIGURE 32: Schéma des composantes de l'installation permettant les mesures de spectroscopie de photoluminescence

Chapitre 4

Simulation et caractérisation préliminaire des systèmes hybrides

Sommaire

4.1 Calcul *ab initio* 52

4.1.1 Relaxation des géométries 52

4.1.2 Corrélation structure contrainte 52

4.1.3 Transfert de charge : 55

4.2 Mise en évidence de l'encapsulation des molécules 56

4.2.1 Microscopie électronique en transmission 56

4.2.2 Diffraction Rayon X 60

4.1 Calcul *ab initio*

Dans le cadre de ce travail, Patrick Hermet (ICGM Montpellier) a réalisé des calculs *ab initio* permettant de prédire les structures atomiques et électroniques des systèmes hybrides. Les informations déduites des densités d'états/orbitales moléculaires permettront d'évaluer des grandeurs pertinentes dans le cadre de cette étude comme le transfert de charge ou la position du niveau de Fermi. Ces valeurs seront ensuite comparées aux valeurs déduites des mesures expérimentales présentées en dernière partie.

4.1.1 Relaxation des géométries

On présente dans cette section les structures géométriques ayant servi de matériau de base pour le calcul par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) des transferts de charge, déplacement des niveaux de Fermi, ainsi que densité d'états des systèmes hybrides. L'optimisation de la géométrie (ou relaxation) est réalisée en minimisant l'énergie du système. On propose de construire pour chaque molécule une géométrie correspondant à une maille de nanotube de chiralié (10,0), (11,0) (13,0) dans laquelle est disposée la molécule dopante. Ces chiralités correspondent à des diamètres de 0.79, 0.87 et 1.03 nm respectivement. La relaxation révèle que seules les géométries correspondant aux nanotubes (11,0) (13,0) sont stables, ce qui indique que conformément aux observations expérimentales et à des calculs précédents,[139] les nanotubes d'un diamètre inférieur à 0.8 nm sont vides. On donne à titre d'exemple les structures relaxées TMPD@(11,0) et TMPD@(13,0) à la figure 33. Dans le cas où la position de la molécule est laissée libre, on remarque qu'en augmentant le diamètre du nanotube, la molécule a tendance à se décaler vers la paroi du tube. En effet la molécule se fixe à une distance 3.8/4.5/4.5/4.7Å de la paroi du nanotube pour les systèmes TMPD/F_4TCNQ/TCNQ/4T@(13,0). Ces valeurs sont compatibles avec d'autres calculs figurant dans la littérature.[108,126,134] Par ailleurs, le calcul des énergies de liaisons correspond à la différence entre la somme des énergies des sous-systèmes et du système hybride total, ces calculs montrent que pour le nanotube (11,0) la structure la plus stable est celle pour laquelle la molécule est au centre du tube, pour le nanotube (13,0) la structure la plus stable est celle pour laquelle la molécule est située contre la paroi du nanotube. En fait, dans le nanotube (11,0) la distance entre la molécule (au centre du nanotube) est déjà inférieure à 4Å rendant impossible tout déplacement supplémentaire.

4.1.2 Corrélation structure contrainte

Il est intéressant de constater une corrélation entre l'évolution des contraintes subies par les nanotubes en fonction de leurs diamètres, avec les déformations des molécules encapsulées.[147] Ces déformations se traduisent par des changements de longueurs de liaisons

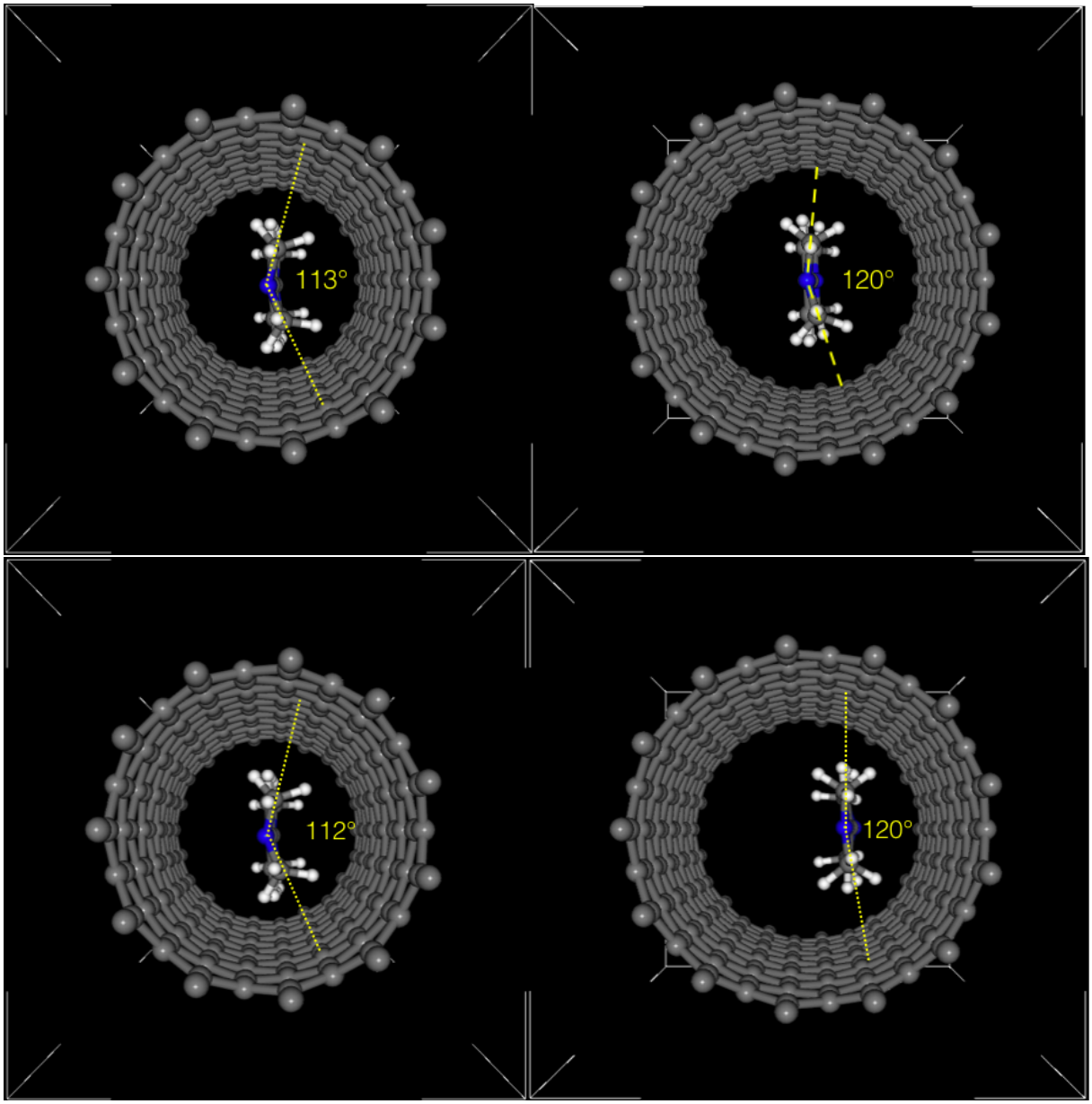


FIGURE 33: Structures relaxées TMPD@(11,0) (gauche) et TMPD@(13,0) (droite). La position de la molécule est contrainte et fixée au centre du nanotube (haut). La position de molécule est libre, et à tendance à se déplacer vers la paroi du tube (bas)

ou par la variation d'angles entre groupes fonctionnels. Par exemple, on note une variation de l'angle formé entre l'atome d'azote et les groupes méthyls situés aux extrémités de la molécule de TMPD, en effet, cet angle est de 108°, 112°, et 120°, lorsque la molécule est encapsulée dans un tube de 0.79, 0.87 et 1.03 nm. Cette relaxation de la structure de la molécule confirme que le confinement de la molécule diminue avec l'augmentation du diamètre, qui se traduit également par une relaxation des contraintes. On donne en figure 34 les structures des molécules de F_4TCNQ, TCNQ et TMPD dans des nanotubes de 0.87 et 1.03nm, après relaxation. On constate pour ces molécules un accroissement de l'espace occupé qui confirme une baisse des effets confinement.

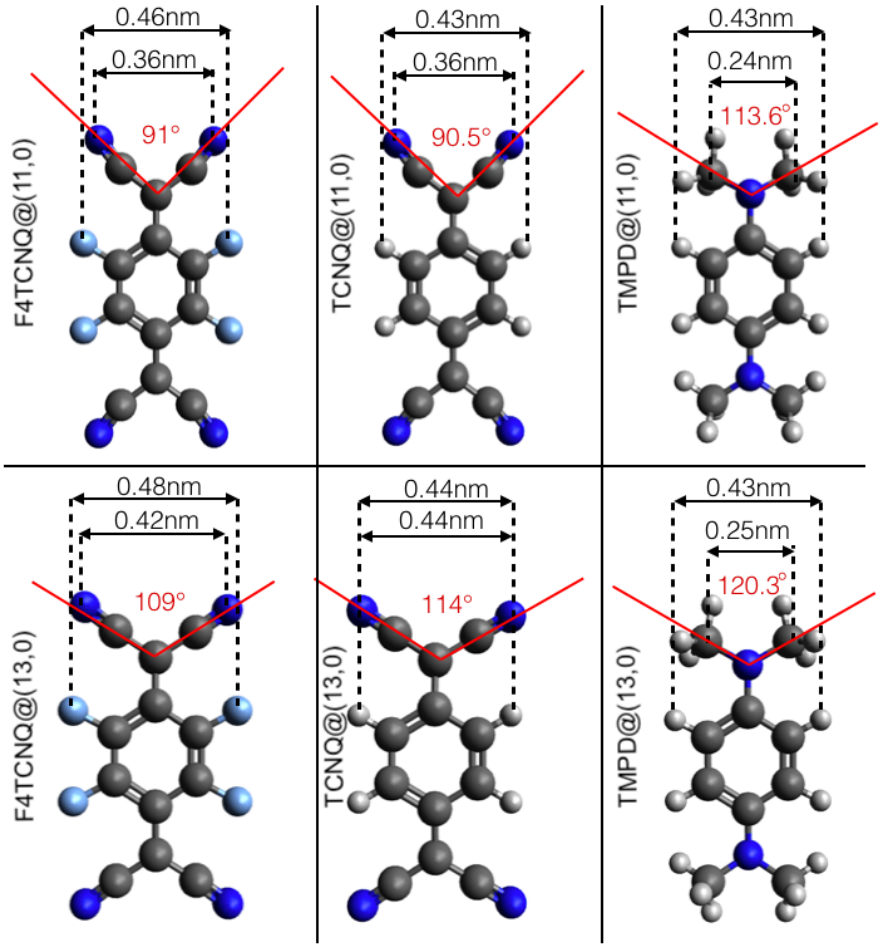


FIGURE 34: Structures calculées par DFT des molécules de F_4TCNQ (gauche), TCNQ (centre) et TMPD (droite) encapsulées dans des nanotubes (11,0) (haut) et (13,0) (bas) après relaxation des géométries.

4.1.3 Transfert de charge :

D'après le calcul de la densité d'états des sous-systèmes (molécule et nanotubes pris séparément) et des systèmes hybrides (nanotube+molécule), on peut estimer le transfert de charge, défini comme la différence entre la charge du tube rempli et la charge du tube vide (voir partie 5.2). On donne également les estimations des déplacements des niveaux de Fermi suite à l'encapsulation. Il est intéressant de remarquer que les valeurs de transfert de charge et de déplacements des niveaux de Fermi sont cohérent avec 1) les caractères accepteurs et donneurs des molécules 2) avec les valeurs des énergies d'ionisations et d'affinités électroniques (voir figure 16 en section 2.4). D'autre part, on note une augmentation systématique du transfert de charge lorsqu'on augmente le diamètre du nanotube (de 0.9 à 1nm), ce qui s'oppose à des résultats établis dans la littérature prévoyant une baisse du transfert de charge avec l'augmentation du diamètre.[134]Enfin, on constate que les valeurs de ΔE_F calculés pour les molécules de TCNQ et F_4TCNQ sont relativement proches des valeurs trouvées dans la littérature.[4,18,103,107]

Tableau 4.1: Estimation du transfert de charge et du déplacement du niveau de Fermi ΔE_F pour les nanotubes (11,0) et (13,0) par molécules, calculés par théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

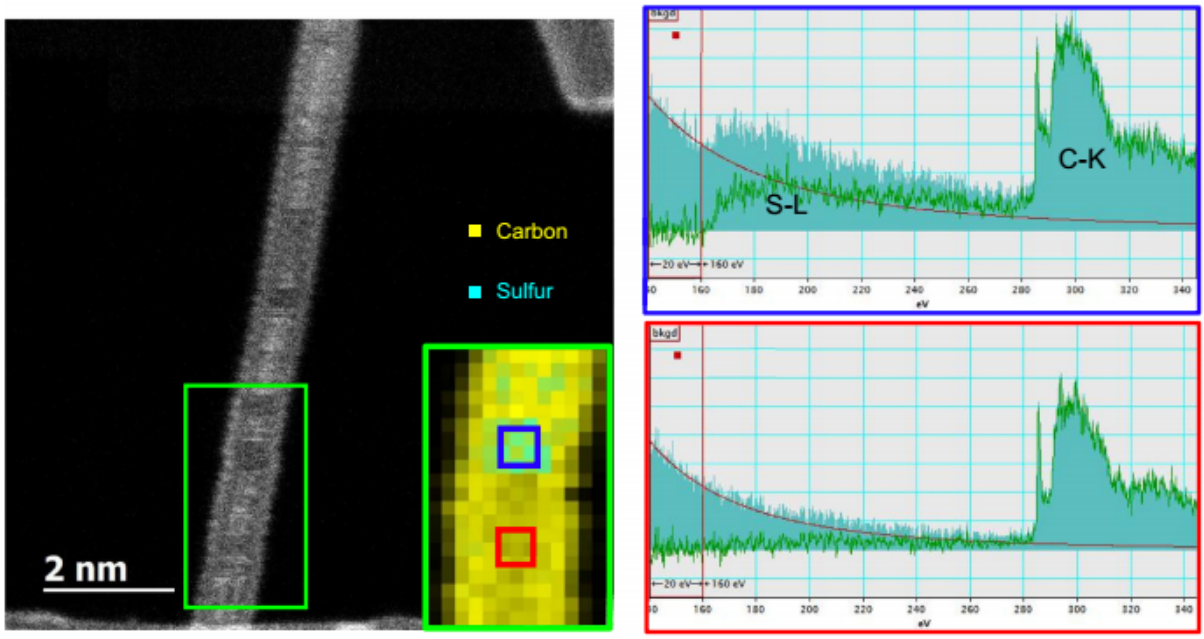
	chiralité	et diamètre	4TCH3@NT	TMPD@NT	TCNQ@NT	F_4TCNQ@NT
ρ_{mol}	(11,0)	0.87 nm	+0.42 e	+0.30 e	-0.16 e	-0.40 e
	(13,0)	1.03	+0.55 e	+0.32 e	-0.29 e	-0.53 e
ΔE_F	(11,0)	0.87 nm	+0.15 eV	+0.53 eV	-0.16 eV	-0.15 eV
	(13,0)	1.03nm	+0.22 eV	+0.48 eV	-0.15 eV	-0.16 eV

En conclusion, les calculs prédisent qu'une encapsulation choisie des molécules dans les nanotubes est énergétiquement stable, et qu'elle est susceptible de donner lieu a des effets de transferts de charge. Dans la suite de cette partie, on cherche à valider l'encapsulation des molécules dans les nanotubes par Microscopie électronique en transmission (MET) et par DRX.

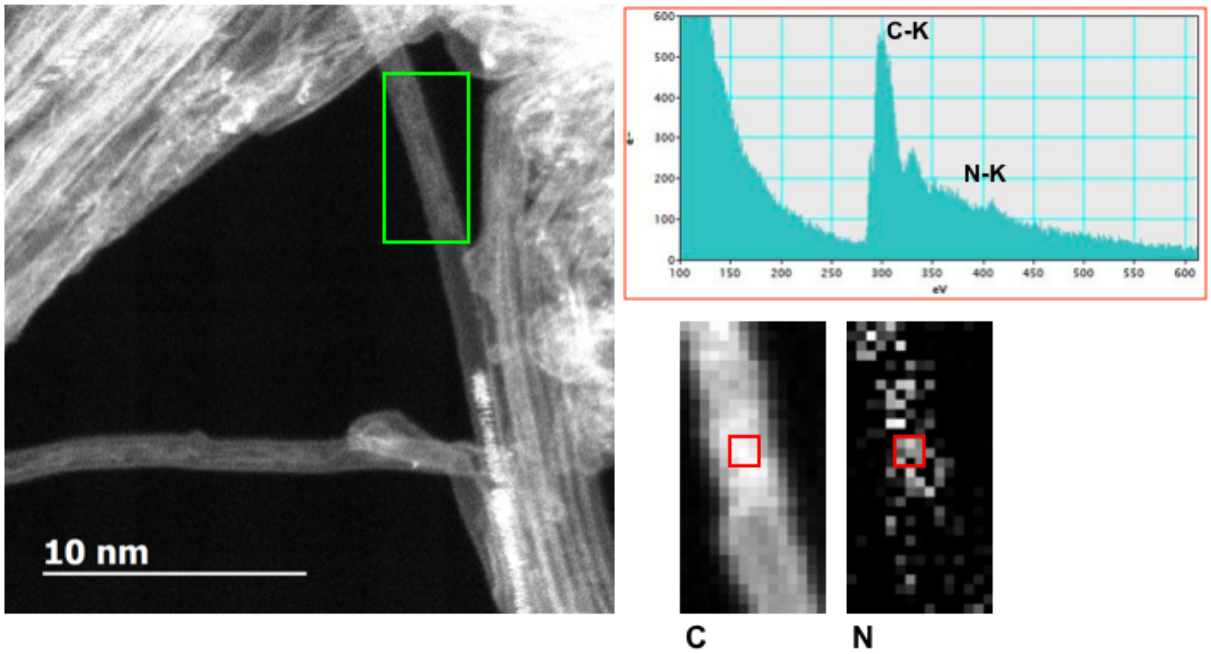
4.2 Mise en évidence de l'encapsulation des molécules

4.2.1 Microscopie électronique en transmission

Les poudres ont été dispersées dans un solvant apolaire (n-hexane) au moyen d'ultrasons afin de "casser" les fagots de nanotubes. Les dispersions de nanotubes hybrides sont déposées sur une microgrille de MET et ont été analysées par microscopie électronique en transmission en mode champ sombre. Le microscope (JEOL JEM-2100F) est également équipé d'un spectromètre électronique (Gatan quantum) permettant des mesures de spectroscopie de perte d'énergie électronique (SPEE) résolues spatialement. La caractérisation des éléments chimiques est déterminée en se basant sur les seuils L et K des éléments en présence dans les structures hybrides (soufre, carbone, azote). On donne aux figures 35-36 les clichés MET et les caractérisations élémentaires par SPEE des nanotubes de petits (0.9nm) et "grands" (1.4nm) diamètres dopés avec des molécules de 4T et de TCNQ. Les profils de contrastes des clichés MET sont présentés à la figure 37. Conformément aux études préliminaires[7,20,110] il est clair que tandis que les nanotubes de petits diamètres accueillent une seule file de molécules, les tubes plus larges (1.4nm) semblent pouvoir accueillir 2 molécules par section de diamètres. Par ailleurs, on note que le remplissage n'est pas parfait ; on distingue en effet de nombreuses sections de nanotubes vides. En fait, les molécules diffusent sous le faisceau électronique, de telle sorte que les zones apparaissant vides pouvaient être remplies avant exposition au faisceau électronique. Enfin on ne distingue pas de molécules adsorbées en surface des nanotubes, ce qui prouve que les étapes de lavage des nanotubes sont efficaces.

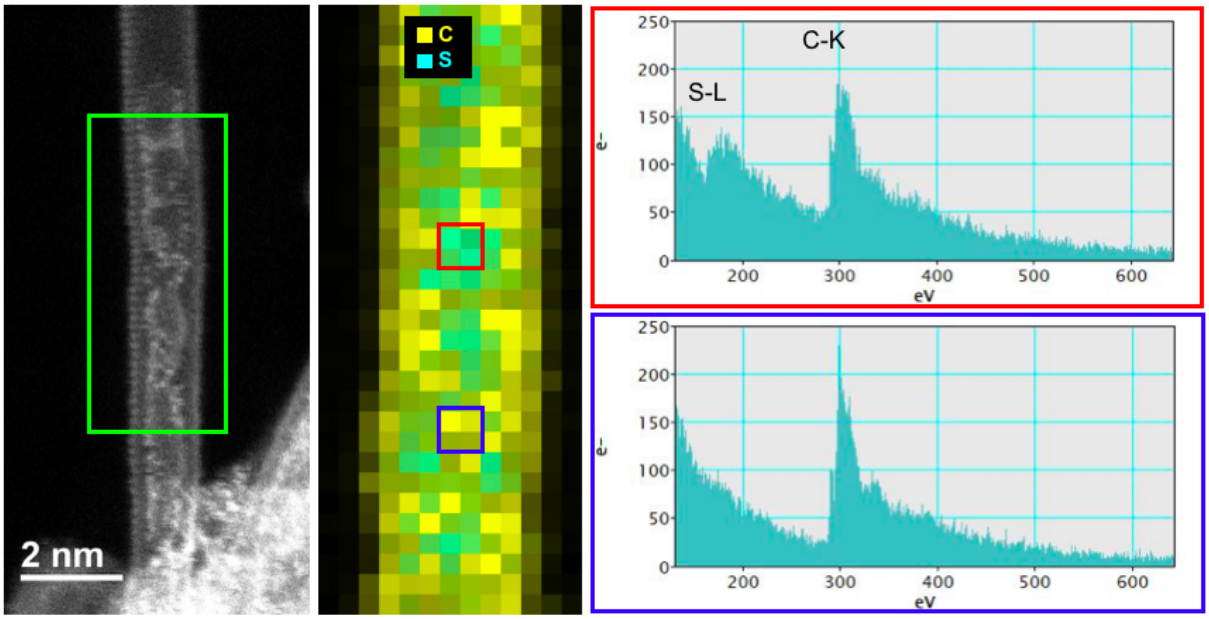


(a) 4T@NT09

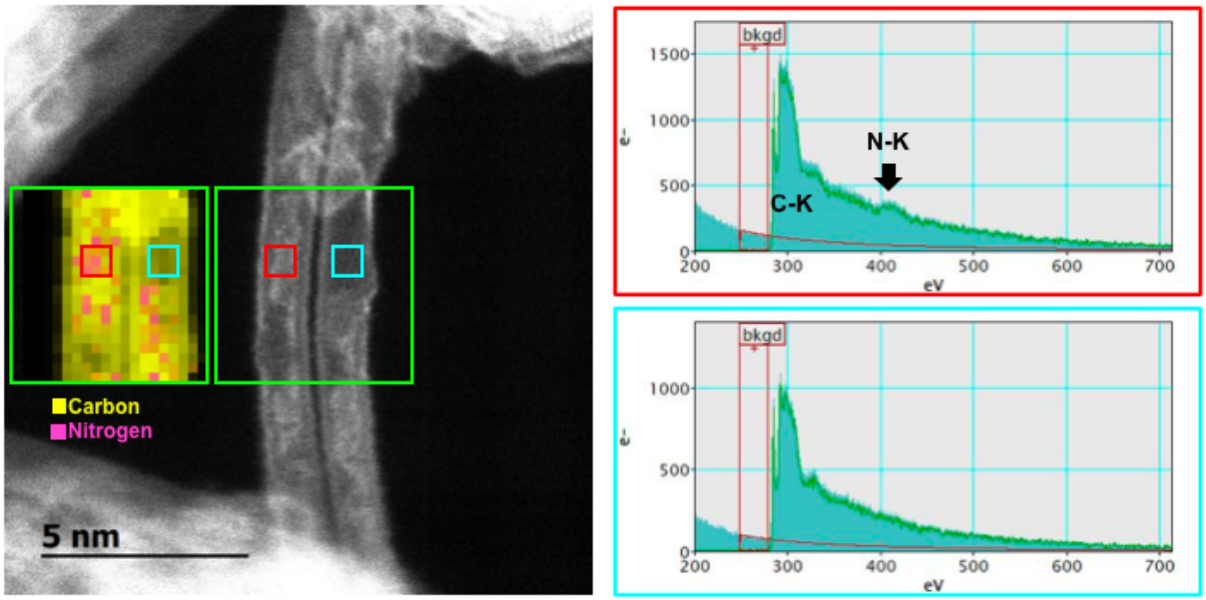


(b) TCNQ@NT09

FIGURE 35: Mise en évidence de l'encapsulation de molécules de 4T (a) et TCNQ (b) dans des nanotubes de petits diamètres ($\approx$ 0.9 nm) par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (SPEE) et par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR)

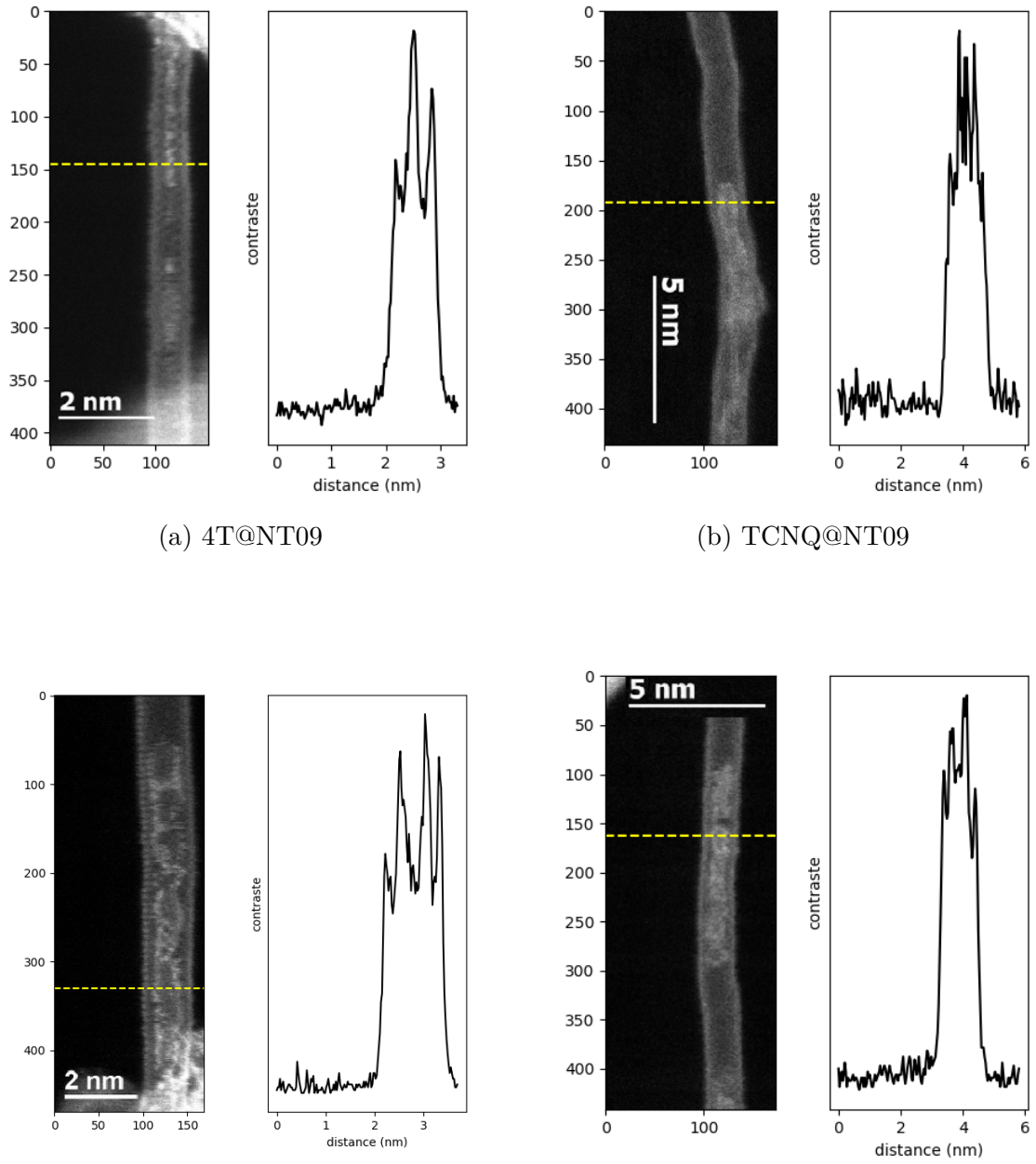


(a) 4T@NT14



(b) TCNQ@NT14

FIGURE 36: Mise en évidence de l'encapsulation de molécules de 4T (a) et TCNQ (b) dans des nanotubes de grands diamètres (≈ 1.4 nm par Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (SPEE) et par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR)



(a) 4T@NT09

(b) TCNQ@NT09

(c) 4T@NT14

(d) TCNQ@NT14

FIGURE 37: Profils de contrastes MET des nanotubes remplis avec des molécules de 4T et de TCNQ

4.2.2 Diffraction Rayon X

L'analyse des nanotubes hybrides par diffraction des rayons X est particulièrement adaptée pour des nanotubes de type arc électrique se présentant sous forme de fagots de nanotubes agglomérés. Plusieurs études[5,107,258–260] démontrent une forte réduction de l'intensité du pic (10) de $q = 4nm^{-1}$, caractéristique de la structure en fagot hexagonale des tubes. On donne à la figure 38 le diffractogramme des nanotubes hybrides de grands diamètres. On constate que, conformément aux prédictions de la littérature, l'intensité du pic (10) est largement réduite pour les nanotubes dopés avec du TCNQ, voir éteint pour les nanotubes dopés avec du 4T. Ces observations confirment que les nanotubes de grands diamètres sont partiellement remplis de molécules, ce qui permet de confirmer les résultats avec le MET.

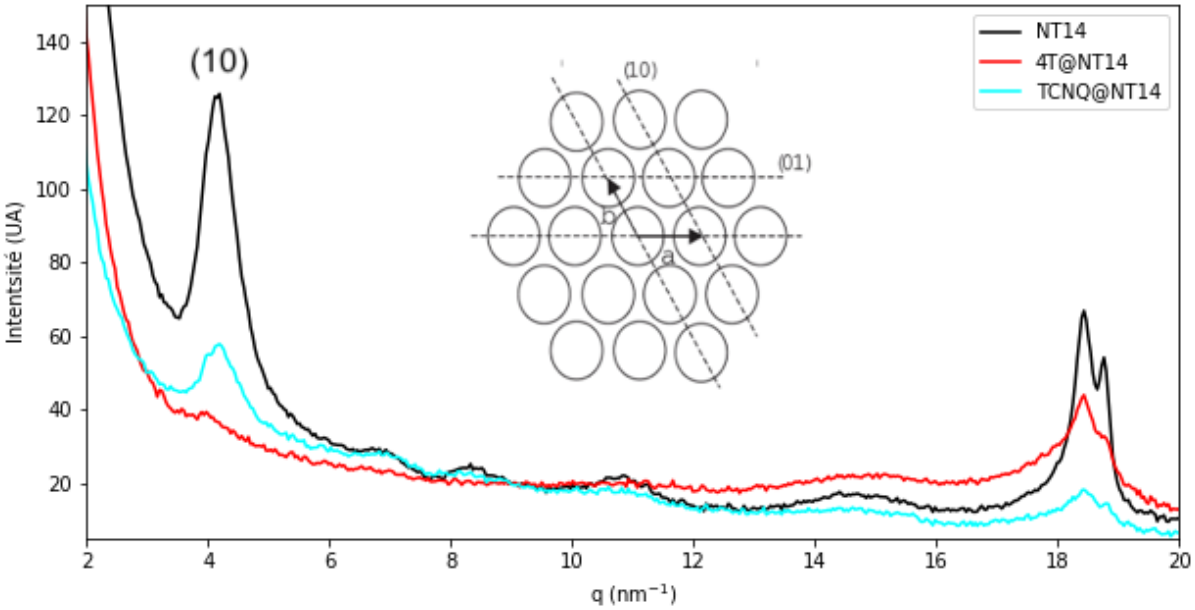


FIGURE 38: Diffractogramme rayon X des poudres de NT14 bruts et hybrides

Chapitre 5

Résultats expérimentaux : Étude du transfert de charge dans des nanotubes hybrides

Sommaire

5.1 Quantification du dopage dans des nanotubes hybrides par spectroscopie Raman . . . 62

5.1.1 Spectroscopie Raman sur des ensembles de nanotubes de carbone hybrides . . . 62

5.1.1.1 Dopage des NT09 semi-conducteurs . . . 62

5.1.1.2 Nanotubes NT09 métalliques : . . . 76

5.1.1.3 Dopage des NT14 . . . 77

5.1.2 Spectroscopie Raman sur des nanotubes de carbone isolés . . . 80

5.1.2.1 Intérêt de l'étude de nanotubes isolés : . . . 80

5.1.2.2 Régime de nanotube unique . . . 80

5.1.2.3 Etape d'encapsulation des molécules de quaterthiophène dans les nanotubes isolés : . . . 82

5.1.2.4 Estimation du diamètre des nanotubes : . . . 87

5.1.2.5 Quantification du dopage dans les nanotubes hybrides 89

5.2 Photoluminescence des nanotubes de carbone hybrides . . . 95

5.2.1 Spectroscopie de PL de nanotubes hybrides isolés . . . 95

5.2.2 Spectroscopie de PL sur des ensembles de nanotubes hybrides . 98

5.2.2.1 Étude préliminaire, assignation des chiralités . . . 98

5.2.2.2 Effets du dopage . . . 101

5.2.2.3 Effet de diamètre . . . 108

Dans le chapitre précédent, nous avons constaté que la taille des nanotubes gouverne l'organisation des molécules photo-actives à l'intérieur des tubes. Les systèmes sont choisis pour conduire à des transferts de charge de type p ou n suivant la nature des molécules. En utilisant des techniques de spectroscopie (Raman, PL) on souhaite maintenant mettre en évidence le transfert de charge attendu dans ce type de système et le quantifier afin de les comparer avec les valeurs calculées par DFT au chapitre précédent. Dans un premier temps, on concentrera notre étude sur des échantillons macroscopiques (poudres) regroupant des millions de nanotubes de diamètres et de chiralités différents, afin de constater les premières modifications spectroscopiques dues au dopage. Puis dans un second temps, on se concentrera sur des échantillons microscopiques (nanotubes uniques et isolés) afin d'étudier les propriétés du dopage sur des nanotubes de diamètres connus.

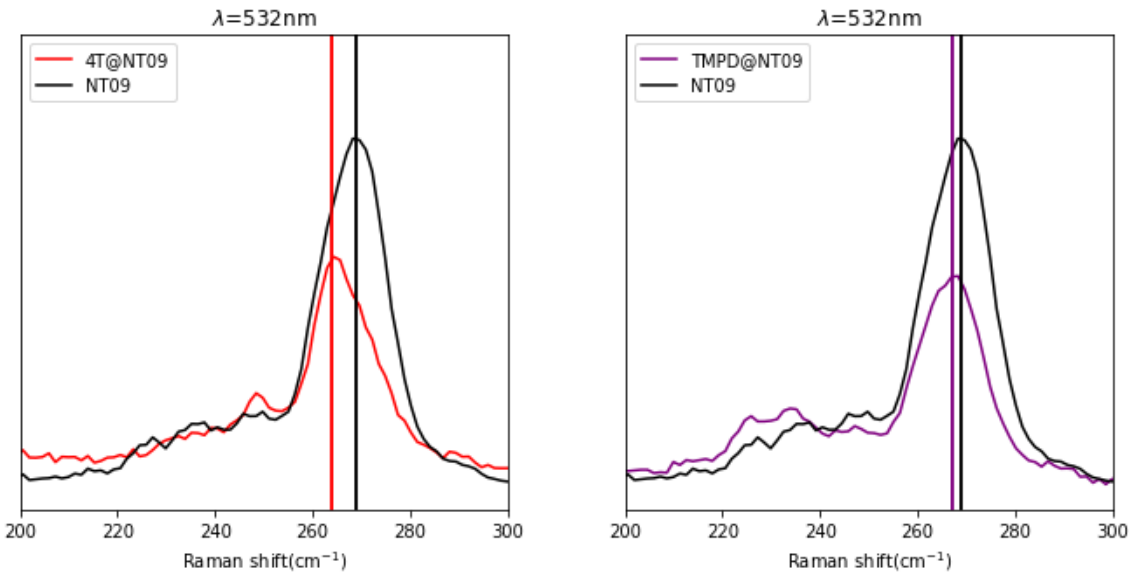
5.1 Quantification du dopage dans des nanotubes hybrides par spectroscopie Raman

5.1.1 Spectroscopie Raman sur des ensembles de nanotubes de carbone hybrides

5.1.1.1 Dopage des NT09 semi-conducteurs

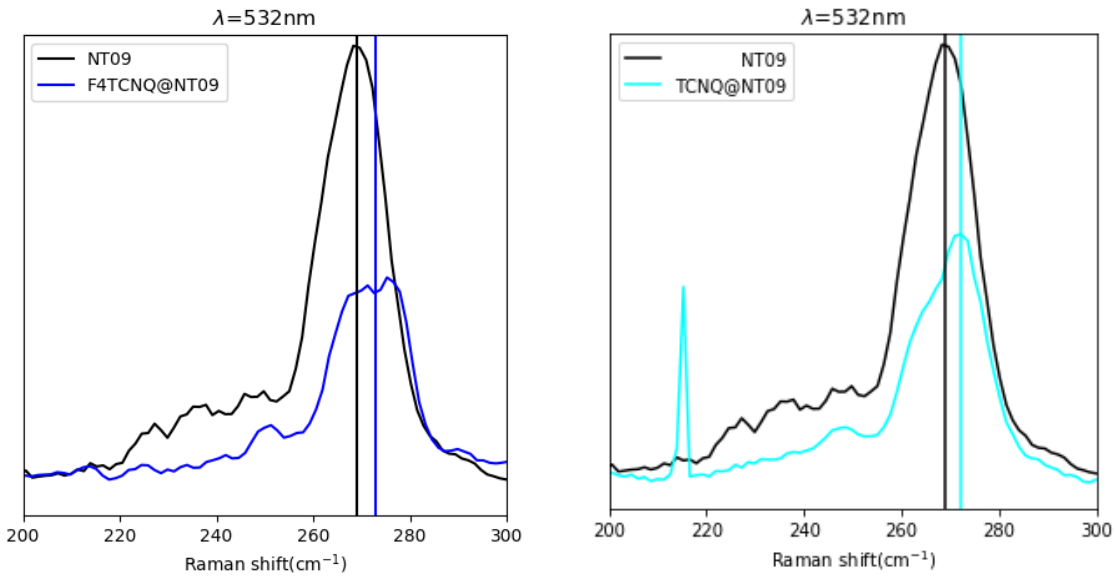
5.1.1.1.1 RBM des nanotubes hybrides : On s'intéresse en premier lieu aux modes radiaux (RBM) des nanotubes dopés. On donne en figure 39 et 40 les spectres des nanotubes dopés n et p. Dans le cas d'un dopage n, on constate un décalage des RBM vers les basses énergies ($\Delta\omega_{RBM} = -5, -2cm^{-1}$) , ainsi qu'une baisse d'intensité de ceux-ci d'environ 40 et 60 % pour les échantillons 4T@NT09 et TMPD@NT09 respectivement (voir 39). En raison des faibles diamètres des nanotubes (<1nm) on attend qu'un faible renforcement des RBMs ($0 : +2cm^{-1}$)[110] dus aux contraintes exercées par les molécules sur les parois des nanotubes. Ici, ces effets sont fortement contrebalancés par les effets dus à l'affaiblissement de la densité électronique des liaisons C-C.[213] Le décalage vers les basses énergies des RBMs suggère une prédominance de ces effets sur les effets de contraintes, indiquant un dopage n effectif. Dans le cas où les nanotubes sont dopés p avec les molécules de TCNQ et F_4TCNQ, on constate un décalage des RBM vers les hautes énergies ($\Delta\omega_{RBM} = +3, +4cm^{-1}$) , ainsi qu'une baisse d'intensité de ceux ci d'environ 40 et 60 % (voir 40). Ce décalage est indépendant de la longueur d'onde, et est attribué aux contributions des contraintes exercées par la molécule sur les parois du nanotube[110] ainsi qu'aux effets de transfert de charge (de trous dans le cas présent). La perte d'intensité des modes RBM est attribuée à un changement des conditions de résonances des nanotubes dues au dopage.[213,261]

On a constaté des modifications des spectres des modes RBMs des nanotubes dopés,



(a) 4T@NT09 (b) TMPD@NT09

FIGURE 39: Modes radiaux (RBM) de 4T@NT09 et TMPD@NT09



(a) F4TCNQ@NT09 (b) TCNQ@NT09

FIGURE 40: Modes radiaux (RBM) de F_4TCNQ@NT09 et TCNQ@NT09

dont les variations d'amplitude sont compatibles avec un changement d'énergie de résonance, dû au dopage. Les variations de fréquences des RBMs sont aussi compatibles avec un dopage n et p des nanotubes.

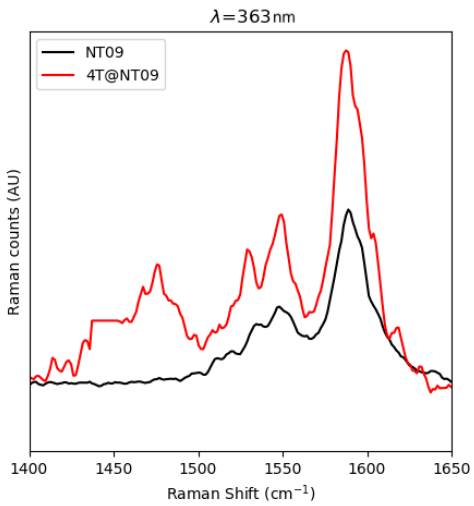
5.1.1.1.2 Modes G des nanotubes hybrides : On décrit ici les modes G des poudres de nanotubes hybrides semi-conducteurs de petits diamètres. On donne en figure 42 ,43 ,44 ,45 les spectres des bandes G des nanotubes dopés avec des molécules de 4T, TMPD, TCNQ et F_4TCNQ, acquis avec différentes énergies d'excitation. Pour chaque spectre, on donne également les spectres correspondant à des nanotubes vides ayant suivi les mêmes étapes de traitements thermiques, de rinçage, et de recuit que les nanotubes fonctionnalisés (voir partie 3.1). Enfin, on donne également pour chaque espèce dopante l'amplitude du décalage de la bande G^+ correspondant au mode LO des nanotubes semi-conducteurs, en fonction de l'énergie d'excitation. Cette amplitude de déplacement est une valeur moyenne, calculée sur la base d'au moins 5 mesures expérimentales, dont les spectres ont été ajustés par régression linéaire dont les Lorentziennes correspondant aux différents modes Raman actifs (voir figures 84 et 83).

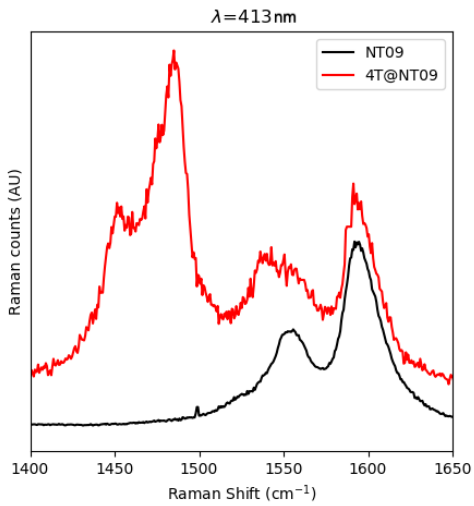
Les nanotubes dopés avec des molécules de 4T montrent un ramollissement de la fréquence du mode LO (et TO), dont l'amplitude semble varier en fonction de l'énergie d'excitation. Le décalage est contenu entre $+0cm^{-1}$ et $-3cm^{-1}$. Il est intéressant de constater (voir figure 42) que la courbe décrivant l'évolution de la fréquence de la bande G en fonction de l'énergie d'excitation montre des similitudes avec la courbe correspondant à l'intensité des modes Raman des molécules de 4T. Cette observation suggère un lien de cause à effet existant entre transfert de charge (lié au décalage de la bande G^+) et l'absorption de la molécule de 4T (liée à l'intensité du mode Raman). Ce type d'observation a déjà été constaté dans la littérature pour ce type d'échantillon,[7] et est attribué à un transfert de charge photo-induit, où l'exciton créé sur la molécule se sépare, et où l'électron de la paire est transféré vers le nanotube.

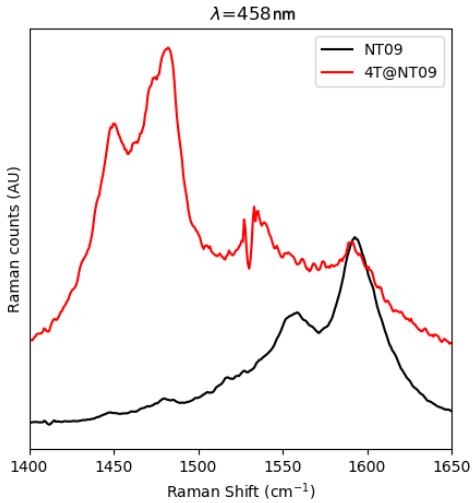
De manière similaire, les nanotubes dopés avec des molécules de TMPD montrent également un ramollissement de la fréquence du mode LO (et TO), dont l'amplitude semble varier en fonction de l'énergie d'excitation. Le décalage de la bande G^+ varie entre 0 et $-5.5 \pm 2.5cm^{-1}$, et dont l'amplitude maximale correspond à une énergie d'excitation de 532nm, correspondant à peu près au spectre d'absorption du cation $TMPD^+$.[157] L'amplitude du déplacement de la bande G^+ est plus importante dans le cas du dopage avec le TMPD qu'avec le 4T, ce qui suggère un transfert de charge également plus important. Cette conjecture est compatible avec les prévisions (potentiel redox des molécules) ainsi qu'avec la DFT (voir la figure 46).

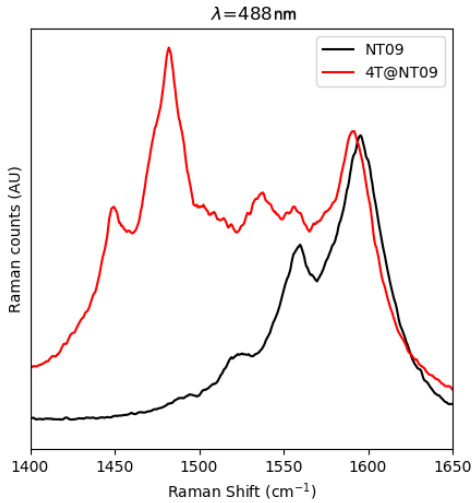
Dans le cas des nanotubes dopés avec des molécules de TCNQ, on ne distingue qu'un discret décalage du mode, contenu entre -1 et $+2cm^{-1}$ et ce suivant la longueur d'onde (voir la figure44). On peut expliquer ce phénomène de deux manières :
- Il est admis qu'un faible dopage de trous peut causer un léger ramollissement du mode G pour des nanotubes de petits diamètres.[239] Or, le décalage négatif de la bande est constaté pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 488 et 561nm, correspondant aux énergies de résonance des nanotubes de carbone de petits diamètres (<0.85nm) (voir diagramme de kataura en figure 24). Un décalage de -1cm^{-1} a déjà été constaté dans la littérature pour des nanotubes dopés p avec du TCNQ.[103]
- La prédominance d'un transfert de trous de la molécule vers le nanotube par un mécanisme photo-induit, tel qu'il a été observé dans des systèmes hybrides[262–264] pourrait également expliquer le décalage de la bande G^+ vers les hautes énergies à $\lambda = 413$ et $\lambda > 600nm$. En effet, ces longueurs d'onde correspondent à des modes d'absorption de la molécule (état neutre et anionique).[159,265] D'ailleurs, on distingue sur le spectre enregistré à 413nm, les modes de vibrations des liaisons C-CN[266] vers 1450cm^{-1}.

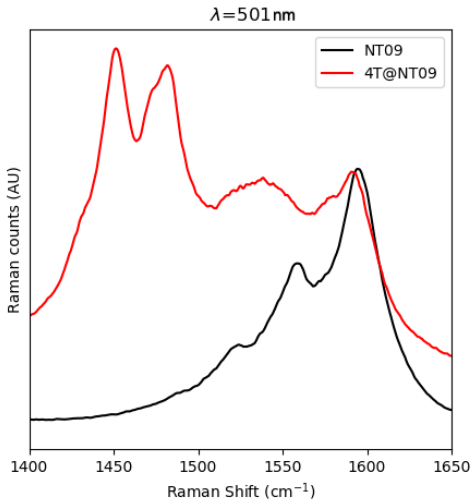
Enfin on donne à la figure 45 les spectres Raman (bandes G) des échantillons $F_4TCNQ@NT09$ acquis en utilisant différentes longueurs d'onde. Dans ce cas, on constate un décalage de la bande G toujours positif, contenu entre $+2cm^{-1}$ et $+5cm^{-1}$. Il semble que ce décalage soit plutôt rigide (indépendant de la longueur d'onde). Cette observation suggère que le transfert de charge n'est pas photo-induit, d'autant plus que la longueur de d'absorption de la molécule de F_4TCNQ est située vers 400nm.[267] La molécule de TCNQ ayant une affinité électronique inférieure à celle du F_4TCNQ, on s'attend à ce que le dopage causé par le TCNQ soit moins important que celui causé par l'encapsulation de F_4TCNQ, ce qui semble être le cas au regard de l'amplitude des décalages des modes G.

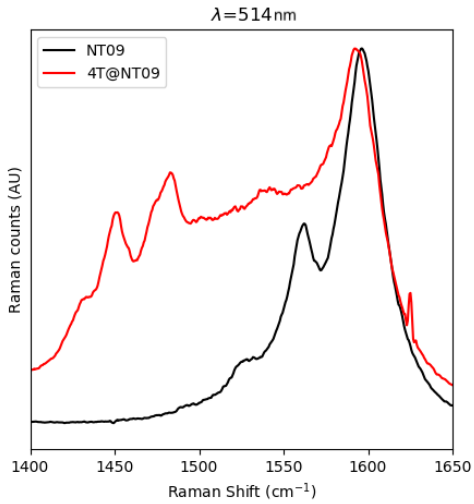

λ=363nm
NT09
4T@NT09
Raman counts (AU)
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman Shift (cm^{-1})


λ=413nm
NT09
4T@NT09
Raman counts (AU)
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman Shift (cm^{-1})


λ=458nm
NT09
4T@NT09
Raman counts (AU)
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman Shift (cm^{-1})


λ=488nm
NT09
4T@NT09
Raman counts (AU)
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman Shift (cm^{-1})


λ=501nm
NT09
4T@NT09
Raman counts (AU)
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman Shift (cm^{-1})


λ=514nm
NT09
4T@NT09
Raman counts (AU)
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman Shift (cm^{-1})

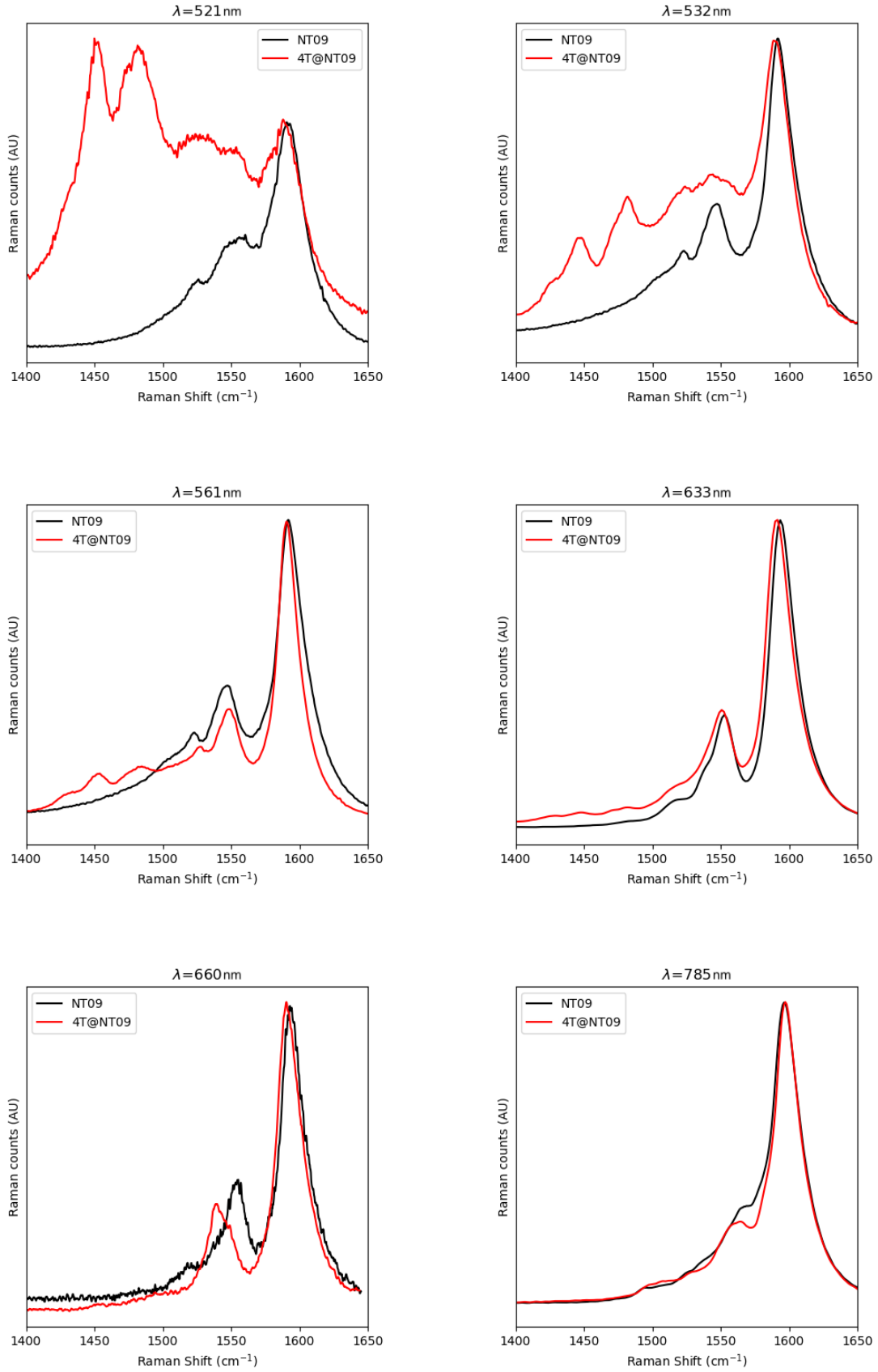


FIGURE 41: Bande G des nanotubes dopés avec des molécules de 4T en fonction de la longueur d'excitation

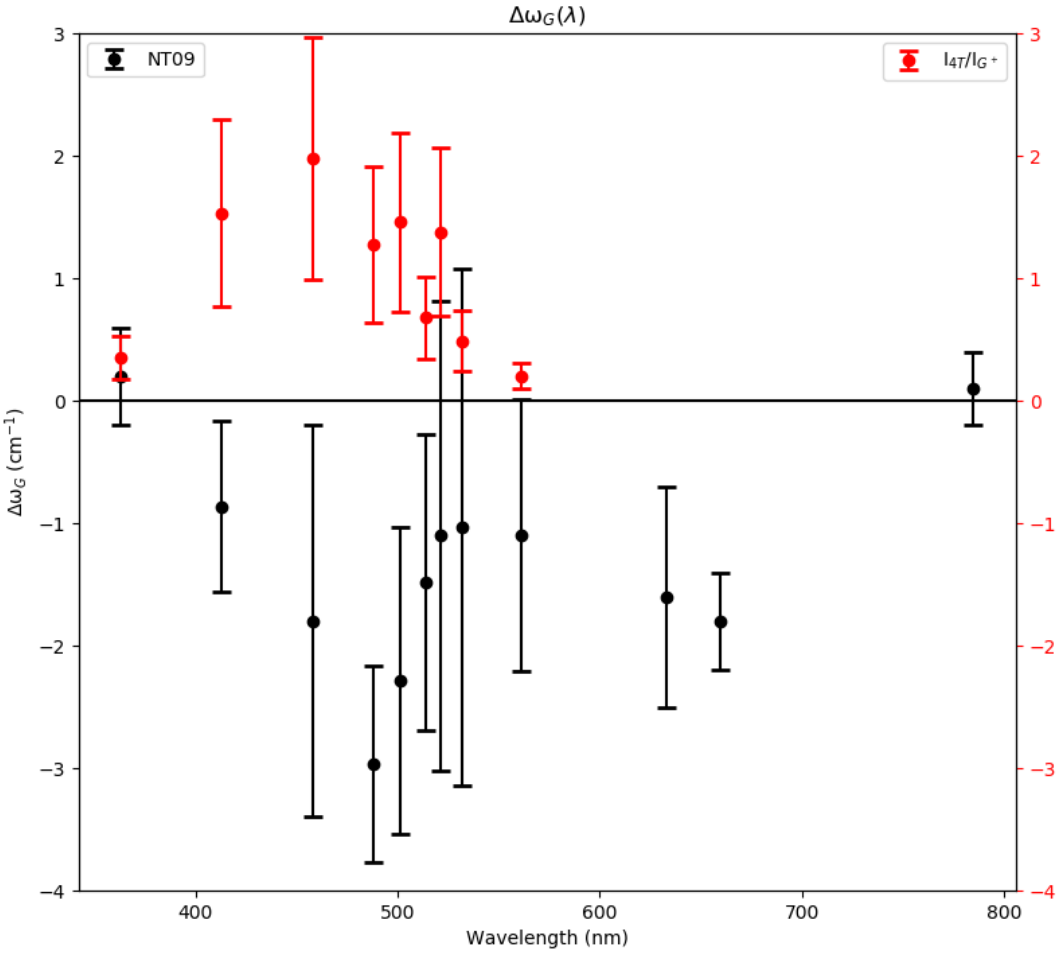
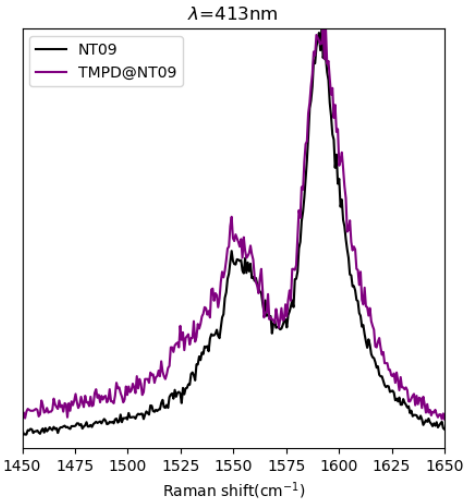
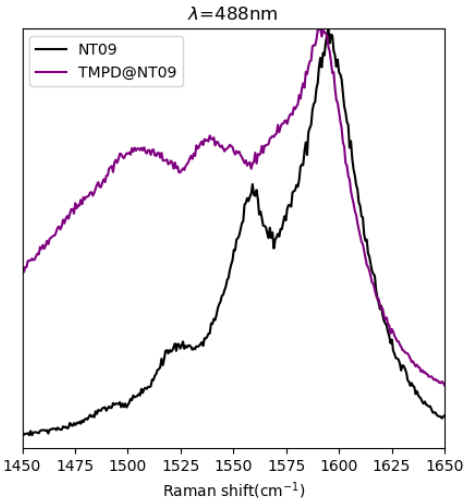
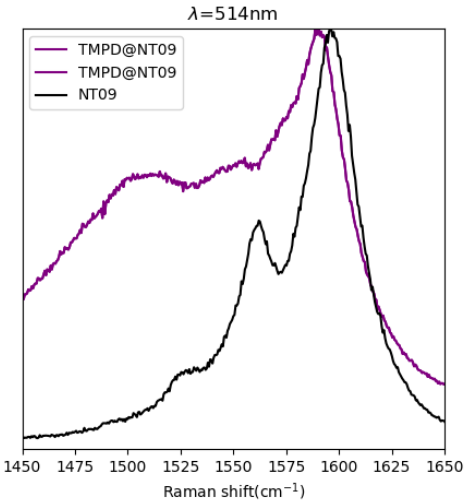
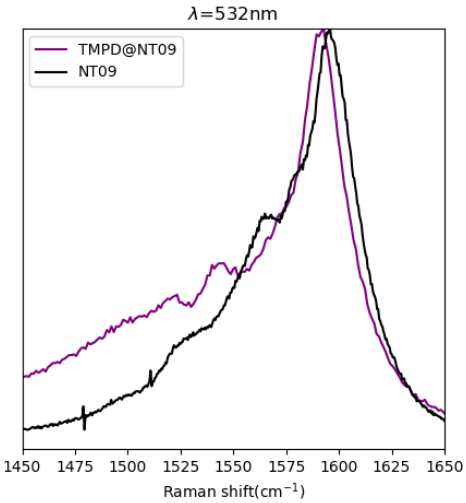


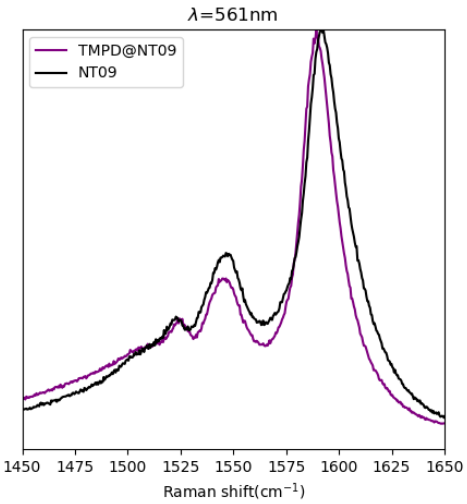
FIGURE 42: $\Delta\omega_G$ des nanotubes vides et fonctionalisés avec du 4T, en fonction de l'énergie d'excitation (points noirs) et rapport d'intensité I_{4T}/I_G entre les modes du 4T ($1450cm^{-1}$) et les modes G^+ (points rouges)

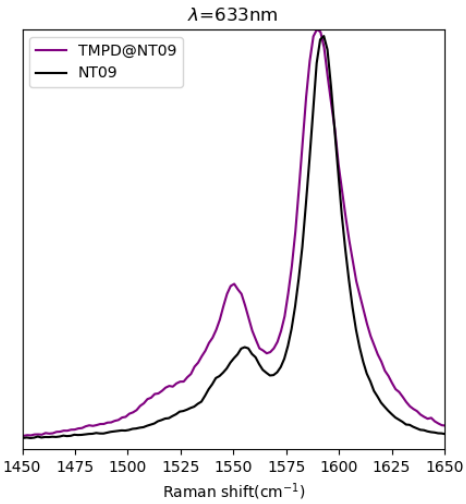

λ=413nm
NT09
TMPD@NT09
1450 1475 1500 1525 1550 1575 1600 1625 1650
Raman shift(cm^{-1})


λ=488nm
NT09
TMPD@NT09
1450 1475 1500 1525 1550 1575 1600 1625 1650
Raman shift(cm^{-1})


λ=514nm
TMPD@NT09
TMPD@NT09
NT09
1450 1475 1500 1525 1550 1575 1600 1625 1650
Raman shift(cm^{-1})


λ=532nm
TMPD@NT09
NT09
1450 1475 1500 1525 1550 1575 1600 1625 1650
Raman shift(cm^{-1})


λ=561nm
TMPD@NT09
NT09
1450 1475 1500 1525 1550 1575 1600 1625 1650
Raman shift(cm^{-1})


λ=633nm
TMPD@NT09
NT09
1450 1475 1500 1525 1550 1575 1600 1625 1650
Raman shift(cm^{-1})

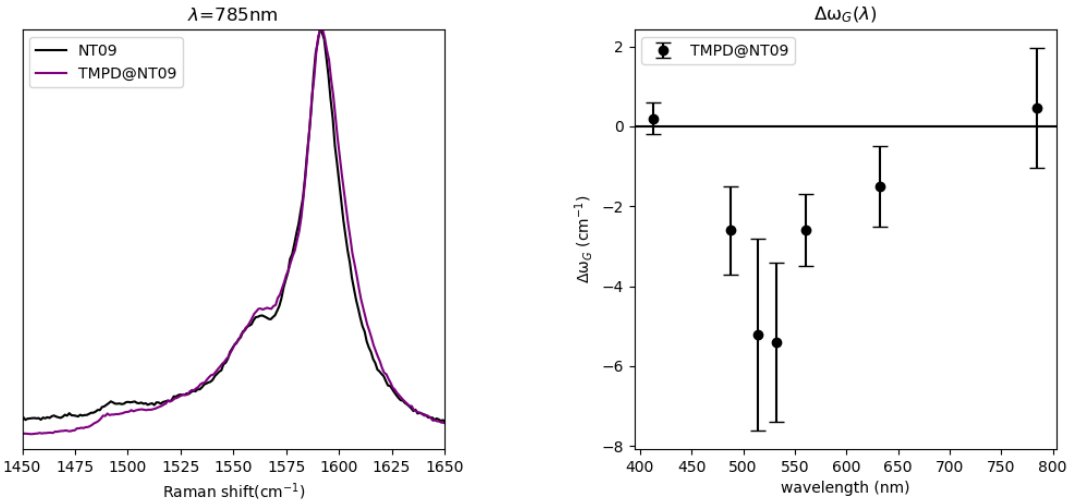
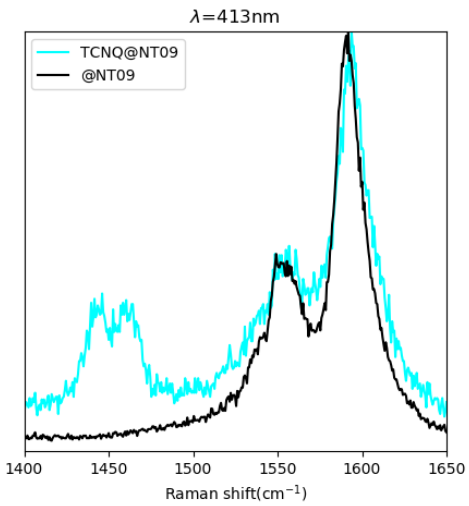
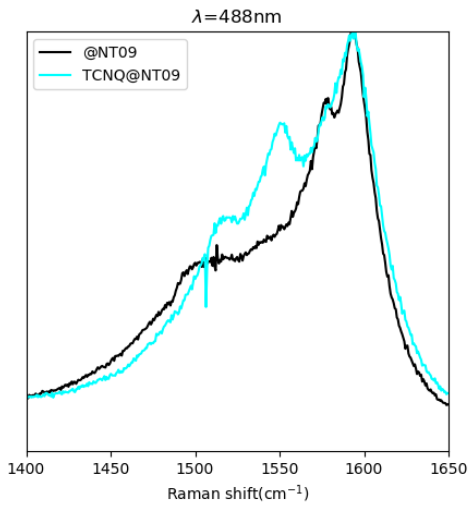
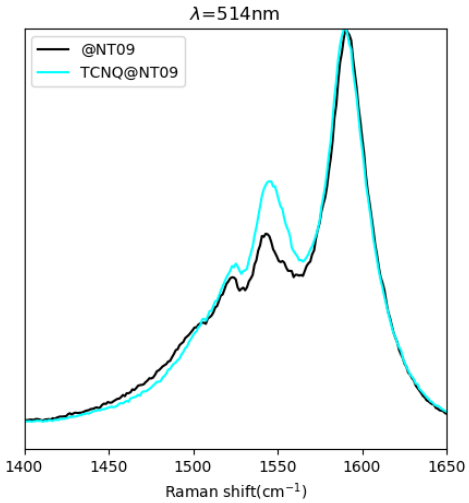
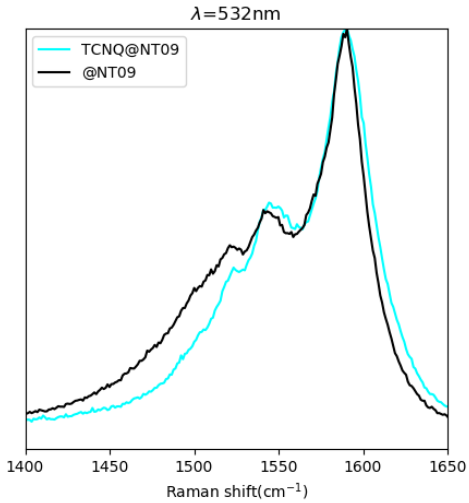


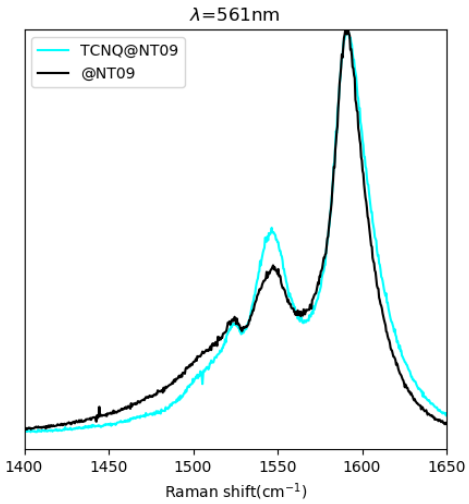
FIGURE 43: Spectres de bandes G^+ des échantillons TMPD@NT09 (courbe magenta) et NT09 (courbe noire), et décalage du mode LO des nanotubes vides et fonctionalisés avec du TMPD, en fonction de l'énergie d'excitation

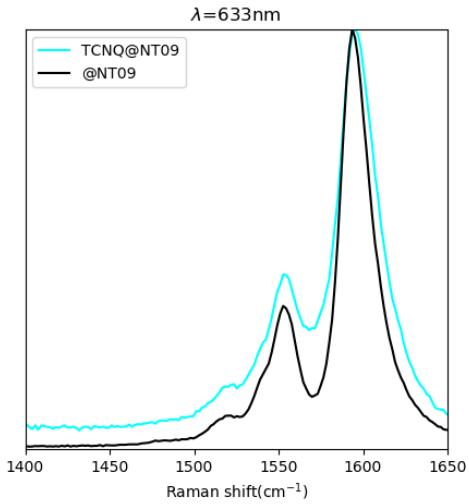

λ=413nm
TCNQ@NT09
@NT09
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman shift(cm^{-1})


λ=488nm
@NT09
TCNQ@NT09
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman shift(cm^{-1})


λ=514nm
@NT09
TCNQ@NT09
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman shift(cm^{-1})


λ=532nm
TCNQ@NT09
@NT09
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman shift(cm^{-1})


λ=561nm
TCNQ@NT09
@NT09
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman shift(cm^{-1})


λ=633nm
TCNQ@NT09
@NT09
1400
1450
1500
1550
1600
1650
Raman shift(cm^{-1})

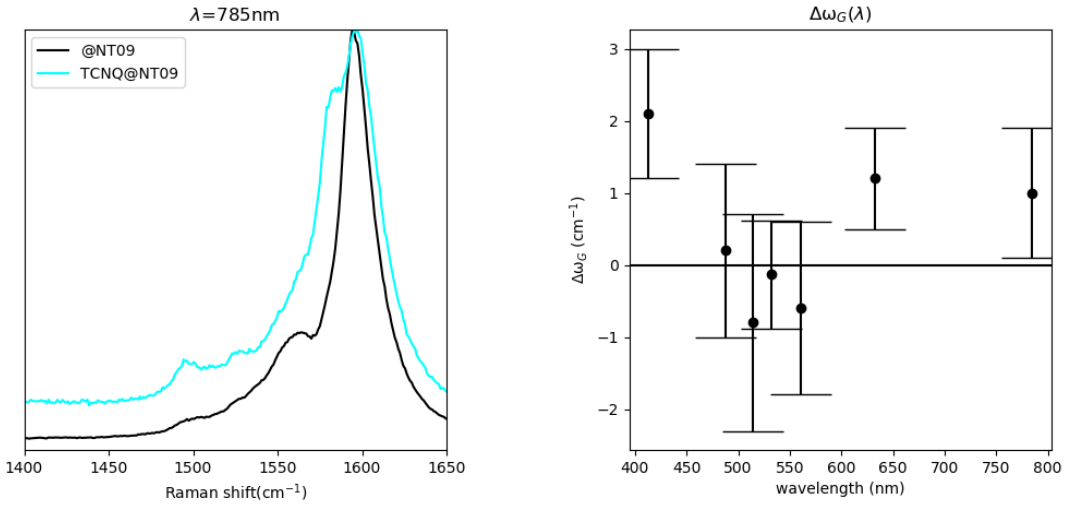


FIGURE 44: Spectres de bandes G^+ des échantillons TCNQ@NT09 (courbe cyan) et NT09 (courbe noire) , et décalage du mode LO des nanotubes vides et fonctionalisés avec du TCNQ, en fonction de l'énergie d'excitation

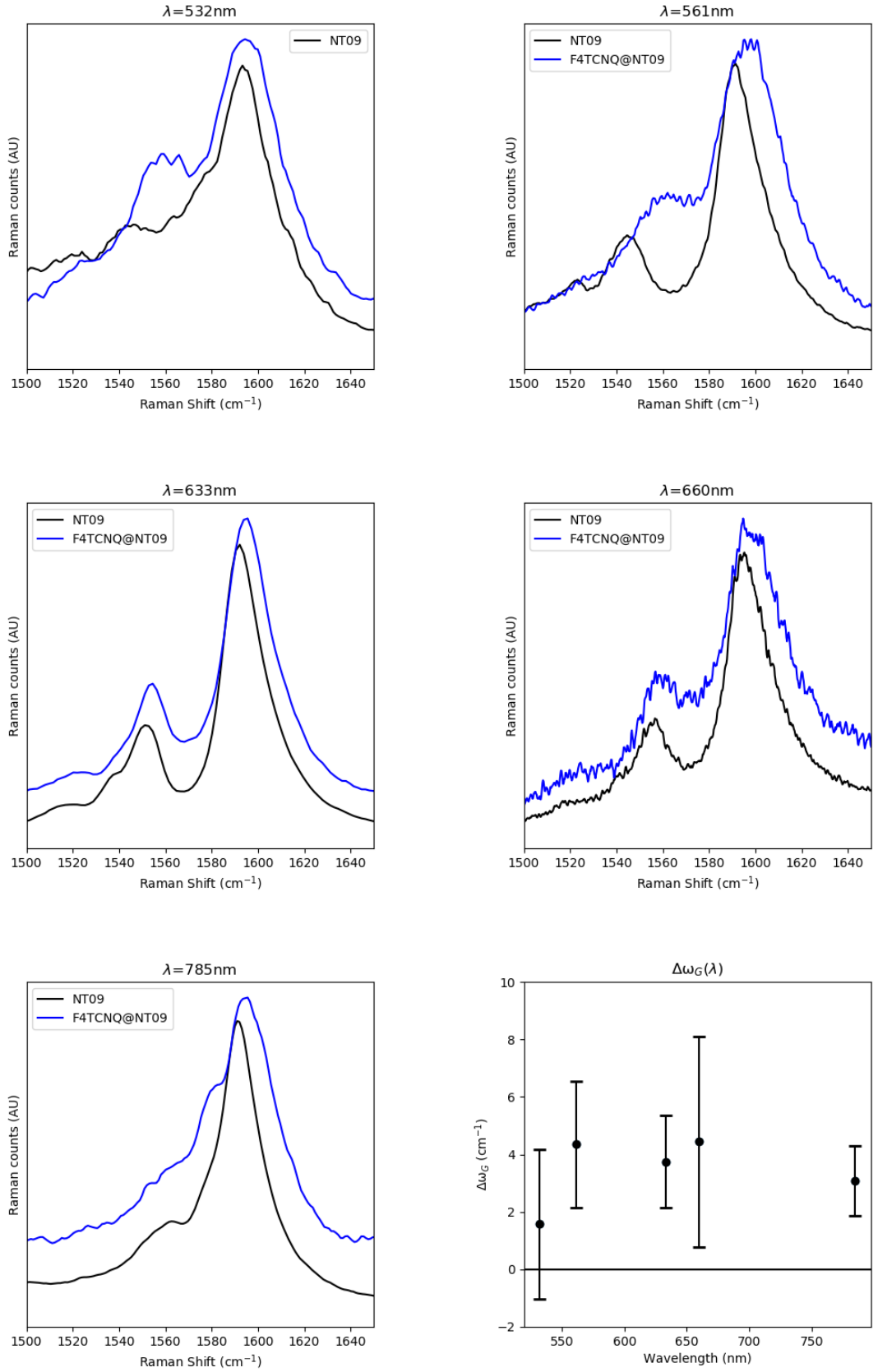


FIGURE 45: Spectres de bandes G^+ des échantillons F_4TCNQ@NT09 (courbe bleue) et NT09 (courbe noire) , et décalage du mode LO des nanotubes vides et fonctionalisés avec du F_4TCNQ, en fonction de l'énergie d'excitation

On a constaté ici le décalage de la bande G^+ des nanotubes de petits diamètres, vers les hautes ou basses énergies suivant le caractère donneur ou accepteur de la molécule, attestant du dopage amphotère des nanotubes. De plus, en considérant que le taux de transfert de charge est proportionnel au déplacement de la bande G^+, il est alors intéressant de constater que le dopage des nanotubes par les différentes espèces hybrides est qualitativement cohérent avec leurs énergies d'ionisations/affinités électroniques respectives. On souhaite maintenant estimer quantitativement pour chaque type d'échantillon l'amplitude du transfert de charge ainsi que le dopage.

5.1.1.1.3 Quantification du transfert de charge : En utilisant les résultats présentés dans les paragraphes précédents, on cherche ici à quantifier l'amplitude du transfert de charge en utilisant le modèle présenté en partie 3.2.1.2.3 issu de la littérature.[242] Considérant les petits diamètres des nanotubes constituant nos échantillons, et en s'intéressant uniquement, dans un premier temps au mode LO des nanotubes semi-conducteurs, on admet que le décalage du mode LO n'est pas conditionné par l'anomalie de Kohn, ou par le couplage électron-phonon (voir paragraphe 3.2.1.2.3). On ne remarque d'ailleurs pas de variations significatives de la largeur à mi-hauteur des bandes G, attestant d'une modification du temps de vie des phonons, une signature de l'interaction électron-phonon[242] . On se cantonne uniquement à la prise en compte des effets adiabatiques. Connaissant la relation existant entre le décalage du mode $\Delta\omega$ avec la concentration surfacique en porteur de charges dans le nanotube σ, on peut établir la quantité de charge transférée par molécule. Pour cela, on considère que les molécules s'enchainent en formant une file (système 1D de molécules confinées) dans le nanotube, et qu'un nanotube de 0.9nm ne peut accueillir qu'une ligne de molécules.[20,110] On remarque que le nombre de charges transférées par les molécules de 4T et de TMPD est sensiblement similaire ($\approx$ 0.6 électron), toutefois, la molécule de 4T étant plus longue que la molécule de TMPD (1.6nm et 0.92 nm respectivement), l'effet du dopage sur le niveau de Fermi est plus important pour les échantillons TMPD@NT09. Dans les cas du dopage p avec des molécules de TCNQ et F_4TCNQ, les effets du dopage semblent être plus prononcés avec la molécule de F_4TCNQ, ce qui est prévisible au regard des valeurs d'affinité électronique.

5.1.1.1.4 Modes 2D Le mode 2D étant également sensible aux propriétés des électrons π[247] la bande correspondante peut être utilisée pour discriminer les dopages n et p des nanotubes.[216,248–252] En effet cette bande se déplace vers les hautes/basses énergies pour un dopage p/n de nanotubes dû à un enrichissement/appauvrissement électroniques des liaisons c=c.[251,252] Par ailleurs, et comme dans le cas des RBMs, le rapport d'intensité des bandes 2D et G I_{2D}/I_G diminue avec le dopage.[216,240,253] On s'intéresse donc ici à la composante haute fréquence du mode 2D, correspondant aux tubes semi-conducteurs.[243] Après ajustement, en isolant la position du centre de la fonction Lorentzienne modélisant

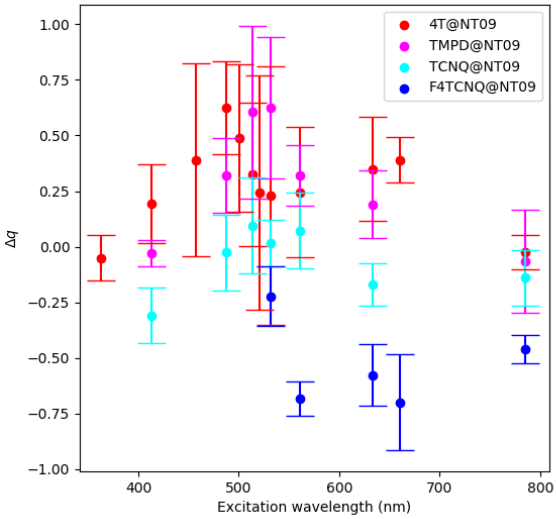


FIGURE 46: Transfert de charge des nanotubes hybrides de petits diamètres estimés sur la base de mesures de $\Delta\omega_G$ en spectroscopie Raman sur des échantillons macroscopiques

la bande 2D$^+$ on constate effectivement un décalage vers les basses/hautes fréquences du mode dans le cas d'un dopage n/p. La position des modes est détaillée dans le tableau 5.1. On donne à la figure 47 les spectres (bande 2D) des nanotubes dopés ainsi que les rapports d'intensité des modes 2D/G. Premièrement, les modes 2D des divers échantillons se déplacent de manière cohérente avec les résultats précédents, c'est à dire :

$$\omega_{2D-TMPD@NT09} < \omega_{2D-4T@NT09} < \omega_{2D-NT09} < \omega_{2D-TCNQ@NT09} < \omega_{2D-F_4TCNQ@NT09} \tag{5.1}$$

Tableau 5.1: Décalage des modes 2D en fonction de la molécule insérée

diamètre	$\Delta\omega_{2D}F_4TCNQ@NTcm^{-1}$	$\Delta\omega_{2D}TCNQ@NTcm^{-1}$	$\Delta\omega_{2D}4T@NTcm^{-1}$	$\Delta\omega_{2D}TMPD@NTcm^{-1}$
NT09	$+12 \pm 1.4$	$+3 \pm 0.9$	-4 ± 2.1	-8.7 ± 1.4

Deuxièmement ; la variation du rapport d'intensité suggère que l'échantillon 4T@NT09 serait l'échantillon dont le niveau de Fermi serait le plus proche du niveau intrinsèque (pour lequel le rapport I_{2D}/I_G est maximal). On peut supposer que les nanotubes étant partiellement dopés p naturellement, le dopage n ramène le niveau de Fermi vers son niveau intrinsèque ($\Delta E_f = 0eV$) faisant augmenter le rapport I_{2D}/I_G.[216] A l'inverse, le dopage p de la molécule "aggrave" le dopage p naturel ce qui se traduit par un écrasement de la bande 2D des échantillons F_4TCNQ@NT09 et TCNQ@NT09. Il est également intéressant de remarquer que le ratio d'intensité I_{2D}/I_G de l'échantillon TMPD@NT09 est légèrement inférieur à celui de l'échantillon 4T@NT09. Ce résultat semble surprenant en

première approche car les observations précédentes (ω_{2D}, ω_G) ont suggéré que le TMPD est un meilleur dopant. Une explication consiste à considérer que le déplacement du niveau de Fermi induit par le dopage du TMPD est tel qu'il dépasse les niveaux de Fermi intrinsèques, et induit un léger dopage n.

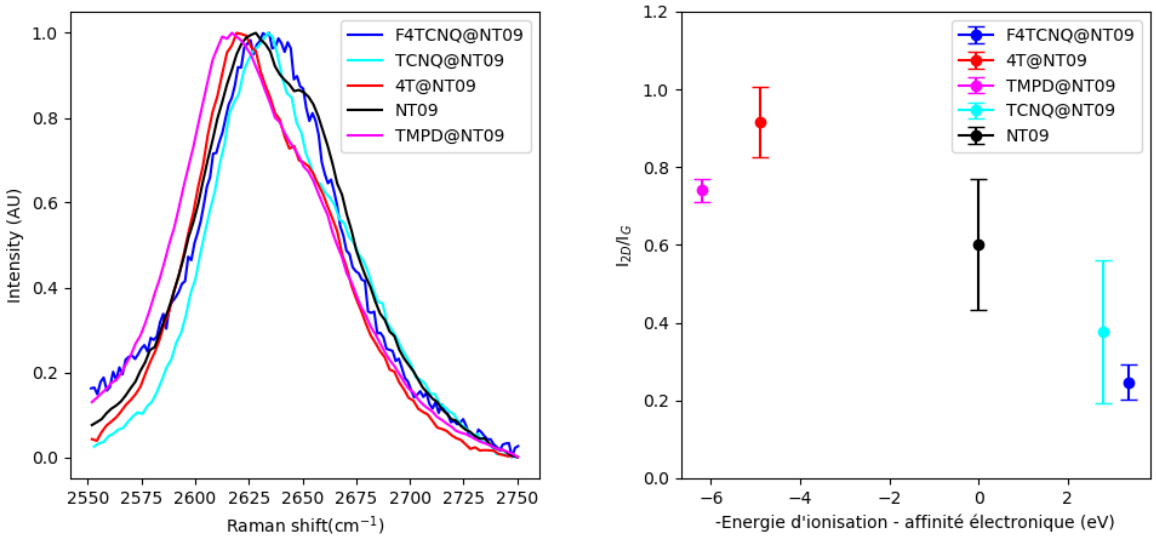


FIGURE 47: Décalage du mode 2D (gauche) et rapport d'intensité I_{2D}/I_G (droite) en fonction de la molécule encapsulée

5.1.1.2 Nanotubes NT09 métalliques :

On a expliqué précédemment que les modes LO et TO des nanotubes métalliques se situent respectivement vers 1520 et 1560cm^{-1}. La fréquence du mode LO est fortement réduite par l'anomalie de Kohn, et admet un profil asymétrique dit de Breit-Wigner-Fano, caractéristique d'interférences entre des particules dont la densité d'états est continue (électron) et discrète (phonon), on parle de couplage électron-phonon. Le dopage du nanotube décalant le niveau de Fermi, on s'attend à une diminution de l'anomalie de Kohn (renormalisation de la fréquence vers les hautes énergies) et à une diminution du couplage électron-phonon, dont la signature est l'effondrement de l'intensité du mode LO des NT métalliques. Expérimentalement, on constate que le recuit des nanotubes a pour effet d'augmenter l'intensité du mode LO (voir figure 48). En fait, l'ajustement des modes par régression linéaire suggère une augmentation du facteur de couplage q (de 0.05 à 0.25) s'accompagnant d'une diminution de la fréquence de 7cm^{-1}. De tels résultats ont déjà été constatés dans la littérature.[7,216] La présence de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène induit un dopage p du nanotube,[105,216,268] réduisant l'anomalie de Kohn et le couplage. L'étape de recuit réduisant le nombre de groupes adsorbés en surface des nanotubes, l'augmentation de l'anomalie de Kohn diminue alors la fréquence du phonon et

renforce l'intensité du couplage électron-phonon, mesuré par q. On peut dès lors supposer qu'à défaut de ramener le nanotube à son niveau de Fermi intrinsèque (Ef=0, tubes non dopé), le recuit l'en rapproche. Pour aller plus loin, on s'intéresse à l'effet du dopage par encapsulation. Dans le cas des nanotubes dopés avec du 4T et du TMPD, on observe un renforcement du caractère métallique se traduisant par un accroissement de facteur de couplage (voir figure 48) faisant "pousser" le mode LO situé vers 1535 cm^{-1}. L'encapsulation et la formation de chaines d'atomes de soufre a montré des résultats similaires[269] pour un transfert de 0.1 e par atome de soufre. Bien qu'il soit difficile de quantifier le transfert de charge, les observations effectuées ici sont cohérentes avec un transfert d'électrons des molécules vers les nanotubes dans le cas des nanotubes dopés avec des molécules de 4T et de TMPD. De manière opposée, le remplissage avec un fort dopant p (F_4TCNQ) des nanotubes conduit un affaissement du mode LO, cohérent avec une perte d'électrons du nanotube.

5.1.1.3 Dopage des NT14

On qualifie de grands diamètres des nanotubes dont le diamètre moyen est estimé à 1.4nm au regard de la position des RBM (situés entre 155 et 175 cm^{-1}). Ils seront appelés NT14 dans la suite. Les spectres de bandes G des nanotubes de grands diamètres sont donnés en figure 49.

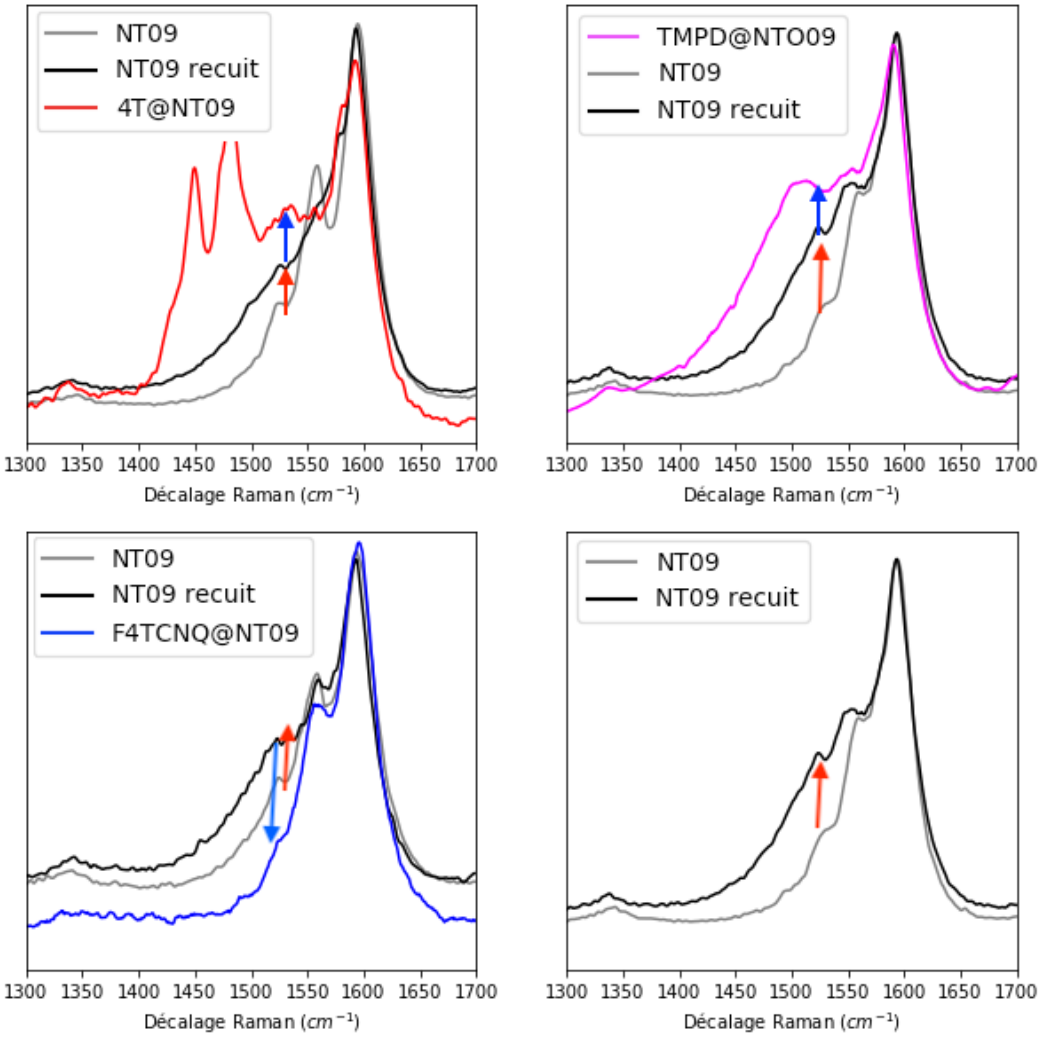


FIGURE 48: Effet du dopage sur le mode LO. Les flèches rouges représentent les étapes de recuit des nanotubes, et les flèches bleues les étapes d'encapsulation. Les spectres ont été acquis avec une longueur d'excitation de $\lambda = 514nm$, longueur d'onde à laquelle beaucoup de nanotubes métalliques sont en résonance.

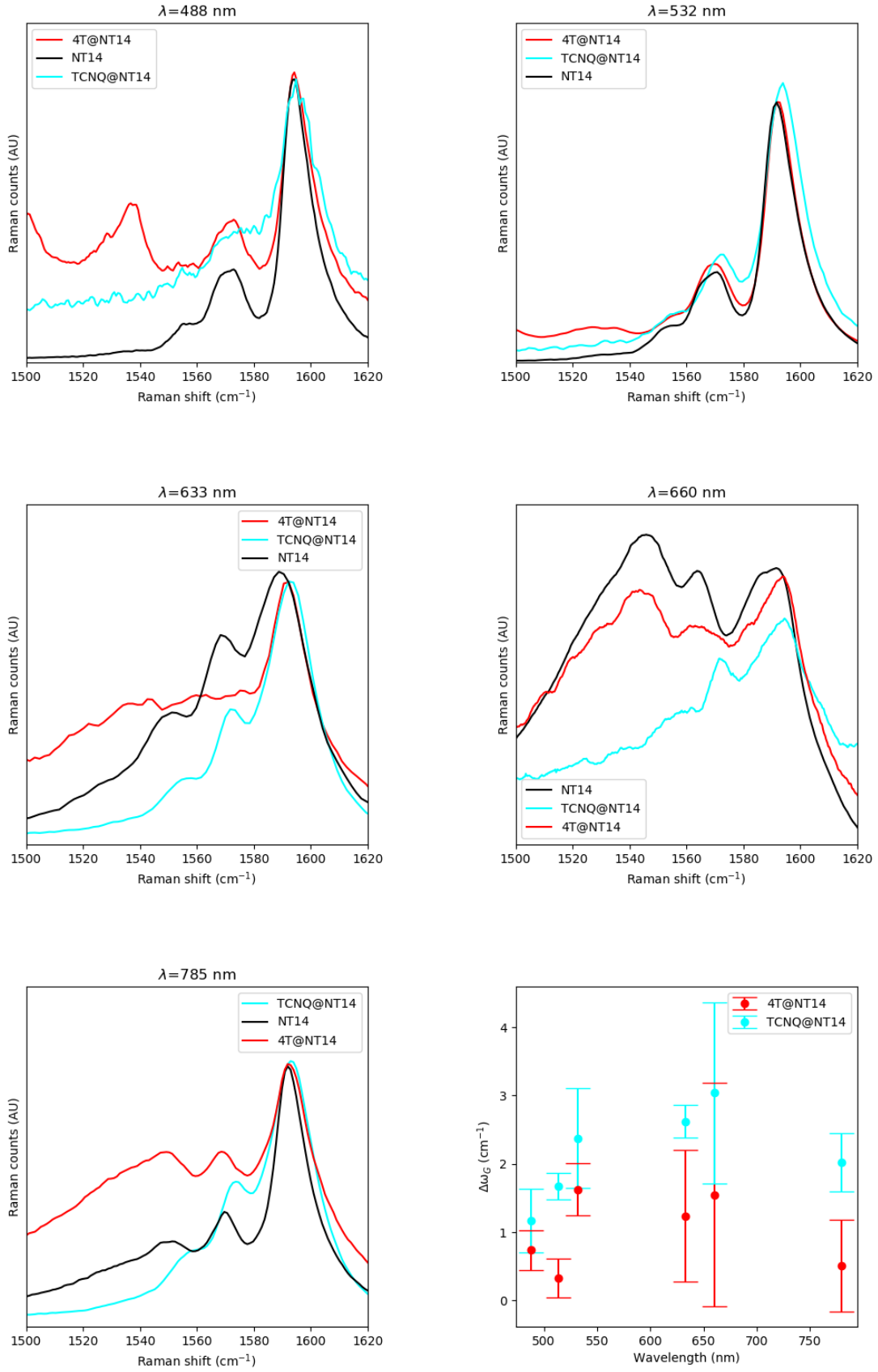


FIGURE 49: Décalage du mode LO et spectres de bande G des nanotubes vides et fonctionalisés avec du 4T et du TCNQ, en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

De la même manière que pour les nanotubes de petits diamètres, on constate une augmentation du caractère métallique des nanotubes dopés n (4T). En effet les modes LO métalliques ($1535cm^{-1}$) des nanotubes dopés n semblent plus intenses que ceux des nanotubes non dopés et dopés p, ce qui est la signature d'une augmentation du couplage electron-phonon. Étant donné que la baisse du couplage electron-phonon est une des conséquences du dopage[235] on suppose que l'augmentation du couplage est la cause d'une réduction du dopage intrinsèque p, réduction elle-même causée par l'encapsulation d'une espèce donneuse d'électrons (4T).[7] Contrairement aux nanotubes de petits diamètres, on admet que les effets dynamiques (renormalisation) subis par les phonons dans les NT14 ne sont plus négligeables. On constate en effet un décalage vers les hautes énergies des modes LO des nanotubes semi-conducteurs et ce qu'importe le signe du dopage. En utilisant le modèle issu de la littérature,[234] présenté précédemment, on peut estimer le transfert de charge dans les échantillons de 4T@NT14 et TCNQ@NT14 entre $+125 \pm 25meV$ soit 0.09 ± 0.03 e par molécule de 4T, et $-140 \pm 20meV$ soit 0.06 ± 0.02 trous par molécule respectivement, pour des nanotubes résonnant à λ =660 nm. Dans le cas de l'échantillon TCNQ@NT14 la valeur de ΔE_f est assez proche des valeurs observées dans la littérature (-120,[5]-130 meV[103]).

5.1.2 Spectroscopie Raman sur des nanotubes de carbone isolés

5.1.2.1 Intérêt de l'étude de nanotubes isolés :

L'intérêt de l'étude par spectroscopie Raman des nanotubes de carbone à l'échelle de l'objet individuel est multiple. Tout d'abord, la spectroscopie Raman permettant de connaitre de manière approximative le diamètre du tube analysé, ainsi on pourra quantifier les effets du transfert de charge en fonction du diamètre. De plus, en raison de leur effet d'antenne, les modes Raman des nanotubes et des molécules hybrides sont fortement polarisés,[128] dès lors lorsqu'un seul nanotube est présent sous le faisceau laser on peut, en faisant varier l'angle de polarisation du faisceau incident connaitre les orientations relatives de l'axe du nanotube et des molécules encapsulées,[135] ce qui constitue un indice quant à l'organisation supra-moléculaire des nanotubes hybrides. Enfin, chaque nanotube individualisé, déposé et isolé présente une réponse spectroscopique quasiment unique, différant selon l'angle de l'axe du tube par rapport à l'angle de polarisation du laser, par son diamètre. Ainsi il est possible de repérer un nanotube sur un substrat marqué, et de l'analyser avant et après encapsulation. Ce type d'investigation permet de visualiser de manière directe les changements subséquents à l'encapsulation d'espèces dopantes.

5.1.2.2 Régime de nanotube unique

Afin de s'assurer qu'un seul nanotube est présent sous le faisceau laser, il convient de faire 3 vérifications :

- Premièrement, la vérification de l'unicité du mode Raman correspondant aux vibrations radiales RBM permet d'attester qu'une seule espèce (chiralité) de nanotube est sous le faisceau. Comme la section efficace du signal Raman résonnant dépend de l'énergie du laser, il faut vérifier l'unicité du modes RBM à plusieurs longueurs d'onde. Après cette vérification, et si l'unicité des RBMs est vérifiée, on suppose que seuls des nanotubes ou des fagots de nanotubes de même chiralité sont présents sous le faisceau (ce qui est peu probable en regard de la coexistence de multiples chiralités au sein d'un même lot de nanotubes).
- La deuxième vérification consiste à établir la dépendance en polarisation de l'intensité des modes Raman. En effet si un seul nanotube ou un seul fagot est présent sous le faisceau, on suppose que le profil d'intensité en fonction de l'angle de polarisation α suit une loi en $cos(\alpha)^2$. Toutefois, ces deux critères expérimentaux explicités ici ne permettent pas de s'assurer que le signal Raman ne soit pas celui d'un fagot de nanotubes.
- Troisièmement une vérification de la morphologie des nanotubes déposés est nécessaire. Cette analyse est menée en utilisant la technique de microscopie à force atomique, permettant de cartographier de manière précise (à 1 Angstrom près) la hauteur des nanotubes déposés. Cette technique étant particulièrement chronophage, on se contentera de vérifier que les nanotubes dispersés et déposés suivant le protocole décrit précédemment ne sont plus en état de fagot. On présente à la figure 50 deux spectres d'un nanotube unique, enregistrés avec deux polarisations différentes.

Afin de rechercher des nanotubes déposés des substrats, on effectue une cartographie Raman grossière (peu de signal) en balayant des petites zones (typiquement 100μm * 100μm) avec pas de 1μm (voir figure 51). En chaque point on note l'intensité de la bande G^+ du nanotube. On prend soin de mettre en place une lame quart d'onde après la sortie du laser afin d'induire une polarisation circulaire permettant de capter le signal Raman de tous les nanotubes présents. Après avoir effectué les vérifications décrites dans le paragraphe précédent, on refait des mesures plus fines des spectres. Les nanotubes étant uniques sous le faisceau, le signal reste très faible. Afin de maximiser celui-ci, on choisit une polarisation circulaire, ce qui permet d'obtenir pour tous les nanotubes un signal dont l'amplitude ne dépend pas de l'orientation du nanotube sur le substrat. Par ailleurs, on maximise la puissance laser incidente. Pour ce faire, en assurant d'éviter des phénomènes de décalage des bandes dus à des effets thermiques, on établit un profil de la position de la bande G^+ des NTs en fonction de la puissance laser. On choisit comme puissance idéale le dixième de la valeur de puissance à partir de laquelle le profil diverge (c'est à dire lorsque les bandes commencent à se déplacer vers les basses énergies).

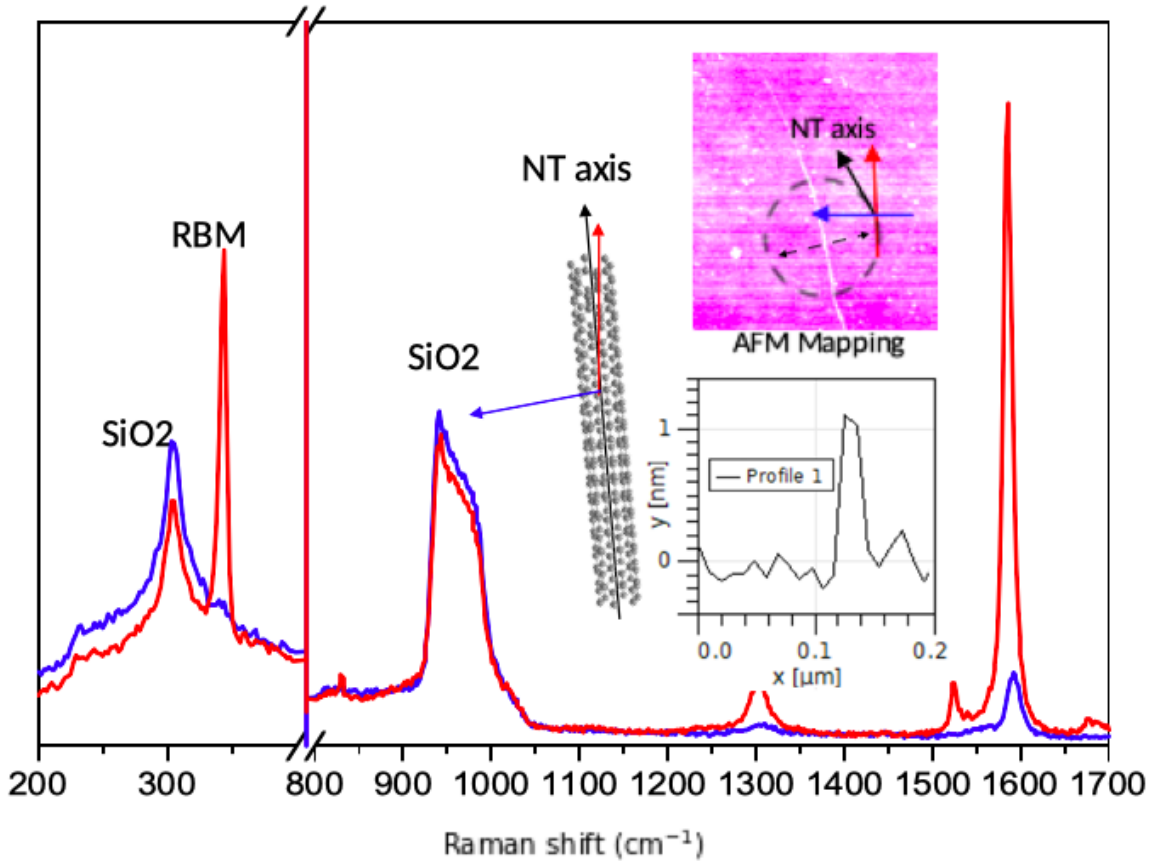
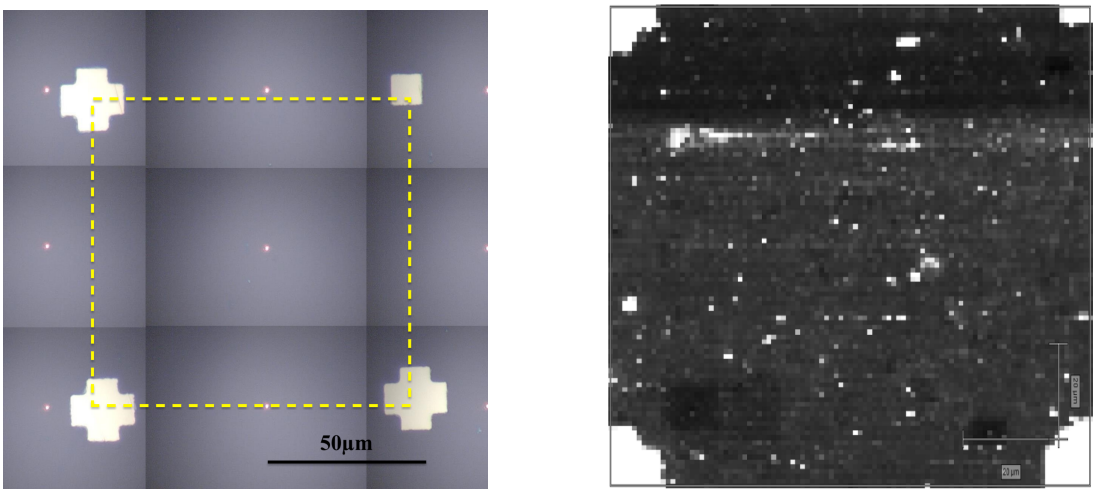


FIGURE 50: Spectre Raman d'un nanotube déposé sur substrat. Les spectres bleus et rouges correspondent aux angles de polarisation représentés par les flèches sur l'encart. Encart supérieur : carthographie AFM ($1\mu m^2$) du nanotube, le cercle discontinu correspond à la position du laser correspondant aux spectres Raman. Encart inférieur : profil AFM du nanotube.

5.1.2.3 Etape d'encapsulation des molécules de quaterthiophène dans les nanotubes isolés :

Afin de sonder les propriétés des nanotubes, notamment le transfert de charge subséquent à l'encapsulation de molécules, on découpe l'étude spectroscopique en deux temps :
-premièrement on lance des cartographies Raman (intensité des modes G) afin de repérer les nanotubes déposés sur le substrat, puis après s'être assuré que ces nanotubes sont uniques (isolés), on essaye de maximiser le signal des tubes susmentionnés. Ces opérations sont longues et fastidieuses, dans la mesure où 1) Le repérage par cartographie est long et peu précis 2) la densité de nanotubes est relativement faible (environ 50 par zones de $100\mu m*100\mu m$) 3) l'optimisation du signal dépend de la position du spot laser par rapport au nanotube, alors que la platine de micro-positionnement est relativement peu précise (pas de $1\mu m$ par rapport à la largeur des nanotubes (environ 1nm). En conséquence, on limitera cette étude à une dizaine de nanotubes.
-Dans un second temps, on remplit les nanotubes avec les molécules de quaterthiophène



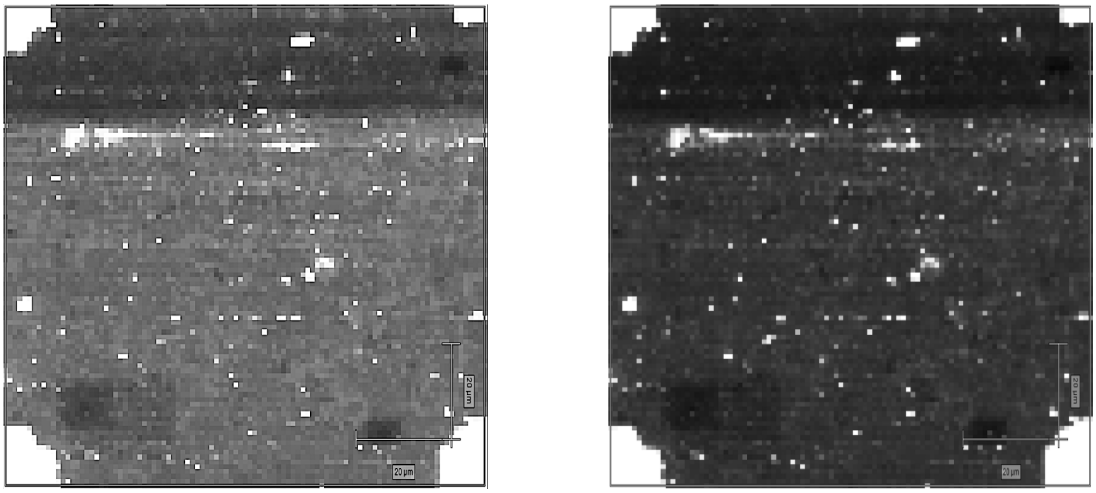
(a) Image optique (b) I_{G+}

FIGURE 51: Image optique (Objectif 100X) et cartographie Raman correspondant à l'intensité de la bande G^+. Les zones claires (blanches) correspondent aux intensités élevées. On remarque une divergence du signal lorsque l'on s'approche des plots métalliques.

conformément au protocole explicité préalablement (voir la section 3.1.2). Il convient de prêter attention à l'état de surface du substrat après les étapes d'encapsulation et ce spécifiquement incluant les lavages successifs à l'acétone qui pourraient potentiellement décrocher les nanotubes du substrat.

5.1.2.3.1 Validation de l'encapsulation des molécules On donne en figure 52 (B) la cartographie Raman représentant l'intensité du mode G^+ des NT remplis de quaterthiophènes. On remarque que cette cartographie est exactement similaire à celle effectuée sur les nanotubes vides (figure 51), ce qui atteste que la présence des nanotubes n'a pas été affectée par les traitements thermiques ni par les cycles de lavages. D'autre part, la figure 52 (A) présente la cartographie de l'intensité des modes de la molécule de quaterthiophène (enregistrée à 532nm). Il est intéressant de constater un recouvrement parfait des cartes des modes I_{G+} et I_{4T}, ainsi, à défaut de pouvoir prouver que les molécules ne sont présentes que dans les nanotubes, cette observation constitue une preuve solide que 1) les étapes de lavages sont efficaces et que 2) les molécules de 4T sont situées dans un voisinage très proches (en surface ou à l'intérieur) des parois des NT.

D'autre part, des mesures de spectres Raman des molécules de 4T et des nanotubes, en contrôlant la polarisation du rayonnement incidente (ou diffusée) permettent de rendre compte de l'orientation relative du nanotube et de la molécule.[117,128,135] On donne en figure 53 les spectres Raman dans la gamme 1300-1700cm^{-1} enregistrés à 532nm. La polarisation du faisceau incident est contrôlée par une lame à retard demie onde $\frac{\lambda}{2}$. En théorie,[35,40] les profils d'intensité des modes Raman tracés sur la figure 53 (A) devraient suivre une



(a) I_{4T} (b) I_{G+}

FIGURE 52: (A) Carthographie Raman correspondant à l'intensité de la bande des 4T ($1480cm^{-1}$).(B) Carthographie Raman correspondant à l'intensité de la bande G+. Les zones claires (blanches) correspondent aux intensités élevées. On remarque une divergence du signal lorsque l'on s'approche des plots métalliques.

loi dépendant de $(\cos(\alpha)^2)$ ou α est l'angle d'orientation du nanotube sur l'échantillon. Cependant, l'interaction entre le nanotube et le substrat est susceptible d'affaiblir le champ de dépolarisation à l'intérieur du tube responsable de l'effet d'antenne,[40,270,271] ainsi, le profil sinusoïdal quadratique de l'intensité est un peu modifié. Quoiqu'il en soit, il ressort de cette figure un recouvrement systématique des profils $I(\alpha)$ des modes de vibration des molécules de 4T (1450 et $1480cm^{-1}$) et des modes G (1570 et $1590cm^{-1}$) des nanotubes. Il est donc à présent clair que les molécules de 4T sont alignées avec l'axe des nanotubes, ce qui constitue un indice supplémentaire au fait que les molécules soient dans les nanotubes.

5.1.2.3.2 Spectres Raman des nanotubes fonctionalisés : On donne en figure 54 les spectres Raman ($\lambda_{laser} = 523nm$ et $633nm$) avant et après remplissage des nanotubes avec les molécules de quaterthiophènes. A première vue, on peut faire les observations suivantes. D'une part, on distingue l'apparition des modes de vibration des molécules de quaterthiophène, à 1450 et 1480 cm^{-1}. Ces modes sont très visibles pour les spectres dont la longueur d'onde d'excitation du laser est de 532nm, correspondant à l'énergie d'absorption de la molécule. D'autre part, on note également un effondrement des RBM suite à l'encapsulation, sur la plupart des spectres, et ceux pour les deux longueurs d'onde. Cette chute d'intensité des modes RBM a déjà été constatée dans des travaux précédents[20,148,216] et est une signature de transfert de charge entre molécules et nanotubes. En accord avec les résultats macroscopiques présentés dans la section 5.1.1, on constate un décalage vers les faibles énergies du mode G^+. L'amplitude du ramollissement de la bande G^+ est com-

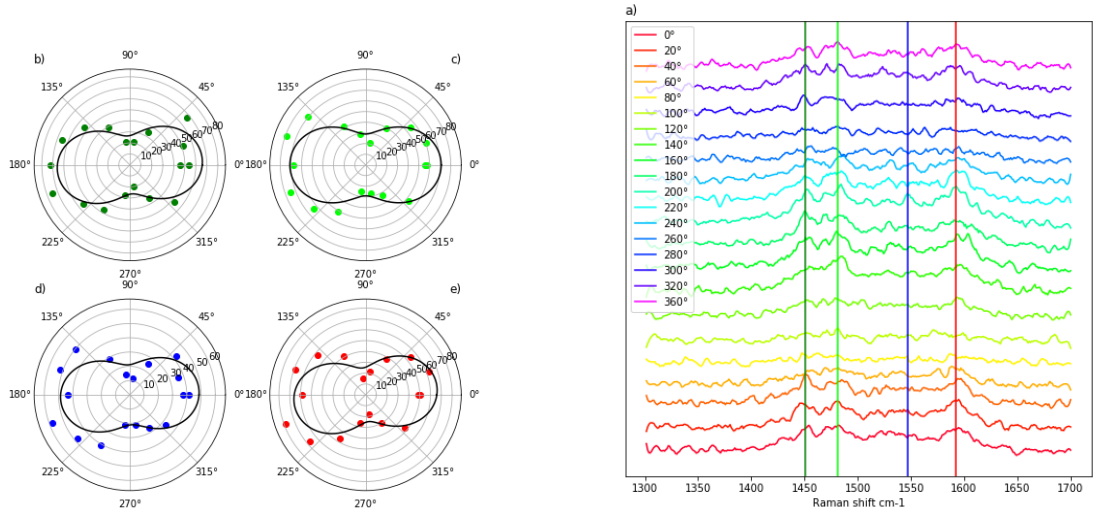


FIGURE 53: (A) Profil d'intensité des modes de 4T ($1450cm^{-1}$,$1480cm^{-1}$) et G ($1570cm^{-1}$,$1490cm^{-1}$) en fonction de l'angle de polarisation du laser incident. (B) Spectres Raman d'un nanotube déposé sur substrat, en fonction des différents angles de polarisation.

prise entre 0 et -10cm^{-1}, et est attribuée à un transfert d'électron de la molécule vers le tube, et donc du déplacement du niveau de Fermi. Ce décalage semble dépendre du diamètre des nanotubes. Afin de valider cette observation, il s'agit de pouvoir estimer le diamètre des nanotubes, ce qui est théoriquement possible en corrélant la position des RBMs avec un diamètre, conformément aux modèles présentés précédemment. Toutefois, ces modèles dépendant grandement du diamètre des nanotubes, de leur environnement diélectrique, il convient d'établir un modèle liant diamètre et RBM propre à cette étude.

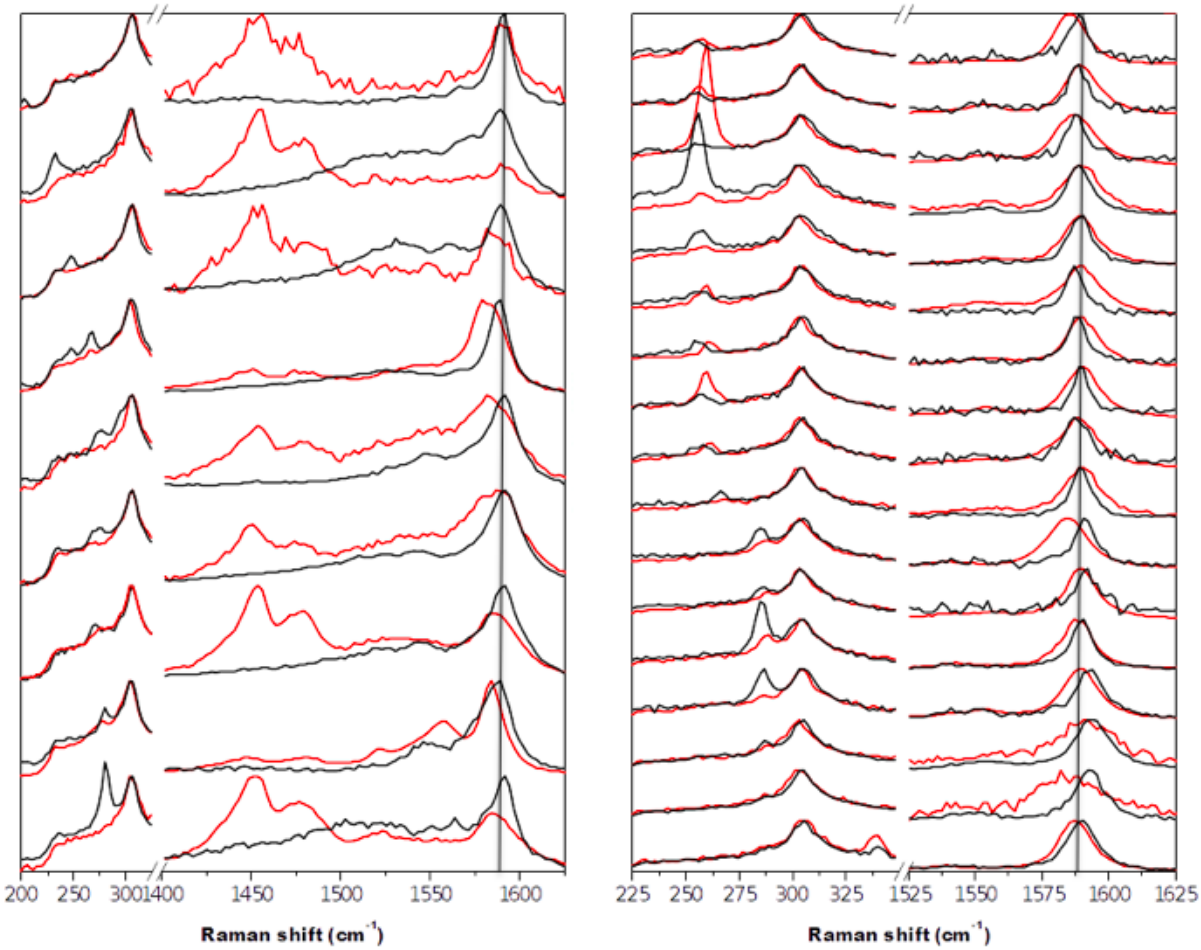


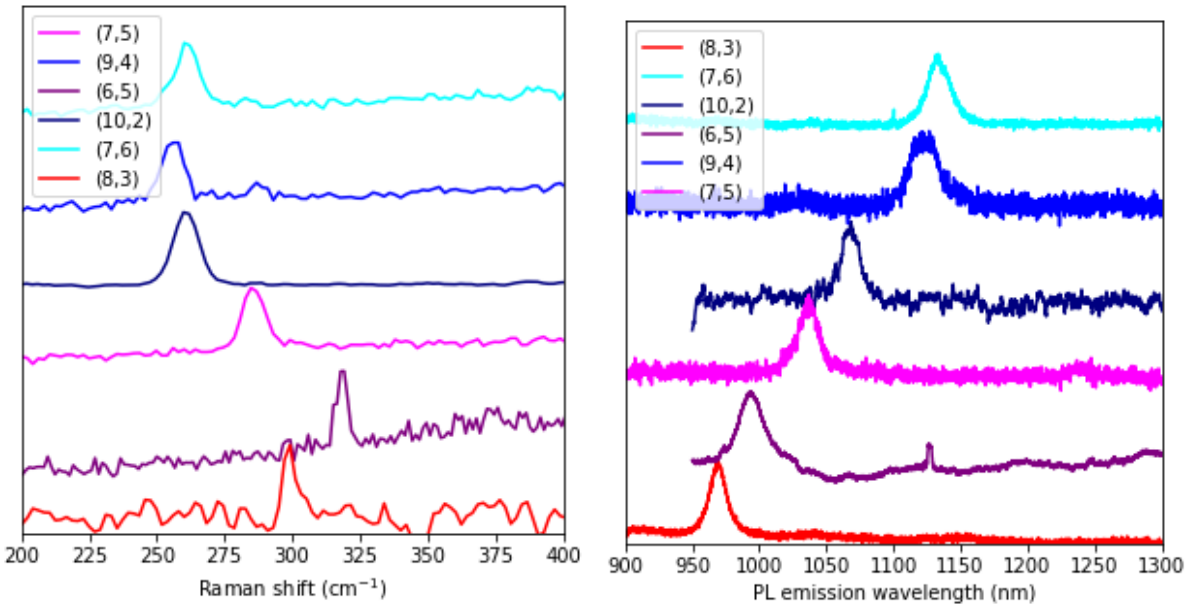
FIGURE 54: Spectres Raman avant (noir) et après (rouge) remplissage des nanotubes par des molécules de 4T, enregistrés à $\lambda = 532nm$ (gauche) et $\lambda = 633nm$ (droite), classées par ordre de diamètre décroissant.

5.1.2.4 Estimation du diamètre des nanotubes :

On cherche à établir les paramètres A et B tels que :

$$\omega_{Raman} = \frac{A}{d} + B \tag{5.2}$$

Expérimentalement, une solution est d'utiliser la spectroscopie de photoluminescence, sur des tubes isolés. De même que pour la spectroscopie Raman, le repérage des nanotubes déposés est chronophage, de plus, le montage expérimental de microscopie PL n'intègre pas de platine de micro-positionnement précise, rendant fastidieux et imprécis le déplacement manuel de l'échantillon sous l'objectif du microscope. Dès lors, on propose dans un premier temps de rechercher le signal de PL sur un substrat de manière aléatoire, en vérifiant (1) qu'une seule bande de PL (propre au couple (n,m)) est active et (2) que l'intensité de PL dépend de l'angle de polarisation du faisceau incident. Les fagots de nanotubes n'étant pas photoluminescents, on s'assure ainsi qu'un seul nanotube est présent sous le faisceau. Enfin on relève la position du faisceau laser sur l'échantillon en prenant un cliché optique. Dans un second temps on utilise la spectroscopie Raman pour relever la fréquence du mode RBM des nanotubes préalablement repérés par PL. On donne en figure 55 les spectres Raman et de PL des nanotubes repérés. Les spectres Raman ont été enregistrés avec une longueur d'onde de 633nm, et les spectres de PL avec les diodes laser à 561 et 660 nm pour les NTs (8,3) (6,5) et (8,4) (7,5) (7,6) (9,4) (10,2) respectivement. Suite à un dysfonctionnement du laser Nd/YAG, les autres chiralités n'ont pas pu être identifiées. Connaissant les transitions optiques des différentes chiralités (voir diagramme de Kataura,à la figure 24), et dorénavant les fréquences des RBMs, on reporte ces informations sur un graphique présenté à la figure 56. Une régression linéaire permet ensuite d'isoler les valeurs des coefficients A et B, évalués à 231 et 0.1 respectivement, pour le cadre de cette étude. Ce modèle est représenté à la figure 56. On remarque que les paramètres A et B sont assez similaires à ceux correspondant aux autres modèles présentés dans la littérature (voir tableau 3.1), notamment ceux concernant des nanotubes dispersés dans des sels biliaires puis déposés sus substrats. Par ailleurs, la faible valeur du coefficient B, propre aux interactions nanotube-substrat semble indiquer une faible interaction entre ceux-ci.



(a) Raman (b) Photoluminescence

FIGURE 55: Spectre Raman des modes basses fréquences (RBMs) de nanotubes isolés et spectres de photoluminescence associés

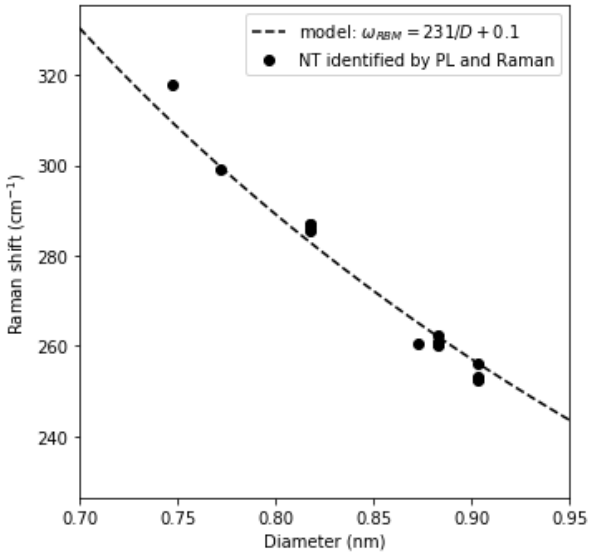


FIGURE 56: Corrélation RBM-diamètre des nanotubes

5.1.2.5 Quantification du dopage dans les nanotubes hybrides

5.1.2.5.1 Intérêt de l'étude : Dans la section précédente, on a constaté que la fonctionnalisation des nanotubes induit des modifications drastiques des spectres, notamment un déplacement de la bande G^+ permettant d'évaluer le transfert de charge. Cependant, l'étude de l'impact des propriétés telles que le diamètre des nanotubes sur le dopage des nanotubes nécessite un grand nombre de mesures, ce qui est très couteux en temps. Ainsi, on propose d'adapter le protocole expérimental : dans cette partie, on comparera des spectres Raman de nanotubes déposés remplis et vides sur des substrats distincts. Ceci permet de s'affranchir de l'étape du repérage et de la fonctionnalisation in-situ.

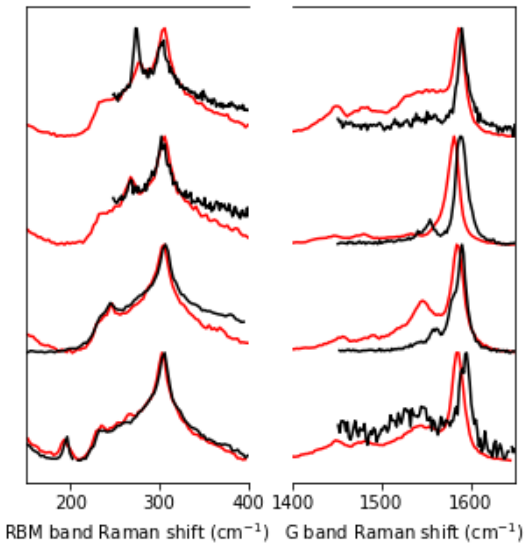
5.1.2.5.2 Spectre des NT09 hybrides : On s'intéresse dans un premier temps à des nanotubes de petits diamètres (0.7-1.1 nm) dopés avec des molécules de quaterthiophènes. On a préalablement constaté le remplissage de ces nanotubes par spectroscopie Raman sur des échantillons macroscopiques. On propose de comparer un grand nombre de spectres Raman de nanotubes déposés, vides et fonctionnalisés (sur deux substrats différents). On donne à la figure 57 des exemples de spectres (bandes G et RBM) des nanotubes déposés, individualisés, remplis et vides à deux longueurs d'onde différentes, ainsi que la position des bandes G^+ en fonction du diamètre des nanotubes (estimé sur la base de la position des modes RBMs). Le mode Raman intense observé à $300cm^{-1}$ correspond au mode du silicium du substrat sur lesquels sont déposés les nanotubes. Comme observé sur les nanotubes remplis après dépôt in-situ (voir figure 54), on constate les signatures spectrales d'un transfert d'électrons vers le nanotube, à savoir la réduction de l'intensité des RBM, ainsi que le ramollissement du modes LO représenté par la bande G^+ . On constate également que les modes Raman de la molécule (massif à 1450 et 1480 cm^{-1}) sont d'autant plus atténués que le déplacement de la bande G^+ vers les basses énergies est prononcé, on donne à la figure 58 les ratios d'intensités des modes (après ajustement des modes avec des fonctions lorentziennes) de la molécule et du nanotube à 532 et à 633 nm. La baisse de l'intensité du mode de la molécule avec le transfert de charge est compatible avec un changement de conditions de résonance de la molécule ; en effet, la longueur d'onde d'absorption des nanotubes semi-conducteurs est susceptible d'être altérée par un défaut ou un excédent de charge.[159]

On sintéresse maintenant au cas des nanotubes de petits diamètres (0.7-1.1 nm) dopés avec des molécules de TMPD. On a préalablement constaté le remplissage de ces nanotubes par spectroscopie Raman (mesures sur ensembles). On compare une vingtaine de spectres Raman de nanotubes vides et remplis à la figure 59 pour les nanotubes déposés, individuels, remplis et vides à deux longueurs d'onde différentes, ainsi que la position des bandes G^+ en fonction du diamètre des nanotubes (estimé sur la base de la position des

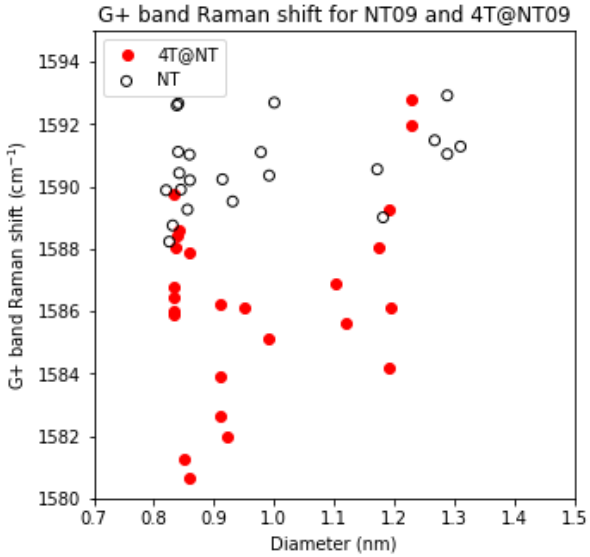
RBMs). Comme dans le cas du dopage avec le 4T, on constate une atténuation de l'intensité RBMs ainsi qu'un décalage vers les basses énergies des modes LO (bande G^+) , correspondant à un transfert d'électrons. Comme la fenêtre d'absorption (200-300 nm[157]) de la molécule de TMPD se situe loin de l'énergie d'excitation, le mode de la molécule n'est pas visible. On constate par ailleurs que la position des modes G+ des nanotubes remplis décroit jusqu'à un diamètre de 1 nm, puis que la fréquence du mode augmente de nouveau ; on attribue cette remontée en énergie au phénomène de renormalisation précédemment évoqué. Le même phénomène est d'ailleurs observé sur les nanotubes dopés avec des molécules de 4T.

On s'intéresse maintenant à des nanotubes dopés p au moyen de l'encapsulation de molécules de F_4TCNQ et de TCNQ (voir figures 60 et 61). Conformément aux mesures sur ensembles, on constate un décalage vers les hautes énergies des modes G+ contenu entre 2.5 et 4 cm^{-1} pour les échantillons F_4TCNQ@NT09 et 1 et 2 cm^{-1} pour les échantillons TCNQ@NT09 à 633 nm. Il est intéressant de constater, une fois encore, que les effets du dopage p sont plus marqués avec le F_4TCNQ qu'avec le TCNQ, conformément aux observations précédentes (mesures sur un ensemble, calculs DFT).

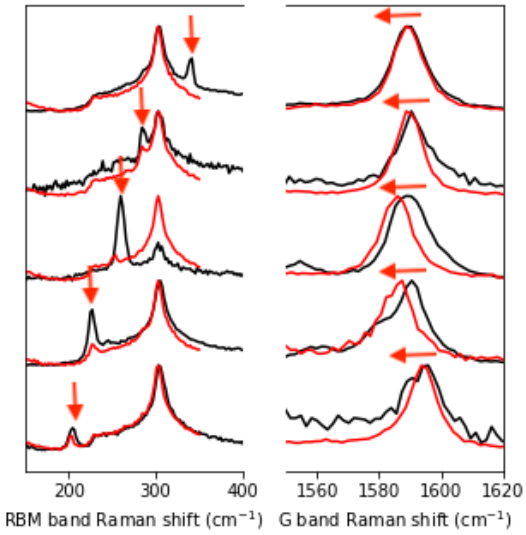
Dans les 4 cas évoqués ci-dessus, il semble, qu'au regard des spectres, que les nanotubes de diamètres avoisinant 0.8nm ne subissent pas les effets du dopage suggérant qu'ils soient vides conformément aux calculs théoriques. D'autre part le dopage (n ou p) semble augmenter avec le diamètre (au moins entre 0.8nm et 1-1.1nm). Dans la section suivante, on utilisera la spectroscopie de photoluminescence pour valider cette hypothèse.



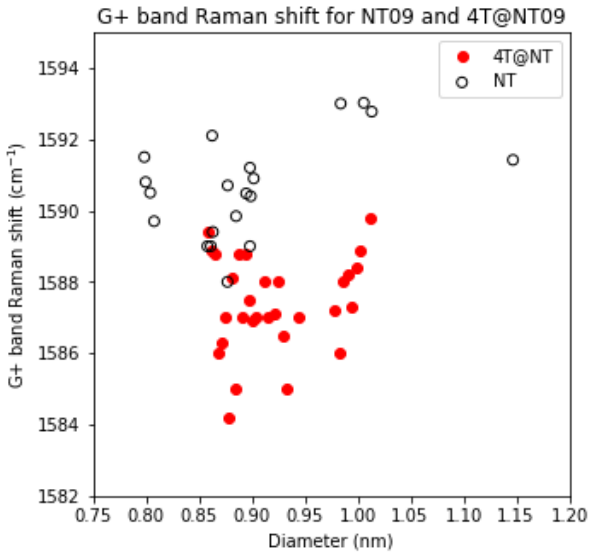
(a) G$^+$ band, $\lambda = 532nm$



(b) G$^+$ band, $\lambda = 532nm$

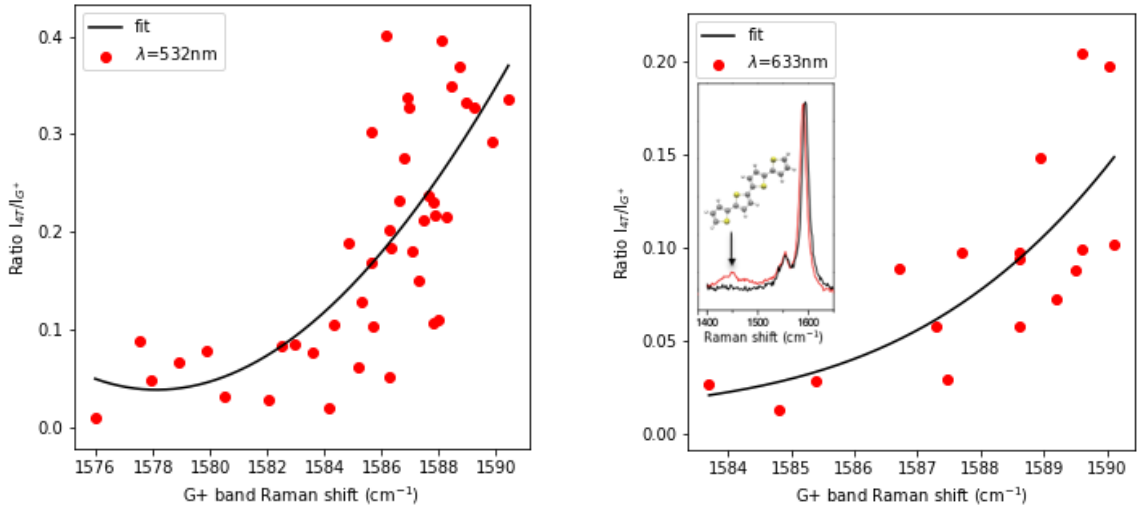


(c) G$^+$ band shift, $\lambda = 633nm$



(d) G$^+$ band shift, $\lambda = 633nm$

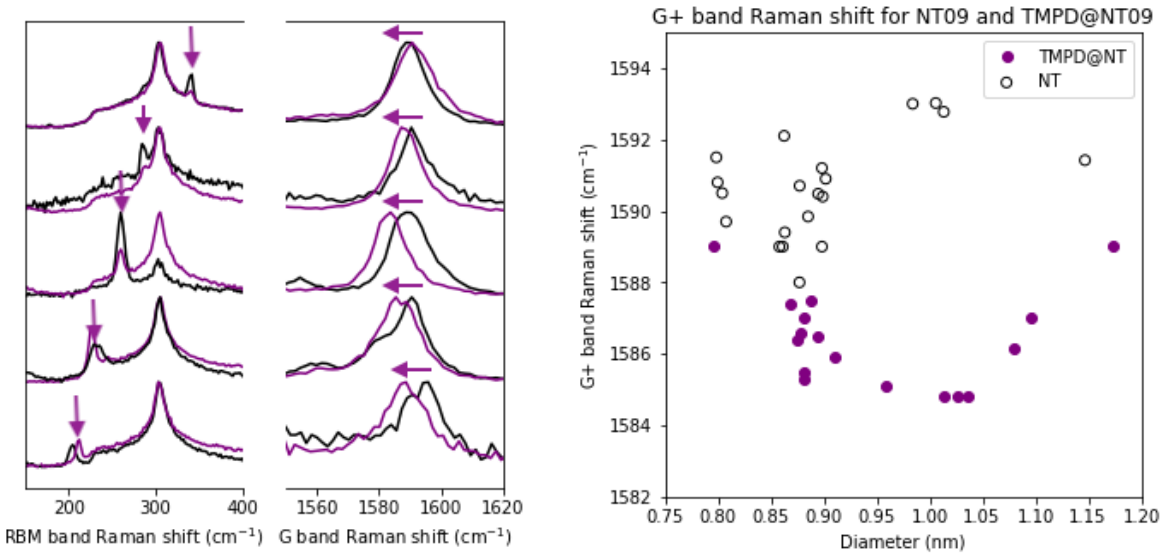
FIGURE 57: Spectres Raman et position de la bande G^+ des échantillons NT09 et 4T@NT09



(a) G^+ band, $\lambda = 532nm$

(b) G^+ band, $\lambda = 633nm$

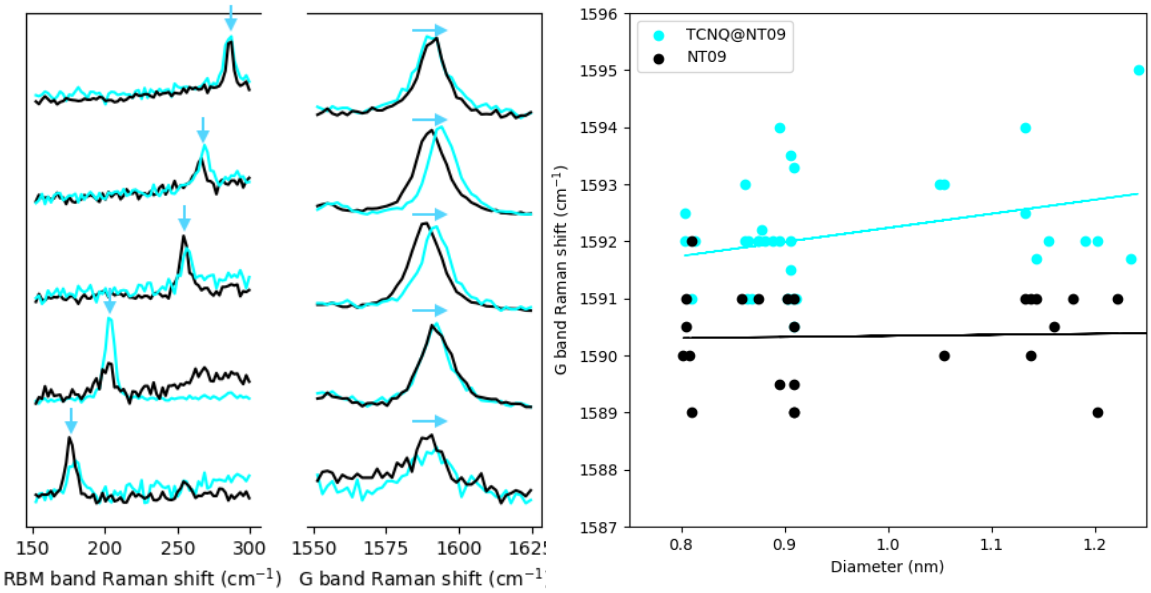
FIGURE 58: Rapport d'intensité entre les bandes G^+ et le mode de la molécule du 4T ($1450cm^{-1}$)



(a) G^+ band shift, $\lambda = 633nm$

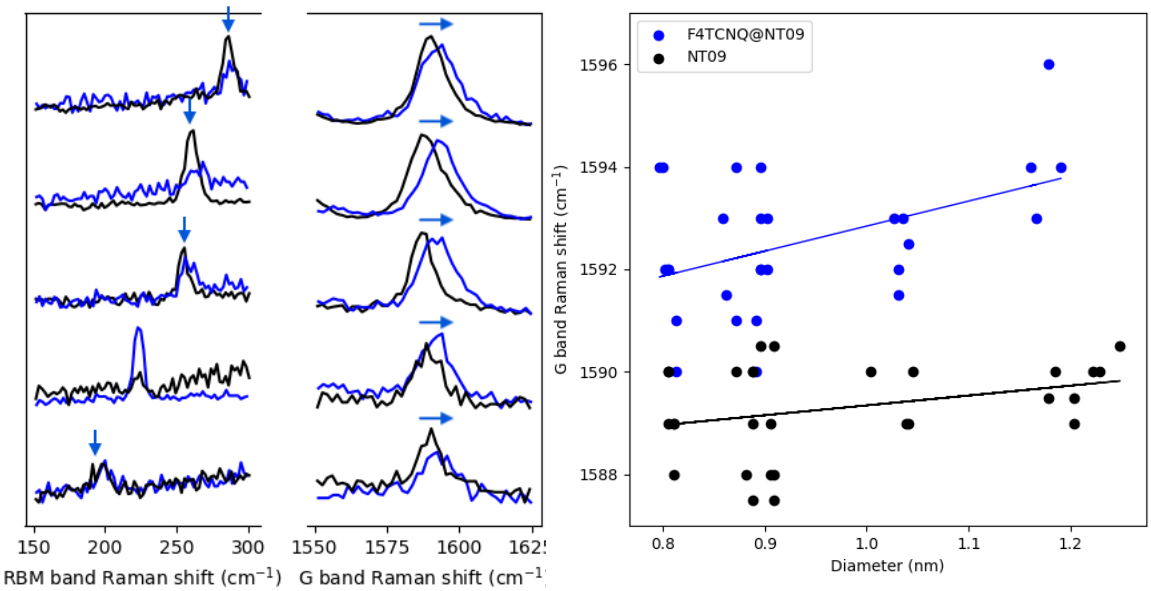
(b) G^+ band shift, $\lambda = 633nm$

FIGURE 59: Spectres Raman et position de la bande G^+ des échantillons NT09 et TMPD@NT09



(a) G$^+$ band, $\lambda = 633nm$ (b) G$^+$ band, $\lambda = 633nm$

FIGURE 60: Spectres Raman et position de la bande G^+ des échantillons NT09 et TCNQ@NT09



(a) G$^+$ band, $\lambda = 633nm$ (b) G$^+$ band, $\lambda = 633nm$

FIGURE 61: Spectres Raman et position de la bande G^+ des échantillons NT09 et F4TCN@NT09

	technique	diamètre	4TCH3@NT	TMPD@NT	TCNQ@NT	F4TCNQ@NT
ρ_{mol}	DFT	0.87 nm	+0.42 e	+0.30 e	-0.16 e	-0.40 e
	Raman	≈0.90 nm	+0.50±0.15 e	+0.37±0.11 e	-0.18±0.07 e	-0.40±0.12 e
	DFT	1.03	+0.55 e	+0.32 e	-0.29 e	-0.53 e
	Raman	≈1 nm	+0.79±0.18 e	+0.75±0.10 e	-0.30±0.09 e	-0.58±0.07 e

Tableau 5.2: Estimation du transfert de charge par molécule (ρ_{mol}) pour les nanotubes (11,0) et (13,0) par molécules, calculés sur en utilisant le modèle présenté en au paragraphe 3.2.1.2.3 sur la base de mesures Raman, et par théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

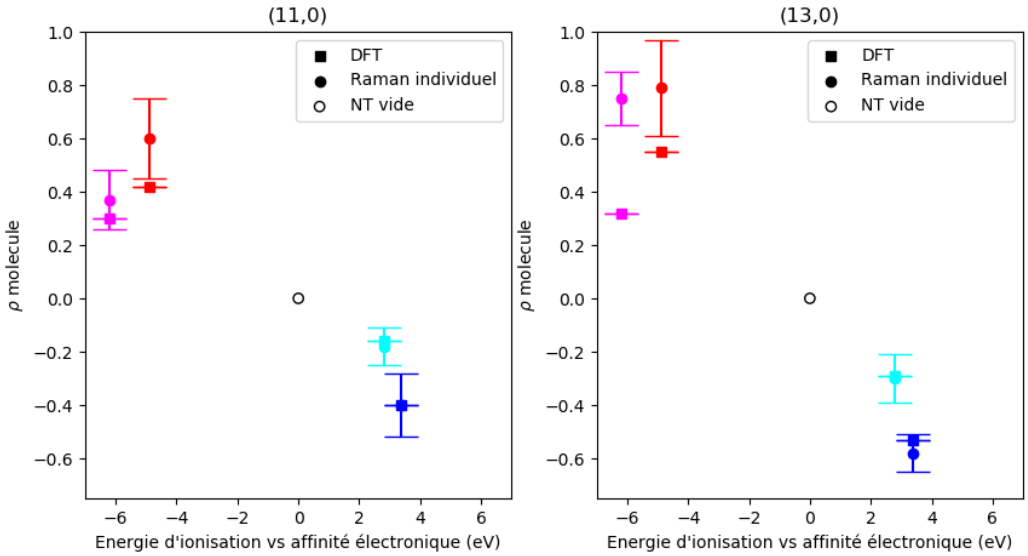


FIGURE 62: Amplitude du transfert de charge (électron) par molécule dopante, estimée par DFT (carrés) et sur la base de mesures en spectroscopie Raman de NT individuels (cercles) remplis de molécules de 4T (rouge) TMPD (magenta) TCNQ (cyan) et F_4TCNQ (bleu)

5.2 Photoluminescence des nanotubes de carbone hybrides

Dans la section précédente, on a constaté que la présence d'une molécule dopante au sein du nanotube de carbone est corrélée à un échange de charge, modifiant l'énergie de Fermi du nanotube hôte. La modification de la structure électronique des nanotubes est susceptible de modifier le rendement de recombinaisons radiatives des excitons, et donc de l'intensité de PL (voir la section 1.2.2.2), on souhaite vérifier ici les effets du dopage p et n, et corréler ces effets avec les valeurs de transfert de charge calculées précédemment.

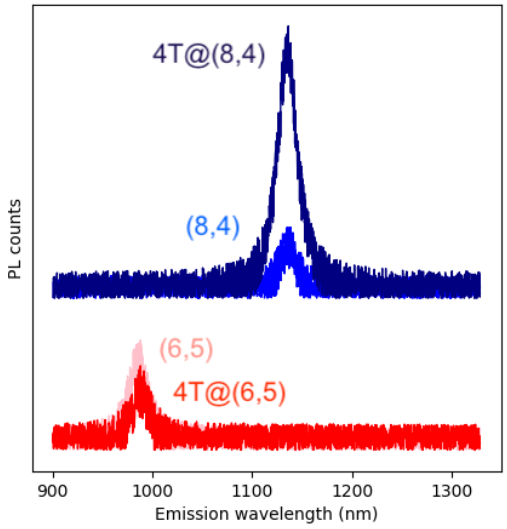
5.2.1 Spectroscopie de PL de nanotubes hybrides isolés

5.2.1.0.1 Introduction : Comme dans la section précédente on a tout d'abord réalisé une étude spectroscopique comparative de l'émission de PL par des nanotubes vides et dopés n, avec des molécules de 4T . Après une étape de dispersion des poudres de 4T@NT09 et de NT09, les nanotubes ont été déposés sur un substrat de silice marqué. Les chiralités des nanotubes repérés par spectroscopie Raman ont été assignées, afin de connaitre le diamètre des nanotubes sondés.

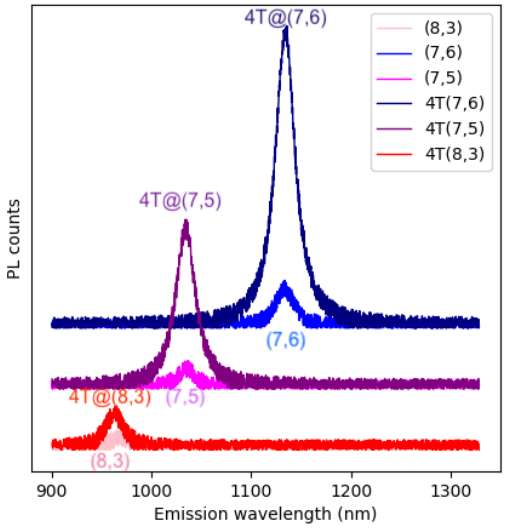
5.2.1.0.2 Photoluminescence de 4T@NT09 isolés : Au total, on a repéré 35 nanotubes isolés différents répartis en 5 chiralités. On donne à la figure 63 des exemples de spectres de PL de nanotubes individualisés vides et remplis avec des molécules de 4T, excités à 561 et 660nm. On présente également l'intensité de PL moyenne par chiralité pour les tubes dopés et non dopés, ainsi que le rapport de ces moyennes ($I(4T@(n,m)_{moyen}/I((n,m)_{moyen})$. Les bandes situées à environ 980, 1130, 970, 1050 et 1130 nm correspondent aux chiralités (6,5), (8,4) pour l'excitation à 561nm, et aux chiralités (8,3), (7,5) et (7,6) pour une excitation à 660nm. On remarque sans surprise que les changements d'amplitude de PL sur les tubes les plus fins (6,5) sont négligeables, ce qui indique que ces nanotubes sont vides en raison de leurs faibles diamètres, ce résultat est en accord avec les conclusions précédentes (DFT, Raman, littérature). Pour les autres chiralités (8,4) (7,5) (7,6) on constate une augmentation systématique de la PL après encapsulation de molécules de 4T. Ce résultat indique que, conformément aux résultats basés sur la spectroscopie Raman, le dopage n lié au 4T augmente le rendement de PL des nanotubes en rapprochant le niveau de Fermi de son niveau intrinsèque, initialement décalé d'environ +0.4-0.5 eV[216,272] . Ce type de résultat a déjà été obtenu pour des nanotubes dopés avec des alcanes,[2] ou avec des complexes organo-métalliques,[11] cependant, les ratios d'intensités de PL (4T@NT/NT) sont plus importants dans le cadre de cette étude. En effet, alors que la PL des nanotubes (7,6) est augmentée d'un facteur 5 après encapsulation de 4T, la PL de nanotubes dopés avec des ferrocènes est multipliée par un facteur 2.7 pour des nanotubes (9,5).[11,96] Enfin

on note que conformément aux observations de Liu et al,[11] l'exaltation de la PL semble différer et augmenter avec le diamètre des nanotubes ; en effet on observe que les ratios $I(4T@(n,m)_{moyen}/I((n,m)_{moyen}$ des nanotubes (7,6) > (7,5) > (8,4) > (8,3)(6,5). Cette observation fera l'objet d'une discussion plus détaillée en paragraphe 5.2.2.3.

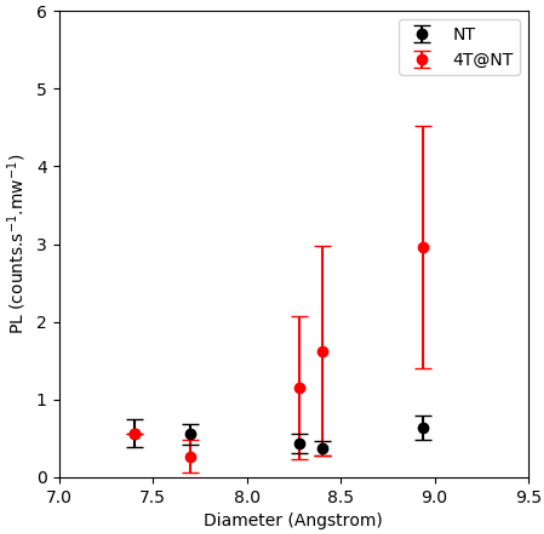
Ces mesures permettent de prouver l'existence des fluctuations de PL intrinsèquement liées à l'encapsulation, et non à des problèmes de changements de populations des nanotubes. Cependant, et comme dans le cas de la spectroscopie Raman, ce type d'expérimentation est très couteux en temps et en matériel, et n'a par conséquent pas pu être mené sur les autres échantillons. De plus, les nanotubes isolés n'étant que très peu fluorescents (faible section efficace + effets dus à l'interaction avec le substrat), la diminution de PL susceptible d'avoir lieu sur des échantillons dopés p rend d'autant plus difficile la caractérisation des échantillons TCNQ/F_4TCNQ@NT09. Dans la suite de cette partie, on s'intéressera à des mesures de spectroscopie de PL sur des ensembles de nanotubes isolés.



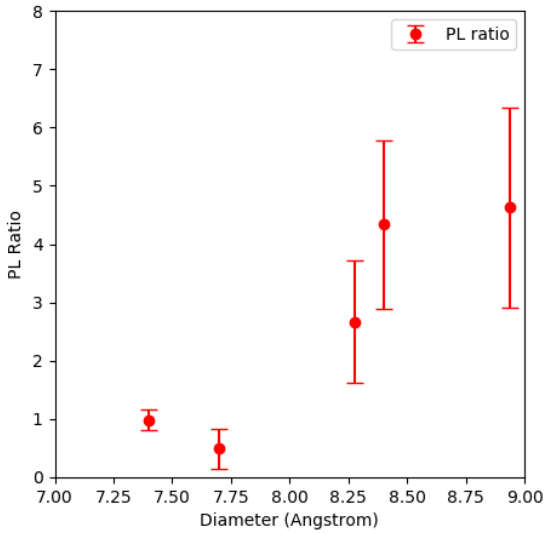
(a) $\lambda_{laser} = 561nm$



(b) $\lambda_{laser} = 660nm$



(c)



(d)

FIGURE 63: (A) et (B) :Exemple de spectres de photoluminescence de nanotubes vides (noir) et remplis de molécules de quaterthiophènes (rouges) dispersés dans une solution d'eau+BS et déposés sur substrat en verre de silice marqué. Les bandes correspondent aux nanotubes (6,5) et (8,4) pour les nanotubes excités à $\lambda_{laser} = 561nm$, et (8,3), (7,5) et (7,6) pour les nanotubes excités à $\lambda_{laser} = 660nm$.(C) : Intensité de PL des nanotubes dopés vides (noir) et remplis de 4T (rouge). (D) : Ratio d'intensité PL $I_{PL4T@NT09}/_{NT09}$)

5.2.2 Spectroscopie de PL sur des ensembles de nanotubes hybrides

On s'intéresse à des mesures de spectroscopie de photoluminescence effectuées sur des ensembles de nanotubes, dispersés en phase liquide. Pour toutes les mesures effectuées dans cette partie, on a pris soin d'appliquer les mêmes protocoles expérimentaux afin de garantir l'intégrité des résultats.
- Premièrement, chaque échantillon de nanotubes hybrides est analysé en parallèle avec un échantillon de nanotubes provenant du même lot, ayant subi les mêmes étapes de lavages et de traitements thermiques, et ayant suivi le même protocole de dispersion, le même jour.
- Deuxièmement, les dispersions de nanotubes hybrides et de nanotubes de référence sont re-diluées afin que les bandes d'absorption liées aux chiralités les plus présentes dans le lot ((7,5) et (7,6)) admettent des absorbances similaires. On garantit ainsi que les changements de PL sont liés à des modifications des propriétés optiques propres aux nanotubes, et non à des fluctuations de concentrations. Les spectres d'absorption sont donnés en annexe C . Les nanotubes provenant du même lot, et étant présents en grands nombres en suspension, il est raisonnable de penser que la distribution en chiralité est la même entre les dispersions.
-Enfin les dispersions sont analysées le même jour, dans des conditions expérimentales similaires, c'est à dire avec la même puissance laser et les mêmes réglages optiques susceptibles de faire fluctuer les valeurs d'intensité de PL (alignement des miroirs, focale du microscope,...).

Cette campagne de mesures s'appuie sur l'utilisation de trois lasers, deux diodes laser $\lambda = 561nm$ et $\lambda = 660nm$ et un laser accordable Nd-YAG $\lambda = 700 - 1000nm$. Tandis que les deux diodes permettent d'acquérir des spectre de PL des nanotubes (6,5) (8,4) et (8,3), (7,5) et (7,6) car les longueurs d'onde laser correspondent aux transitions S22 des NT susmentionnés, le laser accordable permet d'établir des cartographies de photoluminescence (PLE) en faisant varier la longueur d'onde excitatrice, et permet ainsi d'avoir accès au spectre d'émission de nanotubes de plus grands diamètres (jusqu'à 1.1 nm) On limitera également cette étude aux nanotubes de petits diamètres, car les nanotubes de diamètres supérieurs à 1.1 nm (arcs électriques) s'avèrent difficiles à solubiliser.

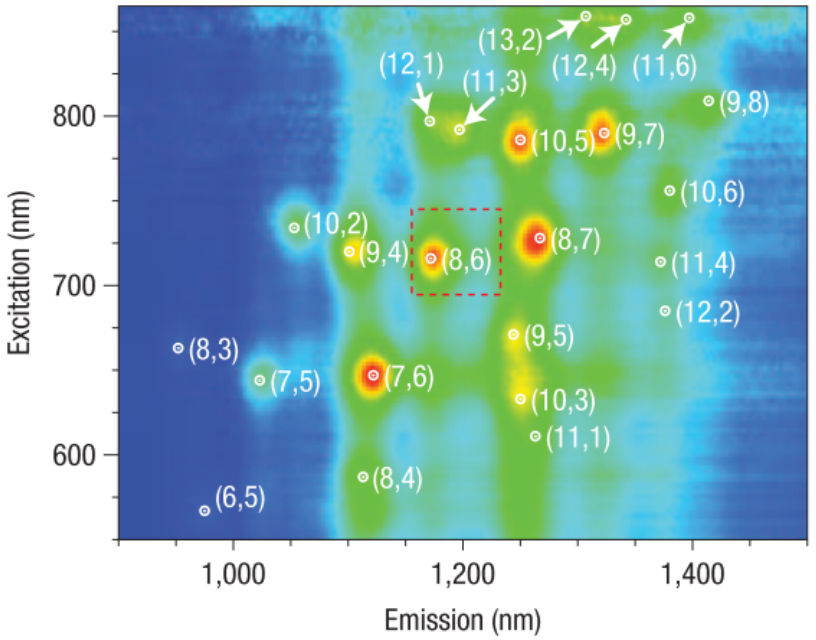
5.2.2.1 Étude préliminaire, assignation des chiralités

On souhaite tout d'abord assigner à chaque bande de PL la chiralité du nanotube semi-conducteur lui correspondant. Nonobstant le manque de matériel permettant de réaliser une cartographie de photoluminescence (PLE) complète, c'est à dire d'exciter les transitions S22 (500-1000nm) de tous les nanotubes semi-conducteurs contenus dans le lot de nanotubes de petits diamètres, on peut identifier les chiralités en utilisant des travaux

précédents portant sur les mêmes types de nanotubes dispersés dans le même solvant (eau+BS) (voir figure 64). A titre de comparaison, on donne ci-après une PLE d'une dispersion (eau+surfactant) de nanotubes HiPCO issue de la littérature à comparer avec les données listées dans le tableau suivant. Ainsi sur la base des spectres de PL acquis à 561, 660 nm et la PLE (700-900nm), on présente le tableau 5.3 les chiralités correspondant aux modes de PL. On recense au total 13 chiralités différentes dont le diamètre varie entre 0.75 et 1.1 nm. On remarque également une grande disparité d'intensité de signal, et en faisant l'hypothèse que le rendement quantique de PL reste à peu près similaire d'un nanotube à l'autre, on estime que ces disparités d'intensité sont liées à des variations de populations. Le lot de nanotubes acheté dans le commerce est enrichi en (7,6), ce qui se remarque expérimentalement à la vue de la distribution en intensité de PL.

Tableau 5.3: Assignation des modes de photoluminescence aux chiralités (n,m). λS_{22} et λS_{11} correspondent respectivement aux longueurs d'onde de transitions S22 (absorption) et S11 (PL). I_{PL} correspond au signal relatif de PL pour chaque chiralité.

(n,m)	(6,5)	(8,3)	(7,5)	(8,4)	(10,2)	(7,6)	(9,4)	(8,6)	(12,1)	(11,3)	(8,7)	(10,5)	(9,7)
diamètre (nm)	0.757	0.781	0.828	0.840	0.884	0.894	0.915	0.965	0.994	1.013	1.032	1.050	1.102
λS_{22} (nm)	570	670	660	590	741	655	728	723	802	807	734	799	804
λS_{11} (nm)	985	964	1034	1125	1068	1133	1119	1186	1187	1206	1266	1267	1339
I_{PL} ($s^{-1}mW^{-1}$)	14.49	69.2	86.5	5.65	11.6	118.8	34.3	12.4	4.6	3.7	4.3	3.8	1.0



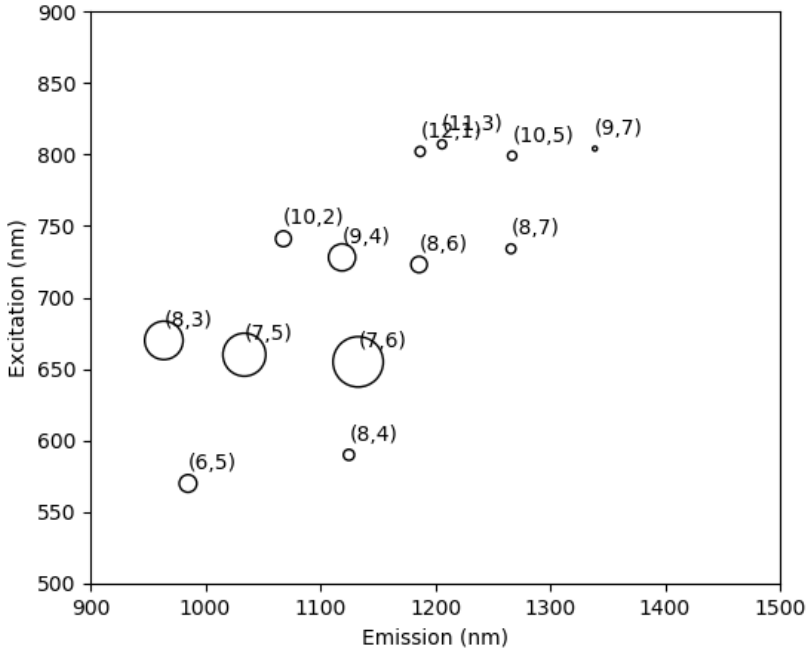


FIGURE 64: Haut : Diagramme de photoluminescence d'une suspension (eau+surfactant) de nanotubes HiPCo issu de la littérature.[273] Bas : Diagramme de photoluminescence d'une suspension (eau+surfactant) de nanotubes CoMoCAT sur la base de mesures d'absorption, de PL (561 et 660 nm) et de PLE (700-850nm). Le diamètre des cercles représente l'intensité de PL pour chaque couple (n,m)

5.2.2.2 Effets du dopage

On s'intéresse dans un premier temps au dopage n des nanotubes avec des molécules de quaterthiophène. La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence un transfert d'électrons dont la valeur maximale est d'environ 0.6 électrons par molécule de 4T. En dopant n, et donc en rapprochant le niveau de Fermi de nanotube de sa position intrinsèque, l'intensité de PL doit atteindre sa valeur maximale, comme l'ont montré des résultats expérimentaux basés sur des mesures de transistors[261,268,274,275] ou sur des nanotubes fonctionnalisés.[11] On prend soin de vérifier par spectroscopie d'absorption que les bandes d'absorption des nanotubes supposés vides sont similaires d'un échantillon à l'autre, en considérant qu'en première approximation, l'absorption des nanotubes n'est que très peu affectée par le dopage.
On donne à la figure 65 le diagramme d'excitation photoluminescence (PLE) ainsi que des spectres de PL acquis avec différentes énergies d'excitation correspondant aux principales transitions S22 des nanotubes en présence. On constate (figure 65) que les bandes correspondant à l'émission de PL par des nanotubes de petits diamètres remplis 4T@(8,3) et 4T@(6,5) sont similaires aux nanotubes (8,3) et (6,5) vides, ce qui suggère à priori que ces nanotubes sont vides. Ces résultats sont compatibles avec les calculs effectués par DFT, avec les mesures en spectroscopie Raman, ainsi qu'avec des résultats expérimentaux trouvés dans la littérature.[11,125] On note également, et conformément avec ce qui a été observé précédemment (mesures de PL sur tubes individuels) une profonde modification des spectres de PL se traduisant par une augmentation de l'intensité de PL des tubes dopés. Dans le cas des nanotubes 4T@(8,4), 4T@(7,5) et 4T@(7,6), l'augmentation de PL imputée au dopage est très similaire aux valeurs trouvées dans le cadre des mesures de PL sur tubes individuels, ce qui suggère que les modifications de PL sont liées à une modification intrinsèque des propriétés photo-physiques des nanotubes, et non à des variations de distributions de chiralité. Bien que ces modifications soient spectaculaires pour les nanotubes (7,6) et (9,4) en raison de leur prédominance dans le lot de nanotubes, il ressort des comparaisons des spectres vides et remplis une réelle dépendance en diamètre de l'effet du dopage sur les propriétés de PL qui sera discutée plus tard.

De manière surprenante, nous avons rencontré de réelles difficultés à établir les suspensions des échantillons de TMPD@NT09 avec la méthode précédemment décrite. En conséquence les nanotubes TMPD@NT09 ont été dispersés dans du diméthylformamide (DMF). On donne à la figure 66 la PLE et les spectres de PL des échantillons de TMPD@NT09 et NT09. On souhaite en premier lieu, expliquer l'origine de lignes apparaissant sur la PLE. On distingue deux types de lignes, des lignes verticales et des lignes obliques. En fait, ces lignes sont visibles sur toutes les PLE, mais sont ici très apparentes car leur intensité est de l'ordre de grandeur des bandes de PL des nanotubes résonnant aux longueurs d'onde

de 735 et 800 nm. En effet, dans le lot de nanotubes utilisés pour ces échantillons, les chiralités (7,5) et (7,6) sont très présentes, rendant les autres modes de PL moins intenses. Ainsi, pour pouvoir apercevoir ces derniers, on doit réduire l'intensité de saturation du diagramme, faisant apparaitre des "trainées" verticales correspondant aux bandes de PL des nanotubes (7,5) et (7,6). Les lignes verticales correspondant à des modes Raman situés vers 3000 cm^{-1}. Par ailleurs, l'étude de variation d'intensité de PL des échantillons TMPD@NT09 est surprenante car elle ne montre pas d'augmentation significative de photoluminescence pour des nanotubes ayant un diamètre inférieur à 0.95 nm, en effet les nanotubes (6,5), (7,5), (10,2), (7,6) et (9,4) ne semblent pas être affectés par le dopage. Seuls les nanotubes de diamètres supérieurs semblent montrer, comme dans le cas du 4T, une exaltation de la PL corrélée au dopage n des nanotubes. Cette modification est très visible pour les nanotubes (8,6) (8,7) et (10,5). En première approche, on pourrait s'attendre à ce que l'augmentation de l'intensité de PL induite par le dopage de la molécule de TMPD soit plus importante que celle induite par le dopage avec la molécule de 4T, cette dernière ayant une énergie d'ionisation plus basse. Cependant, la modification du protocole de dispersion est susceptible de modifier drastiquement les propriétés des échantillons. Premièrement, la molécule de TMPD montre une forte solubilité dans les solvants organiques,[276] ainsi, on peut supposer que les nanotubes sont en partie vidés lors des étapes de sonication, abaissant le dopage des nanotubes et de ce fait l'amplitude d'augmentation de PL. D'autre part, l'intensité de PL étant très dépendante de l'environnement diélectrique des nanotubes,[277] les diverses valeurs des constantes diélectriques des molécules dopantes 4T ($\epsilon = 2.8$[278]), TMPD ($\epsilon = 4.5$[279]) ainsi que celles des molécules permettant la dispersion des nanotubes (sels billaires et DMF) sont susceptibles d'expliquer également les fluctuations de PL.

Si le dopage n des nanotubes a pour effet, en contrebalançant le dopage p initial aux nanotubes de petits diamètres, d'augmenter le rendement de PL,[11] à l'inverse, on s'attend à ce que le dopage p des nanotubes éloigne le niveau de Fermi des tubes de sa position intrinsèque, réduisant d'autant plus l'intensité de PL des nanotubes. Pour s'en convaincre, on se concentre ici sur l'étude de la PL des échantillons TCNQ@NT09 et F_4TCNQ@NT09. Les études préliminaires par spectroscopie Raman sur des échantillons macroscopiques ont suggéré un déplacement du niveau de Fermi dont l'amplitude maximale est estimée à -0.54,-0.32 eV pour les échantillons F_4TCNQ@NT09 et TCNQ@NT09 respectivement. Sont donnés en figure 68 et 67 les spectres de PL et les PLE des échantillons de NT09 dopés avec les molécules de F_4TCNQ et TCNQ. Des tendances similaires se dégagent. Premièrement et comme dans le cas du dopage n, les spectres correspondant aux tubes de petits diamètres (6,5) ne semblent pas être affectés par les effets du dopage. Qualitativement, on constate une diminution de l'intensité des modes de PL par rapport aux échantillons de référence. Des résultats similaires ont été observés dans la littéra-

ture, Lefebvre et al.[125] a en effet constaté l'extinction progressive de la PL de nanotubes de petits diamètres lors du remplissage des nanotubes avec des molécules de F_4TCNQ. D'autres études[261,274] relatant des mesures de PL sur transistors ont montré une perte d'intensité du signal pour un dopage p des nanotubes. D'un point de vue quantitatif, l'extinction est plus spectaculaire dans le cas du dopage avec la molécule du F_4TCNQ, ce qui est cohérent avec les précédentes mesures (Raman), calculs (DFT) et avec la littérature qui confère à la molécule de F_4TCNQ un plus grand caractère accepteur d'électron que la molécule de TCNQ.

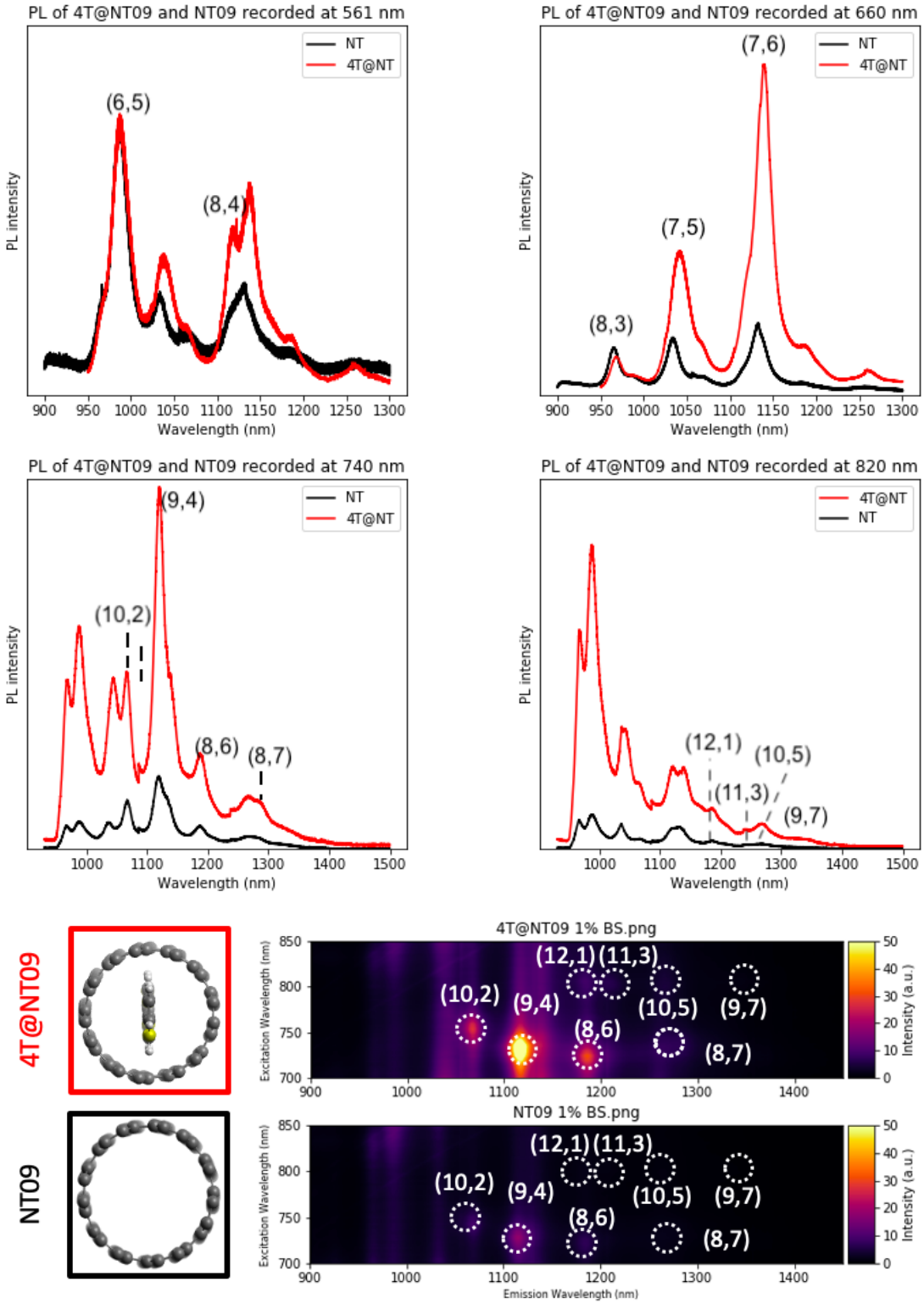


FIGURE 65: Spectres de photoluminescence de 4T@NT09 et NT09 dispersés dans une solution de sels billaires, enregistrés à différentes énergies. On donne pour chaque spectre les couples (n,m) des chiralités en résonance à la longueur d'onde d'excitation.

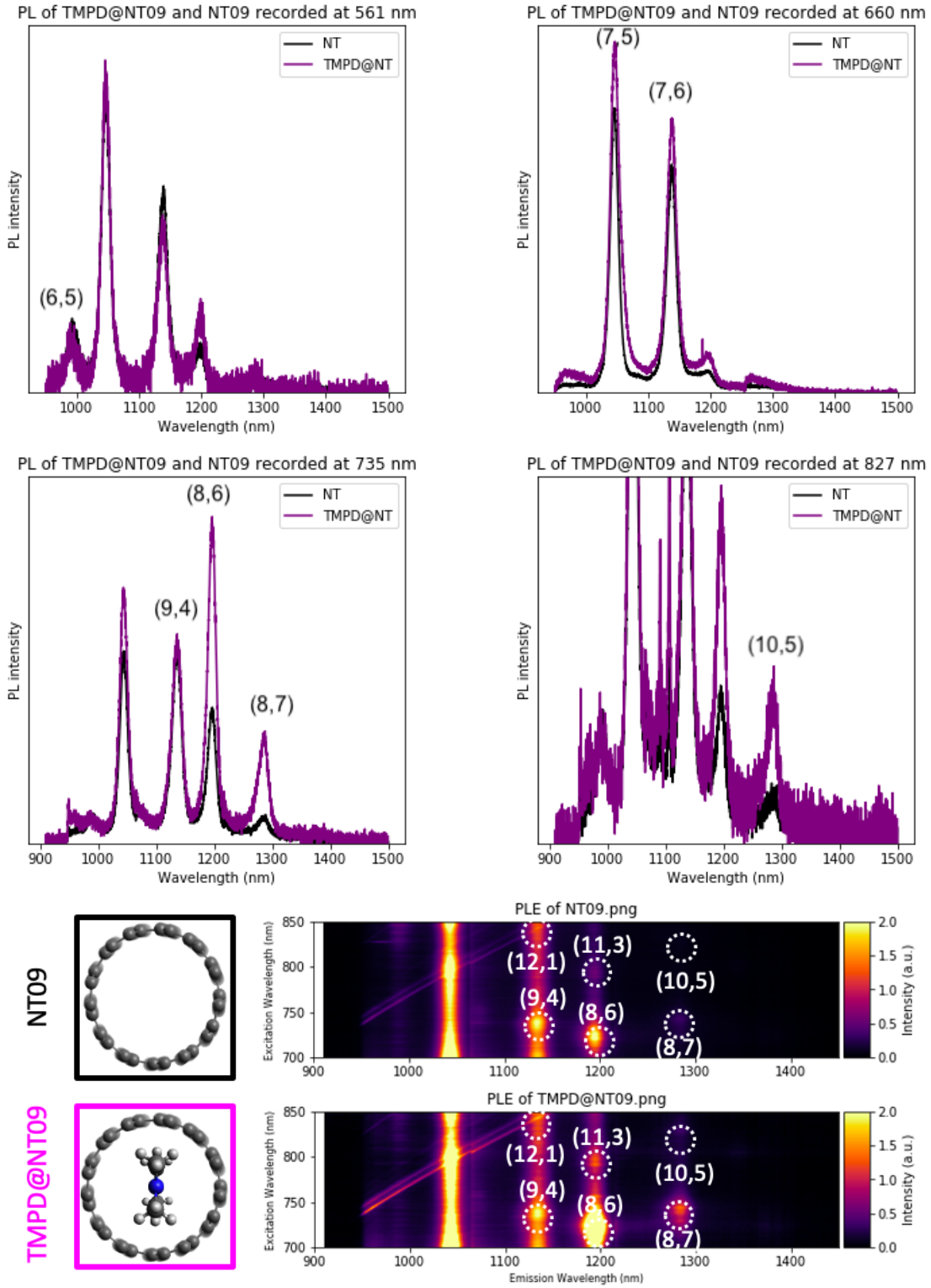


FIGURE 66: Spectres de photoluminescence de TMPD@NT09 et NT09 dispersés dans une solution de sels de bile, enregistrés à différentes énergies. On donne pour chaque spectre les couples (n,m) des chiralités en résonance à la longueur d'onde d'excitation.

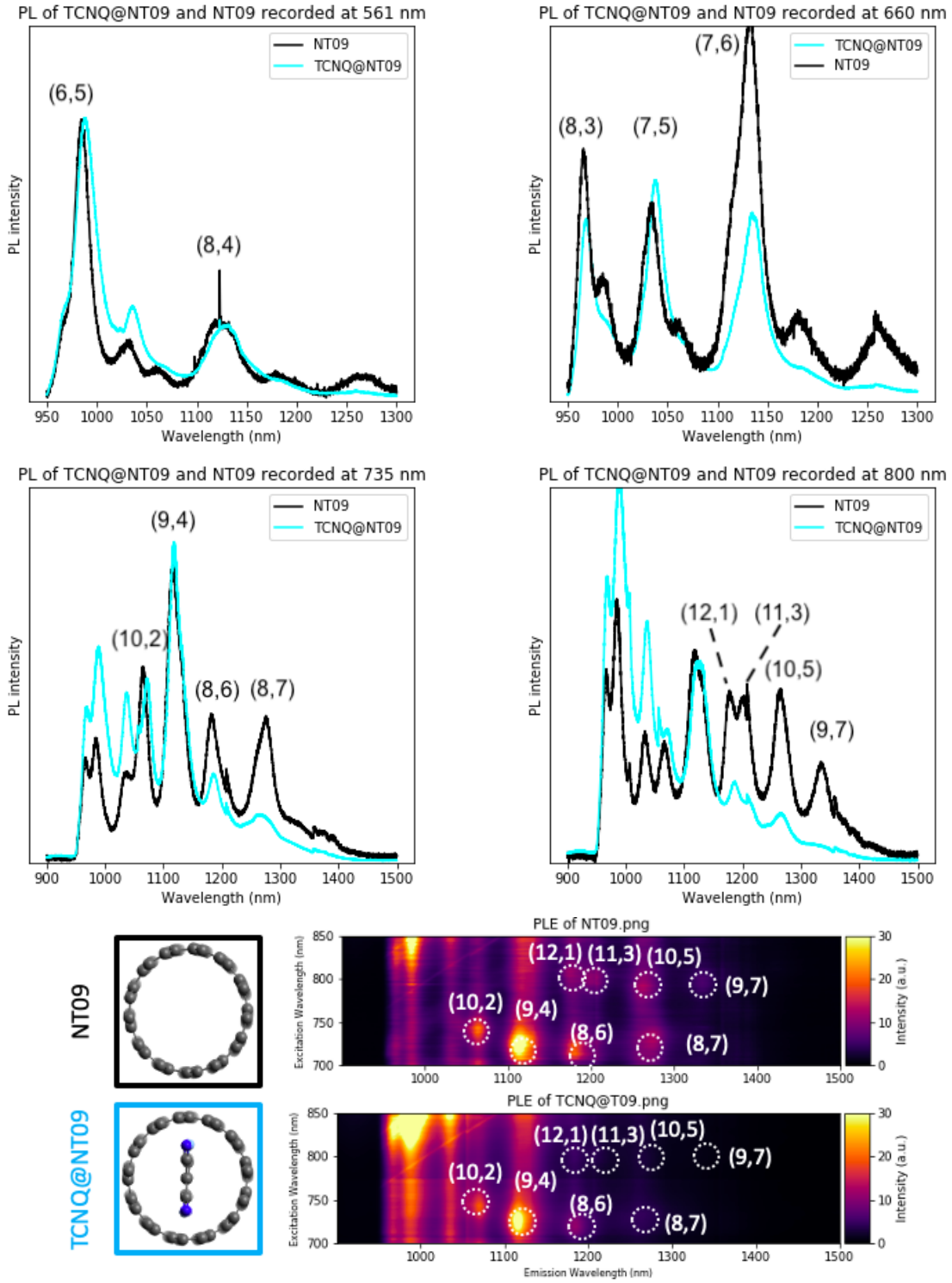


FIGURE 67: Spectres de photoluminescence de TCNQ@NT09 et NT09 dispersés dans une solution de sels de bile, enregistrés à différentes énergies. On donne pour chaque spectre les couples (n,m) des chiralités en résonance à la longueur d'onde d'excitation.

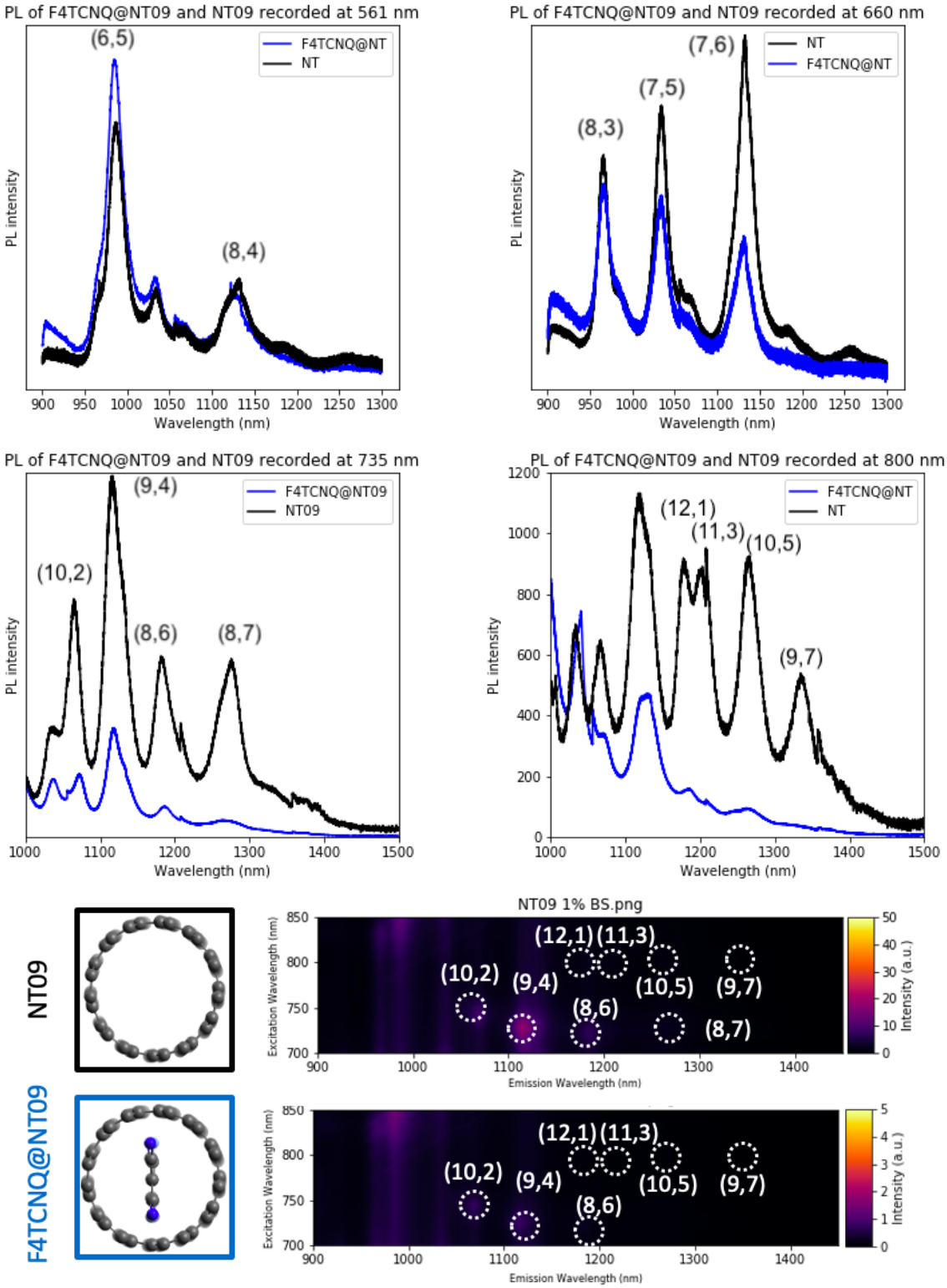


FIGURE 68: Spectres de photoluminescence de F4TCNQ@NT09 et NT09 dispersés dans une solution de sels de bile, enregistrés à différentes énergies. On donne pour chaque spectre les couples (n,m) des chiralités en résonance à la longueur d'onde d'excitation.

5.2.2.3 Effet de diamètre

On présente à la figure 70 l'évolution des rapports d'intensité de photoluminescence entre nanotubes fonctionalisés et vides. On remarque une corrélation entre l'augmentation des effets (exaltation/extinction) dus au dopage (n/p) avec l'augmentation du diamètre des nanotubes. Dans le cas du dopage avec des molécules de 4T, on remarque une augmentation à peu près linéaire de la PL (jusqu'à un facteur 10) entre 0.8 et 1 nm, après cela on note une stabilisation suivie une légère diminution des ratios d'intensité. Ce type de comportement a déjà été remarqué par Liu et al.,[11] pour des nanotubes dopés avec des molécules de ferrocènes (voir figure 69). Dans ce travail, Liu et al. expliquent qu'à partir de 0.9 nm, la molécule a suffisamment d'espace pour rentrer dans le nanotube. Le transfert d'électrons permet un dopage n du nanotube, contrebalançant le dopage p initial, augmentant ainsi la PL des nanotubes. En outre, le calcul du transfert de charge montre que la valeur maximale de ce dernier correspond à une orientation des molécules optimale (minimisant l'énergie du système), laquelle est également l'organisation supra-moléculaire maximisant la PL. A partir de 1nm, l'orientation des molécules de ferrocènes change, en conséquence la PL ainsi que le transfert de charge s'en trouvent diminués. Ce lien intime entre dopage et organisation supra-moléculaire peut parfaitement s'appliquer à nos résultats expérimentaux. Dans le cas des échantillons TMPD@NT09 TCNQ@NT09 et F4TCNQ@NT09, le même type de comportement est observé si ce n'est que dans le cas du dopage p des nanotubes, la PL est éteinte. La dépendance de l'extinction de PL en fonction du diamètre dans le cas de l'échantillon F4TCNQ@NT09 est quantitativement assez proche de ce qui a été observé par Lefebvre et al.[125] (voir figure 69 et 70). On donne dans le tableau 5.4 et en figure 71 les valeurs de transfert de charge estimées par spectroscopie Raman, ainsi que les ratios de PL correspondants. En raison de difficultés techniques à discriminer certaines chiralités de mêmes familles (semi-conducteurs de types I ou II) de diamètres proches, les transferts de charge sont calculés pour des nanotubes regroupés par classes de diamètres. Il ressort, comme prévu par Liu et al., une dépendance de l'exaltation/extinction de PL en fonction du dopage, il semble en effet que les nanotubes donnant lieu à un transfert élevé sont également ceux pour lesquels les effets du dopage n/p influencent le plus la PL. On remarque que les points expérimentaux liés aux nanotubes hybrides dopés p (F_4TCNQ et TCNQ) ou dopés n (4T ou TMPD) ne se recouvrent pas. Ce résultat est surprenant, car on pourrait s'attendre à ce que des nanotubes subissant un enrichissement/appauvrissement en charges admettent des variations de PL similaires et ce indépendamment de la molécule insérée. On peut dès lors supposer que d'autres effets rentrent en compte dans les modifications des spectres de PL. Par exemple les effets dus au changement de constante diélectrique dans le nanotube suite à l'intercalation d'espèces chimiques[2,3,116] sont susceptibles de causer un décalage énergétique des énergies de transitions,[2,3,66,116,280] et une perte d'intensité de PL.[277,281]

Des observations ont montré[277,281] que l'intensité de PL décroit avec la constante diélectrique du milieu environnant. Cette observation est qualitativement cohérente avec nos résultats, au regard des constantes diélectriques des molécules de 4T ($\epsilon = 2.8$[278]), TMPD ($\epsilon = 4.5$[279]), F_4TCNQ ($\epsilon = 3$[282]), TCNQ ($\epsilon = 2.3$[283]).

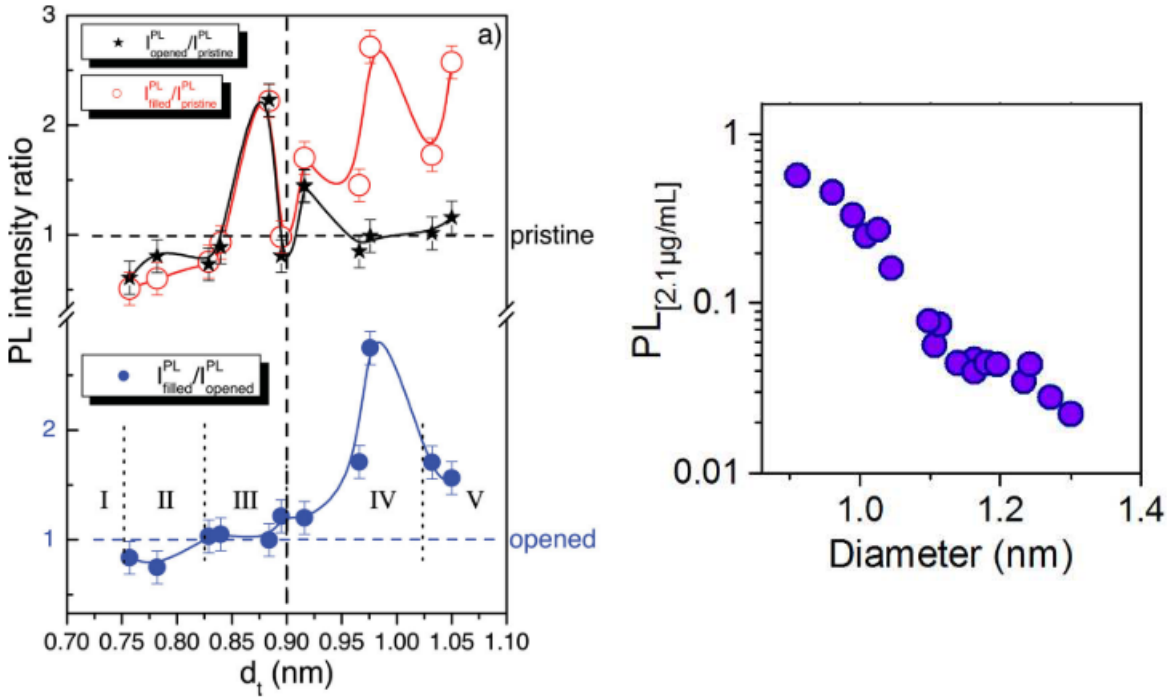


FIGURE 69: Gauche : Ratios d'intensité de PL entre des nanotubes ouverts et nanotubes fermés (courbe noire), des nanotubes remplis de ferrocènes (dopage n) et des nanotubes fermés (courbe rouge), des nanotubes remplis de ferrocènes et des nanotubes ouverts (courbe bleue) en fonction du diamètre des nanotubes , issus de la littérature.[11] Droite : intensité de PL en fonction du diamètre (issu de la littérature[125]) des nanotubes remplis avec des molécules de F_4TCNQ (dopage p)

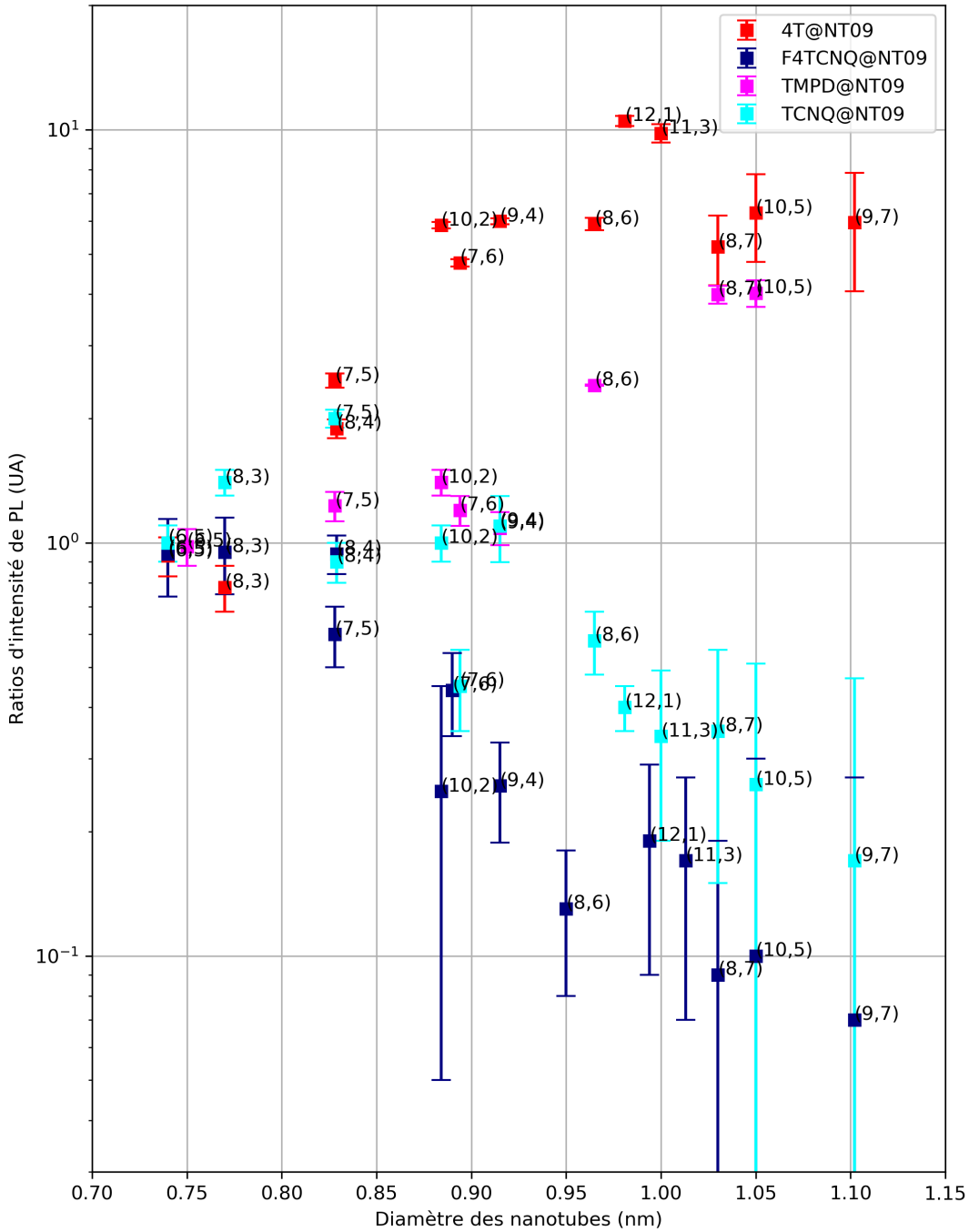


FIGURE 70: Rapport d'intensité de PL entre les nanotubes hybrides et les nanotubes vides, en fonction du diamètre

	d	$\approx 0.80nm$	$\approx 0.85nm$	$\approx 0.90nm$	$\approx 0.95nm$	$\approx 1.00nm$	$\approx 1.05nm$	$\approx 1.10nm$
	ρmol	0	0.31±0.11	0.50±0.15	0.65±0.09	0.79±0.18	?	0.57±0.25
4T@NT	$PLratio$	1	2.5 ± 0.1	4.7 ± 0.1	5.9 ± 0.2	9.8 ± 0.5	?	5.9 ± 2
	ρmol	0	0.17±0.05	0.37±0.11	0.55±0.15	?	0.89±0.21	?
TMPD@NT	$PLratio$	1	1 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.4 ± 0.2	?	4.0 ± 0.5	?
	ρmol	0	0	-0.18±0.07	?	-0.30±0.09	?	-0.36±0.10
TCNQ@NT	$PLratio$	1	1	$1/2.2 \pm 0.1$	?	$1/3.1 \pm 0.5$	?	$1/6 \pm 0.5$
	ρmol	0	-0.32±0.13	-0.40±0.12	?	-0.58±0.07	-0.69±0.31	?
F_4TCNQ@NT	$PLratio$	1	$1/1.6 \pm 0.1$	$1/2.2 \pm 0.1$	?	$1/5.8 \pm 0.5$	$1/10 \pm 0.5$	?

Tableau 5.4: Transfert de charge (électrons transférés par molécule) évalué par spectroscopie Raman sur la base de mesures de nanotubes uniques,Ò et ratios d'intensité de photoluminescence regroupés par gammes de diamètre.

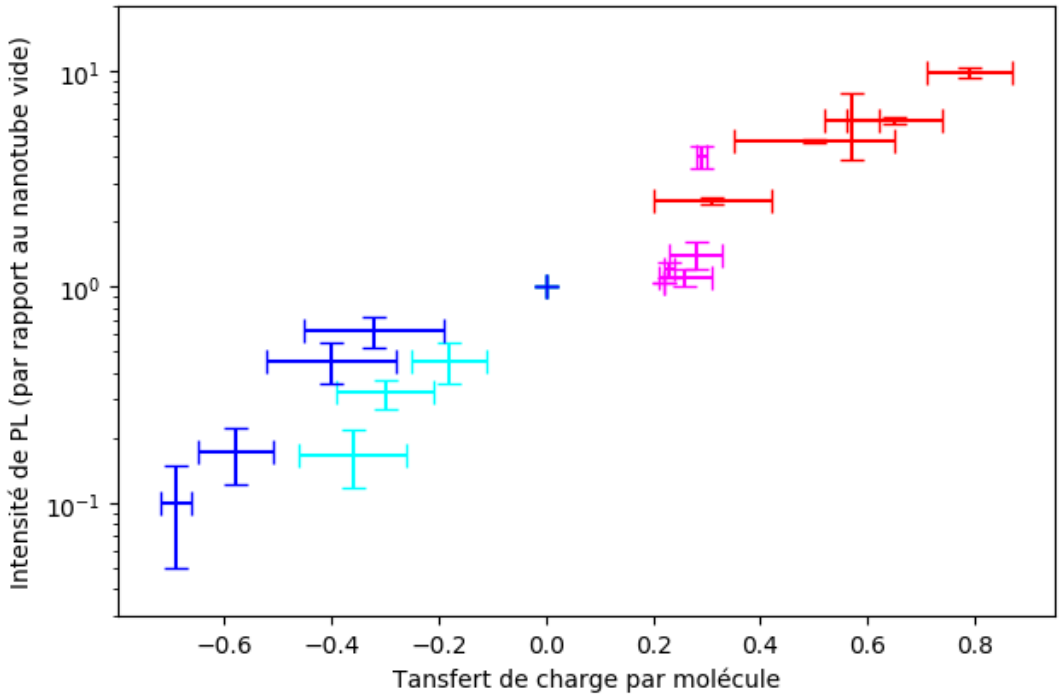
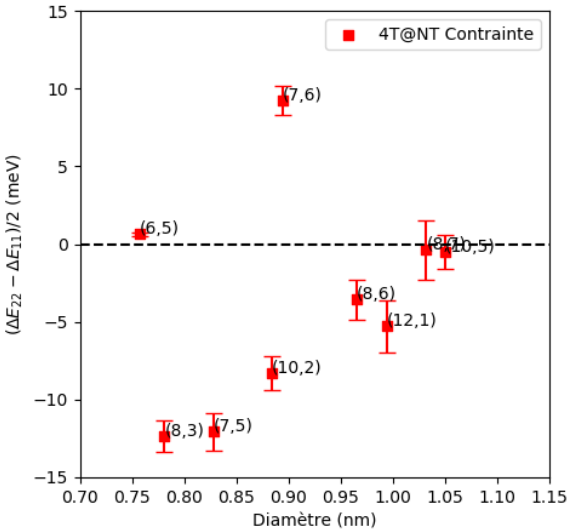


FIGURE 71: Ratio de PL en fonction du transfert de charge (électron) par molécule

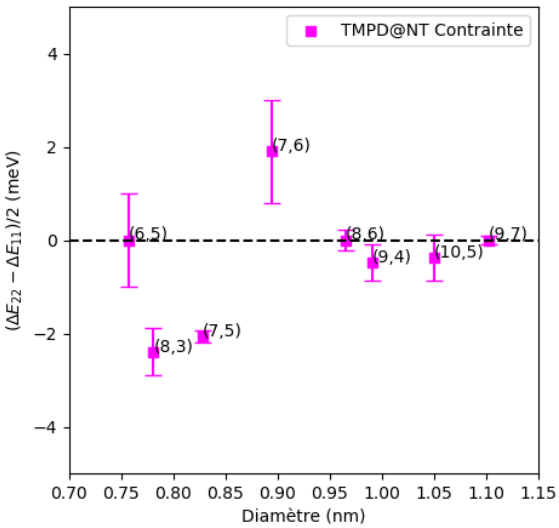
On s'intéresse maintenant à l'estimation des contraintes exercées par les molécules sur les nanotubes de carbone, en utilisant le formalisme développé précédemment (voir 3.2.2.2). Dans la suite et pour améliorer la lecture des graphes, on multiplie les valeurs de $\Delta E_{contraintes}$ par q afin d'avoir des valeurs de contraintes uniquement positives. Tandis que les spectres de PL nous renseignent sur les énergies des transitions S_{11}, les spectres d'absorption et les diagrammes de PLE nous permettent d'évaluer les transitons S_{22}. Les spectres d'absorption des nanotubes (7,5) et (7,6) étant quasiment confondus et ne disposant pas de PLE, la localisation précise de leurs énergies de transition est difficile et l'incertitude de mesure est importante pour ces chiralités.

On donne en figure 72 les estimations des contraintes subies par les nanotubes suite à l'encapsulation des diverses molécules dopantes, pour différentes chiralités (n,m) de nanotubes dont on a pu estimer précisément les énergies de transitions par régression linéaire. Premièrement, il ressort de ces estimations que les nanotubes (6,5) ne subissent aucune contrainte. Cette absence de contraintes confirme que les nanotubes (6,5) sont trop étroits pour accueillir des molécules, et qu'ils sont par conséquent vides. A l'inverse, il semble que le nanotube (8,3), d'un diamètre légèrement supérieur puissent accueillir des molécules dans leurs cavités internes, au prix d'importantes déformations (voir figure 34) se traduisant par une augmentation soudaine et violente des contraintes exercées sur le tube. Ces effets de contraintes persistent pour les nanotubes de diamètres supérieurs, mais leurs amplitudes diminuent avec l'augmentation du diamètre des nanotubes. Des tendances similaires ont été reportées dans la littérature.[7] De plus, ces observations sont cohérentes avec les calculs DFT, qui montrent que la déformation des molécules décroit avec l'augmentation du diamètre des nanotubes hôtes. A ce stade de l'étude et au regard des résultats précédents, on peut émettre l'hypothèse que le diamètre des nanotubes contrôle indirectement le transfert de charge, en jouant un rôle prédominant sur l'organisation supra-moléculaire des systèmes hybrides, c'est à dire en limitant la position, l'orientation des molécules ou leur aptitude à échanger des charges en leur imposant de fortes contraintes. Par exemple, le nanotube (8,3) est sur la base des calculs théoriques assez large pour accueillir des molécules, ce qui semble se traduire par la forte contrainte exercée sur ces tubes (voir figure 72). Toutefois, on peut supposer que la molécule subit des déformations conformément aux prédictions de la DFT qui sont telles que sa structure électronique s'en trouve altérée, ce qui peut expliquer l'absence de signature de transfert de charge (en Raman et en spectroscopie de PL). Dans cette optique, on peut imaginer que lorsque le diamètre des nanotubes augmente, les contraintes exercées par ceux-ci sur les molécules décroissent, ainsi les molécules gagnent de la liberté de mouvement leur permettant de maximiser des interactions avec le nanotube au profit du transfert de charge. Il est intéressant de noter que le transfert de charge est maximal pour une gamme de diamètres de nanotubes pour laquelle les effets de contraintes exercées par les molécules

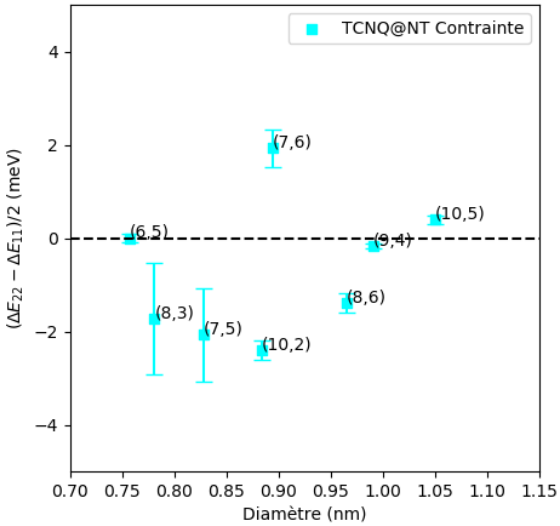
sont minimes.



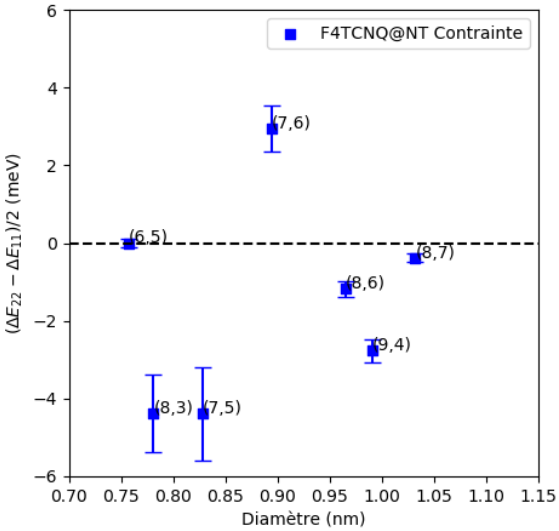
(a) 4T@NT



(b) TMPD@NT



(c) TCNQ@NT



(d) F_4TCNQ@NT

FIGURE 72: Estimation de la contribution des contraintes exercées par les molécules pour différentes structures hybrides. Les valeurs de contraintes des chiralités d'indices (n,m) pour lesquelles modulo(n-m,3)=1 sont de signes positifs, négatifs si mod(n-m,3)=2

Conclusion Générale

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés électroniques, optiques et structurales de systèmes hybrides constitués de molécules photo-actives encapsulées dans des nanotubes de carbone. L'encapsulation d'espèces chimiques donneuses et acceptrices d'électrons, au sein de nanotubes de carbone de différents diamètres a été réalisée, conformément au protocole mis en place dans le cadre de travaux de thèses précédents.[19]

L'encapsulation des molécules a été mise en évidence grâce à plusieurs techniques de caractérisation physiques et chimiques apportant des informations relatives aux structures supra-moléculaires et électroniques des systèmes hybrides. Des clichés réalisés avec un microscope électronique en transmission haute résolution a permis de visualiser directement les molécules dans l'espace intra-tube, ainsi que de mettre en évidence la cohabitation de ces molécules dans des nanotubes de diamètre de 1.4nm. Des résultats d'XPS ont également permis de mettre en évidence un déplacement du niveau de Fermi des nanotubes, conséquence directe du dopage. Le mécanisme de transfert de charge ayant lieu dans ces systèmes hybrides a fait l'objet d'études approfondies. La quantification du transfert de charge, et l'estimation du déplacement du niveau de Fermi corollaire, ont été réalisées. Ces estimations se basent sur des travaux théoriques et expérimentaux, établissant un lien de corrélation direct entre dopage des nanotubes et signatures spectroscopiques (bande G Raman). On a ainsi pu estimer l'amplitude du transfert de charge dans ces systèmes hybrides, et cela à plusieurs échelles. L'étude du transfert de charge (électrons ou trous) à l'échelle macroscopique (échantillon sous forme de poudre) montre que la nature ou l'amplitude de celui-ci est directement liée au potentiel dopant (énergie d'ionisation/affinité électronique) des molécules. Ce type d'étude a également permis de déceler l'existence d'un mécanisme de transfert de charge photo-induit dans le cas des nanotubes dopés avec des molécules de 4T. L'étude d'échantillons microscopiques (nanotubes isolés) a permis de quantifier le transfert de charge dans les nanotubes hybrides dopés n et p, regroupés par classes de diamètres. La proximité des résultats expérimentaux (Raman et XPS) avec ceux des calculs *Ab-Initio* est assez encourageante quant à la précision par laquelle on parvient à mesurer ces phénomènes. Par ailleurs, les mesures sur tubes individuels montrent que le transfert de charge augmente avec le diamètre du nanotube. Les calculs *Ab-Initio* réalisés dans le cadre de cette étude semblent montrer des tendances similaires, à savoir une augmentation du transfert de charge lorsque le diamètre des nanotubes passe de 0.9 à 1 nm. Lorsque le diamètre des nanotubes augmente, les molécules ont tendance à gagner de l'espace, ce qui se traduit par une baisse des contraintes et par une relaxa-

tion des structures. Cette baisse de contrainte se manifeste expérimentalement par des modifiations des transitions optiques. Les calculs suggèrent également que les molécules favorisent des interactions avec les parois internes des nanotubes.

On a également cherché à visualiser les effets du dopage des nanotubes sur les propriétés photo-physiques. La spectroscopie de PL a montré une forte modification des rendements radiatifs des nanotubes hybrides. Premièrement, le dopage n/p des nanotubes est cohérent avec une forte exaltation/extinction de la PL. La PL de nanotubes dopés étant fortement atténuée, le gain d'intensité de PL des nanotubes dopés n suggèrent que les nanotubes de petits diamètres utilisés dans ce travail sont initialement dopés p notamment à cause de la présence d'oxygène, et que le dopage n causé par l'encapsulation de 4T ou de TMPD compense en partie ce dopage. Ce dopage p initial a été quantifié dans des études préliminaires[216,272] à environ ΔE_f=+0.4/+0.5 eV, ce qui est cohérent avec les valeurs estimées dans les cas des nanotubes hybrides dopés n (environ +0.5eV). D'autre part, il semble que les effets du dopage sur la PL augmentent avec le diamètre des nanotubes, et cela conformément à des observations préliminaires.[11,125] De manière générale, les nanotubes étant les plus exposés au transfert de charge sont également ceux pour lesquels les modifications de la PL sont les plus remarquables. Cette observation indique un fort lien de corrélation entre dopage et rendement de PL.

En résumé, l'encapsulation de molécules dopantes au sein de nanotubes de carbone permet de modifier les propriétés électroniques des nanotubes. Des paramètres comme les tailles relatives des nanotubes et des molécules, ainsi que le potentiel dopant des molécules jouent un rôle clé dans l'amplitude du dopage. Le dopage n des nanotubes de petits diamètres permet en outre aux nanotubes de retrouver leurs propriétés de photoluminescence intrinsèques, en ramenant le niveau de Fermi proche de son niveau intrinsèque. En ce sens, le dopage interne des nanotubes est une solution pour la stabilisation des propriétés des nanotubes. Cependant et même si les calculs indiquent que ces systèmes hybrides sont énergétiquement stables , des études visant à établir la pérennité de ces nano-sytèmes hybrides sont souhaitables. Enfin, une meilleure compréhension des effets du dopage sur les propriétés excitoniques des nanotubes semble nécessaire pour le développement d'applications.

Bibliographie

[1] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430) :603–605, 1993.

[2] J. Campo, Y. Piao, S. Lam, C. M. Stafford, J. K. Streit, J. R. Simpson, A. R. Hight Walker, and J. A. Fagan. Enhancing single-wall carbon nanotube properties through controlled endohedral filling. *Nanoscale Horizons*, 1(4) :317–324, 2016.

[3] Sofie Cambré, Silvia M. Santos, Wim Wenseleers, Ahmad R.T. Nugraha, Riichiro Saito, Laurent Cognet, and Brahim Lounis. Luminescence properties of individual empty and water-filled single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 6(3) :2649–2655, 2012.

[4] Vincent Meunier and Bobby G Sumpter. Amphoteric doping of carbon nanotubes by encapsulation of organic molecules : Electronic properties and quantum conductance, 2005.

[5] Taishi Takenobu, Takumi Takano, Masashi Shiraishi, Yousuke Murakami, Masafumi Ata, Hiromichi Kataura, Yohji Achiba, and Yoshihiro Iwasa. Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes. *Nat. Mater.*, 2(10) :683–688, 2003.

[6] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph Avouris. Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 2002.

[7] Y. Almadori, G. Delport, R. Chambard, L. Orcin-Chaix, A. C. Selvati, N. Izard, A. Belhboub, R. Aznar, B. Jousselme, S. Campidelli, P. Hermet, R. Le Parc, T. Saito, Y. Sato, K. Suenaga, P. Puech, J. S. Lauret, G. Cassabois, J. L. Bantignies, and L. Alvarez. Fermi level shift in carbon nanotubes by dye confinement. *Carbon N. Y.*, 149 :772–780, aug 2019.

[8] Yoichi Murakami and Junichiro Kono. Nonlinear photoluminescence excitation spectroscopy of carbon nanotubes : Exploring the upper density limit of one-dimensional excitons. *Phys. Rev. Lett.*, 102(3), jan 2009.

[9] Yoko Iizumi, Masako Yudasaka, Jaeho Kim, Hajime Sakakita, Tsukasa Takeuchi, and Toshiya Okazaki. Oxygen-doped carbon nanotubes for near-infrared fluorescent labels and imaging probes. *Sci. Rep.*, 2018.

[10] Sijumon Kunjachan, Josef Ehling, Gert Storm, Fabian Kiessling, and Twan Lammers. Noninvasive Imaging of Nanomedicines and Nanotheranostics : Principles, Progress, and Prospects. *Chem. Rev.*, 115(19) :10907–10937, 2015.

[11] Kaihui Liu, Jack Deslippe, Fajun Xiao, Rodrigo B. Capaz, Xiaoping Hong, Shaul Aloni, Alex Zettl, Wenlong Wang, Xuedong Bai, Steven G. Louie, Enge Wang, and Feng

Wang. An atlas of carbon nanotube optical transitions. *Nat. Nanotechnol.*, 7(5) :325–329, 2012.

[12] Ali Javey, Pengfei Qi, Qian Wang, and Hongjie Dai. Ten- to 50-nm-long quasi-ballistic carbon nanotube devices obtained without complex lithography. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2004.

[13] Mohammad Taghi Ahmadi, Razali Ismail, Michael L.P. Tan, and Vijay K. Arora. The ultimate ballistic drift velocity in carbon nanotubes. *J. Nanomater.*, 2008.

[14] Michael J. O'Connell, Sergei H. Bachilo, Chad B. Huffman, Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Kristy L. Rialon, Peter J. Boul, William H. Noon, Carter Kittrell, Jianpeng Ma, Robert H. Hauge, R. Bruce Weisman, and Richard E. Smalley. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science (80-.).*, 297(5581) :593–596, 2002.

[15] Wenrong Yang, Pall Thordarson, J. Justin Gooding, Simon P. Ringer, and Filip Braet. Carbon nanotubes for biological and biomedical applications, 2007.

[16] Xiaowei He, Nicolai F. Hartmann, Xuedan Ma, Younghee Kim, Rachelle Ihly, Jeffrey L. Blackburn, Weilu Gao, Junichiro Kono, Yohei Yomogida, Atsushi Hirano, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura, Han Htoon, and Stephen K. Doorn. Tunable room-Temperature single-photon emission at telecom wavelengths from sp 3 defects in carbon nanotubes. *Nat. Photonics*, 2017.

[17] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science (80-.).*, 1994.

[18] B. W. Smith, M. Monthioux, and D. E. Luzzi. Encapsulated C60 in carbon nanotubes [7], 1998.

[19] Yann Almadori. Fonctionnalisation non-covalente de nanotubes de carbone, 2013.

[20] Laurent Alvarez, Yann Almadori, Anouar Belhboub, Rozenn Le Parc, Raymond Aznar, Philippe Dieudonné-George, Abdelali Rahmani, Patrick Hermet, Frédéric Fossard, Annick Loiseau, Bruno Jousselme, Stéphane Campidelli, Takeshi Saito, Guillaume Wang, and Jean-Louis Bantignies. Supramolecular organization of pi-conjugated molecules monitored by single-walled carbon nanotubes, 2015.

[21] Steve F. A. Acquah, Anastasia V. Penkova, Denis A. Markelov, Anna S. Semisalova, Branden E. Leonhardt, and James M. Magi. Review—The Beautiful Molecule : 30 Years of C 60 and Its Derivatives. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 6(6) :M3155–M3162, 2017.

[22] Rahul R. Nair, Wencai Ren, Rashid Jalil, Ibtsam Riaz, Vasyl G. Kravets, Liam Britnell, Peter Blake, Fredrik Schedin, Alexander S. Mayorov, Shengjun Yuan, Mikhail I. Katsnelson, Hui Ming Cheng, Wlodek Strupinski, Lyubov G. Bulusheva, Alexander V. Okotrub, Irina V. Grigorieva, Alexander N. Grigorenko, Kostya S. Novoselov, and

Andre K. Geim. Fluorographene : A two-dimensional counterpart of Teflon. *Small*, 6(24) :2877–2884, 2010.

[23] Riiehiro Saito, Mitsutaka Fujita, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on Cqo. Technical report, 1991.

[24] Lawrence B. Ebert. Science of fullerenes and carbon nanotubes. *Carbon N. Y.*, 35(3) :437–438, 1997.

[25] J. W. Mintmire and C. T. White. Universal density of states for carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 81(12) :2506–2509, 1998.

[26] Léon Van Hove. The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal. *Phys. Rev.*, 89(6) :1189–1193, 1953.

[27] R.Saito M.S.Dresseleahaus. Physical properties of carbon nanotubes. *Imp. Coll. Press*, 1998.

[28] S Reich, C. Thomsen, and J Maultzsch. *Carbon Nanotubes : Basic Concepts and Physical Properties.* 2007.

[29] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, and R. C. Haddon. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 35(12) :1105–1113, dec 2002.

[30] Jeno Kürti, Viktor Zólyomi, Miklos Kertesz, and Guangyu Sun. The geometry and the radial breathing mode of carbon nanotubes : Beyond the ideal behaviour. *New J. Phys.*, 5, 2003.

[31] Tsuneya Ando. excitons in carbon nanotube, 1996.

[32] Rodrigo B. Capaz, Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, and Steven G. Louie. Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 74(12) :1–5, 2006.

[33] C. L. Kane and E. J. Mele. Electron interactions and scaling relations for optical excitations in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93(19) :1–4, 2004.

[34] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Optical absorption matrix elements in single-wall carbon nanotubes. *Carbon N. Y.*, 42(15) :3169–3176, 2004.

[35] Craig F. Bohren. *Absorption and scattering of light by small particles.* 1983.

[36] Seiji Uryu and Tsuneya Ando. Exciton absorption of perpendicularly polarized light in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 74(15), 2006.

[37] A. G. Marinopoulos, Lucia Reining, Angel Rubio, and Nathalie Vast. Optical and Loss Spectra of Carbon Nanotubes : Depolarization Effects and Intertube Interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 91(4), jul 2003.

[38] J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma. Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 69(7), feb 2004.

[39] So Wasserroth, Sebastian Heeg, Niclas S Mueller, Patryk Kusch, Uwe Hu, Nathalie Y Tang, Richard Martel, Aravind Vijayaraghavan, Etienne Gaufre, and Stephanie Reich. Resonant , Plasmonic Raman Enhancement of α - 6T Molecules Encapsulated in Carbon Nanotubes. 2019.

[40] Jean Christophe Blancon, Matthieu Paillet, Huy Nam Tran, Xuan Tinh Than, Samuel Aberra Guebrou, Anthony Ayari, Alfonso San Miguel, Ngoc Minh Phan, Ahmed Azmi Zahab, Jean Louis Sauvajol, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Direct measurement of the absolute absorption spectrum of individual semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nat. Commun.*, 4, 2013.

[41] Mildred S. Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Riichiro Saito, and Ado Jorio. Exciton Photophysics of Carbon Nanotubes. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58(1) :719–747, 2007.

[42] Amanda R. Amori, Zhentao Hou, and Todd D. Krauss. Excitons in Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 69(1) :81–99, 2018.

[43] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaedon Avouris. Scaling of excitons in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 92(25 I) :8–11, 2004.

[44] Laurent Cognet, Dmitri A Tsyboulski, John-david R Rocha, D Condell, James M Tour, R Bruce Weisman, Laurent Cognet, Dmitri A Tsyboulski, John-david R Rocha, Condell D Doyle, and James M Tour. Stepwise Quenching of Exciton Fluorescence in Carbon Nanotubes by Single Molecule Reactions To cite this version : HAL Id : hal-00164617 Stepwise Quenching of Exciton Fluorescence in Carbon Nanotubes by Single Molecule Reactions. 2007.

[45] Taishi Nishihara, Yasuhiro Yamada, and Yoshihiko Kanemitsu. Dynamics of exciton-hole recombination in hole-doped single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 86(7) :1–5, 2012.

[46] Jeffrey A. Fagan, Jeffrey R. Simpson, Barry J. Bauer, Silvia H.De Paoli Lacerda, Matthew L. Becker, Jaehun Chun, Kalman B. Migler, Angela R.Hight Walker, and Erik K. Hobbie. Length-dependent optical effects in single-wall carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(34) :10607–10612, 2007.

[47] Feng Wang, Gordana Dukovic, Ernst Knoesel, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. Observation of rapid Auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 70(24) :1–4, dec 2004.

[48] Nicolas Izard, Jean-sébastien Lauret, and Éric Anglaret. Photoluminescence des nanotubes de carbone. 33(0), 2016.

[49] Vasili Perebeinos and Phaedon Avouris. Phonon and electronic nonradiative decay mechanisms of excitons in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 101(5), 2008.

[50] S. Yasukochi, T. Murai, S. Moritsubo, T. Shimada, S. Chiashi, S. Maruyama, and Y. K. Kato. Gate-induced blueshift and quenching of photoluminescence in suspended single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 84(12), sep 2011.

[51] J. M. Kinder and E. J. Mele. Nonradiative recombination of excitons in carbon nanotubes mediated by free charge carriers. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 78(15) :1–8, 2008.

[52] Carsten Georgi, Nicolai Hartmann, Tobias Gokus, Alexander A. Green, Mark C. Hersam, and Achim Hartschuh. Photoinduced luminescence blinking and bleaching in individual single-walled carbon nanotubes. *ChemPhysChem*, 9(10) :1460–1464, jul 2008.

[53] Ying Zhong Ma, Leonas Valkunas, Susan L. Dexheimer, Sergei M. Bachilo, and Graham R. Fleming. Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes : Evidence for exciton-exciton annihilation. *Phys. Rev. Lett.*, 94(15) :1–4, 2005.

[54] Sergei M. Bachilo, Michael S. Strano, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, and R. Bruce Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science (80-.).*, 2002.

[55] Oliver Kiowski, Sergei Lebedkin, and Manfred M. Kappes. Photoluminescence microscopy of as-grown individual single-walled carbon nanotubes on Si/SiO2 substrates. *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 243(13) :3122–3125, 2006.

[56] J. Lefebvre, Y. Homma, and P. Finnie. Bright Band Gap Photoluminescence from Unprocessed Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90(21) :4, 2003.

[57] Zhenqin Du, Eric Choi, Bowen Duanmu, and Justin Warner. a Review on Carbon Nanotube Field Effect Transistors. 5(2) :143–146, 2019.

[58] Nidhi Dhurandhar and Prashant Dwivedi. A Review Article on Carbon Nanotube Field Effect Transistors Technology. *CSVTU Res. J. Eng. Technol.*, 8(1) :56–62, 2019.

[59] M. Salvato, M. Scagliotti, M. De Crescenzi, M. Crivellari, P. Prosposito, I. Cacciotti, and P. Castrucci. Single walled carbon nanotube/Si heterojunctions for high responsivity photodetectors. *Nanotechnology*, 2017.

[60] Chuan Pei Lee, Lu Yin Lin, Po Yen Chen, R. Vittal, and Kuo Chuan Ho. All-solid-state dye-sensitized solar cells incorporating SWCNTs and crystal growth inhibitor. *J. Mater. Chem.*, 2010.

[61] Shenqiang Ren, Marco Bernardi, Richard R Lunt, Vladimir Bulovic, Jeffrey C Grossman, and Silvija Gradečak. Toward Efficient Carbon Nanotube / P3HT Solar Cells : Active Layer. *Nano Lett.*, 2011.

[62] X. He, H. Htoon, S. K. Doorn, W. H.P. Pernice, F. Pyatkov, R. Krupke, A. Jeantet, Y. Chassagneux, and C. Voisin. Carbon nanotubes as emerging quantum-light sources. *Nat. Mater.*, 2018.

[63] Wanlu Song, Tianyi Du, Haibin Liu, Ralf Betzholz, and Jianming Cai. Nanotube double quantum dot spin transducer for scalable quantum information processing. *New J. Phys.*, apr 2020.

[64] Andrea Goldoni, Rosanna Larciprete, Luca Petaccia, and Silvano Lizzit. Single-wall carbon nanotube interaction with gases : Sample contaminants and environmental monitoring. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(37) :11329–11333, 2003.

[65] B. Lucas, A. El Amrani, M. Chakaroun, B. Ratier, R. Antony, and A. Moliton. Ultraviolet light effect on electrical properties of a flexible organic thin film transistor. *Thin Solid Films*, 2009.

[66] Wim Wenseleers, Sofie Cambré, Jelena Čulin, August Bouwen, and Etienne Goovaerts. Effect of water filling on the electronic and vibrational resonances of carbon nanotubes : Characterizing tube opening by Raman spectroscopy. *Adv. Mater.*, 2007.

[67] Lingjie Meng, Chuanlong Fu, and Qinghua Lu. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes, 2009.

[68] Wesley Francisco, Filipe Vargas Ferreira, Eduardo Vargas Ferreira, Luciana De Simone Cividanes, Aparecido Dos Reis Coutinho, Gilmar Patrocínio Thim, Wesley Francisco, Filipe Vargas Ferreira, Eduardo Vargas Ferreira, Luciana de Simone Cividanes, Aparecido dos Reis Coutinho, and Gilmar Patrocínio Thim. Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotube and Mechanical Property of Epoxy-Based Nanocomposite. *J. Aerosp. Technol. Manag.*, 7(3) :289–293, sep 2015.

[69] Filipe Vargas Ferreira, Wesley Francisco, Beatriz Rossi Canuto De Menezes, Luciana De Simone Cividanes, Aparecido Dos Reis Coutinho, and Gilmar Patrocínio Thim. Carbon nanotube functionalized with dodecylamine for the effective dispersion in solvents. *Appl. Surf. Sci.*, 2015.

[70] Luciana S. Cividanes, Evelyn A.N. Simonetti, Marina B. Moraes, Flaviano W. Fernandes, and Gilmar P. Thim. Influence of carbon nanotubes on epoxy resin cure reaction using different techniques : A comprehensive review, 2014.

[71] Kannan Balasubramanian and Marko Burghard. Chemically functionalized carbon nanotubes, 2005.

[72] Zhe Wang, Henry A. Colorado, Zhan Hu Guo, Hansang Kim, Cho Long Park, H. Tomas Hahn, Sang Gi Lee, Kun Hong Lee, and Yu Qin Shang. Effective functionalization of carbon nanotubes for bisphenol F epoxy matrix composites. *Mater. Res.*, 2012.

[73] Shiren Wang, Richard Liang, Ben Wang, and Chuck Zhang. Reinforcing polymer composites with epoxide-grafted carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2008.

[74] Yi Zhang, Yuhong Bai, and Bing Yan. Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications. *Drug Discov. Today*, 15(11-12) :428–435, 2010.

[75] Ya Ping Sun, Kefu Fu, Yi Lin, and Weijie Huang. Functionalized carbon nanotubes : Properties and applications. *Acc. Chem. Res.*, 2002.

[76] Filipe Vargas Ferreira, Luciana De Simone Cividanes, Felipe Sales Brito, Beatriz Rossi Canuto de Menezes, Wesley Franceschi, Evelyn Alves Nunes Simonetti, and Gilmar Patrocínio Thim. *Conclusions*. Number 9783319351094. 2016.

[77] Youngjong Kang and T. Andrew Taton. Micelle-encapsulated carbon nanotubes : A route to nanotube composites. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003.

[78] Navaneetha K. Subbaiyan, Sofie Cambré, A. Nicholas G. Parra-Vasquez, Erik H. Hároz, Stephen K. Doorn, and Juan G. Duque. Role of surfactants and salt in aqueous two-phase separation of carbon nanotubes toward simple chirality isolation. *ACS Nano*, 8(2) :1619–1628, feb 2014.

[79] Jianwen Zhao, Yulong Gao, Jian Lin, Zheng Chen, and Zheng Cui. Printed thin-film transistors with functionalized single-walled carbon nanotube inks. *J. Mater. Chem.*, 22(5) :2051–2056, feb 2012.

[80] D. T. Nguyen, C. Voisin, Ph Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassabois. Elastic exciton-exciton scattering in photoexcited carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 107(12) :1–5, 2011.

[81] Yoshimichi Nakamura and Takahisa Ohno. Structure of water confined inside carbon nanotubes and water models. *Mater. Chem. Phys.*, 132(2-3) :682–687, 2012.

[82] Sobhi Daniel, Talasila Prasada Rao, Kota Sreenivasa Rao, Sikhakolli Usha Rani, G. R.K. Naidu, Hea Yeon Lee, and Tomoji Kawai. A review of DNA functionalized/grafted carbon nanotubes and their characterization, 2007.

[83] Arko Graf, Yuriy Zakharko, Stefan P. Schießl, Claudia Backes, Moritz Pfohl, Benjamin S. Flavel, and Jana Zaumseil. Large scale, selective dispersion of long single-walled carbon nanotubes with high photoluminescence quantum yield by shear force mixing. *Carbon N. Y.*, 2016.

[84] Cyrielle Roquelet, D E L Ecole Normale, and Superieure D E Cachan. Transfert d ' énergie dans des composés nanotube de carbone / porphyrine Cyrielle Roquelet To cite this version : HAL Id : tel-00675749. 2012.

[85] C. Roquelet, D. Garrot, J. S. Lauret, C. Voisin, V. Alain-Rizzo, Ph Roussignol, J. A. Delaire, and E. Deleporte. Quantum efficiency of energy transfer in noncovalent carbon nanotube/porphyrin compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 97(14), 2010.

[86] Gurvan Magadur, Jean Sébastien Lauret, Valérie Alain-Rizzo, Christophe Voisin, Philippe Roussignol, Emmanuelle Deleporte, and Jacques A. Delaire. Excitation transfer in functionalized carbon nanotubes. *ChemPhysChem*, 2008.

[87] Yani Chen, Guy Royal, Emmanuel Flahaut, Saioa Cobo, Vincent Bouchiat, Laëtitia Marty, and Nedjma Bendiab. Light Control of Charge Transfer and Excitonic Transitions in a Carbon Nanotube/Porphyrin Hybrid. *Adv. Mater.*, 29(18), may 2017.

[88] John P. Casey, Sergei M. Bachilo, and R. Bruce Weisman. Efficient photosensitized energy transfer and near-IR fluorescence from porphyrin-SWNT complexes. *J. Mater. Chem.*, 2008.

[89] Marco Bernardi, Michele Giulianini, and Jeffrey C. Grossman. Self-assembly and its impact on interfacial charge transfer in carbon nanotube/P3HT solar cells. *ACS Nano*, 4(11) :6599–6606, 2010.

[90] Andrew J. Ferguson, Jeffrey L. Blackburn, Josh M. Holt, Nikos Kopidakis, Robert C. Tenent, Teresa M. Barnes, Michael J. Heben, and Garry Rumbles. Photoinduced energy and charge transfer in P3HT :SWNT composites. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010.

[91] Vincent Meunier and Bobby G. Sumpter. Amphoteric doping of carbon nanotubes by encapsulation of organic molecules : Electronic properties and quantum conductance. *J. Chem. Phys.*, 123(2), 2005.

[92] Jijun Zhao, Jian Ping Lu, Jie Han, and Chih Kai Yang. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by aromatic organic molecules. *Appl. Phys. Lett.*, 82(21) :3746–3748, 2003.

[93] Niya Sa, Guo Wang, Bing Yin, and Yuanhe Huang. Theoretical study on non-covalent functionalization of armchair carbon nanotube by tetrathiafulvalene molecule. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, 2008.

[94] R. G.A. Veiga and R. H. Miwa. Ab initio study of TCNQ-doped carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 73(24), 2006.

[95] G. A.M. Sáfar, H. B. Ribeiro, C. Fantini, F. O. Plentz, A. P. Santos, G. DeFreitas-Silva, and Y. M. Idemori. Doping behavior of single-walled carbon nanotubes with differently charged porphyrins. *Carbon N. Y.*, 48(2) :377–379, 2010.

[96] Marianna V. Kharlamova. Electronic properties of pristine and modified single-walled carbon nanotubes. *Uspekhi Fiz. Nauk*, 183(11) :1145–1174, 2013.

[97] A. M. Rao, P. C. Eklund, Shunji Bandow, A. Thess, and R. E. Smalley. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from raman scattering. *Nature*, 1997.

[98] S. Bandow, A. M. Rao, G. U. Sumanasekera, P. C. Eklund, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, and Sumio Iijima. Evidence for anomalously small charge transfer in doped single-wall carbon nanohorn aggregates with Li, K and Br. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 2000.

[99] Marc Bockrath, J. Hone, A. Zettl, Paul L. McEuen, Andrew G. Rinzler, and Richard E. Smalley. Chemical doping of individual semiconducting carbon-nanotube ropes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000.

[100] C. Bower, S. Suzuki, K. Tanigaki, and O. Zhou. Synthesis and structure of pristine and alkali-metal-intercalated single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 1998.

[101] N. M. Nemes. Electronic and structural properties of alkali doped SWNT. 2003.

[102] Zhen Zhou, Xueping Gao, Jie Yan, Deying Song, and Masahiko Morinaga. Enhanced lithium absorption in single-walled carbon nanotubes by boron doping. *J. Phys. Chem. B*, 2004.

[103] Jongtaek Lee, Junyoung Lee, Jonghee Yang, and Whikun Yi. Conductivity Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Upon the Encapsulation of TTF and TCNQ. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 18(10) :7043–7046, 2018.

[104] Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, and Hiromichi Kataura. Highly stabilized $\$\beta\$ - caroteneincarbonnanotubes. Adv.Mater., 18(4) : 437 - -441, 2006.

[105] Taishi Takenobu, Takumi Takano, Masashi Shiraishi, Yousuke Murakami, Masafumi Ata, Hiromichi Kataura, Yohji Achiba, and Yoshihiro Iwasa. Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes. *Nat. Mater.*, 2(10) :683–688, 2003.

[106] M. Shim, A. Javey, N. W.S. Kam, and H. Dai. Polymer functionalization for air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors [9], 2001.

[107] Naoki Kishi, Ikuma Miwa, Toshiya Okazaki, Takeshi Saito, Toshihisa Mizutani, Hiroaki Tsuchiya, Tetsuo Soga, and Takashi Jimbo. Transparent conductive thin films of single-wall carbon nanotubes encapsulating dopant molecules. *Appl. Phys. Lett.*, 100(6), 2012.

[108] Hui Pan, Yong Wei Zhang, Vivek B. Shenoy, and Huajian Gao. Ab initio study on the size and chirality effects on the encapsulation of tetrafluorotetracyano-p-quinodimethane inside carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 115(13) :5280–5285, apr 2011.

[109] L. Qiao, W. T. Zheng, H. Xu, L. Zhang, and Q. Jiang. Field emission properties of N-doped capped single-walled carbon nanotubes : A first-principles density-functional study. *J. Chem. Phys.*, 126(16) :0–7, 2007.

[110] Y Almadori, L Alvarez, R Le Parc, R Aznar, F Fossard, A Loiseau, B Jousselme, S Campidelli, P Hermet, A Belhboub, A Rahmani, T Saito, and J L Bantignies. Chromophore ordering by confinement into carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 118(33) :19462–19468, 2014.

[111] Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, and Hiromichi Kataura. Highly stabilized β-carotene in carbon nanotubes. *Adv. Mater.*, 18(4) :437–441, feb 2006.

[112] Masashi Shiraishi, Sufal Swaraj, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, Masafumi Ata, and Wolfgang E.S. Unger. Spectroscopic characterization of single-walled carbon nanotubes carrier-doped by encapsulation of TCNQ. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 71(12), mar 2005.

[113] A. Belhboub, P. Hermet, L. Alvarez, R. Le Parc, S. Rols, A. C. Lopes Selvati, B. Jousselme, Y. Sato, K. Suenaga, A. Rahmani, and J. L. Bantignies. Enhancing the infrared

response of carbon nanotubes from oligo-quaterthiophene interactions. *J. Phys. Chem. C*, 120(50) :28802–28807, nov 2016.

[114] Bea Botka. Optical and Raman spectroscopy of carbon nanotube-based hybrid materials. 2016.

[115] Kenshi Miyaura, Yasumitsu Miyata, Boanerges Thendie, Kazuhiro Yanagi, Ryo Kitaura, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai, Hiromichi Kataura, and Hisanori Shinohara. Extended-conjugation π-electron systems in carbon nanotubes. *Sci. Rep.*, 2018.

[116] Stein Van Bezouw, Dylan H. Arias, Rachelle Ihly, Sofie Cambré, Andrew J. Ferguson, Jochen Campo, Justin C. Johnson, Joeri Defillet, Wim Wenseleers, and Jeffrey L. Blackburn. Diameter-Dependent Optical Absorption and Excitation Energy Transfer from Encapsulated Dye Molecules toward Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, 12(7) :6881–6894, 2018.

[117] Kazuhiro Yanagi, Konstantin Iakoubovskii, Hiroyuki Matsui, Hiroyuki Matsuzaki, Hiroshi Okamoto, Yasumitsu Miyata, Yutaka Maniwa, Said Kazaoui, Nobutsugu Minami, and Hiromichi Kataura. Photosensitive function of encapsulated dye in carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(16) :4992–4997, 2007.

[118] Sofie Cambré, Jochen Campo, Charlie Beirnaert, Christof Verlackt, Pegie Cool, and Wim Wenseleers. Asymmetric dyes align inside carbon nanotubes to yield a large nonlinear optical response, 2015.

[119] Markus Sauer, Hidetsugu Shiozawa, Paola Ayala, Georgina Ruiz-Soria, Xianjie Liu, Alexander Chernov, Stefan Krause, Kazuhiro Yanagi, Hiromichi Kataura, and Thomas Pichler. Internal charge transfer in metallicity sorted ferrocene filled carbon nanotube hybrids. *Carbon N. Y.*, 2013.

[120] Marianna V. Kharlamova, Markus Sauer, Takeshi Saito, Yuta Sato, Kazu Suenaga, Thomas Pichler, and Hidetsugu Shiozawa. Doping of single-walled carbon nanotubes controlled via chemical transformation of encapsulated nickelocene. *Nanoscale*, 2015.

[121] M. Kalbac, H. Farhat, L. Kavan, J. Kong, and M. S. Dresselhaus. Competition between the spring force constant and the phonon energy renormalization in electrochemically doped semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 8(10) :3532–3537, 2008.

[122] Riichi Kuwahara, Yohei Kudo, Tsuguo Morisato, and Kaoru Ohno. Encapsulation of carbon chain molecules in single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. A*, 115(20) :5147–5156, 2011.

[123] S. Kazaoui, Y. Guo, W. Zhu, Y. Kim, and N. Minami. Optical absorption spectroscopy of single-wall carbon nanotubes doped with a TCNQ derivative. *Synth. Met.*, 135-136 :753–754, 2003.

[124] Xianjie Liu, Hans Kuzmany, Paola Ayala, Matteo Calvaresi, Francesco Zerbetto, and Thomas Pichler. Selective enhancement of photoluminescence in filled single-walled carbon nanotubes. *Adv. Funct. Mater.*, 22(15) :3202–3208, 2012.

[125] Jacques Lefebvre. Real Time Hyperspectroscopy for Dynamical Study of Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, 10(10) :9602–9607, 2016.

[126] Maria Antonietta Loi, Jia Gao, Fabrizio Cordella, Pascal Blondeau, Enzo Menna, Barbora Bártová, Cécile Hébert, Sorin Lazar, Gianluigi A. Botton, Matus Milko, and Claudia Ambrosch-Draxl. Encapsulation of conjugated oligomers in single-walled carbon nanotubes : Towards nanohybrids for photonic devices. *Adv. Mater.*, 22(14) :1635–1639, apr 2010.

[127] Laurent Alvarez, Yann Almadori, Anouar Belhboub, Rozenn Le Parc, Raymond Aznar, Philippe Dieudonné-George, Abdelali Rahmani, Patrick Hermet, Frédéric Fossard, Annick Loiseau, Bruno Jousselme, Stéphane Campidelli, Takeshi Saito, Guillaume Wang, and Jean-Louis Bantignies. Supramolecular organization of pi-conjugated molecules monitored by single-walled carbon nanotubes. *J. Nanophotonics*, 10(1) :012514, nov 2015.

[128] Etienne Gaufrès, Nathalie Y W Tang, Alexandre Favron, Charlotte Allard, François Lapointe, Vincent Jourdain, Saïd Tahir, Colin Nadeau Brosseau, Richard Leonelli, and Richard Martel. Aggregation Control of α $-$ $SexithiopheneviaIsothermalEncapsulationInsideSingle-WalledCarbonNanotubes$, 2016.

[129] G. C. McIntosh, Y. W. Park, and D. Tománek. Energetics and electronic structure of a polyacetylene chain contained in a carbon nanotube. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 67(12) :1–5, 2003.

[130] Hiroki Yamashita and Takashi Yumura. The role of weak bonding in determining the structure of thiophene oligomers inside carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 2012.

[131] A. Belhboub, P. Hermet, L. Alvarez, R. Le Parc, S. Rols, A. C. Lopes Selvati, B. Jousselme, Y. Sato, K. Suenaga, A. Rahmani, and J. L. Bantignies. Enhancing the infrared response of carbon nanotubes from oligo-quaterthiophene interactions. *J. Phys. Chem. C*, 120(50) :28802–28807, 2016.

[132] Takashi Yumura and Hiroki Yamashita. Modulating the electronic properties of multimeric thiophene oligomers by utilizing carbon nanotube confinement. *J. Phys. Chem. C*, 118(10) :5510–5522, 2014.

[133] Yixuan Wang and Yuxiang Bu. Noncovalent interactions between cytosine and SWCNT : Curvature dependence of complexes via $\pi\pi$ stacking and cooperative CHπ/NHπ. *J. Phys. Chem. B*, 111(23) :6520–6526, 2007.

[134] Matus Milko, Peter Puschnig, and Claudia Draxl. Predicting the electronic structure of weakly interacting hybrid systems : The example of nanosized peapod structures. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012.

[135] E. Gaufrès, N. Y.Wa Tang, F. Lapointe, J. Cabana, M. A. Nadon, N. Cottenye, F. Raymond, T. Szkopek, and R. Martel. Giant Raman scattering from J-aggregated dyes inside carbon nanotubes for multispectral imaging. *Nat. Photonics*, 8(1) :72–78, jan 2014.

[136] Laurent Alvarez, Fallou Fall, Anouar Belhboub, Rozenn Le Parc, Yann Almadori, Raul Arenal, Raymond Aznar, Philippe Dieudonné-George, Patrick Hermet, Abdelali Rahmani, Bruno Jousselme, Stéphane Campidelli, Julien Cambedouzou, Takeshi Saito, and Jean Louis Bantignies. One-dimensional molecular crystal of phthalocyanine confined into single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*, 119(9) :5203–5210, 2015.

[137] Karina Schulte, Janine C. Swarbrick, Nicholas A. Smith, Federica Bondino, Elena Magnano, and Andrei N. Khlobystov. Assembly of cobalt phthalocyanine stacks inside carbon nanotubes. *Adv. Mater.*, 19(20) :3312–3316, 2007.

[138] K. Schulte, C. Yan, M. Ahola-Tuomi, A. Strózecka, P. J. Moriarty, and A. N. Khlobystov. Encapsulation of cobalt phthalocyanine molecules in carbon nanotubes. *J. Phys. Conf. Ser.*, 100(1), 2008.

[139] W. Orellana and Sergio O. Vásquez. Endohedral terthiophene in zigzag carbon nanotubes : Density functional calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 74(12) :1–5, 2006.

[140] Yu Kang, Ying Chun Liu, Qi Wang, Jia Wei Shen, Tao Wu, and Wen Jun Guan. On the spontaneous encapsulation of proteins in carbon nanotubes. *Biomaterials*, 30(14) :2807–2815, 2009.

[141] George Stan and Mary J. Bojan. Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 62(3) :2173–2180, 2000.

[142] Etienne Gaufrès, Nathalie Y W Tang, Alexandre Favron, Charlotte Allard, François Lapointe, Vincent Jourdain, Saïd Tahir, Colin Nadeau Brosseau, Richard Leonelli, and Richard Martel. Aggregation Control of α $-$ $SexithiopheneviaIsothermalEncapsulationInsideSingle-WalledCarbonNanotubes.ACSNano, 10(11) : 10220 - -10226, 2016.$

[143] Martin Hart, Edward R. White, Ji Chen, Catriona M. McGilvery, Chris J. Pickard, Angelos Michaelides, Andrea Sella, Milo S.P. Shaffer, and Christoph G. Salzmann. Encapsulation and Polymerization of White Phosphorus Inside Single-Wall Carbon Nanotubes. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2017.

[144] Fitri Khoerunnisa, Toshihiko Fujimori, Tsutomu Itoh, Koki Urita, Takuya Hayashi, Hirofumi Kanoh, Tomonori Ohba, Sang Young Hong, Young Chul Choi, Sri Juari Santosa, Morinobu Endo, and Katsumi Kaneko. Enhanced CO 2 adsorptivity of partially

charged single walled carbon nanotubes by methylene blue encapsulation. *J. Phys. Chem. C*, 2012.

[145] H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, and Y. Achiba. Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 74(3) :349–354, 2002.

[146] Y. Joko, R. Sasaki, and K. Shintani. Dynamic encapsulation of corannulene molecules into a single-walled carbon nanotube. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(40) :27704–27715, 2017.

[147] Jia Gao, Pascal Blondeau, Patrizio Salice, Enzo Menna, Barbora Bártová, Cécile Hébert, Jens Leschner, Ute Kaiser, Matus Milko, Claudia Ambrosch-Draxl, and Maria Antonietta Loi. Electronic interactions between "pea" and "pod" : The case of oligothiophenes encapsulated in carbon nanotubes. *Small*, 7(13) :1807–1815, 2011.

[148] Y Almadori, L Alvarez, R Arenal, R Babaa, T Michel, R Le Parc, J L Bantignies, B Jouselme, S Palacin, P Hermet, and J L Sauvajol. Charge transfer in conjugated oligomers encapsulated into carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 248(11) :2560–2563, 2011.

[149] Jungwoo Lee, Jaehong Park, Jeongyoul Kim, and Whikun Yi. Efficient visible photoluminescence from encapsulation of fluorescent materials inside single-walled carbon nanotubes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 313-314 :296–299, 2008.

[150] Masashi Shiraishi, Sufal Swaraj, Taishi Takenobu, Yoshihiro Iwasa, Masafumi Ata, and Wolfgang E.S. Unger. Spectroscopic characterization of single-walled carbon nanotubes carrier-doped by encapsulation of TCNQ. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 71(12), mar 2005.

[151] K. Schulte, C. Yan, M. Ahola-Tuomi, A. Strózecka, P. J. Moriarty, and A. N. Khlobystov. Encapsulation of cobalt phthalocyanine molecules in carbon nanotubes. *J. Phys. Conf. Ser.*, 100(1) :9–13, 2008.

[152] A Belhboub, P Hermet, L Alvarez, R Le Parc, S Rols, A C Lopes Selvati, B Jousselme, Y Sato, K Suenaga, A Rahmani, and J L Bantignies. Enhancing the infrared response of carbon nanotubes from oligo-quaterthiophene interactions. *J. Phys. Chem. C*, 120(50) :28802–28807, 2016.

[153] L. Alvarez, Y. Almadori, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. Le Parc, J. L. Bantignies, B. Jousselme, S. Palacin, P. Hermet, and J. L. Sauvajol. Charge transfer evidence between carbon nanotubes and encapsulated conjugated oligomers. *J. Phys. Chem. C*, 115(24) :11898–11905, 2011.

[154] Si Mei Sun, Song Zhang, Kai Liu, Ya Ping Wang, and Bing Zhang. The geometry relaxation and intersystem crossing of quaterthiophene studied by femtosecond spectroscopy. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2015.

[155] Raushan B. Koizhaiganova, Doo Hee Hwang, Cheol Jin Lee, Siegmar Roth, and Urszula Dettlaff-Weglikowska. N-type doping effect of single-walled carbon nanotubes with aromatic amines. *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 2010.

[156] U. Dettlaff-Weglikowska, G. Kim, L. G. Bulusheva, and S. Roth. Modification of the electronic structure in single-walled carbon nanotubes with aromatic amines. *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 248(11) :2458–2461, 2011.

[157] Masafumi Koga, Yusuke Yoneda, Hikaru Sotome, and Hiroshi Miyasaka. Ionization dynamics of a phenylenediamine derivative in solutions as revealed by femtosecond simultaneous and stepwise two-photon excitation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21(6) :2889–2898, 2019.

[158] Jungwoo Lee, Wonjoo Lee, Kijo Sim, Sung Hwan Han, and Whikun Yi. Field emission properties of single-walled carbon nanotube with amphoteric doping by encapsulation of TTF and TCNQ. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, 26(2) :847–850, 2008.

[159] Lin Ma, Peng Hu, Hui Jiang, Christian Kloc, Handong Sun, Cesare Soci, Alexander A. Voityuk, Maria E. Michel-Beyerle, and Gagik G. Gurzadyan. Single photon triggered dianion formation in TCNQ and F 4 TCNQ crystals. *Sci. Rep.*, 6 :1–7, 2016.

[160] R. A. Pethrick. Electronic properties of polymers and related compounds. Edited by H. Kuzmany, M. Mehring and S . Roth (Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 63), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985. pp. xi + 353, price DM 89.00.ISBN 3-540-. *Br. Polym. J.*, 18(4) :281–281, 1986.

[161] David Mayevsky, Jacob Tosado, Christopher D. Easton, Chun Hin Ng, Michael S. Fuhrer, and Bjorn Winther-Jensen. A simple technique for performing evaporation of quaterthiophene below the melting temperature for vapour phase polymerisation and physical vapour deposition. *RSC Adv.*, 5(121) :99806–99811, 2015.

[162] J. Fraxedas, S. Molas, A. Figueras, I. Jiménez, R. Gago, P. Auban-Senzier, and M. Goffman. Thin films of molecular metals : TTF-TCNQ. *J. Solid State Chem.*, 168(2) :384–389, 2002.

[163] Slawomir Braun and William R. Salaneck. Fermi level pinning at interfaces with tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ) : The role of integer charge transfer states. *Chem. Phys. Lett.*, 438(4-6) :259–262, 2007.

[164] Yukihiro Yoshida, Yoshihide Kumagai, Motohiro Mizuno, Kazuhide Isomura, Yuto Nakamura, Hideo Kishida, and Gunzi Saito. Improved Dynamic Properties of Charge-Transfer-Type Supramolecular Rotor Composed of Coronene and F4TCNQ. *Cryst. Growth Des.*, 15(11) :5513–5518, 2015.

[165] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991.

[166] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 1992.

[167] Michael Keidar. Factors affecting synthesis of single wall carbon nanotubes in arc discharge. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2007.

[168] Aljoscha Roch, Oliver Jost, Bernd Schultrich, and Eckhard Beyer. High-yield synthesis of single-walled carbon nanotubes with a pulsed arc-discharge technique. In *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 2007.

[169] Yoshinori Ando and Xinluo Zhao. Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge method, 2006.

[170] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo E. Scuseria, David Tománek, John E. Fischer, and Richard E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science (80-.).*, 1996.

[171] Catherine Journet, Matthieu Picher, Vincent Jourdain, Christian Hoecker, Anna Moisala, Albert G Nasibulin, and Esko I Kauppinen. Journal of Physics : Condensed Matter.170.21.110 on 13/12/2017. Technical report, 2003.

[172] Giulio Lolli, Liang Zhang, Leandro Balzano, Nataphan Sakulchaicharoen, Yongqiang Tan, and Daniel E. Resasco. Tailoring (n,m) structure of single-walled carbon nanotubes by modifying reaction conditions and the nature of the support of CoMo catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 2006.

[173] D. E. Resasco, W. E. Alvarez, F. Pompeo, L. Balzano, J. E. Herrera, B. Kitiyanan, and A. Borgna. A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst. *J. Nanoparticle Res.*, 2002.

[174] Daniel D Resasco, H Bourne Chair, George Lynn Cross, and Ricardo Silvy. Structure and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) Synthesized Using the CoMoCAT ® Method Structure and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs). pages 1–6, 2011.

[175] Fernando J.A.L. Cruz and José P.B. Mota. Thermodynamics of adsorption of light alkanes and alkenes in single-walled carbon nanotube bundles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 79(16), 2009.

[176] Xuedan Ma, Sofie Cambré, Wim Wenseleers, Stephen K Doorn, and Han Htoon. Quasi-phase Transition in a Single File of Water Molecules Encapsulated in (6,5) Carbon Nanotubes Observed by Temperature-Dependent Photoluminescence Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 118(2) :1–7, 2017.

[177] G Hummer, J C Rasaiah, and J P Noworyta. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube, 2001.

[178] Yutaka Maniwa, Hiromichi Kataura, Masatoshi Abe, Akiko Udaka, Shinzo Suzuki, Yohji Achiba, Hiroshi Kira, Kazuyuki Matsuda, Hiroaki Kadowaki, and Yutaka Okabe.

Ordered water inside carbon nanotubes : Formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 401(4-6) :534–538, 2005.

[179] Sofie Cambré, Bob Schoeters, Sten Luyckx, Etienne Goovaerts, and Wim Wenseleers. Experimental observation of single-file water filling of thin single-wall carbon nanotubes down to chiral index (5,3). *Phys. Rev. Lett.*, 104(20), 2010.

[180] Erwan Paineau, Pierre-Antoine Albouy, Stéphan Rouzière, Andrea Orecchini, Stéphane Rols, and Pascale Launois. X-ray Scattering Determination of the Structure of Water during Carbon Nanotube Filling. *Nano Lett.*, page 130327124829003, 2013.

[181] Shohei Chiashi, Tateki Hanashima, Ryota Mitobe, Kotaro Nagatsu, Takahiro Yamamoto, and Yoshikazu Homma. Water encapsulation control in individual single-walled carbon nanotubes by laser irradiation. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(3) :408–412, 2014.

[182] David L. Azevedo, Fernando Sato, Antonio Gomes De Sousa Filho, and Douglas S. Galvão. Van der Waals potential barrier for cobaltocene encapsulation into single-walled carbon nanotubes : Classical molecular dynamics and ab initio study. *Mol. Simul.*, 37(9) :746–751, 2011.

[183] Jidraph Njuguna, O. Arda Vanli, and Richard Liang. A Review of Spectral Methods for Dispersion Characterization of Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions. *J. Spectrosc.*, 2015, 2015.

[184] Chuan Wang, Jialu Zhang, Koungmin Ryu, Alexander Badmaev, Lewis Gomez De Arco, and Chongwu Zhou. Wafer-scale fabrication of separated carbon nanotube thin-film transistors for display applications. *Nano Lett.*, 9(12) :4285–4291, 2009.

[185] Binglu Ruan and Anthony M. Jacobi. Ultrasonication effects on thermal and rheological properties of carbon nanotube suspensions. *Nanoscale Res. Lett.*, 7, 2012.

[186] Michael S. Strano, Valerie C. Moore, Michael K. Miller, Mathew J. Allen, Erik H. Haroz, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, and R. E. Smalley. The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2003.

[187] Beate Krause, Mandy Mende, Petra Pötschke, and Gudrun Petzold. Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time. *Carbon N. Y.*, 48(10) :2746–2754, 2010.

[188] Liang Yue, Gholamreza Pircheraghi, Seyed Ali Monemian, and Ica Manas-Zloczower. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets - Dispersion and synergy effects. *Carbon N. Y.*, 78 :268–278, 2014.

[189] Jenny Hilding, Eric A. Grulke, Z. George Zhang, and Fran Lockwood. Dispersion of carbon nanotubes in liquids. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 24(1) :1–41, 2003.

[190] Kingsuk Mukhopadhyay, Chandra Dhar Dwivedi, and Gyanesh Narayan Mathur. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication, 2002.

[191] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L.H. Green, P. J.F. Harris, and S. C. Tsang. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound, 1996.

[192] Sivaram Arepalli, Pavel Nikolaev, Olga Gorelik, Victor G. Hadjiev, Williams Holmes, Bradley Files, and Leonard Yowell. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. *Carbon N. Y.*, 42(8-9) :1783–1791, 2004.

[193] Yongqiang Tan and Daniel E. Resasco. Dispersion of single-walled carbon nanotubes of narrow diameter distribution. *J. Phys. Chem. B*, 2005.

[194] Linda Vaisman, H. Daniel Wagner, and Gad Marom. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes, dec 2006.

[195] Aiping Yu, Elena Bekyarova, Mikhail E. Itkis, Danylo Fakhrutdinov, Robert Webster, and Robert C. Haddon. Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006.

[196] Adam J. Adam, Claire E. Lenehan, and Jamie S. Quinton. Parametric analysis of sonication and centrifugation variables for dispersion of single walled carbon nanotubes in aqueous solutions of sodium dodecylbenzene sulfonate. *Carbon N. Y.*, 49(15) :5213–5228, 2011.

[197] Adam J. Blanch, Claire E. Lenehan, and Jamie S. Quinton. Optimizing surfactant concentrations for dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 114(30) :9805–9811, aug 2010.

[198] Claudia Backes, Udo Mundloch, Alexander Ebel, Frank Hauke, and Andreas Hirsch. Dispersion of HiPco® and CoMoCAT®single-walled nanotubes (SWNTs) by water soluble pyrene derivatives-depletion of small diameter SWNTs. *Chem. - A Eur. J.*, 16(11) :3314–3317, 2010.

[199] Yongqiang Tan and Daniel E. Resasco. Dispersion of single-walled carbon nanotubes of narrow diameter distribution. *J. Phys. Chem. B*, 109(30) :14454–14460, 2005.

[200] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 86(6) :1118–1121, 2001.

[201] Millie S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Rep.*, 409(2) :47–99, 2005.

[202] Birman. *Light scattering in solids.* Plenum pre edition, 1979.

[203] A. G. Souza Filho, S. G. Chou, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Lei An, J. Liu, Anna K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, A. Jorio, A. Grüneis, and R. Saito. Stokes and anti-Stokes Raman spectra of small-diameter isolated carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 69(11) :115428, mar 2004.

[204] M. Machón, S. Reich, H. Telg, J. Maultzsch, P. Ordejón, and C. Thomsen. Strength of radial breathing mode in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 71(3), 2005.

[205] Jannik C. Meyer, Matthieu Paillet, Thierry Michel, Alain Moréac, Anita Neumann, Georg S. Duesberg, Siegmar Roth, and Jean Louis Sauvajol. Raman modes of index-identified freestanding single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95(21), 2005.

[206] Michael S. Strano, Stephen K. Doorn, Erik H. Haroz, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, and Richard E. Smalley. Assignment of (n, m) Raman and optical features of metallic single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 3(8) :1091–1096, 2003.

[207] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, and C. Thomsen. Chirality distribution and transition energies of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93(17), oct 2004.

[208] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, and R. Saito. Resonance Raman spectroscopy (n,m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 71(7), feb 2005.

[209] Paulo T. Araujo, Stephen K. Doorn, Svetlana Kilina, Sergei Tretiak, Erik Einarsson, Shigeo Maruyama, Helio Chacham, Marcos A. Pimenta, and Ado Jorio. Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 98(6), 2007.

[210] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant raman spectroscopy : Environment and temperature effects. *Phys. Rev. Lett.*, 93(14), oct 2004.

[211] Soon Kil Joung, Toshiya Okazaki, Naoki Kishi, Susumu Okada, Shunji Bandow, and Sumio Iijima. Effect of fullerene encapsulation on radial vibrational breathing-mode frequencies of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 2009.

[212] Susumu Okada. Radial-breathing mode frequencies for nanotubes encapsulating fullerenes. *Chem. Phys. Lett.*, 438(1-3) :59–62, 2007.

[213] David A. Britz and Andrei N. Khlobystov. Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes, 2006.

[214] N. Bendiab, E. Anglaret, J. L. Bantignies, A. Zahab, J. L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis, and S. Lefrant. Stoichiometry dependence of the Raman spectrum of alkali-doped single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2001.

[215] Jongtaek Lee, Junyoung Lee, Jonghee Yang, and Whikun Yi. Conductivity Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Upon the Encapsulation of TTF and TCNQ. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 18(10) :7043–7046, jun 2018.

[216] Georgy Gordeev, Antonio Setaro, Mareen Glaeske, Sabrina Jürgensen, and Stephanie Reich. Doping in covalently functionalized carbon nanotubes : A Raman scattering study. *Phys. Status Solidi*, 253(12) :2461–2467, 2016.

[217] Marianna V. Kharlamova, Christian Kramberger, Oleg Domanov, Andreas Mittelberger, Takeshi Saito, Kazuhiro Yanagi, Thomas Pichler, and Dominik Eder. Comparison of Doping Levels of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by Arc-Discharge and Chemical Vapor Deposition Methods by Encapsulated Silver Chloride. *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 255(12), dec 2018.

[218] Laurent Alvarez, Yann Almadori, Anouar Belhboub, Rozenn Le Parc, Raymond Aznar, Philippe Dieudonné-George, Abdelali Rahmani, Patrick Hermet, Frédéric Fossard, Annick Loiseau, Bruno Jousselme, Stéphane Campidelli, Takeshi Saito, Guillaume Wang, and Jean-Louis Bantignies. Supramolecular organization of pi-conjugated molecules monitored by single-walled carbon nanotubes. *J. Nanophotonics*, 10(1) :12514, 2015.

[219] E. C.T. Harley and L. E. McNeil. The effect of a large SWNT diameter distribution on cesium intercalation. *J. Phys. Chem. Solids*, 2004.

[220] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Souza, M. S.S. Dantas, M. A. Pimenta, A. M. Rao, R. Saito, C. Liu, and H. M. Cheng. Polarized raman study of single-wall semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85(12) :2617–2620, 2000.

[221] Martin Fouquet, Hagen Telg, Janina Maultzsch, Yang Wu, Bhupesh Chandra, J. Hone, Tony F. Heinz, and C. Thomsen. Longitudinal optical phonons in metallic and semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 2009.

[222] S. D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and K. Kneipp. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 63(15) :1–8, 2001.

[223] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, 124(6) :1866–1878, 1961.

[224] R. Saito, A. R.T. Nugraha, E. H. Hasdeo, N. T. Hung, and W. Izumida. Electronic and Optical Properties of Single Wall Carbon Nanotubes. *Top. Curr. Chem.*, 375(1) :1–24, 2017.

[225] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, and M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.*, 2011.

[226] M. Paillet, T. Michel, A. Zahab, D. Nakabayashi, V. Jourdain, R. Parret, J. Meyer, and J. L. Sauvajol. Probing the structure of single-walled carbon nanotubes by resonant Raman scattering. *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 247(11-12) :2762–2767, 2010.

[227] D. I. Levshov, Yu I. Yuzyuk, T. Michel, C. Voisin, L. Alvarez, S. Berger, P. Roussignol, and J. L. Sauvajol. Raman probing of uniaxial strain in individual single-wall carbon nanotubes in a composite material. *J. Phys. Chem. C*, 2010.

[228] P. C. Eklund and R. E. Smalley. Probing the single-wall carbon nanotube bundle : raman scattering under high pressure. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999.

[229] I. Loa. Raman spectroscopy on carbon nanotubes at high pressure, 2003.

[230] R S Alencar, Bernard Lyon, and Bernard Lyon. Pressure-induced giant charge transfer between single-wall carbon nanotubes and encapsulated quaterthiophene.

[231] A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, A. Aouizerat, A. San Miguel, J. L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, and P. Petit. Resonant Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes under pressure. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005.

[232] Michele Lazzeri, S. Piscanec, Francesco Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson. Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 73(15) :1–6, 2006.

[233] Strassler Pietronero. Bond-Length Change as a Tool to Determine Charge Transfer and Electron-Phonon Coupling in Graphite Intercalation Compounds. *J. Chem. Inf. Model.*, 53(9) :1689–1699, 1981.

[234] Anindya Das, A K Sood, A Govindaraj, A Marco Saitta, Michele Lazzeri, Francesco Mauri, and C N R Rao. Doping in Carbon Nanotubes Probed by Raman and Transport Measurements. 136803(September) :1–4, 2007.

[235] J. C. Tsang, M. Freitag, V. Perebeinos, J. Liu, and Ph Avouris. Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes. *Nat. Nanotechnol.*, 2(11) :725–730, 2007.

[236] Stefano Piscanec, Michele Lazzeri, J. Robertson, Andrea C. Ferrari, and Francesco Mauri. Optical phonons in carbon nanotubes : Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 75(3) :1–22, 2007.

[237] Martin Kalbáč, Ladislav Kavan, Sandeep Gorantla, Thomas Gemming, and Lothar Dunsch. Sexithiophene encapsulated in a single-walled carbon nanotube : An in situ Raman spectroelectrochemical study of a peapod structure. *Chem. - A Eur. J.*, 16(38) :11753–11759, oct 2010.

[238] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.*, 143(1-2) :47–57, 2007.

[239] Stefan Grimm, Stefan P. Schießl, Yuriy Zakharko, Marcel Rother, Maximilian Brohmann, and Jana Zaumseil. Doping-dependent G-mode shifts of small diameter semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Carbon N. Y.*, 118 :261–267, 2017.

[240] Nicolas Caudal, A. Marco Saitta, Michele Lazzeri, and Francesco Mauri. Kohn anomalies and nonadiabaticity in doped carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 75(11), mar 2007.

[241] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.*, 143(1-2) :47–57, 2007.

[242] Michele Lazzeri and Francesco Mauri. Nonadiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer. *Phys. Rev. Lett.*, 97(26), 2006.

[243] Jan Laudenbach, Daniel Schmid, Felix Herziger, Frank Hennrich, Manfred Kappes, Matthias Muoth, Miroslav Haluska, Ferdinand Hof, Claudia Backes, Frank Hauke, Andreas Hirsch, and Janina Maultzsch. Diameter dependence of the defect-induced Raman modes in functionalized carbon nanotubes. *Carbon N. Y.*, 112 :1–7, 2017.

[244] Indhira O. MacIel, Neil Anderson, Marcos A. Pimenta, Achim Hartschuh, Huihong Qian, Mauricio Terrones, Humberto Terrones, Jessica Campos-Delgado, Apparao M. Rao, Lukas Novotny, and Ado Jorio. Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes. *Nat. Mater.*, 7(11) :878–883, 2008.

[245] C. Thomsen and S. Reich. Double resonant raman scattering in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 2000.

[246] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and M. A. Pimenta. Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 2002.

[247] Indhira O. MacIel, Neil Anderson, Marcos A. Pimenta, Achim Hartschuh, Huihong Qian, Mauricio Terrones, Humberto Terrones, Jessica Campos-Delgado, Apparao M. Rao, Lukas Novotny, and Ado Jorio. Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes. *Nat. Mater.*, 7(11) :878–883, nov 2008.

[248] Wu Mu-Hong, Li Xiao, Pan Ding, Liu Lei, Yang Xiao-Xia, Xu Zhi, Wang Wen-Long, Sui Yu, and Bai Xue-Dong. Synthesis of Nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes and monitoring of doping by Raman spectroscopy. *Chinese Phys. B*, 22(8), 2013.

[249] Benjamin Hatting, Sebastian Heeg, Kenichi Ataka, Joachim Heberle, Frank Hennrich, Manfred M. Kappes, Ralph Krupke, and Stephanie Reich. Fermi energy shift in deposited metallic nanotubes : A Raman scattering study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 87(16) :1–5, 2013.

[250] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nat. Nanotechnol.*, 3(4) :210–215, 2008.

[251] L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, and C. N.R. Rao. Boron- and nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene, 2010.

[252] F. Villalpando-Paez, A. Zamudio, A. L. Elias, H. Son, E. B. Barros, S. G. Chou, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus. Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 424(4-6) :345–352, 2006.

[253] Guillaume Froehlicher and Stéphane Berciaud. Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors : Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 91(20) :1–17, 2015.

[254] Mingyuan Huang, Yang Wu, Bhupesh Chandra, Hugen Yan, Yuyao Shan, Tony F. Heinz, and James Hone. Direct measurement of strain-induced changes in the band structure of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 100(13) :1–4, 2008.

[255] Samuel D. Stranks, Johannes K. Sprafke, Harry L. Anderson, and Robin J. Nicholas. Electronic and mechanical modification of single-walled carbon nanotubes by binding to porphyrin oligomers. *ACS Nano*, 5(3) :2307–2315, 2011.

[256] Jingyin Jiang, Chengyu Yang, and Quanfang Chen. Electronic Structure of Deformed Carbon Nanotubes. *Phys Rev Lett*, 85(1) :154–157, 1999.

[257] Rodrigo B. Capaz, Catalin D. Spataru, Paul Tangney, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes. *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 241(14) :3352–3359, 2004.

[258] 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. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 69(19) :1–8, 2004.

[259] J. Cambedouzou, V. Pichot, S. Rols, P. Launois, P. Petit, R. Klement, H. Kataura, and R. Almairac. On the diffraction pattern of C60 peapods. *Eur. Phys. J. B*, 42(1) :31–45, 2004.

[260] Julien Cambedouzou. Etude structurale et vibrationnelle de composés à base de nanotubes de carbone : nanotubes bifeuillets, peapods et composés ternaires. *Univ. Montpellier II*, 2005.

[261] Mathias Steiner, Marcus Freitag, Vasili Perebeinos, Anton Naumov, Joshua P. Small, Ageeth A. Bol, and Phaedon Avouris. Gate-variable light absorption and emission in a semiconducting carbon nanotube. *Nano Lett.*, 9(10) :3477–3481, 2009.

[262] So Yoen Kim, Yang Jin Cho, Bo Sun Yun, Ho Jin Son, Dae Won Cho, and Sang Ook Kang. Photoinduced electron and hole transfers in carbazole dendrimers with heteroleptic Ir-complex cores. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(43) :27585–27591, 2018.

[263] So-Yoen Kim, Yang-Jin Cho, Ah-Rang Lee, Ho-jin Son, Won-Sik Han, Dae Won Cho, and Sang Ook Kang. Influence of π-conjugation structural changes on intramolecular charge transfer and photoinduced electron transfer in donor–π–acceptor dyads. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(1) :426–435, 2017.

[264] M. Arvani, K. Virkki, F. Abou-Chahine, A. Efimov, A. Schramm, N. V. Tkachenko, and D. Lupo. Photoinduced hole transfer in QD-phthalocyanine hybrids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(39) :27414–27421, 2016.

[265] Honami Tamaya, Hideyuki Nakano, and Toshifumi Iimori. 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) emits visible photoluminescence in solution. *J. Lumin.*, 192(June) :203–207, 2017.

[266] P. G. Gucciardi, S. Trusso, C. Vasi, S. Patanè, and M. Allegrini. Nano-Raman imaging of Cu-TCNQ clusters in TCNQ thin films by scanning near-field optical microscopyy. In *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002.

[267] Ze Yu, Yuchen Zhang, Xiaoqing Jiang, Xiaoxin Li, Jianbo Lai, Maowei Hu, Mohammed Elawad, Gagik G. Gurzadyan, Xichuan Yang, and Licheng Sun. High-efficiency perovskite solar cells employing a conjugated donor-acceptor co-polymer as a hole-transporting material. *RSC Adv.*, 7(44) :27189–27197, 2017.

[268] Yutaka Ohno, Shigeru Kishimoto, and Takashi Mizutani. Photoluminescence of single-walled carbon nanotubes in field-effect transistors. *Nanotechnology*, 17(2) :549–555, 2006.

[269] Toshihiko Fujimori, Aarón Morelos-Gómez, Zhen Zhu, Hiroyuki Muramatsu, Ryusuke Futamura, Koki Urita, Mauricio Terrones, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Sang Young Hong, Young Chul Choi, David Tománek, and Katsumi Kaneko. Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes. *Nat. Commun.*, 4 :1–8, 2013.

[270] D. Christofilos, J. C. Blancon, J. Arvanitidis, A. San Miguel, A. Ayari, N. Del Fatti, and F. Vallée. Optical imaging and absolute absorption cross section measurement of individual nano-objects on opaque substrates : Single-wall carbon nanotubes on silicon. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(9) :1176–1181, may 2012.

[271] Adam W. Tsen, Luke A.K. Donev, Huseyin Kurt, Lihong H. Herman, and Jiwoong Park. Imaging the electrical conductance of individual carbon nanotubes with photothermal current microscopy. *Nat. Nanotechnol.*, 4(2) :108–113, 2009.

[272] Young Ran Park, Min Jae Ko, Yoon Ho Song, and Cheol Jin Lee. Surface electronic structure of nitrogen-doped semiconducting single-walled carbon nanotube networks. *J. Appl. Phys.*, 114(15), 2013.

[273] Sang Yong Ju, Jonathan Doll, Ity Sharma, and Fotios Papadimitrakopoulos. Selection of carbon nanotubes with specific chiralities using helical assemblies of flavin mononucleotide. *Nat. Nanotechnol.*, 3(6) :356–362, 2008.

[274] S. Yasukochi, T. Murai, S. Moritsubo, T. Shimada, S. Chiashi, S. Maruyama, and Y. K. Kato. Gate-induced blueshift and quenching of photoluminescence in suspended single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 84(12) :1–4, 2011.

[275] Yasuhiko Tanaka, Yasuhiko Hirana, Yasuro Niidome, Koichiro Kato, Susumu Saito, and Naotoshi Nakashima. Experimentally Determined Redox Potentials of Individual (n , m) Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew. Chemie*, 121(41) :7791–7795, 2009.

[276] Hurng-Rern -R Lee and Yu-Der -D Lee. Solubility behavior of an organic soluble polyimide. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990.

[277] J. Gao, W. Gomulya, and M. A. Loi. Effect of medium dielectric constant on the physical properties of single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys.*, 413 :35–38, 2013.

[278] Lance S. Fuller. Thiophene and Thiophene Derivatives. In *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* 2000.

[279] Kikujiro Ishii and Haruo Kuroda. Temperature dependence of the dielectric constant of würster's blue perchlorate around the transition temperature. *Chem. Phys. Lett.*, 32 :3–5, 1975.

[280] Sofie Cambré, Jochen Campo, Charlie Beirnaert, Christof Verlackt, Pegie Cool, and Wim Wenseleers. Asymmetric dyes align inside carbon nanotubes to yield a large nonlinear optical response. *Nat. Nanotechnol.*, 10(3) :248–252, mar 2015.

[281] Carlos A. Silvera-Batista, Randy K. Wang, Philip Weinberg, and Kirk J. Ziegler. Solvatochromic shifts of single-walled carbon nanotubes in nonpolar microenvironments. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(26) :6990–6998, 2010.

[282] Norbert Koch, Nobuo Ueno, and Andrew T.S. Wee. *The Molecule-Metal Interface.* 2013.

[283] J. -L Goudard, Amir A. Lakhani, and N. K. Hota. Dielectric constant of high and low temperature phases of K-TCNQ. *Phys. status solidi*, 56(1) :K53–K56, 1979.

[284] Ryuzi Katoh, Klaus Lacmann, and Werner F. Schmidt. Effect of high pressure on photoionization of N,N,N,N-tetramethyl-p-phenylenediamine (TMPD) in liquid 2,2-dimethylbutane (DMB). *Chem. Phys.*, 195(1-3) :457–463, 1995.

Annexe A

Calcul de densité d'états par théorie de la fonctionnelle de la densité

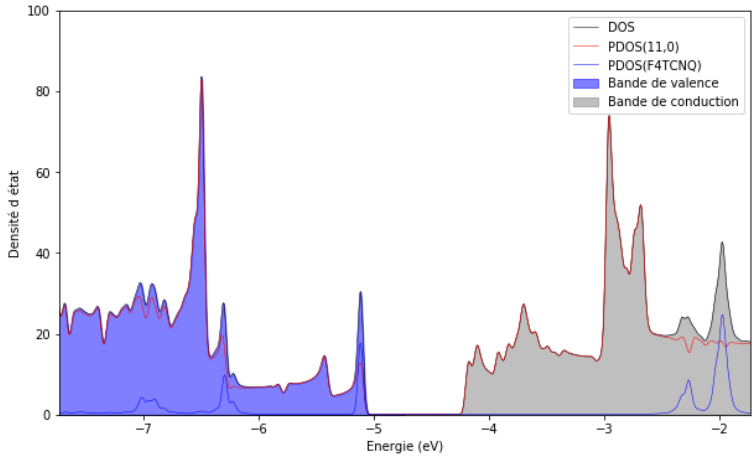


Figure 73: Densité d'états de F_4TCNQ@(11,0)

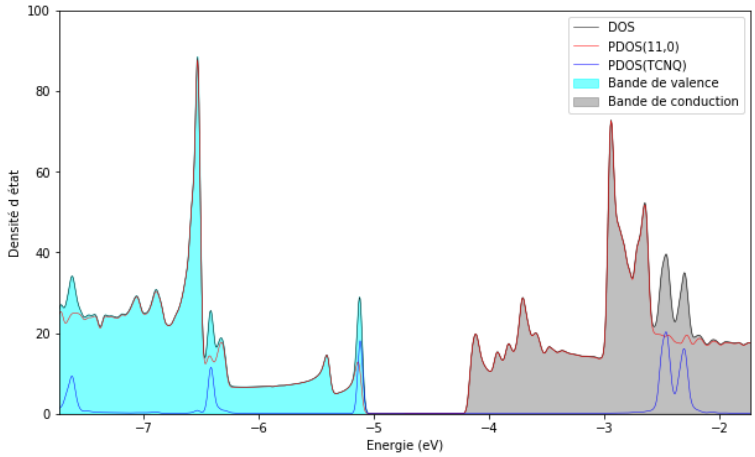


Figure 74: Densité d'états de TCNQ@(11,0)

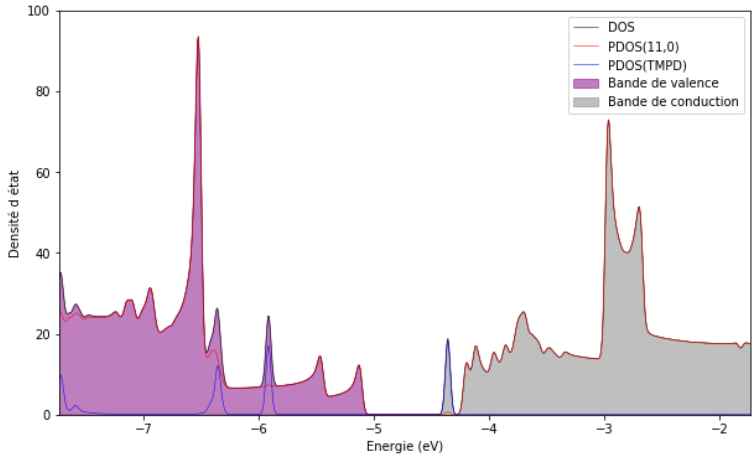


FIGURE 75: Densité d'états de TMPD@(11,0)

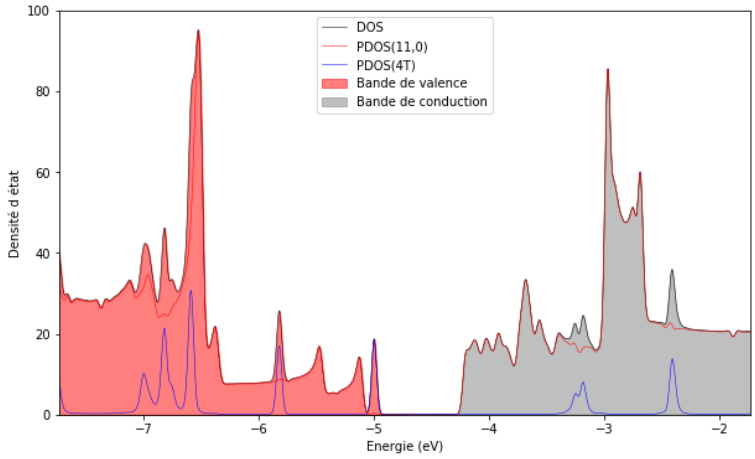


FIGURE 76: Densité d'états de 4T@(11,0)

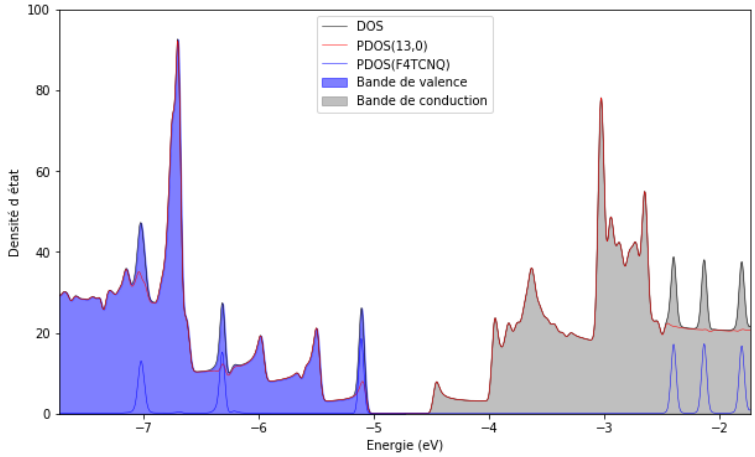


FIGURE 77: Densité d'états de F_4TCNQ@(13,0)

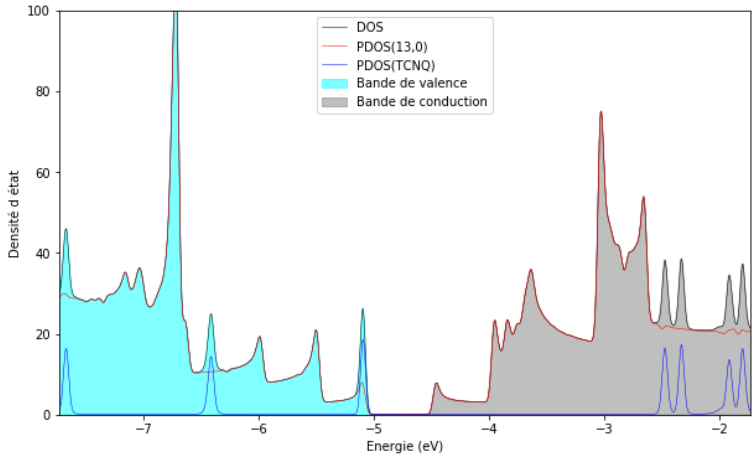


FIGURE 78: Densité d'états de TCNQ@(13,0)

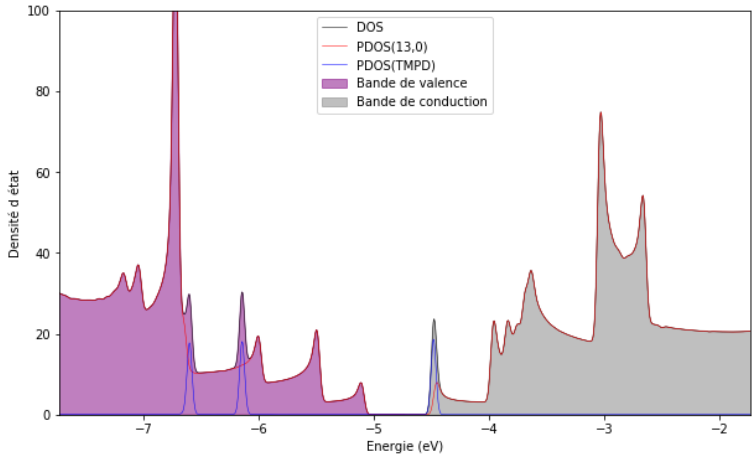


FIGURE 79: Densité d'états de TMPD@(13,0)

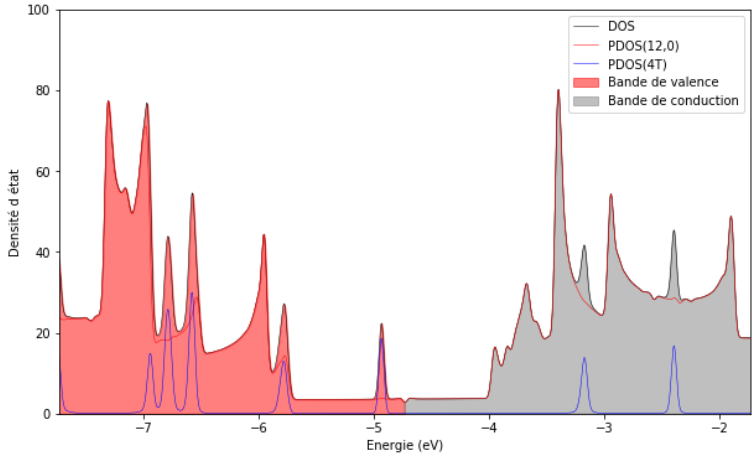


FIGURE 80: Densité d'états de 4T@(12,0)

Annexe B

Spectroscopie photo-électronique X

On donne ci-dessous le spectre énergétique des photoélectrons X émis par les nanotubes vides, et hybrides (4T et F_4TCNQ). Cette analyse a été réalisée par Thomas Pichler (université de Vienne) dans le cadre de ce travail. Les bandes correspondant aux nanotubes dopés n/p admettent un décalage en énergie de +0.6 eV et -0.5 eV (respectivement), ce qui est cohérent avec la hausse/baisse du niveau de Fermi calculé par DFT et expérimentalement déduit par spectroscopie Raman. D'un point de vue quantitatif, ces valeurs sont légèrement supérieures à celles calculées sur la base des mesures Raman (+0.36 eV et -0.45 eV respectivement) et nettement supérieures aux valeurs estimées par DFT (+0.15 eV et -0.15 eV).

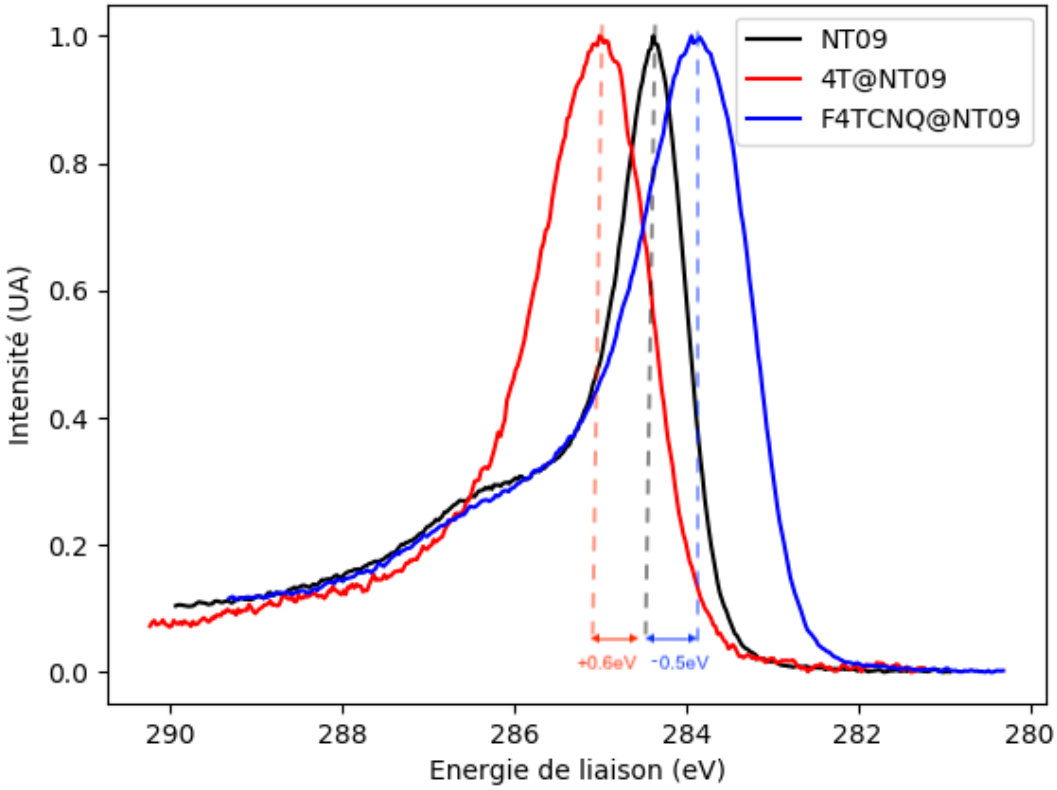


Figure 81: spectre photoélectronique X des NT09 (noir) 4T@NT09 (rouge), F_4TCNQ@NT09 (bleu)

Annexe C

Spectroscopie d'absorption

On donne ci-dessous les spectres d'absorption des échantillons TMPD@NT09, 4T@NT09, TCNQ@NT09, F_4TCNQ@NT09 et NT09 dipersés en phase liquide, dans une solution biliaire (ou dans du DMF dans le cas de l'échantillon TMPD@NT09). Les concentrations des dispersions ont été ajustées en utilisant l'intensité (après déconvolution) de la bande d'absorption des nanotubes (7,6) à $\lambda = 660nm$. Lorsque la gamme d'excitation énergétique recouvre en partie la gamme d'absorption, on remarque une divergence du spectre d'absorption des échantillons hybrides. Ce phénomène est particulièrement visible dans le cas de la dispersion de nanotubes 4T@NT09, car la molécule de 4T absorbe vers 500nm.[19] A l'inverse, la molécule de TMPD absorbant dans l'UV ($\lambda \approx 200nm$)[284] on n'aperçoit pas de divergence du spectre d'abs dans la gamme visible. Le fait que les nanotubes des échantillons hybrides supposés vides (6,5) montrent des intensités de PL similaires aux nanotubes vides (NT09) indique que cette méthode d'ajustement des concentrations par normalisation de l'intensité est fiable.

Les mesures d'absorption ont été effectuées sur un spectromètre UV-Vis-NIr Cary 5000. Les dispersions ont été disposées dans des cuvettes en quartz. Les échantillons sont analysés en mode double faisceaux, afin de supprimer l'emprunte du solvant et des sels biliaires. Pour chaque dispersion de nanotubes hybrides, on prépare en parallèle une dispersion de nanotubes vides, le même jour, dont on ajuste la concentration en diluant la solution mère avec la solution billiaire.

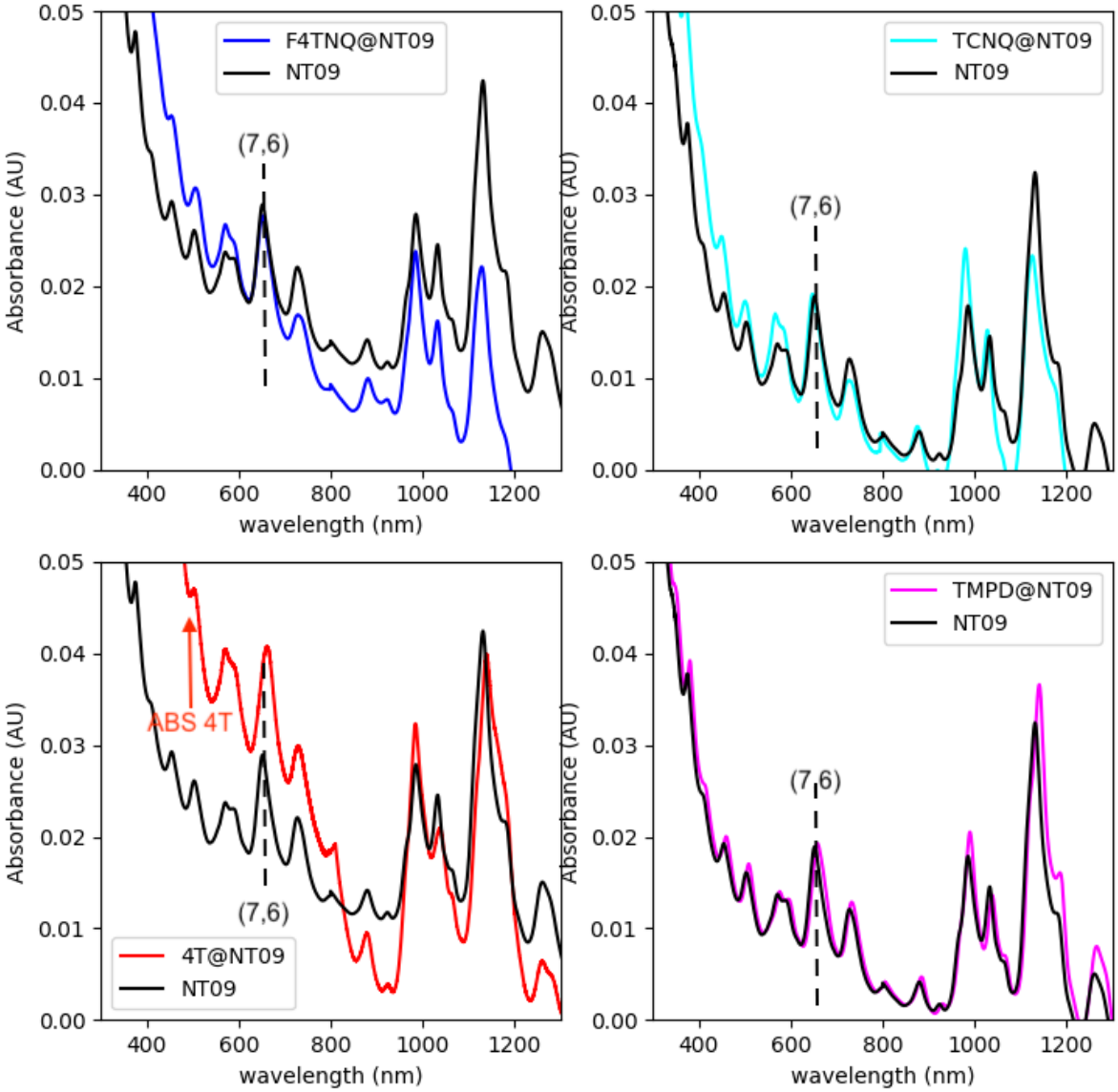


FIGURE 82: spectres d'absorption des nanotubes hybrides dispersés en phase liquide

Annexe D

Ajustement des spectres Raman

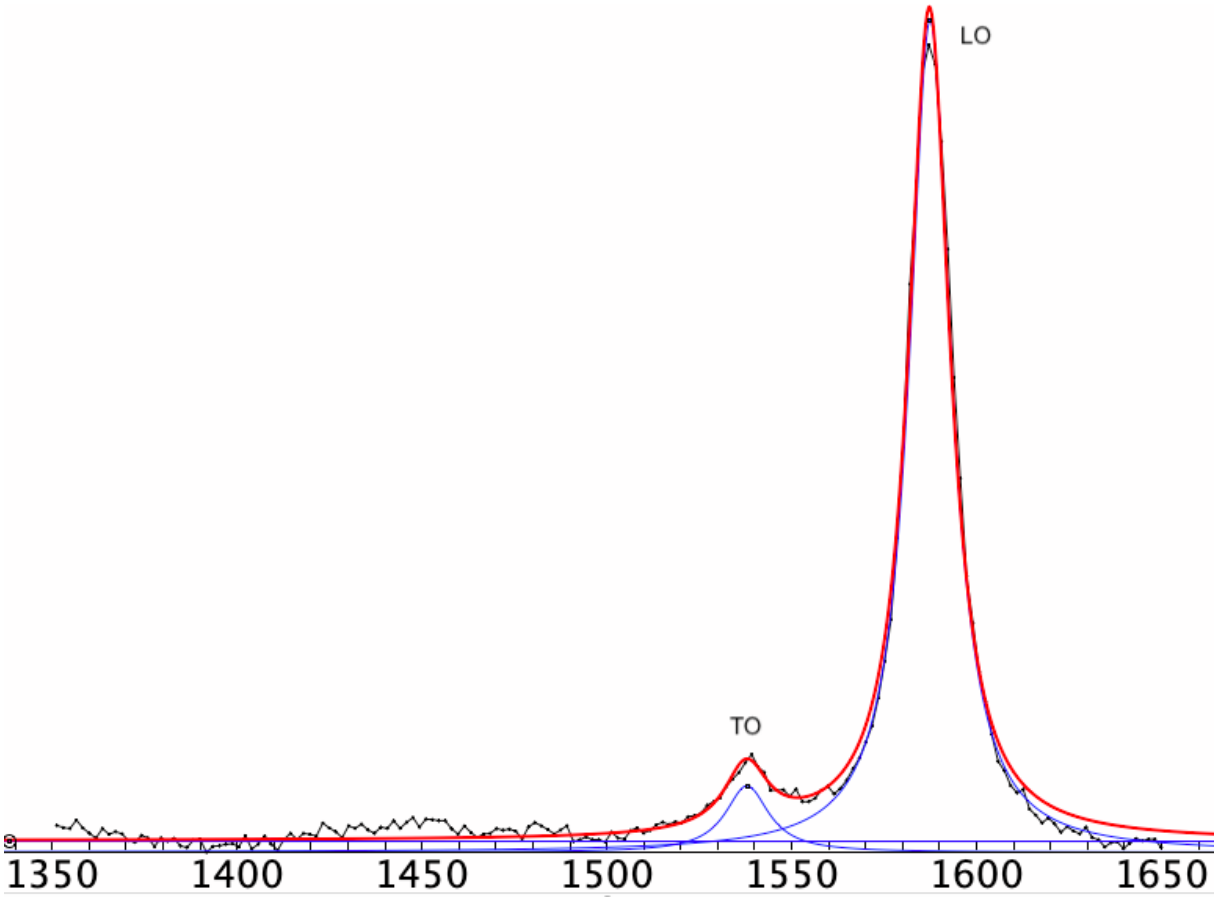


Figure 83: spectres Raman (mode G) d'un nanotube isolé (longueur d'onde d'excitation 660 nm)

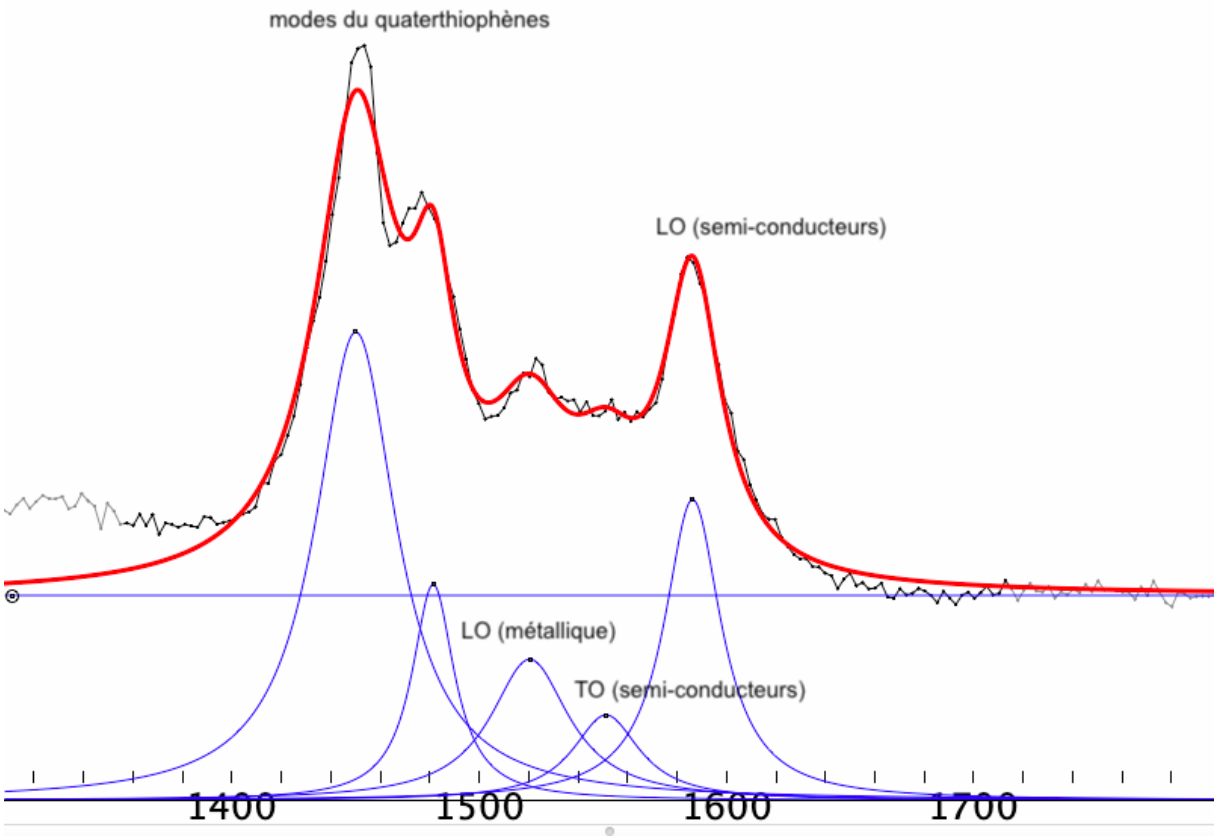


FIGURE 84: spectres Raman (mode G) d'un nanotube dopé (4T@NT09) et isolé (longueur d'onde d'excitation 532 nm)

Annexe E

Article

Carbon 149 (2019) 772–780

Contents lists available at ScienceDirect

Carbon

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Fermi level shift in carbon nanotubes by dye confinement

Y. Almadori [a], G. Delport [b], R. Chambard [a], L. Orcin-Chaix [b], A.C. Selvati [c], N. Izard [a], A. Belhboub [a], R. Aznar [a], B. Jousselme [d], S. Campidelli [d], P. Hermet [e], R. Le Parc [a], T. Saito [f], Y. Sato [f], K. Suenaga [f], P. Puech [g], J.S. Lauret [b], G. Cassabois [a], J.-L. Bantignies [a], L. Alvarez [a, *]

[a] Laboratoire Charles Coulomb (L2C), CNRS-Université de Montpellier, 34095, Montpellier, France
[b] Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Univ. Paris-Sud, ENS Cachan, Université Paris-Saclay, 91405, Orsay, France
[c] Institut Laue Langevin, BP 156, 38042, Grenoble, France
[d] LICSEN, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191, Gif-sur-Yvette Cedex, France
[e] Institut Charles Gerhardt Montpellier, CNRS-UM-ENSCM, 34095, Montpellier, France
[f] Nanomaterials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, 305-8565, Japan
[g] Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), UPR-8011 CNRS, Université de Toulouse, Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 March 2019
Received in revised form
3 April 2019
Accepted 12 April 2019
Available online 22 April 2019

ABSTRACT

Dye confinement into carbon nanotube significantly affects the electronic charge density distribution of the final hybrid system. Using the electron-phonon coupling sensitivity of the Raman G-band, we quantify experimentally how charge transfer from thiophene oligomers to single walled carbon nanotube is modulated by the diameter of the nano-container and its metallic or semiconducting character. This charge transfer is shown to restore the electron-phonon coupling into defected metallic nanotubes. For sub-nanometer diameter tube, an electron transfer optically activated is observed when the excitation energy matches the HOMO-LUMO transition of the confined oligothiophene. This electron doping accounts for an important enhancement of the photoluminescence intensity up to a factor of nearly six for optimal confinement configuration. This electron transfer shifts the Fermi level, acting on the photoluminescence efficiency. Therefore, thiophene oligomer encapsulation allows modulating the electronic structure and then the optical properties of the hybrid system.

© 2019 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

Hybrid nano-systems, consisting of chromophores confined into the hollow core of single-walled carbon nanotubes (CNT) [1–11] are very exciting materials, not only for their potential applications, but also for the physical interactions taking place between the two subsystems. In this context, the new electronic structure of the hybrid system has to be understood properly. Number of investigations have been carried out by DFT calculations [4,12–16]. For instance, DFT calculations suggest that nanotubes can modulate electronic and absorption properties of dye oligomers by changing the interchain interactions [13]. It is also predicted that the electronic states added by encapsulated terthiophene molecules to the CNT band structure give rise to optical effects in the radiative relaxation from the excited states of CNT [16]. The calculations also emphasize that the CNT diameter drives the electronic properties of the hybrid system. The ionisation potential of the encapsulated species can be altered by the tube curvature [12] and simulations foresee the appearance of a tiny charge transfer (CT) between encapsulated oligothiophenes and CNT when the diameter of the tube is reduced below 1 nm [4]. In contrast, only few experimental works report a qualitative observation of CT for different types of confined molecules [6,9]. Stable amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside CNT was only shown for a specific tube diameter [9]. A significant CT from the encapsulated oligothiophene to CNT regarding the Raman G band behavior was also reported [6]. Nevertheless, despite all these studies, there is no experimental quantification of this charge transfer and key parameters such as structural and electronic properties of CNT are not taken into account.

To experimentally address this question, we present here a joint Raman and photoluminescence (PL) study of the confinement of dimethyl-quaterthiophenes (4T), inside single-walled carbon nanotubes, revealing charge transfers which depend on the CNT

* Corresponding author. ;
E-mail address: laurent.alvarez@umontpellier.fr (L. Alvarez).

https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.041
0008-6223/© 2019 Published by Elsevier Ltd.

diameter and its electronic properties (metallic or semiconducting).

2. Experimental section

2.1. Sample preparation

Four sources of CNT are used in this study. Commercial electric arc single-walled carbon nanotubes (1.2 nm < *diameter* < 1.6 nm) and called NT14 in the following. Two kinds of NT14 were used: (1) purified and annealed MEIJO nanotubes from Meijo Nano Carbon (http://www.meijo-nano.com/en/) and (2) highly functionalized (called defective in the following) nanotubes from carbon solution (http://www.carbonsolution.com/products) [17]. Carbon CNT synthesized by the eDIPS method [18] (1.6 nm < *diameter* < 2 nm) (NT17 in the following) are also studied. CoMoCAT carbon nanotubes [19] enriched in (7,6) nanotube (0.6 nm < d < 1 nm) (www.sigmaaldrich.com/), called NT09 in the following are also used. Carbon Solution and CoMoCAT CNT were purified by air oxidation and subsequently treated to remove the catalyst. The NT17 nanotubes were purified according to the method previously described [11].

Encapsulation of dimethyl-quaterthiophene ($C_{18}H_{14}S_4$) into carbon nanotubes was performed using the vapor reaction method previously described [6]. The hybrid material is named 4T@NTXX in the following where XX represents the mean diameter (09, 14 or 17 Å). The reference pristine nanotubes (NTXX) have undergone the same thermal treatments as the hybrid sample during the encapsulation process. Encapsulation was probed by TEM and x-ray diffraction (Figs. 1 and 2 of SM).

2.2. Raman spectroscopy

Micro Raman experiments have been performed on a triple monochromator spectrometer (Jobin Yvon T64000), equipped with a charge-coupled detector, in a backscattering geometry, using the fixed 413.0, 457.9, 488.0, 501.0, 514.5, 521, 532.0, 568.2, 647.1 and 660.0 nm excitation wavelengths. In order to prevent the heating of the tubes and oligomers, the laser power was adjusted at 200 μW. This laser power is less than half the power causing a variation of the Raman spectrum. The spot diameter is of about 3 μm using a 50 × objective. The resolution is about 2 cm^{-1}. At least five spatially separated areas of each sample were probed to ensure homogeneity.

2.3. Annular dark-field scanning TEM (ADF-STEM) and SR-EELS

4T@NT samples were dispersed in *n*-hexane by ultrasonication, and dropped onto molybdenum microgrids coated with holey amorphous carbon films for analyses by annular dark-field scanning TEM (ADF-STEM). A JEOL JEM-2100F electron microscope equipped with double JEOL Delta spherical aberration correctors was operated at an electron accelerating voltage of 60 kV for STEM observation. Spatially-resolved Electron energy-loss spectroscopy (SR-EELS) measurement was carried out using a Gatan Quantum electron spectrometer attached to the microscope. Elemental distributions of carbon and sulfur in individual CNTs were determined based on the intensities of their K and L edges, respectively, at each measured point in the scanned areas by STEM-EELS chemical mapping.

2.4. Photoluminescence spectroscopy

Photoluminescence Excitation (PLE) spectroscopy was performed using a home-made PL setup. The output of a Xe lamp was monochromated and focalised on the sample. PL is recorded with a 320 mm spectrometer and 150 lines/mm grating, and detection is performed by a nitrogen-cooled 512 pixel linear InGaAs array. Pristine and encapsulated CNT were suspended in aqueous solvent using sodium cholate surfactant by sonication using a microson ultrasonic cell disruptor Misonix XL2000 for 20 min at 50% followed by ultracentrifugation at 120 kg for 30 min.

3. Results

3.1. ADF-STEM and SR-EELS

STEM-EELS studies were performed on all the hybrid nanotubes under investigation to ascertain the 4T encapsulation efficiency [11]. Fig. 1a,b,c display a ADF-STEM images of 4T into small diameter (~9 Å) CNT (4T@NT09), see experimental section).

A clear contrast is observed inside the tube, indicating that they are filled. Additionally, SR-EELS experiments were carried out to unveil the chemical nature of the confined species and their localization. The highlighted area (green square) in Fig. 1a,b,c corresponds to a domain where EELS measurements have been performed. Fig. 1d,e shows two EEL spectra recorded in the marked areas in Fig. 1c. The energy loss near-edge features (ELNES) of the carbon K edge (C–K), which consists of a π^* peak at ~285 eV and a well-defined σ^* band starting at ~292 eV, are present in both EEL spectra. The S–$L_{2,3}$ edge, which consist of a rather large peak around 165–220 eV, is clearly visible only in Fig. 1d. It appears that sulfur (from 4T) is not surrounding the nanotubes but is mainly localized within the hollow core of the tubes giving thus insights on the quality of the encapsulation procedure.

3.2. Raman measurements

Raman spectroscopy is used to probe pristine CNT and hybrid 4T@NT in order to investigate the physical interactions taking place between the confined molecules (4T) and the host nanotubes.

The G^- and G^+ (lying from 1500 to 1595 cm^{-1}) modes correspond respectively to the circumferential–transverse (TO) and the longitudinal (LO) optical modes [20] of semiconducting CNT (Sc_CNT). For metallic tubes (M_CNT), a Kohn anomaly (vibrations are partially screened by electrons [21]) strongly reduces the LO frequency and significantly modifies the profile of the mode. Thus, the G^- and G^+ bands are respectively assigned to the LO and TO modes [22]. The LO mode (for both Sc_CNT or M_CNT) is particularly sensitive to changes in the electronic structure, making it a powerful tool to probe CT.

3.2.1. Hybrid systems with semiconducting nanotubes

The G-band behavior for semiconducting CNT upon CT can be described as follow:

- For narrow diameter semiconducting CNT, static n (p)-type doping respectively reduces (increases) the force constants by adding (or removing) electrons on the bonding, leading respectively to a softening or a hardening of the G^+ band [23–25]. In this case, the magnitude of the shift can be derived from the following relationship adapted from Ref. [23] or [25]:

$$\Delta\omega_{static}(cm^{-1}) = -804 \times \rho_c - 5126 \times \rho_c^2 - 176790 \times \rho_c^3 - 1657 \times \rho_c^{3/2} \quad (1)$$

where ρ_c is the number of electron transferred per carbon atom of the nanotube [25].

- For large diameter semiconducting CNT, because of the narrow energy bandgap, an Electron Phonon Coupling (EPC) takes place, reducing the vibration frequency of pristine nanotubes. Upon CT, the Fermi level downshifts or upshifts (for hole and electron transfer respectively), modifying EPC and leading to a systematic

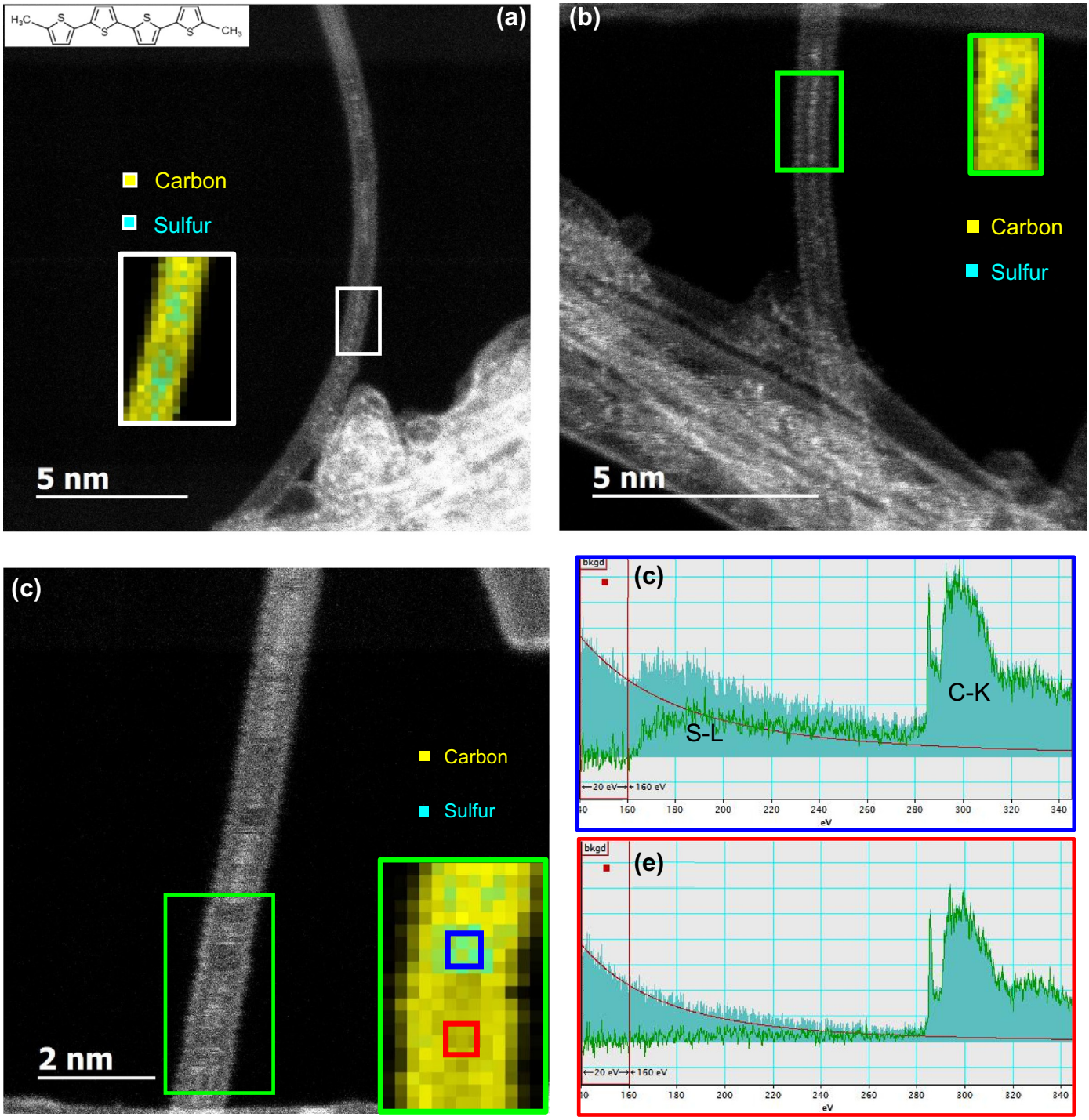


Fig. 1. ADF-STEM images of a 4T@NT09 nanotubes and superimposed carbon (yellow) and sulfur (green) elemental maps. Two EEL spectra (d,e) extracted from the marked areas showing K edge of carbon (~ 284 eV) and $L_{2,3}$ edge of sulfur (~165–220 eV) only in (d). Inset in a) Structure of 4T. (A colour version of this figure can be viewed online.)

upshift of G-band position (named renormalization effect) [26] whatever the kind of doping (n or p type) [25,26].

Finally, for all kind of tubes, once ρ_c is determined, the Fermi level shift can be estimated for weak charge transfer with the following equation, adapting the equation below from Ref. [27]:

$$\Delta E_F(eV) = 51.77 \times \rho_c \times d(nm) \quad (2)$$

where d is the CNT diameter.

Therefore, a careful analysis of the Raman LO G-band after 4T encapsulation is a powerful tool to investigate the CT and the Fermi level shift.

Fig. 2 displays the high energy modes of the pristine CNT (black curves) and 4T@NT nanosystems (blue curves) for different CNT diameters measured at different excitation wavelengths. Other spectra are shown in Fig. 3 of SM. The spectra exhibit the G-bands of the nanotubes (G^- and G^+ lying from 1500 to 1595 cm^{-1}) and the C=C stretching vibrations of the confined 4T (around 1440-1530 cm^{-1}).

We can observe significant changes both in position (inset Fig. 2) and profile after 4T encapsulation. It is worth to mention that the magnitude and the direction (upward or downward) of the G-band shifts strongly depend on the CNT diameter (Inset Fig. 2 and Fig. 4 of SM). Fig. 3 displays the relative G^+ band shifts of the hybrid systems with respect to pristine Sc_CNT as a function of several excitation wavelengths for the three different CNT diameters (NT09, NT14 and NT17) considered in this work. This G^+ band corresponds to the LO mode of Sc_CNT. We can clearly observe a significant downshift for small diameter tubes (NT09, blue circle), consistent with a static effect (change in a lattice spacing) due to an electron transfer (E_LT) from the 4T. In contrast, larger diameter tubes (NT14 and NT17, wine triangle and black square respectively) exhibit a slight upshift, consistent with a dynamic effect (renormalization).

The Raman G-bands are very sensitive not only to charge transfer but also to different environmental effects such as temperature [28,29], strain [28,30,31] and pressure [32]. However, these effects shift the G^+ band in the same direction independently on the CNT diameter, unlike the results displayed on Fig. 3. In addition, no G^+-band shift has been reported for encapsulated molecules giving rise to van der Waals interactions with CNT [33,34]. Therefore, the G^+ band behavior for the three diameters under investigations and for all excitation wavelengths are interpreted in terms of E_LT from the confined 4T to the host CNT, neglecting all other effects.

For small diameter tubes (NT09), according to equation (1), shifts in the range from $-0.28\,cm^{-1}$ to $-1.6\,cm^{-1}$ correspond to $\rho_c \sim (1.1 \pm 0.7) \times 10^{-3}$. Considering then a length of the 4T molecule around 2 nm and calculating the number of carbon atoms in a CNT of the same length with a diameter of 9 Å, this value suggests $\rho_{4T} = 0.25 \pm 0.15$, ($\rho_{4T}$ is the number of electron withdrawn from one 4T molecule), assuming that only one 4T molecule is inserted into a NT09 section [11]. Considering equation (2), the Fermi level shift is $\Delta E_F = 0.05 \pm 0.03$ eV for 4T@NT09.

Furthermore, an important amplification of the downshift for excitation wavelengths between 488 and 521 nm is evidenced. As the optical absorption of the confined 4T molecules lies in this energy range, we can reasonably assume an additional photo-induced CT, leading to a larger G-band downshift

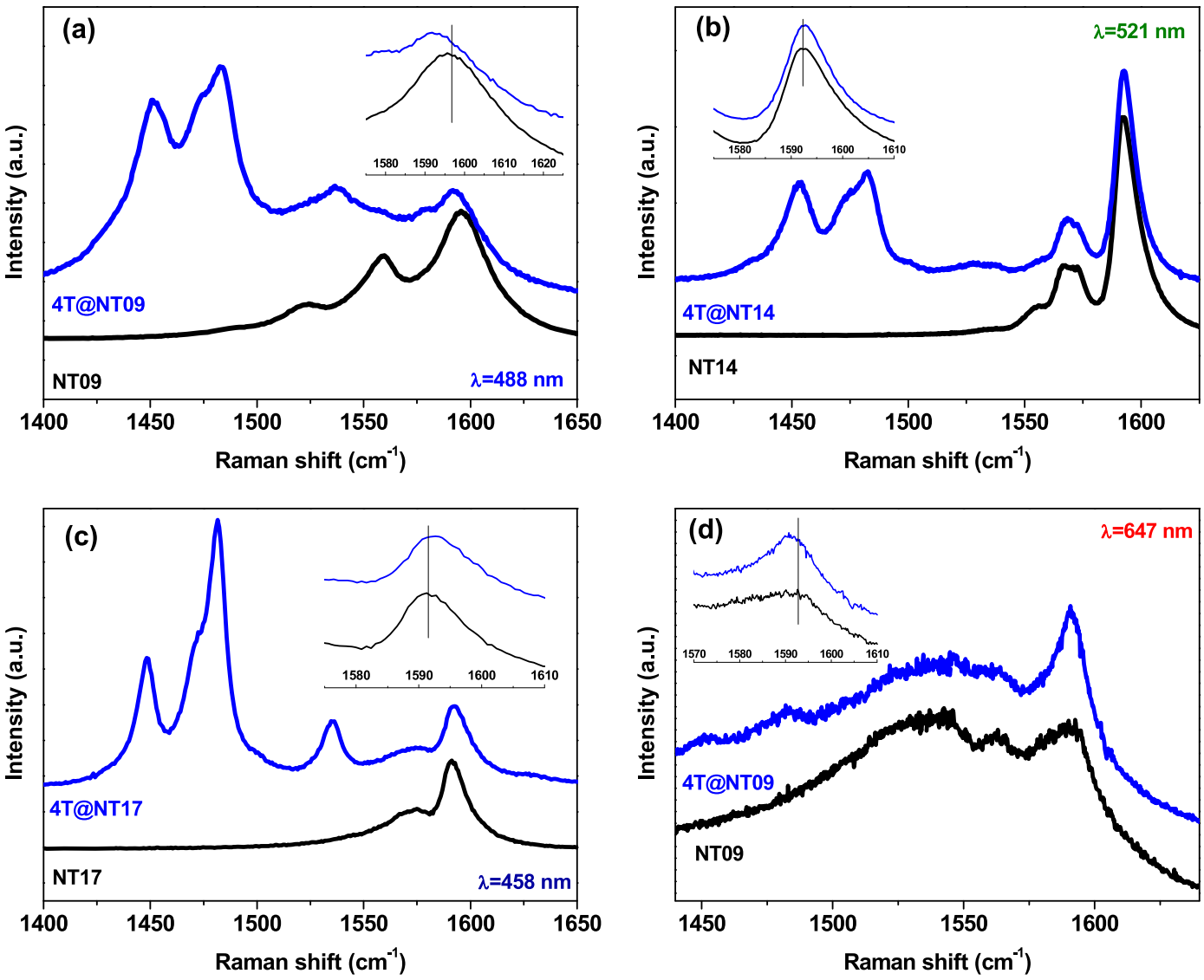


Fig. 2. Raman spectra of pristine (black curve) and hybrid (blue curve) nanotubes of different diameters excited at different excitation wavelengths. Hybrid spectra are offset for clarity. (A colour version of this figure can be viewed online.)

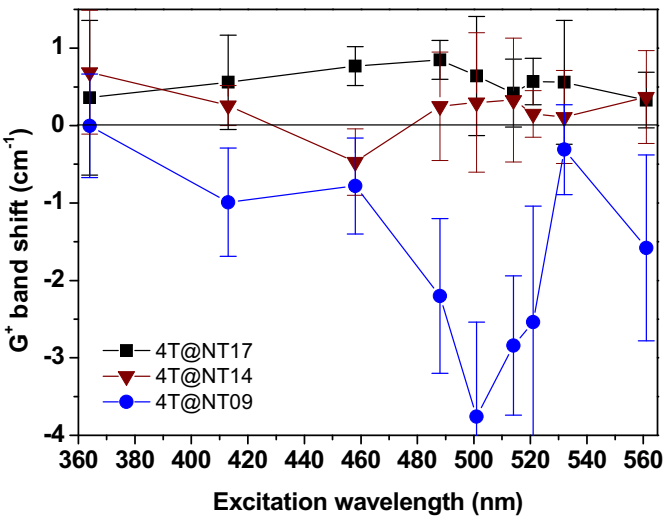


Fig. 3. Raman G^+-band shifts of Sc_CNT after 4T confinement as a function of the excitation wavelength for 4T@NT17 (black square), 4T@NT14 (wine triangle) and 4T@NT09 (blue circle). (A colour version of this figure can be viewed online.)

(from $-2.2\,cm^{-1}$ to $-3.7\,cm^{-1}$), corresponding to ρ_c~$(3.2 \pm 0.8) \times 10^{-3}$ and $\rho_{4T} = 0.73 \pm 0.17$. Here, $\Delta E_F = 0.15 \pm 0.04$ eV for 4T@NT09 at the molecule resonance. This photo-activated CT has been observed with porphyrin molecules deposited on the outer surface of double walled carbon nanotubes [35]. Then, the redox state of the molecule under light irradiation is assumed to be stable overs hours.

For larger diameter tubes (NT14 and NT17), the slight upshift (roughly constant over the excitation wavelength range) indicates that dynamic effects dominate the G-band behavior. Considering calculations on graphene [23], on individual semiconducting CNT [26] or measurements on an ensemble of CNT [36], the magnitude of the upshifts observed on Fig. 3 from $+0.11\,cm^{-1}$ to $+0.37\,cm^{-1}$ (for NT14) can be explained by an E_LT such as ρ_c~$(0.6 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ and $\rho_{4T} = 0.10 \pm 0.05$ (assuming that two 4T molecules are inserted in the CNT section of such a diameter [11]). The Fermi level shift is then estimated as $\Delta E_F = 0.045 \pm 0.025$ eV for 4T@NT14.

Thus, for S_CNT, the E_LT, seems more important for small diameter (NT09) with respect to larger tubes (NT14), in good agreement with our DFT calculations (Fig. 5, SM).

3.2.2. Hybrid systems with metallic nanotubes

For metallic CNT, a Kohn anomaly (vibrations are partially screened by electrons [21]) due to EPC, strongly reduces the LO frequency and changes the profile of the mode. This coupling, between the electronic continuum and the discrete vibrational states, induces for the LO mode an asymmetric Breit-Wigner-Fano (BWF) line shape [37] (green cross of Fig. 4), described by the following equation [37,38]:

$$I(\omega) = I_0 \frac{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/q\Gamma]^2}{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/\Gamma]^2} \quad (3)$$

where $1/q$ measures the strength of the interaction, ω_{BWF} is the peak frequency at maximum intensity I_0 and Γ the spectral width.

Upon CT, the G^- band frequency and lineshape of metallic CNT are significantly modified.

Fig. 4 displays the Raman G bands of NT14, NT14 defective nanotube (NT14_D, D stands for defect), and 4T@NT14_D using a red excitation wavelength (660 nm), allowing to probe M_CNT [38]. The defective CNT (NT14_D) are not annealed after the purification step, giving rise to several functional groups (C–OH, C=O, COOH …) remaining at their outer surface.

The BWF line shape of the Raman G^--band observed for non-defective tubes (green cross) and signing an important EPC [38], is strongly modified for defective nanotubes (black open circle). Considering that surface defects induce a p-type doping of the tube [39], the downshift of E_F weakens the EPC, thus upshifting the G^- modes [26]. After 4T encapsulation (blue triangle), the peculiar BWF profile is recovered. This phenomenon is interpreted as a consequence of E_LT from the confined molecule to the nanotube, shifting back E_F (balancing out the p-type doping from defects) and reducing the phonon energy by a strengthening of the EPC. This is another clue emphasizing the CT from 4T encapsulation to metallic CNT.

The next step is to obtain a quantitative information on the CT between the encapsulated 4T and CNT from the G-band shifts. To this aim, we compare our experimental results to theoretical models developed either for graphene [23] and/or metallic CNT [26,27,36,40]. Some of these calculations are combined to measurements on individual CNT [26,27,40] or an ensemble of CNT [36]. It is worth to mention that, fortunately, the CT estimation from our data does not strongly depend on the chosen model.

Several Raman spectra of metallic NT14 and 4T@NT14 samples recorded with different excitation wavelengths (633, 638, 647 and 660 nm) have been fitted using a BWF equation (Fig. 6 SM) to study the coupling after 4T encapsulation. The fitting parameters (Fig. 5) for the different excitation wavelengths evidence a weakening of the EPC after 4T encapsulation as the coupling factor $-1/q$ decreases from -0.20 down to -0.10, concomitant with a G^--band upshift $\Delta\omega_{BWF}$ of around $3\,cm^{-1}$ in average and a narrowing of the peak width Γ for about $4\,cm^{-1}$. All modifications are consistent with a weakening of EPC [40].

Considering studies on individual CNT, the frequency shifts suggest an E_LT per carbon atom of CNT of ρ_c~$(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ (ρ_{4T}~0.30 ± 0.07) [26], giving $\Delta E_F = 0.14 \pm 0.03$ eV. Considering now the experimental work by A. Das et al. [36], performed on an ensemble of CNT, the peak widths and the frequency shifts are given as a function of the Fermi level shift. Comparing our values in Fig. 5a (top and bottom) to their data, one can estimate $\Delta E_F = 0.16 \pm 0.4$ eV in our 4T@NT14, giving rise to ρ_c~$(2.3 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ and $\rho_{4T} = 0.32 \pm 0.03$. Finally, it is worth

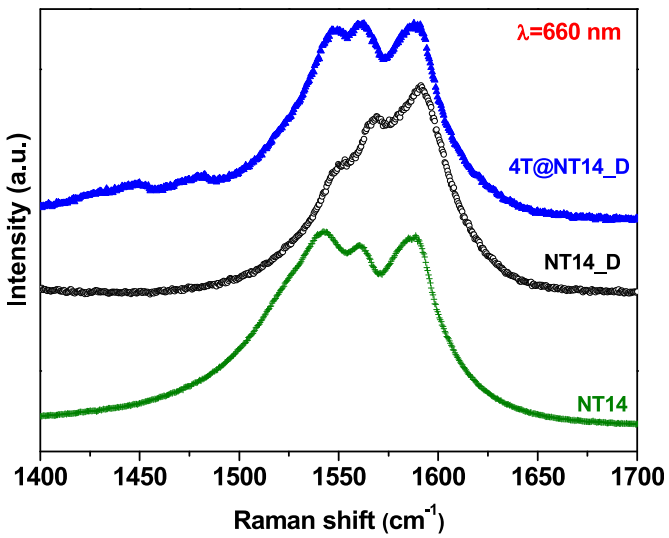


Fig. 4. Raman spectra of annealed M_CNT14 (green cross), defective CNT14_D (open circle) and hybrid 4T@NT14_D (blue triangle).

mentioning that the decrease by a factor of 2 of the coupling parameter $-1/q$ (Fig. 5a, middle) has been already observed on individual nanotube of similar diameter (1.2 nm) and associated to a Fermi level shift ΔE_F~0.2 eV, in rather good agreement with our measurements.

We also investigate the G^--band (metallic LO mode) behavior undergoing the EPC and exhibiting a BWF line shape to probe metallic small diameter NT09. The situation is significantly different from the case of NT14 for at least two reasons: i) to probe metallic NT09, excitation wavelengths in the 450–550 nm range are required, corresponding to the absorption window of the 4T (leading to resonance conditions of the confined molecules); ii) the gap opening due to CNT curvature [41,42] is no longer negligible [27].

Fitting the Raman modes for both pristine CNT and hybrid system 4T@NT09 (Fig. 7 SM), we calculate $-1/q$, $\Delta\omega_{BWF}$ and Γ. Fig. 5b displays the fitting parameters as a function of the excitation wavelengths. Out of the resonance window of the encapsulated molecule, we firstly notice very slight difference between empty NT09 and 4T@NT09, meaning that metallic NT09 are hardly altered by the interaction with the 4T. In contrast, within the resonance window, one can clearly observe after 4T confinement a strong enhancement of the coupling factor $-1/q$, a decrease of Γ and a slight upshift of the frequency whose magnitude depends on the excitation wavelength. Thus, for NT09, the 4T confinement rather strengthens the asymmetry of the EPC. These behaviors are consistent with a significant photo-activated charge transfer as the energy range matches the 4T absorption. According to literature, this suggests that the photo-excited electrons coming from the encapsulated 4T mostly contribute to the asymmetry of the G^--band due to electron-electron interactions [43,44].

3.3. Photoluminescence measurements

Fig. 6 exhibits the photoluminescence excitation (PLE) maps of both NT09 (Fig. 6a) and hybrid 4T@NT09 (Fig. 6b). For this diameter distribution, only one 4T molecule is inserted into a nanotube section. On these PLE maps one can see, after 4T encapsulation, that both E_{22} and E_{11} CNT transition energies (between symmetric van Hove singularities) are shifted. In addition, a significant increase of the photoluminescence intensity is generally observed. Indeed, Fig. 7a shows that the PL intensity ratio derived from Fig. 6 ($I_{4T@NT09}/I_{NT09}$) increases with the nanotube diameter. Note that here the intensities have been normalized by adjusting the absorption intensity on the E_{22} transitions of both samples (Fig. 8 SM). (6, 5) CNT shows an intensity ratio close to unity as its diameter is too narrow to incorporate a 4T molecule. On the contrary, a ~5.5 increase of PL intensity is observed for the (9, 4) nanotube. This shows that the encapsulation of 4T molecules allows to tune the emission properties of these small diameter CNT. This behavior has also been observed for ferrocene or alkane encapsulation [45,46]. Moreover, a similar diameter dependence of the PL intensity was already observed when nanotubes undergo a strong external electric field [47]. Larger diameter tubes with smaller bandgap would be more altered as their exciton binding energy is reduced. In our case, the increase of the intensity could be explained by the weak electron transfer from the confined 4T molecule to the CNT compensating the natural p-type doping of pristine nanotubes due to curvature [48] and/or defects [49]. Thus, the charge transfer moves back the Fermi level closer to its expected position for "perfect" tube [45], increasing the PL efficiency when the size of the nano-container increases. The maximum PL intensity is reached for an optimized tube diameter of 0.92 nm, here (9,4). The following

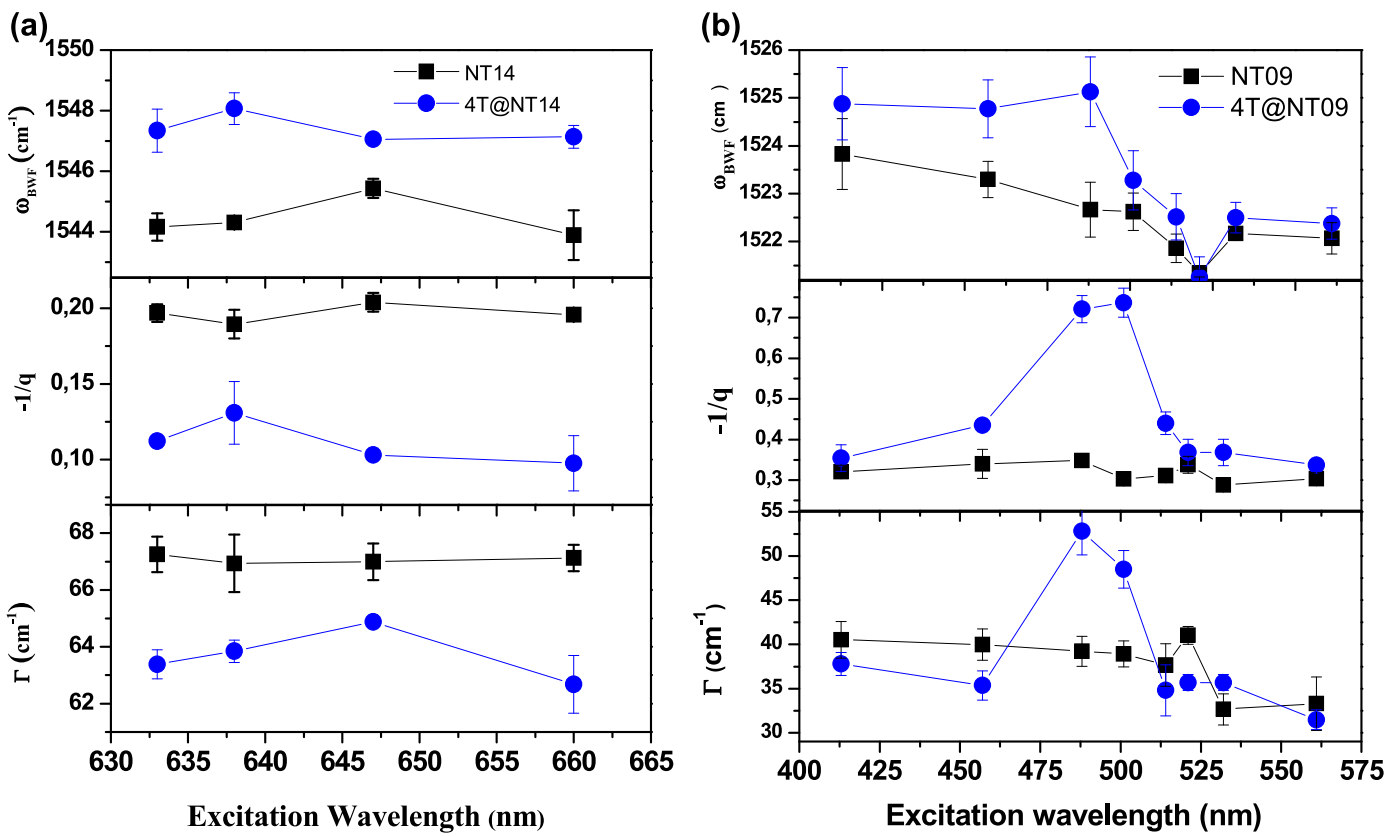


Fig. 5. a) ω_{BWF} (top), $-1/q$ (middle) and Γ (bottom) values for NT14 (black square) and 4T@NT14 (blue circle) as a function of excitation wavelengths. b) ω_{BWF} (top), $-1/q$ (middle) and Γ (bottom) values for NT09 (black square) and 4T@NT09 (blue circle) as a function of excitation wavelengths. (A colour version of this figure can be viewed online.)

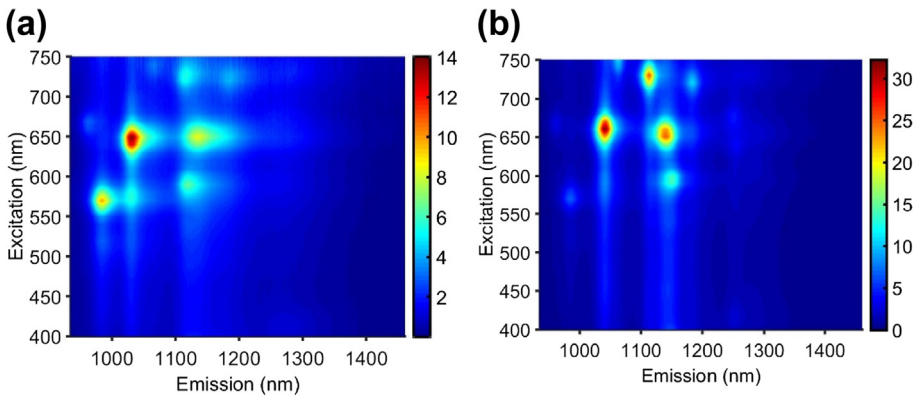


Fig. 6. PL signal intensity versus emission (x-axis) and excitation (y-axis) of NT09 (a) and 4T@NT09 (b).

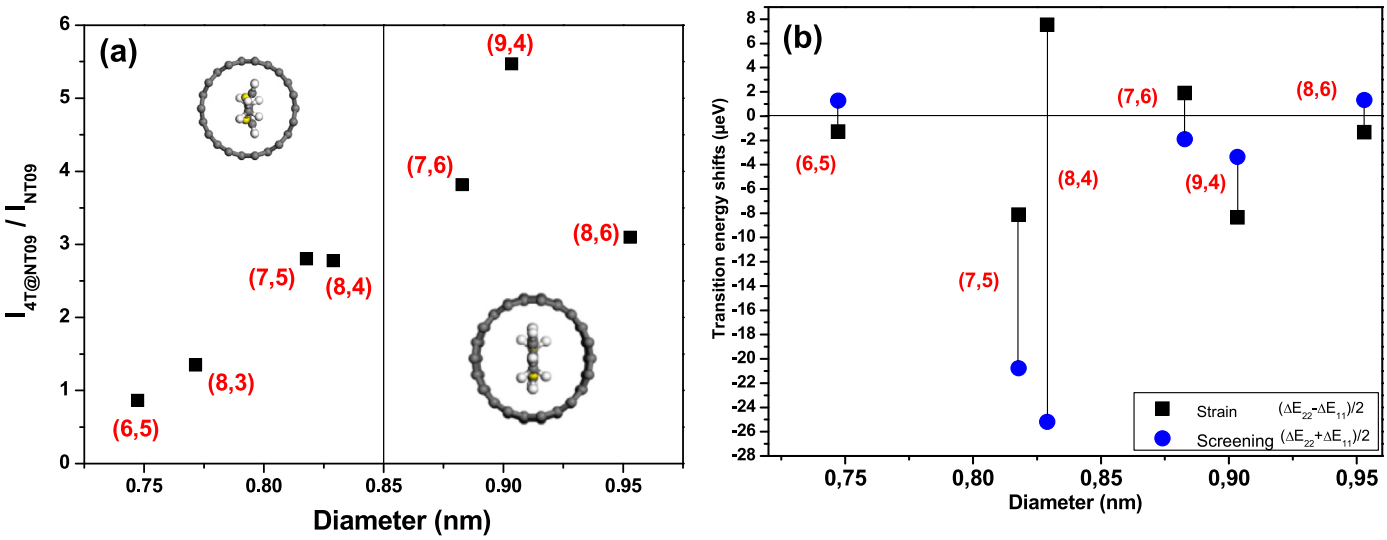


Fig. 7. a) PL intensity ratio between 4T@NT09 and NT09 as a function of CNT diameters b) Mechanical and electronic contributions of the PL energy shifts for 4T@NT09 with respect to NT09.

drop for the (8,6) nanotubes can be interpreted with two hypothesis 1) a progressive negative charge transfer from 4T after natural p doping compensation or 2) a change of chromophore environment, 4T favoring π-type interaction with the nanotube walls when its diameter increases. As mentioned above, both E_{22} and E_{11} transitions of filled nanotubes are shifted with respect with empty nanotubes.

Fig. 9 of SM displays the energy shifts of the E_{22} (blue square) and E_{11} (red circle) for 4T@NT09 with respect to NT09. It shows that (7,5) and (8,4) nanotubes exhibit red shifts up to 30–40 meV. These behaviors have been also observed when asymmetric dyes molecules or alkanes are encapsulated in small diameter nanotubes [2,46]. Among the potential origins of these shifts, mechanical strain and dielectric screening have to be considered. Moreover, it turns out that mechanical strain leads to energy shifts with the same amplitude but with opposite signs for the E_{11} and E_{22} transitions [50]. Furthermore, if one considers that the difference of exciton screening due to the encapsulation of 4T molecules is of the same amplitude and sign for both E_{11} and E_{22} transitions, as it is the case for changes in the surrounding environment, one can separate the contributions of screening and strain (see SM) [51].

Fig. 7b exhibits the results obtained for our small diameter tubes. We can clearly identify two distinct behaviors, considering that the (6,5) nanotube is probably empty because of its narrow diameter preventing molecule encapsulation.

The (7,5) and (8,4) nanotubes undergo both mechanical strain and screening effects whereas larger diameter tubes (from (7,6) to (8,6)) display rather small shifts indicating no important changes with respect to the empty nanotubes. These behaviors are very reasonably assigned to the local structures predicted from DFT calculations and illustrated by two schemes in Fig. 7a. For very small diameter tubes (below 0.86 nm corresponding to minimum diameter allowing 4T encapsulation), the 4T molecule is incorporated but induces constraints on the nanotube and leads to mechanical strains. In contrast, on large diameter tubes, the molecules are located near the center of the tube with only weak mechanical constraints [52]. Moreover, the sign of the strain induced shift depends also on $q = n\text{-}m \bmod(3)$. Therefore, the (7, 5) nanotubes with $q = -1$ and the (8, 4) nanotubes with $q = 1$ should exhibit strain induced shifts with opposite sign [50]. This is exactly what is shown on Fig. 10, thus reinforcing our interpretation.

4. Conclusions

In summary, significant electron transfer from confined quaterthiophene derivatives to single-walled carbon nanotubes is evidenced. The amount of exchanged electrons strongly depends on the nanotube diameter and its metallic or semiconducting

character. In addition, a photo-activated transfer takes place for small diameter tube when the excitation wavelength matches the 4T absorption. Different behaviors are observed for metallic nanotubes with different diameters. For small diameters (NT09), the coupling factor increases within the resonance window of the 4T, featuring a strengthening of the electron-phonon coupling. In contrast, for large diameter tubes, this factor is reduced out of the resonance, consistent with a weakening of the coupling. This charge transfer leads also to an important enhancement of the photoluminescence intensity of small diameter tubes by a factor up to six. This effect is assigned to a n-type doping balancing out the natural p-type doping of small diameter tubes due to defects or σ-π orbital hybridization. This study allows an experimental quantification of the charge transfer from confined quaterthiophene to host carbon nanotube as a function of key parameters such as diameter, and electronic character (metallic or semiconducting) of nanotube.

Acknowledgements

L.A would like to acknowledge F. Neumayer, S. Moyano and G.X. Chan for their helps in Raman measurements. The authors also thanks the IRRAMAN platform of the university of Montpellier for providing access to the Raman apparatus. Y.S. and K.S. acknowledge JSPS KAKENHI (Grant Nos. JP16K05948 and JP16H06333, respectively) for financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.041.

References

[1] E. Gaufrès, N.Y.-W. Tang, F. Lapointe, J. Cabana, M.-A. Nadon, N. Cottenye, F. Raymond, T. Szkopek, R. Martel, Giant Raman scattering from J-aggregated dyes inside carbon nanotubes for multispectral imaging, Nat. Photon. 8 (2013) 72–78, https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.309.
[2] S. Cambré, J. Campo, C. Beirnaert, C. Verlackt, P. Cool, W. Wenseleers, Asymmetric dyes align inside carbon nanotubes to yield a large nonlinear optical response, Nat. Nanotechnol. 10 (2015) 248–252, https://doi.org/10.1038/nnano.2015.1.
[3] M.A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Bártová, C. Hébert, S. Lazar, G.A. Botton, M. Milko, C. Ambrosch-Draxl, Encapsulation of conjugated oligomers in single-walled carbon nanotubes: towards nanohybrids for photonic devices, Adv. Mater. 22 (2010) 1635–1639, https://doi.org/10.1002/adma.200903527.
[4] J. Gao, P. Blondeau, P. Salice, E. Menna, B. Bártová, C. Hébert, J. Leschner, U. Kaiser, M. Milko, C. Ambrosch-Draxl, M.A. Loi, Electronic interactions between "pea" and "pod": the case of oligothiophenes encapsulated in carbon nanotubes, Small 7 (2011) 1807–1815, https://doi.org/10.1002/smll.201100319.
[5] E. Gaufrès, N.Y.-W. Tang, A. Favron, C. Allard, F. Lapointe, V. Jourdain, S. Tahir, C.-N. Brosseau, R. Leonelli, R. Martel, Aggregation control of α-sexithiophene *via* isothermal encapsulation inside single-walled carbon nanotubes, ACS Nano 10 (2016) 10220–10226, https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05660.
[6] L. Alvarez, Y. Almadori, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. Le Parc, J.-L. Bantignies, B. Jousselme, S. Palacin, P. Hermet, J.-L. Sauvajol, Charge transfer evidence between carbon nanotubes and encapsulated conjugated oligomers, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 11898–11905, https://doi.org/10.1021/jp1121678.
[7] K. Yanagi, K. Iakoubovskii, H. Matsui, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Miyata, Y. Maniwa, S. Kazaoui, N. Minami, H. Kataura, Photosensitive function of encapsulated dye in carbon nanotubes, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 4992–4997, https://doi.org/10.1021/ja067351j.
[8] K. Yanagi, K. Iakoubovskii, S. Kazaoui, N. Minami, Y. Maniwa, Y. Miyata, H. Kataura, Light-harvesting function of β -carotene inside carbon nanotubes, Phys. Rev. B 74 (2006), https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.155420.
[9] T. Takenobu, T. Takano, M. Shiraishi, Y. Murakami, M. Ata, H. Kataura, Y. Achiba, Y. Iwasa, Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes, Nat. Mater. 2 (2003) 683–688, https://doi.org/10.1038/nmat976.
[10] L. Alvarez, F. Fall, A. Belhboub, R. Le Parc, Y. Almadori, R. Arenal, R. Aznar, P. Dieudonné-George, P. Hermet, A. Rahmani, B. Jousselme, S. Campidelli, J. Cambedouzou, T. Saito, J.-L. Bantignies, One-dimensional molecular crystal of phthalocyanine confined into single-walled carbon nanotubes, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 5203–5210, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b00168.
[11] Y. Almadori, L. Alvarez, R. Le Parc, R. Aznar, F. Fossard, A. Loiseau, B. Jousselme, S. Campidelli, P. Hermet, A. Belhboub, A. Rahmani, T. Saito, J.-L. Bantignies, Chromophore ordering by confinement into carbon nanotubes, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 19462–19468, https://doi.org/10.1021/jp505804d.
[12] M. Milko, P. Puschnig, C. Draxl, Predicting the electronic structure of weakly interacting hybrid systems: the example of nanosized peapod structures, Phys. Rev. B 86 (2012), https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.155416.
[13] T. Yumura, H. Yamashita, Modulating the electronic properties of multimeric thiophene oligomers by utilizing carbon nanotube confinement, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 5510–5522, https://doi.org/10.1021/jp5006555.
[14] H. Yamashita, T. Yumura, The role of weak bonding in determining the structure of thiophene oligomers inside carbon nanotubes, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 9681–9690, https://doi.org/10.1021/jp301972e.
[15] M. Milko, P. Puschnig, P. Blondeau, E. Menna, J. Gao, M.A. Loi, C. Draxl, Evidence of hybrid excitons in weakly interacting nanopeapods, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 2664–2667, https://doi.org/10.1021/jz401073t.
[16] W. Orellana, S.O. Vásquez, Endohedral terthiophene in zigzag carbon nanotubes: density functional calculations, Phys. Rev. B 74 (2006), https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.125419.
[17] S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon, Chemistry of single-walled carbon nanotubes, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 1105–1113, https://doi.org/10.1021/ar010155r.
[18] T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, S. Iijima, Selective diameter control of single-walled carbon nanotubes in the gas-phase synthesis, J. Nanosci. Nanotechnol. 8 (2008) 6153–6157, https://doi.org/10.1166/jnn.2008.SW23.
[19] B. Kitiyanan, W.E. Alvarez, J.H. Harwell, D.E. Resasco, Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts, Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 497–503.
[20] O. Dubay, G. Kresse, H. Kuzmany, Phonon softening in metallic nanotubes by a peierls-like mechanism, Phys. Rev. Lett. 88 (2002), https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.235506.
[21] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A.C. Ferrari, J. Robertson, Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite, Phys. Rev. Lett. 93 (2004), https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.185503.
[22] M. Fouquet, H. Telg, J. Maultzsch, Y. Wu, B. Chandra, J. Hone, T.F. Heinz, C. Thomsen, Longitudinal optical phonons in metallic and semiconducting carbon nanotubes, Phys. Rev. Lett. (2009) 102, https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.075501.
[23] M. Lazzeri, F. Mauri, Nonadiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer, Phys. Rev. Lett. 97 (2006), https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.266407.
[24] P. Puech, T. Hu, A. Sapelkin, I. Gerber, V. Tishkova, E. Pavlenko, B. Levine, E. Flahaut, W. Bacsa, Charge transfer between carbon nanotubes and sulfuric acid as determined by Raman spectroscopy, Phys. Rev. B 85 (2012), https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205412.
[25] A. Das, A.K. Sood, Renormalization of the phonon spectrum in semiconducting single-walled carbon nanotubes studied by Raman spectroscopy, Phys. Rev. B 79 (2009), https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.235429.
[26] J.C. Tsang, M. Freitag, V. Perebeinos, J. Liu, P. Avouris, Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes, Nat. Nanotechnol. 2 (2007) 725–730, https://doi.org/10.1038/nnano.2007.321.
[27] N. Caudal, A.M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, Kohn anomalies and nonadiabaticity in doped carbon nanotubes, Phys. Rev. B 75 (2007), https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.115423.
[28] D.I. Levshov, Y.I. Yuzyuk, T. Michel, C. Voisin, L. Alvarez, S. Berger, P. Roussignol, J.-L. Sauvajol, Raman probing of uniaxial strain in individual single-wall carbon nanotubes in a composite material, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 16210–16214, https://doi.org/10.1021/jp1040635.
[29] A. Duzynska, M. Swiniarski, A. Wroblewska, A. Lapinska, K. Zeranska, J. Judek, M. Zdrojek, Phonon properties in different types of single-walled carbon nanotube thin films probed by Raman spectroscopy, Carbon 105 (2016) 377–386, https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.064.
[30] B. Gao, L. Jiang, X. Ling, J. Zhang, Z. Liu, Chirality-dependent Raman frequency variation of single-walled carbon nanotubes under uniaxial strain, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 20123–20125, https://doi.org/10.1021/jp809374j.
[31] Z. Liu, J. Zhang, B. Gao, Raman spectroscopy of strained single-walled carbon nanotubes, Chem. Commun. (2009) 6902, https://doi.org/10.1039/b914588e.
[32] A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, A. Aouizerat, A. San Miguel, J.L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, P. Petit, Resonant Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes under pressure, Phys. Rev. B 72 (2005), https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035409.
[33] L. Kavan, L. Dunsch, H. Kataura, A. Oshiyama, M. Otani, S. Okada, Electrochemical tuning of electronic structure of C_{60} and C_{70} fullerene peapods: in situ visible near-infrared and Raman study, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 7666–7675, https://doi.org/10.1021/jp035332f.
[34] S.-K. Joung, T. Okazaki, S. Okada, S. Iijima, Interaction between single-wall carbon nanotubes and encapsulated C60 probed by resonance Raman spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 8118, https://doi.org/10.1039/c000102c.
[35] Y. Chen, G. Royal, E. Flahaut, S. Cobo, V. Bouchiat, L. Marty, N. Bendiab, Light control of charge transfer and excitonic transitions in a carbon nanotube/porphyrin hybrid, Adv. Mater. 29 (2017) 1605745, https://doi.org/10.1002/adma.201605745.

[36] A. Das, A.K. Sood, A. Govindaraj, A.M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, C.N.R. Rao, Doping in carbon nanotubes probed by Raman and transport measurements, Phys. Rev. Lett. 99 (2007), https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.136803.
[37] S.D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp, Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential *G* -band feature of metallic carbon nanotubes, Phys. Rev. B 63 (2001), https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.155414.
[38] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, Optical properties of single-wall carbon nanotubes, Synth. Met. 103 (1999) 2555–2558.
[39] G. Gordeev, A. Setaro, M. Glaeske, S. Jürgensen, S. Reich, Doping in covalently functionalized carbon nanotubes: a Raman scattering study: doping in covalently functionalized carbon nanotubes, Phys. Status Solidi 253 (2016) 2461–2467, https://doi.org/10.1002/pssb.201600636.
[40] H. Farhat, H. Son, G.G. Samsonidze, S. Reich, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Phonon softening in individual metallic carbon nanotubes due to the Kohn anomaly, Phys. Rev. Lett. 99 (2007), https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.145506.
[41] K. Sasaki, H. Farhat, R. Saito, M.S. Dresselhaus, Kohn anomaly in Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes, Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct. 42 (2010) 2005–2015, https://doi.org/10.1016/j.physe.2010.03.007.
[42] M. Ouyang, Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes, Science 292 (2001) 702–705, https://doi.org/10.1126/science.1058853.
[43] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, Adv. Phys. 60 (2011) 413–550, https://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251.
[44] R. Saito, A.R.T. Nugraha, E.H. Hasdeo, N.T. Hung, W. Izumida, Electronic and optical properties of single wall carbon nanotubes, Top. Curr. Chem. 375 (2017), https://doi.org/10.1007/s41061-016-0095-2.
[45] X. Liu, H. Kuzmany, P. Ayala, M. Calvaresi, F. Zerbetto, T. Pichler, Selective enhancement of photoluminescence in filled single-walled carbon nanotubes, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 3202–3208, https://doi.org/10.1002/adfm.201200224.
[46] J. Campo, Y. Piao, S. Lam, C.M. Stafford, J.K. Streit, J.R. Simpson, A.R. Hight Walker, J.A. Fagan, Enhancing single-wall carbon nanotube properties through controlled endohedral filling, Nanoscale Horizons 1 (2016) 317–324, https://doi.org/10.1039/C6NH00062B.
[47] A.V. Naumov, S.M. Bachilo, D.A. Tsyboulski, R.B. Weisman, Electric field quenching of carbon nanotube photoluminescence, Nano Lett. 8 (2008) 1527–1531, https://doi.org/10.1021/nl0800974.
[48] A. Rakitin, C. Papadopoulos, J.M. Xu, Carbon nanotube self-doping: calculation of the hole carrier concentration, Phys. Rev. B 67 (2003), https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.033411.
[49] K. Liu, M. Burghard, S. Roth, P. Bernier, Conductance spikes in single-walled carbon nanotube field-effect transistor, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2494–2496, https://doi.org/10.1063/1.125059.
[50] M. Huang, Y. Wu, B. Chandra, H. Yan, Y. Shan, T.F. Heinz, J. Hone, Direct measurement of strain-induced changes in the band structure of carbon nanotubes, Phys. Rev. Lett. (2008) 100, https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136803.
[51] S.D. Stranks, J.K. Sprafke, H.L. Anderson, R.J. Nicholas, Electronic and mechanical modification of single-walled carbon nanotubes by binding to porphyrin oligomers, ACS Nano 5 (2011) 2307–2315, https://doi.org/10.1021/nn103588h.
[52] A. Belhboub, P. Hermet, L. Alvarez, R. Le Parc, S. Rols, A.C. Lopes Selvati, B. Jousselme, Y. Sato, K. Suenaga, A. Rahmani, J.-L. Bantignies, Enhancing the infrared response of carbon nanotubes from oligo-quaterthiophene interactions, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 28802–28807, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09329.

Résumé : La découverte des nanotubes de carbone en 1991 par Iijima[1] et de leurs propriétés exclusives a ouvert la porte à de nombreux champs d'applications, notamment en électronique, photonique et fluidique. Le contrôle des propriétés électroniques et optiques des nanotubes a rapidement émergé comme un enjeu scientifique de taille. Dans ce contexte, le contrôle du volume interne des nanotubes de carbone via encapsulation d'espèces chimiques est établi comme une stratégie de stabilisation et de modification des propriétés électroniques. Par ailleurs, la nature du dopant et donc du transfert de charge permet le contrôle des propriétés des nanotubes de carbone dans les conditions thermodynamiques ambiantes.[4] Par ailleurs, la position du niveau de Fermi étant susceptible de modifier le taux de recombinaisons radiatives dans les nanotubes de carbone,[7,8] le contrôle précis de celle-ci permet de maximiser le rendement de photoluminescence des nanotubes, ce qui présente un intérêt pour des applications en bio-imagerie.[9–11] Dans ce travail, nous avons réalisé le dopage n et p de nanotubes de carbone avec différentes espèces. Le dopage est mis en évidence par plusieurs types de techniques physiques (spectroscopie, microscopie) à plusieurs échelles (ensemble/objet unique), et les valeurs déduites sont confrontées à des simulations théoriques (Ab Initio). Il a été mis en évidence que le diamètre des nanotubes contrôle l'organisation supra-moléculaire des systèmes hybrides. La relation entre organisation supra-moléculaire et efficacité du dopage est également mise en évidence. Le contrôle du dopage permet en outre de modifier drastiquement les propriétés de photoluminescence des nanotubes de carbone de petits diamètres.

Mots clés : Nanotubes de carbone, spectroscopie Raman, encapsulation, photoluminescence, dopage.

Abstract : Discovery of carbon nanotubes (CNTs) by Iijima in 1991,[1] as well as its unique exclusive properties had opened a wide range of new opportunities in electronics, photonics and microfluidics. Mastering tunability of those properties rapidly emerged as scientific challenge. In this context, controling the filling of inner cavity of nanotubes thanks to encapsulation of chemical species is now established as an efficient strategy of stabilization and modification of intrinsic properties. To go further, the nature of the dopant molecule plays a key role in the mastering of properties in ambient thermodynamic conditions. Moreover as Fermi level position is guessed to play a key role in photoluminescence yield, ability of tuning is of a great interest for infrared bio-imagery.[9,10] In the present work, n and p type doping of carbon nanotube had been completed with different chemical species. Doping is highlited by several physical techniques, at different scales (individual object, macroscopic samples), and confronted to Ab-initio calculation. It has been shown that diameter of nanotubes controls supramolecular organization of hybrids systems. Relation between supramolecular organization and doping efficiency is also suggested. Furthermore doping also implies drastic modification of photoluminescence yield especially in small diameter CNTs.

Key words : Carbon nanotubes, Raman spectroscopy, encapsulation, photoluminescence, doping.