

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MOULOU D MAMMARI DE TIZI-OUZOU**

**FACULTE : DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT : DE PHYSIQUE**

# **THESE DE DOCTORAT**

**SPECIALITE** : PHYSIQUE  
**OPTION** : PHYSIQUE DES MATERIAUX

**Présentée par :**  
**Mourad BERD**

**Sujet :**

**Synthèse, comportement, et caractérisation de nanostructures  
carbonées composites nanotubes/ fullerènes (« peapods »)**

**Soutenu le : 30/05/2013**

Devant la commission d'examen composée de :

<b>M. Mouloud BENAKKI</b>	Professeur (UMMTO)	Président
<b>M. Arezki BENFDILA</b>	Professeur (UMMTO)	Rapporteur
<b>M .Marc MONTHIOUX</b>	Professeur (CEMES. FRANCE)	Co-Rapporteur
<b>M. Mohammed GUERIOUNE</b>	Professeur (U.BM. ANNABA)	Examineur
<b>Mme. Zineb MEKHALIF</b>	Professeur (U.NAMUR. BELGIUM)	Examinatrice
<b>M. Rabah MOKDAD</b>	Professeur (UMMTO)	Examineur

## **Remerciements**

*Ce travail a été effectué au laboratoire de Microélectronique et Nanotechnologies de l'UMMTO en collaboration avec le CEMES- Toulouse de France.*

*J'exprime ma grande reconnaissance à Monsieur **Mouloud BENAKKI**, professeur à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur **Mohammed GUERIOUNE**, professeur à l'UBM d'Annaba, Madame **Zineb MEKHALIF**, professeur à l'Université Namur de Belgique, et Monsieur **Rabah MOKDAD**, professeur de l'UMMTO, pour l'amabilité d'évaluer le manuscrit et le grand intérêt porté à cette thèse.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance à Mon directeur de thèse Monsieur **Arezki BENFDILA**, professeur de l'UMMTO pour la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ces années de thèse, pour ces orientations, conseils et encouragements.*

*Que Messieurs **Marc Monthioux**, directeur de recherche au CEMES- France et **Pascal Puech**, HDR au CEMES, trouvent ici l'expression de ma gratitude sans faille de m'avoir reçu dans leur laboratoire et dans leur équipe, et pour leur participation active à la réalisation de ce travail.*

*Je remercie vivement tous les membres de l'équipe nMat entre autre **Laure Noé**, **Waheed Abdul**, **Victoria**, **David**, pour leurs aide et conseils.*

*Je n'oublierai sans doute pas de remercier les Ramanistes, Monsieur **Antoine Zwick**, **Sébastien** et **David** pour leurs contribution combien décisive pour cette thèse.*

*J'adresse mes remerciements à toute l'équipe du CEMES qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

*J'exprime mes remerciements aux personnes avec qui j'ai travaillé pendant cette thèse.*

\*\*\*\*\*

*Je ne pourrais jamais remercier suffisamment mes parents qui ont su toujours être à mes côtés. Mes frères et sœurs, mon épouse et toute la famille m'ont accordé un soutien moral sans limite. Ce manuscrit leur est dédié.*

# Tables des matières

Préambule .....	7
Chapitre1 : Introduction.....	9
1.1. Les formes allotropiques classiques du carbone .....	9
1.1.1. Le graphite .....	9
1. 1.2. Le diamant .....	10
2. Les nouvelles formes du carbone .....	11
1.2.1. Le graphène .....	11
1.2.2. Les fullerènes .....	12
1.2.3. Les nanotubes de carbone .....	14
1.2.3.1. Structures électroniques des nanotubes de carbone .....	16
Espace réel .....	16
Espace réciproque.....	17
1.2.3.2. Etude de la dispersion.....	20
1.2.3.3. Voies de synthèse .....	24
• Production par arc électrique.....	24
• Production par ablation laser.....	25
• Dépôt chimique catalytique en phase vapeur « CCVD » .....	25
1.2.3. Les petits pois « “Peapods“ » .....	26
1.2.3.1. Synthèse des peapods .....	28
1.2.3.2. Comportement des peapods sous différents traitements .....	29
▪ Comportement sous irradiations électroniques :.....	29
▪ Comportement sous recuit (effet thermique).....	30
▪ Alternative : Effet des LASERS .....	30
Références :.....	32

<b>Chapitre 2 : Techniques de Caractérisation .....</b>	<b>36</b>
<i>2.1. Introduction .....</i>	<i>36</i>
<i>2.2. Spectroscopie Raman .....</i>	<i>36</i>
<i>2.2.1. Approche classique .....</i>	<i>38</i>
<i>2.2.2. Approche quantique .....</i>	<i>40</i>
<i>2.2.3. Différents effets Raman.....</i>	<i>42</i>
<i>2.2.3.1. Effet Raman conventionnel.....</i>	<i>42</i>
<i>2.2.3.2. Effet Raman de résonance .....</i>	<i>42</i>
<i>2.2.3.3. Effet Raman exalté de surface .....</i>	<i>44</i>
<i>2.3. Microscopie électronique à transmission (MET):.....</i>	<i>45</i>
<i>2.4. Spectroscopie d'absorption UV-vis [27] : .....</i>	<i>48</i>
<i>Références .....</i>	<i>51</i>
<b>Chapitre 3 : La Spectroscopie Raman des Nanotubes de Carbone.....</b>	<b>52</b>
<i>3.1. Introduction .....</i>	<i>52</i>
<i>3.2. Concepts de base de la diffusion Raman de résonance .....</i>	<i>53</i>
<i>3.3. La Spectroscopie Raman de résonance des nanotubes de carbone.....</i>	<i>55</i>
<i>3.3.1. Les singularités de van Hove à 1D et le diagramme de Kataura.....</i>	<i>55</i>
<i>3.3.2. Dynamique des réseaux des nanotubes de carbone .....</i>	<i>57</i>
<i>3.4. Spectroscopie Micro-Raman .....</i>	<i>58</i>
<i>3.4.1. Spectre Raman caractéristique d'un nanotube mono-parois SWCNT.....</i>	<i>59</i>
<i>3.4.2. Spectroscopie Raman des nanotubes bi-parois .....</i>	<i>64</i>
<i>Références .....</i>	<i>66</i>
<b>Chapitre 4 : Transformation des peapods en bi-parois par recuit .....</b>	<b>70</b>
<i>4.1. Introduction : .....</i>	<i>70</i>
<i>4.2. Nanotube de carbone hybride : « peapods ».....</i>	<i>71</i>
<i>4.3. Recuit thermique des peapods .....</i>	<i>71</i>

<i>4.4. Préparation des grilles</i> .....	73
<i>4.5. Appareillage</i> .....	74
<i>4.6. Résultats et discussion</i> .....	78
<i>4.7. Conclusion</i> .....	86
<i>Références</i> .....	87
<b>Chapitre 5 : Photo-conversion des peapods en DWCNTs sous UV</b> .....	88
<i>5.1. Introduction</i> .....	88
<i>5.2. Conditions expérimentales</i> .....	90
<i>5.3. Résultats et discussion</i> .....	91
<i>5.3.1. Absorption optique des fullerènes C60</i> .....	91
<i>5.3.2. Transformation des peapods en DWCNTs sous vide dynamique</i> .....	93
<i>5.3.3. Transformation à température ambiante et à l'air libre</i> .....	96
<i>5.3.4. Nature de la photoconversion des peapods en DWCNTs</i> .....	100
<i>5.3.5. Comparaison avec les fullerènes C70</i> .....	103
<i>5.3.6. Discussion du mécanisme de la photoconversion</i> .....	104
<i>5.4. Conclusion</i> .....	105
<i>Références</i> .....	106
<b>Conclusion Générale</b> .....	108

## **Introduction Générale**

Cela fait plus de deux décennies que les nanotubes de carbone (CNTs) suscitent un intérêt croissant de la communauté scientifique de diverses disciplines à l'instar des sciences des matériaux, chimie, physique ou biologie. Des explications à cet intérêt ne manquent pas. Tout d'abord, les nanotubes de carbone possèdent de nombreuses propriétés remarquables, que ce soit du point de vue électronique ou optique, voir chimique et mécanique. Certaines propriétés (résistance mécanique, conductivité électrique et thermique) qui dépassent souvent celles des meilleurs matériaux que nous connaissons.

L'une des plus marquante, est leur aptitude, selon leur diamètre et leur hélicité, à être soit métallique, soit semi-conducteur. Ils sont l'unique matériau dans la nature à posséder cette propriété. Elle est une manifestation frappante du caractère quantique de la matière, la périodicité induite par l'enroulement du graphène sur lui même entraîne une quantification des vecteurs d'ondes électroniques. Elle autorise ou inhibe, selon la chiralité, les états électroniques responsables de la conduction électrique. Cette propriété alliée à leur taille nanométrique, est à l'origine de l'effervescence suscitée dans le domaine de la nanoélectronique.

Le fait que les nanotubes de carbone sont de structures tubulaires, leurs intérieurs peuvent être remplis d'autres éléments, atomes ou molécules, conduisant à la formation de nouveaux matériaux nanostructurés unidimensionnels à l'exemple des peapods C60@SWCNTs, que les parois des nanotubes hôtes protègent de l'environnement extérieur. Ce qui fait d'eux un objet d'étude idéal pour comprendre la physique fondamentale de ses systèmes. Au même moment, le remplissage modifie les propriétés électroniques et de transports des nanotubes hôtes donnant lieu à de nouveaux phénomènes physiques. Ce confinement peut stabiliser des phases qui n'existent pas ailleurs.

Un nanotube de carbone protégé par un autre est la structure des nanotubes de carbone double parois DWCNTs. Les propriétés électroniques et mécaniques des parois internes et externes d'un double paroi, sont similaires à celles des nanotubes mono-paroi, mais les DWCNTs sont plus résistants. Ce qui fait d'eux de bons candidats pour des applications telles que les émetteurs à effet de champ. Encore, les DWCNTs sont des systèmes parfaits pour l'étude des interactions entre deux feuillets de graphène. Les nanotubes internes et externes formant un double paroi peuvent être soit métalliques (2 :3) ou semi-conducteurs (1 : 3). Ainsi, quatre

combinaisons sont possibles M@M, M@S, S@S et S@M suivant la notation des peapods de fullerènes.

L'objet de cette thèse est la synthèse de nanotubes bi-parois à partir de peapods C60@SWCNTs et C70@SWCNTs par irradiation photonique laser. L'objectif est de définir les conditions favorables à la transformation, sans pour autant nuire à la structure des tubes de départ et au même moment apporter un plus de compréhension du mécanisme de cette transformation.

Dans une première partie, nous présenterons les nanotubes de carbone, les fullerènes et les peapods, et leurs propriétés pour expliquer l'intérêt de ce travail, après avoir passé en revue les matériaux carbonés en général.

Les fondements et la théorie de la spectroscopie Raman, de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie UV-vis seront exposés dans la deuxième partie de ce travail, avec un intérêt particulier accordé à la première technique. Ceci sera suivi par une partie qui traite de la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone et les informations qui en découlent.

La quatrième partie sera consacrée à l'étude de la transformation des peapods en double paroi par recuit thermique, visant à tirer l'utilité et l'efficacité de la bande G' pour une ultérieure exploitation.

Et enfin, la dernière partie sera dédiée à la transformation sous vide et à l'air libre à température ambiante des peapods en nanotube double paroi.

## Chapitre1 : Introduction

Dans ce chapitre, nous allons replacer les nanotubes et les peapods dans le contexte des matériaux carbonés, afin d'en mieux souligner les particularités. Nous aborderons ensuite leurs propriétés remarquables, qui suscitent un intérêt particulier au sein de la communauté scientifique et industrielle au cours de ces dernières décennies.

### 1.1. Les formes allotropiques classiques du carbone

Le carbone est présent sur terre depuis la formation de celle-ci, il occupe une place de choix : il forme le squelette architectural des composés organiques sur lesquels reposent le monde du vivant. Le carbone (symbole C) est le premier élément dans la famille des cristallogènes. Il a pour numéro atomique  $Z=6$ , une masse atomique  $M=12$  g/mole et une structure électronique dans l'état fondamental  $1s^2 2s^2 2p^2$ . C'est un élément tétravalent qui a la particularité de former des complexes moléculaires d'une grande stabilité.

Le carbone, un élément caméléon, n'a pas fini de nous surprendre. De nouvelles formes moléculaires ont été découvertes et d'autres sont envisageables. Il est connu depuis l'antiquité sous deux formes allotropiques minérales : le graphite et le diamant.

#### 1.1.1. Le Graphite

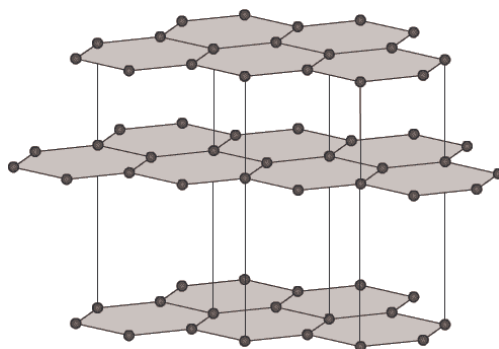
Le graphite est la forme allotropique la plus connue du carbone. Les atomes de carbone dans le graphite sont liés par des liaisons covalentes avec trois atomes voisins d'un même plan placés sur un réseau hexagonal à la manière d'un nid d'abeilles. Ces plans sont appelés « graphènes » ou feuilles de graphène. Les atomes de ces plans sont hybridés  $sp^2$ . Les vecteurs de base d'un graphène « a » et « b » sont identiques  $a = b = 0.2456 \text{ nm}$  ( $2.456 \text{ \AA}$ ) et la distance interatomique (distance entre deux proches voisins) est de  $0.1418 \text{ nm}$  ( $1.418 \text{ \AA}$ ).

Le graphite présente deux structures, hexagonale avec un empilement ABAB et rhomboédrique avec un empilement ABCABC. Le vecteur de base dans la direction perpendiculaire au graphène est  $c = 0.6694 \text{ nm}$  ( $6.694 \text{ \AA}$ ) dans le cas de la structure hexagonale du graphite et la distance inter-planaire (inter-feuillet) est  $c/2$ . voir la Figure 1.1

Les liaisons inter-planaires sont de type de Van der Waals et expliquent l'existence de plans de clivage responsables de la relative fragilité d'une mine de crayon.

Si l'empilement est de type ABAB, on obtient du graphite rhomboédrique, une phase métastable de la forme hexagonale. Si l'empilement est désordonné, la distance inter-planaire augmente jusqu'à une valeur de 0.344nm (3.44 Å) et on parle alors de graphite turbostratique.

Le carbone est tétravalent, les quatre électrons de valence se répartissent dans les orbitales 2s, 2p, dont les énergies sont assez proches. Dans sa structure hexagonale, il n'est lié de manière covalente qu'à trois atomes voisins. Les orbitales moléculaires de ces liaisons sont de type  $sp^2$  c'est-à-dire que chaque électron liant se trouve dans un état combinant une orbitale 2s et deux orbitales 2p. Le quatrième électron de valence, initialement dans l'orbitale  $2p_z$  qui est orthogonale aux plans graphitiques forme alors des liaisons  $\pi$  faiblement délocalisées avec ses voisins du même plan. Ce dernier électron peut donc participer à la conduction électrique du graphite, mais essentiellement à l'intérieur d'un plan. Le graphite est de ce fait un conducteur anisotrope.

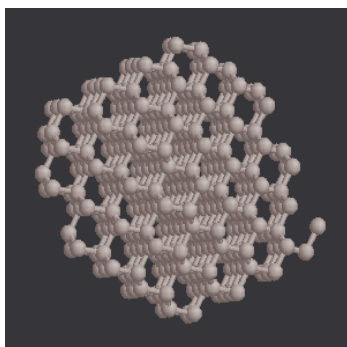


**Figure 1.1 :** *Graphite hexagonal : Empilement ABAB*

### 1. 1.2. Le diamant

Depuis la nuit des temps le diamant n'a cessé de fasciner les hommes, il est synonyme de beauté et d'éternité. Il se forme à l'intérieur de la terre, généralement entre 150 et 200 km de profondeur, là où ses conditions de stabilité sont réunies (un millier de degré Celsius et plusieurs gigapascals) [1].

Le diamant est la seconde forme allotropique compacte du carbone. Il possède une structure cubique à faces centrées. Dans le diamant, les atomes de carbone sont en état d'hybridation  $sp^3$ , et donc tétravalents. Contrairement aux cas du graphite, tous les électrons de valence sont impliqués dans des liaisons covalentes, donc le diamant est isolant électrique. En revanche, c'est le meilleur conducteur thermique connu, avec une conductivité thermique cinq fois supérieure à celle du cuivre [2]. Le diamant possède également des propriétés mécaniques uniques puisqu'il est le plus dur des matériaux naturels.



**Figure 1.2 :** *Structure du diamant cubique*

## 2. Les nouvelles formes du carbone

### 1.2.1. Le graphène

Le graphène est un cristal bidimensionnel d'atomes de carbone, c'est un plan de graphite isolé. Il possède donc une structure hexagonale avec des liaisons de type  $sp^2$ . Jusqu'à récemment, il était juste un objet théorique, servait notamment de modéliser les propriétés des nanotubes. Depuis quelques années, des techniques expérimentales permettent de l'isoler et donc de l'étudier expérimentalement [3-6].

Léger, transparent, 100 fois plus résistant que l'acier, plus conducteur que le cuivre, très bon conducteur thermique. Le graphène, nouvelle forme du carbone obtenue par les lauréats du prix Nobel de physique 2010, est promis à de multiples applications. Il est devenu en l'espace de quelques années la coqueluche de nombreux laboratoires à travers le monde, qui ont mis en évidence ses propriétés électriques, mécaniques et optiques très prometteuses.

Jusqu'en 2004, les scientifiques étaient persuadés qu'obtenir une couche stable de carbone monoatomique était impossible. A. Geim et K. Novoselov ont démontré le contraire, avec une méthode très simple, ils ont extrait des feuillets de graphène d'un cristal de graphite, en les exfoliant à l'aide d'un ruban adhésif, puis en les déposant sur du silicium. Ils ont même réussi à faire les premières mesures électriques. Depuis 2005, les études sur le graphène ont explosé et plusieurs méthodes ont été proposées.

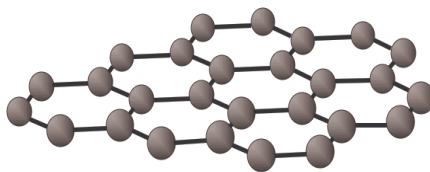


Figure 1.3 : Graphène

### 1.2.2. Les fullerènes

Depuis 1985 et les expériences de R.E. Smalley, H. Kroto et R.F. Curl visant à reproduire en laboratoire les conditions régnantes dans l'espace interstellaire, et ainsi de tenter de synthétiser les molécules organiques observées dans la constellation d'Orion dès 1960, une troisième forme allotropique du carbone a fait son apparition : le fullerène  $C_{60}$  [7].

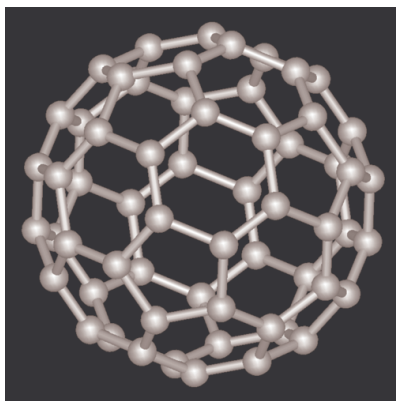
A la fin des années 70, Peter Wiles et John Abrahamson décrivent des feuillets de carbone enroulés ensemble. Ces structures étaient produites en même temps que des fibres dans un arc électrique généré entre deux électrodes de graphite.

Bien que l'icosaèdre tronqué soit connu depuis l'antiquité comme l'un des solides d'Archimède et décrit à la renaissance par Piero de la Francesca, la conceptualisation d'une cage entièrement constituée d'atomes de carbone arrangés en hexagones et pentagones ne fut réalisée par David Jones qu'en 1966.

La première mention de la molécule de  $C_{60}$  en tant que molécule stable fut faite par E. Osawa et Yoshida qui, en 1970 et 1971, tentèrent une description théorique de cette nouvelle et hypothétique structure. C'est quelques années plus tard que les niveaux d'énergie HOMO et LUMO du  $C_{60}$  furent calculés la première fois par la méthode de Hückel par les physiciens russes Bochvar et Gal'pern en 1973 [8].

Il va falloir attendre 1985 pour qu'enfin le concept théorique de la molécule de  $C_{60}$  prenne forme dans la réalité physique et c'est Harry Kroto de l'Université de Sussex (Angleterre) en collaboration avec l'équipe du professeur Smalley et Bob Curl à Houston (U.S.A.) qui parvint à synthétiser et à caractériser la molécule de  $C_{60}$  [7], baptisée plus tard Buckminster fullerène en hommage à l'architecte Buckminster Fuller. Celui-ci est surtout réputé pour la conception des dômes géodésiques et introduisit dans un brevet, en 1954, une structure formée par un icosaèdre tronqué décrivant une cage sphéroïdale constituée par l'arrangement de 12 pentagones et 20

hexagones. Bien que découverts dès 1985, les  $C_{60}$  n'ont commencé à être étudiés de manière intensive qu'à partir de 1989. En effet, la mise au point d'un procédé de synthèse permettant de produire ces objets en quantités macroscopiques [9] a permis des études de ce matériau touchant à diverses branches de la physique du solide.



**Figure 1.4 :** *Le fullerène  $C_{60}$*

Dans ces structures, chaque atome de carbone a trois voisins comme dans le cas du graphite, mais du fait de la courbure, les liaisons ne sont pas purement de type  $sp^2$ . Elles sont en fait un mélange  $sp^2$  et  $sp^3$ . Grâce à leur symétrie et à ce type de liaisons, les fullerènes  $C_{60}$  ont un module d'incompressibilité supérieur à celui du diamant [10,11], et ce malgré leur structure creuse donc peu dense.

Avec leur taille de l'ordre de quelques nanomètres, les fullerènes deviennent membre de la famille des nanomatériaux. Il se situe à la frontière entre la molécule et les matériaux massifs, ce qui fait de lui un bon objet mésoscopique et dont les propriétés dépendent de leurs tailles et de leurs environnements. Dans le cas des fullerènes, tous les atomes sont en surface avec un vaste espace à l'intérieur de la molécule. On pourra donc avoir recours à l'intercalation pour modifier les propriétés des fullerènes [10,11, 12].

A température et pression ambiante, les molécules de  $C_{60}$  cristallisent sur un réseau cubique à faces centrées (dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ). Dans une phase plastique, les  $C_{60}$  sont liés par des interactions de van der Waals. Dans cette phase, les  $C_{60}$  subissent des mouvements de réorientations rapides, qui donnent lieu à des composantes quasi-élastiques dans les spectres de diffusion inélastique des neutrons [13 14].

Les forces de rappel entrant en jeu dans les vibrations intra-moléculaires (des vibrations au cours desquelles les cages de  $C_{60}$  subissent une déformation périodique) sont issues principalement des liaisons covalentes entre les atomes de carbone à la surface des  $C_{60}$ , alors que les vibrations intermoléculaires impliquent des forces découlant des interactions de van der Waals entre cages, beaucoup plus lâches. Ces valeurs de forces expliquent que les deux groupes d'excitations apparaissent dans des domaines de fréquences distincts et séparés par une zone de gap ne permettant pas de couplage entre les modes. En ce sens, le cristal de  $C_{60}$  dans sa phase cubique est un cristal moléculaire modèle [14].

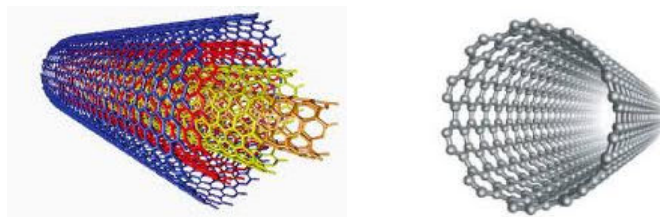
### 1.2.3. Les Nanotubes de Carbone

Lors d'une tentative de synthèse à grande échelle de fullerènes  $C_{60}$  en 1991, S.Iijima [15] observa la suie prélevée dans son réacteur en microscopie électronique à transmission, et y distingua de longues structures enchevêtrées, ne contenant que du carbone. Bien que des structures appelées fibres de carbone étaient déjà connues à cette époque et largement utilisées dans l'industrie, ces nouvelles structures différaient notablement des fibres car elles ne présentaient pas de plans de graphène perpendiculaires à l'axe de la fibre. Il s'agissait donc d'une autre structure, dans laquelle des plans de graphène s'enroulent de manière à former des tubes (Figure 1.5). Cette première observation a mis en évidence des nanotubes de carbone multi-parois. Les nanotubes de carbone multi-parois sont constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns sur les autres. La structure mono-paroi des nanotubes de carbone a été observée en 1993 [16,17]. Structurellement, on peut voir un nanotube comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même (Figure 1.6), de manière à former un tube dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Les extrémités des tubes sont généralement fermées par des demi-fullerènes.

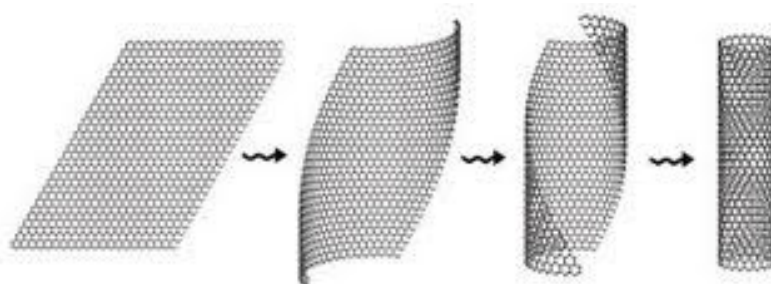
Bien que les atomes de carbone y soient engagés dans des cycles aromatiques (à cinq ou six atomes), les petits rayons de courbure mis en jeu tant dans les fullerènes que dans les nanotubes de carbone contraignent les angles de liaisons, au point que celles-ci n'étant plus dans un même plan pour un même atome, l'hybridation de ce dernier perd une partie de son caractère  $sp^2$  au profit d'un  $sp^3$ , dans une proportion qui décroît en raison inverse du rayon de courbure [19].

L'originalité de ce matériau réside tout d'abord dans son rapport d'aspect : son diamètre est nanométrique, mais sa longueur peut être micrométrique, millimétrique, voir centimétrique. Cela induit que les états électroniques sont quantifiés le long de la circonférence, mais continus le long de l'axe du tube. Il s'agit donc d'un matériau unidimensionnel. Ainsi, sauf interaction

importante avec le substrat, la position le long de la circonférence n'a aucune pertinence, et seule la position le long de l'axe est à considérer.



**Figure 1.5 :** Représentations schématiques d'un nanotube de carbone multi-parois (MWCNT) à gauche et d'un nanotube de carbone mono-parois (SWCNT) à droite. Les SWCNTs sont des cylindres creux de diamètre compris entre 1 et 2 nm et dont la paroi est uniquement composée d'atomes de carbone. La paroi des MWCNTs est composée de plusieurs graphènes. Le MWCNT représenté à gauche est constitué de quatre parois disposées de façon concentrique. (image : ref : [18])



**Figure 1.6 :** Exemple d'enroulement d'un feuillet de graphène pour former un tube (image : ref. [18]). La symétrie d'un graphène étant d'ordre 6, la structure finale du nanotube de carbone dépend de la direction selon laquelle on enroule ce plan.

### 1.2.3.1. Structures électroniques des nanotubes de carbone

#### Espace réel

Les propriétés électroniques des nanotubes peuvent être aisément déduites de celle du graphène. Rappelons pour cela que la structure des nanotubes de carbone peut être obtenue à partir d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même à condition que les atomes qui se superposent à la jointure du tube soient équivalents dans le réseau de Bravais du graphène, de façon à ne pas détruire la périodicité du réseau. On peut donc définir un vecteur  $\vec{C}_h$ , rejoignant deux atomes dans la structure du graphène, qui définira la circonférence du tube (Figure 1.7). Le vecteur  $\vec{C}_h$  peut être décomposé sur les vecteurs de base du réseau de Bravais du graphène  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ . Ces vecteurs sont donnés dans la base  $(\vec{x}, \vec{y})$  par

$$\vec{a}_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad ; \quad \vec{a}_2 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right)$$

On obtient ainsi deux indices  $n$  et  $m$  tels que

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Les indices  $n, m$  sont appelés les indices chiraux du nanotube. Le couple  $(n, m)$  définit l'hélicité du nanotube et identifie parfaitement sa structure. Il existe deux groupes d'indices pour lesquels les tubes sont dit achiraux, ce sont les tubes armchairs (fauteuils en français)  $n = m$  et les tubes zig-zag  $m = 0$ . Le troisième groupe d'indices tel que  $n \neq m$  définit les tubes chiraux (Figure 1.8).

L'angle  $\theta$  formé entre le vecteur chiral  $\vec{C}_h$  et le vecteur de base  $\vec{a}_1$  traduit l'enroulement du plan de graphène [20]. Il est donné par :

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}$$

On peut aussi exprimer le diamètre du nanotube  $d_t$  en fonction de ses indices chiraux :

$$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

Où  $a = |\vec{a}_i| \approx 0.25nm$  est la norme des vecteurs unitaires, vecteurs de base de la cellule élémentaire du graphène.

Définissons maintenant le vecteur de translation  $\vec{T}$  parallèle à l'axe du tube (et donc perpendiculaire au vecteur chiral) qui, avec le vecteur chiralité  $\vec{C}_h$ , définissent la cellule élémentaire du nanotube.

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2$$

La relation de perpendicularité :

$$\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$$

nous permet d'en déduire les expressions de  $t_1$  et  $t_2$  :

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}$$

$$t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}$$

Où  $d_R$  est le plus grand commun diviseur (PGCD) des nombres  $(2n + m)$  et  $(2m + n)$ .

Comme les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  définissent la cellule élémentaire du graphène, et les vecteurs  $\vec{C}_h$  et  $\vec{T}$  définissent la cellule élémentaire du nanotube, on peut alors calculer le nombre  $N$  d'hexagones :

$$N = \frac{|\vec{C}_h \wedge \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R}$$

Chaque hexagone contient 2 atomes de carbone, il y a donc  $2N$  atomes de carbone dans la cellule élémentaire du nanotube de carbone. On remarque que plus la symétrie du nanotube est grande plus le nombre  $N$  d'hexagones est petit. Ceci aura une influence directe sur la structure de bande des nanotubes que nous verrons plus loin.

### Espace réciproque

On définit les vecteurs du réseau réciproque du graphène par :

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 2\pi; \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = 0$$

$$\vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 = 2\pi; \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1 = 0$$

L'expression des vecteurs de base du réseau réciproque  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  Figure 1.9. est alors donnée par :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right)$$

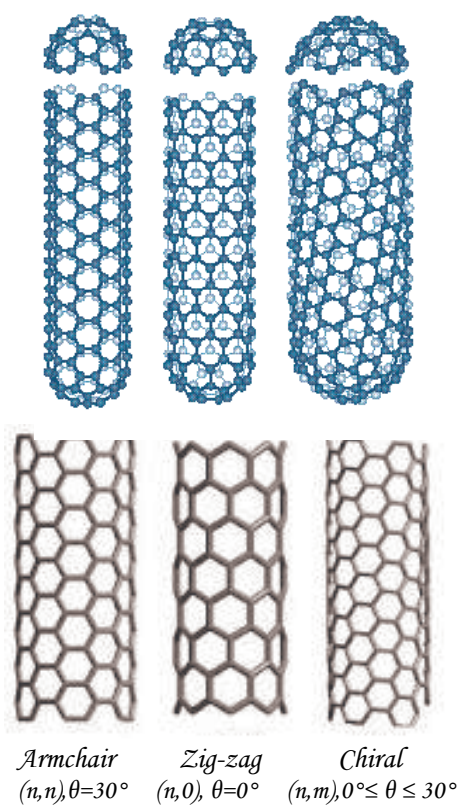
On définit de la même manière les vecteurs  $\vec{K}_1$  et  $\vec{K}_2$  du réseau réciproque du nanotube à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 &= 2\pi; \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0 \\ \vec{T} \cdot \vec{K}_2 &= 2\pi; \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 \end{aligned}$$

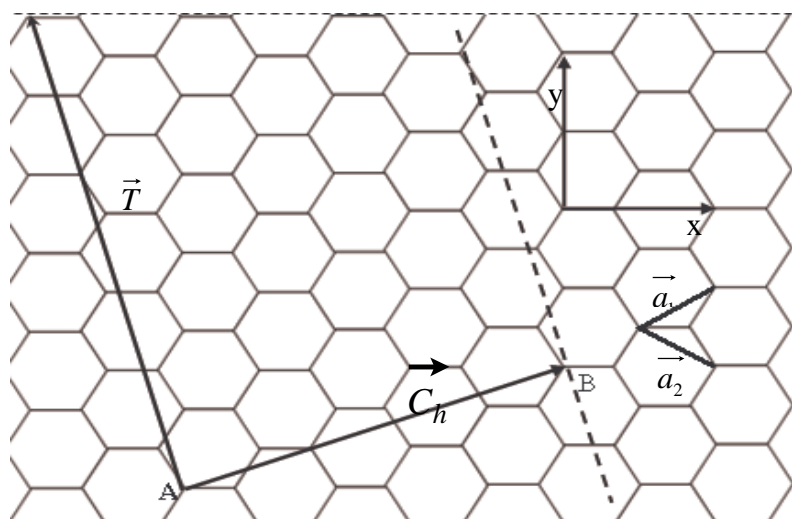
Leurs expressions dans la base du réseau réciproque du graphène  $(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$  s'écrivent :

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2), \vec{K}_2 = \frac{1}{N} (m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2)$$

Le vecteur  $N\vec{K}_1 = (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2)$  est un vecteur du réseau réciproque du graphène où  $N$  est le nombre d'hexagones de la cellule élémentaire du nanotube comme nous l'avons auparavant défini. Il est clair que tous les vecteurs d'ondes qui diffèrent de  $N\vec{K}_1$  sont équivalents. Les  $N$  vecteurs d'ondes  $\mu\vec{K}_1 (\mu = 0, \dots, N-1)$  donnent naissance à  $N$  vecteurs dans la direction de la circonférence, et pour chaque  $\mu$  des vecteurs d'ondes de la circonférence, une bande d'énergie électronique 1D apparaît, tandis que chaque  $\mu$  fait apparaître 6 branches dans la relation de dispersion des phonons [21,22]. Les  $N$  vecteurs  $\mu\vec{K}_1$  donnent naissance à  $N$  vecteurs  $\vec{k}_\mu$  résultants de la quantification du vecteur d'onde et des conditions aux limites périodiques suivant le vecteur chiral  $\vec{C}_h$ .



**Figure 1.8:** Schémas de nanotubes de carbone monofeuillets de différentes hélicités.



**Figure 1.7 :** Schéma d'enroulement du plan de graphène illustrant la structure d'un nanotube de carbone

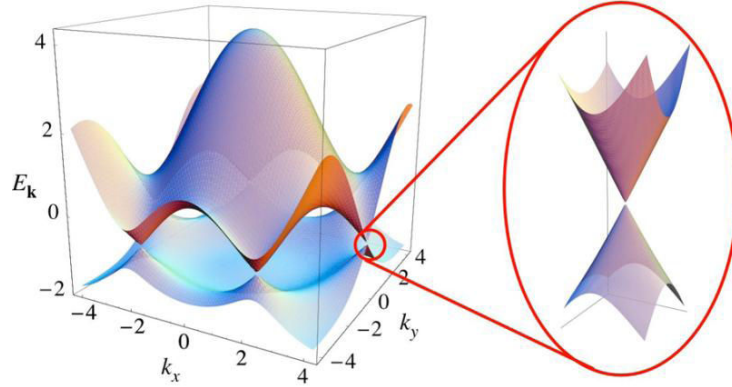
### 1.2.3.2. Etude de la dispersion

Du fait de leur unidimensionnalité, la structure électronique des nanotubes de carbone monofeuillets présentent plusieurs particularités. Dans le modèle des liaisons fortes, elle est directement dérivée de la structure de bande du graphène [22, 23, 24]. Les propriétés électroniques du nanotube sont calculées à partir de celles d'un feuillet de graphène, mais en ajoutant des conditions périodiques selon le vecteur chiral  $\vec{C}_h$ , qui vont introduire une quantification selon cet axe. Chaque courbe de dispersion résulte d'une coupe dans la zone de Brillouin du graphite. Il est à noter que cette approche selon le modèle des liaisons fortes néglige la courbure du plan de graphène, et donc, cette approche est d'autant plus valable que le diamètre du tube est grand.

Le graphène est un semi-métal, ou semi-conducteur à gap nul. En effet, au niveau du point  $K$  de la zone de Brillouin, les bandes de conduction et de valence se touchent en  $E_{g2D}(K) = 0$  (Figure 1.9). La dispersion du graphène s'écrit :

$$E_{g2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^2$$

Où  $\gamma_0$  est l'énergie d'interaction entre premiers voisins, et l'intégrale de recouvrement est prise égale à zéro [26, 27].



**Figure 1.9 :** Dispersion d'une feuille de graphène (graphite 2D). Au point  $K$  de la zone de Brillouin à droite,  $E_{g2D}(k) = 0$ . d'après [28].

La dispersion du nanotube de carbone s'obtient en effectuant des coupes dans la dispersion de la feuille de graphène [23, 27]. Ces coupes sont dues aux nouvelles conditions aux limites périodiques et se font suivant des plans verticaux dont l'intersection avec le plan

$(k_x, k_y)$  est une droite parallèle à l'axe du tube (Figure 1.9). Si l'une des lignes de coupe passe par un des points  $K$  dans la zone de Brillouin du graphène, juste à l'endroit où les bandes d'énergies sont dégénérées par symétrie, la courbe de dispersion correspondante passe par zéro, la densité d'état est donc non nulle au niveau de Fermi ; le nanotube mono-feuillet est alors métallique. Si au contraire aucune ligne de coupe ne passe par ces points  $K$ , un gap s'ouvre autour du niveau de Fermi et le nanotube est semi-conducteur.

Afin de pouvoir savoir rapidement si le nanotube de carbone est métallique ou semi-conducteur, il est important d'exprimer la condition précédente de manière plus claire, par une relation portant directement sur les indices chiraux  $n$  et  $m$ . Sur la Figure 1.9, on voit que  $\vec{YK} = A\vec{K}_1$ . On comprend donc que si  $A$  est entier, alors le nanotube est métallique sinon, il est semi-conducteur.

$\vec{YK}$  est donné par la relation :

$$\vec{YK} = \frac{2n + m}{3} \vec{K}_1$$

Ainsi, un nanotube sera métallique si  $(2n + m)$  est multiple de 3, et semi-conducteur dans les autres cas [28]. Notons que tous les tubes chaise sont métalliques, tandis qu'un tube zigzag sur trois est métallique (lorsque  $n$  est multiple de 3).

Une autre particularité de la densité électronique des nanotubes de carbone est l'existence de singularités. Elles sont dues au caractère unidimensionnel des tubes. La densité d'états électronique proportionnelle à  $1/(dE/dk)$ , présente donc une singularité chaque fois que  $dE/dk$  est nul. On appelle ces singularités, singularités de Van Hove. Elles apparaissent clairement sur les densités d'états électroniques présentées sur la Figure 1.10. Elles peuvent être observées expérimentalement par spectroscopie d'absorption ou microscopie par effet tunnel. Ces singularités jouent un rôle essentiel en spectroscopie Raman des nanotubes de carbone comme nous allons le voir dans le chapitre suivant. L'espacement en énergie au niveau de la première paire de singularités de Van Hove est de l'ordre de 0.5 à 0.8 eV pour un nanotube métallique et de l'ordre de 1.5 eV pour les nanotubes de carbone semi-conducteurs, pour des diamètres compris entre 1 et 1.5 nm environ [29].

Le modèle des liaisons fortes permet de calculer la dépendance du gap des nanotubes semi-conducteurs en fonction du diamètre des tubes. L'énergie du gap est donnée en première approximation par :

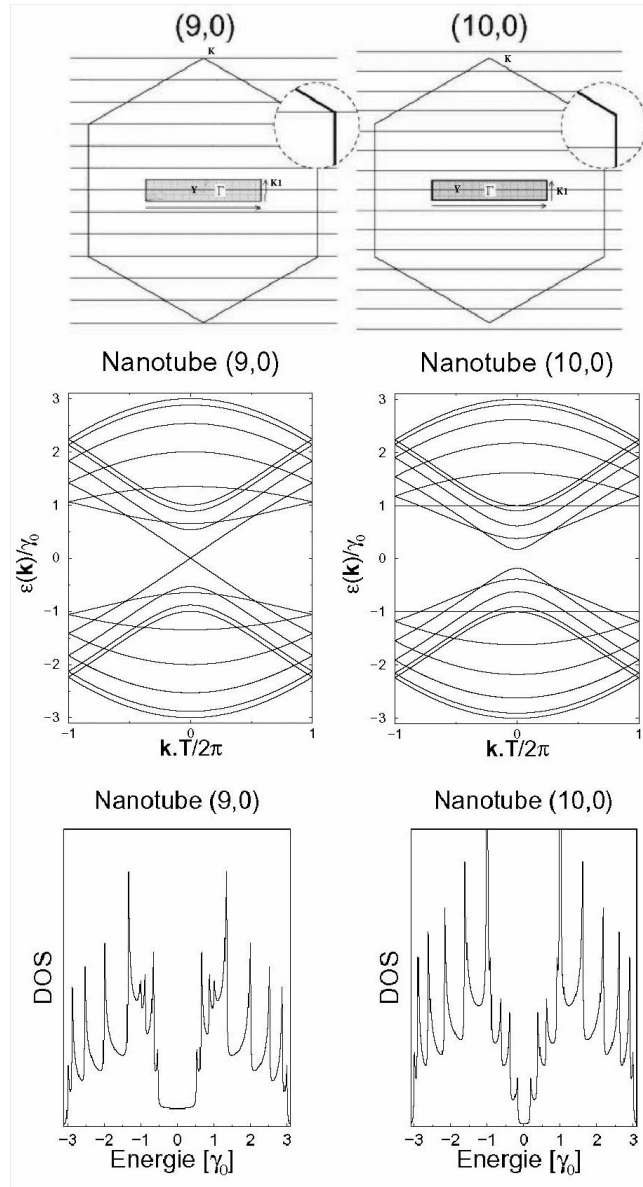
$$E_{gap} = \frac{2\gamma_0 a_{c-c}}{d_t}$$

Où  $a_{c-c}$  est la distance C-C entre premiers voisins (0.142nm),  $\gamma_0$  est l'énergie d'interaction entre premiers voisins. On peut généraliser le calcul aux autres transitions :

$$E_{gap} = z \frac{2\gamma_0 a_{c-c}}{d_t}$$

Où  $z$  correspond au rang de la  $z^{i\grave{e}me}$  paire de singularités de Van-Hove.

Cependant, on observe expérimentalement des déviations de cette loi reliant l'énergie du gap au diamètre du nanotube [30, 31]. Ces écarts sont attribués à des effets de courbures et au fait de ne pas considérer que les proches voisins dans le modèle des liaisons fortes. Enfin, l'organisation des nanotubes en fagots peut également provoquer des changements dans leurs structures électroniques. Ainsi, les interactions tube-tube dans un fagot de vrais tubes métalliques vont induire un pseudo-gap d'environ 0.1 eV au niveau de Fermi [32].



**Figure 1.10 :** Haut : ligne de coupe dans la première zone de Brillouin du graphène pour un nanotube semi-conducteur (à droite) et métallique (à gauche). Milieu : structure de bande et Bas : Densité d'états de ces mêmes tubes. (D'après [25]). Les singularités apparaissent comme les maxima extrêmement pointus.

### 1.2.3.3. Voies de synthèse

Dès la découverte des NTC, les efforts des chercheurs se sont focalisés sur les méthodes de synthèse qui ont fait l'objet de plusieurs brevets et qui concernent plus de la moitié des articles scientifiques relatifs aux nanotubes [33]. Cependant, le développement de nouvelles méthodes de synthèses des NTC est stimulé par nos connaissances limitées et fragmentaires sur les mécanismes de croissance des nanotubes. Le besoin de compréhension de ces mécanismes est intimement lié à la relation entre la structure géométrique (diamètre, chiralité) et les propriétés des NTC (mécanique, électroniques etc...)

La concrétisation des applications des NTC dépend de la compréhension et du contrôle de leur structure et leurs propriétés physiques. Malgré les grands progrès faits ces derniers temps en croissance de nanotubes, les procédures de croissance adaptées à chaque application sont toujours un des principaux obstacles pour la réalisation de produits viables d'un point de vue industriel. En conséquence, un grand effort mondial en recherche sur la croissance des NTC est en cours et développe des techniques de synthèses très variées.

Les questions actuelles dans la recherche en croissance incluent la localisation des NTCs dans des dispositifs, l'orientation préférentielle de la production à grande échelle, la fabrication à basses températures, une meilleure sélectivité de simple, double ou multi-parois, la production des nanotubes semi-conducteurs et le contrôle de la concentration des défauts.

Les techniques les plus couramment utilisées pour la production des nanotubes de carbone sont basées sur la sublimation de carbone dans un plasma sous atmosphère inerte (ablation Laser [34], arc électrique [35]) ou sur la décomposition catalytique d'hydrocarbures [36].

- **Production par arc électrique**

L'arc électrique est la méthode historique pour la synthèse des NTC, elle consiste à établir une décharge électrique entre deux électrodes, elle fut introduite dès le début des années 1960 pour produire des fibres de carbone et à été reprise pour la synthèse des fullerènes.

Les synthèses sont réalisées dans une enceinte remplie d'un gaz inerte. La technique consiste en la décharge entre deux barreaux de graphite, généralement refroidis à l'eau. Dans le cas où les électrodes sont du graphite pur, des MWCNT sont préparés [37]. Il est possible d'utiliser une anode en graphite contenant un métal, jouant le rôle d'un catalyseur pour obtenir ainsi des SWCNT [38]. La quantité et la qualité des nanotubes produits dépendent principalement du mélange métal/carbone.

Beaucoup d'éléments et de mélange d'éléments ont été testés par différents groupes et il faut noter que les résultats décrits peuvent varier significativement d'un auteur à un autre même si les éléments utilisés sont identiques. Ceci est dû au fait que les conditions expérimentales dépendent fortement d'autres paramètres : la pression du gaz inerte, la nature du gaz, le courant et la géométrie du système [39].

- **Production par ablation laser**

C'est une autre voie de synthèses des NTC par vaporisation d'une cible de graphite déjà portée à une température de 1200°C par un faisceau laser.

Suivant la composition de la cible, deux types de produits peuvent être obtenus :

- La cible est en graphite pur. Dans ce cas, des nanotubes multi-parois sont synthétisés.
- Lorsque on ajoute une faible quantité de métaux de transition à la cible (Co/Ni, Co, Ni, Co/Pt, Ni/Pt, Co/Cu), on produit des nanotubes mono-feuillets.

Le rendement et la qualité des échantillons sont meilleurs que dans le cas de l'arc électrique [40,41]. Cette méthode présente cependant deux inconvénients majeurs : le coût et le contrôle des paramètres expérimentaux [42].

- **Dépôt chimique catalytique en phase vapeur « CCVD »**

La formation de filaments de carbone par décomposition catalytique d'un gaz d'hydrocarbures sur des surfaces métalliques est connue depuis de nombreuses années. Cette technique a récemment été adaptée pour synthétiser des nanotubes de carbone. Dans ce cas, un flux gazeux contenant une source de carbone (Hydrocarbure par exemple) est décomposé sur des nanoparticules catalytiques. Ces dernières peuvent être obtenues par décomposition d'un précurseur organométallique [43], par réduction d'un précurseur imprégné sur support [44] ou par réduction sélective d'une solution solide [45, 46].

Généralement, cette méthode produit des nanotubes multi-feuillets constitués de couches de graphite bien cristallisées. Jusqu'à récemment où des nanotubes mono-feuillets ont pu être synthétisés. Les paramètres influençant cette méthode sont essentiellement la température, la durée du traitement, la composition du flux gazeux, le débit du gaz, et la nature et la composition du catalyseur, tous ces paramètres jouent sur la nature des espèces carbonées produites.

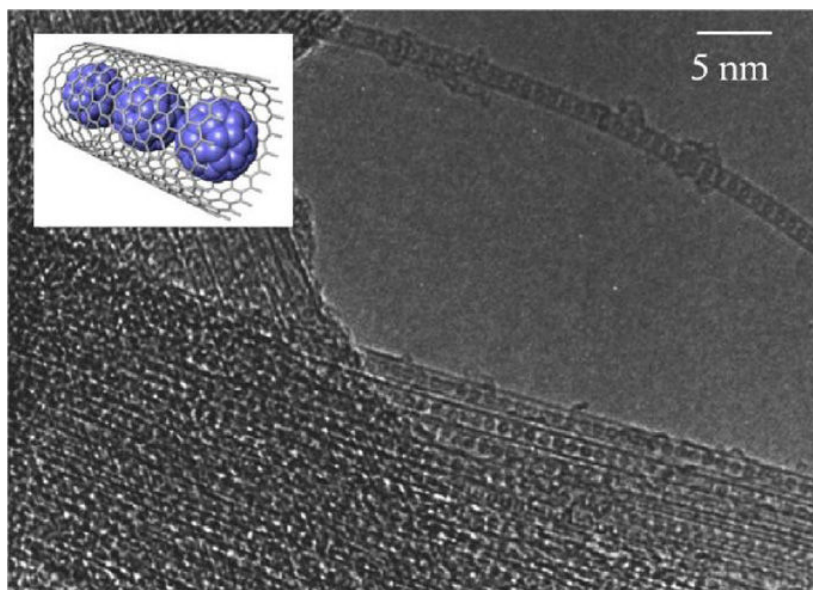
La CCVD se distingue des deux autres techniques (dites à "haute températures") par ses nombreux avantages, notamment un meilleur contrôle des conditions opératoires, sa facilité de

mise en œuvre, son faible coût et la possibilité de travailler à grande échelle. C'est la technique principalement utilisée pour la synthèse industrielle des nanotubes de carbone.

### 1.2.3. Les petits pois « "Peapods" »

Depuis la découverte des nanotubes de carbone en 1991, d'important progrès ont été réalisés à la fois concernant la compréhension des propriétés physiques de ces objets, notamment mécaniques et électroniques. Parallèlement à ces avancées, il est rapidement apparu que la cavité interne des nanotubes de carbone (dont le diamètre est typiquement de l'ordre de 1nm) représentait un espace pouvant être rempli par divers composés. L'intérêt de ces insertions est multiple : des ions ou des molécules chargées peuvent induire une modulation des propriétés électroniques et mécaniques des nanotubes ; enfin, le stockage de molécules d'intérêt biologique permet l'utilisation des nanotubes de carbone comme vecteurs de médicaments. Dans tous les cas, l'étude des phases insérées dans les nanotubes de carbone revêt aussi un important intérêt d'un point de vue fondamental car elles représentent un système modèle de cristaux unidimensionnels.

La nanostructure à base de carbone, appelée « peapods », est intéressante à étudier. Cette nanostructure est composée de molécules de  $C_{60}$  insérées dans les nanotubes à la manière de pois dans une gousse (d'où l'appellation peapods). Elle a été découverte par Smith, Monthieux and Luzzi à l'Université de Pennsylvanie en utilisant la microscopie électronique en transmission haute résolution [47]. L'engouement suscité par cette découverte a été très important, et un an plus tard était publié un mode de synthèse [48] permettant de produire ces objets en quantités suffisantes pour des études plus poussées. Avec l'amélioration croissante du contrôle sur le diamètre des nanotubes produits, des méthodes de synthèses de peapods de très hautes qualité (taux de remplissage élevés, haute cristallinité des faisceaux, faible taux d'impuretés) ont pu être mises au point [49]. La Figure 1.11 montre une photographie prise en MET de haute résolution d'un de ces échantillons de grande pureté, elle montre la beauté artistique de cette nouvelle structure hybride. On peut constater que le taux de remplissage apparaît comme très important et que les nanotubes remplis se regroupent en faisceaux contenant un grand nombre de tubes (fagots).



**Figure 1.11 :** Image de microscopie électronique à transmission d'un échantillon de peapods. Une représentation schématique de la structure moléculaire des peapods est encadrée à gauche. D'après Kataura et al.

A l'intérieur des nanotubes de carbone, les  $C_{60}$  forment de longues chaînes unidimensionnelles (1D) qui ne sont observées nulle part ailleurs. L'étude de cette configuration originale présente un fort intérêt fondamental car elle pourrait posséder des propriétés physiques inédites. Des études par diffusion inélastique des neutrons de la dynamique de ces phases confinées de  $C_{60}$  [50] ont montré que les molécules de  $C_{60}$  confinées à l'intérieur des SWCNT conservaient une mobilité rotationnelle jusqu'à des températures inférieures à 200K (-73 °C), c'est-à-dire à bien plus basse température que dans la phase brute de  $C_{60}$ . Ce résultat peut paraître surprenant, car on aurait pu s'attendre à ce que le confinement géométrique exercé par la paroi du nanotube sur les  $C_{60}$  réduise la mobilité de ces derniers. Une explication possible de ce paradoxe, toujours d'après ces auteurs, se trouve dans le fait que la paroi du SWNT oblige les  $C_{60}$  à s'aligner le long du tube sur une chaîne 1D, mais qu'elle n'impose néanmoins pas de contrainte forte sur l'orientation relative des  $C_{60}$  par rapport au tube. Le parcours de la communauté scientifique en vue de comprendre tous les aspects théoriques et expérimentaux des peapods ne fait que commencer, mais des études jusque là réalisées, on peut retenir ceci :

- Le remplissage des nanotubes pour former des peapods est énergétiquement favorable et préférable pour des tubes de diamètres supérieurs à 1.2 nm, ce remplissage et cette préférence décroît pour des diamètres supérieurs à 2 nm [51].
- L'énergie de liaison observée pour un tube externe (10,10) est de 1-2 eV par molécule de  $C_{60}$ . Cela correspond à une énergie de liaison d'environ 5meV par atome de carbone (en considérant les atomes du tube hôte) [52]. Comparée à l'énergie de liaison atomique dans le graphite (23 meV), cette énergie est très faible. Ce qui reflète un fait trivial. Les atomes de carbone du nanotube et ceux du fullerène ne font pas face, et le gain en énergie de Van der Waal n'est pas optimal.
- Okada et al ont étudié la configuration des  $C_{70}$  en fonction des diamètres des tubes hôtes [53], ils ont pu constater que la configuration allongée (grand axe de la molécule parallèle à l'axe du tube) est réalisée pour des diamètres d'environ 1.4 nm et la configuration debout (petit axe de la molécule parallèle à l'axe du tube) est réalisée pour des diamètres supérieurs. P. Launois et son groupe [54] et après une étude par diffraction des rayons X ont montré que la transition de configuration allongée/debout se produit pour des diamètres  $d \approx 1.42$  en bonne concordance avec les prédictions théoriques [55].

### 1.2.3.1. Synthèse des peapods

La compréhension théorique de la formation des peapods et de leurs stabilité énergétique est fondamentale et revêt une importance capitale pour la réussite de leurs synthèses et permet d'explorer d'autres systèmes similaires [56]. La première étude théorique de dynamique moléculaire [57] a montré que le processus de synthèse de peapods à partir de nanotubes de carbone et de fullerènes est à deux étapes : au cours de la première, les  $C_{60}$  sont adsorbés sur les parois des nanotubes avec un gain en énergie d'environ 0.07eV. Ensuite, le remplissage à des températures assez élevées (supérieures à 400°C), les fullerènes diffusent librement le long du tube avant de trouver une ouverture pour pénétrer à l'intérieur avec l'énergie, jusque là acquise.

Le procédé de synthèse des peapods repose sur plusieurs étapes clés. Tout d'abord, la morphologie des nanotubes monofeuillets destinés à être insérés revêt une importance capitale. Ils doivent présenter un diamètre optimum : trop fins, les  $C_{60}$  ne peuvent s'y loger ; trop larges, les  $C_{60}$  ne s'y fixent pas. Des calculs ab initio utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [58] ont établi que l'insertion de  $C_{60}$  à l'intérieur des nanotubes ne devenait exothermique que pour des diamètres de tubes supérieurs à 13 Å. En conséquence, l'insertion des  $C_{60}$  dans des nanotubes (9, 9) est improbable, par contre elle est énergétiquement optimale pour un nanotube

(10, 10) [59]. Pour des tubes de diamètres supérieurs, les réactions d'insertion restent exothermiques, mais de plus en plus faibles. Elle tend vers une énergie comparable à celle mise en jeu par l'adsorption d'un  $C_{60}$  sur un plan de graphène, lorsque le diamètre des nanotubes devient très grand. Il apparaît donc nécessaire d'utiliser des nanotubes dont les dimensions sont proches de celles d'un (10, 10). Le taux de remplissage est ainsi en grande partie conditionné par la finesse de la distribution en diamètre des nanotubes hôtes [14]. Une fois l'échantillon de SWCNT synthétisé, les tubes doivent être ouverts afin de permettre l'insertion des  $C_{60}$ . Il existe deux écoles pour ouvrir les tubes à leurs extrémités : soit on réalise une attaque chimique sous haute température ( $1250^{\circ}\text{C}$ ) et sous vide avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ , puis rinçage à l' $\text{HCl}$  (ce traitement a aussi pour effet de purifier l'échantillon)[60], soit on réalise une oxydation sous air à  $420-430^{\circ}\text{C}$  pour une durée de 30 à 40 minutes après un traitement acide de purification [51].

La phase d'insertion des  $C_{60}$  consiste ensuite à placer dans une enceinte hermétique sous vide la poudre de nanotubes ouverts et une poudre de  $C_{60}$  massif. On chauffe alors le réacteur à  $650^{\circ}\text{C}$  pour sublimer les  $C_{60}$ , qui diffusent alors spontanément à l'intérieur des nanotubes de carbone.

Enfin, on enlève l'excès de  $C_{60}$  qui s'est adsorbé à la surface des nanotubes par une sonication de l'échantillon dans du toluène, qui est un solvant du  $C_{60}$ . On récupère ainsi l'échantillon de peapods après une ultime phase de rinçage et / ou de filtrage.

### 1.2.3.2. Comportement des peapods sous différents traitements

- **Comportement sous irradiation électronique:**

Smith, Monthieux et Luzzi [33] lors de leur étude du comportement des peapods sous irradiations électroniques en MET-HR, ont montré que : exposer les nano-peapods à un faisceau d'électrons de 100 KV induit la coalescence des fullerènes encapsulés à l'intérieur des nanotubes de carbone hôtes, pour former des brins de nouveaux nanotubes fermés à leurs bouts.

Ce que les auteurs expliquent par l'énergie par atome de carbone, beaucoup plus grande dans le cas des atomes de fullerène que dans celui des nanotubes. Ce qui est très évident vu que le lieu d'interaction de van der Waals des orbitales  $\pi$  entre un fullerène (sphère) et un nanotube (cylindre) se réduit à un petit cercle, alors qu'elle correspond à un véritable cylindre de révolution pour les fullerènes fusionnés. De ce fait, la coalescence en petites structures tubulaires est énergétiquement favorable en présence d'une énergie d'activation suffisante, que le faisceau électronique est en mesure d'assurer.

L'étude détaillée de ce comportement des peapods sous irradiation électronique [61] montre la formation d'un nanotube bi-feuillets de diamètre le plus petit. Le diamètre du tube interne est de 0.7 nm formé à l'intérieur d'un tube de 1.4 nm. Par conséquent, la distance inter tubes (interne –externe) est très voisine de la distance idéal de van der Waals relative à la distance entre les plans du graphite qui est de 0.335 nm

- **Comportement sous recuit (effet thermique)**

Des peapods soumis à un recuit à une température de 1200°C sous un vide dynamique pendant 24h ont permis d'observer la formation à grande échelle de nanotubes de carbone bi-feuillets [62] . Ce qui confirme que la barrière d'énergie d'activation peut être surmontée par apport thermique, et de ce fait, favoriser la formation des tubes internes.

La coalescence induite par un recuit, contrairement à la coalescence sous irradiation électronique, permet la production de quantités macroscopiques de nanotubes de carbone bi-paroi.

- **Alternative : Effet des LASERS**

Une alternative intéressante à la coalescence induite par recuit est celle qu'on peut réalisée localement en utilisant un laser focalisé, hautement puissant. Kramberger et al [63] ont constaté que l'irradiation de peapods déposés sur des grilles MET, sous un vide très poussé, à l'aide d'un laser rouge 1064 nm d'une puissance de 500mW et focalisé sur une surface de  $1\mu\text{m}^2$ ; induit la formation du tube interne. L'étude étant faite sur un spectromètre Raman qui permet le suivi in-situ de la coalescence. Toutefois, cette étude n'a pas été confirmée par des images MET.

Puech et al. [65] et dans le but de provoquer un chauffage local et de vérifier si les températures peuvent atteindre des degrés assez élevés pour former des DWCNTs, ont irradié des peapods sous UV et ont suivi l'évolution en Raman de la température de l'échantillon. Ils ont pu relever que les températures peuvent atteindre entre 800 et 1000°C, avec un laser UV de 280 mW. Ce qui laisse dire que la coalescence des peapods pour former des tubes bi-parois est faisable sous laser UV [66]. En revanche, des changements et altérations profonds sont apparus dès lors que la puissance du laser atteint 140 mW, ce qui est du à l'oxydation des fullerènes arguent ces auteurs.

Il semblerait possible de transformer les peapods en DWCNTs sous faisceau laser, que ce soit par polymérisation ou par photolyse, mais d'autres travaux sont nécessaires pour élucider le phénomène.

Une autre alternative pour la transformation des peapods en nanotubes double parois, qui combine les deux approches électronique et recuit fut proposée par Monthieux et al. [67, 68]. Au cours de cette étude des conditions extrêmes ont été testés, une irradiation électronique prolongée avec une énergie des électrons de 200KV et un recuit à 1200°C. Si ce recuit avait permis d'obtenir des nanotubes de carbone bi-parois bien structurés et sans défauts, l'irradiation électronique, quant à elle crée un grand nombre de défauts de structures des parois externes malgré une apparente coalescence des fullerènes encapsulés. Ils ont, par contre, constaté que la combinaison d'un recuit et d'une irradiation électroniques sous certaines conditions favorisait la transformation.

En appliquant différents couples de conditions : températures (480- 700°C) et d'irradiations (énergie de 150 à 300 KV, différents débits et doses d'électrons), ces auteurs ont remarqué que le diamètre des tubes internes et les distances inter-tubes dépendent de ces couples de conditions appliqués.

**Références :**

- [1] G. Bulanova, *The formation of diamond*, Journal of Geochemical Exploration 53(1995), pp.1-23.
- [2] K. Yochida et H. morigami, *Thermal properties of diamond /copper composite material*, *Microelectronics reliability* 44 (2004), pp. 303-308.
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morosov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Bubonos, et A.A. Firsov, *Two dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme*, Nature 438 (2005), pp. 179-200.
- [4] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V.Khotkevich, S.V. Morozov, et A.K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proceeding of the the National Academy of Sciences of the United States of America 102 (2005), pp. 10451-10453.
- [5] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.G. Booth, et S. Roth, *The structure of suspended grapheme sheets*, Nature 446 (2007), pp. 60-63.
- [6] S. Biswas et L.T. Drazal, *A Novel Approach to Create a Highly Ordered Monolayer Film of GrapheneNanosheets at the Liquid- Liquid Interface*, Nano Letters 9 (2009), pp. 167-172.
- [7] H.X. Kroto, J.R. Heath, S.C. Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. *C<sub>60</sub> Buckminsterfullerene*. Nature 318 (1985), pp. 163.
- [8] D.A. Bochvar et E.G. Gal'pern.  *$\pi$ -Electron structures of certain carbo and heterohelices*. Dokl. Akad. Nauk. USSR, 209 (1973), pp. 610.
- [9] W. Krashmer, L. D; Lamb, K. Fostiropoulos et D. R. Huffman. *Solid C<sub>60</sub> : a new form of carbon*. Nature, 347: 354, 1990.
- [10] U. Lundin, L. Fast, L. Nordström, B. ohansson, J.M. Wills et O. Eriksson, *Transition- metal dioxides with o bulk modulus comparable to diamond*, Physical Review B 57 (1998), P. 4979.
- [11] R. Poloni, M. Fernandez- Serra, S. Le Floch, S. De Panfilis, P. Toulemonde, D. Machon, W. Crichton ; S. Pascarelli et A. San-Miguel, *Pressure induced deformation of C<sub>60</sub> fullerene in Rb<sub>6</sub>C<sub>60</sub> and Cs<sub>6</sub>C<sub>60</sub>*, Physical Review B 77 (2008), p. 35429.
- [12] T. Horikawa, T. Kinoshita, K. Suito et A. Onodera, *Compressibility measurement of C<sub>60</sub> using synchrotron variation*, Solid State Communocations 114(2000), pp.121-125.
- [13] M.S. Dresselhaus, G. Dresslhaus et P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, USA (1996).

- [14] J.Cambedouzou. *Etude structurale et vibrationnelle de composés à base de nanotubes de carbone : nanotubes bifeuillets, peapods et composés ternaires*. Thèse de doctorat, université Montpellier II, 2005.
- [15] S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 354: 56, 1991.
- [16] S. Iijima et al. Nature, 363 : 603,1993.
- [17] Bethune et al. Nature, 363 : 605, 1993.
- [18] les nanotubes de carbone. Site ; <http://www.google.com> (accédé le 11/11/2011).
- [19] M. Monthieux, *Nanotubes et nanofilaments de carbone*, l'actualité chimique. Mars – Avril 2006- n° 295-296. pp. 109-114.
- [20] P.K. Taygi et al. Thin Solid Films, 469, 127 (2004).
- [21] Ge. G. Somonidze et al, *The concept of cutting line in carbon nanotube science*, J. Nanoscience. Nanotechnology 3(2003) 431-458.
- [22] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*, Physics Reports 409(2005)47-99.
- [23] R. Saito, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press (1998). ISBN N° 1-86094-093-5.
- [24] F. Ducastelle. *Propriétés électroniques des nanotubes de carbone*. Cours Ecole Nanotube Aussois (Mai 2003).
- [25] J.-C. Charlier. *Propriétés électroniques des nanotubes de carbone*. Cours Ecole Nanotube Aussois (Mai 2003).
- [26] P.R. Wallace et al. Phys. Rev. 71 :622,1947.
- [27] R.Saito et al. Phys. Rev.B, 61:2981,2001.
- [28] F. Mazzamuto:<http://computational-electronics.ief.u-psud.fr> .
- [29] Wildoer, Venerme, Rinzler, Smalley et Dekler. Nature, 391 :59 (1998).
- [30] T.W. Odon et al. J.Phys. Chem. B, 104:2794 (2000).
- [31] S.M. Bachilo et al. Science, 298 : 2366, 2002.
- [32] P.Delaney et al. Nature, 391 :466 (1998).
- [33] Techniques de l'ingénieur. Ref. 42195210.
- [34]A. Thess et al., Science 273: 483 (1996).
- [35] C. Journet et al., Nature 391 : 59 (1998).
- [36] V. Ivanov et al., Chem. Phys. Lett. 223: 329(1994)
- [37] T.W. Ebbesen et al., Chem. Phys. Lett. 209: 83(1993)
- [38] S.J.Iijima et al., Nature, 363 : 603(1993).

- [39] C. Janot. B. Iischer. *Traité des Matériaux 19*. Presses Polytechniques et universitaires Romandes.
- [40]. T. Guo et al., *Chem. Phys. Lett*, 243: 49( 1996).
- [41] A. Thess et al., *Science*, 273: 483(1995).
- [42] O. Landois. Thèse de Doctorat. Univ . Toulouse III, 2008.
- [43] J.J.Schneider et al., *Chemistry-A European Journal*, 6 : 4305(2000).
- [44] J.H.Hafner et al., *Chem. Phys. Lett* , 296: 195 (1998)
- [45] A. Reigny et al., *J. Mater. Res*, 12: 613(1997).
- [46] A. Gorindary et al., *J.Mater. Res*, 14: 2567(1999).
- [47] B.W.Smith, M.Monthioux, D.E. Luzzi, *Encapsulated C<sub>60</sub> in carbon nanotubes*, *Nature*, 396, 323-324 (1998).
- [48] B. Burtreau et al, *Chem. Phys. Lett*. 310, 21 (1999).
- [49] H. Kataura et al, *Synthetic metals*. 121, 1195 (2001).
- [50] S. Rols, J. Cambedouzou, M. Chorro, et al, *Phys. Rev. Lett*. 101, 065507(2008).
- [51] J.Combedouzou, V.Pichot, P. Launois, P.Petit, R.Klement, H.Kataura, et R.Almairac. *On the diffraction pattern of C<sub>60</sub> peapods*. *European Physical Journal B*, 42: 31(2004).
- [52] M. Otani, S. Okada and A. Oshiyama, *Energetics and electronic structures of one-dimensional fullerene chains encapsulated in zigzag nanotubes*, *Phys. Rev. B*, **68**, 125424.1/8 (2003).
- [53] S. Okada, M. Otani and A. Oshiyama, *Energetics and electronic structure of C<sub>70</sub>-peapods and one-dimensional chains of C<sub>70</sub>*, *New J. Phys.*, **5**, 122–125 (2003).
- [54] M. Chorro, A. Delhey, L. Noé, M. Monthioux and P. Launois, *Orientation of C<sub>70</sub> molecules in peapods as a function of the nanotube diameter*, *Phys. Rev. B*, **75**, 035416/1–11 (2007).
- [55] B. Verberck and K.H. Michel, *Nanotube field and orientational properties of C<sub>70</sub> molecules in carbon nanotubes*, *Phys. Rev. B*, **75**, 045419/1–14 (2007).
- [56] M.Monthioux et F. Simon, *Fullerene Inside Carbon Nanotubes : Peapods* , Ch5b.
- [57] S. Berber, Y. K. Kwon et D. Tomanek, *Microscopic formation mechanism of nanotube peapods*, *Phys. Rev. Lett*. 88, 185502 (2002).
- [58] S. Okada, S. Saito et A. Oshiyama, *Energetics and electronic structures of encapsulated C<sub>60</sub> in a carbon nanotube*. *Phys. Rev. Lett*. 86: 3835 (2001).
- [59] S. Okada et al. *Phys. Rev. B*, 67 : 205411 (2003)
- [60] H.Kataura. et al. *Proceeding of 25<sup>th</sup> international Conference on the Physics of Semiconductors*, Osaka International Convention Center, Japan (2002).

- [61] B.W. Smith, M. Monthieux et D.E. Luzzi, *Carbon nanotube encapsulated fullerene: a unique class of hybrid materials*. Chem. Phys. Lett., 315,31(1999).
- [62] B.W. Smith, et D.E. Luzzi, *Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis*. Chem. Phys. Lett., 321,169 (2000).
- [63] C. Kramberger, A. Waske, k. Biedermann, T. Pichler, T. Gemming, B. Buchner et H.Kataura, *Tailoring carbon nanostructures via temperature and laser irradiation*, Chem. Phys. Lett., 407, 254(2005).
- [64] M.Kalbac, L. Kavan, L. Juha, S. Siviš, M. Zúkalová, M. Bittner, P. Kubat, V.Vorlíček et L. Dunsch, *Transformation of fulleren peapods to double walled carbon nanotubes induced by UV radiation*, Carbon, 43, 1610(2005).
- [65] P.Puech, F. Puccianti, R. Bacsa, C. Arrondo, M. Monthieux, W. Bacsa, V. Paillard, A. Bassil et F. Barde, *Thermal transfer in SWCNTs and peapods under UV radiation*, Phys. Stat. Sol. B, 244, 4064(2007).
- [66] P.Puech, F. Puccianti, R. Bacsa, C. Arrondo, V. Paillard, A. Bassil, M. Monthieux, E. Flahaut, F. Barde et W. Basca, *Ultraviolet photon absorption in single and double walled carbon nanotubes and peapods: Heating under phonon line broadening, wall coupling, and transformation*, Phys. Rev.B, 76, 0541181(2007).
- [67] Y. Sakurabayashi, M. Monthieux, K. Kishita, Y. Suzuki, T. Kondo et L. le Lay, *Tailoring double wall carbon nanotube? In electronic properties of molecular nanostructures*, H. Kuzmany J. Fink, L. Mehring et S. Roth (eds), AIP Conf. Proc. 685, 302 (2005).
- [68] C. Arrondo, M. Monthieux, K. Kishita, et M. Le. Lay, *In situ coalescence of aligned C<sub>60</sub> molecules in peapods, in electronic properties of molecular nanostructures*, H. Kuzmany J. Fink, L. Mehring et S. Roth (eds), AIP Conf. Proc. 685, 329 (2005).

## **Chapitre 2 : Techniques Expérimentales**

### **2.1. Introduction**

Les nanotubes de carbone sont certainement les nano-objets qui paraissent les plus prometteurs en terme d'applications industrielles, et ce dans des domaines très divers, comme les matériaux composites, la nanoélectronique ou encore la médecine. Dans tous les domaines, la qualité du matériau utilisé est essentielle, voire déterminante. On sait cependant que les différents procédés de synthèse utilisés produisent des échantillons de SWCNT dans lesquels les taux d'impuretés peuvent être relativement importants, ce sont par exemple des agglomérats d'une autre forme de carbone, amorphe ou graphitique, ou des nanoparticules métalliques résultant du catalyseur utilisé.

La présence de ces impuretés nécessite d'utiliser des moyens de purification sophistiqués et coûteux qui augmentent sensiblement le coût de production et limitent les applications de ces matériaux. Pour progresser dans les méthodes de synthèse et de purification, il est nécessaire de disposer de méthodes d'évaluation de la pureté fiables et très précises, qui soient relativement faciles à mettre en œuvre avec des équipements qui sont disponibles dans la plupart des laboratoires de recherche, à l'exemple de l'analyse thermo gravimétrique (mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température), la spectroscopie proche infrarouge, la spectroscopie Raman, et la microscopie à balayage et à transmission électronique.

Dans ce chapitre, on passera en revue les principales techniques employées tout au long de ce travail de thèse : la spectroscopie Raman, la spectroscopie optique UV-vis et la microscopie électronique à transmission.

### **2.2. Spectroscopie Raman**

Mr Chandrasekhra Venkata RAMAN (7/11/1888 - 21/11/1970)

La spectroscopie Raman est devenue un outil de recherche analytique de taille, elle est utilisée dans un large domaine de la recherche, allant de la pharmacie à la biologie, des polymères aux films minces et semi-conducteurs et plus loin encore, elle est devenue l'outil indispensable pour l'analyse qualitative et même quantitative des structures des fullerènes et des nanomatériaux carbonés.

L'effet Raman a vu le jour en Inde, en 1928. Il fut découvert par C.V. Raman [1] lors de ses études du phénomène d'émission inélastique, il en fut récompensé par le prix Nobel de 1930. Les rayonnements émis par des molécules bombardées contiennent des photons de même fréquences que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet est très faible, un photon sur un million sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de l'incidente. Ce spectre difficile à observer est caractéristique de l'échantillon étudié, et est lié aux vibrations des édifices atomiques de celui-ci. Avec la spectroscopie infrarouge et la diffusion inélastique des neutrons, la spectroscopie Raman constitue une des branches de la spectroscopie de vibration. Elle permet à ce titre la caractérisation d'échantillons et des applications en analyses quantitatives et qualitatives.

C'est à partir des années 60 que la spectroscopie Raman a connu un grand essor lorsque l'apparition et le développement spectaculaire des sources de lumière laser apportèrent enfin l'outil idéalement adapté à l'excitation monochromatique qu'attendaient les rares partisans du Raman. Le laser fut le germe d'une véritable révolution des techniques de spectrométrie Raman qui s'est depuis poursuivie et amplifiée par l'apport de multiples technologies. C'est la convergence de nombreux progrès en optique, microélectronique et informatique qui a permis de se libérer des limitations jusque-là reprochées aux techniques de spectrométrie Raman et s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications.

Les nombreux domaines d'applications offerts par le Raman sont basés sur ses quelques caractéristiques qu'il est utile de résumer.

- Le spectre caractéristique de l'échantillon peut en général être obtenu à partir de n'importe quel état de l'échantillon : gazeux, liquide ou solide.
- Il s'agit d'une technique non destructive qui se satisfait d'échantillons de très petite taille (de l'ordre du micromètre cube) et qui en outre peut être utilisée à distance par l'intermédiaire de fibres optiques.
- Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitations permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence et il est souvent possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon.
- Cette technique est donc susceptible d'applications nombreuses, même dans des milieux peu accessibles (haute pression, température extrême, environnement toxique ou radioactif).

Les analyses quantitatives sont moins nombreuses du fait de l'effort expérimental nécessaire pour la mesure et l'étalonnage des intensités des bandes Raman [2].

### 2.2.1. Approche Classique

Un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu$ , comportant outre un champ magnétique sinusoïdal un champ électrique de même fréquence, peut se coupler avec tout mouvement moléculaire faisant intervenir une variation de l'état de polarisation électrique de la molécule. Ainsi, certains mouvements du nuage électronique peuvent être mis en résonance par une onde électromagnétique de même fréquence donnant lieu à un phénomène d'absorption de ce rayonnement. De la même manière, un mouvement de vibration des noyaux de la molécule peut donner lieu à une absorption dans le domaine de l'infrarouge, si ce mouvement modifie le moment dipolaire  $\vec{\mu}$  de la molécule. En d'autres termes, une vibration de coordonnée normale  $Q$  peut absorber un rayonnement infrarouge si la dérivée  $\frac{\partial \mu}{\partial Q}$  n'est pas nulle. On dit souvent que la vibration est polaire.

Inversement, une vibration polaire peut émettre un champ électromagnétique à la même fréquence. Ce phénomène est appelé émission.

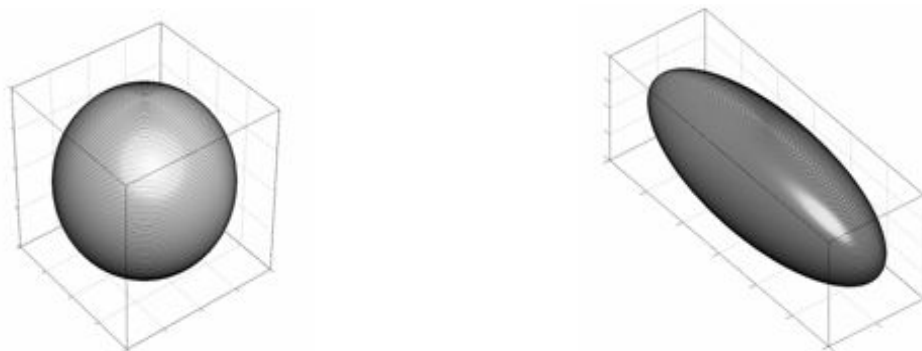
Enfin, lorsque la fréquence de l'onde électromagnétique est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire qui est prépondérant. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit  $\vec{P}$  sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}$ , ce qui s'écrit :

$$\vec{P} = \overline{\overline{\alpha}} \vec{E}$$

La polarisabilité  $\overline{\overline{\alpha}}$  est un tenseur de rang deux, que l'on peut écrire sous la forme d'une matrice carrée à neuf composantes  $\alpha_{ij}$ , qui représentent la forme du nuage électronique de la molécule sous l'influence du champ électrique  $\vec{E}$ .

$$\overline{\overline{\alpha}} = (\alpha_{ij})$$

La description de la forme du nuage électronique dépend des valeurs de chaque composante. La Figure 2.1 illustre deux exemples de matrices diagonales. Le nuage électronique est sphérique (a) si les éléments de la matrice diagonale sont égaux, il est ellipsoïdal lorsque les éléments de la diagonale sont différents (b)



$$\overline{\overline{\alpha}}_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$$

(a)

$$\overline{\overline{\alpha}}_{ij} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

(b)

**Figure.2.1** : deux formes de nuage électronique selon la polarisation ; (a) nuage électronique sphérique et (b) nuage électronique ellipsoïdale.

Si le champ électrique oscille à la fréquence  $\nu$  :

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$$

et si la molécule vibre à la fréquence  $\nu_v$  et que cette vibration de coordonnée normale  $Q$  fasse intervenir une variation d'un élément  $\alpha_{ij}$  du tenseur  $\overline{\overline{\alpha}}$ , nous pouvons écrire au premier ordre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q$$

avec  $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$ .

L'expression du champ électrique diffusé  $E_{diff}$ , proportionnel à  $P$ , comporte donc, outre un terme en  $\cos(2\pi\nu t)$  qui correspond à une diffusion sans changement de fréquence et que l'on appelle diffusion Rayleigh ou diffusion élastique, un produit de deux fonctions sinusoïdales de fréquences différentes qui peut s'écrire sous forme d'une somme de deux termes :

$$E_{diff} \propto P = (\alpha_{ij})_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_v)t]$$

Ces deux termes indiquent un rayonnement diffusé inélastiquement aux fréquences  $\nu + \nu_v$  et  $\nu - \nu_v$ . C'est cette diffusion que l'on appelle diffusion ou effet Raman respectivement anti-Stokes et Stokes. Ce phénomène n'aura lieu que si la dérivée  $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0$  est non nulle, c'est-à-dire uniquement pour les mouvements donnant lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule.

### 2.2.2. Approche quantique

Le traitement classique de la diffusion Raman reproduit bien des sélections en ce qui concerne l'existence ou non des raies (règles de sélection) de part et d'autre d'un pic de diffusion élastique (Rayleigh à la même fréquence que le rayonnement incident) dont l'écart avec le pic central est égal aux fréquences de vibration de la molécule. Ce modèle ne reproduit pas, par contre, les intensités relatives des raies Stokes et anti-Stokes que seul le traitement quantique permet d'obtenir.

Dans ce formalisme où nous savons que l'énergie de vibration est quantifiée en niveaux discrets, l'interaction entre la lumière caractérisée par un photon d'énergie  $h\nu$  et une molécule se trouvant dans un état donné peut engendrer différents phénomènes Figure 2.2.

Un photon incident interagit avec un quantum de vibration du réseau, un phonon. S'il y a création d'un phonon, l'onde diffusée est moins énergétique. C'est la diffusion Raman Stokes. S'il y a au contraire une destruction d'un phonon, l'énergie de l'onde diffusée est plus grande. C'est la diffusion Raman anti-Stokes. Un spectre Raman typique comprend donc deux contributions parfaitement symétriques par rapport à l'énergie du faisceau incident, comme indiqué sur la Figure 2.3. Le spectre dépend donc des modes de vibration du matériau.

A une température donnée, la répartition en niveaux d'énergie d'un ensemble de molécules obéit à une distribution de Maxwell-Boltzmann et seules celles se trouvant dans un état excité pourront donner une transition anti-Stokes d'un niveau de vibration  $\nu$  à un autre niveau inférieur  $\nu - 1$ . Cela explique le fait expérimentalement observé que les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes.

Le rapport des intensités des raies Stokes  $I_S$  et anti-Stokes  $I_{AS}$  est donné par :

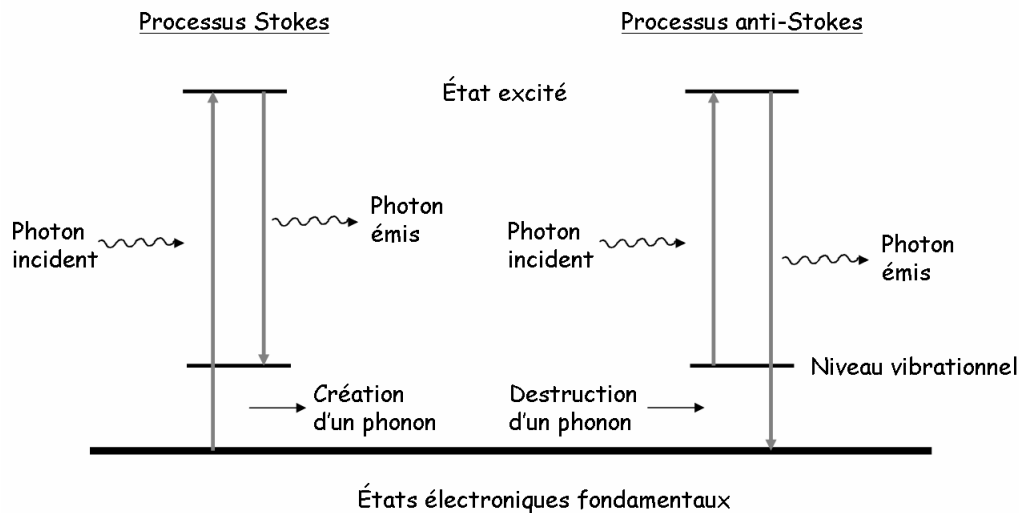
$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v}\right)^4 \exp\left(-\frac{h\nu_v}{kT}\right)$$

Avec

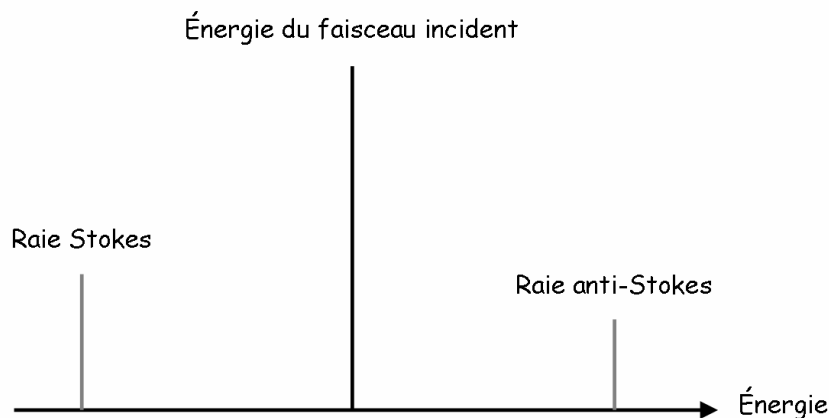
$k$  : constante de Boltzmann,

$T$  : Température thermodynamique,

$\nu_0$  : Fréquence de l'onde excitatrice.



**Figure.2.2** : Principe de l'effet Raman. Dans le processus Stokes l'énergie du photon est inférieure à celle du photon incident. La différence d'énergie correspond à la création d'un phonon. À l'opposé, dans le processus anti-Stokes l'énergie du photon émis est plus grande, la différence correspondant à l'énergie du phonon absorbée [3].



**Figure.2.3** : Allure générale d'un spectre Raman. Les deux raies Stokes et anti-Stokes sont symétriques en énergie par rapport à la raie Rayleigh de diffusion élastique.

La connaissance de  $I_S$  et de  $I_{AS}$  pour une vibration donnée peut donc être une bonne mesure de la température de l'échantillon.

### 2.2.3. Différents effets Raman

#### 2.2.3.1. Effet Raman conventionnel

Pour observer l'effet Raman, on éclaire un milieu matériel, contenu dans un récipient transparent, par une lumière monochromatique, cette radiation est appelée radiation excitatrice et provient, dans la majorité des cas, d'une source laser.

Une fraction des photons constituant cette radiation est réfléchiée ou absorbée, et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence  $\nu_0$  que le rayonnement excitateur. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion Rayleigh.

Pour moins d'un millième des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et cela correspond à l'effet Raman. Soit  $\nu_0$  la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter :

$\nu_d = \nu_0 - \nu_v$  , c'est la **diffusion Raman Stokes** ;

$\nu_d = \nu_0 + \nu_v$  , c'est la **diffusion Raman anti-Stokes**.

Dans les deux cas, les écarts de fréquence  $\nu_v$  sont égaux aux fréquences de vibrations actives en Raman de la molécule considérée.

Des spectres Raman, on peut tirer diverses informations d'un intérêt majeur pour un utilisateur.

Chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

- sa position dans le spectre, que l'on peut relier à la fréquence d'un mode de vibration ;
- son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré ;
- son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant ;
- son profil, qui permet l'étude du mouvement d'interactions en phases condensées ou certaines déterminations de températures en phases gazeuse.

#### 2.2.3.2. Effet Raman de résonance

La diffusion Raman de résonance est un cas particulier de l'effet Raman qui intervient lorsque la longueur d'onde de l'onde excitatrice est voisine de celle d'une transition électronique de la molécule étudiée. L'état intermédiaire virtuel dans le processus Raman peut être décrit

comme une combinaison linéaire de tous les états électroniques de la molécule, chaque état étant représenté par un terme pondéré par un facteur d'autant plus grand que l'énergie de cet état est proche de l'énergie excitatrice.

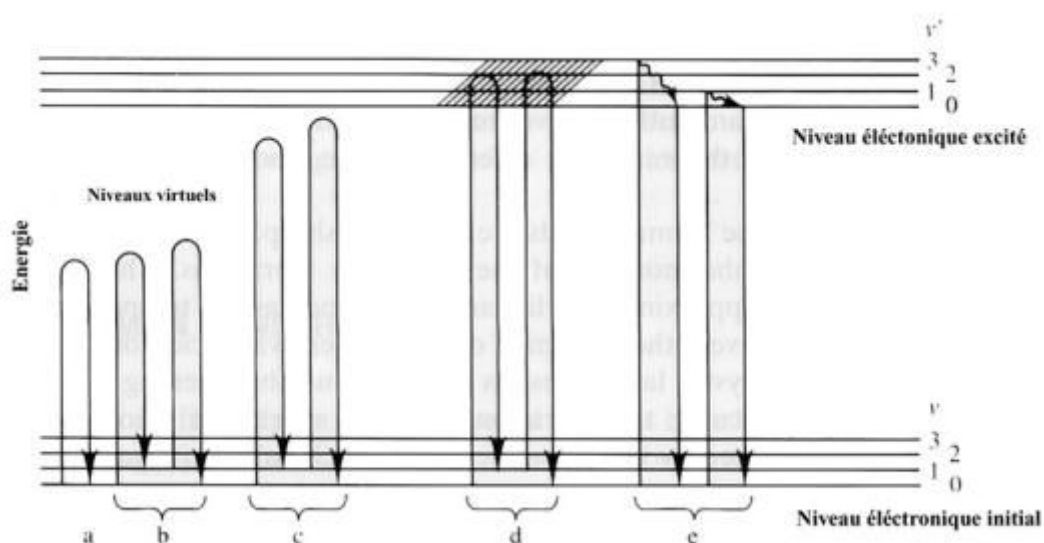
En Raman conventionnel (Figure 2.4a), tous les facteurs de pondération sont faibles et de grandeur comparable. Le calcul de l'intensité des raies de diffusion résulte donc d'une sommation sur tous les états électroniques excités et n'est sensible à aucun d'eux en particulier.

Les spectres ne renseignent que sur les propriétés de l'état électronique fondamental. En revanche, lorsque la radiation excitatrice est proche (en pré résonance, Figure 2.4c) ou en résonance (Figure 2.4d et 4c) le terme de pondération correspondant devient très important et les autres termes de la sommation négligeables. L'état intermédiaire dans le processus Raman peut alors être assimilé à l'état excité résonnant. Les spectres fournissent donc des renseignements précis, non seulement sur les propriétés de l'état fondamental, mais aussi sur celles de l'état excité [4].

La diffusion Raman de résonance est principalement caractérisé par l'exaltation très importante des intensités (jusqu'à un facteur de  $10^6$ ) de certains pics correspondant aux vibrations du chromophore, partie de la molécule impliquée dans la transition électronique. La spectroscopie Raman de résonance est donc tout à fait appropriée à l'étude vibrationnelle de solutions très diluées.

Il s'avère particulièrement instructif pour l'analyse des états électroniques excités de tracer, pour chaque mode de vibration, le profil d'excitation, c'est-à-dire la courbe expérimentale qui représente l'évolution de l'intensité Raman en fonction de la fréquence excitatrice. Ce qui peut conduire, après comparaison avec la courbe d'absorption et les modèles théorique, aux informations suivante :

- Nature et symétrie du niveau électronique en résonance ;
- Origine des progressions vibrationnelles observées dans la bande d'absorption ;
- Valeur exacte de l'énergie de la transition électronique et du moment de transition correspondant ;
- Modification éventuelle de la géométrie moléculaire dans l'état excité etc..



**Figure.2.4 :** Mécanisme de différents modes d'émission : (a) Rayleigh, (b) non-résonance Raman, (c) pré-résonance Raman, (d) résonance Raman et (e) résonance fluorescence ; D'après Turrell & Corset (1996).

### 2.2.3.3. Effet Raman exalté se surface

L'effet SERS (« Surface-Enhanced Raman Spectroscopy » ou « diffusion Raman exaltée de surface) découvert en 1974 par Fleischmann [5], a montré une amplification de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  de la diffusion Raman sur des molécules de pyridine adsorbées sur une surface d'argent rugueux. En 1977, Van Duyne [6] et Creighton [7] ont démontré qu'une simple augmentation du nombre de centres de diffusion due à la rugosité de la surface ne suffit pas pour expliquer une telle exaltation du signal et ont supposé l'existence d'une exaltation intrinsèque de la section efficace des molécules. La recherche sur l'effet SERS s'est accéléré rapidement dans les années qui ont suivi. Vers 1985, l'origine du phénomène d'exaltation a été quasiment identifiée avec les deux mécanismes [8,9] : l'amplification électromagnétique et l'amplification chimique.

L'intensité de la diffusion Raman classique est déterminée par  $P = \alpha E$  ou  $\alpha$  est la polarisabilité de la molécule et  $E$  est le champ électrique incident. L'origine de l'exaltation se trouve donc dans l'augmentation soit de  $\alpha$  soit de  $E$ . Les théories du SERS se scindent en deux, le mécanisme d'amplification du champ électromagnétique dans lequel le champ que subit la molécule adsorbée est beaucoup plus grand que la radiation incidente et celui qu'elle subirait loin de la surface, et le mécanisme d'exaltation moléculaire pour lequel  $\alpha$  est perturbé par les interactions de l'adsorbat sur la surface.

Pour le premier mécanisme, le taux d'exaltation dépend des propriétés électriques du métal, de la distance de la molécule à la surface, de l'orientation de la molécule par rapport à la normale à la surface, de l'énergie de la radiation incidente, de la morphologie de la surface, de la taille et de la géométrie de la rugosité de surface [10, 11, 12, 13].

Pour le deuxième mécanisme :  $\alpha$  peut aussi augmenter du fait de l'interaction électronique entre l'adsorbat et le métal : transfert de charge entre le métal et l'adsorbat [14, 15, 16]. L'ensemble de ces effets contribue à des facteurs d'intensification pouvant atteindre  $10^6$  [17].

### **2.3. Microscopie électronique à transmission (MET):**

La microscopie électronique à transmission (MET) et ses techniques associées constituent aujourd'hui une méthode d'investigation directe de la micro et nanostructure jusqu'à l'échelle atomique. Elles permettent de recueillir des informations à caractère morphologique, cristallographique, chimique, électronique, électrique et magnétique.

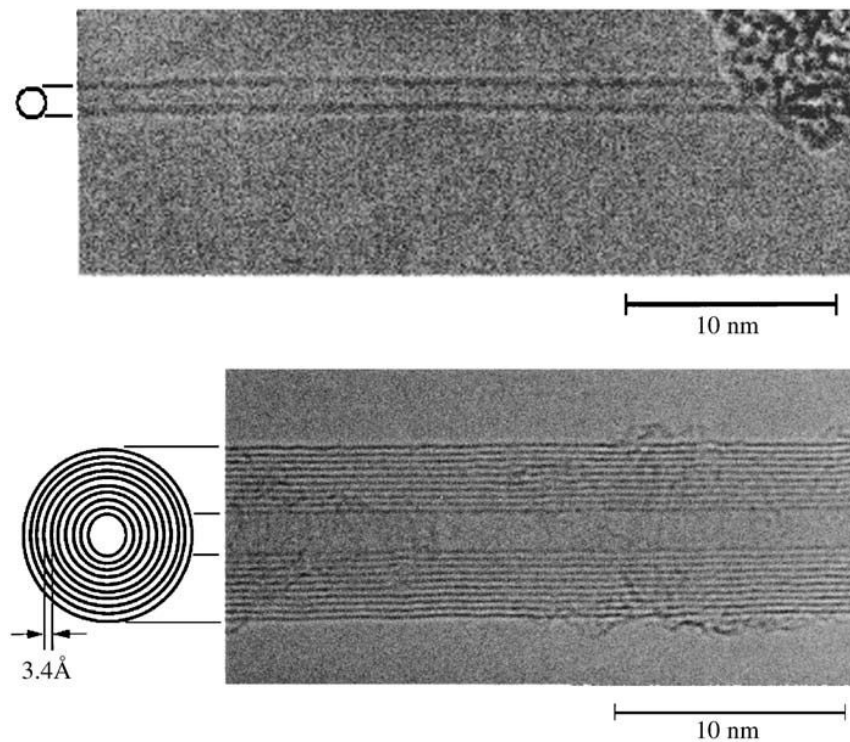
Plusieurs de ces informations peuvent être aussi obtenues par d'autres techniques plus globales telles que diffraction X et neutrons, analyse chimique classique, photoluminescence etc... Ces techniques seront souvent plus simples à mettre en œuvre et parfois quantitativement plus précises ou plus sensibles. La microscopie TEM s'en distingue par sa capacité à réaliser des observations ponctuelles et parfaitement localisées. Le microscope électronique à transmission constitue une extension du microscope "optique" diascopique vers un pouvoir séparateur plus élevé par l'emploi d'une radiation de plus courte longueur d'onde.

Actuellement, le marché offre des instruments de 100 kV à 400 kV de tension d'accélération maximale des électrons. Ceux de 100 kV ne sont plus guère utilisés que pour les matériaux non cristallins [18].

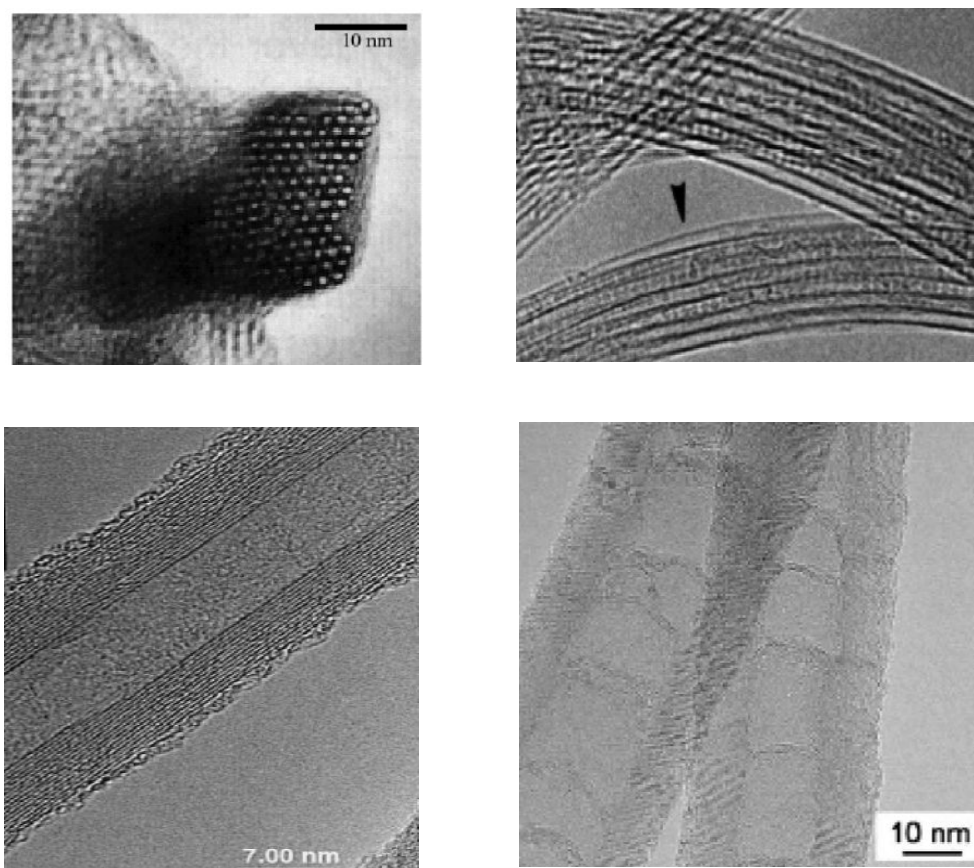
“ Voir c'est croire “ quand il s'agit de prouver l'existence de quelque chose dans la nature. Ceci est évidemment le cas des nanotubes de carbone. Pour l'imagerie des nanotubes de carbone mono ou multi-parois, la MET est la technique incontestée. En effet, il est probablement juste de dire que sans la microscopie électronique à transmission, les nanotubes de carbone seraient encore du monde inconnu.

Un nanotube de carbone en MET apparaît comme une coupe transversale de celui-ci [19]. Si des tubes mono-parois sont orientés perpendiculairement au faisceau incident (géométrie habituelle), chaque tube apparaît comme deux lignes parallèles dans la micrographie. La distance entre les lignes est le diamètre du tube. Si par contre les tubes sont des multi-parois, en

micrographie, chaque tube sera représenté par des séries de paires de lignes parallèles. Pour chaque série, les parois sont séparées par la distance de van der Waals du graphite qui est d'environ  $3.4 \text{ \AA}$  [20] (Figure 2.5). Cette technique de microscopie sert donc à déterminer le nombre de parois des tubes [21,22], de mesurer les diamètres et de renseigner sur la présence de défaut dans les nanotubes. De nombreuses études ont été effectuées sur les nanotubes de carbones [23- 26], sur la Figure 2.6 deux image rapportées par ces auteurs.



**Figure. 2.5 :** Image en microscopie électronique haute résolution (MET-HR) d'un nanotube de carbone mono-parois (haut) et nanotube de carbone multi-paroi (bas), d'après [20].



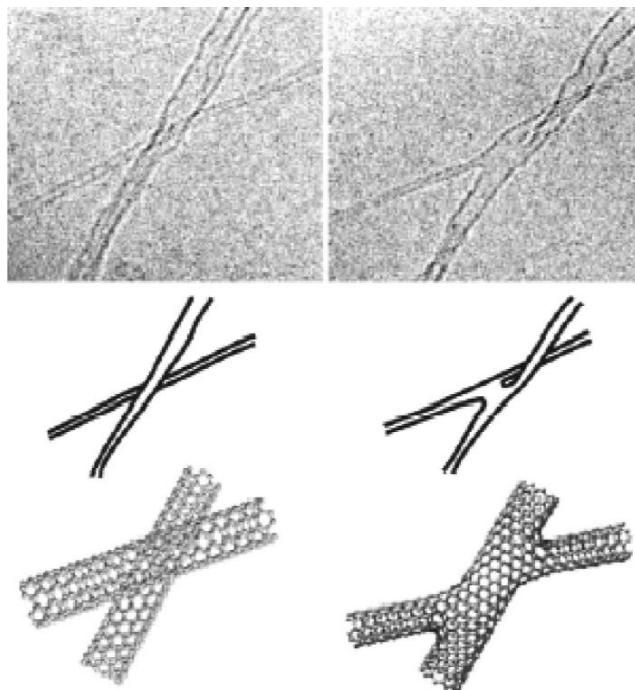
**Figure. 2.6 :** Image TEM-HR d'un fagot de nanotubes mono-paroi (haut à gauche) d'après [25], des peapods en fagot (haut à droite) d'après [24], un nanotube multi-paroi (bas à gauche) d'après [22] et une structure bambou (bas à droite) d'après [23].

Un autre avantage de la microscopie électronique à transmission est sa polyvalence, avec ses techniques associées, comme la diffraction électronique et la spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS). La diffraction électronique a été utilisée pour déterminer l'hélicité et ses variations locales d'un nanotube de carbone individuel [26]. L'EELS est d'une utilité particulière pour l'étude des nanotubes dopés [27], elle permet la détermination de la quantité de dopant.

Aussi, elle est utilisée pour quantifier les catalyseurs responsables de la nucléation des nanotubes [28].

Il est évident que la MET et ses techniques associées sont précieuses pour la caractérisation des nanotubes. Il ne fait aucun doute que ces techniques continueront à jouer un rôle important dans les futures études. Très récemment, il a été démontré que le faisceau

d'électron du MET peut servir pour modifier la structure des nanostructures carbonées : soudage, transformation des peapods et auto-assemblage [29] Figure 2.7.



**Figure.2.7 :** Image MET-HR de deux nanotubes croisés de diamètre  $\sim 0.9$  et  $\sim 2.0$  nm (haut à gauche). Après seconde irradiation, une interconnexion s'est produite (haut à droite). Schémas et représentations moléculaires des deux étapes (milieu et bas) D'après [26].

#### 2.4. Spectroscopie d'absorption UV-vis [27] :

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'UV (200 – 400nm), du visible (400 – 750nm) ou du proche infrarouge (750 -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté

comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité.

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transitions et des composés organiques fortement conjugués :

- les solutions d'ions de métaux de transition (ou plus exactement de leurs complexes) sont fréquemment colorées (c'est-à-dire absorbent la lumière visible) car les électrons des ions métalliques peuvent être excités d'un niveau électronique à un autre. La couleur des solutions d'ions métalliques est fortement affectée par la présence d'autres espèces, comme certains anions ou ligands et par le degré d'oxydation du cation métallique. Ainsi, la couleur d'une solution diluée de sulfate de cuivre est d'un bleu très clair ; l'ajout d'ammoniaque intensifie la couleur et modifie la longueur d'onde du maximum d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ;
- les composés organiques, et en particulier ceux présentant un haut degré de conjugaison, absorbent aussi dans les régions visible et ultraviolette du spectre électromagnétique. Les solvants utilisés pour leur analyse sont par exemple l'eau pour les composés qui y sont solubles, ou l'éthanol pour les composés organiques hydrophobes (les solvants organiques peuvent avoir une absorption UV significative : tous les solvants ne sont donc pas pertinents pour une spectroscopie UV. L'éthanol absorbe peu à la plupart des longueurs d'ondes). La polarité du solvant ou l'acidité du milieu peuvent affecter le spectre d'absorption d'un composé organique. La tyrosine, par exemple, voit son maximum d'absorption et son coefficient d'extinction molaire croître lorsque le pH passe de 6 à 13 ou lorsque la polarité du solvant diminue ;
- les complexes à transfert de charge donnent aussi des solutions colorées, mais ces couleurs sont parfois trop intenses pour être utilisées pour des mesures quantitatives, à moins de diluer les solutions.

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à

partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'extinction molaire est connu.

Un spectrophotomètre UV-visible peut être utilisé comme détecteur pour une HPLC. La présence d'un analyte donne une réponse que l'on peut supposer proportionnelle à la concentration. Pour des résultats précis, la réponse de l'instrument à l'analyte dans la solution inconnue doit être comparée à un étalon : c'est assez similaire à l'utilisation de courbes d'étalonnage. La réponse (la hauteur de pic) pour une concentration donnée est connue sous le nom de facteur de réponse [27].

## Références

- [1] C.V. Raman. Krishnan, Nature 121(1928), p. 30048.
- [2] Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisations.
- [3] M.Alexandre. *Nanotubes de carbone monoparois dans des conditions extrêmes de pression et de température*. Thèse de Doctorat, université Claude Bernard 2002.
- [4] *Surface enhanced Raman Scattering*. 1982, Ed. R.K.Chang et T.E.Favtak, Plenum Press.
- [5] M. Fleischmann, P.J. Hendra et J.A. McQuillan, Chem. Phys. Lett. 1974, Vol.26, 163.
- [6] D.L. Jeanmaire, P.P. Van Duyne. J. Electroanal. Chem. 1977, Vol. 84. 1.
- [7] M.J. Albrecht et J.A. Creighton. J. Am. Chem. Soc. 1977, Vol. 99, 5215.
- [8] M. Moskovits. Rev. Mod. Phys. 1985, Vol. 57, 783.
- [9] R.K. Chang et T.E. Furtak. *Surface Enhanced Raman Scattering*. New. York: P. Press 1986.
- [10] R.H. Ritchie. Phys. Rev. 1957, Vol. 106, 874.
- [11] E. Kretschmann et H.Z. Raether. Naturf. 1968, Vol. 23, 2135.
- [12] A.Z. Otto. Phys. 1968, Vol. 216, 398.
- [13] H. Raether. *Surface Plasmon on smooth and rough surfaces and gratting*. S.1: Springer, 1988.
- [14] J.R. Lombardi, R.L. Birke, L. A. Sanchez, I. Bernard et S.C. Sun. Chem. Phys. Lett. 1984, Vol. 104, 240-247.
- [15] J.R. Lombardi, R.L. Birke et al. J. Chem. Phys. 1986, Vol. 84, 4174.
- [16] Macomber, T.E. Fotak et al. Chem. Phys. Lett. 1983, Vol. 104, 328- 332.
- [17] Q. NGUYEN. Thèse de doctorat 2008. Ecole polytechnique- France.
- [18] J. Ghanbaya, *Microscopie électronique à transmission et ses techniques d'analyses*, Université Henri-Poincaré, Nancy, France (2008).
- [19] S.Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 354, 56 (1991).
- [20] E. Burstein, M.L. Cohen, D.L. Mills et P.J. Stiles, *Carbon nanotubes: Quantum cylinders of grapheme*, Volume Editors: S. Saito et A. Zettl, Elsevier (2008).
- [21] R. Andrews et al. Chem. Phys. Lett. 303, 467 (1999).
- [22] R. Andrews et al. Carbon, 39, 1681(2001).
- [23] C.J. Lee et al. Chem. Phys. Lett., 359, 115(2002) ;
- [24] D.E.Luzzi et B.W. Smith, Carbon, 38, 1751 (2000).
- [25] A. Thess et al., Science, 373,483 (1996) .
- [26] M. Terrones et al., Phys. Rev. Lett., 75, 3932(1999).
- [27] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/deed.fr>.

## **Chapitre 3 : La Spectroscopie Raman des Nanotubes de Carbone**

Ce chapitre est dédié à la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone, nous repassons en revue toutes les caractéristiques des spectres Raman des nanotubes de carbone, de l'utilité de chacune des bandes le caractérisant dans la caractérisation des nanotubes de carbone et des matériaux hybrides telle que les peapods. Les bandes des modes de respirations radiaux RBM et G'(2D) seront analysées dans un contexte où elles offrent un moyen de distinguer entre les contributions des parois externes et internes des nanotubes de carbone bi-parois.

### **3.1. Introduction**

La spectroscopie Raman est une technique optique très utilisée pour les matériaux carbonés. Avec un laser monochromatique, on excite la matière. Une paire électron-trou est générée, il y a ensuite interaction avec un photon, et finalement recombinaison et émission d'un photon à une énergie différente. Ici, la particularité est que la paire électron-trou est souvent un état réel. Cette diffusion inélastique, si l'interaction est la création d'un phonon dans le matériau, est appelée diffusion Stokes. Le photon a donc une énergie inférieure à l'énergie d'excitation. Si un phonon est annihilé dans le matériau, le photon a une énergie supérieure au photon incident correspondant à une diffusion Raman anti-Stokes. La probabilité est fonction du facteur de Bose-Einstein et l'utilisation des deux diffusions permet d'avoir une information sur la température.

La diffusion Stokes étant plus probable que la diffusion anti-Stokes, généralement, seule cette partie est représentée [1]. La spectroscopie Raman est une technique puissante et omniprésente avec une large utilisation dans les études des nanotubes de carbone. Cette technique vibrationnelle est précieuse pour la caractérisation des NTC [2-6].

La détermination par cette technique des diamètres des nanotubes de carbone est rendue possible grâce aux modes de vibrations dits de respiration (RBM pour Radial Breathing Mode en anglais) qui apparaissent aux basses fréquences ( $100 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) du spectre Raman des nanotubes de carbone [7]. Cette facilité de la caractérisation a fait de la spectroscopie Raman une technique attrayante pour le suivi en temps réel des processus pouvant avoir lieu dans les nanotubes de carbone [8, 9].

L'identification des nanotubes métalliques ou semi-conducteurs en Raman est une tâche des plus faciles, à travers l'analyse de la bande G du spectre ( $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour un nanotube semi-conducteur, la partie  $G^-$  de la bande G formée de  $G^+$  et  $G^-$  présente une allure d'une Laurantzienne, alors que la bande  $G^-$  d'un nanotube métallique a plutôt l'allure de Breit- Wigner-Fano (BWF) [10- 12] (conséquence du couplage phonon- électron au niveau de Fermi). En outre, la bande D aux environs de  $1300 \text{ cm}^{-1}$  dite de désordre, peut fournir une évolution de la densité de défauts dans les nanotubes, comme elle renseigne aussi sur la qualité de l'échantillon.

C'est grâce à l'effet Raman de résonance [13] que la spectroscopie Raman est devenue une sonde sensible des structures électroniques des nanotubes et des couplages des phonons aux transitions électroniques [3, 4, 15- 20]. Un signal de résonance est obtenu lorsque l'énergie de la radiation laser excitatrice correspond aux transitions électroniques des nanotubes de carbone, caractérisées par les singularités de van Hove des densités électroniques à une dimension [21].

Du fait que les énergies de transitions dépendent des diamètres et des chiralités des nanotubes, seuls un sous ensemble d'une population de nanotubes est accessible à une excitation donnée.

Dresslhaus et ses coéquipiers ont été les pionniers à démontrer la faisabilité de la spectroscopie Raman dans l'étude des nanotubes de carbone mono-parois individuels [17- 21]. Ils ont démontré l'utilité du Raman dans la détermination de la chiralité des nanotubes. Ils ont aussi levé le voile sur de nouveaux comportements photo-physiques des nanotubes (Polarisation, effet d'antenne, processus double résonant et les effets de la chiralité). La spectroscopie Raman des nanotubes individuels a également ouvert la voie au développement récent de l'imagerie des nanotubes, en champ proche et en imagerie confocale [22- 25].

### **3.2. Concepts de base de la Diffusion Raman de Résonance**

La diffusion Raman est un phénomène qui consiste en trois processus optiques fondamentaux :

- Une absorption d'un photon pour exciter un exciton (état lié d'un électron et d'un trou simultanément créés par le photon).
- Emission d'un phonon par l'exciton.
- Emission d'un photon par l'exciton.

Les photons émis sont collectés en spectre Raman et dont les intensités diffusées sont tracées en fonction de la variation d'énergie entre l'onde excitatrice et l'onde diffusée. Lors de la diffusion de la lumière, le processus d'absorption se produit même si la différence d'énergie entre les états excité et fondamental n'est pas la même que celle du photon incident, on parle alors de transition

virtuelle ou non résonante. Un oscillateur mécanique en mode forcé peut aisément illustrer ce type de transition. En effet, on peut forcer un oscillateur mécanique constitué d'une masse accrochée à un ressort, à vibrer à une fréquence qui n'est pas sa pulsation propre. Il aura de ce fait une certaine amplitude. Si maintenant la fréquence imposée au système masse-ressort est proche de cette pulsation propre, l'amplitude d'oscillation devient très grande avec un comportement asymptotique. On parle alors de résonance d'amplitude, C'est le phénomène de résonance.

Un phénomène similaire se produit pour les processus de diffusion Raman de Résonance RRS (Resonant Raman Scattering). Dans notre cas, à savoir l'étude des réponses Raman des nanotubes de carbone, l'amplitude de résonance a lieu lorsque l'énergie du laser  $E_{laser}$  est proche de l'énergie de la transition optique de ces derniers  $E_{ii}$ .

Deux conditions sont nécessaires pour avoir un tel effet, elles sont dites de résonance d'incidence et de diffusion. Pour l'une ou pour l'autre, le photon incident ou diffusé ont la même énergie qui correspond à l'énergie de transition  $E_{ii}$ .

Pour une absorption d'un photon, de condition de résonance en incidence donnée par :

$$E_{laser} = E_{ii} \text{ (Résonance incidente)}$$

Tous les effets Raman sont amplifiés par cette résonance. Cependant, pour une résonance en diffusion, avec pour effet la création d'un photon  $\hbar\omega_i$

$$E_{laser} = E_{ii} + \hbar\omega_i \text{ (Diffusion Stokes de résonance),}$$

La résonance dépend de l'énergie du photon  $\hbar\omega_i$ . Une diffusion inélastique de la lumière est aussi possible par absorption d'un phonon, c'est la diffusion Raman anti-Stokes.

$$E_{laser} = E_{ii} - \hbar\omega_i \text{ (Diffusion anti Stokes de résonance).}$$

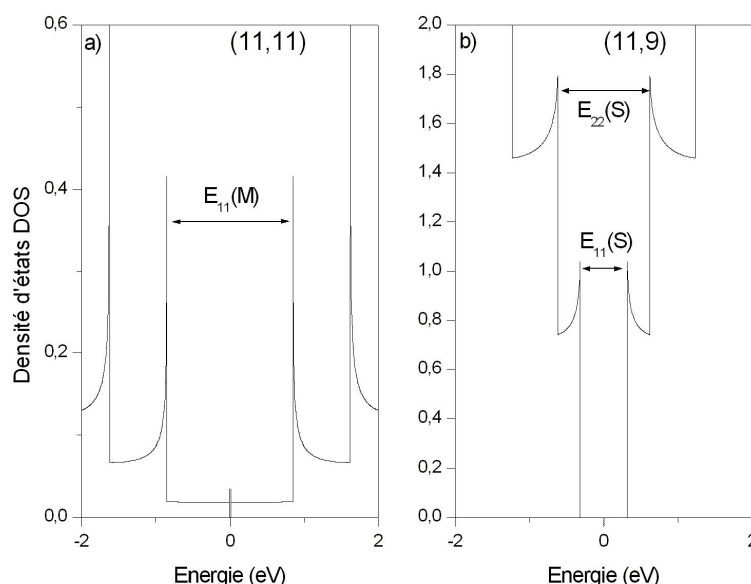
Le nombre de phonon émis par le réseau avant sa relaxation peut être un, deux ou plusieurs, c'est le processus Raman multi-phonons. L'ordre d'un processus de diffusion Raman est défini comme étant son rang dans la séquence de toutes les diffusions y compris les diffusions élastiques et inélastiques des phonons par les défauts de structure. La diffusion Raman de premier ordre fait intervenir un seul phonon (émission), elle est responsable des bandes RBM et G des nanotubes de carbone mono-parois [26]. La diffusion de la lumière accompagnée juste d'un changement de direction, mais sans glissement de fréquence, est la diffusion dite de Rayleigh.

### 3.3. La Spectroscopie Raman de Résonance des Nanotubes de Carbone

Dans cette section, nous nous consacrerons aux différentes caractéristiques d'un spectre Raman de résonance d'un nanotube de carbone mono-paroi. La complémentarité des informations tirées des spectres de nanotubes individuels et fagot sont mise en relief.

#### 3.3.1. Les singularités de van Hove à 1D et le diagramme de Kataura

Pour les nanotubes de carbone mono-parois SWNT, les énergies de la diffusion Raman de résonance sont celles qui correspondent aux transitions entre les singularités dites de van Hove, qui caractérisent la densité d'états électronique DOS des nanotubes de carbone figure 3.1.

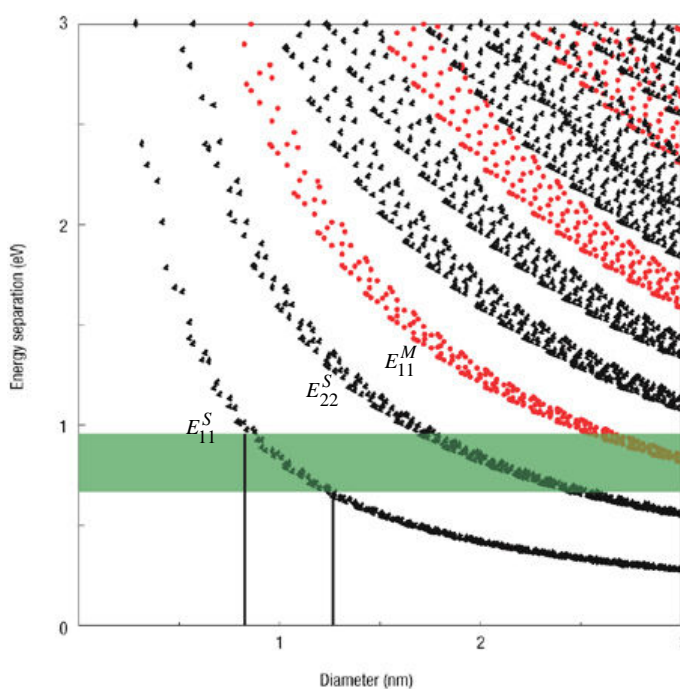


**Figure 3.1 :** Densité d'états électronique pour un nanotube métallique a) et semi-conducteur b) montrant les singularités de van Hove, l'énergie de Fermi  $E_F$  en  $E=0$ .

La structure électronique d'un nanotube (n,m) renferme plusieurs sous bandes, et du fait, plusieurs singularité de van Hove. En raison des règles de sélections, les transitions optiques [26,27] se produisent entre deux crêtes symétriques par rapport au niveau de Fermi.

Ces transitions notées  $E_{11}, E_{22}, E_{33}, \dots, E_{ii}$  où l'indice  $i$  indique le rang du pic par rapport à  $E_F$  figure 3.2. Notons que pour un nanotube métallique, la densité d'état électronique est non nulle au voisinage du niveau de Fermi et constante entre le haut de la bande de van Hove de valence et le bas de la bande de van Hove de conduction.

Les transitions  $E_{ii}$  sont de nature excitonique du fait que l'électron est lié à un trou tenu à l'écart de l'excitation, donnant lieu à une liaison électron/trou ou exciton. Ces énergies sont en outre perturbées par les répulsions électron-électron, et ce sont ces énergies excitoniques perturbées qui sont expérimentalement observées et théoriquement calculées. Ces interactions électron-électron et électron/trou sont particulièrement importantes dans les systèmes 1D, la raison est que les électrons et les trous sont hautement confinés dans l'espace 1D [28]. Etant donné la grande variété des nanotubes de carbone mono-paroi SWCNTs, pour analyser leurs spectres Raman de résonance ; il est commode de regrouper toutes les transitions dans ce qu'on nomme le diagramme de Kataura. Un diagramme qui représente les transitions  $E_{ii}$  en fonction du diamètre du tube (n,m) voir la figure 3.2.



**Figure 3.2 :** Diagramme des énergies de transitions  $E_{ii}$  vs  $d_t$  pour tous les nanotubes (n,m) de diamètre inférieurs à 3nm (diagramme de Kataura) ou S et M indique que le tube est semi-conducteur ou métallique.

Le groupe de Kataura est le premier à avoir introduit ce type de représentations [29]. Il existe différents diagrammes de Kataura dans la littérature, en fonction de la valeur de l'énergie de recouvrement choisie dans le calcul par le modèle des liaisons fortes de la structure électronique des nanotubes de carbone [30, 31]. Les diagrammes de Kataura calculés par le modèle des liaisons fortes ne sont valables que dans le cas de nanotubes de diamètres classiques (environ 1.4 nm). Ces diagrammes révèlent leurs limites avec les nanotubes de petits diamètres.

Les approximations utilisées dans le modèle, notamment le fait de négliger la courbure des nanotubes, induisent une erreur assez prononcée. Il est alors nécessaire de faire des calculs plus précis tenant compte de la courbure de la feuille de graphène [32].

Les énergies correspondant aux transitions symétriques pour les nanotubes semi-conducteurs (S) et métalliques (M) sont données par les relations suivantes :

$$E_{ii,S} = 2i \frac{a_{c-c}\gamma}{d_t} \quad \text{et} \quad E_{ii,M} = 6i \frac{a_{c-c}\gamma}{d_t}$$

Dans ces deux relations, on voit que l'énergie de transition  $E_{ii}$  est inversement proportionnelle au diamètre du nanotube  $d_t$ , Figure 3.2. Le diagramme de Kataura montre que chaque bande  $E_{ii}$  possède une largeur propre du fait de sa dépendance des indices chiraux  $(n,m)$  [33]. Pour un nanotube de diamètre donné, la séquence des  $E_{ii}$  est dans l'ordre  $E_{11}^S, E_{22}^S, E_{11}^M, E_{33}^S$ , etc. à partir de la faible énergie.

L'intérêt majeur du diagramme de Kataura pour un chercheur réside dans le fait que ça lui permet le choix de longueurs d'ondes ou d'énergies d'excitation laser favorables aux transitions optiques. A titre d'exemple, pour un échantillon de distribution de diamètre de  $1.4 \pm 0.1nm$ , le signal Raman pour des nanotubes de carbone semi-conducteurs (S) et métalliques (M) sera observable pour des  $E_{laser} \approx 1.4eV (E_{22}^S)$  et  $1.9eV (E_{11}^M)$  respectivement.

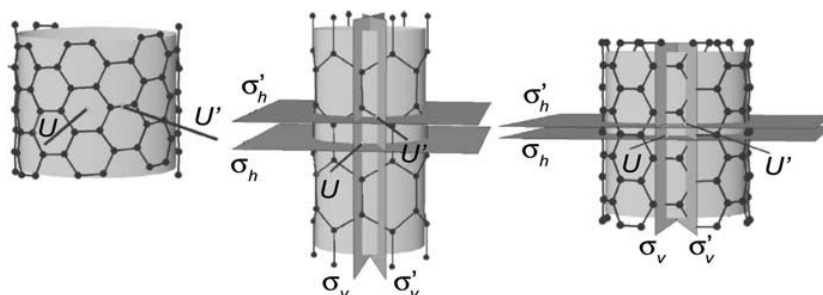
### 3.3.2. Dynamique des réseaux des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone possèdent plusieurs degrés de liberté de vibration en raison du grand nombre d'atomes que contient la cellule élémentaire. Un tube achiral de diamètre  $\approx 1nm$  possède entre 100 et 150 branches de phonons. Pour des nanotubes chiraux, ce nombre est d'un ordre de grandeur plus grand. Seulement, une petite fraction de ce nombre est active en Raman ou en infrarouge.

Les modes actifs en Raman sont de basses énergies, où les vibrations radiales sont observées. De hautes énergies correspondant aux vibrations dans le plan des liaisons Carbone-Carbone et enfin un domaine de fréquences intermédiaire. Les deux modes, basses et hautes énergies sont d'un intérêt capital en Raman, leurs signal est très fort et sont utilisés dans l'étude et la caractérisation. Ces modes donnent des informations sur le diamètre et la chiralité des nanotubes, le confinement des phonons, le caractère métallique ou semi-conducteur des nanotubes, énergies de transitions optiques et plus encore.

Les nanotubes de carbone sont des structures à hautes symétrie, conséquence de son réseau hexagonal. Les translations dans le graphène se transforment en rotation et symétrie hélicoïdale dans les nanotubes, ceci du fait de l'enroulement d'une feuille de graphène pour former la structure tubulaire. La symétrie des nanotubes est rigoureusement déterminée dans le cadre des groupes linéaires [33, 34] qui traitent des systèmes à périodicité linéaire. Ce traitement est très puissant, voir Reich et Al [35] pour une introduction et [36, 37] pour des applications de la méthode aux nanotubes de carbone.

Le groupe ponctuel d'un nanotube de carbone dépend de sa chiralité, les tubes zigzag  $(n,n)$  et fauteuil  $(n,0)$  appartiennent au groupe  $D_{2nh}$  et les tubes chiraux  $(n,m)$  sont du groupe ponctuel  $D_n$  où  $n$  est le nombre d'hexagones dans la cellule élémentaire du nanotube



**Figure. 3.3:** Opérations de Symétries d'un nanotube chiral (gauche), zigzag(milieu) et fauteuil (droit)  
D'après [35]

Les modes de vibrations parfaitement symétriques des nanotubes de carbone achiraux sont le mode de respiration radial (RBM : Radial Breathing Mode) et les modes de phonons hautement énergétiques. Pour les nanotubes fauteuil, les vibrations le long du vecteur chiral sont actives en Raman ; pour les tubes zigzag les vibrations axiales aussi. Dans les nanotubes chiraux, les trois modes symétriques actifs sont les RBM et deux vibrations de hautes fréquences. Ils ressemblent à des vibrations circonférentielles et axiales, mais sont, en général, de caractère mixte. Ceci est propre aux systèmes à faibles dimensions [38- 40]. Le spectre Raman des nanotubes de carbone est dominé par la diffusion des phonons de hautes énergies [41, 44].

### 3.4. Spectroscopie Micro-Raman

Les spectres Raman de résonance des nanotubes de carbone SWCNTs peuvent être obtenus par les spectromètres et lasers commerciaux standards. La configuration en

rétrodiffusion est communément utilisée avec des lentilles objectifs variables de x10 à x100, avec un diamètre de spot de  $1\mu m$  pour un objectif x100.

Des lasers relativement puissants ( $> 40.10^9 Wm^{-2}$ ) peuvent être utilisés pour sonder des SWCNTs sur des substrats ou des solutions aqueuses du fait de la grande conductivité thermique des nanotubes ( $3000 WmK^{-1}$ ), de leur excellente stabilité aux hautes températures et de leur bon contact thermique avec leur environnement [45]. Un triple chromateur est idéal pour des mesures en Raman quand le laser est en continu.

### 3.4.1. Spectre Raman caractéristique d'un nanotube mono-parois SWCNT

Un spectre Raman caractéristique d'un échantillon de nanotubes mono-parois est représenté sur la figure 3.4.

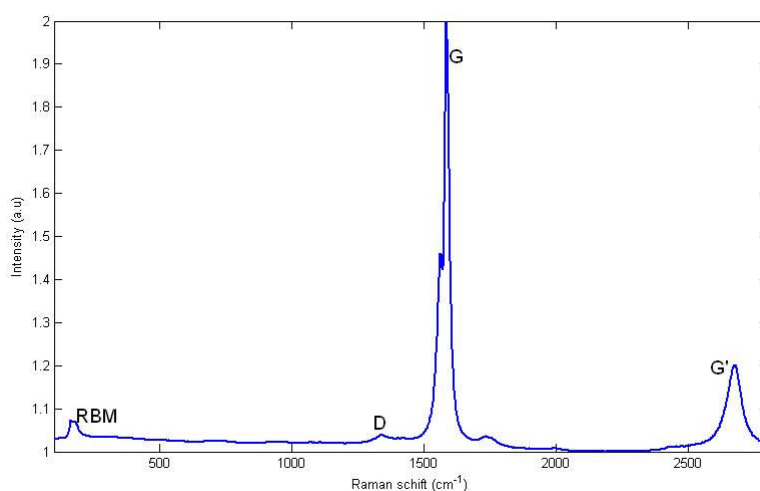


Figure 3.4 : Spectre Raman caractéristique d'un nanotube de carbone mono-paroi, avec  $E_{laser}=2.41eV(514nm)$

Les principales caractéristiques sont les suivantes :

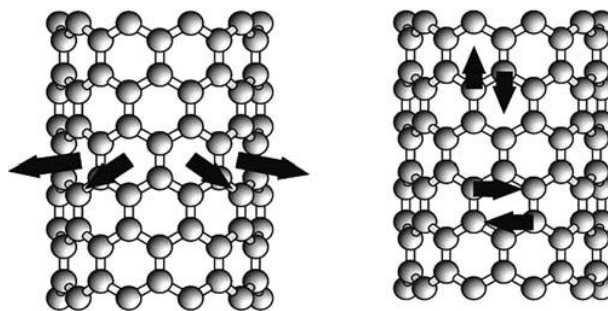
1. Un pic aux basses fréquences ( $< 200cm^{-1}$ ), correspondant au mode de vibrations dites de respiration radiales RBM (de l'anglais Radial Breathing Mode). La position ou la fréquence du pic dépend du diamètre du nanotube.
2. Un pic au environ de  $1340cm^{-1}$  appelé D mode, caractéristique du désordre et de la pureté des matériaux graphitiques.
3. un groupe de pic entre  $1550cm^{-1}$  et  $1600cm^{-1}$  appelé bande G. Pour le graphite, la bande G est constitué d'un seul pic à  $1582cm^{-1}$  qui traduit le mode de vibrations tangentielles des atomes de

carbone. En revanche, la bande G d'un nanotube de carbone mono-paroi est formée de deux pics à cause du confinement des vibrations le long de la circonférence du tube.

4. Un autre pic au environ de  $2600\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la seconde harmonique du mode D, il est noté G'.

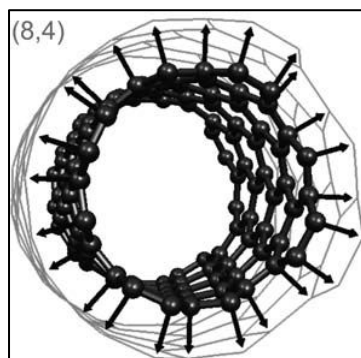
Et d'autres pics entre  $1700\text{cm}^{-1}$  et  $1800\text{cm}^{-1}$  qui ne sont pas de grande importance.

▪ **Le mode RBM**



**FIGURE 3.5 :** Déplacements atomiques dans le cas des modes de vibration RBM (à gauche) et du mode tangentiel G (à droite) d'après [46]

Le mode de respiration radial RBM est un mode très important pour la caractérisation et l'identification des nanotubes de carbone spécifiques, en particulier, leurs chiralités. Son vecteur propre est purement radial pour des nanotubes fauteuil, qui possèdent des plans miroirs perpendiculaires à l'axe du nanotube et la respiration est parfaitement symétrique. Pour toutes les autres chiralités  $n \neq m$ , le vecteur propre possède une petite composante axiale, qui est plus prononcée dans le cas des nanotubes zigzag [46- 49]. Toute fois, et pour des fins pratiques, ce mode peut être considéré comme purement radial. La figure 3.6 (gauche) illustre ce mode de vibration pour un nanotube (8,4).



**Figure 3.6:** Mode de respiration radial RBM d'un nanotube (8,4), d'après la référence [35].

Le mode RBM est d'un grand intérêt pour la caractérisation, sa fréquence est inversement proportionnelle au diamètre du nanotube [43] :

$$\omega_{RBM} (cm^{-1}) = \frac{227}{d_t (nm)}$$

La fréquence RBM est directement liée au diamètre du nanotube, mais également sensible à leur environnement, en particulier à l'organisation en fagot, dans ce cas [50, 51]:

$$\omega_{RBM} (cm^{-1}) = \frac{224}{d_t (nm)} + 14$$

En considérant la fréquence  $\omega_{RBM}$  et les énergies de transitions  $E_{ii} \approx E_{laser}$  de résonance, il est possible de remonter aux indices de chiralité  $(n, m)$ .

### ▪ La bande G

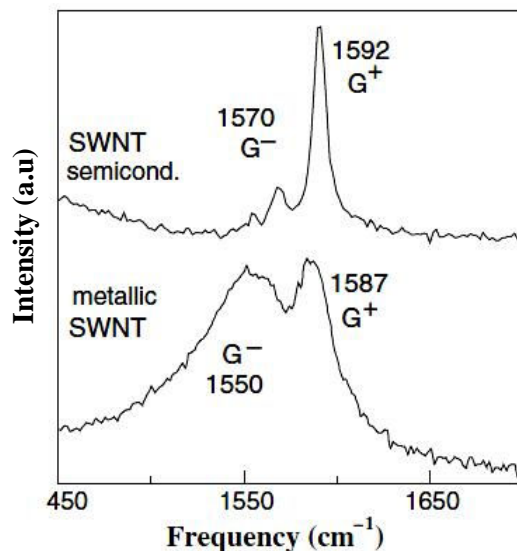
Pour le graphite, la bande G implique un mode de phonon optique entre les deux atomes de carbone de la cellule élémentaire, le même mode porte la même appellation dans le cas des nanotubes. En revanche, si le mode G du graphite n'est qu'un seul pic Lorentzien à la fréquence  $1582cm^{-1}$ , avec une demi-largeur à mi-hauteur de  $8cm^{-1}$  lié aux vibrations tangentielles des atomes de carbone ; la bande G des nanotubes de carbone mono-parois est composée de plusieurs pics, conséquence du confinement du vecteur d'onde de phonons le long de la circonférence du nanotube et de la brisure de symétrie associée à la courbure du tube. La fréquence de cette bande peut être utilisée pour :

- La détermination des diamètres des nanotubes.
- Distinguer entre nanotubes semi-conducteurs et autres métalliques à partir de différence de leurs allure Raman [52, 53]
- Sonder le transfert de charges qui découle du dopage des SWCNTs.
- Etudier les règles de sélections dans les différents processus de diffusion Raman.

La figure 3.7 montre que la caractéristique de la bande G d'un nanotube de carbone consiste en deux composantes. Un pic à  $1590cm^{-1}$  noté  $G^+$  et un autre à  $1570cm^{-1}$  noté  $G^-$ .

Le mode  $G^+$  est associé aux vibrations d'atomes de carbone le long de l'axe du nanotube (mode de phonons LO) et sa fréquence est sensible au transfert de charges des dopants de nanotubes, un glissement up-shift de  $\omega_{G^+}$  pour les accepteurs et un down-shift pour les donneurs [54, 55]. En revanche, le caractère  $G^-$  est associé aux vibrations des atomes de carbone le long de la circonférence du nanotube (Phonon TO), son allure dépend de la nature du nanotube. Breit-

Wagner-Fano pour les nanotubes métalliques et Lorentzienne pour les nanotubes semi-conducteurs, voir la figure 3.7,[10, 11]



**Figure 3.7:** Bande  $G^+$  et  $G^-$  dans le cas d'un nanotube semi-conducteur (haut) et métallique (bas)

Le transfert de charge vers les nanotubes peut conduire à un accroissement ou affaiblissement du caractère BWF [56, 57]. Pour les fréquences, la dépendance expérimentale d'abord proposée en  $d^{-2}$  a été revue en  $d^{-1.4}$  [1, 60] :

$$\omega_{G^-}(M) = 1592 - \frac{32.6}{d^{1.4}}$$

$$\omega_{G^+}(SC) = 1592 - \frac{64.6}{d^{1.4}}$$

En tenant compte du couple électron-phonon, une dépendance en  $d^{-1}$  est attendue [61].

La demi-largeur à mi-hauteur de la bande  $G^+$ , est pour certaines chiralités plus faible ( $3\text{cm}^{-1}$ ) que dans le cas du graphite ( $7-8\text{cm}^{-1}$ ) [62] similaire à celle du graphène [63]. Cette largeur est fonction de la destruction du phonon optique en 2 phonons acoustiques et dépend donc de la structure de bande des phonons [1].

▪ **Modes Raman de second ordre**

Les modes Raman de second ordre apparaissent lorsque deux diffusions, tel que l'émission d'un phonon ou la diffusion Rayleigh aient lieu avant qu'un électron et un trou se recombinent. La bande D et la bande G', sont les modes Raman de second ordre les plus étudiés dans le graphite, le graphène et les nanotubes de carbone [64- 67]. Dans un spectre Raman de nanotubes de carbone, on observe les bandes D et G' aux voisinages de  $1335$  et  $2700\text{cm}^{-1}$  respectivement, pour une énergie d'excitation laser  $E_{laser} = 2.41\text{eV}$  [20, 68,69].

La bande D est due à un processus de diffusion à un photon, elle trouve son origine dans la combinaison d'une diffusion élastique et d'une émission d'un phonon [68]. La bande G' quant à elle, est une harmonique supérieure de la bande D ; elle se manifeste lorsque deux phonons optiques (iTO) sont émis avant qu'un électron excité se recombinent avec un trou [70]. Bien que ces deux modes aient été observés depuis plus de 20 ans, aucune explication physique de son origine n'a été établie avant les travaux sur la double résonance [71-73].

Les bandes D et G' présentent plusieurs signatures Raman uniques :

La première : les fréquences des deux bandes croissent avec l'augmentation de l'énergie d'excitation laser dans le domaine visible. Ces variations sont données par [74- 77] :

$$\frac{\partial \omega_D}{\partial E_{laser}} = 53 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1} \quad \text{Pour la bande D ;}$$

$$\frac{\partial \omega_{G'}}{\partial E_{laser}} = 106 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1} \quad \text{Pour la bande G' .}$$

La deuxième : le rapport des intensités  $\frac{I_D}{I_{G'}}$  permet une bonne estimation des défauts présents dans les matériaux graphitiques [74, 75, 78,79].

La troisième : vu que les défauts dans les NTC favorisent le processus de diffusion élastique, l'intensité de la bande D est directement liée à la concentration de ces défauts et peut donc être un témoin de la cristallinité du nanotube [21].

La dernière : les fréquences des deux bandes D et G' sont des fonctions des diamètres des tubes. Pour une énergie laser  $E_{laser} = 2.41\text{eV}$  , elles sont données par :

$$\omega_D = \omega_0 + \frac{\beta}{d_t}, \quad \omega_0 = 1356\text{cm}^{-1} \text{ et } \beta = -16.5 .$$

$$\omega_{G'} = \omega_0 + \frac{\beta}{d_t}, \quad \omega_0 = 2700\text{cm}^{-1} \text{ et } \beta = -35.4 [65].$$

### 3.4.2. Spectroscopie Raman des nanotubes Bi-parois

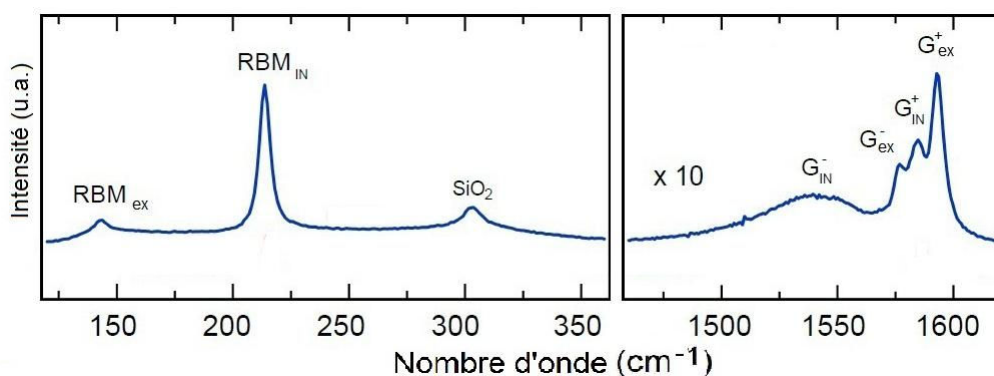
Les nanotubes de carbone bi-parois sont d'un grand intérêt pour les scientifiques, ils constituent la structure transitoire entre un tube mono-paroi et un tube multi-parois. Ils représentent le système le plus simple pour l'étude des interactions inter-tubes dans les nanotubes de carbone. Les parois internes et externes des doubles parois DWCNTs peuvent être, soit métallique, soit semi-conductrice. Cela fait que quatre configurations différentes sont possibles (M@M, M@S, S@M et S@S). Les propriétés d'un DWCNTs découlent de la superposition des propriétés intrinsèques de chacune des parois le constituant. Par conséquent, les distances, les distances inter-tubes, qui sont les espacements entre la paroi interne de la paroi externe, peuvent varier et affectent de ce fait le comportement des DWCNTs en changeant le degré d'interaction entre les tubes [80].

D'un point de vue technologique, les nanotubes de carbone double-parois sont très sollicités, ils présentent presque toutes les particularités des mono-parois et le consolide avec d'autres, pas des moindres : la rigidité, la résistance à la traction et l'aptitude à résister aux hautes températures [21]. La possibilité de combiner et de modifier les parois interne et externe d'un DWCNTs offre une variété de configurations aux propriétés physique et technologique importantes.

Les propriétés électroniques et de vibrations des parois interne et externe d'un DWCNTs sont très similaires à celles des mono-parois. Seulement, un DWCNTs est plus résistant aux stress thermiques et mécaniques comparé aux SWCNTs [81]. Ce qui fait des DWCNTs de bon candidats pour des applications technologiques tel que émetteur à effet de champ [82], les dopages des parois [83, 84] pour obtenir des systèmes coaxiaux de jonction PN. Mais beaucoup reste à faire pour mieux comprendre et mieux cerner les mécanismes de transfert d'énergie entre les deux nanotubes concentriques afin d'envisager des applications futures.

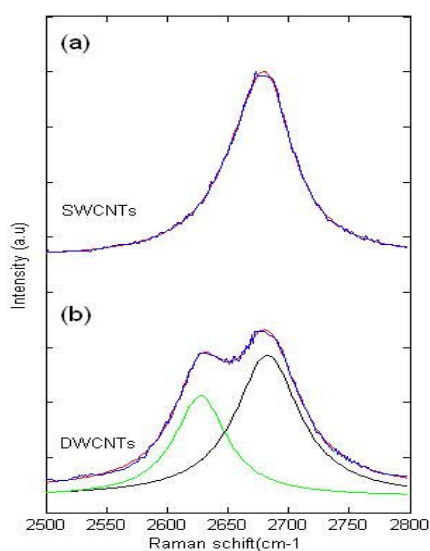
A la différence d'un spectre Raman d'un nanotube de carbone mono-paroi, le spectre d'un double paroi présente une bande RBM dédoublée en raison de la différence des diamètres des tubes internes et externe. Et comme les fréquences RBM sont inversement proportionnelles au diamètre du tube, les fréquences des RBM des tubes internes se situent à l'intérieur du spectre

( $200 - 400\text{cm}^{-1}$ ) conformément à  $\omega_{RBM} \propto \frac{1}{d_i}$  (Figure 3.8).



**Figure 3.8 :** Bande RBM et bande G d'un nanotube double parois sur SiO<sub>2</sub>

Peu d'attention a été accordée au comportement de la bande G' des nanotubes de carbone et en particulier celles des doubles parois. Cette bande indépendante des défauts [85] mais sa fréquence est très influencée par les contraintes et les tractions. L'étude de cette bande a révélé d'importantes informations [86]. Pour les mono- parois SWCNTs, la bande G' est caractérisée par un seul pic, mais un double paroi présente un double pic. Un à  $2800\text{cm}^{-1}$  correspondant au tube externe et le second à moins de  $50\text{cm}^{-1}$  (Red shift),  $2630\text{cm}^{-1}$  correspondant au tube interne (figure 3.9).



**Figure 3.9 :** Bandes G', (a): nanotube de carbone mono-parois, et (b): nanotube bi-parois (514nm)

## Références

- [1] P. Puech, HDR. Univ. Toulouse III, France 2011.
- [2] M.J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, CRC Press, Taylor & Francis group (2006).
- [3] H. Kuzmany et al., Eur. Phys. J. B 22, 207(2001).
- [4] A. Kukovecz, Eur. Phys. J. B 28, 223 (2002).
- [5] G. Chen, J. Nanosci. Nanotechnol. 2, 261 (2002).
- [6] S. Bandow et al., Phys. Rev. Lett, 80, 3779 (1998).
- [7] M.S. Dresslhaus et al., Adv. Phys. 49, 705 (2000).
- [8] S.K. Doorn et al., J. An. Chem. Soc. 124,3169 (2002).
- [9] S.K. Doorn et al., J. Phys. Chem. B 107, 6063 (2003).
- [10] S.D.M. Brown et al., Phys. Rev. B63, 155414(2001).
- [11] M.A. Pimenta et al., Phys. Rev. B58, R16016 (1998).
- [12] H. Kataura et al., Synth. Met. 103 , 2555(1999).
- [13] R.M. Martin, L.M. Falicov, Resonant Raman Scattering, Chap.3 in Light Scattering in Solids I, M. Cordora, Ed., Springer, Berlin (1983).
- [14] A.M. Rao et al., Science 275, 187 (1997);
- [15] M. Canonico et al., Phys. Rev. B65, 201402 (2002) .
- [16] L. Alvarez.et al., Chem. Phys. Lett. 316, 186 (2000).
- [17] A. Jorio et al., Phys. Rev. Lett. 86, 1118 (2001).
- [18] R. Saito et al., Phys. Rev. B64, 085312 (2001).
- [19] A. Jorio et al., Phys. Rev. B 65, 155412 (2002).
- [20] M.S. Dresslhaus et al., Carbon ,40, 2043 (2002).
- [21] R. Saito et al., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
- [22] A. Hartschuh et al., Phys. Rev. Lett. 90, 95503(2003).
- [23] A. Mews et al., Adv. Mater. 12, 1210 (2000).
- [24] C. Jiang et al., J. Phys. Chem. B 107, 8742 (2003).
- [25] V.G. Hadjiev et al., Nanotechnology, 15, 562 (2004).
- [26] H. Ajiki et A. Ando, *Aharonov- Bohm effect in carbon nanotubes*, Physica B Condens. Matter 201, 349(1994).
- [27] H. Ajiki et A. Ando, *Carbon nanotubes absorption in Aharonov- Bohm flux*, Jpn. J. Appl. Phys. Supp. 34-1, 107(1995).
- [28] S. Saito et A. Zettl, *Carbon Nanotubes : Quantum Cylinders of Graphene*. Elsevier 2008.

- [29] H.Kataura, Y. Kumozowa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka et Y. Achiba, *Synth. Metals*, 103 : 2555-2558 (1999).
- [30] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, 60 :263(1992).
- [31] E. Richter et K. R. Subbaswamy, *Phys. Rev. Lett.*, 79 : 2738 (1997).
- [32] M. Meyyappan, *Carbon Nanotubes: Sciences and Applications*, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA. CRC Press.
- [33] R.Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Trigonal warping effect of carbon nanotubes*, *Phys. Rev. B*61, 2981 (2000).
- [34] M. Damnjanović, I. Milošović, T. Vuković et R. Sredanović: *Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multi-wall nanotubes*, *Phys. Rev. B*60, 2728(1999).
- [34] M. Damnjanović, I. Milošović, T. Vuković et R. Sredanović: *Symmetry and lattices of single-wall nanotubes*, *J. Phys. A*32, 4097(1999).
- [35] C. Thomsen et S. Reich, J. Maultzsch : *Carbon Nanotubes :Basic concepts and physical properties* ,Wiley- VCH, Berlin 2004.
- [36] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.I. White : *Are fullerene tubules metallic?*, *Phys. Rev. Lett.* 63,631(1992).
- [37] E. Chang, G. Bussi, A. Ruini, E. Molinari: *Excitons in carbon nanotubes: Ab initio symmetry-based approach*, *Phys. Rev. Lett.* 92, 196401(2004).
- [38] S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejon: *Eigenvectors of chiral nanotubes*, *Phys. Rev. B*64, 195416 (2001).
- [39] A. Fainstein, P. Ecthegoin, M.P. Chamberlin, M. Cordona, K. Totemeyer, K. Eberl: *Selection rules and dispersion of GaAs/AlAs multiple- quantum well optical phonons studied by Raman scattering in right angle , forward and backscattering in plane geometries* , *Phys Rev. B*51, 14448(1995).
- [40] B. Jusserand, M. Cardona: *superlattices and other structures*, in, M. Cardona, G. Guntherodt (Eds): *Light scattering in Solids V*, Vol, 66, Topics in Applied Physics (Springer, Berlin 1989) p.49.
- [41] G.S. Duesberg, I. Loa, M. Bunghard, K. Syassen, S. Roth: *Polarized Raman spectroscopy of individual single- wall carbon nanotubes*, *Phys. Rev. Lett.* 85, 5436 (2000).
- [42] A. Ugawa, A.G. Rinzler, D.B. Tanner: *Far-infrared gaps in single -wall carbon nanotubes*, *Phys. Rev. B*60, R11 305(1999).
- [43] S; Reich, C. Thomsen, G.S. Duesberg, S. Roth: *Intensities of the Raman active modes in single and multi wall nanotubes*, *Phys. Rev. B*63, R041401(2001).

- [44] A. Jorio, A.G.S. Filho, V.W. Brar, A.K. Swan, M.S. Untu, B.B. Goldberg, A. Righi, J.H. Hafner, C.M. Lieberg, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B65, 121402(2002).
- [45] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek: *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotube*, Phys. Rev. Lett. 84 (2000)
- [46] P.J.F. Harris, Carbon Nanotubes Science: Synthesis and applications. Cambridge Univ. Press. 2009.
- [47] J. Kúrti, V. Zolyomi, M. Kertesz, G. Sun, New. J. Phys. 5. 125 (2003).
- [48] E. Dobardzić, I.M.B. Nikolić, M. Damnjanović: *Single wall carbon nanotubes phonon spectra: Symetry based calculation*, Phys. Rev. B68, 045408 (2003).
- [49] M. Damnjanović, E. Bodardzić, I. Milošović,: Chirality dependence of the radial breathing mode: a simple model, J. Phys. Condens. Matt. 16, L505 (2004).
- [50] R.J. Chen, Y. Zhang, D. Wang et H. Dai, J. Am. Chem. Soc, 123: 3838 (2004).
- [51] N. Izard: *Nanotubes de Carbone: Système pour la limitation optique*. Doctorat. Univ. Montpellier II. 2004.
- [52] A. Jorio, M.A.Pimenta, A.G. Souza Filho, R.Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus : *Characterising carbon nanotubes samples with resonance Raman scattering*, New. J. Phys. 5 (2003)1-17.
- [53] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A.Jorio, A.G. Souza Filho, Ge.G. Samsonidu, R.Saito: Science and application of single nanotube Raman spectroscopy, J. Nanosci. Nanotechnol. 3(2003) 19- 37.
- [54] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: *Intrercalation compound of graphite*, Adv. Phys. 30(1981) 139- 326.
- [55] T. Enoki, M. Endo, M. Suzuki: Graphite Intercalation Compounds and applications, Oxford University Press, New York, 2003.
- [56] P. Corio, P.S. Santos, V.W. Brar, Ge.G. Samsonidze, S.G.Chou, M. Dresselhaus: *Potential Dependent Surface Raman Spectroscopy of single wall carbon nanotubes films on platinum electrodes*. Chem. Phys. Lett. 370 (2003) 675-82.
- [57] P. Corio, A. Jorio, N. Demir, M.S. Dresselhaus: *Spectro-electrochemical studies of SWCNTs*, Chem. Phys. Lett. 392(2004) 396- 402.
- [60] A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A.K. Swan, M.S. Unlu, B.B. Golberg, M.A.Pimenta, J.H. Hafner, C.M. Lieberet, R. Saito, Phys. Rev. B65, 155412(2002).
- [61] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A.C. Ferrari, et J. Robertson, Phys. Rev. B73, 155426(2006).

- [62] A.Jorio, C. Fantini, M.S.S. Dantas, M.A. Pimenta, A.G.S. Filho, Ge.G. Samsonidze, V.W. Brar, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A.K. Sawn, M.S. Unlu, B.B. Goldberg et R. Saito, Phys. Rev. B66, 115411(2002).
- [63] Y.Y. Wang, Z.H. Ni, T.Yu, H.M. Wang, Y.H. Yu, W. Chen, A. T.S. Wee, Z.X.Shen, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 10637-10640.
- [64] M.S. Dresselhaus et al. Phys. Rep. 409 (2005)47- 99.
- [65] A. Jorio et al. Phys. Rev.B 65 : 155412 (2002).
- [66] L.G. Cançado et al. Phys. Rev. B 77 : 245408 (2008).
- [67] R. Saito et al. Phys. Rev. Lett 6 : 4- 7 (2002).
- [68] J. Kurti et al Phys. Rev. B65 : 165433 (2002).
- [69]F. Tuinstra et al. J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970).
- [70] R. Saito et al. New.J. Phys. 5 : 157. 1- 5 (2003).
- [71] M.S. Dresselhaus et al. Adv. Phys: 49705 (2000).
- [72] C. Thomsen et al. Phys. Rev. Lett: 855214 (2000).
- [73] R. Saito et al. Phys. Rev. Lett : 88027401 (2002).
- [74] M.A. Pimenta et al. Brazilian. J. Phys. 30 433 (2000).
- [75] K. Polsik et al. J. Non ; Cryst. Solids : 227- 230. 1083.
- [77] M.J. Matteus et al. Phys. Rev. B59. R65585.
- [78] Y. Wang et al. Chem. Matter. 2557 (1990).
- [79]M.S. dresselhaus et al : Springer series in materials science Vol 22, Springer , Berlin (1992).
- [80] A.C. Ferrari et al. Phys. Rev. B61, 14095 (2000).
- [81] R. Pfeiffer et al. Phys. Rev. B72, 161404 (2005).
- [82] A. Jorio et al. *Carbon nanotubes Advanced Topics in the synthesis. Structures, Properties and applications*. Springer: New York, 2008.
- [83] A. Ugarte et al. Science, 270 (2539)1179-1180 (1995).
- [84] H. Rauf et al. Phys. Rev. B74 : 235419 (2006).
- [85] E.B. Barros et al. Phys. Rev. B76 : 045425 (2007).
- [86] M. Kamlbac et al. Carbon 42 (2004)29156 2920 ;
- [\_87] P. Corio et al. Chem. Phys. Lett. 2003,307 : 675-682.

## **Chapitre 4 : Transformation des Peapods en Bi-parois Par Recuit**

Dans ce chapitre, nous reprenons une transformation bien connue à savoir la transformation des peapods C<sub>60</sub>@SWCNTs en nanotubes bi-parois par plusieurs recuits, sensés aboutir à des stades de transformations différents. Nous nous intéresserons de plus près à l'évolution de la bande G' des spectres Raman et le lien qu'on puisse faire avec les observations (imagerie) en Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution METHR.

### **4.1. Introduction :**

Le recuit à hautes températures des peapods sous un vide dynamique transforme les cages de fullerènes encapsulés en parois internes, formant de ce fait un nanotube bi-parois [1]. Cependant, le processus par lequel la transformation se produit, n'est pas encore clair. Deux types de réactions sont supposés régir la transformation. Le premier suppose la dimérisation des C<sub>60</sub> après la formation des cycloadditions. Par suite, le système subit des transformations de types Stone-Wals et cyclo-additions successives jusqu'à la formation de la paroi interne [2].

Le second, une alternative qui suppose la brisure et la défragmentation des cages de C<sub>60</sub> pour former un plasma de C<sub>2</sub> par exemple, qui après condensation forment le tube interne. La transformation dans les deux cas se fait sans catalyseurs [3].

Dans ce sous-chapitre, nous présentons une étude de l'évolution des peapods C<sub>60</sub>@SWCNTs au cour d'un recuit à des températures différentes et pour des temps de recuits variables. L'objectif de cette partie de notre travail n'est pas la confirmation de la transformation, mais, plutôt de tester la faisabilité et l'efficacité de la spectroscopie Raman dans le suivi de la transformation aux différentes phases du processus. Nous avons joint la Spectroscopie Raman à la Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution METHR pour le faire et pour consolider les résultats.

## 4.2. Nanotube de Carbone Hybride : « peapods »

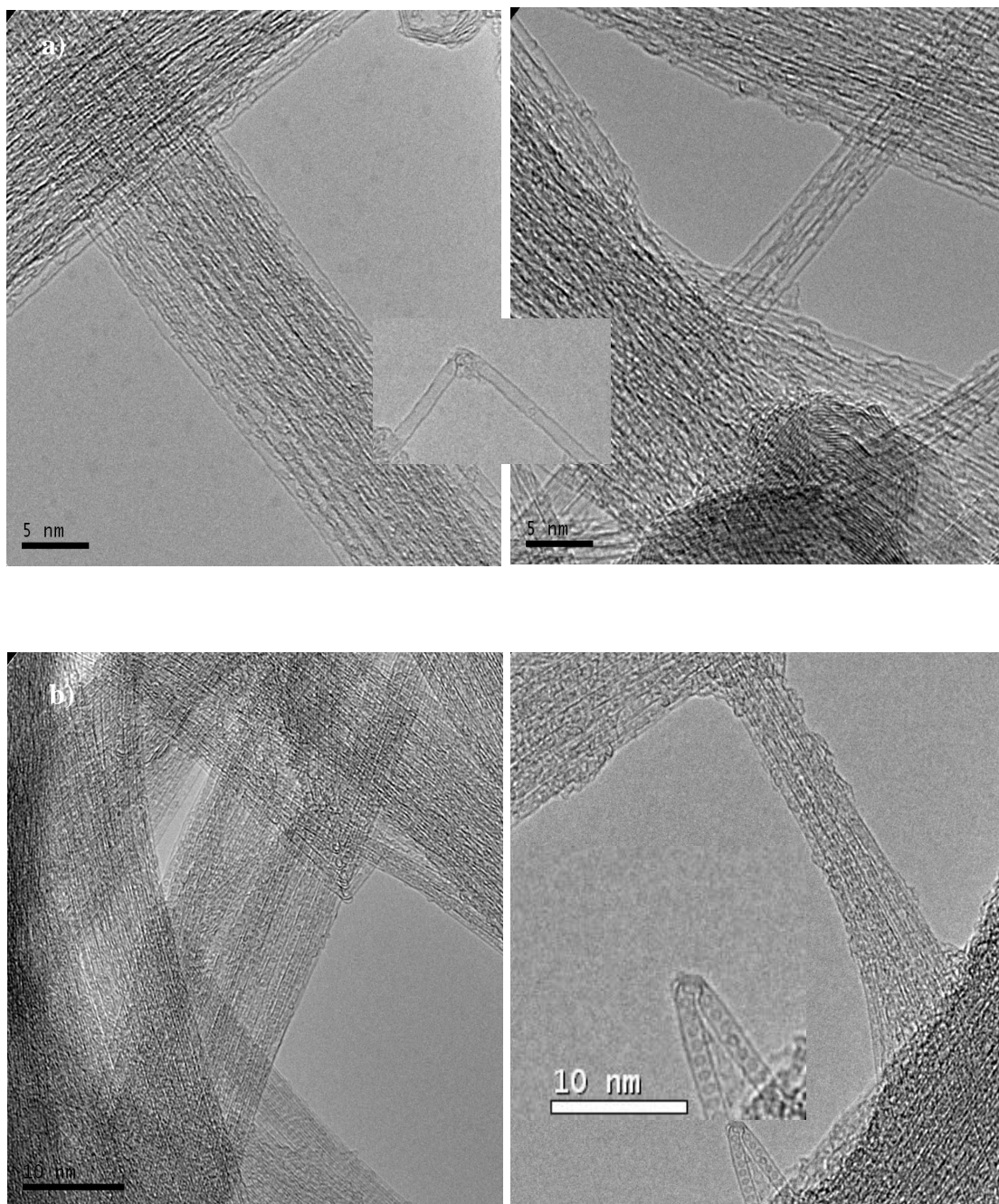
La méthode de synthèse utilisée au cours de ce travail de thèse est une méthode ex-situ (section 1.6) c'est-à-dire les nanotubes de carbones vides sont tout d'abord synthétisés puis remplis par voie gazeuse de fullerènes  $C_{60}$  ou  $C_{70}$ . Les nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNTs) utilisés sont produits par la société Nanocarblab de Russie. Ils sont produits par arc électrique avec un catalyseur Ni/Y. Les nanotubes bruts sont purifiés par attaque chimique à l'acide nitrique et par oxydation à l'air, ce qui a pour effet de les ouvrir. Les ouvertures dans ces SWCNTs sont suffisamment larges et nombreuses pour permettre le remplissage à 98% avec des  $C_{60}$  et  $C_{70}$  ( $\approx 0.7nm$ ). Les Fullerènes utilisés sont des produits d'Aldrich purs à 99%.

Les poudres de SWCNTs et de fullerènes sont mélangés (50mg de SWCNTs, 25,32mg de  $C_{60}$ ) dans une ampoule en quartz cylindrique de 0.3cm de diamètre et 8cm de hauteur. Et chauffées dans un bain de sable à 200°C. L'ampoule étant reliée à une pompe à vide en parallèle avec une bouteille d'argon. Après trois cycles vide/argon, l'ampoule est scellée sous un vide dynamique. Elle est, ensuite transférée dans un four pour une sublimation des fullerènes à 500°C pendant 24 heures. Et enfin, la poudre obtenue subit un recuit de purification pour éliminer les fullerènes résiduels d'une durée d'une heure à 800°C, la figure 4.1 montre des images METHR des nanotubes vides (a) et des nanotubes remplies (b).

## 4.3. Recuit thermique des peapods

Une fois que la poudre des  $C_{60}@SWCNTs$  et  $C_{70}@SWCNTs$  récupérée, les recuits suivants ont été réalisés :

- Recuit à 800°C pendant 1 heure.
- Recuit à 1000°C pendant 1 heure.
- Recuit à 1000°C pendant 24 heures.
- Recuit à 1300°C Pendant 1heures.
- Recuit à 1300°C pendant 48 heures.

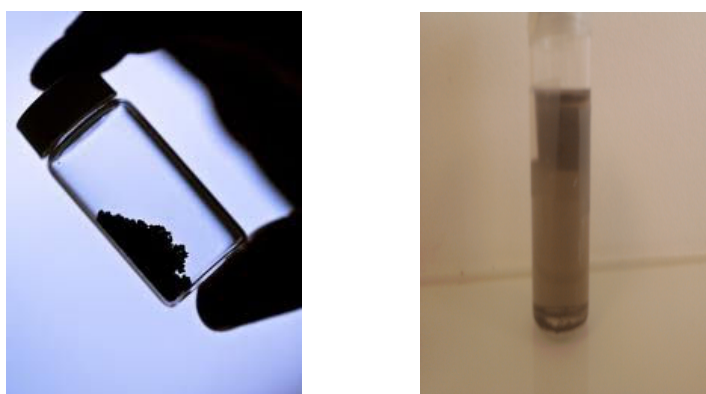


**Figure 4.1** : Image METHR : nanotubes vides(a) et nanotubes remplis :peapods (b).

#### 4.4. Préparation des grilles

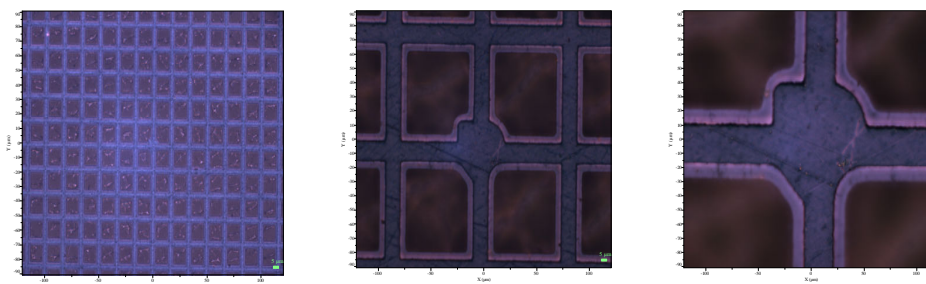
Les peapods à base de nanotubes de carbone et de fullerènes encapsulés se présentent initialement sous forme d'une poudre de couleur noire et sous l'effet des forces de van der Waals, cette poudre a tendance à s'amasser. Par conséquent, la dispersion des peapods est une étape essentielle pour une bonne caractérisation. Plusieurs voies existent pour disperser les nanotubes dans des solvants aqueux ou organiques par des méthodes de fonctionnalisations covalentes ou par adsorption d'agents amphiphiles.

Dans ce travail, nous avons opté pour une dispersion mécanique aux ultra-sons. Après dissolution de la poudre ( $0.3 \text{ mg.l}^{-1}$ ) dans N-Méthyle-2- Pyrrolidone (NMP), on procède à une sonication dans un bain d'ultra sons jusqu'à obtenir une solution homogène (entre 15 et 30 minutes).



**Figure 4.2 :** Poudre de peapods (à droite) et solution de peapods dans l'*NMP* (à gauche)

Des micros-gouttes sont par suite déposées sur des grilles MET Cuivre/Carbone pour des observations en microscopie électronique et pour des mesures en Raman.

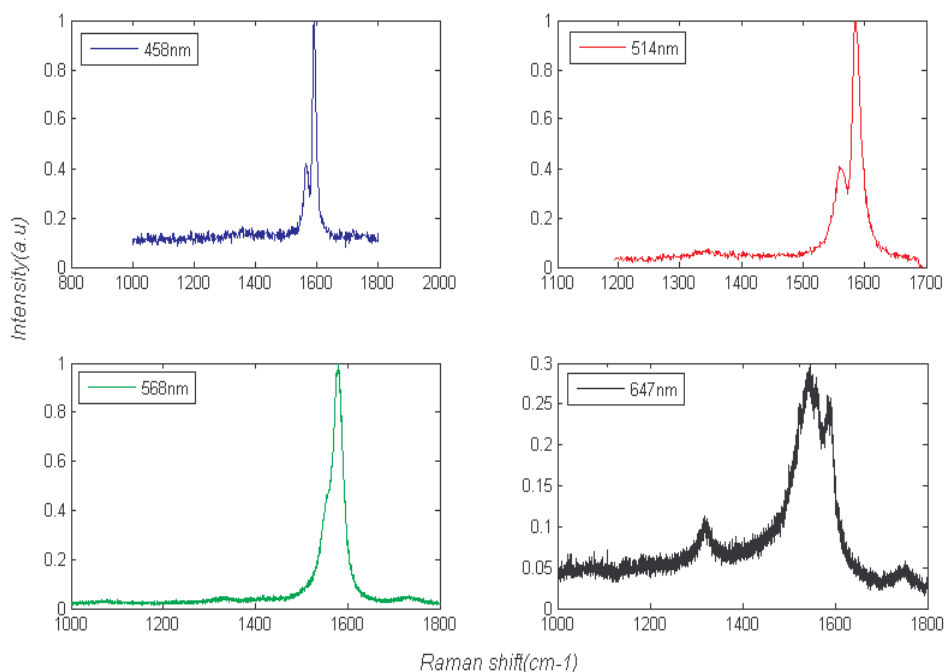


**Figure 4.3 :** Grille MET à différents grossissements

#### **4.5. Appareillage**

Pour nos observations, nous avons utilisé un microscope électronique Philips CM30 avec un filament LaB6, fonctionnant avec une tension pouvant aller jusqu'à 300 kV pour une résolution de 0.19 nm. Le microscope est équipé d'une caméra CCD Gatan 1024x 1024, pour les acquisitions numériques. Les électrons hautement énergétiques peuvent causer des dommages majeurs des échantillons, c'est pourquoi, nous avons utilisé la tension de 150kV tout au long de ce travail.

La spectroscopie Raman est la technique la plus adaptée à notre travail vue son efficacité et son caractère non destructif. Nous avons disposé d'un grand Park Raman : Dylor visible, Dylor UV, T64000, Renishaw (514nm) et Explora (triple longueurs d'ondes). Ce qui nous permet de couvrir une large gamme de longueurs d'ondes, allant de l'UV au rouge.



**Figure 4.4 :** Spectres Raman avec différentes longueurs d'ondes d'excitation des poudres de peapods juste après le recuit de purification (800°C pendant 1heure)

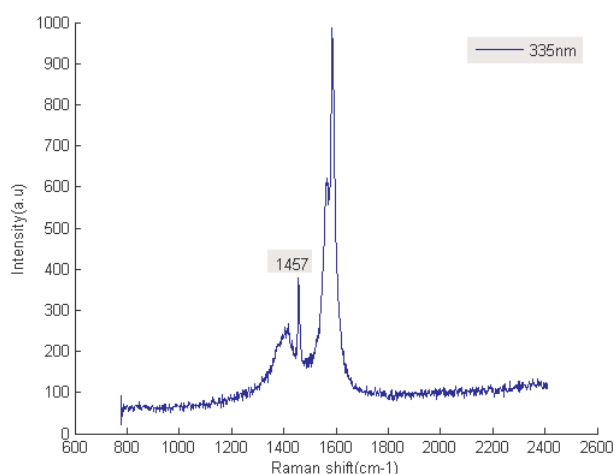
La figure 4.4 représente des figures de spectres Raman obtenus pour un domaine de fréquences moyen qui comporte les bandes G et les bandes D. Ces spectres ont été obtenus sur des même échantillons et aux même endroits de la grille avec à la limite une erreur de positionnement de un micromètre. Plusieurs longueurs d'ondes d'excitation ont été utilisées.

En général, les spectres Raman ne sont qu'une traduction explicite des vibrations des atomes et des molécules indépendamment de la structure électronique du matériau et de l'énergie d'excitation Laser utilisée. En outre, le signal Raman est habituellement faible. En revanche, l'efficacité de diffusion devient plus grande lorsque l'énergie de Laser d'excitation correspond exactement aux énergies de transitions optiques du matériau, c'est la diffusion Raman de résonance [5] déjà vue au chapitre 2.

Cette même résonance est l'origine des différences des spectres de la figure 4.4 obtenus sur un même échantillon avec différentes énergies Laser, c'est-à-dire pour différentes conditions de résonances accordées aux transitions optiques ayant lieu dans la dispersion des nanotubes. Ces transitions correspondent aux transitions entre les singularités de Van Hove symétriques par rapport au niveau de Fermi ( $E_{11}, E_{22}...$ ) voir le chapitre 1.

Nous avons utilisé plusieurs excitatrices et nous représentons les spectres de quatre d'entre elles ( $458nm, 2.70eV$ ), ( $514nm, 2.41eV$ ), ( $568nm, 2.18eV$ ) et ( $647nm, 1.91eV$ ). La résonnance traduit la dispersion en diamètre et en chiralité de notre échantillon en accord avec la dépendance des énergies de résonnance des diamètres et des chiralités des nanotubes (chapitre 3).

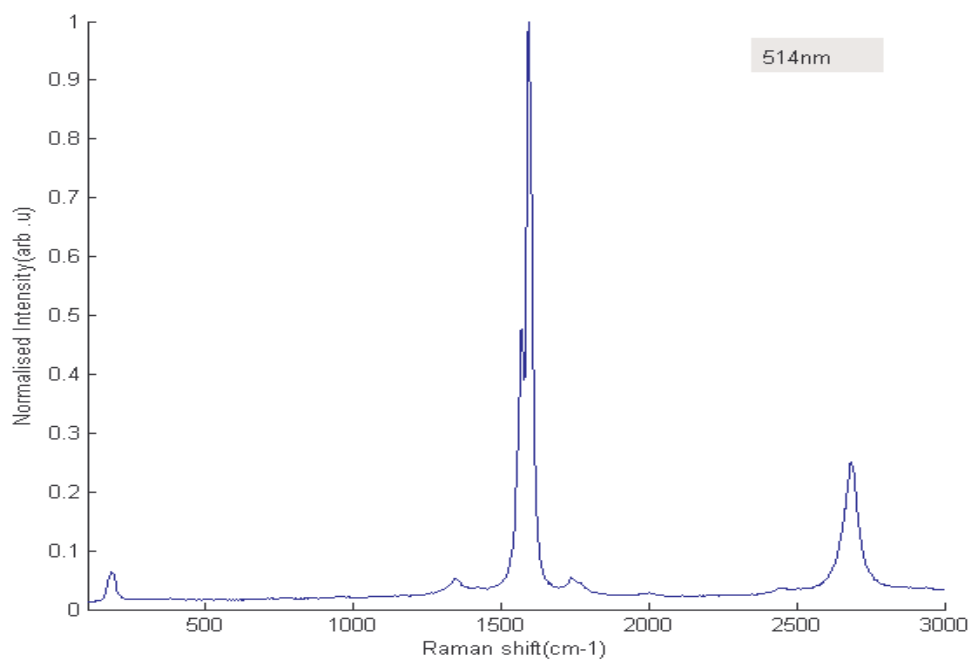
La deuxième lecture et information qu'on peut tirer de ces spectres est la faible intensité des bandes D aux alentours de  $1350cm^{-1}$ , ce qui est synonyme de la bonne qualité structurale de nos nanotubes. L'allure de la bande G au voisinage de  $1590cm^{-1}$  comparé à celles des nanotubes individuel montre qu'on est en présence de fagots formés de quelques nanotubes de carbones (4 à 8 généralement) voir les images METHR de la Figure 4.1.



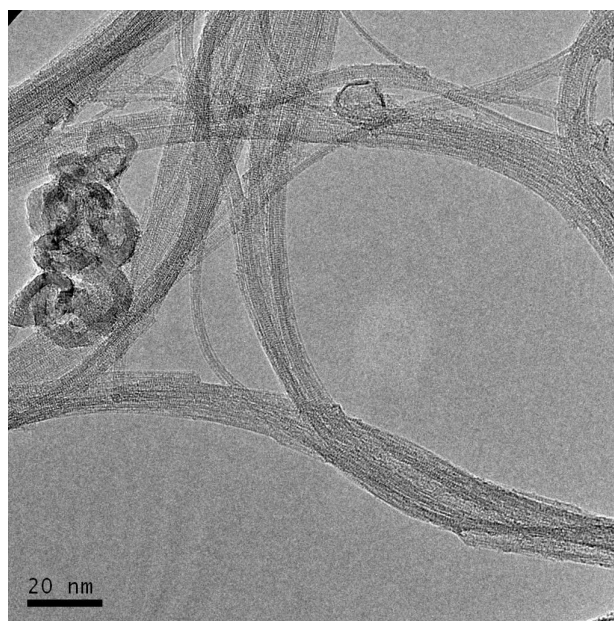
**Figure 4.5 :** Spectre Raman des poudres des peapods purifiées à l'UV ( $\lambda = 335nm, E = 3.69eV$ )

Entre  $1400cm^{-1}$  et  $1500cm^{-1}$  apparaît un autre pic assez prononcé, il est attribué aux modes de vibrations de fullerènes dans cette bande de fréquences. Avec une longueur d'onde dans l'UV ( $335nm, 3.69eV$ ) le pic est à  $1457cm^{-1}$  voir la figure 4.5. Le spectre de la figure 4.6 est un spectre Raman étendu obtenu entre  $100cm^{-1}$  et  $3000cm^{-1}$  couvrant de ce fait une large bande des spectres caractéristique des nanotubes de carbone en Raman. Une fois de plus, l'analyse du rapport des bande D et G traduit une bonne texture des nanotubes utilisés [4].

La Figure 4.7 montre une image MET Moyenne résolution, elle montre une mise en fagot des nanotubes de carbone utilisés, sur laquelle on peut aussi la voir trace de résidu carbonés.



**Figure 4.6 :** Spectre Raman étendu des poudres de peapods purifiés ( $\lambda = 514\text{nm}$ )



**Figure 4.7 :** Figure MET Moyenne résolution des peapods purifiée

#### **4.6. Résultats et discussion**

La spectroscopie Raman est une technique simple et non destructive qui a joué et continue de jouer un rôle essentiel dans la caractérisation des nanomatériaux carbonés et particulièrement les nanotubes de carbone et le graphène. La combinaison de l'intensité de la bande G et du rapport des intensités  $I_G/I_D$  est très utile pour la détermination à la fois de la pureté des nanotubes et de la densité des défauts présents. Une tâche difficile à accomplir avec d'autres techniques autre que la spectroscopie Raman [4]. Quant à la microscopie électronique en transmission, elle prime sur toutes les autres techniques en autorisant une accessibilité locale aux informations complètes sur la qualité des échantillons. Elle permet de compléter cette caractérisation.

La tentative réussie de transformer les peapods en nanotubes bi-parois par irradiation électronique (Sous le faisceau d'électrons d'un microscope électronique en transmission à moyenne tension 100kV) a motivé ses auteurs Smith et Luzzi pour développer une méthode de préparation à grande échelle des DWCNTs, à partir de peapods [8]. Cette méthode consiste en recuit des peapods à 1200°C sous vide pendant 24h. Ce qui confirme que l'activation thermique permet de vaincre la barrière de potentiel de formation des tubes internes [9]. La coalescence induite par le recuit engendre une production de grandes quantités de nanotubes bi-parois.

Bandow et al [10] ont été les premiers à s'intéresser à l'étude du phénomène par spectroscopie Raman. Les modes Raman caractéristiques des doubles parois ont été observés, particulièrement les modes de respirations radiales RBM. Ces modes RBM dans la bande 230-370  $\text{cm}^{-1}$  ont été observés après le recuit.

Dans cette première partie de notre travail, nous avons repris la transformation par recuit, avec la spectroscopie Raman, mais en regardant dans le côté des hautes fréquences du spectre, à savoir la bande G'(2D). Nous avons suivi son évolution pour les différents recuits et nous avons appuyé ce travail par des observations au MET afin de relier les stades de la transformation avec les allures des spectres obtenus en Raman.

L'objectif de ce travail était de se faire un outil d'investigation de la transformation sous d'autres conditions. C'est ce que nous verrons plus loin lors de la transformation des peapods en DWVNTs sous irradiations UV, objet principal de notre travail de thèse.

La bande G' du domaine des hautes fréquences des spectres Raman caractéristiques des matériaux carbonés est une signature Raman attribuée à un phénomène à deux phonons d'un processus de diffusion Raman double résonnant [11]. Un simple pic caractérise cette bande pour des nanotubes et des peapods C60@SWCNTs, mais qui présente un caractère totalement

différent pour les nanotubes de carbones bi-parois. Pour ces derniers, la bande G' (2D) est formée de deux pic distincts, un à  $2680\text{cm}^{-1}$  comparable à celui d'un mono-paroi. Et un second pic décalé vers le rouge d'environ  $50\text{cm}^{-1}$  ( $2630\text{cm}^{-1}$ ).

Sur la Figure 4.4, nous présentons les spectres Raman obtenues avec une longueur d'onde 514nm (vert) sur un spectroscope Renishaw des peapods après les différents recuits :  $800^{\circ}\text{C}$  pendant 1heure, un tel recuit est destiné à purifier l'échantillon de résidus de C60 après la phase de remplissage des nanotubes de carbone pour former les peapods. Un recuit à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 1h, un recuit à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 24h, un recuit à  $1300^{\circ}\text{C}$  pendant 2h et enfin un dernier recuit à  $1300^{\circ}\text{C}$  pendant 48h. Ce dernier recuit, vu sa température et son temps très long est sensé induire la transformation complète de peapods en nanotubes double parois. Il est à noter que l'une des caractéristiques opératoires du spectroscope utilisé est son faible pouvoir séparateur en fréquence (faible résolution). Mais en contre partie présente de bon détecteur et donc un bon signal Raman en sortie.

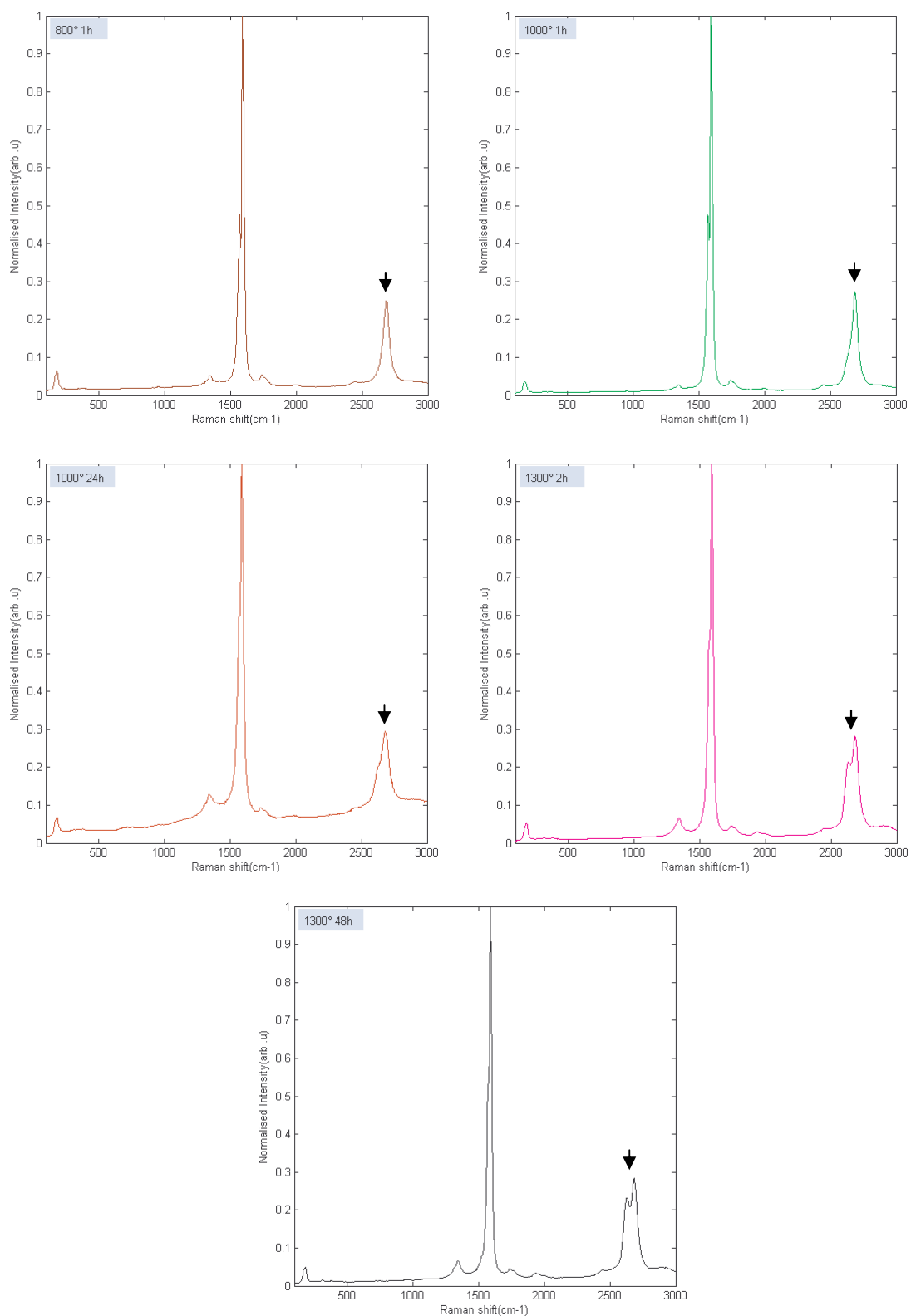


Figure 4.8 : Spectre Raman étendu (100- 3000cm<sup>-1</sup>) obtenu pour différents recuits des peapods C<sub>60</sub>@SWCNTs : l'évolution de la bande G' (2600- 2800 cm<sup>-1</sup>) est très prononcé comparé à celui des RBM (0- 500cm<sup>-1</sup>).

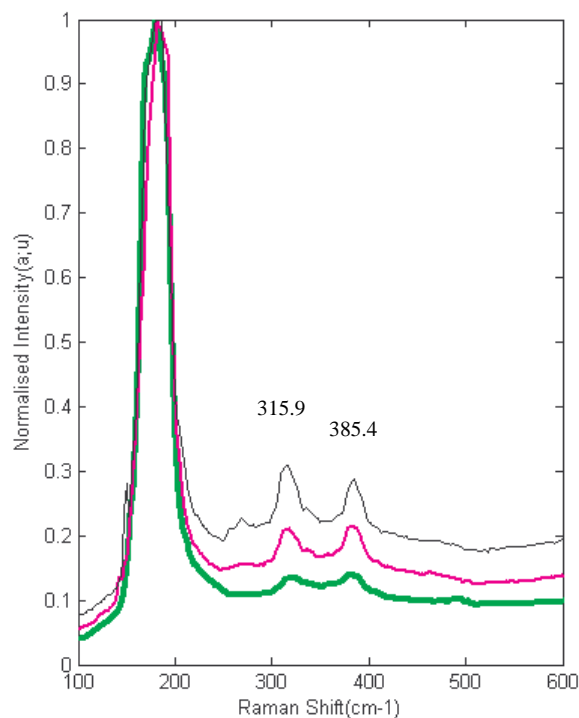
Sur la Figure 4.8, spectre 800°C, nous retrouvons le spectre type d'un nanotubes de carbone avec un pic RBM entre 100 et 200cm<sup>-1</sup>, une bande D au environs de 1350 cm<sup>-1</sup>, une bande G assez intense à 1590cm<sup>-1</sup>, le rapport D/G est toujours très faible, ce qui signifie une faible présence de défaut et une bonne structure de nos échantillons. Dans la région des hautes fréquences, nous retrouvons la bande G' (2D), un pic à 2680cm<sup>-1</sup>. Pour le graphite, la bande G' présente un épaulement avec un léger glissement vers le bleu. Pour le graphène, par contre, cette bande présente l'allure d'une Lorentzian [12].

Si l'évolution des spectres n'est pas très apparentes pour les bandes RBM, D et G dans ces conditions, spécialement de résolution, elle est en revanche très marquante et très significative pour la bande G'. A partir du recuit 1000°C-1h, le pic G' présente un épaulement de plus en plus large à mesure qu'on augmente le temps de recuit ou encore de la température de recuit (1000°C1h, 1000°C24h et 1300°C2h). Et enfin, pour le dernier recuit à savoir 1300°C48h, un deuxième pic prend forme à la fréquence 2630cm<sup>-1</sup>. Et la largeur de la bande G' passe alors du simple au double.

Le mode G' fournit une mesure très commode de la croissance du tube interne, d'autant plus que les réponses des parois interne et externe sont distinctes [13], cela est du principalement au fait que la position de la bande G' dépend également du diamètre du tube comme c'est le cas des bandes RBM [14]. Il est alors clair que le mode G' d'un double parois à la fréquence inférieure correspond à celle de la parois interne, en accord avec la dépendance en inverse du diamètre:  $w \propto \frac{1}{d}$ .

Dans le but d'avoir une image RBM de l'évolution de la formation du tube interne, nous avons prolongé le temps d'exposition de nos échantillons. Nous avons regroupé les spectres obtenus dans la figure 4.9 pour les recuits 1000°C1h, 1300°C2h et 1300°C48h. La figure montre deux nouveaux pic dans la bande comprise entre 300 et 400 cm<sup>-1</sup>, un pic à 315.9 cm<sup>-1</sup> et un autre à 385.4 cm<sup>-1</sup> avec des intensités qui évoluent avec la transformation. Nous avons estimé le diamètre des parois internes.

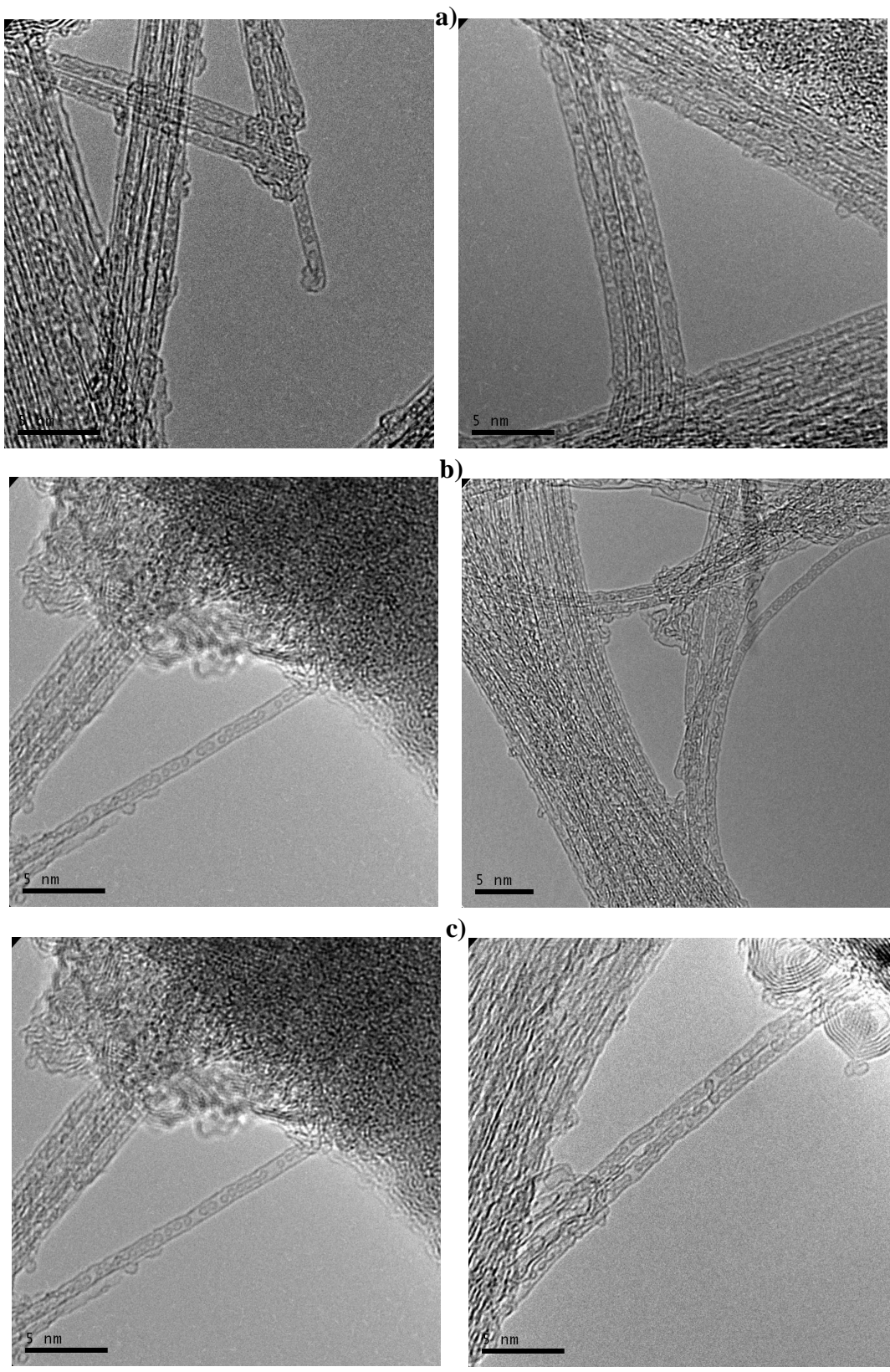
En considérant la relation de dépendance entre la fréquence et le diamètre du tube  $d = \frac{\alpha}{w}$  avec  $\alpha = 251$  [10]. Le premier correspond à un diamètre de 0.79 nm et le second à un diamètre de 0.65nm. A partir du fait que nous avons utilisé une dispersion de diamètre de 1.2 – 1.4 nm, nous retrouvons une distance inter-tube très correcte de 0.36 nm [15]. Ces nouveaux pics qui apparaissent à partir du recuit 1000°C1h correspondent d'après les images METHR

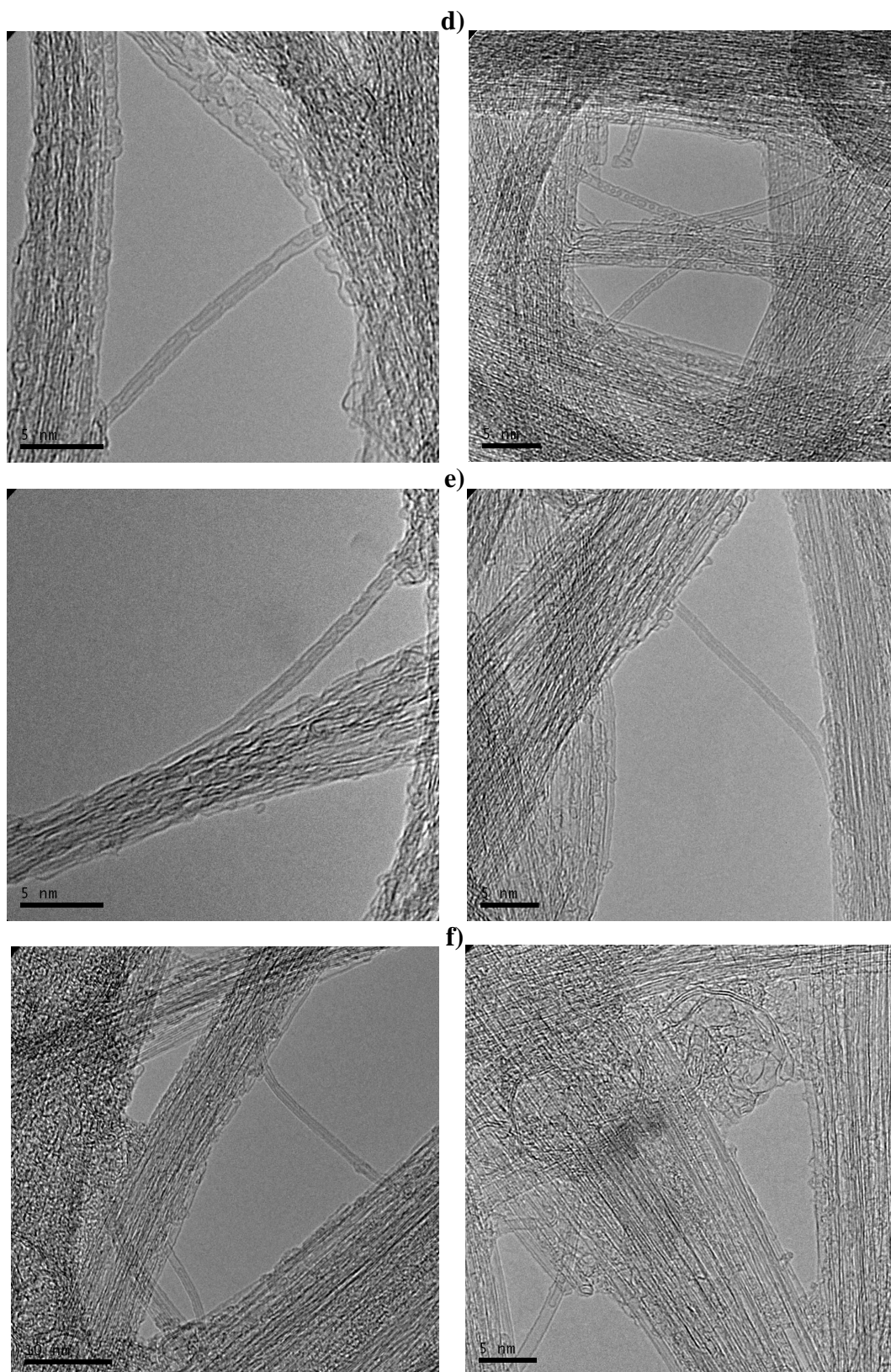


**Figure 4.9** : Spectres Raman obtenus avec une longueur d'onde de 514nm dans la bande RBM pour les recuits suivant : 1000°1h, 1300°2h et 1300° 48h.

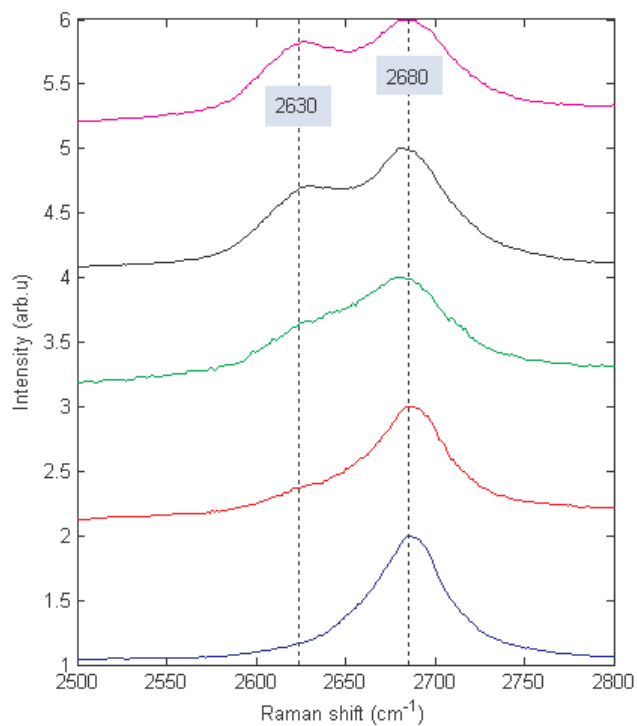
de la figure 4.10(b) à la formation de brins de nanotubes intérieurs et ce malgré la présence de fullerènes. L'intensité du signal Raman RBM et G' correspondant aux tubes internes augmente à mesure que les brins formés s'étendent par adhésion d'autres brins voisins ou d'autres molécules C60, voir la figure 10(b), (c) jusqu'à la formation d'un tube interne correspondant à la fin des fullerènes C60 à l'intérieur des nanotubes de départ, figure 4.10(e) et (f).

La figure 4.11 montre des spectres Raman de la G' pour les différents traitements précédents, normalisés et groupés, elle montre l'évolution du pic situé à 2630cm<sup>-1</sup> du tube interne en formation lorsque les conditions de recuits évoluent soit en temps soit en température.





**Figure 4.10** : Image METHR obtenues pour les différents recuits : a) 800°C1h, b) 1000°C1h, c)1000°C24h, d) 1300°C 2h, e) et f) 1300°C48h fin de la transformation.



**Figure 4.11 :** Spectre Raman de la bande G' pour les différents recuits de bas en haut : 800°C1h, 1000°C1h, 1000°C24h, 1300°C2h et 1300°C48

#### **4.7. Conclusion**

Nous avons mené une expérience visant la transformation des peapods en nanotubes bi-parois par des recuits thermiques dans une atmosphère inerte, qui n'est bien sûr pas une nouveauté dans le domaine, mais nous nous sommes intéressés de très près à l'évolution de la bande G' des spectres Raman au lieu des autres bandes RBM et G comme c'est le cas répondu dans la littérature. Pour chaque recuit, nous nous sommes appuyés sur la METHR afin de faire le lien entre un spectre Raman et une image visuelle.

L'objectif visé par cette partie de notre travail est de trouver un moyen de surpasser les difficultés des observations en MET et le temps qu'elles nécessitent. De montrer la crédibilité de la spectroscopie Raman dans ce domaine.

L'analyse conjointe des spectres Raman dans les deux bandes RBM et G' et les images obtenues par microscopie électronique en transmission haute résolution, a révélé une concordance parfaite. Il est dès lors aisé d'attribuer à chaque image MET d'une étape bien définie dans le processus de la transformation Peapods – Nanotube double parois, un spectre Raman et dans la bande RBM et dans la bande G'(2D).

Nous pouvons dire dès à présent que la spectroscopie Raman à elle seule peut être une technique complète et puissante pour mener à bien la suite de notre travail qui consiste en la transformation des peapods en Nanotubes Bi-parois par irradiation à l'UV.

## Références

- [1] H. Kuzmany et al. Adv. Matter. 6, 731(1994).
- [2] Y.ZHAO et al. Phys. Rev. Lett. 88, 185501(2002).
- [3] F.Simon et al, Unpublished.
- [4] Y. Miyata et al. J. Nanomat, Volume 2011, 786763-10
- [5] R.M.Martin, L.M. Falicov 1983, *Light Scattering in Solids I* 5Berlin Springer).
- [6] Y.Zou et al. Phys. Rev. B76, 195417 (2007)
- [7] B. Sundqvist, Struct. Bonding (Berlin) 109, 85(2004)
- [8] B.M. Smith et D. Luzzi, *Formation Mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis*, Chem. Phys. Lett, 315, 31-36(1999)
- [9] F.Simon, M. Monthieux. Chap5 (2011)
- [10] S. Bandow et al. Chem. Phys. Lett, 384, 320-325(2004)
- [11] M. Calbaê et al. Carbon 42 (2004)2915- 2920.
- [12] P. Puech et al, J. of Raman Spectroscopy. 2007, 38: 714- 720.
- [13] F. Simon et al. Chem. Phys. Lett. 425(2006)85-88
- [14] K. Iakoubovskii et al. J. Phys. Chem. C . 2008, 112, 11194- 11138.
- [15] M. Abe et al. Phys. Rev. B68, 041405(R)(2003).

## **Chapitre 5 : Photo-conversion des peapods en DWCNTs sous UV**

Dans ce chapitre nous présentons une étude inédite de la transformation des peapods en nanotubes de carbone bi-paroi sous irradiation UV. En premier lieu dans une atmosphère exempte d'oxygène, sous un vide poussé et dans la deuxième partie, une transformation à l'air ambiant. Le mécanisme de la transformation sera discuté, le processus de dimérisation et coalescence est remis en cause.

### **5.1. Introduction**

Les nanotubes de carbone, une structure tubulaire nanométrique unique. Ils offrent des volumes intérieurs qui peuvent être remplis avec différents atomes, molécules et phase [1,2]. C'est en les remplissant de fullerènes, qui sont aussi des molécules à base d'atomes de carbone qu'on forme les peapods ; petits pois en français.

Dans le cadre de ce travail de thèse, les peapods utilisés sont à base de fullerènes C60 et C70. Ils sont obtenus par le remplissage des nanotubes de carbones mono-parois (SWCNTs) par ces fullerènes C60 et C70 [3]. La coalescence de ces fullerènes encapsulé à l'intérieur des nanotubes a déjà été observée sous irradiation électronique en utilisant le faisceau d'électrons du microscope électronique en transmission [3-5], ce qui a permis l'observation in-situ des transformations et des séquences de 5s ont été présentées. Il y eu par suite la coalescence par recuit thermique [6,7] que nous avons repris, mais dans des conditions différentes dans le chapitre précédent. Dans d'autres expériences dans ce sens, les deux traitements thermique et par irradiation ont été combinés [8,9] dans le but de tester l'effet des combinaisons température-flux sur les diamètres des nanotubes formés. Enfin, des coalescences des peapods pour former des nanotubes bi-parois sous irradiation laser [10,11]. Il a été montré que les fullerènes encapsulés fusionnent et se réorganisent pour former la paroi interne.

Il est à noter que les produits issus des coalescences par recuit et sous irradiation électronique présentent des différences majeures au vu des caractères destructifs des bombardements électroniques et constructif de la coalescence par recuit. Une fois combinés, les électrons provoquent des dommages de structures des parois externes à causes de leurs énergies élevées.

Actuellement, la transformation des peapods en nanotubes bi-parois par le recuit thermique reste la plus compétitive des procédés de synthèse catalytique par dépôt chimique en phase vapeur CCVD pour la production à grande échelle. Cette transformation par recuit présente plusieurs avantages : elle fournit un produit homogène qui peut contenir jusqu'à 90% de nanotubes bi-parois et les 10% manquant sont généralement les nanotubes de départ non remplis.

Contrairement, les nanotubes produits par la CCVD contiennent des nanotubes mono-parois, bi-parois et multi-parois. Un deuxième avantage de cette transformation est le non utilisation d'un catalyseur au cours du processus. Thermodynamiquement, le remplissage des nanotubes de carbones par des fullerènes (C60 et C70) est favorisé par les forces de van der Waals. Ces forces sont maximales lorsque les fullerènes sont à l'intérieur des nanotubes et périodiquement alignés avec une distance fullerène- fullerène plus courte que celle des fullerites [12].

La préparation des nanotubes bi-parois par recuit se fait à une température de 1200°C ou plus pendant au moins 12h, sous vide dynamique pour éviter l'oxydation des fullerènes au delà de 400°C. Le processus établi par lequel la transformation se produit est la dimérisation-coalescence [5,13]. Elle débute par la juxtaposition des fullerènes qui est la dimérisation, elle est suivie par une coalescence pour former des brins ou des capsules de plus en plus longues pour enfin former la parois interne du nanotube bi-parois [7], voir le chapitre 4, le diamètre des nanotubes internes issus de la transformation sont modulés par la double distance de van der Waals entre les parois interne et externe.

Les C60 coalescent pour donner des capsules allongées d'environ 0.7 nm de diamètre, ces capsules s'allongent à mesure que d'autres fullerènes adjacentes viennent coalescer avec elles. Si les nanotubes hôtes de départ ont des diamètres d'environ 1.38 nm, les nanotubes internes formés peuvent garder leurs diamètres post formation, sinon un réajustement des diamètres pour être en conformité avec les distances inter tube de van der Waals, qui sont deux fois 0.35nm (0.7 nm) se produisent ultérieurement .

Pour leurs particularités électroniques, les nanotubes de carbones double parois pourraient dans certains cas être utilisés comme composants individuels en nanoélectronique ou en médecine et en biologie pour lesquels la transformation des peapods en DWCNTs pourrait être envisagée in-situ. Dans une telle perspective, les procédés sous cités : transformation par irradiation électronique mettant en jeu des hautes énergies ou par recuit à hautes températures ou même des conditions de vide poussé ne sont pas très appropriés et pas envisageables, car elles sont susceptibles d'endommager les puces en nanoélectronique et les cellules vivantes en médecine et en biologie ou encore ne sont pas économiquement viables.

Par conséquent, il est utile d'examiner les transformations par irradiation avec des photons (photonique) vu la large gamme de longueurs d'ondes disponibles. En effet, il est bien connu que la dimérisation des fullerènes C60 a lieu lorsque l'énergie laser utilisée à cet effet est supérieure à la largeur de la bande interdite (1.7eV qui correspond à une longueur d'onde de 730nm), et que les énergies plus élevées peuvent induire en outre la polymérisation [15]. Pour des énergies encore plus élevées, les fullerènes C60 irradiés peuvent principalement défragmentés en chaîne d'atomes de carbone [16]. Enfin, comme les masses des fragments ioniques diminue avec l'augmentation de l'énergie laser, une molécule C60 peut se dissocier pour donner 30 unité C2 (une unité C2 pour chaque 7.83 eV d'énergie)[17]. Conséquence de la décomposition des fullerènes sous les irradiations lumineuses déjà connues [18].

Jusqu'à aujourd'hui, seules deux tentatives de transformations des peapods en DWCNTs ont été menés : la première avec un laser excimer UV pulsé, avec une longueur d'onde de 308 nm [10] et la deuxième avec une longueur d'onde dans l'infrarouge 1054 nm dans laquelle la transformation des peapods en DWCNTs a été observée, le succès de la transformation est par contre conditionné par un bon vide [11].

Dans ce qui suit, nous présenterons notre propre approche d'une étude similaire, visant à atteindre le même objectif de transformation des peapods en DWCNTs mais sous des conditions opératoires moins drastiques entre temps, température et vide. Nos résultats sont confrontés avec ceux de la littérature, basées à la fois sur la Spectroscopie Raman, spécialement dans la bande des hautes fréquences, en particulier la bande G'(2D), et la Microscopie Electronique à Transmission en Haute Résolution METHR. Nous présenterons en premier une étude sous vide, mais, avec une longueur d'onde pas fortuite, une longueur d'onde particulière du spectre d'absorption des fullerènes du proche infrarouge à l'UV, cette longueur correspond un pic d'absorption des C60 dans l'UV. En second, une expérience similaire inédite par ces conditions de température ambiante et de l'air libre.

## **5.2. Conditions expérimentales**

Les photos irradiations ont été réalisées en utilisant un laser UV Spectra- Physics qui fournit des excitations discrètes de longueurs d'ondes voisines de 275, 300, 336, 354 et 364 nm. Une fois la grille MET choisi, une microgoutte de notre dispersion de peapods, est déposée. Observée en MET, une zone à irradiée est repérée. C'est par suite que la grille est transférée sous laser pour irradiation. Un carré de la grille repéré fait 40x40  $\mu\text{m}$ , au moment où le faisceau laser fait 4 $\mu\text{m}$  sur l'échantillon.

Nous avons à cet effet utilisé plusieurs puissances d'irradiations et plusieurs temps d'expositions. Dans la première partie de notre étude, dans laquelle nous avons travaillé sous vide, la grille à irradiée est déposée dans un cryostat couplé à une pompe à vide de  $10^{-5}$  Torr. Dans la deuxième partie de cette étude, la grille est simplement déposée à la température ambiante et à l'air libre, sur le porte échantillon du spectroscope.

### **5.3. Résultats et Discussion**

#### **5.3.1. Absorption optique des fullerènes C60**

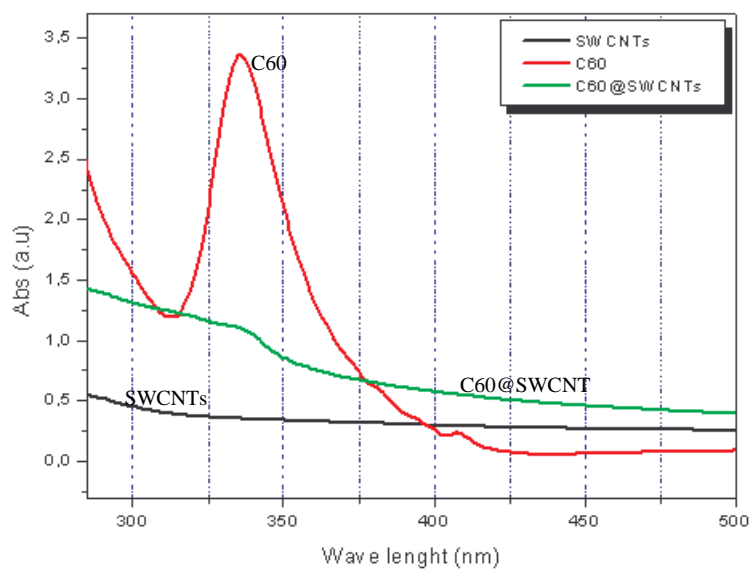
Notre point de départ dans cette expérience est de trouver les conditions optimales et favorables à la transformation des peapods en DWCNTs. L'idée est de chercher la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption optique des fullerènes utilisées. La spectroscopie d'absorption s'est imposée de fait. C'est une technique largement utilisée pour l'évaluation de la pureté des nanotubes de carbone. L'intensité d'absorption est proportionnelle à la quantité des nanotubes dissoute dans la solution, et de ce fait, elle fournit des informations sur les pics de résonance originaire des singularités de van Hove [20].

Dans la plage des UV, une forte absorption des molécules de C60 en solution dans le toluène est observé à 330 nm, voir le spectre d'absorption de la figure 5.1 obtenu avec une dissolution des nanotubes vides, des nanotubes remplis de fullerènes C60 « Peapods » et les poudres de fullerènes libres, dans du toluène ; un solvant réputé pour sa bonne dissolution des nanotubes et des fullerènes. L'absorption à 330 nm obtenue est en accord parfait avec les résultats de la littérature [20]. Ce pic d'absorption est le plus intense dans la plage 300- 800 nm.

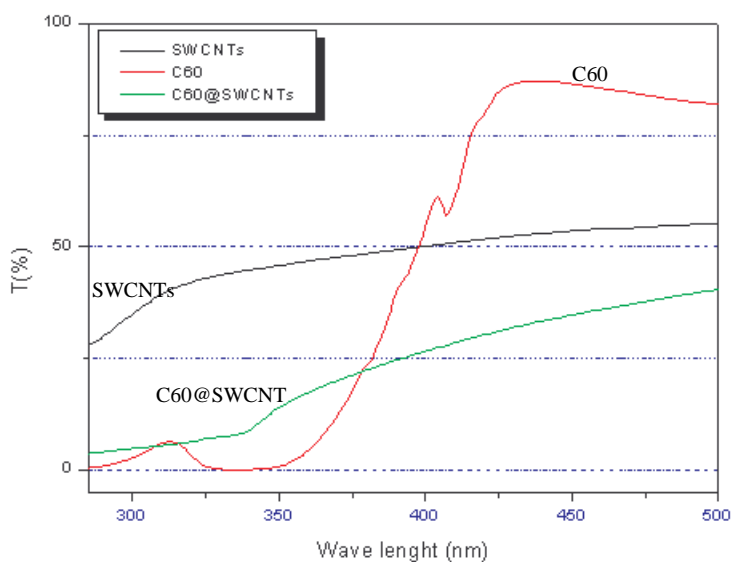
En dépit d'un effet d'écrantage provoqué par les nanotubes hôtes sur les fullerènes encapsulées, les molécules de C60 contribuent tout de même avec deux ordres de grandeur de moins, à l'adsorption des peapods dans un voisinage de 335 nm, voir la figure 5.1.

Cette absorption à 335.8 nm est inférieure à celle produite par la même quantité de fullerènes libre dans le toluène [21]. D'un autre côté, le spectre d'absorption des nanotubes de carbone vides est similaire à celui du graphite, avec une absorption très limitée, mais qui croît légèrement avec l'énergie de l'excitatrice. Le diamètre moyen des nanotubes utilisé est de 1.4 nm, les adsorptions dus aux singularités 1D de van Hove, correspondant aux transitions  $E_{44}^{SC}$  et  $E_{22}^M$  sont trop faibles pour être visible sur le spectre [22, 23].

A partir de ces résultats, il est attendu que la longueur d'onde de 335.8 nm excitera au mieux les fullerènes C60 et induira exclusivement une forte absorption.



**Figure 5.1 :** Spectre d'absorption des SWCNTs, des C<sub>60</sub>@SWCNTs (peapods), et des fullerène C<sub>60</sub> dans le Toluène , respectivement.



**Figure 5.1 (bis) :** Spectre de transmittance des SWCNTs, des C<sub>60</sub>@SWCNTs (peapods), et des fullerènes C<sub>60</sub> dans le Toluène, respectivement.

### 5.3.2. Transformation des peapods en DWCNTs sous vide

Les peapods déposés sur une grille MET sont portés dans un cryostat muni d'une ouverture optique transparente aux UV. Un vide de  $10^{-5}$  Torr est maintenu dans le cryostat pendant l'irradiation. Les peapods ont été irradiés avec plusieurs longueurs d'onde dans l'UV dont nous avons disposés : 275, 300, 335.8, 354 et 364 nm, pour des temps d'irradiation de 10, 20, 40, 60, 80, 100 et 120 secondes. Plusieurs puissances laser ont été testées à cet effet : 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25 et 0.40  $\text{mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ . L'investigation a été menée par spectroscopie Raman et METHR. Les spectres Raman n'ont pas été pris in-situ sur le spectroscopie à UV pour deux raisons, la première est le souci de ne pas trop exposer les échantillons aux UV. La deuxième est que les meilleures réponses Raman de la bande G' ont été obtenues avec la longueur d'onde verte 514 nm, voir le chapitre 3. Pour cela, nous avons mené nos mesures sur un Renishaw avec une irradiation à 514 nm.

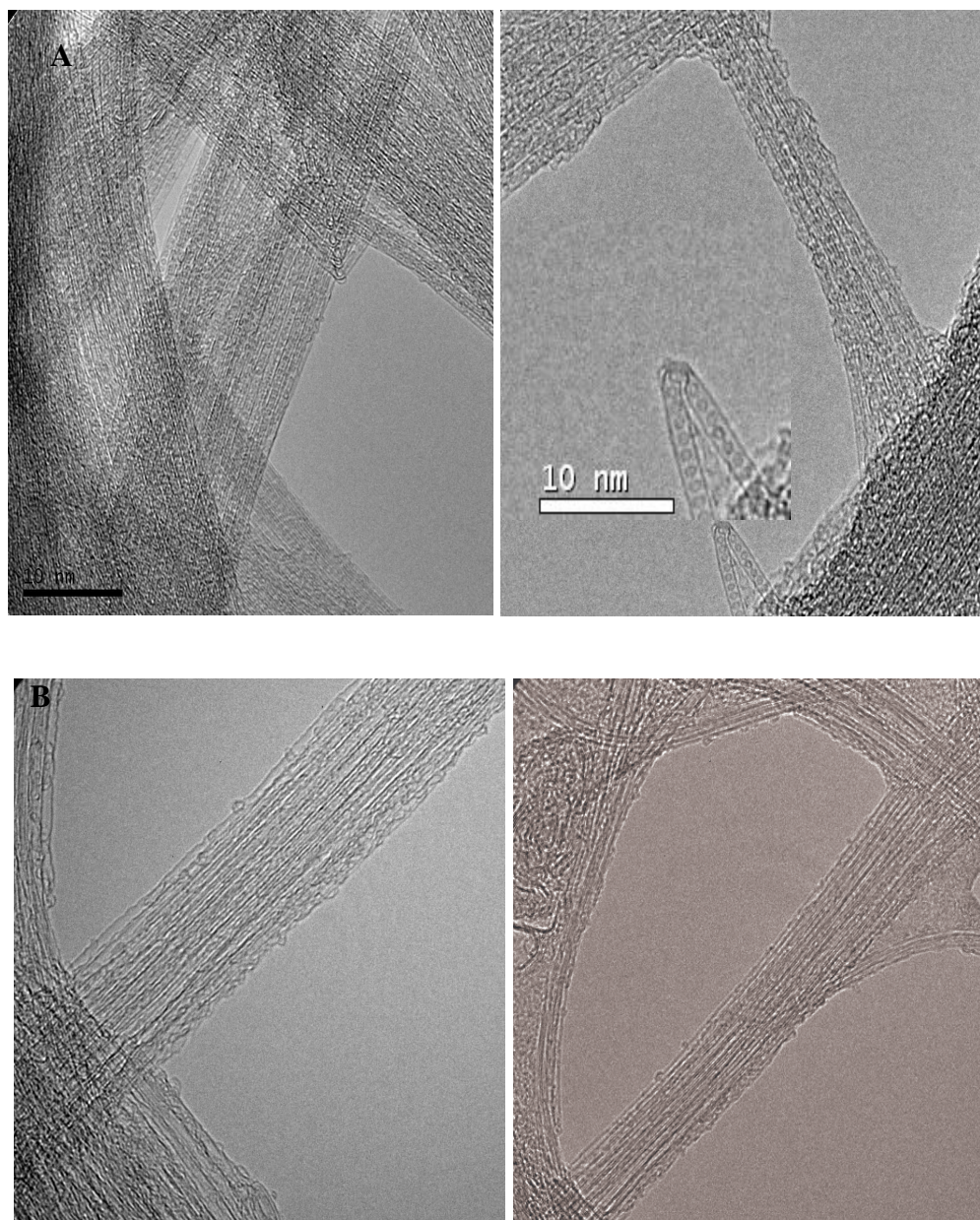
Aucun changement de structure n'a été observé pour les longueurs d'ondes 275, 300, 354 et 364 nm, ni aucune modification dans les spectres Raman pris. Seul pour la longueur d'onde laser de 335.8 nm, le changement de structure des peapods a été observé, voir les deux figures 5.2, A, B et la figure 5.3. qui montre des images obtenues au METHR avant irradiation A et après irradiation B, la figure 5.3 est une image agrandie d'une zone observée, qui montre pour un même fagot de nanotubes une zone transformée et une autre zone restée en son état, et ce malgré que la distance entre les deux n'est qu'une centaine de nanomètres.

L'évolution dans la transformation a été également suivie en Raman par le biais de la bande G'(2D), voir la figure 5.4. Pour un nanotube de carbone mono-paroi, la bande G' est constituée d'un seul pic qu'on peut ajuster (fitter) parfaitement avec une fonction Lorentzienne, en revanche, pour un nanotube de carbone bi-paroi, la réponse G' est ajustée avec deux contributions. Le pic du côté des petits nombres d'onde est attribué à la contribution du tube interne [19], formé au cours de l'irradiation. Une autre évidence de la formation du tube interne vient de l'analyse des réponses RBM, l'apparition de nouveaux pics entre 250 et 400  $\text{cm}^{-1}$  est une preuve qui le confirme bien.

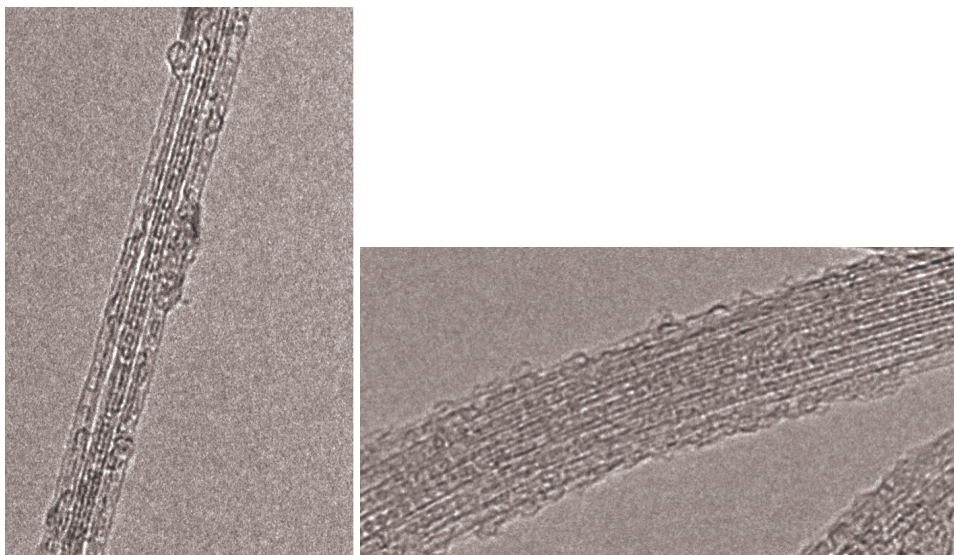
Pour des nanotubes de carbones hôtes de chiralité (10, 10) très réponsifs et de diamètre avoisinant 1.38 nm, les nanotubes internes formés à 314  $\text{cm}^{-1}$  sont de diamètre proche de 0.79

nm conformément à la relation  $d = \frac{\alpha}{w}$  avec  $\alpha = 251$  [14].

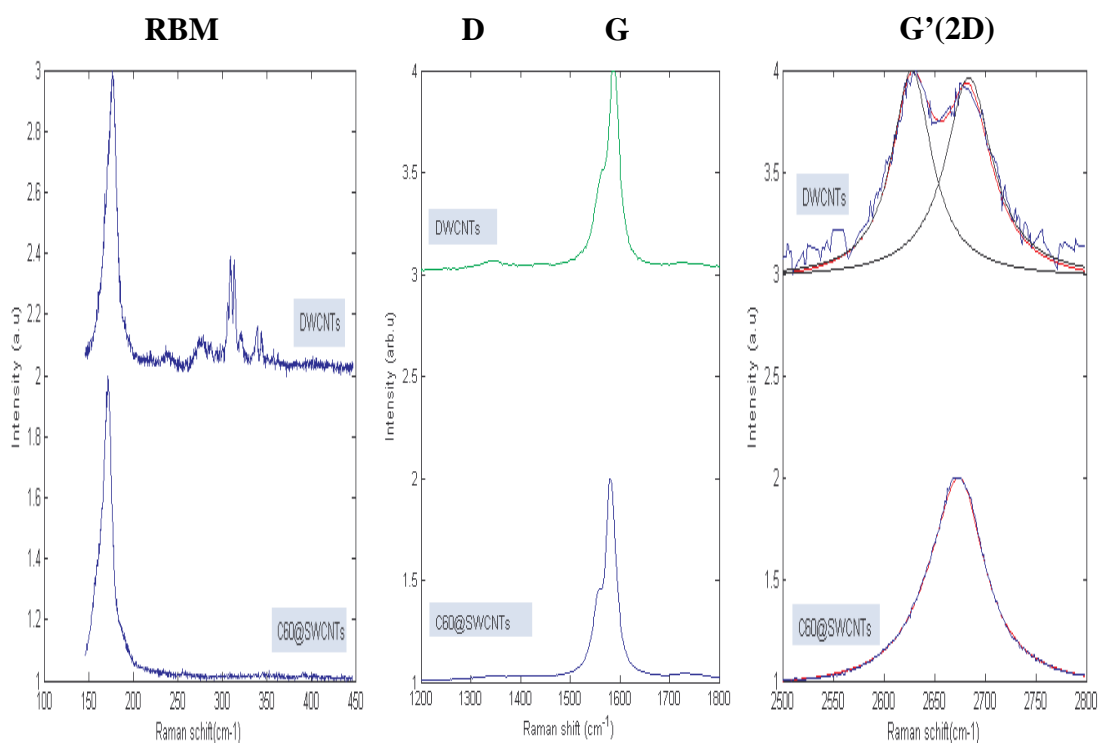
L'interaction inter-tube en fagot empêche de voir la signature de la bande G entre 1970 et 1980  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des nanotubes de carbone bi-parois.



**Figure 5. 2 :** Images METHR: A :Peapods de départ avant l'irradiation photonique sous UV, B :Peapods après irradiation à l'UV pendant 120s sous avec une puissance de  $0.25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  qui montre la transformation de presque la totalité des fullerènes C60 en une nouvelle parois.



**Figure 5.3 :** Image METHR agrandie de deux fagots de peapods après irradiation , à gauche le tube du milieu est presque en phase finale de la transformation sur toute sa longueur. A gauche, la transformation a bien eu lieu à droite et pas à gauche des mêmes tubes formant le fagot.

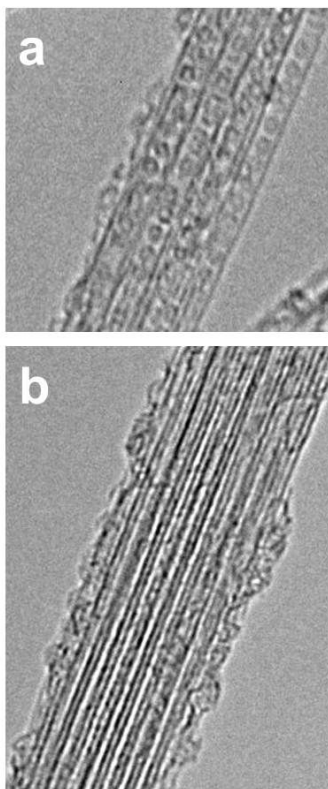


**Figure 5.4 :** Spectre Raman ( $\lambda = 568\text{nm}$  pour les RBM) et ( $\lambda = 514\text{ nm}$  pour les bandes D, G et G') : en bas du spectre les peapods de départ et en haut les DWCNTs issus de leurs transformation après irradiation pendant 120s avec un faisceau laser de longueur d'onde de 336.8 nm avec une puissance de  $0.25\text{ mW}/\mu\text{m}^2$ .

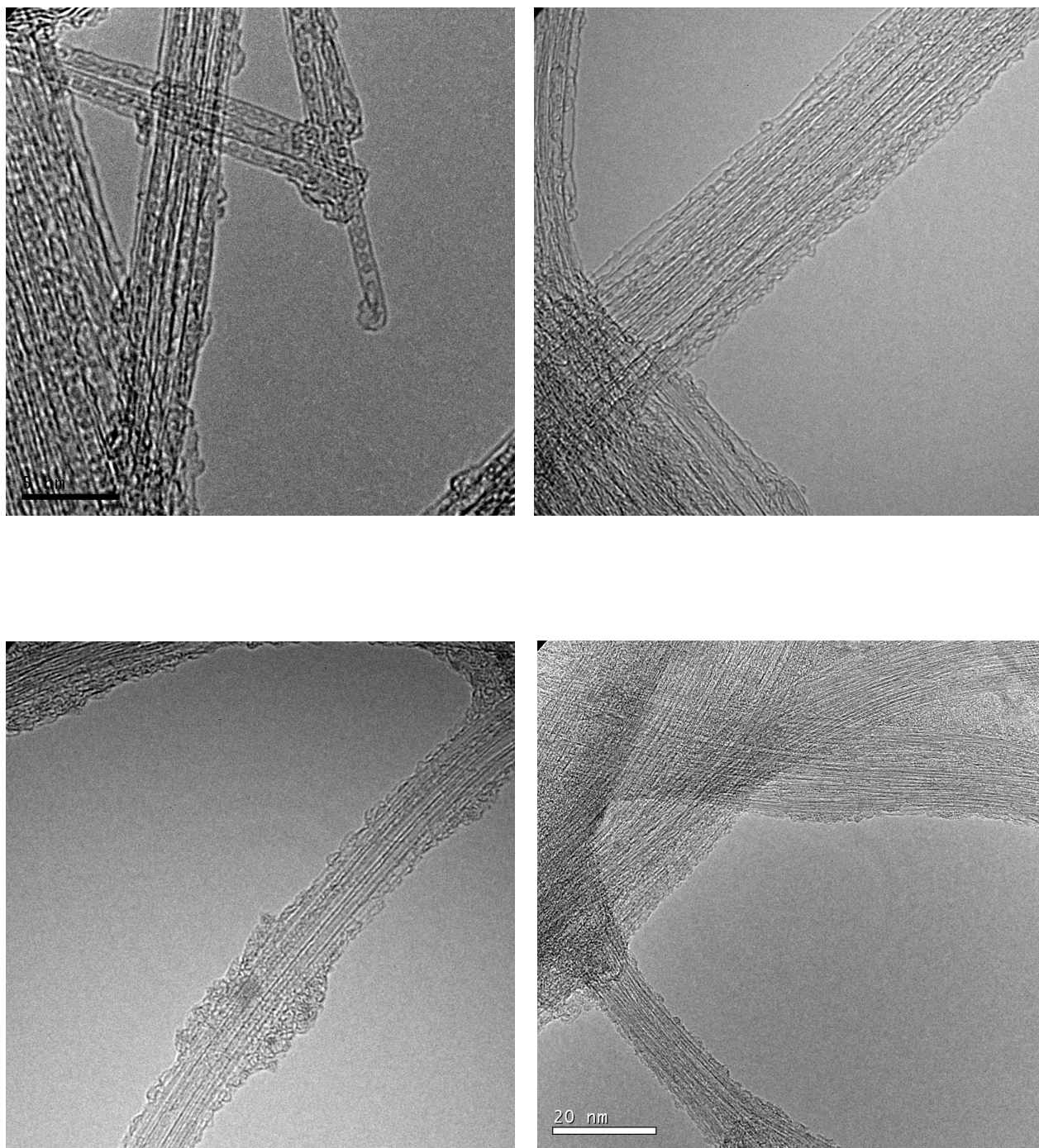
### 5.3.3. Transformation à Température ambiante et à l'air libre

Dans cette partie, les peapods dispersées sur la grille MET ont été irradiées directement à l'air libre à la température ambiante, dans les mêmes conditions expérimentales que celles définies dans le chapitre précédent, à savoir une longueur d'onde laser de 335.8 nm avec une puissance de  $0.25 \text{ mW}/\mu\text{m}^{-2}$  et un temps d'irradiation de 120s. Pour les mesures en Raman, les grilles irradiées sont transférées sur un spectroscopie Renishaw qui fournit un faisceau laser de longueur d'onde de 514 nm. Les images METHR ont été prises sur le même microscope CM30 fonctionnant à 150kV.

Après irradiation, sans le vide, à l'air libre, le changement de structure des peapods a bien eu lieu comme le montrent les images METHR des figures 5.5. et figure 5.6.

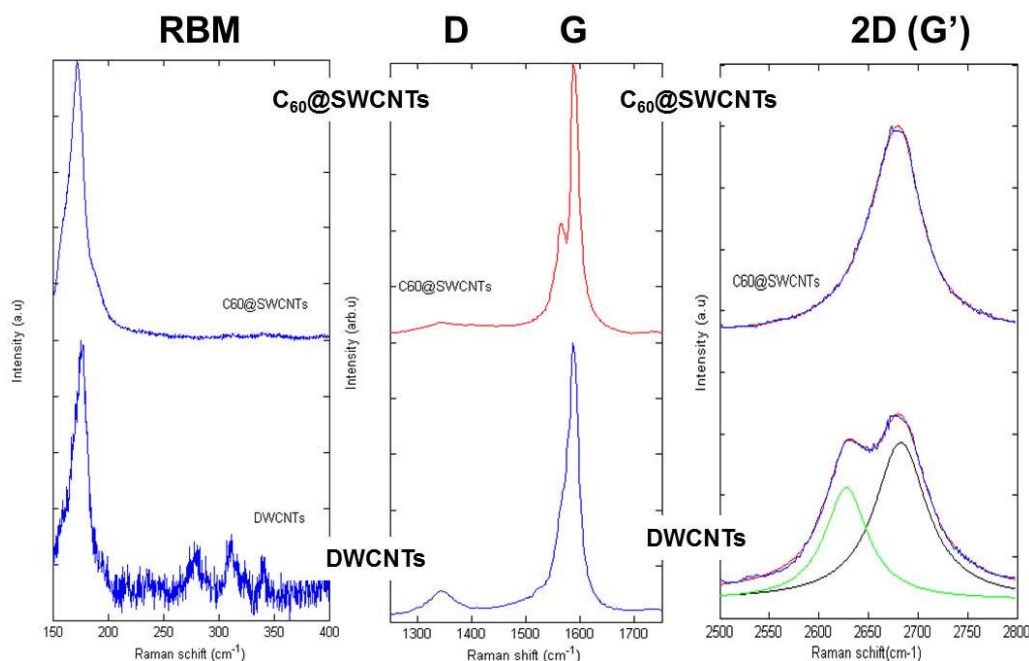


**Figure 5.5:** Image METHR de (a) peapods de départ ; (b) structure du matériau après irradiation pendant 120s à l'UV (335.8nm) sous un flux de  $0.25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ . La phot-conversion des peapods en DWCNTs est effective.



**Figure 5.6:** Image METHR de peapods avant et après irradiation.

La conversion des fullerènes C<sub>60</sub> en tube interne sous l'irradiation laser est aussi révélée et confirmée par la spectroscopie Raman et l'imagerie par METHR, particulièrement en considérant l'évolution de la bande G'(2D), voir la figure 5.7.



**Figure 5.7** : Spectre Raman ( $\lambda = 568 \text{ nm}$  pour les RBM) et ( $\lambda = 514 \text{ nm}$  pour les bandes D, G et G') : en bas du spectre les peapods de départ et en haut les DWCNTs issus de leur transformation après irradiation à l'air libre pendant 120s avec un faisceau laser de longueur d'onde de  $336.8 \text{ nm}$  avec une puissance de  $0.25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ .

En effet, et nous l'avons sous mentionné, un nanotube mono feuillet présente en spectroscopie Raman une bande G'(2D) caractérisée par un seul pic qui s'ajuste parfaitement par une Lorentzienne. Alors que pour un DWCNTs, elle est ajustable par deux contributions Lorentzienne. Cette bande (G') est un excellent indicateur de la réussite de la transformation des peapods en nanotubes double-paroi à l'air libre. Pour la longueur d'onde de  $514 \text{ nm}$  utilisée, les positions des pics correspondants aux tubes interne et externe sont  $2638$  et  $2695 \text{ cm}^{-1}$  respectivement, avec pour chacune une demi largeur à mi hauteur (DLMH) de  $\approx 27 \text{ cm}^{-1}$ .

L'examen du mode de respiration radial RBM renforcent nos observation en MET et nos précédentes analyses de la bande G'. La présence de nanotubes internes après irradiations des peapods est confirmée par l'apparition de nouveaux pic RBM dans la région de  $250 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Si maintenant, nous considérons les nanotubes de chiralités (10,10) très réponsus avec des diamètres de  $1.38 \text{ nm}$ , comme les nanotubes hôtes dans notre matériau de départ, certains des

nanotubes internes formés avec un pic RBM à  $330 \text{ cm}^{-1}$  ont un diamètre  $\approx 0.7 \text{ nm}$ . Ceci en admettant que  $w = \frac{223,5}{d} + 12,5$  [21].

D'autres pics apparaissent dans cette zone RBM de la figure 5.7(bas), aux fréquences 275 et  $325 \text{ cm}^{-1}$  et qui correspondent à des tubes internes formés, de diamètres supérieurs à ceux formés à l'intérieur des tubes (10,10). Notons aussi que dans cette partie, l'analyse de la bande G peut aussi être d'un bon apport, cette bande présente des caractéristiques différentes entre un nanotube mono-paroi, et un autre bi-paroi. Les nanotubes internes contribuent à cette bande aux alentours de  $1580 \text{ cm}^{-1}$  qui modifie l'allure de la bande G des peapods de départ comme le montre la figure 5.7 centre.

L'évolution de la bande D et son intensité par rapport à celle de la bande G est une mesure directe de la qualité de la structure et des défauts dans le matériau carboné. La figure 5.7 montre que le rapport des intensités  $I_G/I_D$  reste très faible après la transformation. Ceci montre que la transformation par irradiation laser dans les conditions de notre travail préserve au mieux la structure des parois des tubes internes et induit la formation de nanotubes internes de bonne qualité structurale, comme l'ont montré les images METHR des figure 5.5 et 5.6, qui révèlent des parois très filiformes parallèles. Notons par ailleurs, que l'utilisation de fortes puissances d'irradiation induit à l'accroissement de l'intensité de la bande D.

Cependant, il est bien établi que les fullerènes C60 et les nanotubes de carbone sont des matériaux sensibles à l'air et à la présence d'oxygène. Les C60 se dégradent en l'espace de quelques minutes sous la lumière du soleil, à la température ambiante. En outre, l'oxydation induite thermiquement commence à partir de 370 K, avec ouverture des cages de C60 à 470 K et une dégradation complète à 570 K [17, 25-27]. Un comportement similaire est observé avec les nanotubes de carbone, mais, avec une légère résistance à l'oxydation.

Rien de tel n'a été observé dans nos expériences de transformation des peapods en DWCNTs. Les nanotubes utilisés à cet effet et remplis de fullerènes C60 ont bien résisté à l'irradiation photonique par laser, qui a induit la formation des tubes internes. Ils ont bien maintenus leurs intégrités structurales. Quant aux fullerènes C60, les irradiations à l'UV, sous la longueur d'onde de 335.8 nm n'ont pas causés leurs dégradations, mais plutôt leurs transformations structurées pour former les tubes internes. Ce qui est certainement dû à l'excitation sélective des fullerènes C60 avec la longueur d'onde laser précédente. Cette longueur d'onde (335.8 nm) correspond au pic d'absorption optique maximale (figure 5.1), mais aussi, n'induit pas de surchauffe des nanotubes utilisés, non résonants dans ces conditions.

Dans cette situation, les nanotubes de carbones utilisés et remplies de fullerènes se comportent comme des nano-réacteurs qui ne chauffent que faiblement sous l'effet du laser. Typiquement à une température inférieure à 400 K, température d'oxydation des SWCNTs [28].

#### 5.3.4. Nature de la photoconversion des peapods en DWCNTs

Le faisceau laser UV utilisé pour l'irradiation des peapods est gaussien, son intensité est donnée par l'équation suivante :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-2r}{w^2}\right)$$

Où  $r$  est la distance au centre du faisceau.

$w$  La mesure de l'extension radiale du faisceau laser lorsque son intensité diminue de  $\frac{1}{e^2}$ .

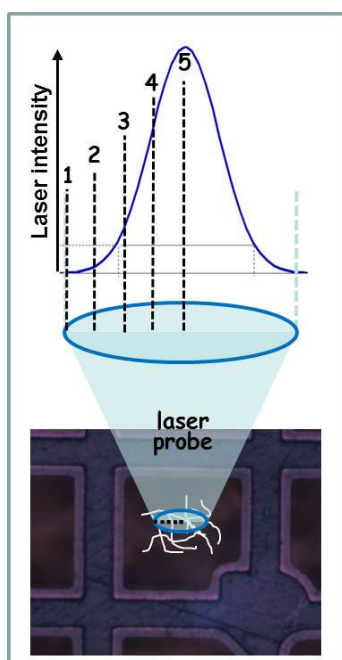
$I_0$  est l'intensité maximale du laser correspondant au centre du faisceau.

Pour une lentille objective x15 de longueur focale  $f$  ( $f= 0.85$  cm) et avec une divergence laser  $\alpha$  ( $\alpha= 4.5 \cdot 10^{-4}$  rad), le diamètre du faisceau laser est estimé à  $\alpha f=4\mu\text{m}$ .

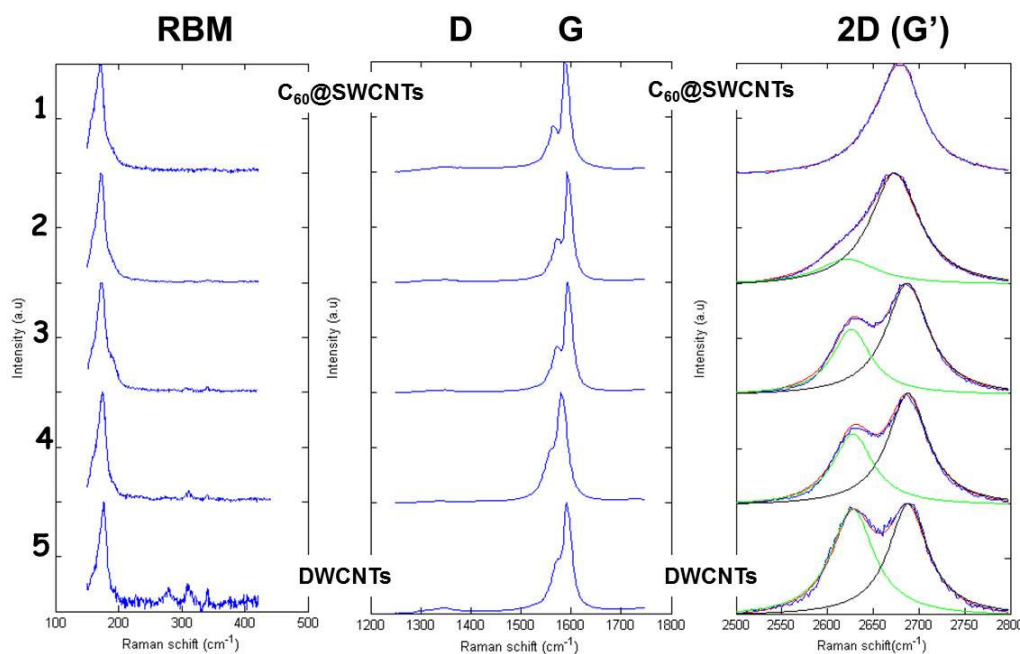
Comme le diamètre du faisceau laser (514nm) utilisé en Raman est beaucoup plus faible (1 $\mu\text{m}$ ), nous avons suivie la progression de la transformation à différentes distances du centre du faisceau. Le caractère gaussien de l'intensité laser impose des puissances qui diminuent du cœur du faisceau vers son extérieur :  $I_1 = 0.002 I_0$ ,  $I_2 = 0.01 I_0$ ,  $I_3 = 0.04 I_0$ ,  $I_4 = 0.11 I_0$ , et  $I_5 = 0.85 I_0$ . Un schéma représentatif est illustré sur la figure 5.8.

Les spectres Raman étendus comportant les bandes RBM, D, G et G' ont été pris aux différentes zones de la figure 5.8. Ils sont regroupés sur la figure 5.9.

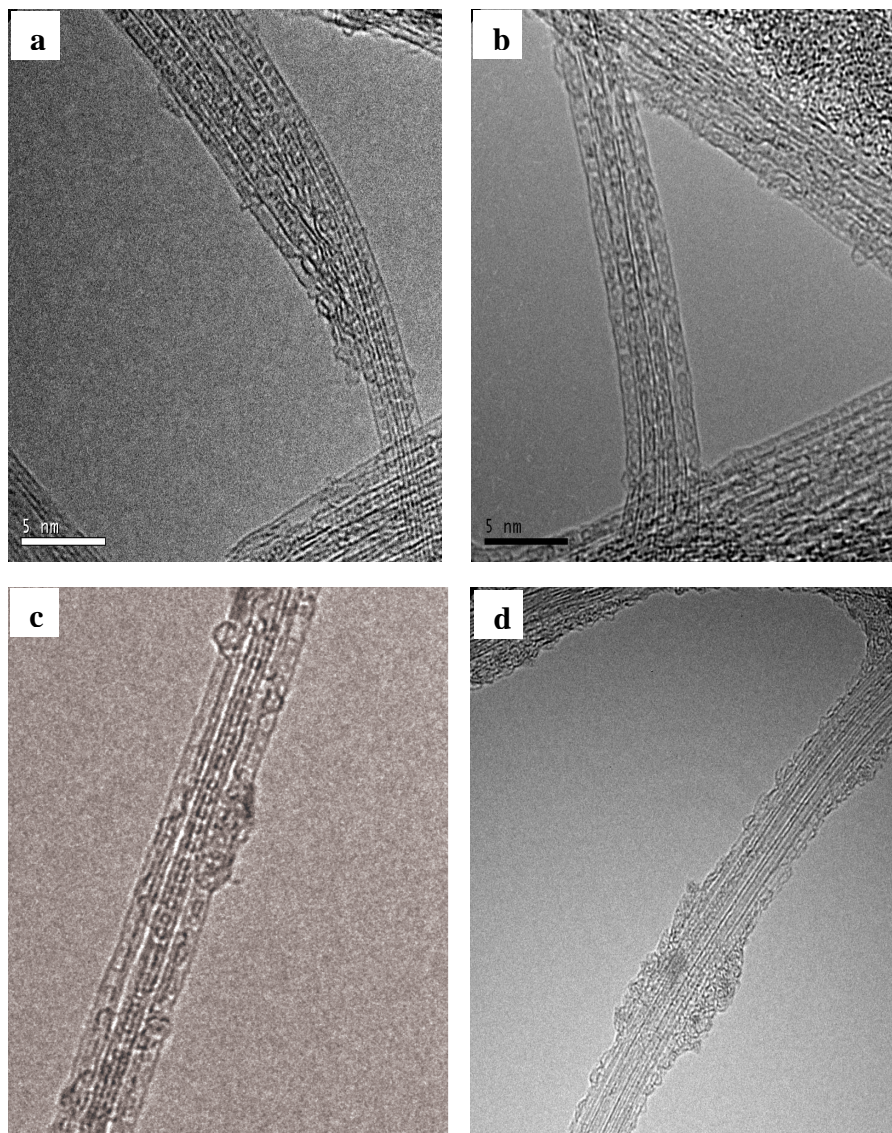
Comme précédemment mentionné, l'évolution de la bande G' d'un seul pic, zone 1 à une bande à deux pics, zone 5, se fait de manière progressive à mesure qu'on passe d'une zone à une autre. Un même constat est effectif en analysant l'évolution des bandes RBM entre 200 et 400  $\text{cm}^{-1}$  pour les différents zones, même si la lisibilité est moindre comparée aux bandes G', elles restent tout de même apparentes. Un très fin pic RBM surgit, zone 2, croît progressivement, zone 3, zone 4, pour finalement atteindre un stade final, ou les tubes internes sont formés, zone 5. Ceci témoigne de la nature progressive de la transformation des peapods en DWCNTs sous irradiations photoniques laser. La progression est d'ailleurs confirmée par les observations METHR de la figure 5.10.



**Figure 5.8 :** Principe de la méthode utilisée pour montrer l'extension spatiale de photoconversion. Le faisceau laser est focalisé sur une zone de peapods de 4 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les spectres Raman pris avec un autre laser (514nm) d'un faisceau de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. La distribution gaussienne de l'intensité laser fait que les zones de 1 à 5 sont sièges de photoconversion croissantes.



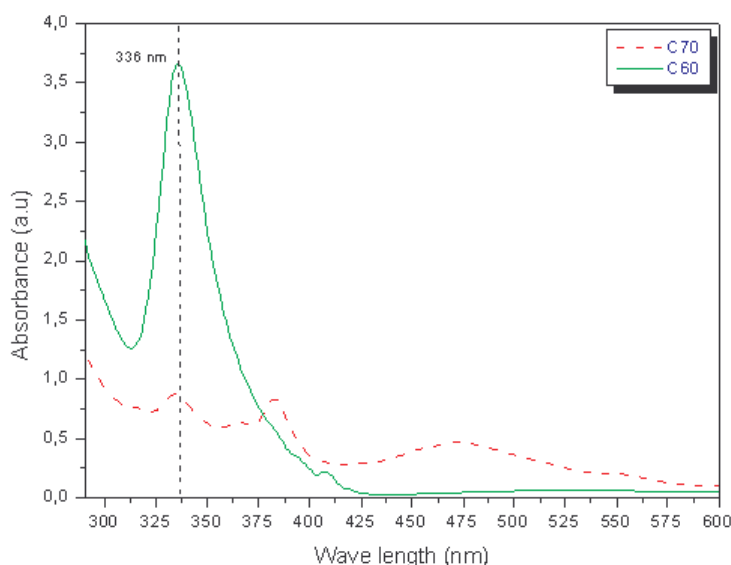
**Figure 5.9 :** Spectres Raman ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ , diamètre du faisceau 1  $\mu\text{m}$ ) des bandes RBM, D, G, et G', du matériau de départ (peapods) (haut, spectre 1) et des peapods irradiées (spectres de 2 à 5) avec la longueur d'onde 335 ; 8 nm. La puissance maximale laser  $I_0 = 0.25 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  pendant 120 s. Les différentes zones de 1 à 5 subissent les intensités respectives  $I_1 = 0.002 I_0$ ,  $I_2 = 0.01 I_0$ ,  $I_3 = 0.04 I_0$ ,  $I_4 = 0.11 I_0$ , and  $I_5 = 0.85 I_0$ .



**Figure 5.10:** Images METHR obtenues aux différentes zones irradiées : a) zone 2 ; b) zone 3 ; c) zone 4 et d) zone 5.

### 5.3.5. Comparaison avec les fullerènes C70

Une fois que la transformation des peapods C60 en nanotubes bi-parois à été achevé avec succès, nous avons tenté de faire la même chose avec les peapods à base de fullerènes de la même famille à savoir les C70, dans les mêmes conditions qui ont induit la transformation précédente. A cet effet, des mesures d'absorption optique des peapods C70 ont été menées dans les mêmes conditions. Figure 5.11.



**Figure 5.11 :** Spectres d'absorption optiques des C60 trait plein et C70 trait discontinu, obtenus avec du toluène

Dans la région de longueurs d'ondes UV, les fullerènes C70 présentent un maximum d'absorption à la même longueur d'onde que celle des fullerènes C60 c'est-à-dire à 335 nm, mais deux ou trois fois plus faible, ceci est conforme à la littérature [20].

Nous avons donc irradié les peapods C70 par un laser UV (335.8 nm), dans les mêmes conditions que celles ayant induits la transformation en DWCNTs des peapods C60 : même puissance laser et même temps d'exposition. Cependant, aucune transformation n'a été observée.

Il a fallu augmenter la puissance d'un facteur de 2.5 pour que la transformation ait enfin lieu, avec la même progression que ce soit en Raman ou en METHR, que celle des peapods C60. Les résultats étaient identiques et presque indiscernables. C'est pourquoi nous ne les avons pas présentés ici.

La photo défragmentation des C70 est plus difficile à cette longueur d'onde 335.8, certainement à cause de leur faible absorption optique comparée à celle des C60.

### **5.3.6. Discussion du mécanisme de la photoconversion**

Nous pouvons à présent dire, après les confirmations de la section 5.3.4 que la transformation à l'air libre des peapods C60@SWCNTs et C70@SWCNTs est possible par irradiation photonique à l'UV. Et que ces derniers se transforment moins facilement que les premiers. Ce qui signifie que les mécanismes impliqués dans nos expériences peuvent être dans certains cas différents de ceux proposés par Martin Kalbáč et ses coéquipiers [10], malgré que eux aussi, ils ont utilisé un laser UV pour leur expérience. Effectivement, ce groupe a utilisé un laser UV pulsé de longueur d'onde 308 nm mais avec une forte puissance, jusqu'à  $70 \text{ mJ. cm}^{-2}$ , et ils ont montré que la transformation des peapods en nanotubes double-parois est bien possible.

Contrairement à nos constatations, Kalbáč et al. ont observé que la photoconversion des peapods C70 est plus facile que celle des peapods C60.

Cependant, malgré que la longueur d'onde laser utilisée (308nm) ne correspond pas à la longueur d'onde spécifique de l'absorption maximale des fullerènes C60 et C70, ils expliquent le succès de la transformation par un mécanisme de dissociation multi-photons des fullerènes encapsulés. C'est pourquoi, le recours à de fortes puissances est nécessaire pour réaliser cette conversion. Ce qui justifie également le retard dans la transformation des peapods C60 comparées au peapods C70 par les conditions de stabilité relatives ; les fullerènes C60 sont relativement plus stables que les fullerènes C70. Dans ces conditions, les fullerènes comme les nanotubes de carbones sont affectés par l'irradiation, l'altération de leur structure est mise en évidence par l'analyse du rapport des intensités  $I_D/I_G$  [10], malheureusement, les auteurs de cette expérience ne montrent pas d'image METHR pour mesurer l'ampleur.

Une analyse similaire peut être faite avec les expériences connexes réalisées par le groupe de Kramberger [11], qui a irradié les peapods avec un laser émettant dans l'infrarouge ( $\lambda=1054\text{nm}$ ). La procédure a bien marché et a montré son efficacité pour la transformation des peapods en DWCNTs. Le mécanisme est en revanche différent, à cette longueur d'onde, certains nanotubes de chiralité particulières résonnent et absorbent, induisant leur surchauffe et favorisent de ce fait, une transformation par recuit des fullerènes en leurs cavités, avec le même mécanisme que celui déjà vu dans le chapitre 4 ; dimérisation et coalescence.

La différence majeure avec ces deux et uniques expériences rapportées dans la littérature, est que les longueurs d'ondes des lasers choisies (308 et 1054nm) sont loin de favoriser

l'excitation sélective des fullerènes encapsulées, contrairement à la longueur d'onde que nous avons utilisée (335.8 nm). Cette dernière permet la photoconversion à l'air libre, du fait que les nanotubes sont presque transparents vis-à-vis de cette excitatrice, ce qui n'induit pas de surchauffe des échantillons à atteindre la température d'oxydation (400 K pour les nanotubes de carbone).

Comme nous l'avons déjà mentionné, les nanotubes de carbone ayant servi par leurs cavités à encapsuler les fullerènes, agissent comme des nanoréacteurs inertes dans lesquels ces fullerènes se transforment en nanotubes internes. A l'intérieur de ces Nanotubes/ Nanoréacteurs, la forte absorption optique de l'énergie laser par les fullerènes induit de fortes excitations électroniques plutôt que de chauffer leurs réseaux, ce qui provoque l'affaiblissement et même la rupture des liaisons [16], et par suite, le réarrangement et la restructuration à l'intérieur des tubes, modulé par les forces de van der Waals jusqu'à la formation des DCNTs.

Il est à noter que ce mécanisme d'excitation, que nous avons proposé est différent de celui habituellement avancé pour la conversion thermique des peapods en DWCNTs, qu'elle soit par procédé classique (recuit au four)[7, 8] ou induite par laser [10, 11], qui se fait par mouvement coopératifs des défauts double-paires hétérocycle 5-7[29]. Par conséquent, le mécanisme de conversion qu'on avance implique non seulement les réarrangements moléculaires mais également la contribution de la défragmentation, contrairement aux conversions thermiques qui ne favorisent que la coalescence des fullerènes. Toutefois, on trouve dans la littérature que la formation de tubes internes à partir de solvants organiques contenus dans les cavités des nanotubes est possible, mais en présence des fullerènes qui vont jouer un rôle de frein sans participer à la transformation [30].

#### **5.4. Conclusion**

La photoconversion des peapods C60@SWCNTs et C70@SWCNTs a été réalisée sous vide et à l'air libre à température ambiante. C'est un résultat sans précédent qui a été rendu possible par activation de la photo-conversion en utilisant la longueur d'onde laser de 335.8 nm, qui excitent de manière sélective les fullerènes encapsulées, tout en maintenant intègres les structures des nanotubes de carbone utilisés comme matériau de base. Comme conséquence de la différence d'absorption des C60 et des C70 à la longueur d'onde considérée, les peapods C60@SWCNTs se transforment plus aisément que les peapods C70@SWCNTs. Le processus ne génère pas de surchauffe significative des échantillons, et le système est de ce fait protégé contre l'oxydation. La procédure proposée est très simple, mais très robuste, et rend possible à l'échelle

micrométrique les post- transformations des peapods en DWCNTs après leurs incorporations dans des composants électroniques ou biologiques.

Une microsonde laser UV à 330nm pour les fullerènes et 335.8 pour les peapods peut être envisagée comme outil qui pourrait être intégrée dans les chaînes industrielles dédiées à la fabrication des circuits électroniques comportant des peapods et des interconnexions (soudage des nanotubes par des fullerènes).

## Références

- [ 1 ] M. Monthieux , *Carbon* **2002** , 40 , 1809 .
- [ 2 ] M. Monthieux , E. Flahaut , J.-P. Cleuziou , *J. Mater. Res.* **2006** , 21 , 2774 .
- [ 3 ] B. W. Smith , M. Monthieux , D. E. Luzzi , *Nature* **1998** , 396 , 323 .
- [ 4 ] D. E. Luzzi , B. W. Smith , *Carbon* **2000** , 38 , 1751 .
- [ 5 ] E. Hernández , V. Meunier , B. W. Smith , R. Rurali , H. Terrones , M. Buongiorno Nardelli , M. Terrones , D. E. Luzzi , J.-C. Charlier , *Nano Lett.* **2003** , 3 , 1037 .
- [ 6 ] B. W. Smith , D. E. Luzzi , *Chem. Phys. Lett.* **2000** , 321 , 169 .
- [ 7 ] S. Bandow , M. Takizawa , K. Hirahara , M. Yudasaka , S. Iijima , *Chem. Phys. Lett.* **2001** , 337 , 48 .
- [ 8 ] Y. Sakurabayashi , M. Monthieux , K. Kishita , Y. Suzuki , T. Kondo , M. Le Lay , *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.* **2003** , 685 , 302 .
- [ 9 ] C. Arrondo , M. Monthieux , Y. Kishita , M. Le Lay , *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.* **2005** , 786 , 329 .
- [ 10 ] M. Kalbac , L. Kavan , L. Juha , S. Civiš , M. Zúkalová , M. Bittner , P. Kubát , V. Vorlíček , L. Dunsch , *Carbon* **2005** , 43 , 1610 .
- [ 11 ] C. Kramberger , A. Waske , K. Biedermann , T. Pichler , T. Gemming , B. Büchner , H. Kataura , *Chem. Phys. Lett.* **2005** , 407 , 254 .
- [ 12 ] M. Yoon , S. Berber , D. Tomanek , *Phys. Rev. B* **2005** , 71 , 155406 .
- [ 13 ] B. W. Smith , M. Monthieux , D. E. Luzzi , *Chem. Phys. Lett.* **1999** , 315 , 31 .
- [ 14 ] S. Bandow , T. Hiraoka , T. Yumura , K. Hirahara , H. Shinohara , S. Iijima , *Chem. Phys. Lett.* **2004** , 384 , 320 .
- [ 15 ] M. Suzuki , T. Iida , K. Nasu , *Phys. Rev. B* **2000** , 61 , 2188 .

- [ 16 ] H. Hohmann , C. Callegari , S. Furrer , D. Grosenick , E. E. B. Campbell , I. V. Hertel , *Phys. Rev. Lett.* **1994** , 73 , 1919 .
- [ 17 ] R. Taylor , J. P. Parsons , A. G. Avent , S. P. Rannard , T. J. Dennis , J. P. Hare , H. W. Kroto , D. R. M. Walton , *Nature* **1991** , 351 , 277 .
- [ 18 ] P. Wurz , K. R. Lykke , *J. Phys. Chem.* **1992** , 96 , 10129 .
- [ 19 ] S. M. Bachilo , M. S. Strano , C. Kittrell , R. H. Hauge , R. E. Smalley , R. B. Weisman , *Science* **2002** , 298 , 2361 .
- [ 20 ] J. P. Hare , H. W. Kroto , R. Taylor , *Chem. Phys. Lett.* **1991** , 177 , 394 .
- [ 21 ] A. G. Ryabenko , N. A. Kiselev , J. L. Hutchison , T. N. Moroz , S. S. Bukalov , L. A. Mikhalitsyn , R. O. Loutfy , A. P. Moravsky , *Carbon* **2007** , 45 , 1492 .
- [ 22 ] H. Kataura , Y. Kumazawa , Y. Maniwa , I. Umezu , S. Suzuki , Y. Ohtsuka , Y. Achiba , *Synth. Met.* **1990** , 103 , 2555 .
- [ 23 ] R. Saito , M. Fujita , G. Dresselhaus , M. S. Dresselhaus , *Appl. Phys. Lett.* **1992** , 60 , 2204 .
- [ 24 ] Y. Miyata , K. Mizuno , H. Kataura , *J. Nanomater.* **2011** , 2011 , 786763 .
- [ 25 ] G. H. Kroll , P. J. Benning , R. E. Smalley , *Chem. Phys. Lett.* **1991** , 181 , 112 .
- [ 26 ] H. He , N. Swami , B. E. Koel , *J. Chem. Phys.* **1999** , 110 , 1173 .
- [ 27 ] T. Savage , S. Bhattacharya , B. Sadanadan , J. Gaillard , T. M. Tritt , Y.-P. Sun , Y. Wu , S. Nayak , R. Car , N. Marzari , P. M. Ajayan , A. M. Rao , *J. Phys.: Condens. Matter* **2003** , 15 , 5915 .
- [ 28 ] A. Suri , K. S. Coleman , *Carbon* **2011** , 49 , 3031 .
- [ 29 ] F. Ding , Z. Xu , B. I. Yakobson , R. J. Young , I. A. Kinloch , S. Cui , L. Deng , P. Puech , M. Monthieux , *Phys. Rev. B* **2010** , 82 , 041403 .
- [ 30 ] L. Guan , Z. Shi , M. Li , Z. Gu , *Carbon* **2005** , 43 , 2780 .

## **Conclusion Générale**

Nous avons au cours de cette thèse mis au point une nouvelle méthode de transformation des peapods C60@SWCNTs et C70@SWCNTs en nanotubes bi-paroi par photoconversion des fullerènes C60 et C70 encapsulés.

Nous avons en premier lieu, repris la transformation par recuit et nous avons montré que l'évolution de la bande G'(2D) des spectres Raman est la plus adaptée au suivi de cette conversion peapods- DWCNTs.

Nous avons par la suite, réussi à transformer par photoconversion des peapods C60@SWCNTs et C70@SWCNTs en double parois sous vide dans notre première expérience et à l'air libre à température ambiante dans la seconde. Ceci est rendu possible grâce à un bon choix de la longueur d'onde laser excitatrice basé sur l'analyse de l'absorption optique du couple Nanotube/fullerènes.

C'est un résultat sans précédent qui a été rendu possible par activation de la photconversion en utilisant la longueur d'onde laser de 335.8 nm, qui excitent de manière sélective les fullerènes encapsulés, tout en maintenant intègres les structures des nanotubes de carbone utilisés comme matériau de base. Comme conséquence de la différence d'absorption des C60 et des C70 à la longueur d'onde considérée, les peapods C60@SWCNTs se transforment plus aisément que les peapods C70@SWCNTs. Le processus ne génère pas de surchauffe significative des échantillons, et le système est de ce fait protégé contre l'oxydation. La procédure proposée est très simple, mais très robuste, et rend possible à l'échelle micrométrique les post- transformations des peapods en DWCNTs après leurs incorporations dans des composants électroniques ou biologiques.

Nos résultats pourront servir de références pour la conception d'une microsonde laser UV à 330nm pour les fullerènes et 335.8 pour les peapods, comme outil, qui pourrait être intégré dans les chaînes industrielles dédiées à la fabrication des circuits électroniques comportant des peapods et des interconnexions (soudage des nanotubes par des fullerènes).

## **Synthèse, comportement, et caractérisation de nanostructures carbonées composites nanotubes/fullerènes « peapods »**

**Résumé :** Cette thèse a pour objet la synthèse des nanotubes de carbone bi-paroi par la transformation des peapods  $C_{60}$ @SWCNTs et  $C_{70}$  @SWCNTs sous l'effet d'irradiations photoniques laser. L'originalité de ce travail réside dans la transformation des peapods en nanotubes double parois à la température ambiante et plus encore, à l'air libre. Les meilleures conditions ont été déterminées par l'analyse des propriétés d'absorption des nanotubes de carbone, des fullerènes et des peapods. La dynamique de la transformation dépend de la puissance laser. Ceci permet la transformation in-situ dans des situations pratiques que ce soit en électronique ou dans le monde du vivant où les procédés de transformations conventionnels (irradiation électronique et recuit thermique) ne sont pas pratiques à utiliser. D'un point de vue fondamental, ce travail permet d'élucider la dynamique de la transformation. Nous avons montré que le processus se fait par défragmentation et reconstruction, alors que jusque là, elle est admise être par dimérisation et coalescence. L'étude est menée par spectroscopie Raman et Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution.

**Mots-clés :** nanotubes de carbones, peapods, irradiation photonique, Spectroscopie Raman, METHR.

---

## **Synthesis, behavior, and characterization of carbon nanostructures composite nanotubes / fullerenes "peapods"**

**Abstract:** This thesis aims the transformation from the peapods  $C_{60}$  @SWCNTs and  $C_{70}$ @SWCNTs to double walled carbon nanotubes with photonic laser irradiation. The originality of this work lies in the transformation of peapods into double-walled nanotubes at room temperature and more, in the open air. The best conditions were determined by analyzing the absorption properties of carbon nanotubes, fullerenes and peapods. The dynamics of the transformation depends on the laser power. This allows the in situ transformation in practical situations whether in electronic or in the living world where conventional transformation processes (electron irradiation and thermal annealing) are impractical to use. From a fundamental point of view, this work helps to elucidate the dynamics of transformation. We have shown that the process is done by defragmentation and rebuilding, whereas until then it is to be admitted by dimerization and coalescence. The study was conducted by Raman spectroscopy and Transmission Electron Microscopy High Resolution.

**Keywords:** carbon nanotubes, peapods, photonic irradiation, Raman spectroscopy, HRTEM.