

**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

# Structure et propriétés électroniques de nanotubes de carbone en solution polyélectrolyte

par

Fabienne Christelle DRAGIN

Thèse de doctorat effectuée en cotutelle

au

Département de Chimie  
Faculté des arts et des sciences  
Université de Montréal

et

Département de Physique, École Information Structures et Systèmes  
Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures de l'Université de Montréal  
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)  
en Chimie

et à

L'Université Montpellier II  
en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université Montpellier II

janvier 2009

© Fabienne Christelle Dragin, 2009



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

et

Département de Physique, École Information Structures et Systèmes  
Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc

Cette thèse intitulée

Structure et propriétés électroniques de nanotubes de carbone en solution polyélectrolyte

présentée et soutenue à l'Université de Montréal par:

Fabienne Christelle DRAGIN

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Président-rapporteur et membre du jury	Christian PELLERIN, Professeur, Chimie, Université de Montréal
Directeur de recherche (Université de Montréal)	Richard MARTEL, Professeur, Chimie, Université de Montréal
Directeur de recherche (Institution française)	Eric ANGLARET, Professeur, Université Montpellier II
Membre du jury	Kai SCHIERHOLZ, Directeur de Recherche, Nanoledge Inc.
Examineur externe et membre du jury	Said KAZAOUI, Directeur de recherche, NTRC, AIST
Représentant du doyen de la FES	Michel CÔTÉ, Professeur, Chimie, Université de Montréal

## Résumé

Ce travail de thèse s'intéresse à la structure et aux propriétés électroniques de nanotubes de carbone monofeuillets en solution polyélectrolyte.

Les nanotubes de carbone sont dopés  $n$  par réduction chimique en présence de radicaux-anions polyaromatiques et de cations alcalins. Un sel de nanotubes est alors obtenu et la solution polyélectrolyte de nanotubes dopés  $n$  est ensuite préparée par dissolution spontanée du sel dans un solvant aprotique polaire. L'organisation structurale du sel et de la solution polyélectrolyte sont déterminées et caractérisées par des mesures de diffraction de rayons X, par modélisation de ces diffractogrammes et par microscopie à force atomique. La conclusion de ces études est que les faisceaux de nanotubes sont dilatés dans les sels et exfoliés en solution polyélectrolyte. Le transfert de charges des nanotubes est également mis en évidence par spectroscopie de photons X et spectroscopie Raman. La comparaison d'échantillons bruts, dopés  $n$  et oxydés à l'air après avoir été dopés permet d'estimer qualitativement et quantitativement le niveau de dopage des nanotubes. L'étude XPS indique un taux de dopage de 1 électron pour 15 carbones pour les nanotubes en solution polyélectrolyte. Des signatures Raman caractéristiques sont mises en évidence pour les nanotubes en solution polyélectrolyte: *upshift* et élargissement des modes TM, perte d'intensité des modes RBM qui ne sont plus définis par des pics discrets mais par une enveloppe intégrant les RBM de tous les tubes. Ces signatures sont alors utilisées pour contrôler in-situ le transfert de charges des nanotubes en solution polyélectrolyte par titration redox et par électrochimie. Ce contrôle se fait par l'étude de l'évolution des modes TM et des modes RBM, qui permet d'identifier les signatures et les domaines de potentiels de dopage  $n$  et de dopage  $p$  des nanotubes. Enfin une étude originale des propriétés électroniques des nanotubes de carbone individualisés est réalisée par comparaison des intensités des RBM aux densités de charges calculées des nanotubes. Cette étude permet d'estimer les travaux de sortie de nanotubes individuels et montre qu'il n'y a pas de dépendance claire du travail de sortie avec le diamètre des nanotubes.

**Mots-clés :** Dopage, Travail de sortie, Niveau de neutralité, Densité de charges, Spectroscopie Raman, Electrochimie, Titration redox, Exfoliation

## Abstract

This Ph.D. work is dedicated to the studies of the structural and electronic properties of single-wall carbon nanotubes in polyelectrolyte solution.

Carbon nanotubes were first  $n$  doped by a chemical reduction reaction with polyaromatic radical-anions and alkali cations. The resulting nanotube salt was then spontaneously dissolved in a polar aprotic solvent in order to obtain the polyelectrolyte solution. The structural organization of the nanotube salt and of the polyelectrolyte solution were determined and characterized using X-ray diffraction and simulations and completed with Atomic Force Microscopy measurements. These studies revealed that the nanotube bundles appear expanded in the salt and the nanotubes are individualized in the polyelectrolyte solution. The characteristics of the charge transfer complexes were also studied using X-ray photoelectron and Raman spectroscopies. Comparison of pristine, doped and air oxidized doped nanotubes gave qualitative and quantitative estimates of the doping states. Characteristic signatures obtained using these measurements were identified as a function of doping level. The XPS study indicated a doping level of 1 electron per 15 carbon atoms for nanotubes in polyelectrolyte solution. Characteristic Raman signatures were identified for doped nanotubes in polyelectrolyte solution: upshift and broadening of tangential modes (TM), loss of intensity of radial breathing modes (RBM) with a wide envelope of all nanotubes RBM. These Raman signatures were then monitored in-situ during well-controlled charge transfer experiments on the nanotubes polyelectrolyte solution using both redox titration and electrochemistry. The evolution of the TM and the RBM were followed, which allowed measurements of the doping signatures and potentials during the evolution from  $n$ - to  $p$ -type doping. An original study of electronic properties of individual nanotubes was finally carried out by comparing RBM intensities with the calculated charge densities of carbon nanotubes. The study provided estimate of the work function in many identified semiconducting and metallic nanotubes and indicated that there is no clear dependence of work function with nanotube diameter.

**Keywords:** Doping, Work function, Neutrality level, Charge density, Raman Spectroscopy, Electrochemistry, Redox titration, Exfoliation.

## Table des matières

<i>Résumé</i> .....	<i>iii</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>iv</i>
<i>Liste des tableaux</i> .....	<i>viii</i>
<i>Liste des figures</i> .....	<i>ix</i>
<i>Liste des abréviations</i> .....	<i>xv</i>
<i>Remerciements</i> .....	<i>xvi</i>
<i>Partie I. Introduction : La séparation des nanotubes de carbone</i> .....	<i>1</i>
<i>Présentation de l'état de l'art</i> .....	<i>2</i>
❖ <i>La structure des nanotubes de carbone</i> .....	<i>2</i>
❖ <i>Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone</i> .....	<i>5</i>
<i>Revue bibliographique des méthodes de séparation des nanotubes de carbone</i> .....	<i>10</i>
<i>Présentation de notre stratégie de séparation des nanotubes de carbone</i> .....	<i>16</i>
<i>Présentation du plan du manuscrit</i> .....	<i>23</i>
<i>Bibliographie : Partie I</i> .....	<i>25</i>
<i>Partie II : Préparation et caractérisation des solutions polyélectrolytes de nanotubes de carbone</i> .....	<i>28</i>
<i>1. Rappels bibliographiques du dopage des nanotubes de carbone monofeuillets</i> .....	<i>29</i>
1.1. <i>Méthodes de dopage et propriétés électroniques des nanotubes dopés</i> .....	<i>29</i>
1.2. <i>Caractéristiques Raman des nanotubes de carbone monofeuillets neutres et dopés</i> .....	<i>35</i>
1.2.1. <i>Les caractéristiques Raman des nanotubes de carbone neutres</i> .....	<i>35</i>
1.2.2. <i>Les caractéristiques Raman des nanotubes de carbone dopés <math>n</math> par des atomes donneurs d'électrons : les alcalins</i> .....	<i>42</i>
1.2.3. <i>Les caractéristiques Raman des nanotubes de carbone dopés <math>p</math> par des accepteurs d'électrons</i> ..	<i>46</i>
2. <i>Synthèse du sel et préparation de la solution polyélectrolyte de nanotubes</i> .....	<i>48</i>
2.1. <i>Présentation des différentes sources de nanotubes de carbone étudiés</i> .....	<i>48</i>
2.2. <i>Préparation du sel et de la solution polyélectrolyte</i> .....	<i>50</i>
3. <i>Composition du sel et de la solution de nanotubes polyélectrolytes</i> .....	<i>54</i>
3.1. <i>Rappels des résultats antérieurs de la littérature</i> .....	<i>54</i>
3.2. <i>Etude des solutions de nanotubes par spectroscopie de photons X (XPS)</i> .....	<i>57</i>
3.2.1. <i>Présentation de la spectroscopie des photons X</i> .....	<i>57</i>
3.2.2. <i>Rappel bibliographique des études XPS des nanotubes de carbone monofeuillets</i> .....	<i>60</i>
3.2.3. <i>Présentation des mesures expérimentales</i> .....	<i>63</i>

3.2.4. Présentation des résultats et discussion .....	65
<b>4. Structure des sels et exfoliation en solution.....</b>	<b>72</b>
<b>4.1. Rappel des résultats antérieurs de la littérature.....</b>	<b>72</b>
<b>4.2. Mesures de diffraction des rayons X de nanotubes de carbone : mise en évidence de l'intercalation et de l'exfoliation .....</b>	<b>75</b>
4.2.1. Informations structurales obtenues par diffraction .....	75
4.2.2. Présentation des mesures expérimentales .....	76
4.2.3. Poudres brutes: Caractérisation structurale des nanotubes .....	77
4.2.4. Sels de nanotubes réduits: mise en évidence du dopage, de l'intercalation et de la dilatation du réseau de nanotubes.....	83
4.2.5. Aérogels de solutions polyélectrolytes de nanotubes : mise en évidence de l'exfoliation .....	88
<b>4.3. Etude par Microscopie à Force Atomique (AFM) des solutions de nanotubes polyélectrolytes : mise en évidence de l'exfoliation.....</b>	<b>93</b>
4.3.1. Présentation des conditions expérimentales .....	94
4.3.2. Présentation des résultats et discussion .....	94
<b>5. Etudes Raman des solutions de nanotubes polyélectrolytes.....</b>	<b>100</b>
<b>5.1. Présentation des mesures expérimentales.....</b>	<b>100</b>
<b>5.2. Signatures Raman des solutions de nanotubes polyélectrolytes .....</b>	<b>101</b>
5.2.1. Transitions optiques autorisées.....	102
5.2.2. Signatures Raman des solutions polyélectrolytes de nanotubes Nanoledge.....	104
5.2.3. Etude de la réversibilité du dopage des nanotubes Nanoledge.....	113
5.2.4. Signatures Raman des solutions de nanotubes Hipco.....	116
5.2.5. Conclusions de l'étude Raman des solutions de nanotubes réduits.....	121
<b>Conclusion de la partie II.....</b>	<b>122</b>
<b>Bibliographie : Partie II.....</b>	<b>123</b>
<b>Partie III : Contrôle du dopage des nanotubes et étude de propriétés électroniques par titration et électrochimie .....</b>	<b>128</b>
<b>1. Revue bibliographique des résultats antérieurs (travaux de sortie, titration, spectroélectrochimie...)</b> .....	<b>129</b>
<b>2. Présentation des résultats expérimentaux.....</b>	<b>138</b>
<b>2.1. Transfert de charges progressif par titration redox.....</b>	<b>139</b>
2.1.1. Principe de l'expérience .....	139
2.1.2. Présentation des résultats et discussion .....	143
<b>2.2. Transfert de charges contrôlé par titration redox et par électrochimie .....</b>	<b>149</b>
2.2.1. Principe des expériences.....	149
2.2.2. Suivi des modes tangentiels (TM): corrélation de potentiels électrochimiques à des taux de transfert de charges.....	160
2.2.3. Suivi des modes de respiration (RBM) : évaluation des potentiels de dopage et de neutralisation de différents nanotubes.....	170
<b>3. Discussion : Niveau de neutralité et travail de sortie des nanotubes de carbone.....</b>	<b>187</b>
<b>3.1. Modélisation de l'intensité Raman en fonction du potentiel électrochimique .....</b>	<b>187</b>
<b>3.2. Estimation des niveaux de neutralité et des travaux de sortie des nanotubes étudiés..</b>	<b>194</b>

***Conclusion de la Partie III*..... 198**

***Bibliographie : Partie III*..... 201**

***Conclusion générale et perspectives : Vers la séparation des nanotubes de carbone par dopage sélectif*..... 203**

**Annexe III.1 : Variation de l'intensité Raman du RBM des tubes (10,2), (11,0) ou (7,5) résonnants à 1.17 eV pour la transition  $E_{11}$ ..... I**

**Annexe III.2 : Variation de l'intensité Raman des RBM du tube (7,5) et (10,3) et de la densité de charges calculée en fonction du potentiel électrochimique. .... II**



## Liste des tableaux

<i>Tableau II.3.1 : Energies de liaison (<math>E_L</math>) et largeur à mi-hauteur (FWHM) de la composante la plus intense de la bande du carbone C 1s des nanotubes bruts, réduits et oxydés .....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau II.4.1: Paramètres structuraux des échantillons nanotubes analysés par diffraction de rayons X .....</i>	<i>82</i>
<i>Tableau II.4. 2: Caractéristiques structurales des nanotubes des aérogels obtenues par diffraction X. ....</i>	<i>92</i>
<i>Tableau II.5.1 : Liste des échantillons étudiés en spectroscopie Raman.....</i>	<i>100</i>
<i>Tableau II.5.2: Transitions optiques en résonance suivant l'énergie laser utilisée pour l'étude de nanotubes Nanoledge et Hipco.. ....</i>	<i>102</i>
<i>Tableau III.1.1: Travaux de sortie des nanotubes de carbone monofeuillets obtenus à partir de calculs théoriques (d pour diamètre des tubes).....</i>	<i>137</i>
<i>Tableau III.1.2: Travaux de sortie des nanotubes de carbone monofeuillets obtenus à partir de mesures expérimentales (d pour diamètre des tubes).....</i>	<i>137</i>
<i>Tableau III.2.1: Liste des échantillons étudiés par spectroélectrochimie et des conditions expérimentales.....</i>	<i>158</i>
<i>Tableau III.2.2 : Attribution des RBM mesurés à 1.92 et 1.96 eV pour les solutions polyélectrolytes NaHipco. ....</i>	<i>173</i>
<i>Tableau III.2.3: Identification des RBM les plus intenses mesurés lors du balayage de 1.58 eV à 1.74 eV de la suspension de nanotubes Hipco bruts et la solution polyélectrolyte de tubes Hipco</i>	<i>182</i>
<i>Tableau III.2.4 : Identification du RBM le plus intense mesuré à 1.17 eV pour la solution polyélectrolyte NaNT.....</i>	<i>185</i>

## Liste des figures

<i>Figure I. 1 : Plan du graphène : création d'un tube (4,2). D'après Dresselhaus et coll. [3]</i> .....	3
<i>Figure I. 2 : Nanotubes de carbone monofeuillets : a) tube zigzag, b) tube armchair et c) tube chiral. D'après N. Izard. [4]</i> .....	4
<i>Figure I. 3 : Structure électronique de nanotubes de carbone. a) Lignes de coupe de la première zone de Brillouin du graphène pour un tube métallique (gauche) et un tube semi-conducteur (droite). b) Courbes de dispersion. c) Structure de bande des nanotubes. D'après J. C Charlier [11]</i> .....	6
<i>Figure I. 4 : Densité d'états du nanotube semi-conducteur (12,10) (a) et du nanotube métallique (10,10) (b).</i> .....	9
<i>Figure I. 5: Absorption UV-vis-NIR de suspensions de nanotubes (avec 1% de DOC) avant la DGU (en haut) et d'une couche de surnageant après la DGU (en bas) [21].</i> .....	13
<i>Figure I. 6 : a) Spectres d'absorption optique et b) spectres Raman à 514.5 nm du surnageant obtenue après centrifugation d'une suspension de nanotubes Hipco dans mélange PFO/Toluène. c) Mesures électriques sur des dispositifs FET préparés à partir d'échantillons Met et S, le potentiel drain-source est <math>V_{DS} = -14</math> V. D'après Izard et coll. [30].</i> .....	15
<i>Figure I. 7 : Bandes de conduction d'un tube semi-conducteur (12,8) (Haut, rouge) et d'un tube métallique (10,10) (Haut, noir) calculées par un modèle de liaisons fortes.</i> .....	18
<i>Figure I. 8: Comparaison de la densité de charges calculée de tubes métalliques et semi-conducteurs à différents potentiels électrostatiques.</i> .....	20
<i>Figure I. 9: Densité de charges calculée du tube métallique (10,10) et du tube semi-conducteur (12,8). Le niveau de neutralité du tube (12,8) est décalé de 250 meV.</i> .....	22
<i>Figure II.1.1: Schéma des différents sites d'intercalation de dopants dans un faisceau de nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT). D'après R. Almairac</i> .....	30
<i>Figure II.1.2: Echelle de couples oxydant/réducteur</i> .....	31
<i>Figure II.1.3: Spectres d'absorption d'un film de SWNT exposé à des molécules réductrices, d'après Petit et coll. [6]:</i> .....	33
<i>Figure II.1.4: a) Evolution de la conductivité de deux morceaux d'un film de SWNT (ronds vides et carrés pleins) exposés à une solution naphthalène-<math>Li^+</math>. D'après Jouguelet et coll. [7]</i> .....	34
<i>Figure II.1.5: Spectre Raman de nanotubes arc électrique Nanoledge mesuré à 514.5 nm.</i> .....	36
<i>Figure II.1. 6: Modes tangentiels de nanotubes arc électrique, Nanoledge (<math>1.2 \leq d \leq 1.5</math> nm): a) 2.41 eV, b) 1.92 eV.</i> .....	38
<i>Figure II.1.7: Diagramme de Kataura d'après Jorio et coll. [15].</i> .....	41

<i>Figure II.1.8: Evolution de la résistance (A) et des modes TM (B) au cours du dopage en phase vapeur au Rb d'un film de nanotubes. Bendiab et coll. [31]</i> .....	43
<i>Figure II.1.9: Spectres Raman dans la zone de fréquences TM d'un film de nanotubes dopés par réduction chimique au Li. Le taux de dopage est croissant: <math>Li_{0,04}C</math>, <math>Li_{0,14}C</math>, <math>Li_{0,17}C</math>. D'après Bendiab et coll. [33]</i> .....	44
<i>Figure II.1.10 : Suivi Raman du dopage p de nanotubes PLV. D'après Zhou et coll. [37]</i> .....	47
<i>Figure II.2.1: Photographie de la solution polyélectrolyte NaHipco (gauche) et de nanotubes neutres Hipco (droite) dans le DMSO</i> .....	53
<i>Figure II.3.1 : Schématisation d'un nanotube monofeuillet dopé n, entouré d'une couche de cations <math>Li^+</math> et de molécules de THF. D'après Pénicaud et coll.</i> .....	56
<i>Figure II.3.2: Schéma de principe de la spectroscopie de photons X</i> .....	59
<i>Figure II.3.3: Spectre de photoémission X du niveau de cœur C 1s. Comparaison de la bande C 1s d'un faisceau de nanotubes de carbone et du graphite d'après Suzuki et coll. et d'après Petaccia et coll.</i> .....	61
<i>Figure II.3.4: Spectres C 1s expérimentaux (points) et fits (lignes) d'un film de nanotubes bruts puis dopés au Li. D'après Larciprete et coll.</i> .....	62
<i>Figure II.3.5: Spectres XPS de survol de nanotubes de carbone Hipco bruts et de la solution polyélectrolyte NaHipco séchée.</i> .....	66
<i>Figure II.3.6 : Spectres de photoémission des nanotubes de carbone, bande C 1s</i> .....	67
<i>Figure II.4.1 : Diffraction d'électrons de films de nanotubes de carbone dopés aux alcalins à saturation. a) Variation du premier pic de diffraction en fonction du taux de dopage au potassium. b) Variation des intercalants alcalins. D'après Liu et coll.</i> .....	73
<i>Figure II.4.2: Schématisation d'un faisceau de nanotubes réduits entourés d'une couche d'alcalins (points blancs) et de molécules de THF. D'après Cambedouzou et coll.</i> .....	74
<i>Figure II.4.3: Réseau hexagonal et la maille élémentaire d'un faisceau de nanotubes</i> .....	75
<i>Figure II.4.4 : Diffractogrammes de rayons X de nanotubes bruts. a) Arc électrique Nanoledge : diffractogramme expérimental (trait plein) et modèle calculé (traits tirés). b) Hipco : diffractogramme expérimental (trait plein) et modèle calculé (traits tirés)</i> .....	78
<i>Figure II.4.5: Réseau réel du faisceau de nanotubes et espace réciproque. D'après Bendiab</i> .....	81
<i>Figure II.4. 6: Diffractogramme de rayons X de l'échantillon brut et de l'échantillon <math>Li_{0,17}(THF)_nC</math>. D'après Bendiab.</i> .....	85
<i>Figure II.4.7: Diffractogrammes de rayons X (trait plein) et de neutrons (pointillés) du ternaire <math>Li_{0,17}(THF)_nC</math>. D'après Bendiab.</i> .....	85

- Figure II.4. 8: Diffraction de rayons X de sels de nanotubes,  $AC_y(THF)_x$ . .....87
- Figure II.4. 9: Diffractogrammes X expérimentaux d'aérogels de solutions polyélectrolytes de nanotubes Nanoledge : a) Spectres bruts. b) Après soustraction d'une loi en  $1/Q^n$ . .....89
- Figure II.4.10: Comparaison des diffractogrammes expérimentaux à des simulations de faisceaux et de tubes individuels. a) Simulation du diffractogramme d'un faisceau de 13 nanotubes de rayon moyen de 1.38 nm, entourés d'une couche de molécules et de composition  $Na C_8 THF_{1.28}$ . b) Simulation d'un tube brut et d'un tube entouré d'une couche de molécules. c) Diffractogrammes expérimentaux des aérogels oxydés des solutions de tubes. ....90
- Figure II.4.11 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux au modèle de tubes vides et individuels. ....91
- Figure II.4.12: Etude AFM de nanotubes arc électrique Nanoledge. Haut : dépôt de tubes bruts en suspension. Milieu : dépôt de solution polyélectrolyte KNT diluée d'un facteur 10. Bas : dépôt de solution polyélectrolyte KNT diluée d'un facteur 100. Images de Carrière et coll.....95
- Figure II.4.13: Etude comparée, AFM et RX, de distributions de diamètres de nanotubes arc électrique : .....97
- Figure II.5.1 : Diagramme de Kataura d'après Jorio et coll.. Les rectangles horizontaux correspondent aux différentes énergies laser utilisées. **a)** Transitions optiques de nanotubes Nanoledge (Rectangle noir)  $1.2 \leq d_t \leq 1.5$  nm. **b)** Transitions optiques de nanotubes Hipco (Rectangle noir) :  $0.7 \leq d_t \leq 1.3$  nm .....103
- Figure II.5.2: Spectres Raman de la solution polyélectrolyte NaNT comparés aux spectres de la suspension de tubes bruts, à trois longueurs d'onde. a) 2.41 eV, b) 1.96 eV et c) 1.17 eV. . D'après Anglaret et coll. ....105
- Figure II.5.3: Nanotubes arc électrique : spectres Raman dans la région des TM à 1.17 eV (haut), 1.96 eV (milieu) et 2.41 eV (bas). a) De gauche à droite : suspension aqueuse de tubes bruts et solution polyélectrolyte de tubes dopés n. b) Spectres mesurés sur les échantillons en poudre. D'après Anglaret et coll. ....107
- Figure II.5.4: Nanotubes arc électrique : spectres Raman normalisés en intensité de la région des TM à 1.17, 1.96 et 2.41 eV. a) De gauche à droite : suspension aqueuse de tubes bruts, solution polyélectrolyte NaNT et solution polyélectrolyte NaNT après oxydation à l'air. b) Spectres mesurés sur les échantillons en poudre. ....115
- Figure II.5.5: Nanotubes Hipco : spectres Raman de la solution polyélectrolyte NaHipco comparés aux spectres de la suspension de tubes bruts: a) 2.41 eV, b) 1.96 eV et c) 1.58 eV.....117
- Figure II.5.6: Nanotubes Hipco : spectres Raman normalisés en intensité de la région des TM à 2.41eV (haut), 1.96 (milieu) et 1.58 eV (bas). a) Suspension aqueuse de tubes bruts. b) Solution de polyélectrolytes NaHipco. c) Solution NaHipco après oxydation à l'air.....120
- Figure III.1.1 : Variation du travail de sortie de SWNT métalliques et semi-conducteurs en fonction du diamètre (de 0.3 à 1.5 nm). D'après Barone et coll. ....130

- Figure III.1.2: Echelle de potentiels exprimés en unité d'énergie (eV) de quelques électrodes de référence par rapport à l'électrode NHE. Les potentiels des électrodes Ag/AgCl et SCE sont données à saturation en KCl. ....131
- Figure III.1.3: Evolution des niveaux d'énergie relatifs de la bande de valence, de la bande de conduction (lignes verticales noires) et des niveaux de neutralité (ligne verte) de nanotubes semi-conducteurs par rapport aux potentiels de réduction de molécules organiques (lignes horizontales). D'après O'Connell, Zheng et Okazaki. ....134
- Figure III.1.4 : Variation des niveaux de neutralité en fonction des fréquences RBM de tubes métalliques (cercles) et semi-conducteurs (triangles). D'après Okazaki et coll. ....134
- Figure III.1.5: Potentiels d'oxydation (losanges pleins), de réduction (losanges vides) et niveaux de neutralité (cercles vides) de nanotubes semi-conducteurs en fonction de l'énergie d'excitation. D'après Paolucci et coll. ....135
- Figure III.2.1: Echelle de calibration des potentiels redox. L'électrode Ag/AgCl sat. KCl est prise comme électrode de référence. La zone pointillée correspond au domaine de potentiels des nanotubes de -0.6 V à +0.5 V donné pour des diamètres de 0.7 à 1.3 nm (tableaux III.1.1 et 2). ....140
- Figure III.2.2: Diagramme de Kataura d'après Jorio et coll.. Les rectangles horizontaux correspondent aux différentes énergies laser utilisées (étiquettes de gauche). La distribution de diamètres de nanotubes Nanolegde est délimitée par le rectangle noir,  $1.2 \leq d_i \leq 1.5$  nm. Les étiquettes de droite indiquent les différentes transitions optiques possibles. ....142
- Figure III.2.3 : Evolution des TM de la solution polyélectrolyte de nanotubes arc électrique titrée avec la solution de benzoquinone. **Du bas vers le haut**, le taux de titration R est croissant : 0, 0.07, 0.15, 0.31, 0.79, 1.46 et 23.22. La ligne pointillée est un guide d'œil. ....145
- Figure III.2.4: Fréquence et demi-largeur à mi-hauteur (Insert) du mode  $G^+$  de la solution polyélectrolyte de nanotubes arc électrique au cours de la titration à la benzoquinone. Les symboles vides correspondent à la solution concentrée initiale avant la dilution.  $E_{\text{Laser}} = 2.41$  eV. ....147
- Figure III.2.5 : Echelle de calibration des potentiels redox. L'électrode Ag/AgCl sat. KCl est prise comme électrode de référence. La zone pointillée correspond aux potentiels redox de -0.6 à +0.5 V pour des nanotubes de 0.7 à 1.3 nm de diamètre (**tableaux III.1.1 et 2**). Le potentiel redox du décaméthylferrocène ( $\text{Me}_{10}\text{Fc}$ ) a été mesuré dans le solvant DMSO à 22°C par Noviantri et coll. [28]. ....150
- Figure III.2.6: Diagramme de Kataura d'après Jorio et coll. [24]. Les rectangles horizontaux correspondent aux différentes énergies laser utilisées. La distribution de diamètres de nanotubes Hipco est délimitée par le rectangle noir,  $0.7 \leq d_i \leq 1.3$  nm. ....152
- Figure III.2.7: Photographie de la cellule électrochimique : A gauche, les différents éléments de la cellule et à droite la cellule contenant la solution polyélectrolyte scellée pour les mesures spectroélectrochimiques. ....155
- Figure III.2.8: Evolution du profil des TM de la solution polyélectrolyte à 2.41 eV. ....163

- Figure III.2.9: Evolution de la fréquence de la composante TM principale au cours de la **titration (a)** et de l'**électrochimie (b)** à 2.41eV. Les lignes pointillées horizontales délimitent le domaine de fréquences des nanotubes neutres en suspension aqueuse. Les courbes en traits tirés sont des guides d'œil. ....164
- Figure III.2. 10: Evolution du profil des TM avec des énergies laser dans le rouge. ....167
- Figure III.2.11 : Evolution de l'intensité de la composante TM de plus haute fréquence normalisée par rapport au DMSO ( $I_{max}$  ramenée à 1) avec le potentiel électrochimique réel appliqué de -2.4 V à +1.2 V.  $E_{Laser} = 1.92$  eV.....168
- Figure III.2.12: Corrélation de potentiels électrochimiques à des taux de titration redox. Les domaines de dopage tirés de l'électrochimie sont délimités par les rectangles colorés.....169
- Figure III.2.13 : Localisation des nanotubes étudiés expérimentalement sur le diagramme de Kataura [24]. Les rectangles horizontaux correspondent aux différentes énergies laser utilisées (étiquettes). Les points entourés d'un cercle noir indiquent les transitions optiques pour lesquelles les nanotubes indiqués par les étiquettes de droite sont résonnants. Le rectangle noir délimite les transitions optiques pour une distribution de diamètres type Hipco et le rectangle gris pour les nanotubes Nanoledge. ....171
- Figure III.2.14 : Evolution des RBM durant les mesures sur des solutions polyélectrolytes NaHipco: **a) Titration à 1.96 eV** : les étiquettes n+/n- correspondent aux taux de titration. Du bas vers le haut le taux de titration est croissant de 0 à 5. Les intensités sont en unité arbitraire. **b) Electrochimie à 1.92 eV** : les étiquettes correspondent aux potentiels réellement appliqués (V, vs. Ag/AgCl). Du bas vers le haut le potentiel appliqué croît de -2.4 V à +1.2 V. Les intensités sont normalisées par rapport aux pics DMSO. Les étoiles désignent des bandes du DMSO. Les spectres mesurés sur la suspension de tubes bruts sont les premiers spectres noirs du haut. 172
- Figure III.2.15 : Variation de l'intensité Raman des pics RBM normalisés par rapport aux pics DMSO ( $I_{max}$  ramenée à 1) en fonction du potentiel électrochimique réel appliqué à la solution polyélectrolyte NaHipco et mesurée à 1.92 eV. ....176
- Figure III.2.16: Schématisation des zones de dopage des nanotubes métalliques et semi-conducteurs en fonction des potentiels électrochimiques appliqués à 1.92 eV. Les potentiels sont exprimés par rapport à Ag/AgCl sat. KCl. Les zones colorées indiquent les domaines de dopage n (bleu), neutralisation (gris) et dopage p (vert). Le potentiel redox du couple naphthalène/naphthalène est précisé à titre indicatif. ....178
- Figure III.2.17: Spectres Raman dans la région des RBM de la suspension de tubes Hipco bruts et de la solution polyélectrolyte NaHipco. Balayage laser de 1.58 à 1.74 eV du haut vers le bas. La solution polyélectrolyte NaHipco est soumise à un potentiel de -0.15 V durant le balayage. Les intensités des RBM sont normalisées par rapport à la référence DMSO. ....180
- Figure III.2.18: Evolution des RBM durant les mesures d'électrochimie à 1.59 eV (a) et 1.66 eV (b). Les étiquettes indiquent les potentiels réels appliqués (V, vs. Ag/AgCl). Du bas vers le haut le potentiel croît de -2.4 V à +1.8 V et 1.9 V respectivement. Les intensités sont normalisées par rapport au DMSO. Le spectre mesuré sur la suspension de tubes bruts est le premier spectre du haut de chaque figure. Les étiquettes encadrées correspondent aux tubes en résonance maximale. ....183

Figure III.2.19: Variation de l'intensité du RBM normalisée par rapport au DMSO ( $I_{max}$  ramenée à 1) du tube en résonance : a) tube (10,5) à 1.59 eV et (b) tube (10,2) et/ou (11,0) à 1.66 eV. 184

Figure III.2.20: Variation de l'intensité Raman normalisée par rapport au DMSO ( $I_{max}$  ramenée à 1) du RBM à  $165\text{cm}^{-1}$  en fonction du potentiel électrochimique réel..... 186

Figure III.3.1: Intensité Raman des RBM (symboles discrets, axe des ordonnées à gauche) et densité de charges calculée (courbe en trait plein, axe des ordonnées à droite) en fonction du potentiel électrochimique pour des tubes en résonance à 1.92 eV. **a) tube métallique (11,8), b) métallique (13,4) et c) semi-conducteur (7,6)**. Les lignes verticales pointillées et la flèche en trait plein délimitent la largeur d'énergie du laser de 1.92 eV. A titre d'indicatif, la flèche en pointillé en c) délimite l'énergie de transition excitonique. .... 190

Figure III.3.2: Intensité Raman des RBM (symboles discrets, axe des ordonnées à gauche) et densité de charges calculée (courbe en trait plein, axe des ordonnées à droite) en fonction du potentiel électrochimique pour des nanotubes semi-conducteurs. **a) Tube (16,5) étudié à 1.17 eV, b) (10,5) étudié à 1.59 eV et c) (10,2) étudié à 1.66 eV**. La ligne en pointillé est un guide d'œil qui indique le décalage du milieu du plateau. .... 191

Figure III.3.3: Variation des niveaux de neutralité (en V vs. Ag/AgCl, axe des ordonnées à gauche) et des travaux de sortie (en eV, axe des ordonnées à droite) mesurés pour des nanotubes en fonction de  $1/d$ . Les carrés noirs correspondent aux nanotubes métalliques, les triangles rouges et les cercles rouges correspondent respectivement aux nanotubes semi-conducteurs de la famille mod1, ( $n-m=3q+1$ ,  $q$  entier) et mod2 ( $n-m=3q+2$ ). Les étiquettes ( $n$ ,  $m$ ) indiquent l'hélicité de chaque tube. .... 196

Figure III.3.4: Travaux de sortie calculés par Barone et coll. [6]. .... 196

## Liste des abréviations

CVD :	Chemical Vapor Deposition
DMSO :	Dimethyl Sulfoxide
DOS :	Density Of State
$E_i$ :	$i^{\text{ème}}$ singularité de Van Hoves
$E_{ii}$ :	Transition optique entre les singularités de Van Hoves symétriques
EIS:	Electrochemical Impedance Spectroscopy
EPC:	Electron-Phonon Coupling
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital
MET :	Microscopie Electronique à Transmission
NHE :	Normal Hydrogen Electrode
NIR :	Near Infra Red
OCP:	Open Circuit Potential
RBM:	Radial Breathing Mode
RE:	Reference Electrode
SCE	Saturated Calomel Electrode (au KCl), Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
SDS:	Sodium Dodecyl Sulfate
SEM:	Scanning Electron Microscopy
SWNT:	Single Wall NanoTube
TBAPF <sub>6</sub>	TétraButyl Ammonium HexaFluorophosphate
TEM:	Transmission Electron Microscopy
THF:	Tetrahydrofuran
TM:	Tangential Mode
UPS:	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
UV	Ultraviolet
WE:	Working Electrode
WF:	Work Function
XPS:	X-ray Photoelectron Spectroscopy



## Remerciements

Les trois années et demie de cette thèse en cotutelle France-Québec se sont passées au sein du groupe de Richard Martel de l'Université de Montréal et de l'équipe Nanotubes de carbone du Laboratoire de Colloïdes, Verres et Nanomatériaux de l'Université Montpellier II. Faire une thèse en cotutelle a été une expérience très enrichissante aussi bien sur le plan humain que scientifique. Grâce à la cotutelle, j'ai pu rencontrer un grand nombre de personnes que je tiens à remercier.

Je remercie mes directeurs de thèse Eric Anglaret au LCVN et Richard Martel de l'Université de Montréal. Je vous remercie Eric et Richard pour votre complémentarité, votre bonne entente, votre disponibilité et votre diplomatie, car je crois que ces qualités ont été indispensables au bon déroulement de la cotutelle. Eric je te remercie de m'avoir informée, en juillet 2004, de ton projet d'année sabbatique à Montréal, lors de l'apéro de remise des diplômes de Polytech'... et de m'avoir proposée d'envoyer mon CV à Richard. Je te remercie de ta confiance et d'avoir accepté de m'encadrer en cotutelle, aussi bien lors de tes séjours à Montréal et que lors de mes séjours en France. Je te remercie aussi d'avoir respecté nos « meeting » téléphoniques France-Québec hebdomadaires, alors que ma ponctualité n'était pas toujours au rendez-vous... Richard, je te remercie de m'avoir accueillie dans ton laboratoire, de m'avoir aidée pour les démarches administratives à l'Université de Montréal. Je te remercie d'avoir accepté de m'encadrer en cotutelle, de ton soutien financier qui fut indispensable pour que je puisse faire cette thèse. Je te remercie de ta disponibilité, malgré le nombre impressionnants d'étudiants que tu supervises, aussi bien à Montréal que lors des réunions de travail à Montpellier. Je vous remercie Elyse et toi pour votre accueil au Québec et aussi pour m'avoir fait découvrir « la tourtière du Lac St Jean ». Je remercie Alain Pénicaud du centre de recherche Paul Pascal (CRPP) de Bordeaux, avec qui nous avons eu une collaboration majeure. Merci Alain de m'avoir dévoilée les secrets de la solution polyélectrolyte de nanotubes, d'avoir mis à ma disposition ta boîte à gants et pour ta disponibilité tout au long de ma thèse. Je remercie aussi les membres de l'équipe nanotubes du CRPP pour leur accueil et pour les bons moments passés durant Chemontube à Arcachon... Je remercie Robert Almairac, l'expert

de la diffraction de rayons X du LCVN. Merci Robert d'avoir pris le temps de m'apprendre à faire des mesures de diffraction de rayons X et de neutrons. Je te remercie aussi d'avoir pris le temps « patiemment » de m'expliquer les subtilités de la modélisation de données de diffraction, de ta grande disponibilité pour mes nombreuses questions aussi bien au cours de la thèse que durant la rédaction et pour la soutenance... Les derniers résultats de la thèse concernent des mesures d'électrochimie qui n'auraient pas pu être faites sans la collaboration de spécialistes de l'électrochimie. Je remercie Francesco Paolucci et Demis Paolucci de l'Université de Bologne et Patrick Calas de L'ICG de Montpellier, pour leur aide scientifique et technique et pour nous avoir aidés à mettre au point la manip d'électrochimie. En outre, le bon déroulement d'une thèse ne serait pas possible sans l'aide du personnel administratif et technique. Je remercie Lyne Laurin du secrétariat de département de Chimie de l'Université de Montréal et Doris Ménard du secrétariat du LCVN. Merci Lyne et Doris pour votre bonne humeur, pour la « zénitude » qui règne dans vos bureaux et pour votre aide en tout temps dans les tracasseries administratives. Je remercie Suzie Poulin du GCM de l'école Polytechnique de Montréal, Samir Elouatik du laboratoire de caractérisation de matériaux de l'Université de Montréal, Raymond Aznar et Joël Bouchard pour leur aide pour l'utilisation et l'entretien des boîtes à Gants. Je remercie les différents groupes du département de chimie de l'Université de Montréal, de l'Université Montpellier II et du CRPP qui m'ont fourni du matériel et les personnels des ateliers mécaniques, d'électroniques et les verriers. Je remercie les étudiants du groupe Martel pour leur accueil, en particulier Janie (merci pour les bons moments à Montréal et à Bordeaux et pour avoir joué le rôle de facteur...), Hai Ping, Maxime et tous les anciens et nouveaux membres du groupe. Je remercie les étudiants du LCVN pour leur accueil, leur bonne humeur et pour les nombreux bons moments que nous avons passés en l'espace de quelques mois : Camilito, Claire, Gaëlle, Giovanni, Monika, Mouna, Simona, Simon, Vincente, Yuki.

Enfin, je remercie ma famille, ma mère, mon père, mes sœurs et ma grand-mère pour leur soutien de chaque instant et leur confiance illimitée dans tous mes choix. ☺

## **Partie I. Introduction : La séparation des nanotubes de carbone**

## Présentation de l'état de l'art

Les nanotubes de carbone peuvent être produits par différentes méthodes [1, 2] mais les échantillons obtenus sont toujours polydisperses. Ils sont composés d'un mélange de tubes de différents caractères électroniques, de différentes hélicités et de différents diamètres. Pour exploiter les propriétés électroniques ou optiques des nanotubes de carbone, en particulier pour des applications utilisant des nanotubes individuels (capteurs, composants électroniques et optoélectroniques), il est impératif de pouvoir trier les nanotubes. En effet, la sélection du diamètre et de l'angle chiral qui fixent les propriétés des nanotubes est nécessaire avant d'intégrer les tubes dans un dispositif tel que des fibres conductrices avec des nanotubes métalliques ou des guides d'onde avec des tubes semi-conducteurs.

Ce travail de thèse constitue une contribution à la recherche de méthodes de séparation des nanotubes.

Préalablement à la présentation des méthodes de tri exposées dans la littérature, un rappel est fait sur la structure des nanotubes de carbone et leurs propriétés électroniques. Les objectifs de la thèse sont ensuite expliqués. Le plan du manuscrit est présenté à la fin de cette première partie.

Notons que les termes nanotubes de carbone, SWNT, nanotubes ou tubes seront utilisés tout au long de ce manuscrit pour désigner la même entité: les nanotubes de carbone monofeuillets (ou monoparois).

### ❖ *La structure des nanotubes de carbone*

On peut représenter le nanotube de carbone monofeuillet par une feuille de graphène qui serait enroulée bord à bord pour former un cylindre (figure I.1). Si le carbone situé à l'origine  $O$  est ramené sur le carbone noté  $A$  et le carbone  $B$  sur le carbone  $B'$  on obtient un nanotube monofeuillet. L'axe du nanotube est parallèle au vecteur de translation  $\vec{T}$  et perpendiculaire au vecteur  $\vec{OA}$ . Ce vecteur  $\vec{C}_h$ , appelé vecteur chiral, est une combinaison linéaire des vecteurs de base de la maille du graphène  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  selon l'équation (I.1):

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (I.1)$$

$n$  et  $m$  sont des nombres entiers qui définissent entièrement la structure des nanotubes.

L'angle  $\theta$  entre le vecteur  $\vec{C}_h$  et le vecteur  $\vec{a}_1$  est appelé angle chiral. Il y a trois hélicités possibles pour les nanotubes de carbone. Elles sont définies par l'angle chiral et les paramètres  $(n, m)$  telles que:

- si  $n=0$  ou  $m=0$ , soit  $\theta=0^\circ$  alors le nanotube est dit de type zigzag (Figure I.2.a)
- si  $n=m$ , soit  $\theta=30^\circ$  alors le nanotube est dit de type chaise ou *armchair* (Figure I.2.b)
- si  $\theta \neq 0$  et  $\theta \neq 30^\circ$  alors le nanotube est dit de type chiral. (Figure I.2.c)

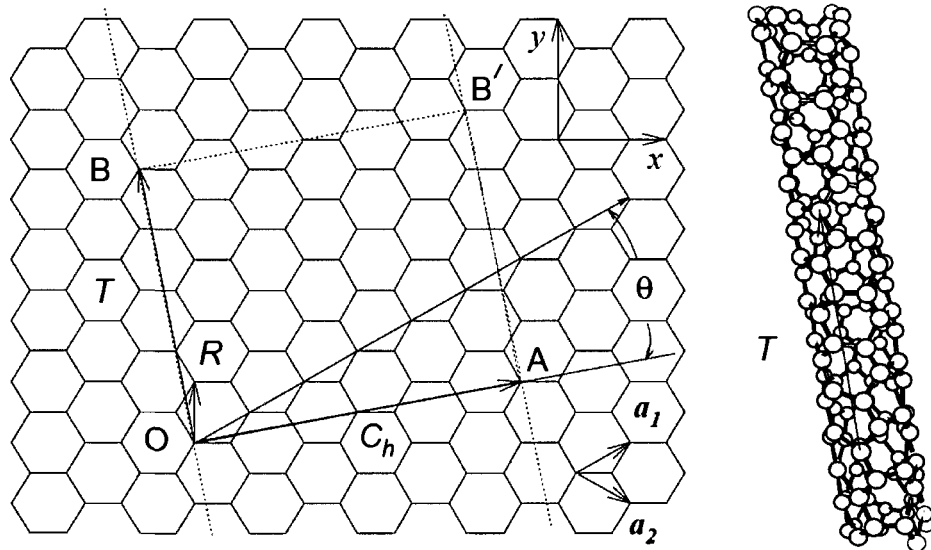


Figure I. 1 : Plan du graphène : création d'un tube (4,2). D'après Dresselhaus et coll. [3]

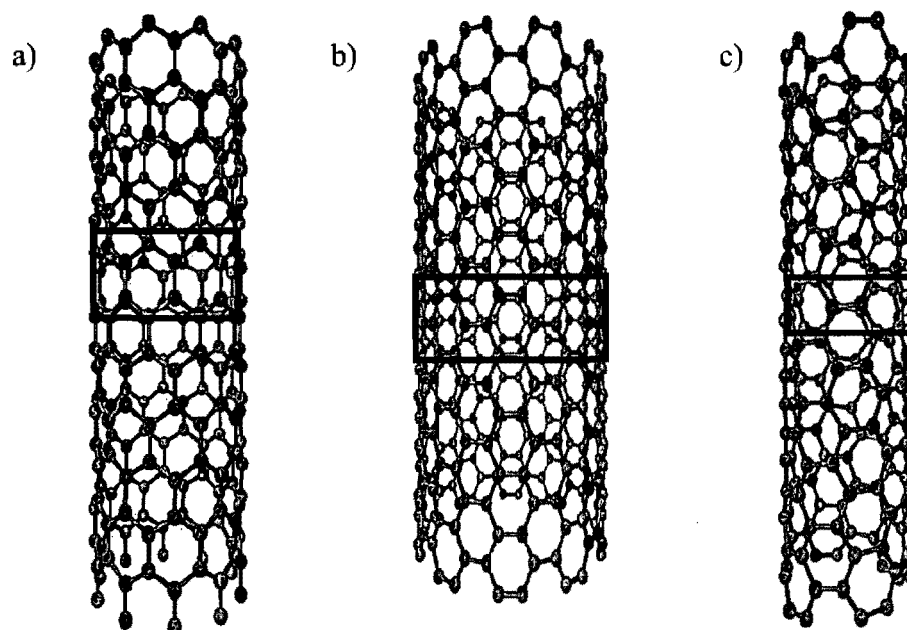


Figure I. 2 : Nanotubes de carbone monofeuillets : a) tube zigzag, b) tube armchair et c) tube chiral. Les rectangles mettent en évidence la maille élémentaire des tubes. D'après N. Izard. [4]

### ❖ *Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone*

Le caractère unidimensionnel des nanotubes de carbone leur confère des propriétés électroniques particulières. Dans un modèle des liaisons fortes (*Tight Binding*), la structure de bandes électroniques 1 D des nanotubes de carbone monofeuillets est dérivée de la structure de bandes calculée pour la feuille 2 D du graphène. Toutefois, des conditions périodiques sont rajoutées selon le vecteur chiral  $\vec{C}_h$  des nanotubes de carbone [1]. Ainsi, on introduit une quantification selon cet axe. Chaque courbe de dispersion résulte d'une coupe dans la zone de Brillouin du graphène. Notons que le modèle doit être corrigé de certains effets afin qu'il décrive au mieux les nanotubes : l'effet de courbure, la chiralité, les interactions à plusieurs corps (électrons-électrons, excitons), l'effet *warping*, etc... [5, 6]

Les propriétés électroniques des nanotubes monofeuillets dépendent des points  $\mathbf{K}$  dans la zone de Brillouin du graphène comme illustré à la figure I.3. Si une des lignes de coupe passe par un point  $\mathbf{K}$ , juste à l'endroit où les bandes d'énergies  $\pi$  et  $\pi^*$  du graphène sont dégénérées par la symétrie, la courbe de dispersion correspondante passe par le niveau d'énergie nulle (Figure I.3 a et b, gauche). La densité d'états est donc non nulle au niveau de Fermi et le nanotube monofeuillet a un *caractère métallique*. Le tube (9,0) est donc un tube métallique. Si au contraire aucune ligne de coupe ne passe par ces points  $\mathbf{K}$  (Figure I.3.a et b, droite), un *gap* s'ouvre autour du niveau de Fermi. Ceci confère au nanotube un *caractère semi-conducteur*. Le tube (10,0) est donc de type semi-conducteur. La condition d'obtention d'une structure de bandes métallique est déterminée par le rapport du vecteur  $\vec{YK}$  sur le vecteur  $\vec{K}_1$ .  $\vec{K}_1$  est le vecteur réciproque du vecteur chiral  $\vec{C}_h$  et  $\vec{YK}$  est le vecteur réciproque du graphène (Figure I.3.a).  $\vec{YK}$  est donné par la relation :

$$\vec{YK} = \frac{2n+m}{3} \vec{K}_1 \quad (1.2)$$

*Ainsi, un nanotube est métallique si (2n+m) est un multiple de 3 et semi-conducteurs dans les autres cas. Tous les nanotubes armchairs (n=m) sont donc métalliques alors qu'un tube zigzag (n, 0) sur trois est métallique (lorsque n est multiple de 3).*

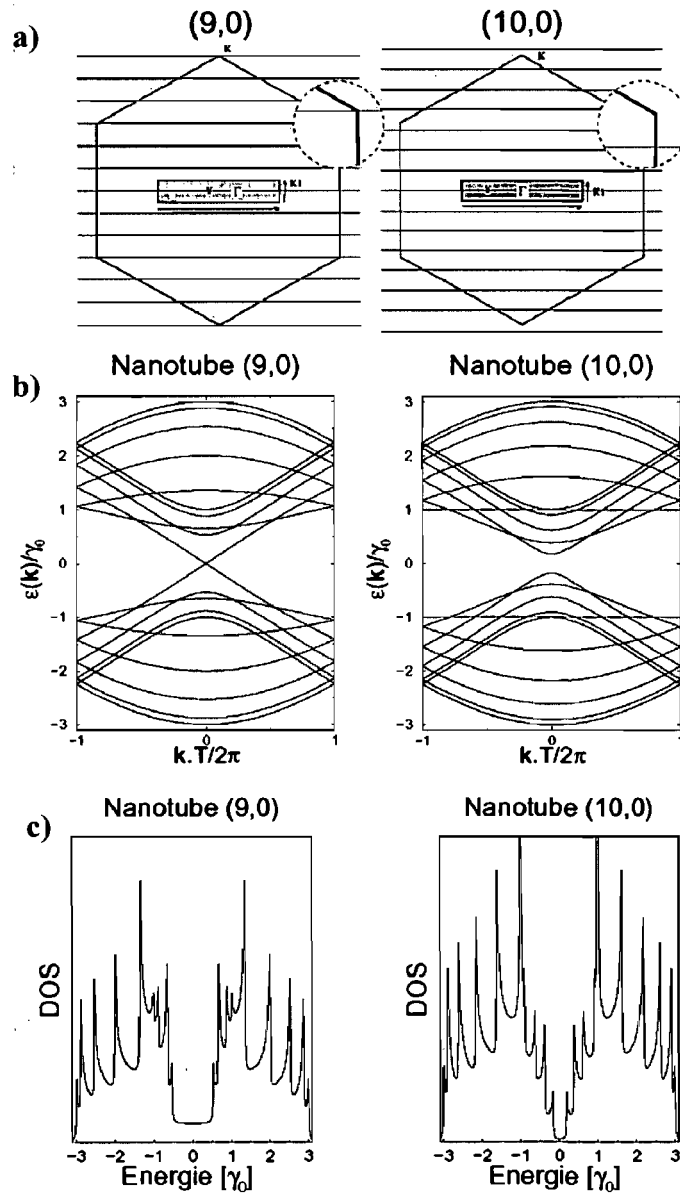


Figure I. 3 : Structure électronique de nanotubes de carbone. a) Lignes de coupe de la première zone de Brillouin du graphène pour un tube métallique (gauche) et un tube semi-conducteur (droite). b) Courbes de dispersion. c) Structure de bande des nanotubes. D'après J. C Charlier [11].



La structure de bande des nanotubes (Figure I.3.c) présente des singularités caractéristiques du caractère unidimensionnel des nanotubes. Elles sont appelées singularités de Van Hove. D'après Kataura et coll. la différence d'énergie entre la première paire de singularités est de l'ordre de 0.6 eV pour des nanotubes semi-conducteurs et d'environ 1.7 eV pour des nanotubes métalliques de 1.4 nm de diamètre [7].

Le modèle des liaisons fortes permet de calculer la dépendance du *gap* des nanotubes semi-conducteurs en fonction de leur diamètre [1]. L'énergie du *gap* est donnée en première approximation par :

$$E_{\text{gap}} = \frac{2\gamma_0 a_{\text{C-C}}}{d_t} \quad (\text{I.3})$$

$a_{\text{C-C}}$  est la distance entre premiers voisins C-C (1.421 Å dans le graphite),  $d_t$  est le diamètre du nanotube et  $\gamma_0$  est l'énergie de recouvrement des orbitales entre premiers voisins C-C (environ 2.9 eV).

Cependant, la courbure du plan de graphène provoque des modifications des propriétés électroniques des nanotubes : déviation de la loi de dépendance de l'énergie du *gap* en fonction du diamètre pour les petits nanotubes ( $d_t < 0.9$  nm) [8], ouverture de *gap* secondaire dans la structure des nanotubes métalliques ou encore dédoublement des singularités de Van Hove [9]. D'autre part, l'organisation des nanotubes en faisceaux peut aussi provoquer des changements de la structure électronique. Ainsi, les interactions tube-tube dans un faisceau de nanotubes métalliques vont induire une ouverture d'un *gap* secondaire d'environ 0.1 eV au niveau de Fermi [10].

Nous définissons les termes niveau de Fermi, niveau de neutralité, travail de sortie, potentiel redox et potentiel électrochimique qui sont utilisés dans la suite du manuscrit et nous expliquons les relations entre ces paramètres.

- A  $T=0$  K, le **niveau de Fermi** est l'état électronique de plus haute énergie occupé par des électrons dans la bande d'un solide. A  $T > 0$  K, le niveau des Fermi des nanotubes semi-conducteurs se trouve au milieu du *bandgap*, à mi-chemin entre la bande de valence et la bande de conduction, car l'agitation thermique suffit à exciter des électrons qui passent dans la bande de conduction en laissant des trous dans la bande de valence (Figure I.4.a). Pour les nanotubes métalliques, il y a des états à

proximité du niveau de Fermi et il suffit d'un apport minime d'énergie pour exciter les électrons situés sur le niveau le plus élevé. Ces électrons sont très mobiles et sont à l'origine de la conduction électrique (Figure I.4.b).

La position du niveau de Fermi varie suivant le taux de dopage des tubes. Par exemple un nanotube semi-conducteur est dopé  $n$  si le niveau de Fermi est déplacé vers la bande de conduction (Figure I.4.a. droite). D'autre part pour un ensemble de tubes à l'équilibre, les niveaux de Fermi sont toujours alignés (ce qui implique un transfert de charges entre les différents tubes).

Afin d'éviter la confusion entre le niveau de Fermi d'un ensemble de tubes dopés et le niveau de Fermi d'un nanotube isolé et non chargé, nous désignerons ce dernier par le terme *niveau de neutralité*.

- Le **niveau de neutralité** correspond au niveau d'énergie équidistant entre les singularités symétriques de la structure de bande des nanotubes de carbone (Figure I.4, flèche magenta). Le niveau de neutralité est confondu avec le niveau de Fermi pour un tube isolé et non dopé, par contre lorsque le tube est dopé le niveau de Fermi s'écarte du niveau de neutralité (Figure I.4, droite).
- Le **travail de sortie** (ou *Work function*,  $WF$ ) est l'énergie à fournir pour extraire un électron du niveau de Fermi. C'est donc la différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de Fermi. Le travail de sortie d'un tube métallique isolé et neutre est égal à la différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de neutralité. En revanche, lorsque le nanotube métallique est dopé, le travail de sortie est égal à la différence entre le niveau du vide et le niveau de Fermi.
- Le **potentiel redox** est le potentiel qui mesure la « force » d'oxydation ou de réduction d'une espèce ou d'un couple chimique. Il définit alors l'affinité de l'espèce (ou d'un état) pour un électron.

Les termes *niveau de Fermi* et *travail de sortie* sont traditionnellement utilisés par les physiciens alors que les termes *potentiel redox* et *potentiel électrochimique* sont utilisés par les chimistes. Reiss [27] a montré par des arguments thermodynamiques que le potentiel électrochimique d'un électron est le niveau de Fermi de l'électron dans un solide semi-conducteur ou en solution liquide non métallique.

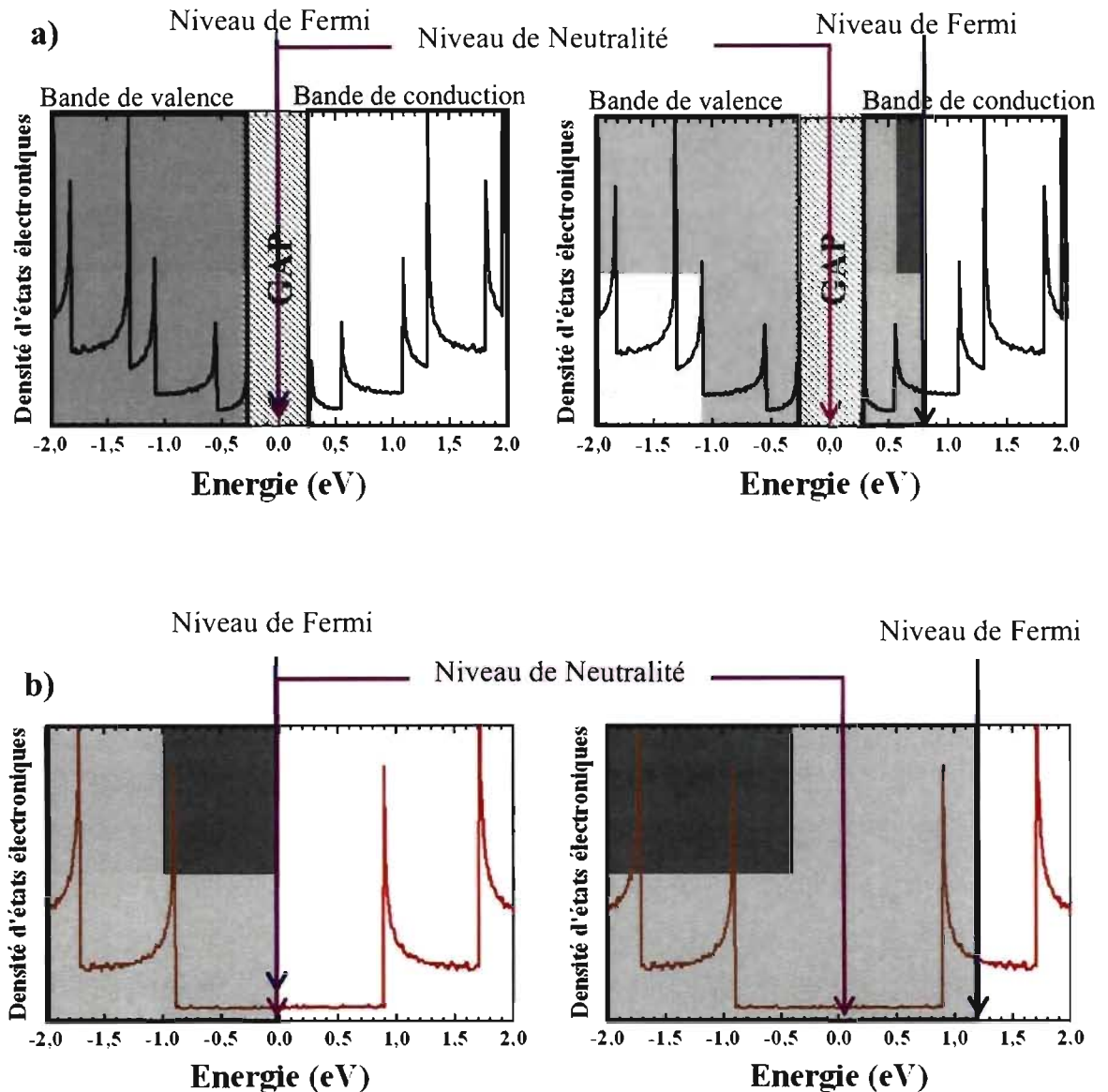


Figure I. 4 : Densité d'états du nanotube semi-conducteur (12,10) (a) et du nanotube métallique (10,10) (b): A gauche : le nanotube est neutre, seuls les états de niveaux d'énergie négatifs sont occupés par des électrons (Zone grisée). Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) (flèche bleu) est confondu avec le niveau de neutralité (flèche magenta). A droite: le nanotube est dopé n, des électrons occupent aussi des états au dessus du niveau de neutralité. Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) (flèche bleu) est déplacé à un niveau d'énergie positif.

Reiss a aussi démontré que le potentiel redox d'un couple chimique est le potentiel électrochimique de l'électron qui détermine quand et dans quelle direction l'électron sera transféré entre deux espèces d'un système donné.

*Le niveau de Fermi d'un nanotube isolé et non dopé, son niveau de neutralité, son travail de sortie et son potentiel redox sont donc des grandeurs équivalentes à condition qu'elles soient exprimées par rapport à la même référence.*

## **Revue bibliographique des méthodes de séparation des nanotubes de carbone**

Différentes techniques sont présentées dans la littérature pour trier les nanotubes de carbone en fonction de leur diamètre, de leur chiralité et/ou de leur caractère métallique ou semi-conducteur.

Krupke et coll. [12] ont utilisé la technique de diélectrophorèse en courant alternatif, pour séparer les nanotubes Hipco individualisés en suspension dans du D<sub>2</sub>O. Ils ont observé par spectroscopie Raman que les nanotubes métalliques se déposent sur l'électrode alors que les semi-conducteurs restent en suspension dans le solvant. Ce mouvement différent pour les tubes métalliques par rapport aux tubes semi-conducteurs est lié à la différence des constantes diélectriques relatives des deux types de tubes par rapport au solvant. Krupke et coll. ont calculé une constante diélectrique très faible pour les tubes semi-conducteurs par rapport aux tubes métalliques. La force diélectrophorétique moyenne est donc positive pour les tubes métalliques, ceux-ci sont attirés par l'électrode. En revanche la force est négative pour des tubes semi-conducteurs qui restent en suspension. Krupke et coll. ont estimé que pour une goutte de suspension de 100 ng de nanotubes, environ 100 pg de tubes métalliques se déposent sur l'électrode. Le rendement quantitatif de cette technique reste donc très faible.

La fonctionnalisation chimique sélective a également été utilisée pour séparer les nanotubes. Strano et coll. [13] ont montré que les réactifs diazonium fonctionnalisent de façon préférentielle les nanotubes métalliques. Dans leur interprétation, le transfert de charges nécessaire à la formation de liaisons entre le diazonium et le nanotube de carbone est stabilisé par les électrons disponibles à proximité du niveau de Fermi des tubes

métalliques. D'après Strano et coll., ce traitement de fonctionnalisation sélective des nanotubes métalliques est réversible. Il est non destructif car les caractéristiques optiques et électroniques originales peuvent être recouvrées par traitement thermique.

Une technique de gravure sélective des nanotubes par traitement plasma hydrogène a été développée par Hassanien et coll. [14]. Leurs analyses Raman et STM (Scanning Tunneling Microscopy) indiquent que seuls les nanotubes métalliques sont altérés par le plasma alors que les tubes semi-conducteurs demeurent intacts. Zhang et coll. ont utilisé la même technique mais avec un plasma méthane suivi d'un recuit des échantillons [15]. La gravure des nanotubes dans un plasma méthane est attribuée à l'hydrocarbonation des tubes qui réagissent avec les espèces H et CH<sub>3</sub> présentes dans le plasma. D'après Zhang et coll., les nanotubes métalliques sont attaqués de façon irréversible par l'hydrocarbonation puis sont sublimés par le recuit. En revanche les nanotubes semi-conducteurs sont ramenés à leur état brut. Zhang et coll. expliquent cette sélectivité par les différences d'énergie de formation des nanotubes semi-conducteurs et métalliques. D'après les calculs premier principe, *first-principle*, pour des nanotubes de même diamètre, les énergies de formation de nanotubes semi-conducteurs sont inférieures à celles des nanotubes métalliques à cause du gain d'énergie résultant de l'ouverture du gap des tubes semi-conducteurs [16]. En outre, les nanotubes métalliques ont une plus grande réactivité chimique que les nanotubes semi-conducteurs grâce à leur plus forte abondance d'états électroniques délocalisés [17]. Cependant, la technique de gravure n'apparaît sélective que sur une gamme de diamètres étroite de 1.3 à 1.6 nm. En effet, d'après Zhang et coll., pour des diamètres inférieurs les tubes sont détruits indépendamment de leur nature métallique ou semi-conductrice. Pour des diamètres supérieurs à 1.6 nm, aucun nanotube n'est affecté par le traitement plasma.

La chromatographie par échange d'anions a aussi été utilisée pour la séparation des nanotubes de carbone. Zheng et coll. ont travaillé sur des suspensions aqueuses de tubes Hipco individuels entourés de brins d'ADN [18]. Des mesures de spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR et de Raman montrent que des fractions chromatographiques différentes sont obtenues : les premières fractions sont enrichies en tubes métalliques de petits diamètres alors que les dernières fractions sont enrichies en tubes de semi-conducteurs de grands diamètres. D'après Zheng et coll., l'arrangement du brin d'ADN en structure hélicoïdale autour du tube individuel est tel que les propriétés électrostatiques des

hybrides SWNT-ADN dépendent du diamètre du tube et de ses propriétés électroniques. Ceci favorise l'enrichissement des différentes fractions chromatographiques en un type de tube. Malgré son efficacité, cette méthode de séparation présente des inconvénients majeurs à savoir son coût élevé et la difficulté à retirer l'ADN autour des SWNT.

Maeda et coll. [19] ont développé une méthode de séparation des nanotubes de carbone basée sur un processus de dispersion-centrifugation d'une suspension de nanotubes Hipco dans une solution d'amine dans du tétrahydrofurane (THF). La plus forte adsorption de l'amine sur les tubes métalliques par rapport aux semi-conducteurs permettrait l'obtention de fractions concentrées jusqu'à 87% en tubes métalliques.

La centrifugation a aussi été utilisée par Arnold et coll. pour trier les nanotubes [20]. Ils montrent qu'il est possible de trier les tubes en fonction du diamètre, de l'énergie du *gap* et du caractère métallique ou semi-conducteur. Arnold et coll. utilisent une technique d'ultracentrifugation à gradient de densité (Density gradient ultracentrifugation, DGU) pour séparer les nanotubes de suspensions de tubes monoparois de diamètre variant de 0.7 à 1.6 nm. Les tubes sont encapsulés par des sels biliaires (tels que le sodium cholate) et des mélanges de sels avec des surfactants alkyl anioniques (sodium dodecyl sulfate). Des itérations successives d'ultracentrifugation permettent l'obtention de distributions de diamètres étroites pour lesquelles, d'après Arnold et coll., plus de 97% de tubes semi-conducteurs ont une distribution de diamètres large de 0.2 Å. Arnold et coll. expliquent ceci par la relation entre la structure et la densité des nanotubes qui permet une séparation efficace des tubes métalliques des semi-conducteurs en utilisant des mélanges de surfactants.

Récemment, Yanagi et coll. [21] ont affiné la méthode de tri des nanotubes d'Arnold et coll. en utilisant comme co-surfactant du sel de sodium deoxycholate (DOC). Ce choix permet d'améliorer la séparation des nanotubes métalliques par DGU. Leurs mesures d'absorption UV-vis-NIR et de conductivité indiquent qu'il est possible de préparer des films de nanotubes métalliques de haute pureté (~93 à 99%) à partir de trois sources de nanotubes, CoMoCat, HiPco, et LV (laser Vaporization), (Figure I.5).

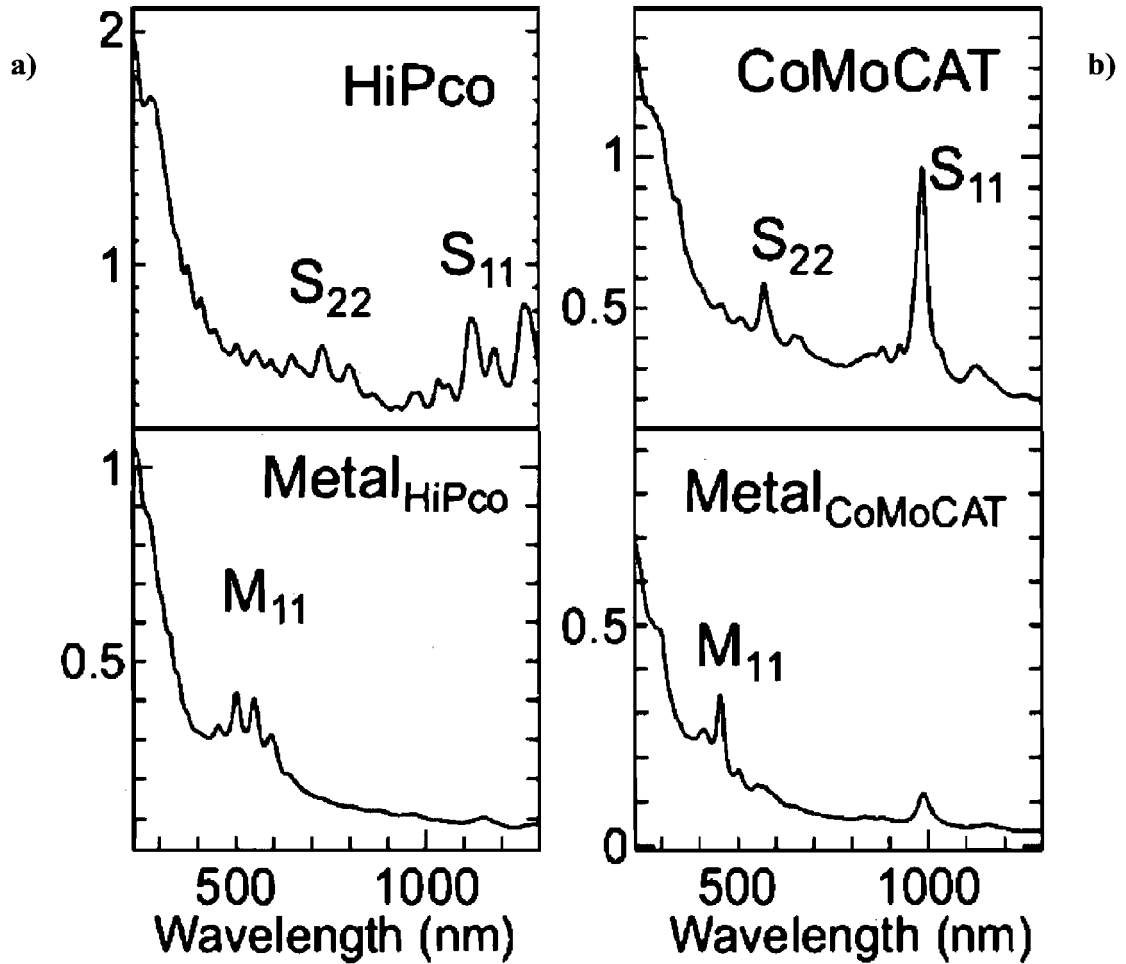


Figure I. 5: Absorption UV-vis-NIR de suspensions de nanotubes (avec 1% de DOC) avant la DGU (en haut) et d'une couche de surnageant après la DGU (en bas). **a)** tubes HiPco,  $d_t = 1.0$  nm, et **b)** tubes CoMoCat,  $d_t = 0.8$  nm [21].  $M_{11}$  désigne la première bande d'absorption des tubes métalliques,  $S_{11}$  est la première bande d'absorption des tubes semi-conducteurs et  $S_{22}$ , la seconde bande des semi-conducteurs.

Une autre méthode de séparation efficace des nanotubes métalliques et semi-conducteurs a été rapportée récemment par Tanaka et coll. [28]. Le protocole utilisé est l'électrophorèse avec le gel agarose. L'agarose est un gel d'électrophorèse qui a été utilisé avec succès pour faire de la séparation en longueur de l'ADN [28]. Trois sources de nanotubes sont utilisées : des tubes Hipco, des nanotubes LV et des nanotubes arc électrique. Des suspensions aqueuses sont préparées avec le surfactant SDS et les nanotubes sont individualisés par ultrasons. Les échantillons sont ensuite rajoutés au gel agarose dans le système d'électrophorèse puis sont soumis à un potentiel constant de 50 V. Les nanotubes entourés de molécules du surfactant anionique SDS migrent alors vers l'anode. D'après les mesures d'absorption de Tanaka et coll., après 20 minutes d'électrophorèse, deux phases distinctes de nanotubes sont obtenues : une phase enrichie à 95 % de nanotubes semi-conducteurs et une autre phase enrichie à 70 % de nanotubes métalliques. Tanaka et coll. expliquent la différence de réponse des nanotubes métalliques et semi-conducteurs par rapport au champ électrique, par une plus forte affinité des nanotubes semi-conducteurs pour le gel agarose que pour les molécules de surfactant SDS. D'après les résultats présentés, cette technique de séparation permet un tri efficace des nanotubes avec un fort rendement. De plus, la méthode est rapide et peu coûteuse.

Enfin un tri en hélicité des nanotubes a été démontré par les travaux de Nish et coll. et Chen et coll [29]. En effet, ces deux groupes ont montré qu'il est possible de faire une extraction sélective des nanotubes proche-armchairs semi-conducteurs, à partir de poudres de nanotubes en utilisant du polyfluorène (PFO) comme agent d'extraction. Izard et coll.[30] ont amélioré le tri en préparant des suspensions à partir de nanotubes Hipco extraits par le PFO dans du toluène. Ces suspensions ont ensuite été ultra-centrifugées, soumises à des ultrasons puis filtrées. Des mesures d'absorption optique, de spectroscopie Raman et des mesures électriques ont mises en évidence le tri et ont montré qu'il est possible d'obtenir des échantillons composés essentiellement de nanotubes semi-conducteurs, sans trace détectable de tubes métalliques et d'impuretés (Figure I.6).



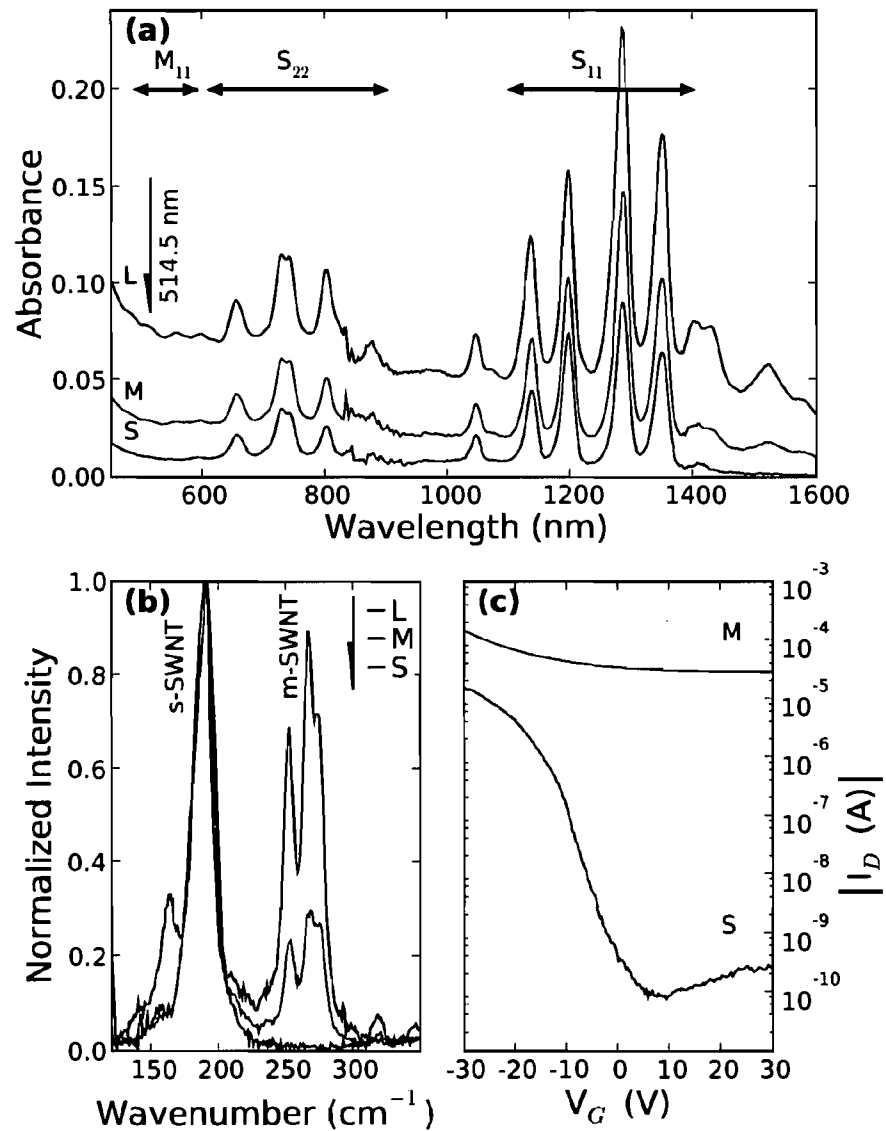


Figure I. 6 : a) Spectres d'absorption optique et b) spectres Raman à 514.5 nm du surnageant obtenue après centrifugation d'une suspension de nanotubes Hipco dans mélange PFO/Toluène, à 10000 g durant 15 min (L), 150000 g durant 30 min (M) et 150000 g durant 60 min (S). c) Mesures électriques sur des dispositifs FET préparés à partir d'échantillons M et S, le potentiel drain-source est  $V_{DS} = -14$  V. D'après Izard et coll. [30].

## Présentation de notre stratégie de séparation des nanotubes de carbone

La plupart des techniques présentées précédemment se basent sur les différences de propriétés diélectriques, de réactivité chimique ou de structure des nanotubes pour les trier en fonction du caractère métallique et semi-conducteur. **Or, la différence la plus importante entre les nanotubes métalliques et semi-conducteurs vient des propriétés électroniques comme la densité d'états au niveau de Fermi. Celle-ci pourrait sans doute être exploitée pour améliorer ces techniques de tri des nanotubes. La clé est de jouer sur les propriétés électroniques qui sont déjà différentes et d'accroître ces différences par dopage sélectif.**

Des travaux de Pénicaud et coll. [22] ont montré que contrairement aux nanotubes bruts et non fonctionnalisés, il est possible de solubiliser les nanotubes de carbone dans des solvants organiques après les avoir dopés  $n$  par réduction chimique avec un système organo-alcalin. Cette solubilisation se fait sans l'usage de fonctionnalisation, d'ultrason ou de surfactants. On peut imaginer que le contrôle de la densité de charges des nanotubes de carbone pourrait permettre la solubilisation sélective et donc la séparation des nanotubes.

Pour comprendre les variations de densités de charges des nanotubes, nous avons modélisé leurs structures de bandes et leurs densités de charges intégrées. Les densités d'états de nanotubes de carbone ont été calculées par un modèle de liaisons fortes d'électrons  $\pi$  avec des corrections des effets de courbure et de chiralité selon le modèle de Ding et coll. [23]. Les valeurs propres des énergies de la structure de bande des nanotubes sont calculées en fonction de  $k$ , d'après l'équation :

$$E = \pm \left\{ \sum_{i=1}^3 \gamma_i^2 + 2\gamma_1\gamma_2 \cos \left[ \frac{2\pi(n+2m)\mu}{d_R N} - \frac{nkT}{N} \right] + 2\gamma_2\gamma_3 \cos \left[ \frac{2\pi(n-m)\mu}{d_R N} + \frac{(n+m)kT}{N} \right] \right\}^{1/2} + 2\gamma_1\gamma_3 \cos \left[ \frac{2\pi(2n+m)\mu}{d_R N} + \frac{mkT}{N} \right] \quad (I.4)$$

$k$  est le moment dans l'axe des nanotubes tel que  $-\pi/T < k < \pi/T$ .

$\gamma_i$  est l'intégrales de recouvrement dans les 3 directions de la liaison C-C.

$\mu$  est l' indice des sous-bandes tel que  $\mu = 1, 2, \dots, N$ .

$d_R$  est le plus grand commun diviseur entre  $2n+m$  et  $2m+n$ .  $N$  est le nombre d'hexagones dans la cellule unité des nanotubes.

Pour obtenir la densité d'état (DOS), on fait la somme sur toutes les bandes, des dérivés des valeurs propres des énergies en fonction de  $k$  :

$$n(\varepsilon) \propto \sum_i^n \left| \frac{d(E(k_i))}{dk} \right|^{-1} \quad (I.5) \text{ (en DOS/nm)}$$

La densité de charges intégrée est calculée pour les premières singularités de la structure électronique des nanotubes, par la translation rigide du niveau de Fermi (hypothèse des bandes rigides, voir section suivante) et l'intégration des DOS:

$$g(E_F) = \sum_E^{E_F} n(\varepsilon) \quad (I.6) \text{ (en charges/nm)}$$

Où  $g(E_F)$  est la charge par nm sur le nanotube pour un niveau de Fermi  $E_F$  donné.

L'énergie de l'orbitale de recouvrement entre proches voisins C-C  $\gamma_0$  est de 3 eV [37]. Les calculs sont faits pour des nanotubes de diamètres de 0.8 à 1.4 nm qui seraient dopés  $n$  par transfert d'électrons par des donneurs tels que les alcalins.

Dans un premier temps nous faisons l'hypothèse que les niveaux de neutralité des tubes sont tous alignés. La densité de charges est finalement calculée en intégrant numériquement la densité d'états au dessus du niveau de neutralité des nanotubes : ceci permet de calculer la charge effective sur le nanotube pour différents potentiels de transfert d'électrons dans la bande de conduction. La figure I.7 présente la densité d'états de la bande de conduction et la densité de charges transférées pour le nanotube semi-conducteur (12,8) (gauche) et pour le nanotube métallique (10,10) (droite). Les changements de pente de la densité de charges transférées correspondent aux singularités de Van Hove. Les densités sont exprimées en charges par nm. Pour les convertir en charges par nombre de carbone (C) il faut simplement diviser ces densités par le nombre d'atomes de carbone (C) par nm pour chaque tube. Le tube (12,8) de 1.38 nm diamètre compte 161,4 C/nm, le tube (10,10) de même diamètre compte 160,7 C/nm, le tube (10,2) de 0.88 nm de diamètre compte 103,1 C/nm et le tube (10,1) de 0.84 nm de diamètre compte 97.6 C/nm.

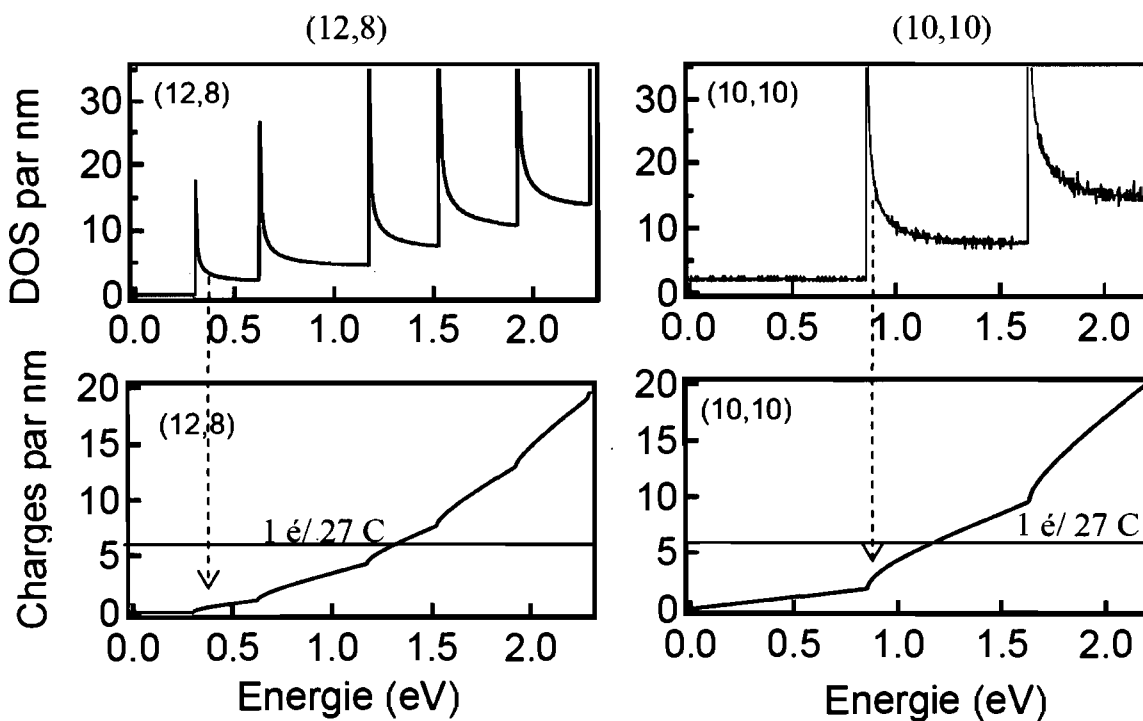


Figure I. 7 : Bandes de conduction d'un tube semi-conducteur (12,8) (Haut) et d'un tube métallique (10,10) (Haut) calculées par un modèle de liaisons fortes. En bas : Densité de charges calculée sur les électrons transférés dans la bande de conduction de chaque tube à différents potentiels électrostatiques. La ligne horizontale indique la densité de charges maximale pour la validité du modèle des bandes rigides, d'après Lu et coll.[32]

La superposition des densités de charges intégrées de différents tubes permet d'identifier des fenêtres d'énergie pour lesquelles les densités de charges transférées sont différentes entre les tubes métalliques et semi-conducteurs. Ces fenêtres sont essentiellement au niveau des singularités de Van Hove. La figure 1.8.a présente la superposition des densités de charges intégrées de deux tubes de même diamètre, le tube métallique (10,10) (noir) et le tube semi-conducteur (12,8) (rouge). D'après les calculs, les premières fenêtres d'énergie pour lesquelles un dopage sélectif des tubes est possible sont :

- au niveau de la singularité  $E_1(\text{SC})$  ( $\sim 0.3$  eV) : le tube métallique est chargé (densité de charges  $\sim 1$  charge/nm) alors que le tube semi-conducteur est neutre.
- au passage de la singularité  $E_1(\text{Met})$  ( $\sim 0.8$  eV) : le tube semi-conducteur a une densité de charge nettement supérieure à celle du tube métallique.
- au niveau de la singularité  $E_3(\text{SC})$  ( $\sim 1.2$  eV) : les écarts de densités de charges des deux tubes sont encore plus importants. Le tube métallique a une densité de charges plus grande que celle du tube semi-conducteur. En outre, d'après des calculs de Pénicaud et coll. [22], la solubilité des deux tubes est maximale car leur densité de charges intégrées est supérieure à la limite de solubilité maximale de 1 charge pour 50 C (Figure 1.8.a, ligne horizontale pointillée).

Ces différences de densité de charges peuvent influencer les réponses respectives des tubes métalliques et semi-conducteurs à un champ électrique ou la solubilité des tubes. Par exemple dans le cas de la solubilité sélective, la fenêtre d'énergie la plus intéressante est celle au niveau de la singularité  $E_1(\text{SC})$  à 0.3 eV. En effet, à cette énergie il est possible de transférer des charges sur le tube métallique tout en maintenant le tube semi-conducteur dans son état neutre. Le tube métallique chargé pourrait être solubilisé alors que le tube semi-conducteur resterait insoluble.

Il existe aussi des fenêtres d'énergie pour lesquelles un dopage sélectif en fonction du diamètre des tubes est possible. Ceci est illustré à la figure 1.8.b : les densités de charges intégrées de tubes métalliques (noir) et semi-conducteurs (rouge), de petits diamètres (pointillés) et de gros diamètres (trait plein) sont superposées. Autour de 1.2 eV, les densités de charges intégrées des gros tubes (10,10) et (12,8) sont jusqu'à trois fois plus grandes que celles des petits tubes (10,1) et (10,2). Un tri en diamètre des nanotubes pourrait être possible à cette énergie.

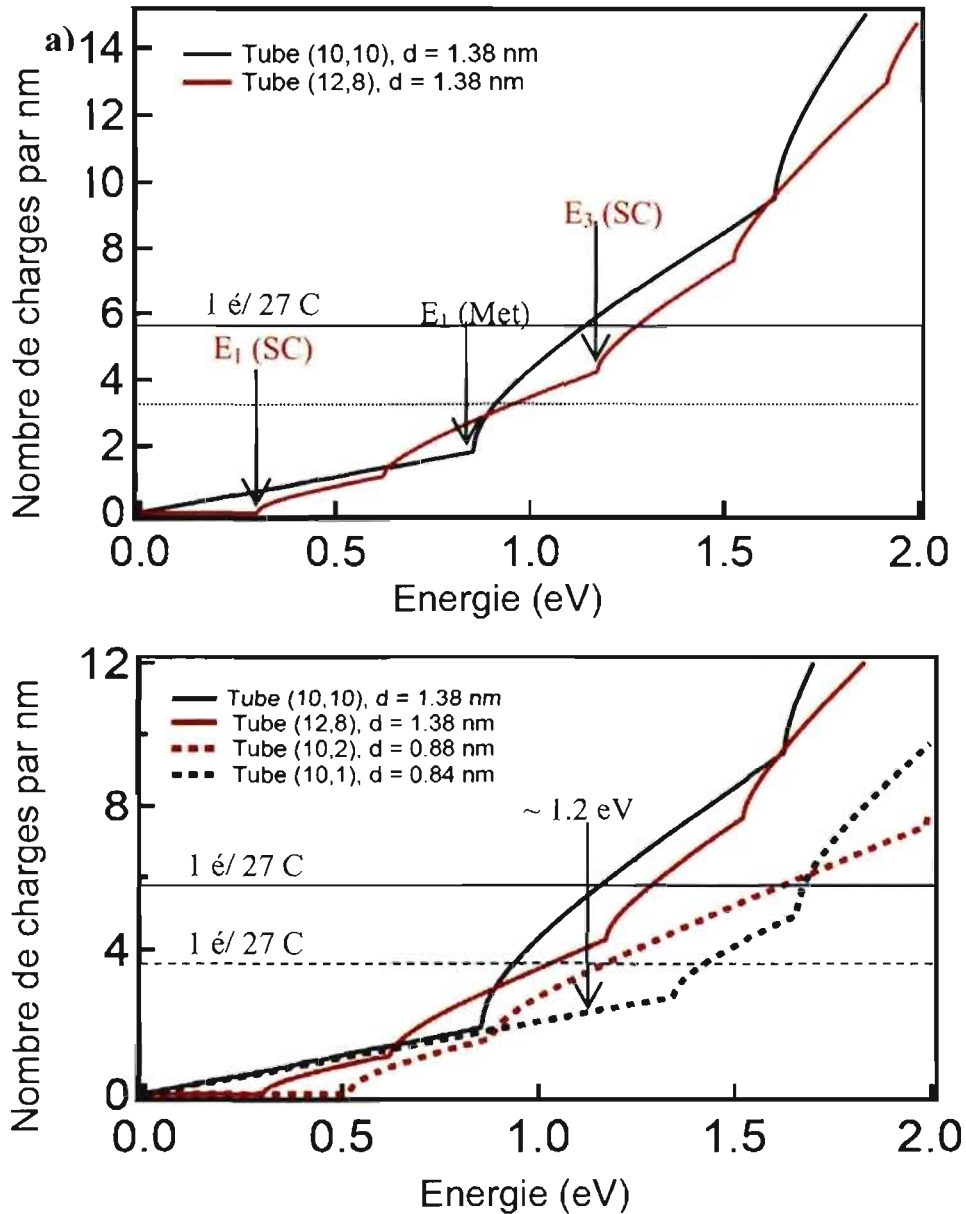


Figure I. 8: Comparaison de la densité de charges calculée de tubes métalliques et semi-conducteurs à différents potentiels électrostatiques. **a)** Comparaison de deux tubes de grand diamètre : Les flèches indiquent des passages de singularités des nanotubes. La ligne noire pointillée indique la limite de solubilité maximale de 1 charge pour 50 C estimée d'après Pénicaud et coll. [22]. **b)** Comparaison de tubes de grand diamètre (trait plein) et de petit diamètre (pointillés). Les lignes horizontales bleues indiquent la densité de charges maximale pour la validité du modèle des bandes rigides, pour les tubes de grand diamètre (trait plein) et de petit diamètre (pointillés), d'après Lu et coll.[32]

Lors du dopage des nanotubes de carbone, nous nous attendons à ce que la structure électronique soit légèrement modifiée. Nous pourrions alors nous demander si le modèle des bandes rigides est toujours valide dans la gamme de dopage présentée précédemment. Divers groupes ont calculé ces modifications et des résultats variables sont donnés suivant le site d'intercalation (interne ou externe) de l'alcalin. Jo et coll. [31] ont appliqué un **modèle de bandes rigides** avec un simple déplacement du niveau de Fermi pour des nanotubes dopés en sites externes. Ce déplacement dû au transfert de charges, se fait sans déformation des bandes. D'après Jo et coll. ce modèle est valable jusqu'à des taux de dopage de 1 électron pour 7 carbones. Toutefois d'autres calculs plus récents de Lu et coll. [32] indiquent que ce modèle n'est valide que pour des faibles taux de dopage, jusqu'à 1 électron pour 27 carbones. Au-delà de ce taux, Lu et coll. prévoient que des orbitales de basse énergie, résultant de l'hybridation **entre la bande s de l'alcalin et l'orbitale d'électrons quasi-libre des nanotubes**, croisent le niveau de Fermi. Il y a alors un double canal de conduction : les charges peuvent être transférées à l'extérieur des nanotubes ou à la surface des nanotubes. Ce croisement du niveau de Fermi par des orbitales hybrides est aussi prévu pour des dopages en site interne par les calculs de Miyake et coll. et de Zhao et coll. (AC<sub>20</sub>) [33]. Des mesures de microscopie à effet tunnel de Kim et coll.[34] sur des nanotubes dopés par du césium inséré à l'intérieur des nanotubes confirment ces calculs. Ceci pourrait expliquer les nouvelles bandes d'absorption optique mesurées à 1.07 et 1.3 eV sur des faisceaux de nanotubes dopés au Br et au Cs, à des taux de dopage supérieurs à 1 charge pour 25 C [35].

Dans notre cas les nanotubes sont non purifiés, les sites d'intercalation des alcalins sont donc des sites externes comme le prouvent les mesures de diffractions de neutrons de Cambedouzou et coll. [36]. L'hypothèse du modèle des bandes rigides, telle qu'utilisée dans ce manuscrit, est donc probablement valable jusqu'à un taux de dopage maximal de *1 charge pour 27 carbones* [32]. Ceci est amplement justifié si l'on considère des dopages impliquant uniquement les premières singularités (voir les figures I.7 et 8).

L'hypothèse qui implique un alignement des niveaux de neutralité des nanotubes est toutefois à remettre en cause car des données de la littérature suggèrent plutôt le contraire

[24-26]. Or si les niveaux de neutralité ne sont pas alignés, les écarts de densité de charges entre les nanotubes peuvent être encore plus importants que ceux présentés précédemment. A la figure I.9, nous avons modélisé la densité de charges intégrée pour les nanotubes (10,10) et (12,8) en décalant les niveaux de neutralité du tube semi-conducteur (12,8) de 250 meV par rapport au tube métallique (10,10). Ce décalage de 250 meV est cohérent avec les données de la littérature [24- 26]. Les écarts des densités de charges intégrées sont plus importants que ceux observés précédemment à la figure I.8. Par exemple, la densité de charges intégrée autour de 1.2 eV du tube métallique est environ trois fois plus importante que celle du semi-conducteur.

Il est donc nécessaire de connaître les niveaux de neutralité respectifs des tubes pour pouvoir optimiser le dopage sélectif.

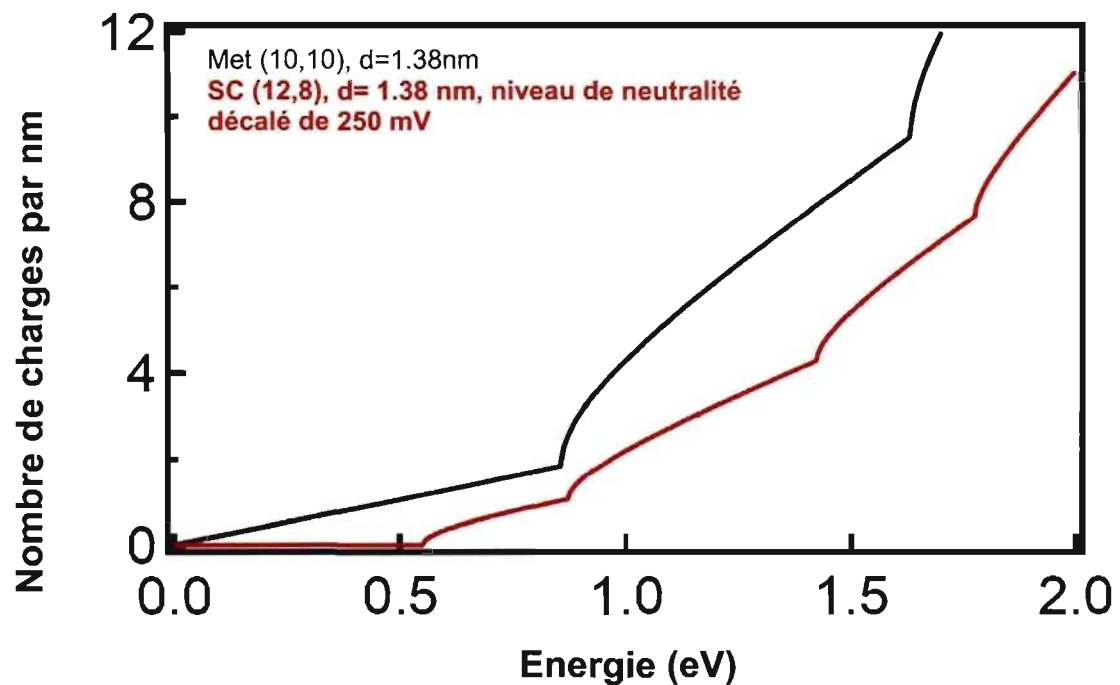


Figure I. 9: Densité de charges calculée du tube métallique (10,10) et du tube semi-conducteur (12,8). Le niveau de neutralité du tube (12,8) est décalé de 250 meV. La ligne horizontale bleue indique la densité de charge maximale pour la validité du modèle des bandes rigides [32].



En résumé, les calculs des densités de charges par un modèle de liaisons fortes indiquent que des écarts de densité de charges des tubes métalliques et semi-conducteurs sont attendus, mais sont plus ou moins importants selon les tubes considérés. Ces écarts conduisent nécessairement à un dopage sélectif des tubes et dépendent de leurs diamètres et hélicités. Toutefois, si le niveau de neutralité varie en fonction du tube, il est possible de trouver des fenêtres pour lesquelles les écarts de densité de charges sont encore plus importants. Il est donc nécessaire de connaître le niveau de neutralité de chaque nanotube pour pouvoir espérer contrôler les densités de charges.

L'objectif de cette thèse est de mettre au point un système expérimental qui permette de mesurer précisément les niveaux de neutralité des nanotubes individuels afin de guider le dopage sélectif des tubes en fonction du caractère métallique ou semi-conducteur. Nous cherchons à montrer que le dopage sélectif des nanotubes est possible et que cette sélectivité pourrait contribuer à l'amélioration des méthodes de tri présentées dans la littérature. Pour cela nous travaillons sur la solution polyélectrolyte de nanotubes dopés  $n$  mise au point par Pénicaud et coll. [22]. Comme nous le verrons dans la suite, c'est une solution stable thermodynamiquement de nanotubes individualisés, sans surfactant, non coupés par des ultrasons et dont la paroi n'est pas abîmée par des défauts qui pourraient être créés par une étape de purification ou de fonctionnalisation des nanotubes. Cet échantillon est donc intéressant pour l'étude des propriétés électroniques des nanotubes.

## Présentation du plan du manuscrit

- Nous étudions dans la *partie II* du manuscrit la structure et la stœchiométrie des nanotubes de la *solution polyélectrolyte* : la méthode de préparation de la solution est présentée et diverses techniques expérimentales sont utilisées pour mettre en évidence qualitativement et quantitativement le dopage des nanotubes solubilisés. L'exfoliation des nanotubes en solution est démontrée.
- La *partie III* est consacrée au *dopage contrôlé des nanotubes solubilisés*. Deux méthodes de contrôle sont décrites : la *titration redox et l'électrochimie*. Nous montrons qu'il est possible d'estimer les niveaux de neutralité des nanotubes individualisés et nous discutons les résultats obtenus.

- Enfin des pistes possibles pour trier les nanotubes sont présentées dans la *conclusion générale*.

## Bibliographie : Partie I

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998).
- [2] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, R. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19, 1800, (2001).
- [3] M.S. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Adv. Phys.*, 49, 705, (2000).
- [4] N. Izard, *Nanotube de carbone: Systèmes pour la limitation optique*, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (2004).
- [5] V. Popov, L. Henrard, P. Lambin, *Nano Lett.*, 4, 1795, (2004).
- [6] A. Jorio, A. P. Santos, H. B. Ribeiro, C. Fantini, M. Souza, J. P. M. Vieira, C. A. Furtado, J. Jiang, R. Saito, L. Balzano, D.E. Resasco, M.A. Pimenta, *Phys. Rev. B*, 72, 075207, (2005).
- [7] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synt. Met.*, 103, 2555, (1999).
- [8] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, 298, 2361, (2002).
- [9] M. Ouyang, J.L. Huang, C.L. Cheung, C. M. Lieber, *Science*, 292, 702, (2001).
- [10] P. Delaney, H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Nature*, 391, 466, (1998).
- [11] J.C. Charlier. *Propriétés électroniques des nanotubes de carbone*. Cours Ecole Nanotube Aussois (Mai 2003).
- [12] R. Krupke, F. Hennrich, H.V. Löhneysen, M.M. Kappes, *Science*, 301, 344, (2003).
- [13] M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour, R.E. Smalley, *Science*, 301, 1519, (2003).
- [14] A. Hassanien, M. Tokumoto, P. Umek, D. Vrbancic, M. Mozetic, D. Mihailovic, P. Venturini, S. Pejovnik, *Nanotechnology*, 16; 278, (2005).
- [15] G. Zhang, P. Qi, X. Wang, Y. Lu, X. Li, R. Tu, S. Bangsaruntip, D. Mann, L. Zhang, H. Dai, *Science*, 314, 974, (2006).
- [16] Y. Li, S. Peng, D. Mann, J. Cao, R. Tu, K.J. Cho, H. Dai, *J. Phys. Chem. B*, 109, 6968, (2005).

- 
- [17] H. Park, J. Zhao, J. P. Lu, *Nanotechnology*, 16, 635, (2005).
- [18] M. Zheng, A. Jogota, M.S. Strano, A.P. Santos, P. Barone, S.G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. McLean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, D.J. Walls, *Science*, 302, 1545,( 2003).
- [19] Y. Maeda, S. Kimura, M. Kanda, Y. Hirashima, S. Kazaoui, R. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 10287, (2005).
- [20] M. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, M.C. Hersam, *Nature Nanotechnology*, 1, 60, (2006).
- [21] K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, *Appl. Phys. Express*, 1, 034003, (2008).
- [22] A. Pénicaud, P. Poulin, A. Derré, E. Anglaret, P. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 8, (2005).
- [23] J. W. Ding, X. H. Yan, J. X. Cao, *Phys. Rev. B*, 66, 073401, (2002).
- [24] B. Shan, K. Cho, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 236602, (2002).
- [25] V. Barone, J. E. Peralta, J. Uddin, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 124, 024709, (2006).
- [26] K. Okazaki, Y. Nakato, K. Murakoshi, *Phys. Rev. B*, 68, 035434, (2003).
- [27] H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, 89, 3783, (1985).
- [28] T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, H. Kataura, *Appl. Phys. Express* 1, 114001,(2008).; J. Sambrook, D. W. Russell: *Molecular Cloning: A Laboratory Manual* (Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor, NY, (2001) 3rd ed., Chap. 5, p. 5.1.
- [29] A. Nish, J.Y. Hwang, J. Doig, R.J. Nicholas, *Nat. Nanotechnol.* 2, 640, (2007); F. Chen, B. Wang, Y. Chen, L.J. Li, *Nano Lett.* 7, 3013 (2007).
- [30] N. IZARD, S. Kazaoui, K. Hata, T. Okazaki, T. Saito, S. Iijima, N. Manami, *Appl. Phys. Lett.* 92, 243112, (2008).
- [31] C. Jo, C. Kim, and Y. H. Lee, *Phys. Rev. B*, 65, 035420, (2002).
- [32] J. Lu, S. Nagase, S. Zhang, L. Peng, *Phys. Rev. B*, 69, 205304 (2004).
- [33] T. Miyake, S. Saito, *Phys. Rev. B*, 65, 165419 (2002).; J. Zhao, J. Han, J. P. Lu, *Phys. Rev. B*, 65, 193401 (2002).
- [34] S.H. Kim, W.I. Choi, G. Kim, Y.L. Song, G-H. Jeong, R. Hatakeyama, J. Ihm, Y. Kuk, *Phys. Rev. Lett.* ,99, 256407, (2007).

- 
- [35] S. Kazaoui, N. Minami, R. Jacquemin; H. Kataura, Y. Achiba, *Phys. Rev. B*, 60, 13339, (1999); N. Minami, S. Kazaoui, R. Jacquemin, H. Yamawaki, K. Aoki, H. Kataura, Y. Achiba, *Synth. Met.* **116**, 405 (2001)
- [36] J. Cambedouzou, S. Rols, N. Bendiab, R. Almairac, J.L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis, I. Mirebeau, M. Johnson, *Phys. Rev. B.*, 72, 041404, (2005).
- [37] G. Dresselhaus; M.A. Pimenta; R. Saito; J.C. Charlier; S.D.M. Brown; et coll. In *Science and Application of Nanotubes*; D. Tomanek, R.J. Enbody, Eds.; Kluwer Academic, New York, 1999; pp 275-295.

## **Partie II : Préparation et caractérisation des solutions polyélectrolytes de nanotubes de carbone**

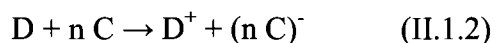
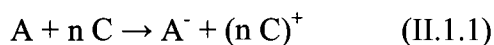
La seconde partie du manuscrit est consacrée à la préparation de la solution polyélectrolyte de nanotubes et à la caractérisation structurale des nanotubes solubilisés. Le but est de quantifier le transfert de charges des alcalins aux nanotubes et de mettre en évidence l'exfoliation des faisceaux de nanotubes en solution.

Nous commençons ce chapitre par une revue bibliographique du dopage chimique des nanotubes de carbone monofeuillets par intercalation. Nous présentons ensuite la méthode de dopage choisie pour la préparation des sels de nanotubes de carbone et des solutions polyélectrolytes. Enfin, nous caractérisons la composition et la structure des sels et des solutions par différentes techniques telles que la spectroscopie des photons X, la diffraction de rayons X, la microscopie à force atomique et la spectroscopie Raman.

## **1. Rappels bibliographiques du dopage des nanotubes de carbone monofeuillets**

### **1.1. Méthodes de dopage et propriétés électroniques des nanotubes dopés**

Le dopage, dans la physique des semi-conducteurs, désigne l'ajout d'électrons ou de trous dans un solide, par la substitution d'un ou de plusieurs atomes du solide par des hétéroatomes. Ce terme est utilisé dans la physique des nanotubes de carbone, ou en général pour les systèmes conjugués- $\pi$ , mais dans un sens un peu plus large. En effet le terme dopage décrit aussi l'ajout d'électrons ou de trous par des réactions chimiques d'oxydoréduction ou par électrochimie, et les charges électroniques introduites sont compensées par des espèces ioniques de charge opposée. Les nanotubes de carbone et les autres structures graphène sont généralement amphotères [1, 2] c'est-à-dire qu'il est possible de les doper  $n$  ( ou les réduire) par l'ajout d'électrons ou de les doper  $p$  ( ou les oxyder) par la création de trous. La polarité du dopage dépend du potentiel chimique de l'espèce chimique acceptrice A (Equation II.1.1) ou donneuse D d'électrons (Equation II.1.2) utilisée.



Lors d'une expérience de dopage électrochimique, la polarité dépendra du potentiel électrochimique appliqué.

Il est important de noter que le nombre de charges transférées aux nanotubes est plus finement contrôlé par le potentiel électrochimique que par une réaction d'oxydoréduction. En effet, il est possible d'ajuster très précisément le potentiel électrochimique et d'établir par équilibre chimique une densité très précise de charges dans les nanotubes.

Le dopage des nanotubes de carbone est utilisé afin de contrôler leurs propriétés physiques. Il est ainsi possible de modifier leurs caractéristiques chimiques, électroniques ou optiques. Il existe différents types de dopage des nanotubes mais nous limitons notre étude au dopage chimique par intercalation (Figure II.1.1). Le dopage par électrochimie est présenté dans la troisième partie du manuscrit.

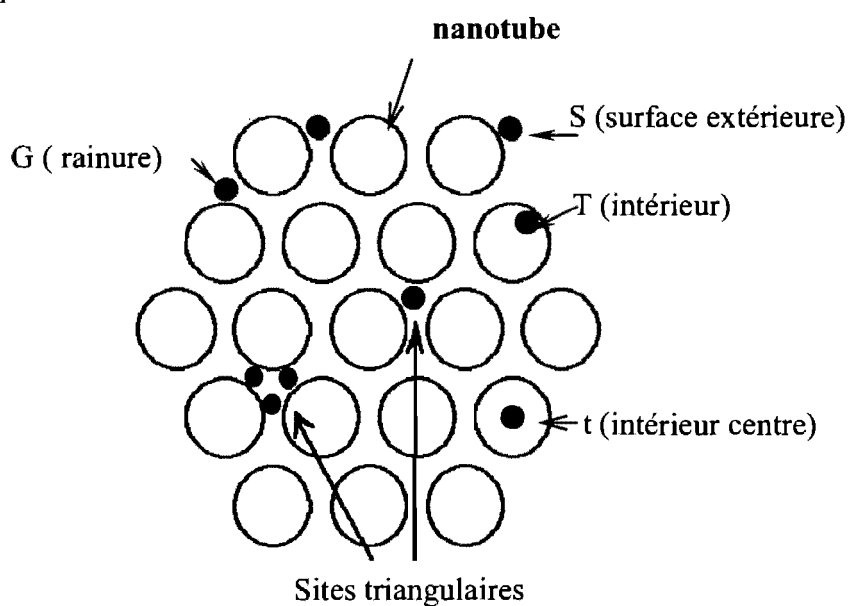


Figure II.1.1: Schéma des différents sites d'intercalation de dopants dans un faisceau de nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT). Schéma de R. Almairac



Les faisceaux de nanotubes monofeuillets forment un réseau dans lequel peuvent s'insérer des atomes ou molécules donneurs (-ses) ou accepteurs (-trices) d'électrons. Dans ce réseau il existe différents sites d'intercalation accessibles aux espèces intercalantes. Ces dernières peuvent s'adsorber sur la surface extérieure du faisceau (sites S, Figure II.1.1) ou s'intercaler dans les rainures entre deux tubes (sites G, Figure II.1.1). Ils peuvent aussi s'intercaler entre trois nanotubes dans des sites dits triangulaires (Figure II.1.1). Enfin, les derniers sites d'intercalation sont les sites intérieurs des nanotubes (sites t ou T, Figure II.1.1) qui ne sont accessibles que si les extrémités des tubes sont ouvertes.

Les alcalins tels que le sodium Na, le potassium K ou le lithium Li sont des atomes donneurs d'électrons et sont donc souvent utilisés pour réduire les nanotubes alors que les molécules comme le chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$ , ou l'iode  $\text{I}_2$  sont des accepteurs d'électrons utilisés pour oxyder les tubes (Figure II.1.2). Les premiers dopages alcalins des nanotubes de carbone ont été réalisés avec des faisceaux de nanotubes exposés à des vapeurs alcalines telles que Li, K, Cs, comme décrits par Lee [3] et Bendiab [4].

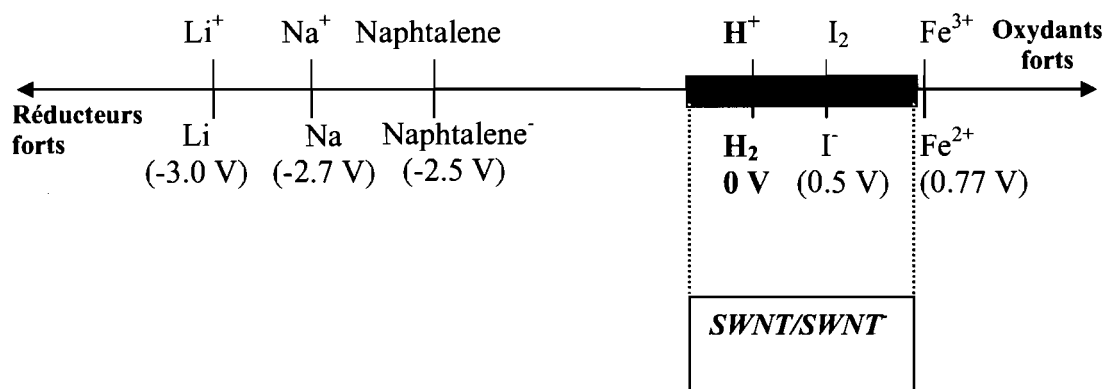


Figure II.1.2: Echelle de couples oxydant/réducteur avec les oxydants au dessus de la ligne horizontale et les réducteurs en dessous. Les potentiels redox sont exprimés par rapport au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . La zone grisée est le domaine de potentiels de -0.4 à +0.7 V donné par Okazaki et coll. pour des nanotubes de diamètre de 0.7 à 1.3 nm [5].

L'inconvénient du dopage en phase vapeur vient de la difficulté à contrôler l'homogénéité du dopage. Petit et coll. [6] ont développé une autre méthode de dopage  $n$ , la réduction des nanotubes se fait à partir de solutions de radicaux-anions polyaromatiques et de contre-ions  $\text{Li}^+$ . Dans ce cas les potentiels redox des radicaux-anions utilisés comme les radicaux-anions du naphthalène ou l'anthraquinone déterminent le taux de transfert de charges vers les nanotubes et permettent donc un remplissage contrôlé des états électroniques des tubes. Ceci a été montré par la disparition progressive des bandes d'absorption optiques des nanotubes de carbone durant leur réduction (Figure II.1.3) [6]. Les bandes d'absorption optiques mesurées pour les nanotubes de diamètres de 1.2 à 1.5 nm sont dans les domaines d'énergie de 0.68 et 1.2 eV associés aux transitions  $E_{11}$  et  $E_{22}$  des nanotubes semi-conducteurs et au domaine d'énergie de 1.7 eV qui est associé à la transition  $E_{11}$  des nanotubes métalliques. Petit et coll. ont montré qu'il est possible par transfert de charges de remplir ou vider progressivement les singularités de Van Hove des nanotubes de carbone en déplaçant le niveau de Fermi. Jouguelet et coll. [7] ont mesuré la conductivité du même type d'échantillon et ont montré que le déplacement du niveau de Fermi est corrélé à l'augmentation de la conductivité des échantillons (Figure II.1.4).

Précédemment, Lee et coll. [3] ont mesuré la conductivité de faisceaux de nanotubes dopés aux alcalins en phase vapeur et ont montré que le transfert de charges augmente la conductivité des échantillons d'un ordre de grandeur. Les études théoriques de Jo et coll. [8] ont aussi confirmé que l'augmentation de la conductivité des tubes dopés est due principalement au transfert de charges plutôt qu'aux interactions tubes-tubes.

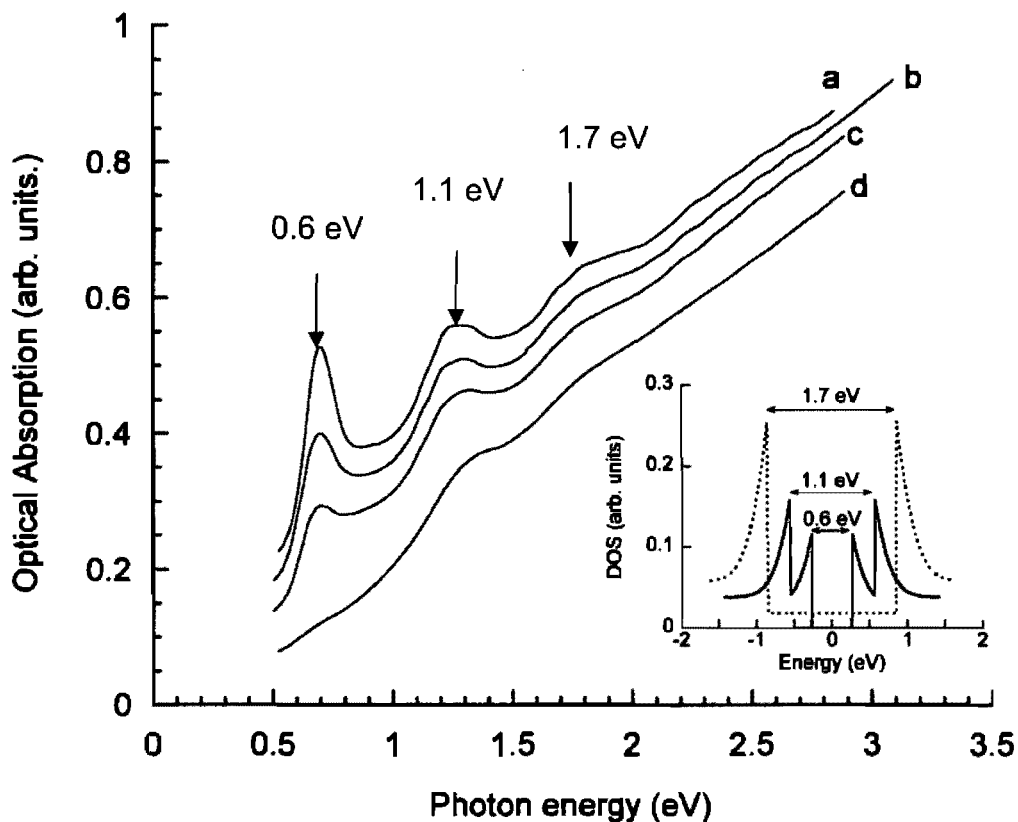


Figure II.1.3: Spectres d'absorption d'un film de SWNT exposé à des molécules réductrices, d'après Petit et coll. [6]:

- a) Echantillon de nanotubes neutres.
- b) Echantillon exposé à une solution anthraquinone-lithium durant 1s.
- c) Echantillon exposé à une solution anthraquinone-lithium durant 10s.
- d) Echantillon exposé à une solution fluorénone-lithium

Insert : Schématisation des singularités de Van Hoves d'un nanotube métallique (pointillé) et d'un nanotube semi-conducteur (trait plein).

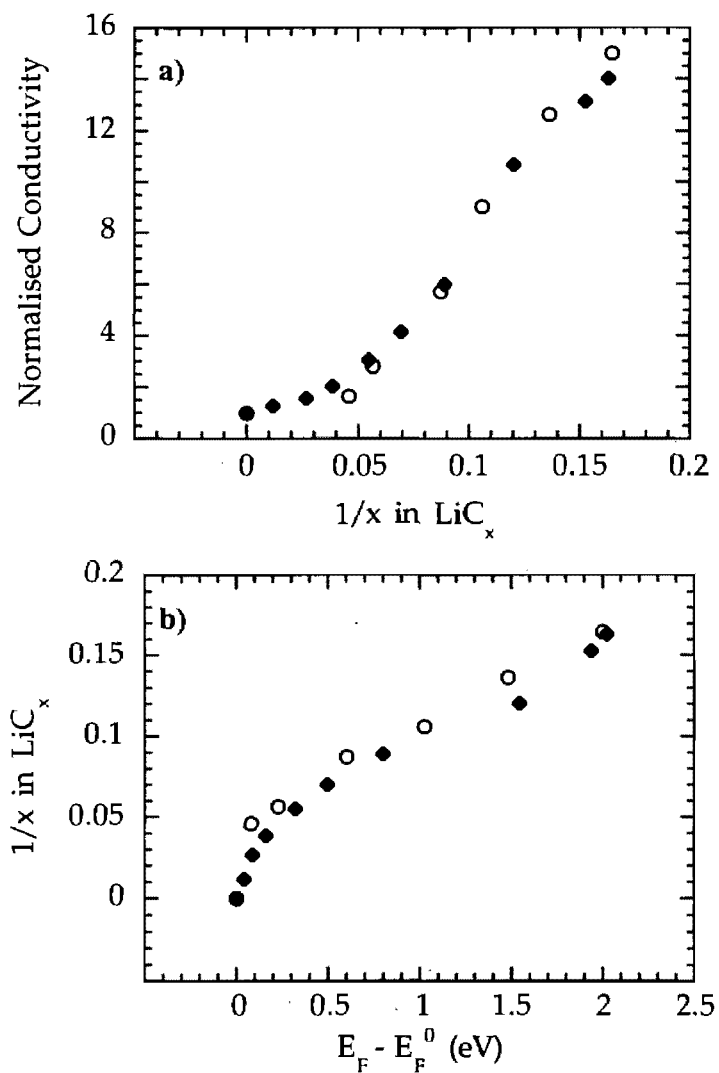


Figure II.1.4: a) Evolution de la conductivité de deux morceaux d'un film de SWNT (ronds vides et carrés pleins) exposés à une solution naphthalène- $\text{Li}^+$  en fonction de la concentration de porteurs de charges  $\text{Li}^+$  par atome de carbone C. b) Dépendance en énergie de la concentration en porteurs de charges par atome de carbone. D'après Jouguelet et coll. [7]

## **1.2. Caractéristiques Raman des nanotubes de carbone monofeuillets neutres et dopés**

Nous rappelons les principales caractéristiques Raman des nanotubes de carbone neutres, puis nous présentons les principales signatures Raman des nanotubes dopés *n* et dopés *p*.

### **1.2.1. Les caractéristiques Raman des nanotubes de carbone neutres**

La spectroscopie Raman des nanotubes de carbone neutres est dite résonnante car les énergies d'excitation laser, généralement entre 1.16 à 2.6 eV, sont proches ou égales aux énergies de transitions électroniques interbandes des nanotubes. La diffusion Raman permet d'avoir des informations sur les propriétés vibrationnelles mais le caractère résonnant dans le cas des nanotubes de carbone apporte des informations supplémentaires sur les propriétés électroniques des nanotubes. En effet grâce à la résonance, l'intensité Raman des nanotubes est accrue et suivant la distribution de diamètres de l'échantillon de nanotubes et l'énergie d'excitation laser utilisée, le spectre Raman mesuré sera caractéristique d'un nombre limité de types de nanotubes.

La figure II.1.5 présente un spectre Raman mesuré avec une énergie d'excitation de 2.41 eV, sur des nanotubes de carbone arc électrique. Les principaux modes de vibrations des nanotubes de carbone observés sont :

- Les modes hautes fréquences entre 1500 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  qui sont des modes dits tangentiels TM. Ils correspondent aux élongations des liaisons C-C à la surface du tube.
- Les modes basses fréquences entre 100 et 300  $\text{cm}^{-1}$  sont les modes de «respiration» RBM (radial breathing modes) des tubes. Ils sont associés aux déplacements des atomes de carbone perpendiculairement à la surface des tubes.

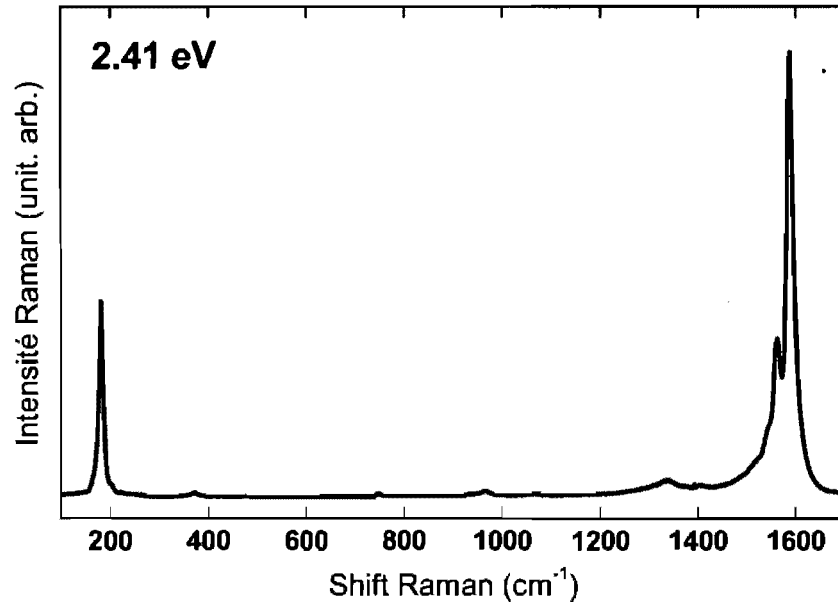


Figure II.1.5: Spectre Raman de nanotubes de carbone arc électrique Nanoledge mesuré à 514.5 nm.

De nombreuses études ont montré que les fréquences des modes RBM dépendent du diamètre des tubes (Equation II.1.3) et permettent d'obtenir la distribution de diamètres de l'échantillon [1, 9-12].

$$\nu \propto \frac{A}{d_t} + B \quad (\text{II.1.3})$$

Il faut noter que selon le modèle de calcul utilisé et selon le système étudié (des tubes en faisceaux ou individuels, déposés sur un substrat ou suspendus, entourés de molécules de surfactant, de solvant) les facteurs A ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}$ ) et B ( $\text{cm}^{-1}$ ) de l'équation (II.1.3) varient. Il est donc difficile d'évaluer précisément le diamètre d'un nanotube à partir de la seule fréquence du RBM. De plus des études montrent que la relation entre la fréquence du RBM et le diamètre du tube s'éloigne de la linéarité à cause d'effets tels que:

- La courbure important pour les nanotubes de petit diamètre ( $d_t < 1\text{nm}$ ) [13-14].
- La torsion, *warping* des tubes [15]
- La chiralité des tubes [15,16]

- La composante observée à  $1340\text{ cm}^{-1}$  est appelée mode D et est associée au désordre et aux défauts des nanotubes. C'est un mode de bord de zone de Brillouin, qui d'un point de vue théorique ne devrait pas être visible en Raman. La présence de ce mode sur les spectres Raman est interprétée par un processus de double résonance [17-18].

Le caractère résonnant de la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone est facilement mis en évidence par le profil des modes tangentiels qui varie suivant le type de nanotubes résonnants. Cette forte variation du profil des TM est expliquée par la sensibilité de ces modes à la chiralité des tubes [19-20].

Lorsque des nanotubes arc électrique ( $1.2 \leq d \leq 1.5\text{ nm}$ ) sont étudiés en Raman avec une énergie d'excitation de 2.41 eV, puis une énergie de 1.92 eV, l'allure des TM varie avec l'énergie d'excitation (Figure II.1.6). A l'énergie d'excitation de 2.41 eV, les TM mesurés sont étroits et symétriques et présentent un profil de type lorentzien (Figure II.1.6.a). Il y a deux composantes dont une intense autour de  $1590\text{ cm}^{-1}$  et une autre moins intense à  $1565\text{ cm}^{-1}$ .

Lorsque le même échantillon de nanotubes est étudié avec énergie d'excitation de 1.92 eV, le profil TM obtenu est modifié. Il présente une composante étroite et symétrique à  $1590\text{ cm}^{-1}$  mais la composante basse fréquence autour de  $1550\text{ cm}^{-1}$  est devenue intense, large et asymétrique (Figure II.1.6.b).

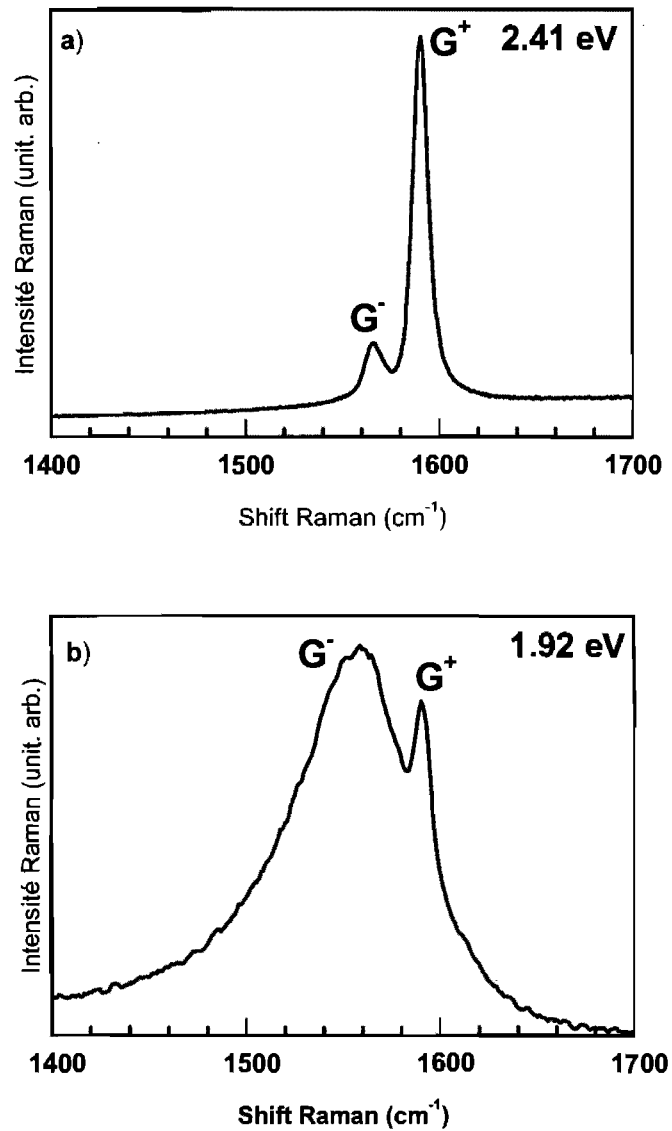


Figure II.1. 6: Modes tangentiels de nanotubes arc électrique, Nanoledge ( $1.2 \leq d \leq 1.5$  nm): a) Energie laser à 2.41 eV, b) Energie laser à 1.92 eV.



Le diagramme de Kataura [21] calculé à partir du modèle des liaisons fortes permet de répertorier l'ensemble des énergies de transitions optiques autorisées en fonction des diamètres des nanotubes de carbone. Ce diagramme est utile en Raman car il permet de prévoir la plupart des effets d'amplification (résonance) du signal Raman des nanotubes de carbone [15-16] et aussi la position des pics de photoluminescence pour un nanotube donné [22].

Nous présentons à la Figure II.1.7 le diagramme de Kataura de Jorio et coll. [15]. Ce diagramme a été obtenu par comparaison de données expérimentales et de calculs théoriques avec le modèle des liaisons fortes « non-orthogonal Tight Binding » de Popov et coll. [23] en tenant compte de certains paramètres tels que [15]:

- des électrons  $\pi$  et  $\sigma$
- des effets à plusieurs corps (électrons-électrons, excitons)
- de la dépendance de la masse effective des trous et des électrons avec la chiralité des tubes
- de l'effet de « warping » torsion des nanotubes

D'après ce diagramme de Kataura (Figure II.1.7) pour des nanotubes de distribution de diamètres de 1.2 à 1.5 nm, l'énergie d'excitation de 2.41 eV correspond à l'énergie de transition  $E_{33}$  des nanotubes semi-conducteurs (SC) entre la troisième singularité de la bande de valence et la troisième singularité de la bande de conduction. L'énergie d'excitation de 1.92 eV correspond à l'énergie de la transition  $E_{11}$  des tubes métalliques (Met) entre leurs premières singularités.

D'après ce diagramme, seuls les nanotubes semi-conducteurs sont résonnants à 2.41 eV. Le profil TM étroit et symétrique mesuré à 2.41 eV est donc caractéristique des nanotubes semi-conducteurs (Figure II.1.6.a). Le mode à  $1565 \text{ cm}^{-1}$  appelé  $G^-$  est associé aux élongations C-C perpendiculairement à l'axe du tube. Il correspond à un mode phonon optique transverse (TO). La fréquence de ce mode dépend du diamètre des nanotubes [24], mais avec une relation qui est plus compliquée que pour les RBM. Le mode  $G^+$  à  $1590 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux élongations C-C (carbone-carbone) le long de l'axe du tube qui implique un mode phonon optique longitudinal LO [10, 25].

Le profil des TM mesuré à 1.92 eV (Figure II.1.6 b) est caractéristique des nanotubes métalliques car pour la distribution de diamètres de 1.2 à 1.5 nm seuls ces tubes sont résonnants à cette énergie d'excitation. Il a été démontré récemment que pour des nanotubes métalliques, le mode  $G^+$  autour de  $1591\text{ cm}^{-1}$  correspond à un mode TO alors que le mode  $G^-$  autour de  $1550\text{ cm}^{-1}$  correspond à un mode LO [25-27]. D'après ces travaux, des anomalies de Kohn (KA) dans la dispersion des phonons des nanotubes métalliques provoquent une inversion des modes TM par rapport aux tubes semi-conducteurs. Ces anomalies résultent du caractère unidimensionnel des nanotubes de carbone et d'un fort couplage entre des électrons discrets et les phonons (*EPC*) [27]. Elles correspondent à des singularités dans l'écrantage électronique qui se produisent pour des phonons de centre de zone à proximité du niveau de Fermi. Dans ce cas, il y a couplage (ou diffusion) entre une transition électronique d'énergie  $\hbar\omega$  autour du niveau de Fermi et un phonon d'énergie  $\hbar\omega$ . Caudal et coll. prévoient aussi des KA pour des phonons de vecteur d'onde fini chaque fois qu'une nouvelle bande électronique est peuplée par des électrons. En particulier il y a des fortes anomalies de Kohn lorsque des transitions électroniques deviennent interdites par le principe d'exclusion de Pauli, comme c'est le cas lors du dopage des nanotubes. D'après ces travaux, l'élargissement de la composante  $G^-(LO)$  des tubes métallique est dû à la contribution du couplage *EPC* à la largeur du phonon LO [25-27]. Cette contribution est nulle s'il n'y a pas conservation de l'énergie ce qui est le cas des nanotubes à gap non nul donc les nanotubes semi-conducteurs. La composante  $G^-$  large et asymétrique des tubes métallique, longtemps attribuée à du couplage phonon-plasmon de type Breit-Wigner-Fano [28-29] est maintenant réinterprétée en terme de couplage *EPC*, entre les phonons LO des nanotubes métalliques et les états électroniques discrets proches du niveau de Fermi [25-30].

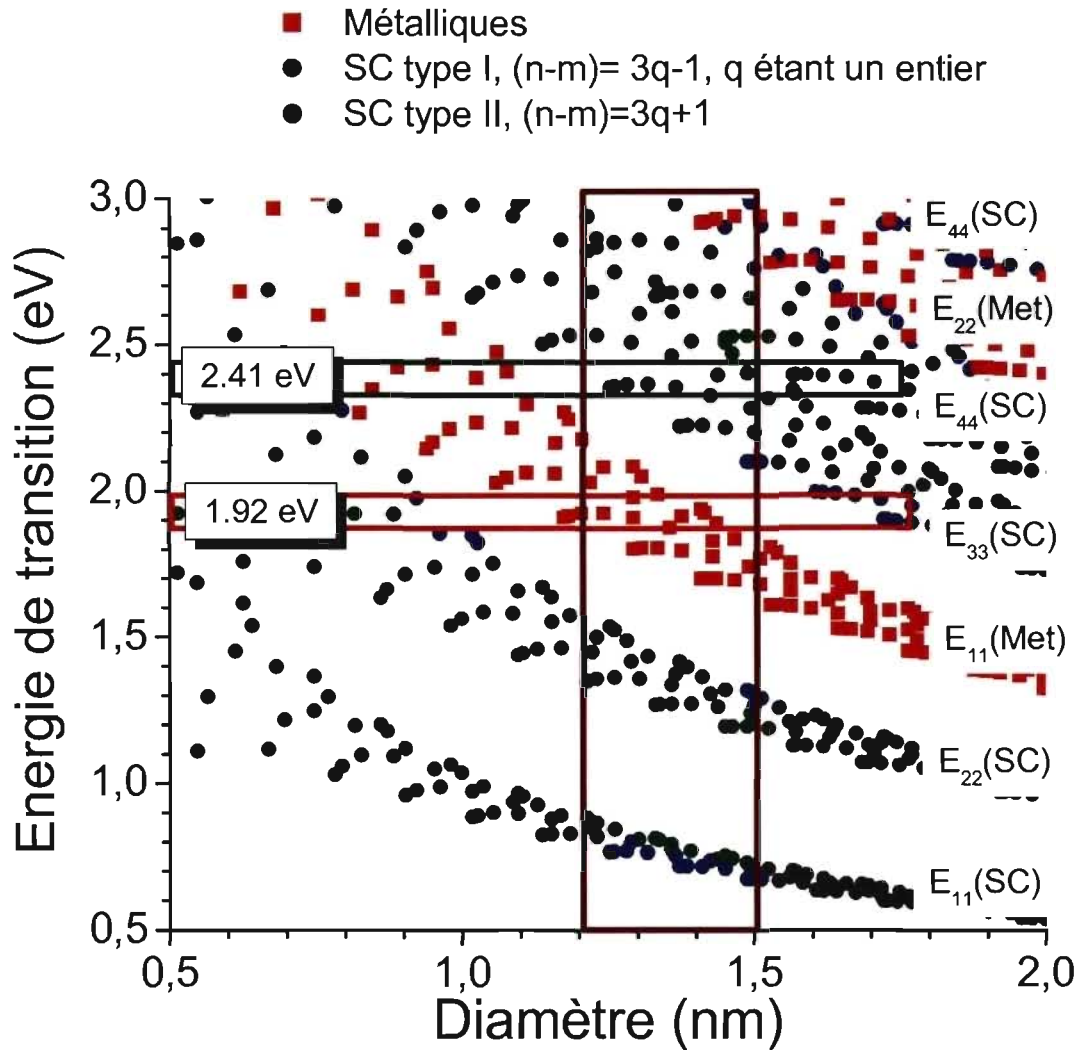


Figure II.1.7: Diagramme de Kataura d'après Jorio et coll. [15] : dépendance des énergies de transitions avec le diamètre des nanotubes.

Les étiquettes de droite correspondent aux bandes de transitions optiques des nanotubes. Les points rouges correspondent aux énergies de transition des tubes métalliques. Les points verts et bleus sont les énergies de transition des tubes semi-conducteurs. Les lignes horizontales correspondent à des énergies laser et définissent les transitions optiques résonnantes. Le rectangle marron délimite les transitions optiques des nanotubes arc électrique Nanoledge ( $1.2 \text{ nm} \leq d \leq 1.5 \text{ nm}$ ).

La spectroscopie Raman est donc une technique d'analyse très puissante pour les nanotubes de carbone car:

- La résonance permet d'accroître l'intensité du signal Raman. Il est possible d'étudier sélectivement certains tubes, suivant l'énergie d'excitation utilisée.
- Le profil des modes TM permet de différencier les tubes métalliques des tubes semi-conducteurs.
- L'association des fréquences des modes RBM aux énergies d'excitation laser utilisées donne une estimation du diamètre des tubes et permet d'attribuer des paramètres chiraux ( $n, m$ ) aux tubes résonnants.
- L'intensité du mode D donne une indication du taux de défauts et d'impuretés dans les échantillons de nanotubes.

### 1.2.2. Les caractéristiques Raman des nanotubes de carbone dopés $n$ par des atomes donneurs d'électrons : les alcalins

La spectroscopie Raman des nanotubes de carbone permet d'identifier clairement le type de dopage et de distinguer deux phases de dopage alcalin (réduction) des nanotubes de carbone : « *la phase I* » et *la phase dopée à saturation*.

Les deux phases de dopage ont été mises en évidence par des mesures couplées de conductivité et de spectroscopie Raman sur des films de nanotubes arc électrique dopés au rubidium en phase vapeur (Figure II.1.8) [31]. Au début du dopage, la résistance du film de nanotubes diminue rapidement (Figure II.1.8.A, du point (a) au point (c)) et l'allure des TM change progressivement d'un profil à deux composantes à un pic unique décalé vers les hautes fréquences (Figure II.1.8.B, du spectre (a) au spectre (c)). L'intensité des RBM diminue plus rapidement que celle des TM, ils ne sont plus résolus et aucun changement significatif de fréquence n'est mesuré [31].

La *phase I* correspond au premier plateau de conductivité pour lequel la résistance  $R$  est constante (Figure II.1.8.A point (d)). Les TM diffèrent de ceux des nanotubes bruts par une composante unique et asymétrique qui est élargie et décalée vers les hautes fréquences Raman autour de  $1596 \text{ cm}^{-1}$  (Figure II.1.8.B spectre (d)) [31].

La phase dopée à saturation correspond au second plateau de conductivité, lorsque l'échantillon est complètement dopé (Figure II.1.8.A, point (e)). Les modes tangentiels

présentent un profil unique et large avec une asymétrie plus importante (Figure II.1.8.B spectre (e)) et sont décalés aux basses fréquences à  $1555\text{ cm}^{-1}$  [1, 4, 32].

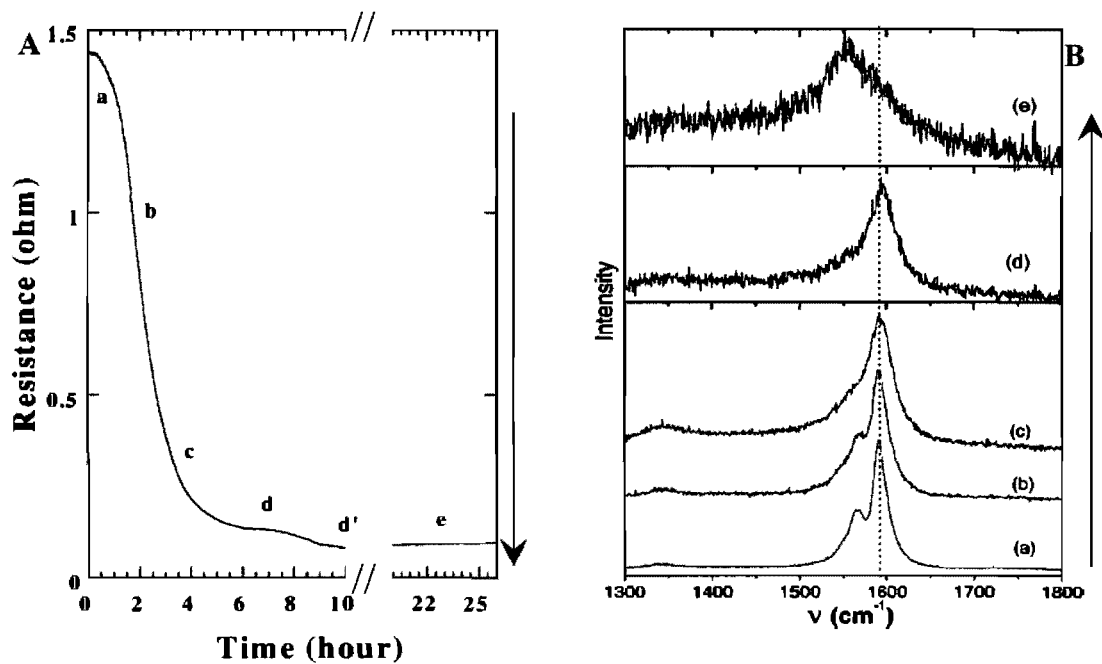


Figure II.1.8: Evolution de la résistance (A) et des modes TM (B) au cours du dopage en phase vapeur au Rb d'un film de nanotubes. Les étiquettes (a), (b), (c), (d), (d') et (e) indiquent les étapes de conductivité.  $E_{\text{laser}} = 2.41\text{ eV}$ . Bendiab et coll. [31]

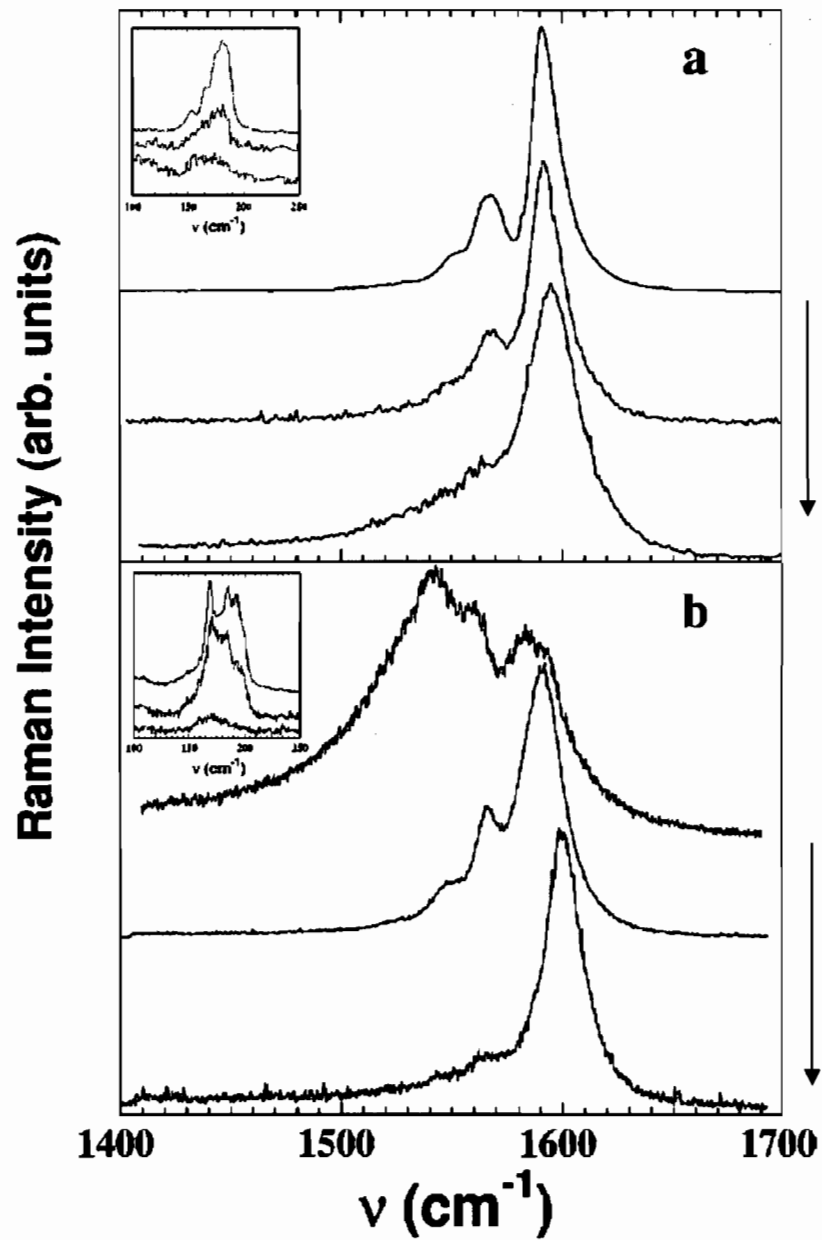


Figure II.1. 9: Spectres Raman dans la zone de fréquences TM d'un film de nanotubes dopés par réduction chimique au Li. a) Excitation laser de 2.41 eV et b) excitation laser de 1.92 eV. Le taux de dopage est croissant du haut vers le bas :  $Li_{0.04}C$ ,  $Li_{0.14}C$ ,  $Li_{0.17}C$ . Inserts : modes RBM. D'après Bendiab et coll. [33]

Sauvajol et coll. ont montré que pour un taux de dopage donné, la réponse Raman des nanotubes de carbone est la même quel que soit l'alcalin (Li, K, Rb, Cs) et quel que soit le mode de dopage alcalin utilisé (phase vapeur ou dopage chimique) [32]. Les sels de nanotubes préparés par réduction chimique avec des radicaux-anions montrent des signatures Raman similaires à celles de la phase I. Au dopage maximum  $\text{Li}_{0.17}\text{C}$  ou  $\text{LiC}_6$  les TM présentent un profil unique et décalé vers les hautes fréquences, comme une phase I (Figure II.1.9) [33].

De plus, pour une même phase de dopage et quelle que soit l'énergie d'excitation, les TM montrent des profils similaires (Figure II.1.9). Ceci est expliqué par la perte de la résonance Raman conséquence du remplissage des singularités de Van Hove de la bande de conduction des nanotubes par transfert de charges des alcalins aux nanotubes. Ce remplissage est montré expérimentalement en suivant la disparition des bandes d'absorption de ces mêmes échantillons [33]. Si les transitions optiques correspondant à l'énergie du laser ne sont plus possibles, alors le caractère résonnant du Raman des nanotubes disparaît.

Les mesures de Bendiab et coll. montrent aussi des changements des modes de respiration RBM au cours du dopage : une forte diminution de l'intensité à certaines longueurs d'onde et un changement de profil.

Les RBM présentent le même profil pour les deux énergies d'excitation laser à 1.92 eV et 2.41 eV. Tous ces changements sont expliqués par Bendiab en invoquant une perte de la résonance lors du dopage [34]. En l'absence de résonance, tous les tubes contenus dans l'échantillon contribuent au spectre Raman de façon équivalente. On ne distingue plus les pics de résonance pour des nanotubes donnés, mais plutôt une enveloppe intégrant les modes de respiration de tous les tubes. La mesure des RBM dans ce cas donne la distribution de diamètres des tubes présents dans l'échantillon.

Cependant la perte de la résonance n'explique pas à elle seule la faible intensité des modes de respiration. Il a été montré que l'intensité de ces modes est très sensible à l'environnement des tubes : en particulier les modes RBM sont moins intenses pour des nanotubes déposés sur un substrat que pour des tubes suspendus [35]. L'intercalation d'atomes alcalins autour de nanotubes de carbone pourrait induire un changement de la symétrie locale et l'effet des interactions alcalins-nanotubes serait similaire à l'effet d'un

substrat ou d'un liquide environnant les tubes, d'où une intensité pratiquement nulle des RBM à certaines longueurs d'onde pour les tubes dopés [34].

### 1.2.3. Les caractéristiques Raman des nanotubes de carbone dopés $p$ par des accepteurs d'électrons

Les caractéristiques Raman des nanotubes dopés  $p$  sont proches de celles des nanotubes dopés  $n$  (Figure II.1.10) :

- Perte d'intensité des modes
- Elargissement et dissymétrie des TM
- Les pics RBM ne sont plus résolus, il y a une enveloppe du mode de respiration de tous les tubes.

Cependant les décalages des fréquences TM sont moins clairs que pour les dopages *alcalins*. Zhou et coll. [37] observent un décalage vers les basses fréquences (*downshift*) de la composante TM la plus intense de nanotubes PLV (pulse laser vaporization,  $d=1.36\pm 0.09$  nm) dopés aux acides (Figure II.1.10). Kukovecz et coll. observent aussi un *downshift* pour des nanotubes Hipco ( $0.7\leq d\leq 1.3$  nm) dopés au  $\text{FeCl}_3$  mais un décalage vers les hautes fréquences (*upshift*) de quelques  $\text{cm}^{-1}$  pour des nanotubes PLV dopés aux  $\text{FeCl}_3$  [38]. Bendiab [34] mesure aussi un *upshift* de quelques  $\text{cm}^{-1}$  pour des nanotubes arc électrique dopés  $p$  à l'iode de même que Rao et coll. qui mesurent un *upshift* encore plus important de  $24 \text{ cm}^{-1}$  pour des nanotubes PLV dopés au brome [1].

Il semble donc que le *shift* des TM des échantillons dopés  $p$  dépende beaucoup de la source de nanotubes et de la nature de l'accepteur d'électrons utilisé pour oxyder les tubes :  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  etc.....



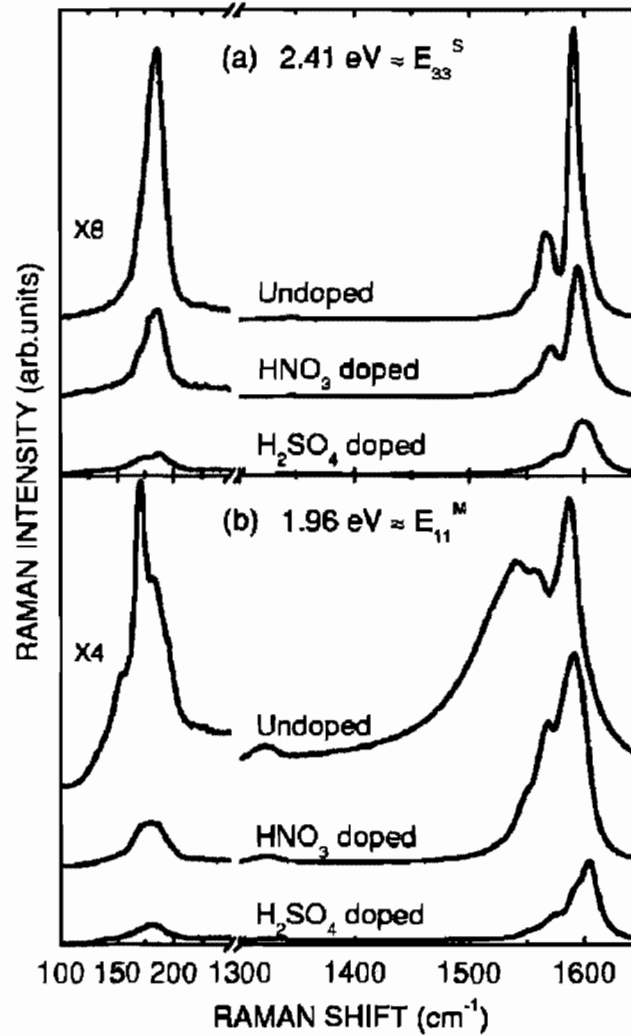


Figure II.1.10 : Suivi Raman du dopage *p* de nanotubes PLV à 2.41 eV (a) et à 1.96 eV (b). D'après Zhou et coll. [37]

## 2. Synthèse du sel et préparation de la solution polyélectrolyte de nanotubes

Nous présentons dans une première partie les différentes sources de nanotubes utilisés au cours de nos travaux. Nous résumons ensuite la préparation de la solution de nanotubes polyélectrolytes.

### 2.1. Présentation des différentes sources de nanotubes de carbone étudiés

Les solutions polyélectrolytes de nanotubes de carbone réduits ont été préparées à partir de trois sources de nanotubes monofeuillets (SWNT)

- *des nanotubes arc électrique Nanoledge*
- *des nanotubes arc électrique MER*
- *des nanotubes Hipco*

Ainsi les sources de nanotubes sont comparées et l'universalité des effets du dopage peut être montrée pour les nanotubes étudiés.

- *Les nanotubes arc électrique*

Les nanotubes arc électrique sont préparés par l'évaporation à haute température du graphite par un arc électrique établi entre deux électrodes en graphite. Un plasma chaud (environ 6000K) est formé et maintenu entre les deux électrodes, l'anode étant progressivement sublimée. Les espèces carbonées sublimées dans le plasma se recombinent à l'extérieur et se déposent sur la paroi du réacteur. Des catalyseurs variés tels que Ni, Y, Fe, Co sont présents dans l'anode de graphite pour la synthèse des nanotubes monofeuillets. Les conditions de températures à l'intérieur de l'enceinte sont très importantes pour la qualité et la quantité des nanotubes formés. L'utilisation d'un gaz inerte (He, Ar...) à certaines pressions ou le refroidissement du collecteur par eau suivant la géométrie du réacteur employé, permet de contrôler la température.

Les nanotubes arc électrique de la société *Nanoledge* sont récupérés directement dans la colerette (zone autour de la cathode) produite par la sublimation du barreau de graphite. D'après le fournisseur la pureté des nanotubes est de 70% en masse, les impuretés étant

constituées de coques graphitiques et de carbone amorphe. Des études en AFM, en microscopie électronique à balayage (SEM) et à transmission (TEM) réalisées au LCVN (Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux) de l'Université Montpellier II ont montré que la majorité du volume de ces échantillons arc électrique est composée par des nanotubes monofeuillets et la distribution de diamètres des tubes est typiquement de **1.2 à 1.5 nm** [39, 40].

Les nanotubes MER de la société *Mer Corporation* sont aussi produits par la technique arc électrique. La pureté de ces échantillons varie beaucoup, les productions les plus récentes contiennent d'après le fournisseur 10 à 30% en masse de nanotubes monofeuillets, le reste étant constitué de particules de catalyseurs, de coques graphitiques, de carbone amorphe etc.... Les nanotubes produits ont un diamètre compris entre **1.2 et 1.4 nm**.

- *Les nanotubes Hipco*

Les nanotubes Hipco de la société Carbon Nanotechnologies Incorporated (CNI) sont produits par un processus de décomposition catalytique sous haute pression (High Pressure, HiP) de monoxyde de carbone (CO) développé par R. Smalley [41]. Un flux continu de pentacarbonyle de fer ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) et de monoxyde de carbone (CO) est introduit sous une pression de 10 atm dans une enceinte chauffée à 1200°C. Le catalyseur nécessaire à la croissance des tubes monofeuillets est formé *in situ* par la décomposition du gaz précurseur. Le monoxyde de carbone utilisé comme source de carbone pour la croissance des tubes ne se pyrolyse pas à 1200 °C, ce qui permet d'obtenir des nanotubes exempts de toute impureté graphitique. Cependant les échantillons bruts sont purs à 50 % en masse, les impuretés étant sous forme de catalyseur résiduel. Des mesures SEM et TEM montrent que les échantillons Hipco sont quasiment exempts d'impuretés en volume [40]. La distribution de diamètres de ces tubes est large, **de 0.7 nm à 1.3 nm**, ces échantillons se caractérisent donc par la présence de tubes de petits diamètres.

La pureté des échantillons est importante pour interpréter les résultats des mesures de Raman, diffraction de rayons X, spectroscopie de photons X (XPS) ou microscopie à force atomique (AFM). En effet, nous travaillons avec des échantillons de nanotubes non purifiés

et suivant la technique d'analyse utilisée, la réponse des impuretés sera plus ou moins gênante:

- Le carbone amorphe et le graphite ne peuvent être facilement distingués des nanotubes de carbone en XPS.
- Le carbone cristallisé (le nanographite et le graphite) peut avoir une réponse non négligeable par rapport à la réponse Raman non résonnant des nanotubes dopés.

Nous devons prendre en compte ces informations pour l'interprétation des analyses de nos solutions polyélectrolytes de nanotubes de carbone.

## 2.2. Préparation du sel et de la solution polyélectrolyte

Récemment, Pénicaud et coll. ont montré que les sels alcalins de nanotubes de carbone obtenus par la méthode de Petit et coll.[6] se dissolvent spontanément dans des solvants aprotiques polaires pour former des solutions de nanotubes polyélectrolytes [42]. La solution obtenue est thermodynamiquement stable, les sels de nanotubes se dissolvent spontanément et sans fonctionnalisation, ultra-sons ou surfactant. Ainsi la structure des nanotubes n'est pas modifiée, il n'y a ni création de défauts par une fonctionnalisation ni coupure des nanotubes par *sonication*. Cependant, la forme réduite des nanotubes de carbone est sensible à l'air, elle s'oxyde en présence d'oxygène et d'eau. La préparation des sels, leur dissolution et le stockage des solutions doivent donc être faits sous atmosphère inerte. Les sels de nanotubes sont donc préparés en boîte à gants par un procédé de réduction des nanotubes inspiré de la méthode de Petit et coll. [6].

La préparation des sels de nanotubes commence par la formation de radicaux-anions et de contre-ions alcalins dans un solvant polaire anhydre, le tétrahydrofurane THF. Typiquement 1 mmol de naphthalène et un léger excès d'alcalin solide A (Li, Na, K ou Cs) sont placés dans le THF. Le mélange est porté à température de reflux du THF, soit environ 60°C, et laissé sous agitation durant 24h. Dès l'ajout de l'alcalin au mélange THF anhydre /naphthalène, une coloration verte foncée apparaît. Elle est due à la formation du radical-anion du naphthalène en présence des ions alcalins  $A^+$ . Au bout de 24h d'agitation, le solide

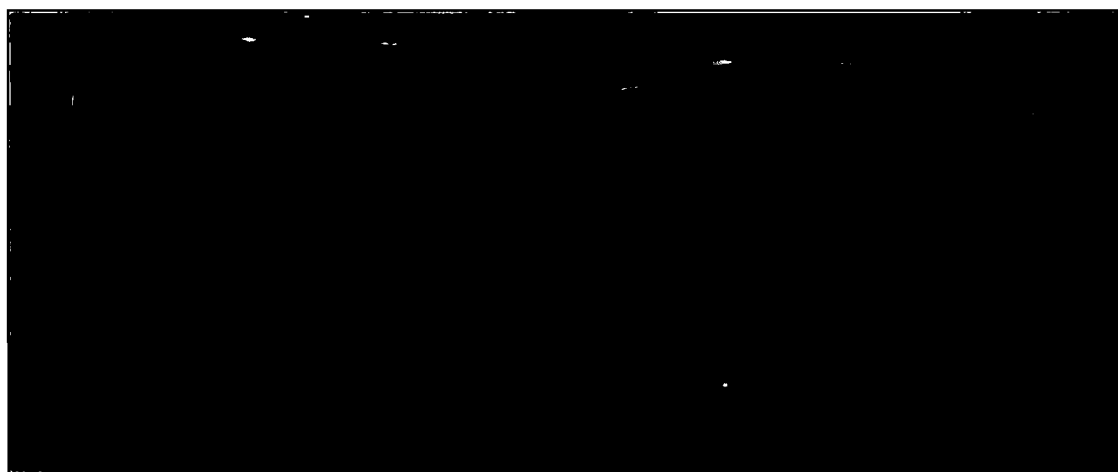
alcalin a complètement réagi, le THF solvate des radicaux-anions naphthalène et des ions alcalins  $A^+$ . Cette solution est filtrée afin d'éliminer les éventuels résidus d'alcalins solides non dissous puis les nanotubes bruts sont rajoutés à la solution. Le mélange est laissé sous agitation une nuit à température ambiante. La mise en contact des nanotubes avec le mélange  $A^+$ /naphthalène $^-$  dans le THF permet le transfert de charges du radical-anion naphthalène $^-$  aux nanotubes. Les nanotubes sont ainsi réduits au potentiel d'oxydoréduction du couple naphthalène/ naphthalène $^-$ . La *suspension* de nanotubes dans le THF est ensuite filtrée sur une membrane PVDF puis les tubes sont rincés avec du THF pur. Par ce rinçage les nanotubes réduits sont débarrassés de l'excès de radicaux-anions et de cations  $A^+$ . Les nanotubes dopés sont ensuite séchés sous vide à température ambiante durant au moins 24 heures. Lorsque le sel obtenu est complètement sec, il est mis en contact sous atmosphère inerte avec un solvant aprotique polaire anhydre (et dégazé). Une dissolution spontanée du sel de nanotubes est observée. Cette dissolution des sels est spontanée dans plusieurs solvants aprotiques polaires tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le diméthylformamide (DMF) [42]. Après une nuit d'agitation des sels dans le solvant à température ambiante, la solution obtenue est centrifugée à 4000 tours/min durant 1 heure. Le surnageant obtenu est homogène et sans flocon. Il constitue la solution polyélectrolyte de nanotubes de carbone réduits (Figure II.2.1). Les nanotubes non dissous forment le centrifugat et la masse de ce centrifugat après séchage permet d'évaluer la concentration en nanotubes dans la solution. Celle-ci varie suivant le type de nanotubes utilisés car la nature et la masse des impuretés varient d'une source de nanotubes à l'autre. Pour exemple, pour une dissolution dans le DMSO, la concentration maximale de la solution varie de 2mg/g pour les nanotubes arc électrique Nanoledge à 0.4mg/g pour les nanotubes Hipco [42].

La solution stockée en boîte à gants est stable au moins 1 an. Cependant, nous avons constaté une oxydation des nanotubes réduits lorsque la solution polyélectrolyte concentrée est diluée avec le DMSO, même sous atmosphère inerte. En effet la solution diluée est moins stable et des agrégats de nanotubes apparaissent parfois lors de la dilution. Cette floculation est d'autant plus importante que le taux de dilution de la solution est important. Est-il possible que des traces résiduelles d' $O_2$  ou de  $H_2O$  dans le DMSO soient à l'origine

de l'oxydation des nanotubes réduits? Pour vérifier ces hypothèses deux tests peuvent être faits. Le premier test consiste à mettre un échantillon de solution polyélectrolyte à l'air. Une floculation est rapidement observée. Le second test consiste à dégazer de l'eau par bullage d'Argon environ 1 heure et d'introduire progressivement de petites quantités d'eau sous atmosphère inerte dans la solution. Même pour des volumes équivalents d'eau et de solution, le mélange reste stable. En revanche dès que le mélange solution polyélectrolyte/eau dégazée est mis à l'air, les nanotubes floculent. La conclusion de ces tests est que la forme réduite des nanotubes est oxydée par l'oxygène et l'eau mais pas par l'eau seule. Ceci peut aisément se comprendre en comparant les potentiels redox des couples en présence. D'après Okazaki et coll. les potentiels redox des nanotubes monofeuillets s'étendent, suivant l'hélicité et le caractère métallique ou semi-conducteur, de -0.4 à +0.7 V (vs. l'électrode standard  $H^+/H_2$ ) [5]. Les potentiels redox des couples  $O_2/OH^-$  (stable si pH basique) et  $O_2/H_2O$  (stable si pH acide) sont respectivement de +0.4 et +1.23 V [43]. Les potentiels redox de ces deux couples sont donc suffisamment élevés pour que  $O_2$  oxyde spontanément la forme réduite des nanotubes.

La solution polyélectrolyte est finalement utilisée telle quelle, c'est-à-dire sous forme liquide, pour la plupart des analyses. Mais dans certains cas, tels qu'en diffraction des rayons X et en spectroscopie de photons X, les mesures ne peuvent être faites que sur des échantillons solides. Les solutions polyélectrolytes ont donc dûes être séchées, tout en essayant de préserver leurs propriétés physico-chimiques (état réduit des nanotubes et arrangement structural des tubes en solution). Le dépôt et le séchage de gouttes de la solution sur un substrat ou la lyophilisation de la solution sont les deux procédés utilisés pour l'étude des solutions polyélectrolytes sous forme solide.

La lyophilisation de la solution de nanotubes polyélectrolytes a été mise au point par Alain Pénicaud au CRPP. La première étape de la lyophilisation consiste à porter la solution à une température inférieure au point de fusion du solvant DMSO, soit en dessous de 16°C. Une fois la solution gelée, le solvant est sublimé par pompage sous vide. L'échantillon ainsi obtenu est un solide poreux, que nous appellerons *aérogel*.



*Figure II.2.1: Photographie de la solution polyélectrolyte NaHipco (gauche) et de nanotubes neutres Hipco (droite) dans le DMSO.*

Le fait d'obtenir un aérogel indique que les nanotubes en solution sont en contact. En effet, s'il n'y avait aucun contact entre les tubes solubilisés, l'échantillon obtenu lors de la lyophilisation serait une poudre de nanotubes. La concentration des solutions polyélectrolytes de nanotubes (de l'ordre du mg/g) correspond à un régime semi-dilué.

Si on définit les molécules de soluté comme des bâtonnets, le régime semi-dilué est obtenu quand un seul bâtonnet occupe le volume de la sphère qu'il définit [44]. Pour un nanotube de longueur  $L$  et de diamètre  $d$ , la concentration est donc :

$$C^* = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{L}{2}\right)^3} \quad (\text{II.2.1})$$

La fraction volumique est donc :

$$\phi^* = \frac{V}{V_T} = \frac{\pi(d/2)^2 \times L}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{L}{2}\right)^3} \approx \frac{d^2}{L^2} \quad (\text{II.2.2})$$

Pour un nanotube de 1  $\mu\text{m}$  de longueur et de 1 nm de diamètre,  $\phi^*$  est de l'ordre de  $10^{-6}$ .

Pour une solution polyélectrolyte concentrée, la concentration massique est de l'ordre du mg/g soit une fraction volumique  $\phi$  de l'ordre de  $10^{-3}$ . La solution polyélectrolyte est donc bien en régime semi-diluée. L'organisation des nanotubes dans l'aérogel est dans ce cas la même que celle en solution concentrée.

### 3. Composition du sel et de la solution de nanotubes polyélectrolytes

#### 3.1. Rappels des résultats antérieurs de la littérature

Différentes techniques ont été utilisées pour déterminer la composition des sels de nanotubes de carbone. Des analyses de spectrométrie de masse et de thermogravimétrie [42] et de diffraction de neutrons [45] ont montré que les sels de nanotubes sont des ternaires composés de nanotubes, d'ions alcalins et de THF (Figure II.3.1). Il n'est pas surprenant que des molécules de THF soient présentes dans le réseau de nanotubes des sels.



En effet le THF est une base de Lewis qui stabilise le cation alcalin, lui-même acide de Lewis.

Des analyses élémentaires de Pénicaud et coll. sur les sels de nanotubes ont permis de déterminer la stœchiométrie  $A(\text{THF})_n\text{C}_{10}$ , ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) soit un transfert de charges des alcalins aux nanotubes de 1 électron pour 10 carbones (Figure II.3.1) [42]. Cette concentration de charges est inférieure à celle calculée par Jouguelet et coll. [7] sur des échantillons préparés par une méthode similaire. En effet, Jouguelet et coll. ont réalisé des mesures d'absorption optique pour déterminer le changement de concentration du radical-anion naphthalène<sup>-</sup> dans le THF durant le dopage des nanotubes. Ils ont utilisé ce changement de concentration comme indicateur du nombre d'électrons transférés aux nanotubes et ont en déduit une stœchiométrie de 1 électron pour 6 atomes de carbone, soit 1 cation alcalin  $\text{Li}^+$  pour 6 carbones des nanotubes ( $\text{LiC}_6$ ) [7]. La différence entre cette stœchiométrie et celle obtenue par les mesures d'analyse élémentaire de Pénicaud et coll. provient sans doute du fait que ces résultats sont obtenus par deux techniques différentes. Par la première technique, le nombre d'électrons transféré aux nanotubes est mesuré in-situ durant le dopage et est comparé à la quantité de nanotubes mis en contact avec les radicaux-anions. En revanche par la seconde technique (analyse élémentaire) la stœchiométrie est déduite de la concentration atomique des alcalins et des carbones mesurée après le dopage sur le sel de nanotubes réduits.

La solution polyélectrolyte de nanotubes Nanoledge dissous dans le DMSO a aussi été analysée en spectroscopie d'absorption par Pénicaud et coll. [42]. Les spectres montrent une absence des bandes d'absorption des nanotubes attendues à 700, 1000 et 1750 nm. Ces bandes correspondent aux transitions optiques  $E_{11}(\text{met})$ ,  $E_{22}(\text{SC})$  et  $E_{11}(\text{SC})$  entre les singularités de Van Hove de la structure électronique des nanotubes arc électrique. Cette absence des bandes d'absorption, déjà observée pour les sels de nanotubes par Petit et coll. [6] (Figure II.1.3) confirme le dopage n des nanotubes en solution polyélectrolyte.

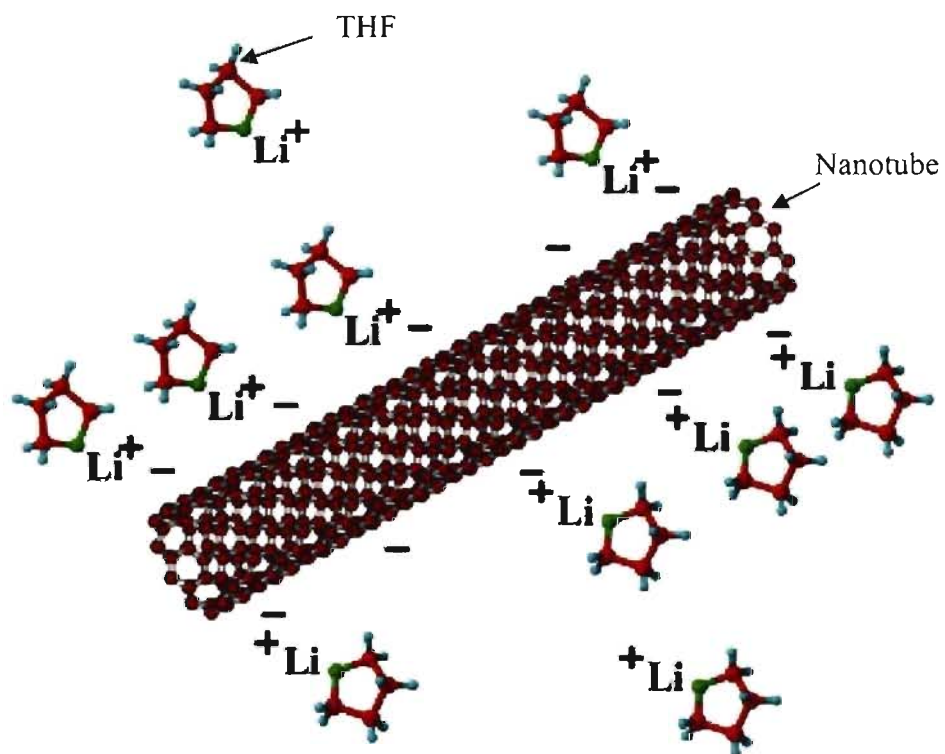


Figure II.3.1 : Schématisation d'un nanotube monofeuillet dopé n, entouré d'une couche de cations  $\text{Li}^+$  et de molécules de THF. D'après Pénicaud et coll. [42].

## **3.2. Etude des solutions de nanotubes par spectroscopie de photons X (XPS)**

Le but de l'étude des solutions de nanotubes polyélectrolytes par XPS est de comparer la réponse de trois types d'échantillons, les nanotubes bruts, les nanotubes réduits et les nanotubes oxydés, de mettre en évidence le transfert de charges des alcalins aux tubes et d'évaluer quantitativement le taux de dopage des nanotubes solubilisés.

### **3.2.1. Présentation de la spectroscopie des photons X**

La spectroscopie XPS consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photoémis sous l'effet de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monoénergétique de photons X (Figure II.3.2) [46]. On peut décrire la photoémission dans un solide comme la succession de trois types de processus distincts :

- A la première étape, un électron d'un niveau lié est photoexcité à un niveau libre. Ce processus dépend essentiellement de la section efficace de photo-ionisation.
- A la seconde étape, l'électron est transféré vers la surface à travers le solide. Au cours de ce transfert, si l'électron ne subit aucun choc inélastique et arrive à la surface avec son énergie cinétique initiale  $E_C$ , alors il contribue au pic photoélectrique. Si l'électron subit un choc inélastique, donc une perte quantifiée d'énergie, il arrive à la surface avec l'énergie  $(E_C - \Delta E)$ . Il contribue alors aux différents pics de perte. Si l'électron subit de façon aléatoire plusieurs chocs inélastiques, il devient un électron secondaire et contribue au fond à basse énergie cinétique. Les interactions inélastiques à l'origine des pertes d'énergie peuvent être des interactions électron-phonon, électron-électron ou électron-plasmon. Enfin, l'électron peut être absorbé dans le solide et ne jamais atteindre la surface.
- Lors de la troisième étape, l'électron non absorbé franchit la surface de l'échantillon.

Si  $E_L$  est l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la relation de conservation de l'énergie :

$$E_L = h\nu - E_C$$

où  $h\nu$  est l'énergie excitatrice fixée et  $E_C$  est l'énergie cinétique mesurée du photoélectron émis.

La spectroscopie des photons X est utilisée pour obtenir des informations sur les éléments, les liaisons chimiques et identifier les différents composés chimiques à la surface d'un échantillon. C'est une technique d'analyse dite de surface car elle fournit des informations limitées aux toutes premières couches atomiques dans l'épaisseur de l'échantillon (quelques angströms à quelques centaines d'angströms). Tous les éléments chimiques sont détectables en XPS mis à part l'hydrogène et l'hélium et tous les échantillons solides, isolants ou conducteurs, peuvent être étudiés. C'est une méthode simple d'identification des caractéristiques principales des états électroniques occupés des atomes. La XPS permet de sonder la structure électronique sur une large gamme d'énergie incluant les niveaux de cœur. La XPS des niveaux de cœur est utilisée pour étudier la structure atomique locale alors que la XPS des bandes de valence permet de caractériser les états électroniques étendus.

Tout électron des couches électroniques de cœur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à  $h\nu$  peut être extrait, ce qui permet d'accéder au diagramme des énergies électroniques. Le spectre des énergies de liaison des électrons de cœur est spécifique d'un atome ce qui conduit à son identification et à son dosage dans un composé donné. Le déplacement chimique des niveaux de cœur, (*shift*), est sensible à l'environnement chimique de l'atome et fournit des informations sur son état chimique dans le matériau analysé. La distribution en énergie des électrons participant aux bandes de valence renseigne sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du matériau. En se rapportant à la position des bandes d'un élément pur pris comme référence, la mesure du *shift* des bandes XPS apporte des informations par exemple sur les degrés d'oxydation des éléments ou le type de liaisons chimiques formées par les atomes. En particulier nous verrons que le *shift* des bandes C1s des nanotubes de carbone permet l'estimation du taux de dopage des tubes.

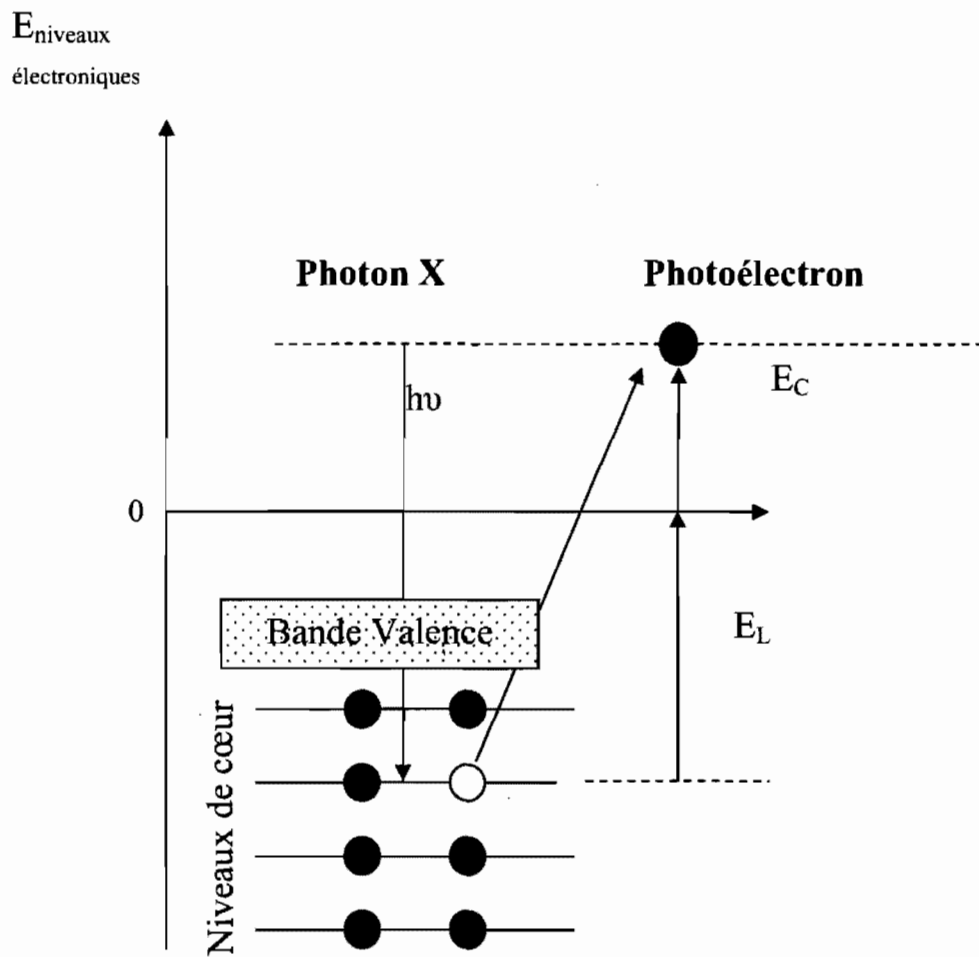


Figure II.3.2: Schéma de principe de la spectroscopie de photons X

### 3.2.2. Rappel bibliographique des études XPS des nanotubes de carbone monofeuillets.

Suzuki et coll. [47] ont réalisé une étude comparative en XPS sur du graphite et des faisceaux de nanotubes purifiés. La comparaison de la bande de niveaux de cœur C 1s des nanotubes de carbone et du graphite montre une bande large et asymétrique pour les nanotubes (largeur à mi-hauteur FWHM=0.58 eV) contre une bande asymétrique mais plus étroite, pour le graphite (FWHM=0.32eV). Cet élargissement de la bande C 1s des nanotubes de carbone monofeuillets est aussi rapporté par Petaccia et coll. [48]. Un *fit* de type Doniach-Sunjic [49] à deux composantes convoluées par une gaussienne permet d'attribuer deux énergies de liaison pour la bande C 1s des nanotubes, une à  $284.41 \pm 0.02$  eV et une autre à  $284.57 \pm 0.02$  eV (Figure II.3.3.b).

L'élargissement de la bande C 1s des nanotubes par rapport au graphite est expliqué par la densité électronique à proximité du niveau de Fermi, plus forte pour les nanotubes métalliques que pour le graphite. Lorsque les photons X bombardent l'échantillon, des trous sont créés dans les niveaux de cœur des atomes à cause de l'émission de photoélectrons. Ces trous agissent comme des potentiels d'écrantage à longue portée pour les électrons. Les trous créés génèrent des paires électrons-trous de faible énergie et de moment relatif important, appelées électrons *shake-up*. Ces électrons *shake-up* sont d'autant plus nombreux que la densité électronique est grande à proximité du niveau de Fermi, d'où la forte asymétrie des bandes d'émission des métaux. [50].

Dans un échantillon de nanotubes de carbone, il y a un grand nombre de tubes métalliques et semi-conducteurs. Le spectre de photoémission C 1s des nanotubes de carbone a donc une asymétrie plus large que celui du graphite à cause du plus grand nombre d'excitations *shake-up* créées dans les nanotubes [51-52].

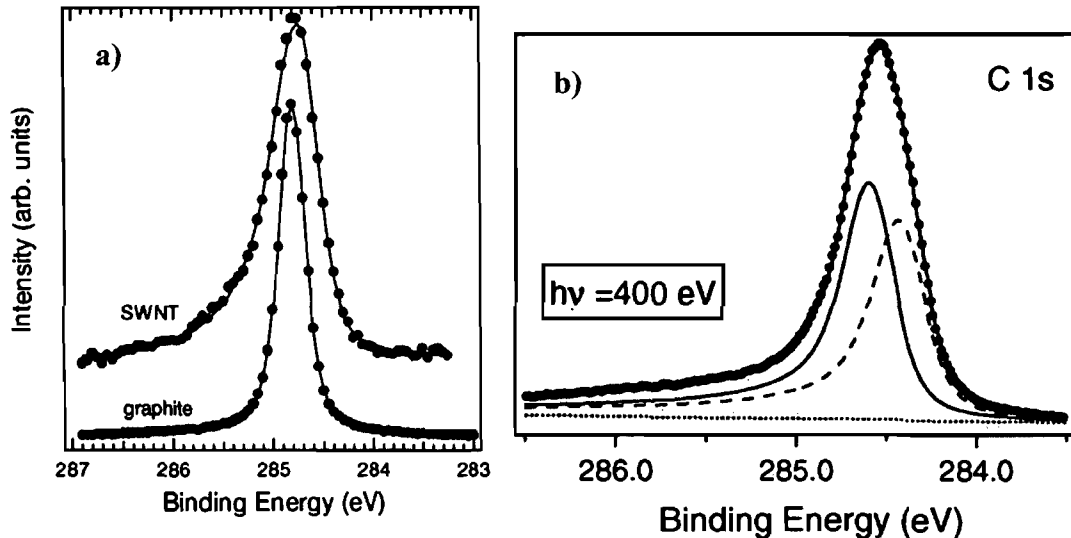


Figure II.3.3: Spectre de photoémission X du niveau de cœur C 1s. a) Comparaison de la bande C 1s d'un faisceau de nanotubes de carbone et du graphite [47]. b) bande C1s de nanotubes : les points noirs représentent le spectre expérimental et les lignes sont les composantes du fit Doniach-Sunji [48-49]

Des travaux de la littérature montrent que la XPS permet de sonder le dopage des nanotubes à travers le *shift* et la largeur de la bande C 1s. L'*upshift* en énergie et l'élargissement de la bande C 1s des nanotubes dopés par des alcalins sont interprétés comme des preuves du transfert de charges des alcalins aux nanotubes [52-53]. Sindona et coll. ont montré par des calculs une augmentation des excitations *shake-up* après le transfert de charges.

Larciprete et coll. ont fait une étude systématique du *shift* de la bande C 1s pour un film de nanotubes dopés in-situ avec des vapeurs de Li [53]. Cette étude est la seule trouvée dans la littérature qui présente la variation du *shift* de la bande C 1s des nanotubes pour différents taux de dopage alcalin des nanotubes. La concentration des échantillons est estimée par les rapports des aires intégrées de Li 1s ionisé et de C 1s, pondérées chacune de leur section efficace de photo-ionisation (Figure II.3.4). Les mesures montrent qu'il y a une variation quasi-linéaire du *shift* de la bande C 1s en fonction du taux de dopage des tubes [53]. Pour un taux de dopage Li/C= 0.06, la bande C 1s est déplacée de 0.26 eV. Des valeurs

similaires ont été rapportées pour le déplacement du niveau de Fermi des nanotubes dopés au lithium par réactions redox [7] cependant un taux de transfert de charges plus important a été rapporté par Rauf et coll. [54] pour des nanotubes dopés au potassium. En effet, Rauf et coll. [54] ont fait une étude similaire à celle de Larciprete et coll. sur des nanotubes dopés au potassium et ont mesuré un *upshift* de la bande C1s de 0.8 eV pour un taux de dopage K/C de 0.067. En comparant les données de Rauf [54] et Larciprete [53], nous constatons que le nombre d'électrons transférés sur les nanotubes par un potassium est trois fois supérieur à celui transféré par un lithium. Ceci est interprété par Larciprete et coll. comme étant dû au caractère covalent de l'interaction Li-C qui réduit le transfert de charge du lithium à l'atome de carbone [53]. *Ces études montrent donc qu'il est possible d'évaluer quantitativement le taux de dopage alcalin des nanotubes à partir du shift de la bande XPS C 1s.*

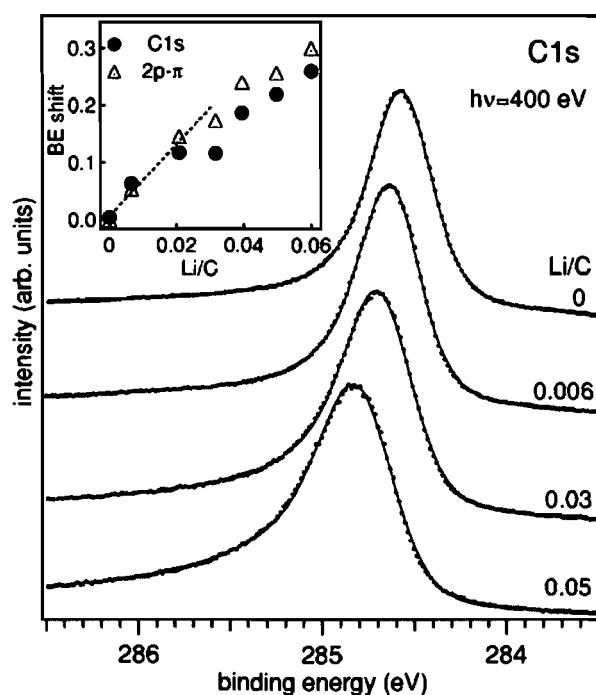


Figure II.3.4: Spectres C 1s expérimentaux (points) et fits (lignes) d'un film de nanotubes bruts (spectre du haut) puis dopés au Li (à partir du 2<sup>ème</sup> spectre du haut vers le bas de 0.006 à 0.05). L'insert présente le shift de l'énergie de liaison du pic C 1s et de la bande 2p-π en fonction du taux de dopage Li/C. Larciprete et coll. [53]



### 3.2.3. Présentation des mesures expérimentales

Les mesures de photoémission XPS ont été réalisées en collaboration avec Suzie Poulin du laboratoire d'analyse de surface de l'école Polytechnique de Montréal.

Un système Escalab MKII de VG Scientific à double anode Mg et Al est utilisé avec la radiation  $MgK\alpha$  d'une énergie de 12 keV de largeur à mi hauteur de 0.7 eV. La source est réglée à une puissance de 216 Watts (courant d'émission de 18 mA). La pression dans la chambre d'analyse est maintenue à moins de  $1 \times 10^{-9}$  Torr. L'utilisation d'une fente de 15 mm x 6 mm à la sortie de l'analyseur hémisphérique permet d'étudier une surface couvrant 3 mm x 2 mm sur l'échantillon. Un angle de sortie des photoélectrons de  $0^\circ$  permet de sonder une épaisseur d'une soixantaine d'Angströms. Ces conditions expérimentales sont maintenues constantes tout au long de l'analyse.

Deux sources de nanotubes de carbone monofeuillets sont utilisées :

- *Des nanotubes Hipco* : des flocons de tubes bruts, une solution de nanotubes réduits NaHipco et une solution oxydée à l'air ont été analysés.

Les nanotubes bruts n'ont pas subi de préparation préalable à la mesure, un gros agrégat de tubes a simplement été collé sur un substrat silicium couvert d'une monocouche d'or (Si/Au). Pour les solutions NaHipco, une préparation préalable à la mesure a été nécessaire. En effet nous avons dû trouver un moyen de solidifier la solution pour l'analyse XPS. Au moment de ces analyses XPS la lyophilisation de la solution n'avait pas encore été mise au point, nous avons donc utilisé la méthode dite de *solution séchée*. Cette méthode consiste à déposer, en boîte à gants, une goutte de solution polyélectrolyte de nanotubes réduits sur deux morceaux de substrat Si/Au. La goutte déposée est séchée une journée dans la boîte à gants. Une des solutions séchées est sortie de la boîte à gants et laissée encore un jour à l'air afin d'oxyder les nanotubes et d'obtenir la solution séchée oxydée.

- *Des nanotubes arc électrique MER bruts, un aérogel de tubes réduits KMER et aérogel KMER oxydé :*

Ces échantillons ont été analysés en XPS postérieurement à la mise au point de la lyophilisation des solutions, nous avons donc pu analyser des aérogels. Des nanotubes bruts et des morceaux d'aérogels sont collés sur des substrats Si/Au, sous atmosphère inerte. Comme pour l'échantillon NaHipco oxydé, un morceau d'aérogel est sorti de la boîte à gants et laissé à l'air 24h afin d'oxyder les tubes réduits.

Une des principales contraintes pour l'analyse XPS d'échantillons préalablement dopés est l'obligation de les maintenir sous atmosphère inerte pour le transfert dans le spectromètre. Il est indispensable d'utiliser une chambre de transfert étanche or ces chambres sont rarement disponibles. La seule chambre que nous ayons trouvée est celle du système XPS ESCALAB de l'Ecole Polytechnique de Montréal, c'est la raison pour laquelle nous avons fait nos mesures sur ce spectromètre au lieu d'un synchrotron avec lequel nous aurions eu une meilleure résolution.

Des mesures en profondeur ont été tentées, afin d'éviter les impuretés éventuellement déposées en surface, en pulvérisant la surface de l'échantillon à 1 keV avec du gaz Ar. Cette technique, suivant le temps de pulvérisation, permet de retirer des couches d'épaisseur variant de 1 à 10 nm (voire plus). Cette pulvérisation rend toutefois amorphe l'échantillon et détruit les nanotubes de carbone. Nous avons donc renoncé à pulvériser nos échantillons préalablement aux mesures.

L'analyse XPS débute par l'identification des différentes espèces présentes dans l'échantillon, par un spectre de survol. Ce survol est obtenu en balayant l'énergie de l'analyseur de 0 à 1200 eV en énergie de liaison (B.E.) avec un pas de 1.0 eV. Un spectre de haute résolution est ensuite mesuré pour chacun des éléments chimiques désignés avec un balayage d'environ 20 eV et un pas de 0.7 eV autour du pic de l'élément.

L'échelle d'énergie est corrigée par rapport au pic Au 4f, du substrat Si/Au à 83 eV. Cette pratique permet de compenser le décalage des énergies de liaison dû aux effets de charges. En effet lors de la mesure, les charges positives créées au sein de l'échantillon et résultant de la photo-ionisation ne sont pas complètement neutralisées par les électrons présents dans l'échantillon et par les électrons secondaires le frappant. Il en résulte que la surface des

nanotubes est portée à un potentiel atteignant quelques volts, ce qui a pour effet de diminuer l'énergie cinétique des photoélectrons. Il est donc nécessaire de corriger cet effet pour obtenir des valeurs correctes. Nous devons signaler que les spectres de haute résolution présentés n'ont pas été déconvolués de la fonction d'appareil du système XPS utilisée. Il n'est donc pas possible de comparer quantitativement la largeur à mi-hauteur (FWHM) des bandes XPS des spectres expérimentaux aux données de la littérature obtenues avec d'autres systèmes de mesures tels que le synchrotron. Cependant, les *fits* permettent de déterminer les composantes des bandes et d'estimer des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de 1.5 eV et des résolutions en énergie sur la position des pics de l'ordre de 0.01eV.

### 3.2.4. Présentation des résultats et discussion

La figure II.3.5 présente deux spectres de survol typique d'un échantillon Hipco brut (spectre noir) et d'une solution séchée de nanotubes de carbone réduits NaHipco (spectre bleu). Il est aisé d'identifier la bande C 1s, la bande O 1s commune aux deux spectres et la bande du sodium Na 1s présente uniquement dans l'échantillon réduit. On note aussi la présence d'oxygène dans l'échantillon brut qui provient probablement d'oxygène adsorbé aux sites de défauts des nanotubes bruts. Cet oxygène est aussi retrouvé dans la solution séchée. On pourrait penser qu'une part de cet oxygène provient du solvant DMSO utilisé pour la dissolution des nanotubes polyélectrolytes. Cependant, aucune trace de soufre S 2p<sup>3/2</sup> à 165.5 eV (bande du soufre dans le DMSO) n'a été mesurée pour les échantillons de solutions séchées. Les atomes du DMSO ne contribuent donc pas aux spectres XPS mesurés et l'oxygène mesuré ne provient pas du DMSO. On note en outre la présence d'iode I 3d<sup>5/2</sup> sur le spectre de la solution polyélectrolyte. Il provient sans doute d'une contamination de l'échantillon lors de son introduction dans la chambre de mesure XPS. Les autres pics non identifiés sont probablement des pics d'émission Auger.

La bande C 1s des échantillons a été mesurée afin de mettre en évidence l'évolution de l'allure et du déplacement en énergie de liaison de cette bande en fonction du taux de dopage des échantillons de nanotubes. La figure II.3.6 présente les spectres C 1s mesurés sur les échantillons Hipco (a) et MER (b). Pour chaque source de nanotubes, plusieurs échantillons ont été analysés : l'échantillon brut, la solution polyélectrolyte de nanotubes réduits et la solution polyélectrolyte de nanotubes réduits puis oxydés à l'air. Les bandes C 1s mesurées sur les nanotubes bruts, Hipco et MER (Figure II.3.6, spectres noirs) présentent un profil asymétrique avec un maximum d'intensité à 284.6 eV. La forte asymétrie de la bande C 1s indique la présence de nanotubes de carbone dans les échantillons [47]. Cependant les échantillons étant non purifiés, des impuretés de carbone amorphe et de graphite peuvent aussi contribuer à la bande C 1s mesurée.

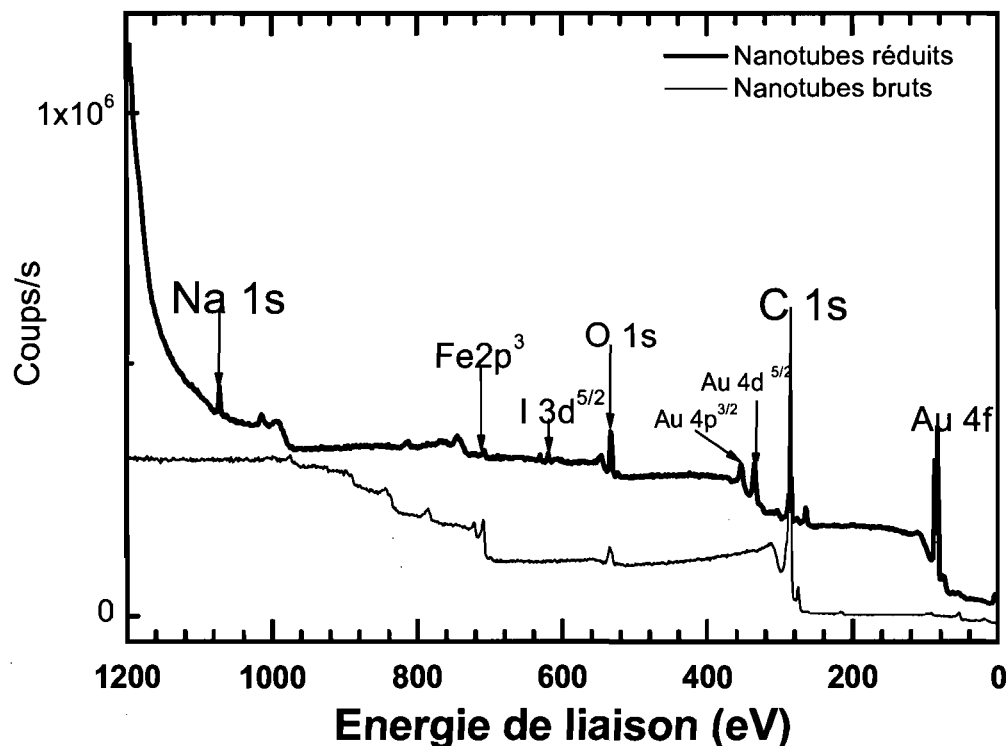


Figure II.3.5: Spectres XPS de survol de nanotubes de carbone Hipco bruts (trait noir du bas) et de la solution polyélectrolyte NaHipco séchée (trait bleu du haut).

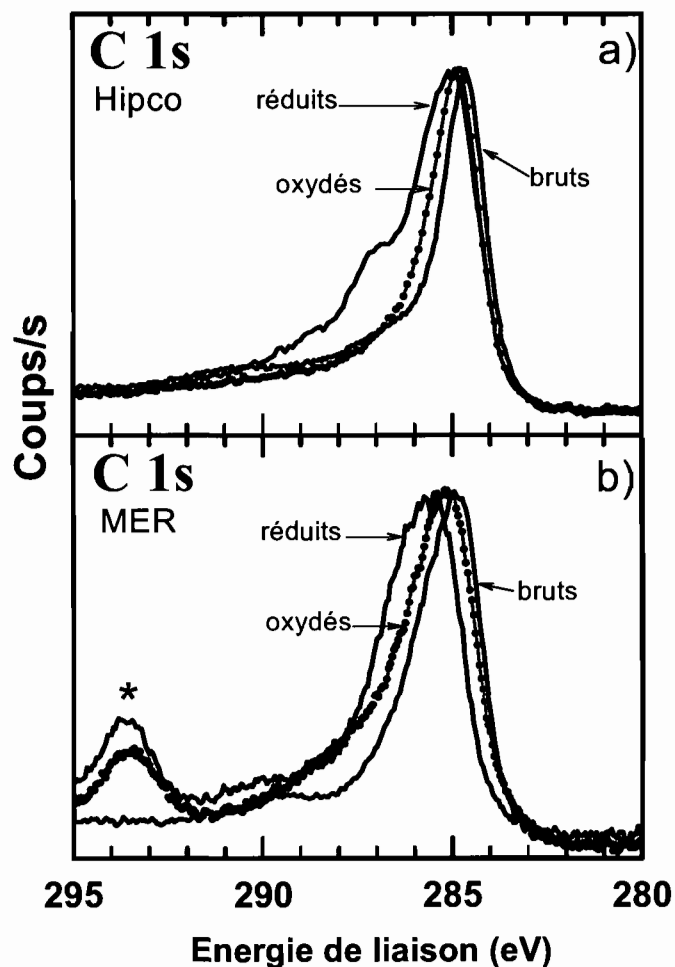


Figure II.3.6 : Spectres de photoémission des nanotubes de carbone, bande C 1s.  
a) Nanotubes **Hipco** bruts (noir), solution séchée NaHipco (bleu) et solution séchée NaHipco oxydée (vert). b) Nanotubes **MER** bruts (noir), aérogel KMER (bleu) et aérogel KMER oxydé (vert). L'étoile indique la bande K  $2p^{3/2}$ .

La comparaison des spectres C 1s des échantillons nanotubes bruts, réduits et oxydés permet de constater des similitudes pour les deux sources de nanotubes de carbone, Hipco et MER (Tableau II.3.1):

- un déplacement vers les fortes énergies de liaison, *upshift* de la bande C 1s des nanotubes réduits par rapport aux nanotubes bruts : 0.3 eV pour les nanotubes Hipco et 0.8 eV pour les tubes MER.
- Un élargissement de la bande C 1s aux fortes énergies de liaison dans le cas des nanotubes réduits par rapport aux tubes bruts. La bande C 1s de l'échantillon NaHipco présente un épaulement marqué à 287 eV.
- Les nanotubes réduits puis réoxydés à l'air ont une bande C 1s déplacée vers les faibles énergies de liaison, à une énergie intermédiaire entre l'état brut et l'état réduit. De plus l'oxydation provoque aussi une diminution de la largeur de C 1s.

Le tableau II.3.1 récapitule les énergies de liaisons de la bande C1s des différents échantillons.

C 1s (eV)				
Echantillons	Hipco		MER	
	$E_L$ (eV)	FWHM (eV)	$E_L$ (eV)	FWHM (eV)
<b>Brut</b>	284.6	1.30	284.6	1.43
<b>Oxydé</b>	284.8	1.34	284.9	1.57
<b>Réduit</b>	284.9	1.60	285.4	1.60

Tableau II.3.1 : Energies de liaison ( $E_L$ ) et largeur à mi-hauteur (FWHM) de la composante la plus intense de la bande du carbone C 1s des nanotubes bruts, réduits et oxydés après réduction. L'échantillon Hipco réduit est dopé au sodium (NaHipco) et l'échantillon MER est dopé au potassium (KMER).

Les données XPS montrent des shifts et des élargissements de la bande C 1s des nanotubes. Ces modifications sont cohérentes avec les données de la littérature et indiquent des transferts de charges sur les nanotubes. L'épaule importante de la bande C 1s de l'échantillon NaHipco rappelle celle de la bande C 1s du graphite dopé au potassium à saturation, KC<sub>8</sub>, observé par Bennich et coll. [55]. On peut donc supposer que ce profil C 1s de l'échantillon NaHipco est probablement le signe du dopage de cet échantillon. Il faut noter que cet épaule pourrait aussi être attribué à du carbone C 1s du THF qui est présent autour des nanotubes dans les sels. Les carbones C 1s du THF ont une énergie de liaison autour de 287.2 et 288.3 eV [56]. Cependant lors de la dissolution des sels dans le DMSO, il est difficile de savoir si des molécules de THF sont toujours autour des nanotubes. Il est probable que le THF soit complètement solubilisé par le DMSO et n'entoure plus les tubes.

Le transfert de charges des nanotubes peut être quantifié. Il est possible de calculer des taux de dopage à partir des pourcentages atomiques tirés de l'analyse XPS des échantillons de solution de séchée NaHipco et d'aérogel KMER. Cependant cette approche intègre aussi le signal des impuretés déposées à la surface des échantillons. Comme expliqué précédemment, il n'a pas été possible de pulvériser une couche de quelques nanomètres pour éliminer les éventuelles impuretés comme c'est le cas pour une surface classique. L'analyse quantitative est donc limitée à la comparaison des *shifts* des bandes C 1s à ceux référencés dans la littérature. Pour estimer le taux de transfert de charges de l'échantillon aérogel réduit KMER, l'étude de Rauf et coll. [54] est choisie comme référence, car le même alcalin est utilisé pour doper les nanotubes. En s'appuyant sur ces données on en déduit que pour l'échantillon aérogel KMER, l'*upshift* de 0.8 eV mesuré pour la bande C1s de l'échantillon KMER est dû à un transfert de charge du système naphthalène/potassium aux nanotubes avec un taux de dopage K/C de 0.067. Si on fait l'hypothèse d'un transfert de charges complet du potassium au carbone, comme ceci a été rapporté dans la littérature par les travaux de Suzuki et coll. [3] et de Liu et coll. [61], alors le taux d'électrons transférés pour l'échantillon KMER est de **1 électron pour 15 carbones**. Ce taux est inférieur à celui estimé par Pénicaud et coll. [42], soit 1 électron pour 10 carbones, pour des sels de nanotubes dopés au sodium par réduction chimique.

L'autre échantillon de nanotubes réduits que nous avons étudié est l'échantillon NaHipco. Un déplacement de 0.3 eV est mesuré pour la bande C 1s des nanotubes de cet échantillon (voir Tableau II.3.1). Pour estimer le taux de dopage de l'échantillon NaHipco à partir du déplacement de la bande C 1s, il faudrait comparer nos données à celles de la littérature. Or nous n'avons pas trouvé d'étude XPS sur le déplacement de la bande C 1s des nanotubes de carbone dopés au sodium. Nous avons donc comparé nos données à celles de la littérature obtenues pour des nanotubes dopés au potassium [54] plutôt qu'au lithium [53]. En effet comme expliqué précédemment, le caractère covalent de l'interaction lithium-carbone empêche le transfert de charges complet de l'alcalin au nanotube. Nous faisons l'hypothèse que le même transfert de charges de l'ion alcalin aux nanotubes est obtenu avec le sodium et le potassium. En s'appuyant sur les travaux de Rauf et coll. [54] on en déduit que pour le déplacement de 0.3 eV de la bande C 1s de l'échantillon NaHipco, le taux de dopage de cet échantillon est  $\text{Na/C} = 0.025$  (1 Na/40 C), soit 1 électron pour 40 carbones. Ce taux de dopage est bien inférieur à celui estimé pour l'échantillon KMER. Ceci est surprenant, car le même mode de réduction chimique a été utilisé pour doper les nanotubes Hipco de l'échantillon NaHipco et les nanotubes MER de l'échantillon KMER. Il est possible que l'écart entre les taux de dopage estimés soit dû à des transferts de charges différents du sodium aux nanotubes par rapport au potassium. Il est aussi possible que l'échantillon NaHipco ait été partiellement oxydé.

A titre indicatif, si nous calculons le taux de dopage de l'échantillon NaHipco à partir des données de Larciprete et coll. [53] sur des nanotubes dopés au lithium, alors nous trouvons pour un déplacement de la bande C 1s de 0.3 eV, un taux de dopage  $\text{Na/C} = 0.06$  soit 1Na/14C. Bien que ce taux soit similaire au taux estimé pour l'échantillon KMER, il est fort peu probable qu'on puisse assimiler le transfert de charge du sodium à celui du lithium. Il est donc difficile de conclure sur l'estimation quantitative du dopage de l'échantillon NaHipco.

En résumé, d'après les mesures XPS, l'échantillon aérogel KMER a un taux de dopage de 1 alcalin pour 15 carbones soit **1 électron pour 15 carbones**. Ce taux de dopage est inférieur à celui précédemment évalués par Pénicaud. Il faut rappeler que les mesures de Pénicaud et coll. [42] ont été faites sur des sels de nanotubes réduits alors que les mesures XPS



présentées ici ont été faites sur les tubes réduits puis dissous dans le DMSO. Or, nous savons que lors de la dissolution des nanotubes dans le solvant certains tubes sont oxydés, vraisemblablement à cause de traces résiduelles d'oxygène et d'eau dans le solvant. En outre, nous savons que les échantillons de nanotubes sont non purifiés et que des impuretés de carbone amorphe et de graphite peuvent contribuer à la bande C1s mesurée en XPS. Bien qu'il soit probable que la contribution des nanotubes à la bande C 1s soit majoritaire, les impuretés carbonées participent à l'incertitude sur le taux de dopage des nanotubes en solution que nous avons estimé par XPS.

Enfin l'étude de solutions oxydées à l'air montre une réversibilité du transfert de charges. La bande C 1s d'un échantillon oxydé est clairement différente de celle du même échantillon réduit, elle est déplacée vers les faibles énergies de liaison et il y a une diminution de l'élargissement après l'oxydation. Cependant la signature XPS de l'échantillon brut n'est pas totalement retrouvée (Figure II.3.6 et tableau II.3.1). Est-il étonnant que la bande C 1s de l'échantillon oxydé soit différente de celle de l'échantillon brut? Non, car les alcalins présents autour des nanotubes, même après l'oxydation, modifient leur environnement chimique. Ils provoquent sans doute des interactions inélastiques avec les électrons photoémis et donc ralentissent ces photoélectrons, d'où le recouvrement partiel de la bande C 1s des nanotubes bruts après l'oxydation à l'air. L'oxydation semble donc efficace pour annuler au moins partiellement le déplacement et l'élargissement de la bande C 1s dus au dopage.

***En conclusion, l'analyse par spectroscopie des photons X des solutions polyélectrolytes séchées ou sous forme d'aérogel de nanotubes de carbone permet de mettre en évidence qualitativement et quantitativement le dopage des nanotubes.*** L'élargissement et le déplacement vers les hautes énergies de liaisons de la bande de cœur C 1s sont des indications du transfert de charges du système organo-alcalin vers les nanotubes de carbone et du déplacement du niveau de Fermi. Des informations sur la stœchiométrie des nanotubes en solutions polyélectrolytes sont obtenues à partir du *shift* de la bande C1s. Un taux de dopage AC<sub>15</sub> (A pour alcalin) est obtenu pour des nanotubes dopés au potassium. Ce taux est inférieur en taux d'alcalins à celui donné par Pénicaud et coll. (AC<sub>10</sub>) pour des

sels de nanotubes dopés, ce qui est sans doute dû à une oxydation partielle des nanotubes lors de leur dissolution. En outre, l'étude des nanotubes oxydés à l'air, après leur réduction chimique et leur dissolution, montre la réversibilité du transfert de charges, malgré le recouvrement partiel des caractéristiques de la bande C 1s des nanotubes bruts. Ce recouvrement partiel est probablement dû à la modification de l'environnement chimique des nanotubes.

Pour s'assurer que le taux de dopage de 1 électron pour 15 carbones est bien représentatif du taux de dopage des nanotubes en solution polyélectrolyte, il serait intéressant de le confirmer avec plusieurs échantillons ou avec d'autres techniques d'analyse. Une étude par diffraction des rayons X est actuellement menée au LCVN, pour obtenir la stœchiométrie des échantillons en évaluant la contribution des impuretés carbonées : les diagrammes de diffraction des différentes composantes d'un échantillon de nanotubes, dont les différentes impuretés carbonées, sont simulés numériquement et les simulations des diverses contributions sont additionnées pour reproduire le diagramme expérimental.

Finalement des mesures de bandes de valence des nanotubes par spectroscopie de photons UV (UPS) ont été entreprises, mais la faible résolution de l'appareil utilisé, Escalab MKII de VG Scientific muni d'une lampe à décharge He I, n'a pas permis d'exploiter les mesures.

## **4. Structure des sels et exfoliation en solution**

### **4.1. Rappel des résultats antérieurs de la littérature**

Il a été montré que la plupart des nanotubes de carbone monofeuillets forment des faisceaux constitués de quelques dizaines de tubes arrangés en réseau hexagonal [57-58] et liés par des interactions de type van der Waals. L'espace interstitiel des faisceaux et l'intérieur des tubes (dans le cas de tubes ouverts aux extrémités) peuvent être occupés par des intercalants [59].

La structure des nanotubes de carbone dopés aux alcalins a souvent été étudiée. Il a été prédit que des atomes alcalins potassium intercalés dans les sites interstitiels ne modifient

pas la taille du faisceau de nanotube mais induisent des contraintes sur la paroi des tubes pour le taux de dopage  $KC_{10}$ . [60]. Des résultats contradictoires ont été prédits par Jo et coll. car ils indiquent plutôt une dilatation du réseau des tubes sans déformation de la paroi des tubes jusqu'au niveau d'intercalation  $KC_4$  [8]. Liu et coll. [61] ont étudié par diffraction d'électrons [62] de nanotubes dopés avec différents alcalins en phase vapeur et ont suivi l'évolution de la raie de diffraction du plan (10) du réseau de nanotubes, raie principale entre 0.4 et 0.5  $\text{\AA}^{-1}$  (Figure II.4.1). Ils ont montré que la diminution de l'intensité et le déplacement vers les petits vecteurs d'onde de la raie (10) sont d'autant plus importants que le taux de dopage des tubes est grand. Ils ont aussi montré que ces changements du diffractogramme sont liés à la taille des atomes alcalins utilisés pour le dopage des tubes. Liu et coll. ont donc conclu que la diminution d'intensité de la raie de diffraction (10) du réseau de tubes et son déplacement vers les petits  $Q$  sont dus au désordre créé par l'intercalation des alcalins dans les faisceaux de tubes. Le désordre est d'autant plus important que la taille des intercalants est grande.

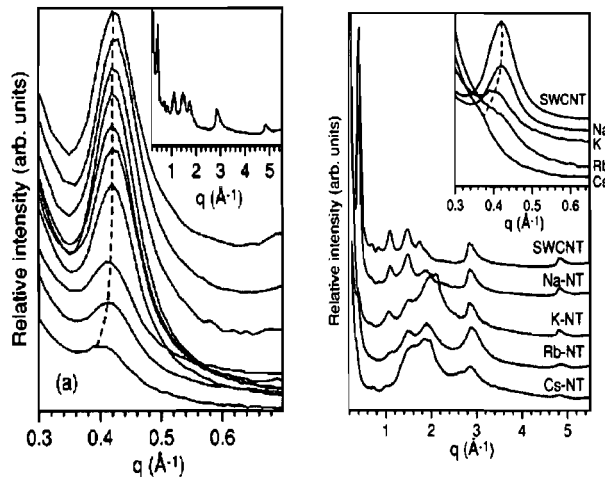


Figure II.4.1 : Diffraction d'électrons de films de nanotubes de carbone dopés aux alcalins à saturation. a) Variation du premier pic de diffraction en fonction du taux de dopage au potassium (croissant du haut vers le bas). Insert: diffractogramme des nanotubes bruts. b) Variation des intercalants alcalins. Insert: agrandissement de la première raie de diffraction. D'après Liu et coll. [61].

Cambedouzou et coll. [45] ont analysé par diffraction de neutrons des sels alcalins de nanotubes de carbone préparés suivant la méthode de Petit et coll. [6]. Leur analyse a montré que les cations alcalins forment une monocouche entourant chaque tube des faisceaux et que des molécules de THF sont intercalées entre les tubes décorés et autour des faisceaux de nanotubes (Figure II.4.2). Les nanotubes de carbone réduits par des solutions de radicaux-anions et de cations alcalins sont donc des composés ternaires  $A(\text{THF})_x\text{C}_y$ . La modélisation des diffractogrammes de neutrons a permis l'obtention de la stœchiométrie  $\text{Li}(\text{THF})\text{C}_{5.88}$ . Cette composition est proche de celle donnée par Jouguelet et coll. [7] et est légèrement supérieure en taux d'alcalins aux valeurs données par Pénicaud et coll. [42]. Les calculs de Cambedouzou et coll. montrent que la structure triangulaire des faisceaux de nanotubes est préservée mais fortement dilatée. Les interactions intertubes sont fortement modifiées par les objets intercalés entre les nanotubes et la dilatation des faisceaux dépend de la taille de l'alcalin. Cette dilatation des faisceaux devrait être utile pour l'exfoliation des faisceaux de nanotubes en solution.

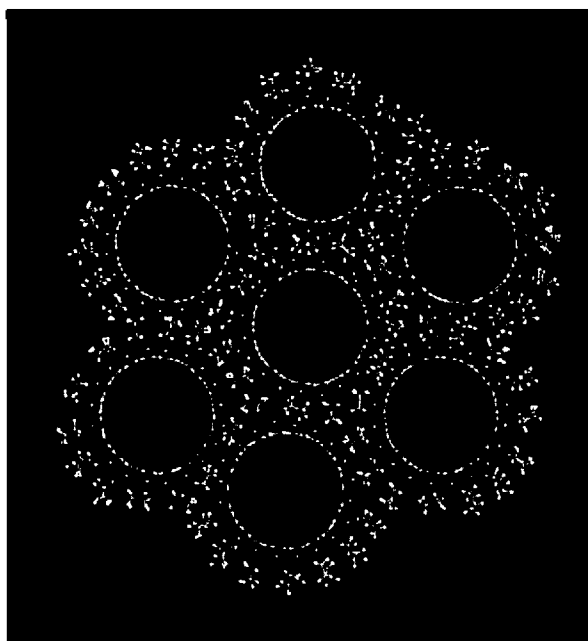


Figure II.4.2: Schématisation d'un faisceau de nanotubes réduits entourés d'une couche d'alcalins (points blancs) et de molécules de THF. D'après Cambedouzou et coll. [45]

## 4.2. Mesures de diffraction des rayons X de nanotubes de carbone : mise en évidence de l'intercalation et de l'exfoliation

### 4.2.1. Informations structurales obtenues par diffraction

La diffraction des rayons X (et des neutrons) est une technique d'analyse structurale des solides cristallisés. Elle permet la caractérisation d'échantillons macroscopiques et la détermination de distances périodiques de l'ordre de l'Angström. Cette technique est sensible à la structure périodique des faisceaux de nanotubes de carbone (Figure II.4.3). La diffraction des nanotubes fournit des informations telles que :

- Le diamètre moyen des nanotubes de carbone
- Le nombre moyen de nanotubes dans les faisceaux
- La distribution de diamètres des faisceaux
- La distance moyenne entre les nanotubes

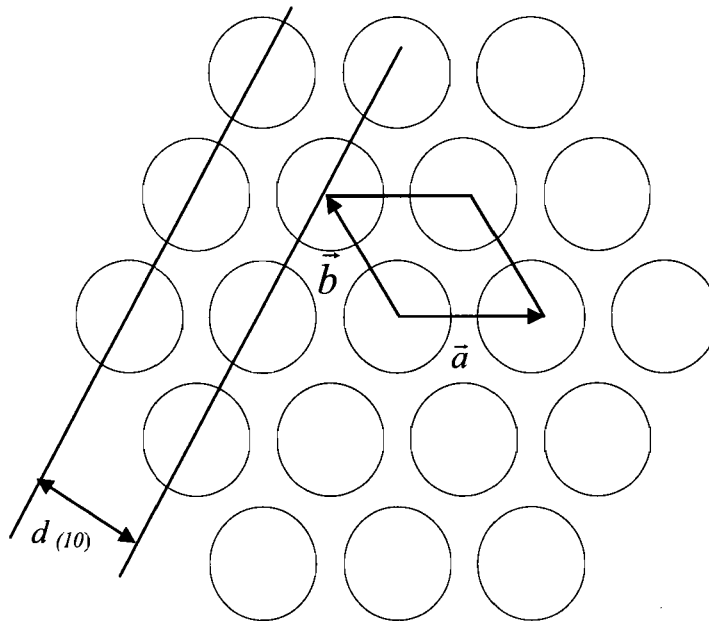


Figure II.4.3: Réseau hexagonal et la maille élémentaire d'un faisceau de nanotubes de carbone.

De nombreuses études de nanotubes monofeuillets en diffraction ont été réalisées et des modèles ont été développés : Thess et coll. ont étudié la structure de faisceaux de nanotubes en modélisant les diffractogrammes X de nanotubes de carbone par des gaussiennes [57]. Cette modélisation des diffractogrammes a été utilisée pour caractériser des échantillons de nanotubes, cependant des différences non négligeables ont été observées entre les paramètres structuraux obtenus par microscopies électroniques ou spectroscopie Raman et les paramètres obtenus pour les mêmes échantillons par les données de diffraction.

Afin de minimiser ces désaccords, Rols *et coll.* ont développé un modèle qui tient compte, contrairement à celui de Thess, de la distribution de diamètres de nanotubes et de la taille finie de faisceaux [63]. Ce modèle que nous utilisons pour étudier nos échantillons permet d'ajuster au mieux les diffractogrammes expérimentaux en se basant sur la position des raies de diffraction des nanotubes.

#### **4.2.2. Présentation des mesures expérimentales**

L'étude par diffraction des rayons X de poudres de nanotubes de carbone a été réalisée au LCVN avec la collaboration de Robert Almairac. L'appareil utilisé est un diffractomètre INEL muni d'un détecteur CPS 120. Les rayons X sont produits par une anticathode Cu, de longueur d'onde  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  sous une tension de 35 kV et un courant de 13 mA. La poudre de nanotubes de carbone est déposée sur le porte-échantillon de Si, sans aucune préparation particulière. Deux sources de nanotubes monoparois ont été analysées, des nanotubes arc électrique et des nanotubes Hipco.

Les diffractogrammes des nanotubes bruts ont d'abord été mesurés et simulés par le modèle de Rols et coll. [63], afin de caractériser les paramètres structuraux des nanotubes en réseau. Les diffractogrammes des sels ternaires de nanotubes arc électrique ont ensuite été mesurés afin de mettre en évidence l'intercalation de molécules de THF et d'alcalins dans le réseau de nanotubes et les modifications du réseau. Enfin les réponses en diffraction de rayons X d'aérogels oxydés de solutions de nanotubes réduits ont été analysées. Elles indiquent la destruction du réseau cristallin des nanotubes et leur exfoliation en solution.

Le modèle de Rols et coll. a été utilisé afin de montrer le caractère universel de la structure de nanotubes dissous en solution, quel que soit l'alcalin utilisé pour le dopage.

### 4.2.3. Poudres brutes: Caractérisation structurale des nanotubes

Les diffractogrammes de rayons X des nanotubes de carbone bruts arc électrique et Hipco, sont présentés à la figure II.4.4.

Les diffractogrammes des deux échantillons présentent des raies de diffraction du réseau cristallin du faisceau de nanotubes entre 0.4 et 2 Å<sup>-1</sup> :

- Le pic le plus intense observé à 0.43 Å<sup>-1</sup> pour l'échantillon arc électrique et à 0.53 Å<sup>-1</sup> pour l'échantillon Hipco, est attribué à la diffraction du plan (10) du réseau hexagonal de nanotubes.
- Le pic peu intense observé à 1.12 Å<sup>-1</sup> pour l'échantillon arc électrique et à 1.2 Å<sup>-1</sup> pour l'échantillon Hipco est attribué à la diffraction du plan (21) du réseau de tubes. Les raies du réseau de nanotubes Hipco sont décalées vers les grands Q par rapport à celles des tubes arc électrique, car le diamètre moyen des nanotubes Hipco est plus petit (1 nm) que celui des tubes arc électrique (1.4 nm). En effet, la norme du vecteur de diffusion  $\bar{Q}$  d'un plan réticulaire (ab) est inversement proportionnelle à la distance réticulaire  $d_{ab}$  associée à ce plan de diffraction, donc au diamètre des tubes formant le réseau :

$$Q_{ab} = \frac{2\pi}{d_{ab}} \quad (\text{II.4.1})$$

Aux petits Q, une remontée en intensité est observée. Elle est interprétée comme étant due à la diffusion aux petits angles des rayons X, causée par le facteur de forme des nanotubes et des autres nanoparticules présentes dans l'échantillon [63]. Le diffractogramme de l'échantillon arc électrique présente un pic peu intense à 1.86 Å<sup>-1</sup>. Ce pic résulte de la diffraction du plan (002) du graphite présent dans l'échantillon et le petit épaulement observé à 1.82 Å<sup>-1</sup> témoigne de la présence d'autres types d'impuretés carbonées telles que des coques graphitiques.

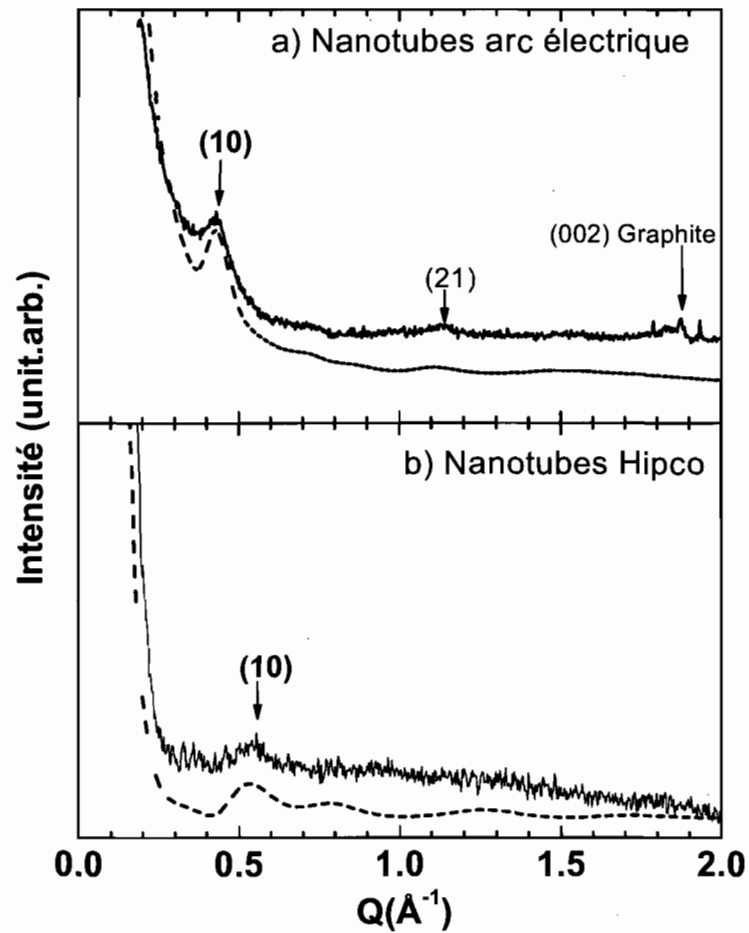


Figure II.4.4 : Diffractogrammes de rayons X de nanotubes bruts. a) Arc électrique Nanoledge : diffractogramme expérimental (trait plein) et modèle calculé (traits tirés). b) Hipco : diffractogramme expérimental (trait plein) et modèle calculé (traits tirés)



Ces pics ne sont pas visibles dans le cas de l'échantillon Hipco à cause du faible rapport signal sur bruit (S/B) de cet échantillon (Figure II.4.4.b). En effet l'échantillon Hipco contient beaucoup d'impuretés de Fer et pas d'impuretés graphitiques et la fluorescence du fer (soustraite du diffractogramme expérimental Hipco de la Figure II.4.4.b) diminue le rapport S/B des nanotubes. De plus, la faible densité de l'agrégat de tubes Hipco analysé par rapport aux tubes arc électrique peut aussi expliquer le plus faible rapport S/B du diffractogramme des tubes Hipco.

Nous rappelons ici brièvement les principales équations de la diffraction de rayons X et de neutrons de poudre et nous aboutissons au modèle de Rols et coll. :

Soit un vecteur de diffusion :

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (\text{II.4.2})$$

où  $\vec{k}_i$  est le vecteur d'onde incident et  $\vec{k}_d$  est le vecteur d'onde diffractée.

L'amplitude de l'onde diffractée par un matériau pour ce vecteur de diffusion est donnée par :

$$A(\vec{Q}) \propto \int_{\text{volume}} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} f(\vec{Q})\sigma(\vec{r})dV \quad (\text{II.4.3})$$

Le vecteur  $\vec{r}$  est le vecteur de l'espace direct et V est le volume de l'échantillon.  $f(\vec{Q})$  est caractéristique de l'élément diffuseur et dépend du rayonnement. Il dépend de Q dans le cas des rayons X mais est constant dans le cas des neutrons. La variable  $\sigma(\vec{r})$  représente la densité de diffuseurs par unité de volume (la densité électronique pour les rayons X et la densité nucléaire pour les neutrons).

L'intensité diffractée est égale au carré de l'amplitude de diffraction soit :

$$I(\vec{Q}) \propto \left| \int_{\text{volume}} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} f(\vec{Q})\sigma(\vec{r})dV \right|^2 \quad (\text{II.4.4})$$

Dans le cas de la diffraction de poudres, les faisceaux de nanotubes sont orientés dans toutes les directions de l'espace. Le vecteur  $\vec{Q}$  prend alors toutes les orientations dans l'espace avec l'extrémité du vecteur qui décrit une sphère de rayon Q. Les faisceaux

diffusent donc de façon incohérente et l'intensité totale est obtenue par la somme des intensités  $I(\vec{Q})$  de chaque faisceau:

$$I(Q) \propto \frac{\iint I(\vec{Q}) d^2 \vec{Q}}{4\pi Q^2} \quad (\text{II.4.5})$$

Notons ici que le modèle choisi pour la structure de l'objet étudié intervient à travers le terme de phase  $i\psi = i\vec{Q} \cdot \vec{r}$  (équation II.4.4) et la fonction  $\sigma(\vec{r})$  (équation II.4.3) de l'amplitude de l'onde diffractée. Par exemple, pour un nanotube,  $\sigma(\vec{r})$  est constant à la surface et nul ailleurs. Il faut donc calculer l'amplitude à la surface du tube. Avec une telle approche, Rols et coll. [63] donnent une intensité diffractée pour un faisceau de nanotubes (tous de longueur L) exprimée par :

$$I(Q) = 2[\pi\rho\sigma L f(Q)]^2 \int_{u=0}^{\pi} \left[ \frac{\sin(Q\cos(u)L/2)}{Q\cos(u)L/2} \right]^2 |B(Q\rho \sin(u))|^2 \int_{\varphi=0}^{2\pi} \left| \sum_{h,k=1}^N e^{i\varphi_a(h,k,u,\varphi)} \right|^2 d\varphi \sin(u) du \quad (\text{II.4.6})$$

telle que  $B(x) = \int_0^{2\pi} e^{itx} dt$  est la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0,  $B(x) = 2\pi J_0(x)$ .

$\varphi_a$  est le produit scalaire de la projection du vecteur  $\vec{Q}$  dans le plan horizontal notée  $\vec{Q}_H$  avec le vecteur réseau de tubes  $\vec{R}_{h,k}^0 = h\vec{a} + k\vec{b}$  :

$$\varphi_a = Q a \sin(u) \left[ \left( h - \frac{k}{2} \right) \cos(\varphi) + k \frac{\sqrt{3}}{2} \sin(\varphi) \right] \quad (\text{II.4.7})$$

$\varphi$  est l'angle que fait  $\vec{Q}_H$  avec l'axe X (Figure II.4.5),  $u$  est l'angle entre  $\vec{Q}$  et l'axe vertical Z,  $a$  est le paramètre de maille, et  $\sigma$  est la densité surfacique de charge (Figure II.4.5).

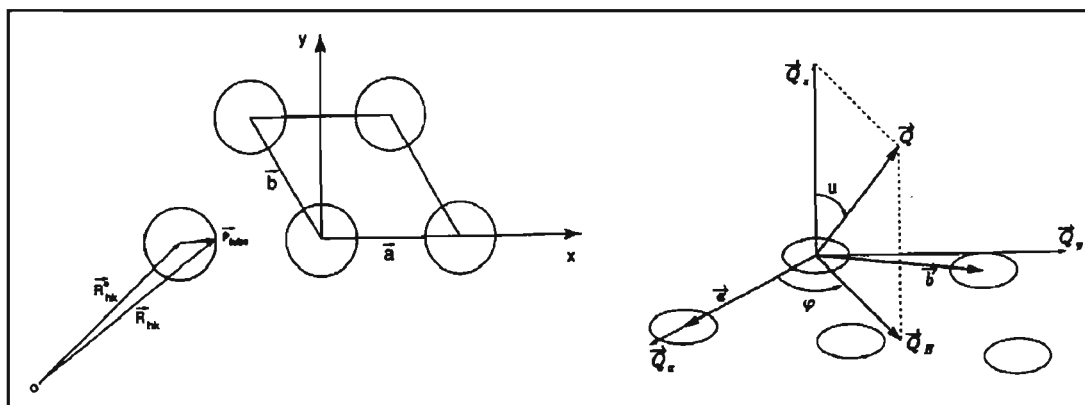


Figure II.4.5: Réseau réel du faisceau de nanotubes et espace réciproque (notations du modèle) [34]

Le modèle est ajusté aux diffractogrammes expérimentaux par quatre paramètres indépendants :

- Le diamètre moyen des nanotubes ( $2p$ ).
- Le paramètre de maille  $a$ , où l'espace de van der Waals  $v$  entre deux tubes,  $a = 2p + v$ .
- La largeur de la distribution de diamètre (gaussienne dans notre cas).
- La taille des faisceaux.

L'ajustement du modèle de Rols et coll. aux courbes expérimentales, et principalement au pic (10) et aux pics secondaires, permet d'obtenir le diamètre moyen des nanotubes, la taille moyenne des faisceaux et la distribution de diamètres des nanotubes présents dans nos échantillons de tubes Nanoledge et Hipco. Les résultats sont résumés dans le tableau II.4.1.

Paramètres de la modélisation	SWNT Arc électrique Nanoledge	SWNT Hipco
Diamètre moyen des nanotubes (Å)	$13.8 \pm 0.2$	$11.4 \pm 0.6$
Distance entre nanotube (Å)	$3.1 \pm 0.1$	$3.3 \pm 0.2$
Nombre moyen de nanotubes par faisceaux	20 à 30	6 à 8
Paramètre de maille moyen des faisceaux (Å)	$16.9 \pm 0.3$	$14.7 \pm 0.8$
Largeur à mi-hauteur de la distribution de diamètres (Å)	$2.3 \pm 0.3$	$3 \pm 0.6$

Tableau II.4.1: Paramètres structuraux des échantillons nanotubes analysés par diffraction de rayons X

Le modèle de Rols et coll. permet donc de caractériser les deux types d'échantillons, les nanotubes arc électrique et les nanotubes Hipco : une distribution de diamètres plus large est trouvée pour l'échantillon Hipco et un diamètre moyen plus important pour les tubes arc électrique. Le même type de modèle est utilisé dans la suite pour caractériser les solutions polyélectrolytes de nanotubes de carbone.

#### 4.2.4. Sels de nanotubes réduits: mise en évidence du dopage, de l'intercalation et de la dilatation du réseau de nanotubes

Des études en diffraction de rayons X et de neutrons de sels de nanotubes de carbone ont déjà été faites au LCVN, par Nedjma Bendiab [34], Julien Cambedouzou [45] et Robert Almairac [34, 45]. Nous rappelons ces études que nous comparons à nos mesures et nous décrivons les principales caractéristiques des diagrammes de diffraction obtenus.

Les sels de nanotubes de Bendiab ont été préparés à partir de nanotubes Nanoledge bruts non purifiés et dopés au lithium par voie chimique [34]. Une étude comparée des mesures de diffraction de rayons X et de diffraction de neutrons sur le même échantillon  $\text{Li}_{0.17}(\text{THF})_n\text{C}$  a été faite par Bendiab. Les contributions respectives des intercalants, lithium et THF, et des tubes à la réponse totale de diffraction de rayons X et de neutrons ont été étudiées. Ce travail a montré que [34]:

- la réponse totale de la diffraction des neutrons est dominée à plus de 60% par les nanotubes seuls, à moins de 1% par les alcalins seuls et à moins de 5% par le THF seul.
- la réponse totale de la diffraction de rayons X est dominée par le THF seul à plus de 45%, alors que la contribution des tubes seuls est de moins de 10%.

En résumé, la diffraction de neutrons est plus sensible aux nanotubes que la diffraction de rayons X. Cette dernière est plus sensible à l'intercalant THF.

La figure II.4.6 présente les mesures de diffraction de rayons X de l'échantillon  $\text{Li}_{0.17}(\text{THF})_n\text{C}$  (trait plein) et d'un échantillon arc électrique brut (pointillé). On observe sur le diffractogramme de rayons X du sel de nanotubes:

- Une augmentation du rapport signal sur bruit aux grands vecteurs d'onde pour le sel de nanotubes par rapport à celui des tubes bruts.
- La raie (002) du graphite à  $1.86 \text{ \AA}^{-1}$  n'est pas visible, alors qu'elle est bien présente sur le diffractogramme des tubes bruts. On peut supposer que la méthode de dopage des nanotubes par voie chimique a aussi permis l'intercalation du graphite résiduel.
- Une large bosse de diffusion est visible entre  $0.8 \text{ \AA}^{-1}$  et  $2.7 \text{ \AA}^{-1}$  sur le diffractogramme des nanotubes dopés. Cette bosse de diffusion est liée aux distances

entre premiers voisins dans le sel. Si on assimile le THF à une sphère, il y a deux distances possibles entre premiers voisins : THF- $C_n$  et (THF)-(THF). On suppose qu'elles sont du même ordre de grandeur. Se basant sur la position du maximum d'intensité, entre 1.4 et 1.5  $\text{\AA}^{-1}$ , on en déduit une distance 1<sup>ers</sup> voisins d'environ 4.6  $\text{\AA}$  et par la suite un volume moyen d'environ 50  $\text{\AA}^3$  (sphérique) occupé par une molécule de THF.

- Un déplacement significatif vers les petits Q de la raie (10) d'un réseau qui passe de 0.44  $\text{\AA}^{-1}$  pour les tubes de l'échantillon brut à 0.41  $\text{\AA}^{-1}$  pour les échantillons dopés. Mais que représente cette raie lorsque la contribution des tubes à la diffraction des rayons X est inférieure à 10% ?

La forte contribution du THF aux diffractogrammes de rayons X des sels, comme l'a montré Bendiab, laisse supposer que le déplacement de la raie (10) des sels de nanotubes est dû à l'intercalation du THF.

Le diffractogramme de neutrons a été mesuré sur le même sel de nanotubes (Figure II.4.7, pointillés). On observe:

- un pic à 0.287  $\text{\AA}^{-1}$  et un autre à 0.6  $\text{\AA}^{-1}$  (étoiles)
- Deux bosses de diffusion, une à 1.45  $\text{\AA}^{-1}$  et l'autre autour de 1.80  $\text{\AA}^{-1}$ .

La forte sensibilité de la réponse de diffraction de neutrons au carbone fait que cette technique fournit des informations plus directes que les rayons X sur l'état du réseau des tubes. Les pics mesurés à 0.287  $\text{\AA}^{-1}$  et à 0.6  $\text{\AA}^{-1}$  (étoiles de la Figure II.4.7) correspondent sans doute aux raies du réseau des tubes qui a été dilaté en raison de l'intercalation du dopant ( $\text{Li}^+ n\text{THF}$ ) de taille importante.

Julien Cambedouzou a repris ces données neutrons et a simulé le diagramme mesuré en tenant compte d'une dilatation des faisceaux de 27%. Les molécules de  $\text{Li}^+$  et de THF jouent ici le rôle d'espaceur [45]. La structure obtenue est représentée sur la Figure II.4.2.

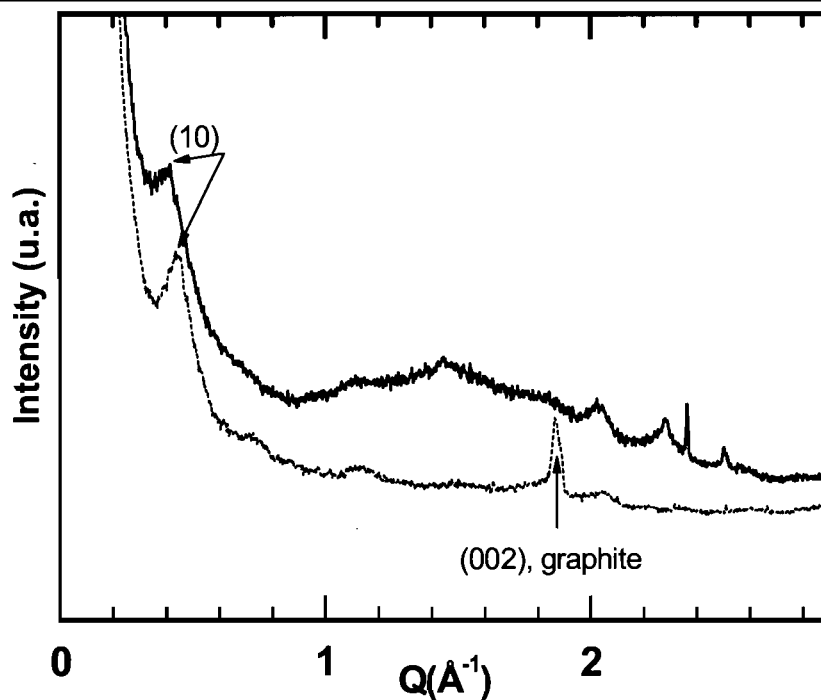


Figure II.4. 6: Diffractogramme de rayons X de l'échantillon brut (pointillé) et de l'échantillon  $\text{Li}_{0.17}(\text{THF})_n\text{C}$  (trait plein). D'après Bendiab [34].

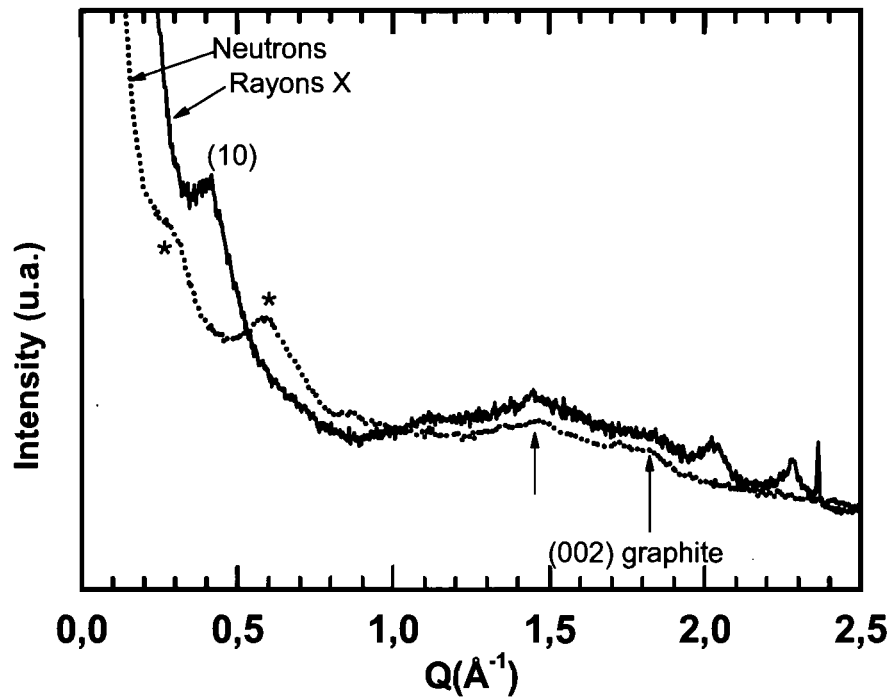


Figure II.4.7: Diffractogrammes de rayons X (trait plein) et de neutrons (pointillés) du ternaire  $\text{Li}_{0.17}(\text{THF})_n\text{C}$ . D'après Bendiab [34].

Nous avons voulu confirmer que ce comportement structural est bien le même pour nos sels de nanotubes dopés avec les alcalins sodium, potassium ou césium. Tous nos sels ont été placés dans des capillaires en verre scellés en boîte à gants pour les mesures de diffraction de rayons X. Des mesures neutrons ont également été effectuées sur les sels, mais les quantités de produits utilisées étaient trop faibles pour parvenir à des résultats exploitables. La figure II.4.8 présente les diffractogrammes X de nos sels de nanotubes  $AC_y(THF)_x$  et du sel  $Li_{0.17}(THF)_n C$  obtenu par Bendiab. Ces diagrammes sont comparés à celui de l'échantillon de nanotubes Nanoledge bruts. La contribution du verre du capillaire est soustraite des diffractogrammes X des sels. Les observations qui peuvent être faites sont les suivantes :

- La raie (10) du réseau (pointillés) est encore bien marquée pour le sel  $Li_{0.17}(THF)_n C$ . Pour les autres sels, elle devient très large.
- La raie (002) des impuretés de graphite (pointillés) à  $1.87 \text{ \AA}^{-1}$  se trouve dans tous les sels (Na, K, Cs) sauf dans l'échantillon Li de Bendiab. En principe, on s'attend à ce que le graphite soit lui aussi intercalé, ce qui devrait se traduire par la disparition de la raie (002) à  $1.87 \text{ \AA}^{-1}$  et l'apparition de nouvelles raies de graphite intercalé à plus grand Q (dans les composés graphites intercalés, le paramètre de maille est la distance entre deux plans successifs, à la différence du graphite normal pour lequel le paramètre de maille est égal à deux fois la distance entre deux plans successifs). Bizarrement, il y a coexistence de deux types de graphite pour le sel K et le sel Cs (Figure II.4.8, voir raie (002) de  $KC_8$  et raie (002) de  $CsC_8$ ). La disparition de la raie (002) du graphite à  $1.87 \text{ \AA}^{-1}$  et l'apparition de nouvelles raies de graphite intercalé sont les signatures d'un échantillon effectivement intercalé [59].
- Comme il a été expliqué plus haut, la bosse centrée à  $1.4 \text{ \AA}^{-1}$  dans le sel Li de Bendiab, représente une distribution de distances premiers voisins, THF- $C_n$  et (THF)-(THF). Lorsque la taille de l'ion alcalin grossit, le nombre d'électrons devient beaucoup plus important et les 1<sup>ers</sup> voisins à prendre en compte sont alors (THF)-(THF), THF-A et A-A, A- $C_n$ , etc....., où A représente l'alcalin. Pour le Cs, la contribution la plus importante est due à Cs-Cs et on observe alors deux bosses, l'une vers  $1 \text{ \AA}^{-1}$  et l'autre vers  $1.8 \text{ \AA}^{-1}$ , qui correspondent à des distances d'environ



6 et 3.5 Å respectivement. Les cas du Na et du K sont plus délicats à interpréter du fait du mélange des contributions.

- La présence de nombreuses raies parasites (sauf pour les sels de Li et de Na), non attribuées, n'est pas un bon signe de la qualité des préparations (sels de K et de Cs).

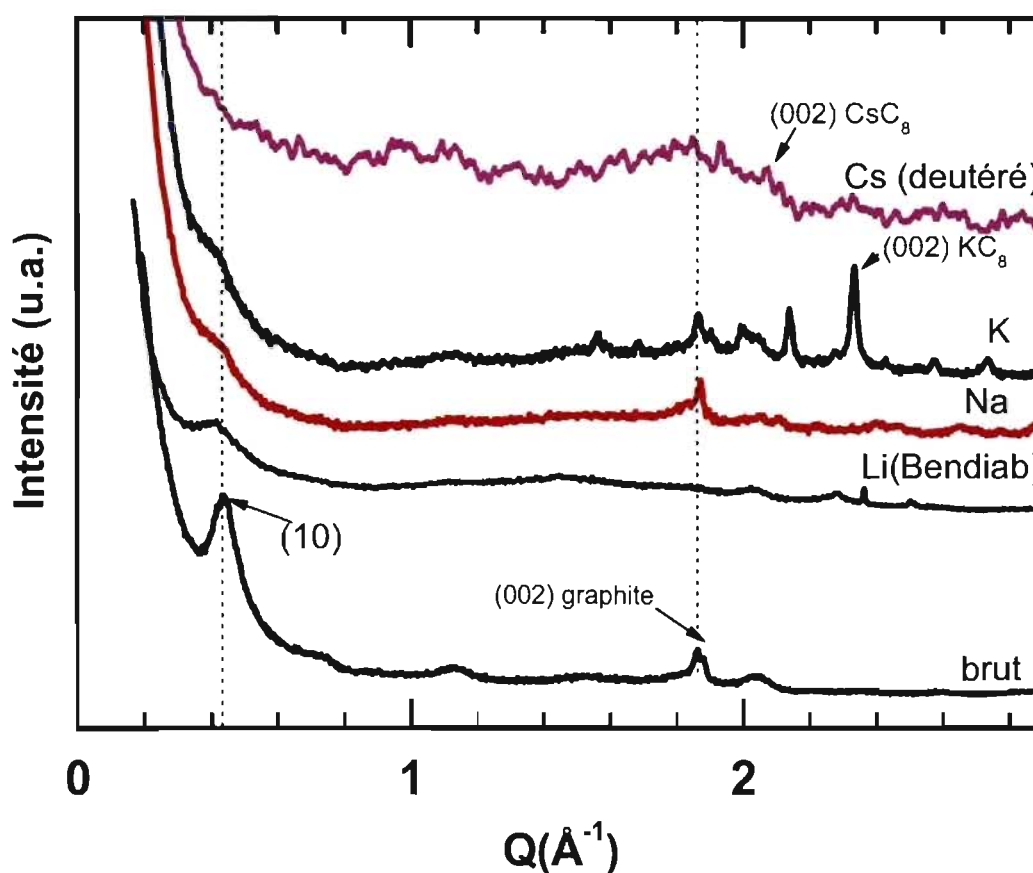


Figure II.4. 8: Diffraction de rayons X de sels de nanotubes,  $\text{AC}_y(\text{THF})_x$ . Les diffractogrammes de l'échantillon brut arc électrique Nanoledge et du sel  $\text{Li}_{0.17}(\text{THF})_n\text{C}$  de Bendiab sont rajoutés pour comparaison. La contribution du verre du capillaire a été soustraite des diffractogrammes des sels.

A ce stade il est difficile de préciser les structures adoptées par nos sels, d'autant que les mesures de diffractions de neutrons sur nos sels ne sont pas exploitables. Mais le fait que la raie (10) devienne très large laisse penser que les faisceaux des sels de nanotubes sont déjà plus ou moins dilatés.

*En conclusion, les mesures de diffraction de rayons X indiquent que les sels de nanotubes de carbone présentent un réseau dans lequel des molécules de THF et des atomes alcalins sont insérés. Ceci suggère une dilatation des faisceaux de nanotubes dans les sels.*

#### **4.2.5. Aérogels de solutions polyélectrolytes de nanotubes : mise en évidence de l'exfoliation**

Nous étudions la structure des nanotubes des solutions polyélectrolytes. Comme expliqué précédemment, la solution polyélectrolyte concentrée est en régime semi-dilué donc la structure des nanotubes en solution est préservée lors de la lyophilisation. L'arrangement des nanotubes mis en évidence par la diffraction des rayons X des aérogels est donc similaire à celui des tubes en solution.

Des aérogels de solutions de nanotubes de carbone, oxydés à l'air plus de 48 heures ont été analysés par diffraction de rayons X. Les aérogels étudiés ont été obtenus à partir de solutions de nanotubes Nanoledge dopés au sodium (NaNT) et au potassium (KNT) (Figure II.4.9). Plusieurs indications, dont des mesures Raman, montrent que les nanotubes des aérogels ne sont plus réduits mais neutralisés par l'oxydation à l'air.

La soustraction d'une loi en  $1/Q^n$  servant à la modélisation de la remontée en intensité au petits Q, signal majoritairement dû aux nanoparticules d'impuretés présentes dans l'échantillon, permet de mettre en évidence les caractéristiques des diffractogrammes des aérogels (Figure II.4.9).

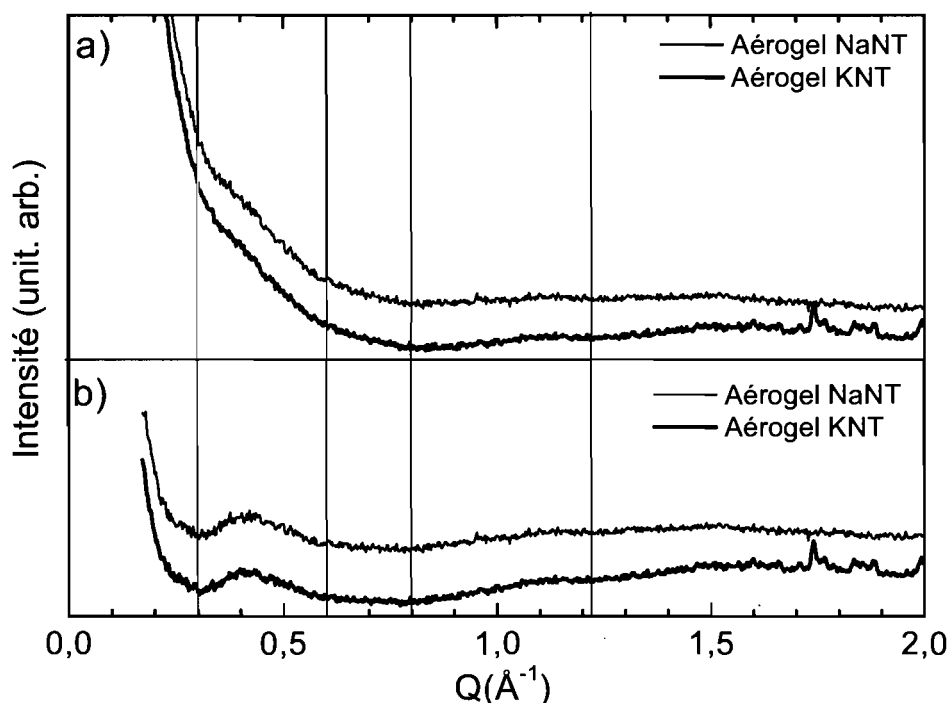


Figure II.4. 9: Diffractogrammes X expérimentaux d'aérogels de solutions polyélectrolytes de nanotubes Nanoledge : a) Spectres bruts. b) Après soustraction d'une loi en  $1/Q^n$ .

On peut constater que les deux solutions, NaNT et KNT ont des diffractogrammes quasiment identiques. Les principales caractéristiques observées sont :

- Une remontée d'intensité aux petits  $Q$ , comme observé précédemment sur le diffractogramme des nanotubes Nanoledge bruts.
- Un pic de diffraction, entre  $0.3$  et  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ , plus large que celui observé autour de  $0.4 \text{ \AA}^{-1}$  sur les diffractogrammes des sels de nanotubes dopés à la figure II.4.8.
- Des minima d'intensité et des changements de pente à  $0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.8 \text{ \AA}^{-1}$  et  $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ .

Les diffractogrammes expérimentaux sont modélisés afin de définir la structure des nanotubes en solution. Des simulations de diffractogrammes d'un faisceau de tubes dopés de rayon moyen de  $1.38 \text{ nm}$  (Figure II.4.10.a) et de tubes individuels, de même rayon moyen nus et enrobés d'une couche de molécules, sont aussi comparés aux données expérimentales (Figure II.4.10.b). Les principales constatations sont que la simulation du faisceau de tubes dopés est très différente aux petits  $Q$  ( $< 1 \text{ \AA}$ ) des diffractogrammes

expérimentaux alors que les caractéristiques des données expérimentales sont reproduites par les modèles de tubes individuels. En effet, les quatre ruptures de pente observées expérimentalement pour les aérogels correspondent aux minima d'une fonction de Bessel. Il y a donc des tubes vides, nus et individuels dans les aérogels des solutions étudiées. De plus, le pic large mesuré autour de  $Q=0.4 \text{ \AA}^{-1}$  est retrouvé par le modèle d'un tube individuel vide entouré d'une couche cylindrique de  $3.2 \text{ \AA}$  d'épaisseur (Figure II.4.10.b). Il y a donc probablement aussi bien des tubes individuels et nus que des tubes individuels et enrobés d'une couche de molécules dans les aérogels.

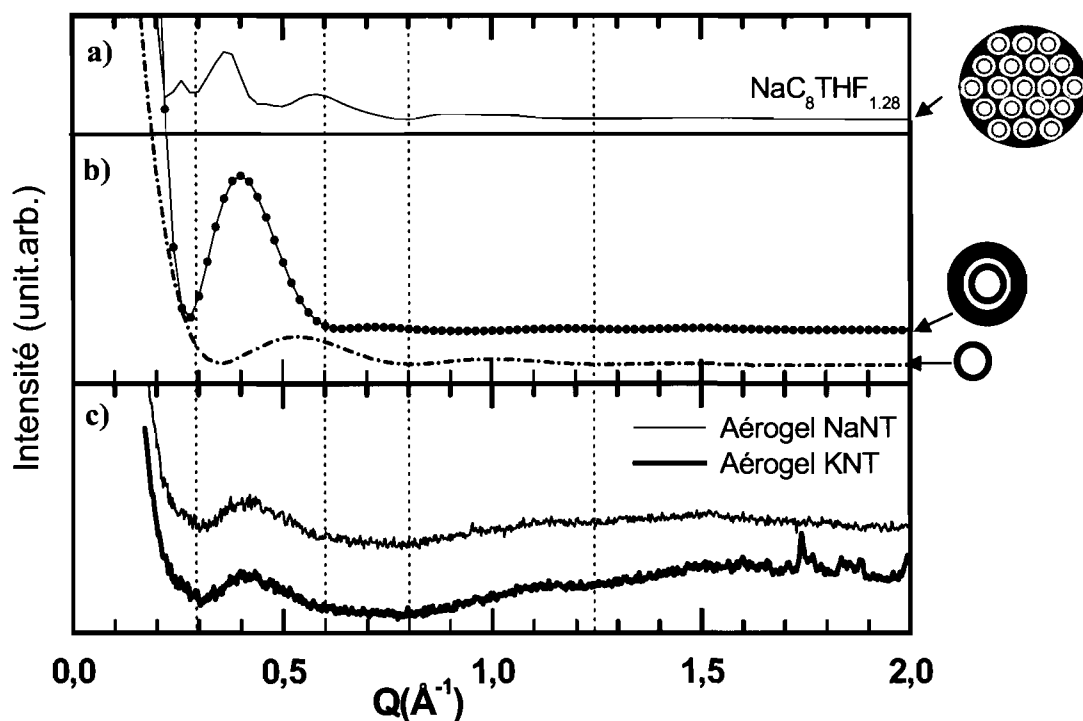


Figure II.4.10: Comparaison des diffractogrammes expérimentaux à des simulations de faisceaux et de tubes individuels. a) Simulation du diffractogramme d'un faisceau de 13 nanotubes de rayon moyen de  $1.38 \text{ nm}$ , entourés d'une couche de molécules et de composition  $\text{Na C}_8 \text{ THF}_{1.28}$ . b) Simulation d'un tube brut et d'un tube entouré d'une couche de molécules. c) Diffractogrammes expérimentaux des aérogels oxydés des solutions de tubes.

La combinaison de ces deux modèles de tubes individuels permet de retrouver les diffractogrammes expérimentaux mesurés sur les aérogels des solutions de nanotubes polyélectrolytes (Figure II.4.11).

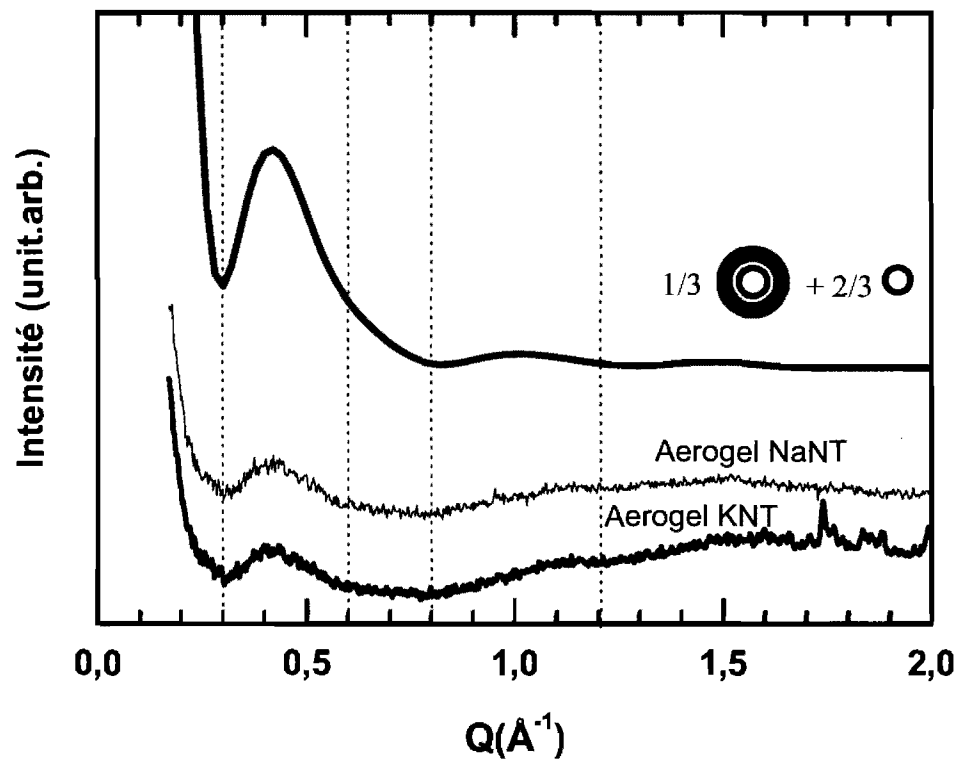


Figure II.4.11 : Comparaison des diffractogrammes expérimentaux au modèle de tubes vides et individuels.

Du bas vers le haut : Diffractogramme expérimental de l'aérogel oxydé KNT : bleu foncé ; Diffractogramme expérimental de l'aérogel oxydé NaNT : vert ; Somme des simulations : 2/3 de tubes bruts et 1/3 de tubes entourés d'une couche de molécules.

Les caractéristiques structurales obtenues par la modélisation sont résumées dans le tableau suivant :







Paramètres de la modélisation	NaNT	KNT
Diamètre moyen des nanotubes (Å) 	13.8±0.2	13.8±0.2
Epaisseur de la couche entourant les tubes (Å) 	3.2±0.5	3.2±0.5
Combinaison des modèles	1/3  + 2/3 	1/3  + 2/3 

Tableau II.4. 2: Caractéristiques structurales des nanotubes des aérogels obtenues par diffraction X.

La modélisation des diffractogrammes X des aérogels oxydés des solutions polyélectrolytes apporte des informations structurales essentielles :

- La première information est que la réponse en diffraction de rayons X des aérogels oxydés est la même, aussi bien pour les nanotubes dopés au potassium qu'au sodium.
- La deuxième information est que d'après la modélisation, 1/3 des nanotubes est entouré d'une couche de molécules. L'explication sans doute la plus probable est que pour un tube donné, le tiers de sa longueur est décoré de molécules (probablement des oxydes d'alcalins et des traces de solvant cristallisé) alors que les deux autres tiers de la longueur sont nus.
- **La troisième information qui est la plus importante est que tous les nanotubes des aérogels de solution polyélectrolyte sont individualisés.**

L'étude en diffraction X de sels de nanotubes a déjà déterminée que le dopage alcalin de nanotubes par voie chimique provoque une dilatation des faisceaux. Cependant, la diffraction de rayons X des aérogels de solutions indique en plus que le réseau cristallin des nanotubes est détruit. *L'étude en diffraction de rayons X des aérogels des solutions polyélectrolytes met donc en évidence l'exfoliation des faisceaux de nanotubes de carbone en solution.* Cette exfoliation est obtenue lors de la dissolution des sels de nanotubes dans le solvant organique, ici le DMSO, et ce pour les deux alcalins utilisés pour le dopage des nanotubes, le potassium et le sodium.

Une étude par diffraction de neutron des nanotubes solubilisés a aussi été tentée. Pour ces mesures, les solutions avaient été séchées et non pas lyophilisées, car à cette époque la lyophilisation des solutions n'était pas encore maîtrisée. Malheureusement comme dans le cas des sels, la trop faible quantité de matière analysée et la mauvaise qualité des cellules utilisées n'ont pas permis l'exploitation de ces mesures. Nous n'avons pas eu le temps ensuite de refaire les mesures sur les aérogels de nanotubes réduits. Cette étude permettrait probablement de compléter la caractérisation structurale des solutions de nanotubes de carbone, elle constitue donc un prolongement possible de ce travail.

### **4.3. Etude par Microscopie à Force Atomique (AFM) des solutions de nanotubes polyélectrolytes : mise en évidence de l'exfoliation**

L'étude par Microscopie à Force Atomique (AFM) de solutions de nanotubes réduits a été réalisée indépendamment de l'étude en diffraction des rayons X, au Centre de Recherche Paul Pascal par Carine Carrière et Alain Pénicaud [64]. Le but visé était de sonder le degré d'exfoliation des faisceaux de nanotubes de carbone en solution. Cette étude a été faite sur différentes sources de nanotubes de carbone. La cohérence des résultats, quelle que soit la source de tubes, arc électrique Nanoledge ou Hipco, permet de limiter l'exposé aux nanotubes monoparois arc électrique.

### 4.3.1. Présentation des conditions expérimentales

L'étude AFM consiste à mesurer la hauteur des particules déposées sur un substrat de mica. Le mode AFM *tapping* est utilisé afin d'éviter que la pointe AFM ne perturbe la surface et déplace les nanotubes.

La préparation de l'échantillon consiste en premier lieu à trouver la bonne dilution de la solution concentrée de nanotubes polyélectrolytes. La solution de départ est une solution de nanotubes Nanoledge dopés au potassium, KNT. Les dilutions de 100 et 500 ont été les mieux adaptées pour l'étude statistique de cette solution. Après dilution, une goutte de la solution est déposée sur un substrat de mica fraîchement clivé afin de garantir une surface plane à l'échelle nanoscopique. La goutte est séchée 12 h en boîte à gants, sous atmosphère inerte, afin d'éviter l'agrégation des nanotubes qui serait provoquée par une oxydation. Un dépôt sur un substrat de mica de nanotubes Nanoledge bruts est préparé à partir d'une suspension de tubes bruts dispersés dans l'éthanol. Cette suspension est obtenue sans surfactant, les nanotubes sont mis dans de l'éthanol et passés au bain ultrason quelques secondes, juste le temps d'avoir une légère coloration de l'éthanol. La goutte de suspension est récupérée dans la partie supérieure de l'éthanol coloré alors que la majorité des nanotubes sont toujours sous forme de fagots non dispersés.

### 4.3.2. Présentation des résultats et discussion

L'imagerie AFM a permis de distinguer trois types de particules (Figure II.4.12):

- des objets cylindriques (tubes individuels ou faisceaux) qui ont une longueur de l'ordre du micromètre et des diamètres de l'ordre du nanomètre.
- des petites particules de diamètre inférieur à 10 nm
- des grosses particules de plusieurs dizaines de nanomètre de diamètre



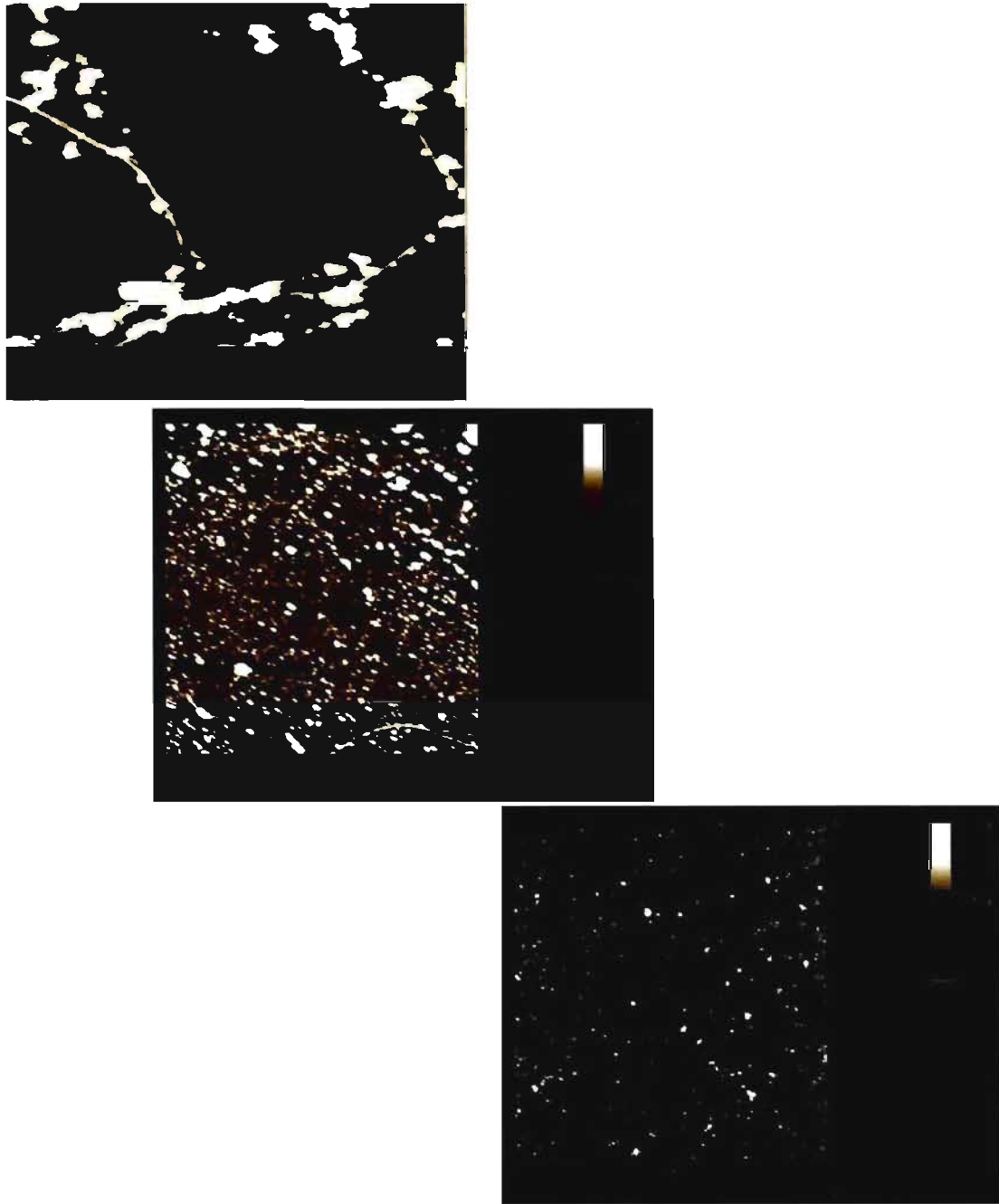


Figure II.4.12: Etude AFM de nanotubes arc électrique Nanoledge. Haut : dépôt de tubes bruts en suspension. Milieu : dépôt de solution polyélectrolyte KNT diluée d'un facteur 10. Bas : dépôt de solution polyélectrolyte KNT diluée d'un facteur 100. Images de Carrière et coll. [64]

Une analyse statistique de la taille des tubes bruts (Figure II.4.12.haut) et des tubes dopés et solubilisés (Figure II.4.12.bas) fournit dans chaque cas une distribution de diamètres. Cette distribution est modélisée par une loi de distribution en log normale (Figure II.4.13 courbes noires) :

$$f(x) = \frac{Ae^{-\alpha(\ln x - \ln x_0)^2}}{x} \quad (\text{II.4.6})$$

avec A le paramètre d'amplitude,  $\alpha$  le paramètre de proportionnalité et  $x_0$  le diamètre moyen.

La distribution de tailles des nanotubes bruts est représentée à la figure II.4.13.a. On constate que la distribution obtenue par AFM (triangles pleins noirs) varie de 1 à 25 nm avec une forte concentration autour de 5 nm. Une étude similaire est aussi faite sur les tubes bruts à partir de mesures de diffraction de poudre de rayons X (Figure II.4.13.a, carrés noirs). Bien que les deux analyses se recoupent, il existe des différences qui sont probablement liées à trois facteurs principaux :

- Les analyses AFM sont des mesures directes contrairement à la diffraction des rayons X qui donne des diamètres de tubes après avoir effectué une analyse de données par un modèle (méthode indirecte).
- Les tubes bruts déposés sur le substrat pour l'analyse AFM ne représentent qu'une partie de l'échantillon. En effet, seuls les quelques tubes mis en suspension dans l'éthanol sont déposés sur le substrat alors que la majorité des tubes n'a pas été dispersée lors de la préparation de la suspension.
- La diffraction des rayons X est plus sensible aux particules de gros diamètres car l'intensité du signal diffractée est proportionnelle au carré du volume des particules (voir équation II.4.4). Il y a donc une surreprésentation des faisceaux de nanotubes de gros diamètres.

Il est important de noter que la plupart des tubes mesurés sur l'échantillon brut ont une taille de plusieurs nanomètres, ce qui peut facilement se comprendre par la présence de faisceaux dans l'échantillon brut. La distribution de tailles obtenue par l'AFM pour les nanotubes arc électrique Nanoledge bruts est cohérente avec un arrangement en faisceaux des nanotubes.

Après la dissolution des nanotubes réduits, la distribution de diamètres des tubes en solution est décalée vers les petits diamètres (Figure II.4.13.b). Les données expérimentales suivent bien la distribution en log normale : Le diamètre moyen des tubes en solution est de 1.46 nm avec un écart type de 0.37 nm. On peut interpréter cette forte diminution de diamètres après la mise en solution des nanotubes réduits par l'exfoliation des faisceaux. En effet, lors du dopage des tubes, l'insertion de cations alcalins et de molécules de THF dans les sites interstitiels des faisceaux provoque leur dilatation [45] et ces faisceaux dilatés se dissocient lors de la dilution des sels dans le DMSO.

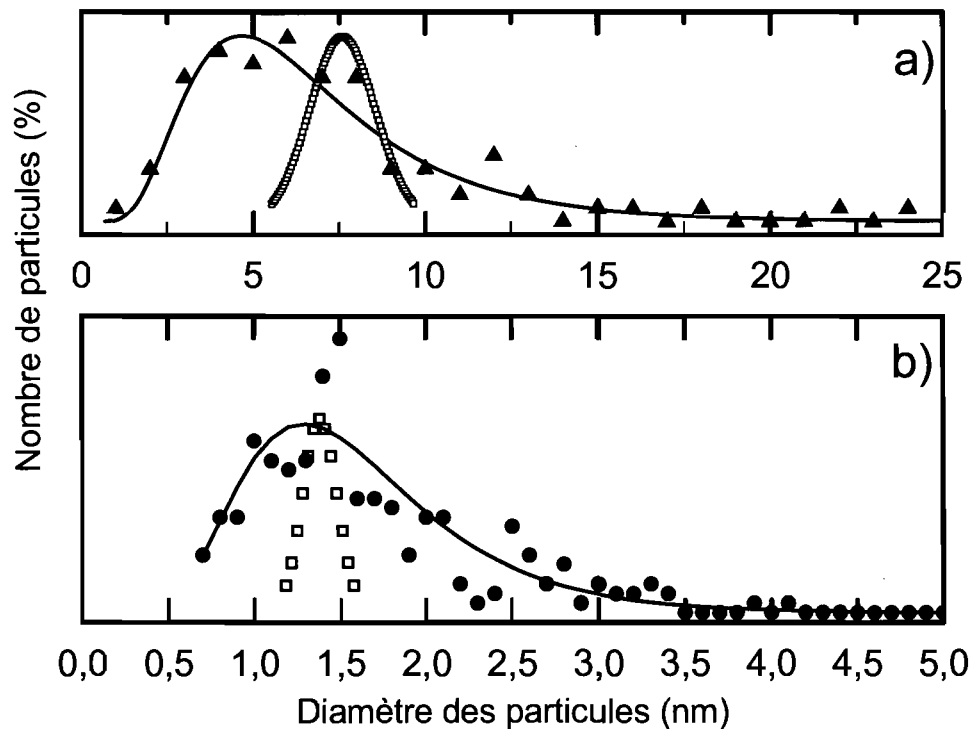


Figure II.4.13: Etude comparée, AFM et RX, de distributions de diamètres de nanotubes arc électrique :

**a) : Nanotubes Nanoledge bruts :** Distribution obtenue par diffraction RX (carrés vides noirs), distribution obtenue par AFM (triangles pleins noirs) et distribution log normale (ligne noire).

**b) : Nanotubes Nanoledge dopés n et dissous :** Distribution obtenue par diffraction RX (carrés vides noirs), distribution obtenue par AFM (cercles pleins bleus) et distribution log normale (ligne noire)

On constate cependant des différences entre les données expérimentales et la distribution log normale. La surreprésentation des diamètres 1.4 nm et 1.5 nm pourrait se comprendre par une synthèse privilégiée de ces diamètres et par la difficulté pour l'AFM de distinguer des faisceaux de petites tailles [65]. Ceci vient du fait que des faisceaux de 2 ou 3 nanotubes ont généralement tous les nanotubes en contact avec la surface et ils ne peuvent donc pas être distingués facilement par mesure AFM de la hauteur du faisceau. De plus, le pourcentage de particules dont le diamètre varie entre 2 et 3.5 nm est plus important que la prédiction de la loi log normale. On peut supposer que ceci est lié à la persistance en solution de petits faisceaux de 3 nanotubes ou plus.

*En conclusion, l'étude en AFM de la distribution de diamètres des nanotubes présents dans l'échantillon avant et après leur dissolution indique une forte diminution de taille. La plupart des tubes en solution ont un diamètre de l'ordre du nanomètre. Ceci suggère fortement que la plupart des nanotubes dissous en solution polyélectrolyte sont individualisés ou sous forme de faisceaux d'à peine quelques tubes. **L'étude en AFM de la solution polyélectrolyte de nanotubes Nanoledge montre l'exfoliation des faisceaux de nanotubes lors de la dissolution.** La même conclusion a été obtenue pour des solutions de nanotubes Hipco. L'analyse AFM des solutions polyélectrolytes de nanotubes concorde avec l'étude structurale faite indépendamment de l'AFM, par diffraction de rayons X des solutions de sels arc électrique.*

*Les études en diffraction des rayons X et en AFM ont fourni des informations structurales sur les nanotubes dopés aux alcalins par voie chimique. Elles montrent que le dopage des nanotubes provoque l'intercalation de molécules de THF et d'ions alcalins dans les faisceaux de nanotubes et forme des complexes de sels ternaires. Les faisceaux de ces sels sont dilatés et se dissocient lors de la mise en solution des sels dans des solvants organiques tels que le DMSO. **Ainsi, la solution de nanotubes obtenue est une solution polyélectrolyte de nanotubes individualisés.***

Nous devons signaler qu'après l'étude en AFM des solutions polyélectrolytes, une nouvelle simulation des diffractogrammes X a été tentée, en ajustant le diamètre moyen des nanotubes et la distribution de diamètre à partir des données AFM et en incluant des petits faisceaux de nanotubes. Cependant cette façon de procéder augmente l'imprécision des

résultats. En effet, il y a plusieurs difficultés car une particule détectée par AFM peut représenter soit un tube soit un faisceau de nanotubes et dans ce dernier cas l'AFM n'indique ni le nombre de tubes présents dans le faisceau ni le diamètre des tubes qui le forment. De plus, d'un point de vue expérimental, la solution étudiée en AFM a été diluée 100 à 500 fois avant l'analyse. Or, du fait de la dilution, il est possible qu'une sélectivité ait été opérée, par exemple la dilution pourrait avoir pour effet de supprimer les nanoplaquettes de graphite présentes dans l'échantillon ou les gros faisceaux. En revanche pour les mesures de rayons X, l'échantillon est mesuré sans aucune préparation. C'est pour ces différentes raisons que les deux études, observation directe par AFM et indirecte par diffraction de rayons X, ont été menées de façon indépendante.

Des mesures de diffusion dynamique de la lumière par les nanotubes en solution polyélectrolyte dans le DMSO ont aussi été faites pour caractériser la structure des nanotubes, en particulier le rapport longueur/diamètre. En effet cette technique, contrairement aux techniques d'analyse par imagerie AFM par exemple, ne nécessite pas le séchage des échantillons et permet une analyse statistique rapide sur l'ensemble de l'échantillon [71]. Les premières mesures réalisées au CRPP n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Néanmoins une nouvelle étude par cette même technique est actuellement en cours pour caractériser les dimensions des nanotubes des solutions polyélectrolytes.

## 5. Etudes Raman des solutions de nanotubes polyélectrolytes

L'étude par spectroscopie Raman des solutions de sels de nanotubes de carbone monofeuillets vise à identifier les caractéristiques Raman des solutions polyélectrolytes pour différentes énergies d'excitation. Les spectres Raman des solutions polyélectrolytes sont comparés à ceux des sels de nanotubes réduits et aux spectres des nanotubes bruts. L'évolution des signatures Raman des nanotubes en solution après leur oxydation à l'air est finalement étudiée afin de tester la réversibilité du dopage.

### 5.1. Présentation des mesures expérimentales

Les échantillons étudiés sont des solutions de nanotubes polyélectrolytes préparées suivant le procédé décrit chapitre 2.2, à partir de sels de nanotubes dopés au sodium, puis dissous dans le solvant DMSO. Des poudres et des suspensions aqueuses des échantillons bruts ont aussi été étudiées afin d'avoir des spectres de référence. La liste des échantillons étudiés est présentée dans le tableau II.5.1.

Echantillons SWNT	Nanoledge	Hipco
Solutions polyélectrolytes	<b>NaNT/DMSO</b>	<b>NaHipco/DMSO</b>
Suspensions	NT/SDS/Eau	Hipco/SDS/Eau

Tableau II.5.1 : Liste des échantillons étudiés en spectroscopie Raman.

Pour les mesures Raman, les solutions de nanotubes réduits et les suspensions sont placées dans des cellules optiques étanches à l'air. Quatre excitations laser ont été utilisées:

- un laser ions Ar pour l'excitation dans le vert à 2.41 eV
- un laser He-Ne pour l'excitation dans le rouge à 1.96 eV
- une diode laser pour l'excitation proche infrarouge à 1.58 eV. Il n'a été utilisé que pour les échantillons Hipco.
- un laser Nd :YAG, pour l'excitation en infrarouge à 1.17 eV. Seuls les échantillons Nanoledge ont été étudiés à cette longueur d'onde

La puissance des lasers a été maintenue à moins de  $100 \text{ W. cm}^{-2}$  ( $10^{-3} \text{ mW. } \mu\text{m}^2$ ) pour l'étude des poudres de nanotubes afin d'éviter l'échauffement des échantillons. Pour les solutions, la puissance du laser a pu être augmentée de plus d'un ordre de grandeur sans qu'aucun signe d'échauffement des solutions n'ait été observé. La meilleure conductivité thermique des liquides explique cette absence d'échauffement.

Les spectromètres sont calibrés en fréquence, avant chaque série de mesures, en utilisant le mode de vibration  $F_{1g}$  du Silicium à  $521 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes du solvant DMSO, entre  $300$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$ , sont utilisées comme référence interne pour normaliser en intensité les modes Raman des nanotubes.

## **5.2. Signatures Raman des solutions de nanotubes polyélectrolytes**

Dans un souci de clarté et de concision, nous présentons au paragraphe **5.2.1** les transitions optiques autorisées en fonction des énergies d'excitation laser pour les nanotubes arc électrique Nanoledge et les nanotubes Hipco. Nous présentons ensuite au paragraphe **5.2.2** les signatures Raman des solutions polyélectrolytes de nanotubes Nanoledge dopés  $n$ . L'étude Raman des effets de l'oxydation sur les échantillons Nanoledge réduits est présentée au paragraphe **5.2.3**. Les signatures Raman des solutions polyélectrolytes de nanotubes Hipco sont comparées avec celles de la solution Nanoledge au paragraphe **5.2.4**. Enfin, la conclusion de ce chapitre est présentée au paragraphe **5.2.5**.

### 5.2.1. Transitions optiques autorisées

Les spectres Raman des nanotubes Nanoledge et Hipco ont été mesurés à quatre longueurs d'onde différentes, sur une gamme de fréquences de 150 à 1700  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse des spectres avec la théorie permet ensuite d'identifier les nanotubes en résonance. D'après le modèle « non-orthogonal Tight Binding », c'est-à-dire un modèle de liaisons fortes qui tient compte des corrections excitoniques et de l'hybridation  $\sigma$ - $\pi$  [23], les énergies laser correspondent à des énergies de transitions optiques autorisées, pour les nanotubes, extraites des calculs. Il est donc possible d'identifier les nanotubes en résonance pour chaque énergie laser utilisée à partir du diagramme de Kataura (Figure II.5.1).

Le tableau II.5.2 résume les différentes transitions optiques en résonance suivant la distribution de diamètres des nanotubes et l'énergie laser utilisée. Comme montré au tableau ci-dessous, la large distribution de diamètres des nanotubes Hipco permet de mettre en résonance plusieurs transitions optiques pour une même excitation laser.

Energie laser (eV)	Nanoledge ( $1.2 \leq d_t \leq 1.5 \text{ nm}$ )	Hipco ( $0.7 \leq d_t \leq 1.2 \text{ nm}$ )	
		$d_t \leq 1 \text{ nm}$	$1 \text{ nm} \leq d_t$
2.41	E <sub>33</sub> (SC)	E <sub>11</sub> (Met)	E <sub>33</sub> (SC)
1.96	E <sub>11</sub> (Met)	E <sub>22</sub> (SC)	E <sub>11</sub> (Met)
1.58		E <sub>22</sub> (SC)	E <sub>22</sub> (SC)
1.17	E <sub>22</sub> (SC)		

Tableau II.5.2: Transitions optiques en résonance suivant l'énergie laser utilisée pour l'étude de nanotubes Nanoledge et Hipco. Les cellules vides indiquent l'absence de mesures aux énergies laser correspondantes.

Ainsi, l'étude en Raman résonnant des nanotubes Nanoledge bruts permet d'étudier des nanotubes métalliques ou semi-conducteurs suivant l'énergie du laser utilisée alors que pour des nanotubes Hipco bruts, il est possible d'étudier à une même énergie d'excitation, des tubes métalliques et semi-conducteurs.



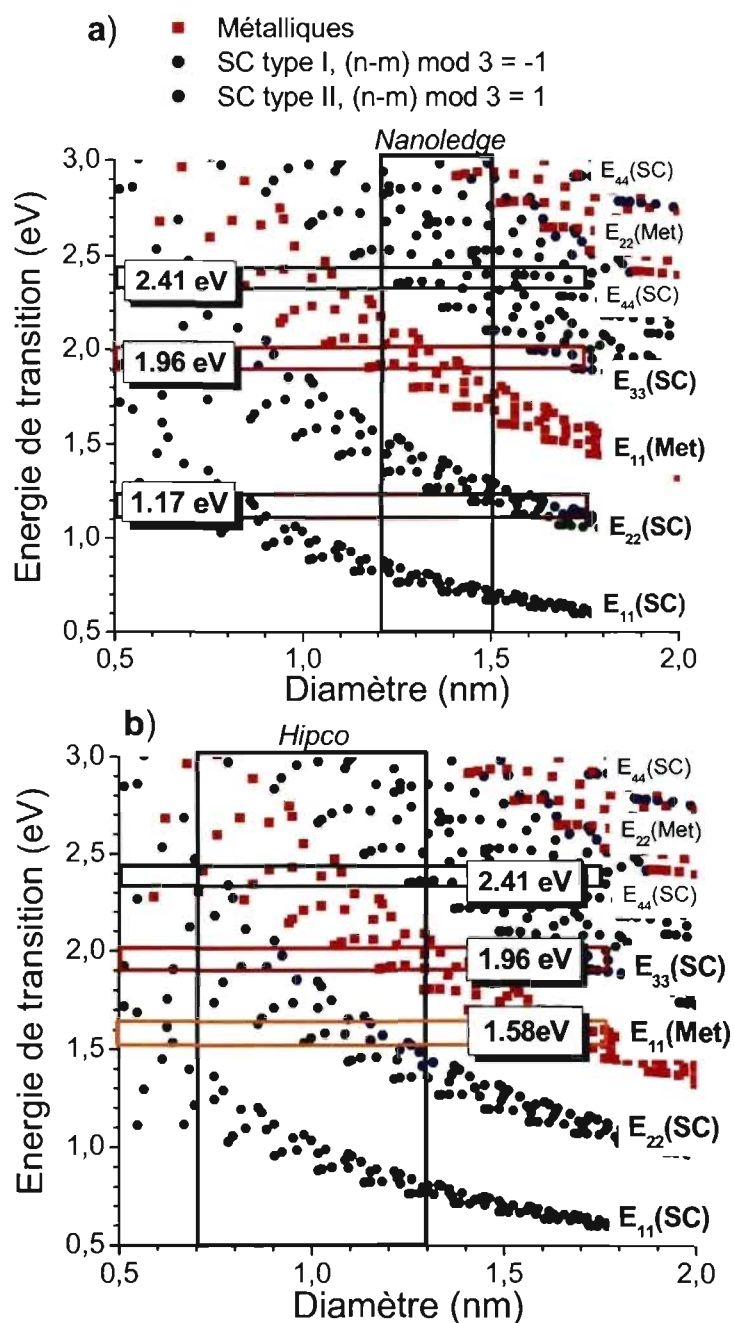


Figure II.5.1 : Diagramme de Kataura d'après Jorio et coll. [15]. Les rectangles horizontaux correspondent aux différentes énergies laser utilisées. **a)** Transitions optiques de nanotubes Nanoledge (Rectangle noir)  $1.2 \leq d_t \leq 1.5$  nm. **b)** Transitions optiques de nanotubes Hipco (Rectangle noir) :  $0.7 \leq d_t \leq 1.3$  nm

### 5.2.2. Signatures Raman des solutions polyélectrolytes de nanotubes Nanoledge

#### A. Présentation des caractéristiques Raman de la solution polyélectrolyte de nanotubes

La figure II.5.2 [66] présente les spectres de la solution polyélectrolyte NaNT comparés, pour différentes énergies d'excitation, aux spectres de la suspension de tubes bruts.

Les spectres Raman de la **suspension de nanotubes Nanoledge bruts** (Figure II.5.2 spectres du bas) sont similaires à ceux des poudres de nanotubes bruts :

- Les modes tangentiels, TM, entre 1500 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  présentent deux composantes : la composante  $G^-$ , entre 1550 et 1565  $\text{cm}^{-1}$  et la composante  $G^+$ , autour de 1592  $\text{cm}^{-1}$ .
- Les modes de respiration RBM sont entre 150 et 200  $\text{cm}^{-1}$ .
- Le mode D, moins intense que les modes précédents est situé entre 1320 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres Raman mesurés sur la **solution de nanotubes polyélectrolytes NaNT** (Figure II.5.2, spectres du haut) présentent des différences importantes avec ceux mesurés sur les suspensions de tubes neutres. Les principales différences sont :

- Une diminution importante de l'intensité du signal des spectres polyélectrolytes.
- Les RBM sont très peu intenses à 1.96 eV (Figure II.5.2 b) et à 1.17eV (Figure II.5.2 c) et ne sont pas résolus à 2.41 eV (Figure II.5.2 a).
- Les TM sont larges et asymétriques et présentent une composante unique à 2.41 eV et 1.96 eV. Le mode  $G^-$  n'est plus observable alors que le mode  $G^+$  est beaucoup plus large et décalé vers les hautes fréquences : à 1.96 eV, il passe de 1590  $\text{cm}^{-1}$  pour les tubes bruts à 1599  $\text{cm}^{-1}$  pour les tubes réduits en solution. A 2.41 eV il passe de 1590 à 1597  $\text{cm}^{-1}$ . La modification du profil des modes TM est particulièrement spectaculaire à 1.96 eV. A cette longueur d'onde, seuls les nanotubes métalliques sont résonnants. La composante  $G^-$  des tubes métalliques due au couplage électron-phonon [26] a disparu.

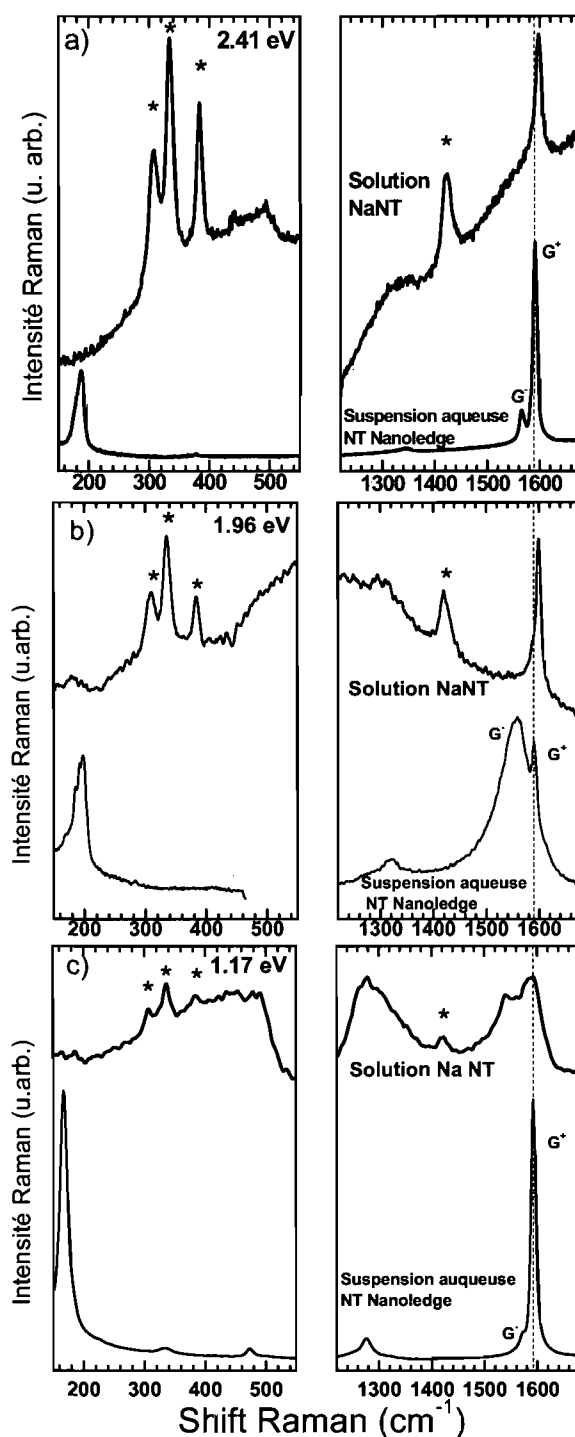


Figure II.5.2: Spectres Raman de la solution polyélectrolyte NaNT comparés aux spectres de la suspension de tubes bruts, à trois longueurs d'onde. a) 2.41 eV, b) 1.96 eV et c) 1.17 eV. Les bandes du solvant DMSO sont signalées par des étoiles. La ligne pointillée est un guide d'œil pour la fréquence de G<sup>+</sup>. D'après Anglaret et coll. [66]

- De nouveaux modes larges et intenses sont apparus d'une part entre 400 et 500  $\text{cm}^{-1}$  et d'autre part entre 1200 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Ces derniers sont dans la même zone de fréquence que la bande D.
- Le spectre Raman de la solution polyélectrolyte de nanotubes réduits mesuré à 1.17 eV, présente une allure particulière (Figure II.5.2 c). Les TM de la solution ont un profil complexe et anormalement large par rapport aux bandes du solvant DMSO, (référence interne). Par ailleurs, il n'y a pas de décalage du mode vers les hautes fréquences, comme observé à 2.41 et 1.96 eV. Le signal de la solution polyélectrolyte est aussi particulièrement intense entre 300 et 500  $\text{cm}^{-1}$  et dans la zone de la bande D.

Enfin, un signal large de photoluminescence se superpose au signal Raman des nanotubes, ce qui augmente le niveau du fond des spectres et gêne l'observation du signal Raman des nanotubes.

Une comparaison systématique des spectres Raman des sels de nanotubes dopés au sodium et de la solution polyélectrolyte des tubes dopés a été réalisée aux trois longueurs d'onde (Figure II.5.3). Toutes les caractéristiques observées sur les spectres de la solution polyélectrolyte à l'exception de la photoluminescence sont similaires à celles observées pour les poudres des tubes réduits. Il est important de noter les points communs entre les spectres mesurés aux excitations laser de 2.41 eV et 1.96 eV pour les nanotubes réduits en poudre et en solution et le contraste observé pour ces mêmes échantillons mesurés à 1.17 eV.

Pour comprendre les caractéristiques Raman des solutions polyélectrolytes de nanotubes dopés  $n$ , nous nous référons aux travaux précédents de la littérature sur le dopage des nanotubes par des alcalins.

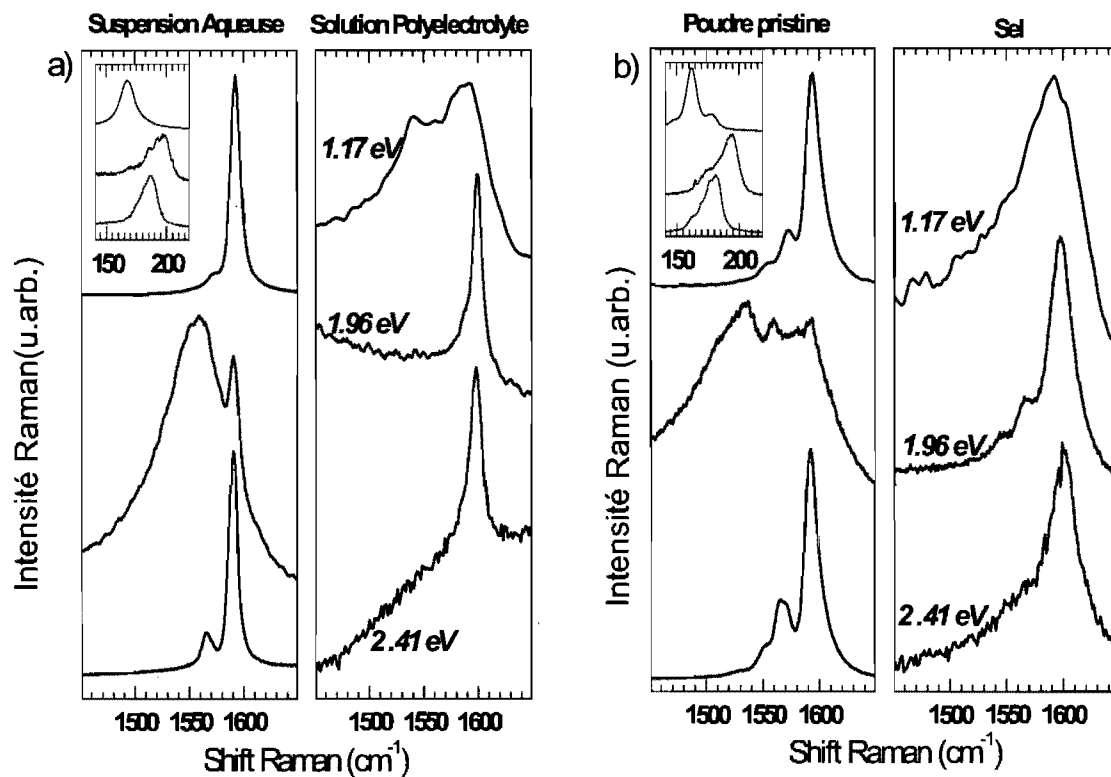


Figure II.5.3: Nanotubes arc électrique : spectres Raman dans la région des TM à 1.17 eV (haut), 1.96 eV (milieu) et 2.41 eV (bas). a) De gauche à droite : suspension aqueuse de tubes bruts et solution polyélectrolyte de tubes dopés n. b) Spectres mesurés sur les échantillons en poudre. Inserts : modes RBM. D'après Anglaret et coll. [66].

## **B. Discussion des caractéristiques Raman de la solution polyélectrolyte**

Les caractéristiques observées sur les spectres Raman des solutions polyélectrolytes ont déjà été observées sur des sels de nanotubes dopés par des alcalins en phase vapeur [33, 67] et par voie chimique [33]. Les similitudes des signatures Raman de la solution polyélectrolyte de nanotubes réduits et du sel de nanotubes indiquent que les facteurs à l'origine de ces signatures sont les mêmes.

Cambedouzou et coll. [45] ont montré que le dopage chimique des nanotubes par des radicaux-anions et des cations alcalins [6,42] implique l'intercalation de molécules de THF et d'atomes alcalins entre les nanotubes en faisceaux. Dans ce cas, l'environnement structural et la symétrie locale des nanotubes sont modifiés.

Il a aussi été montré que le transfert de charges des atomes alcalins vers les nanotubes modifie la longueur des liaisons entre les atomes de carbone [1, 68] en plus d'un déplacement du niveau de Fermi [8, 54]. Le dopage induit donc des modifications de la structure électronique et par conséquent des propriétés électroniques et optiques des nanotubes de carbone. Le caractère résonnant de la spectroscopie Raman des nanotubes de carbone en est affecté. Il y a alors trois facteurs essentiels et interdépendants qui peuvent expliquer les caractéristiques particulières des sels et des solutions polyélectrolytes de nanotubes réduits par des alcalins :

- Les changements structuraux des nanotubes.
- Le transfert de charges des alcalins aux nanotubes.
- La perte de la résonance.

Les caractéristiques Raman des solutions polyélectrolytes sont passées en revue et expliquées avec ces différents facteurs :

### ➤ *La perte d'intensité*

La première caractéristique observée sur les spectres Raman des nanotubes réduits est la diminution importante de l'intensité des bandes. Par principe d'exclusion de Pauli, la  $i^{\text{ème}}$  transition optique n'est plus autorisée lorsque les nanotubes sont réduits jusqu'au niveau de la  $i^{\text{ème}}$  singularité de Van Hove de la bande de conduction. Cette condition implique que l'excitation laser dont l'énergie est égale à l'énergie de la transition  $E_{ii}$  d'un type précis de

nanotubes ne permet plus l'absorption optique ni l'exaltation du signal Raman pour ces tubes. Cette perte du processus de résonance lors du dopage explique bien la diminution d'intensité du signal Raman observée pour les échantillons réduits par rapport aux échantillons bruts.

L'intensité faible des RBM, aussi bien pour les sels que pour les solutions polyélectrolytes de nanotubes, peut aussi s'expliquer par la perte de la résonance, mais elle est surtout liée aux changements structuraux des nanotubes. En effet l'intensité des modes RBM est très sensible à l'environnement des tubes et l'intercalation d'atomes alcalins et de molécules autour des nanotubes de carbone induit un changement de la symétrie locale. Ce phénomène est mis en évidence plus loin lors de la comparaison de l'intensité de modes RBM après l'oxydation à l'air.

➤ *Les modifications des modes tangentiels*

Les TM des échantillons dopés en poudre et en solution ont des profils similaires aux excitations laser de 1.96 eV et à 2.41 eV. Ils sont toutefois différents des échantillons bruts (Figure II.5.3). On constate *un élargissement et un décalage vers les hautes fréquences de  $G^+$  et une extinction apparente de  $G^-$* .

L'élargissement de  $G^+$  avec le dopage peut être expliqué par la diminution de la durée de vie des phonons ou par le désordre structural créé par les intercalants autour des nanotubes [45]. La perte complète du processus de résonance peut aussi expliquer cet élargissement. En effet, en absence de résonance le signal Raman résulte de contributions égales de tous les tubes de l'échantillon, sans égard aux différentes chiralités ou aux différents diamètres. De plus, la perte de la résonance des nanotubes ne permet plus de distinguer le signal Raman des tubes de celui des impuretés graphitiques en solution. Alors le graphite intercalé pourrait aussi contribuer aux modes tangentiels non résonnants.

Le décalage vers les hautes fréquences du mode  $G^+$ , à 2.41 et 1.96 eV, est plus surprenant. Il existe deux facteurs qui peuvent expliquer les changements de fréquences des modes Raman des nanotubes dopés  $n$  par des alcalins :

- Le premier facteur est le *transfert de charges*. Il modifie les constantes de forces intratubes et affaiblit les liaisons C-C pour les composés d'intercalation du graphite (GIC) et les nanotubes dopés à saturation par des alcalins [1, 31, 68]. Dans ces cas, le mode  $G^+$  est décalé vers les basses fréquences.
- Le second facteur est la *réorganisation structurale* des systèmes nanotubes-alcalins qui induit un changement des constantes de forces intertubes et intratubes. Il peut y avoir une expansion ou une déformation du réseau hexagonal des tubes, un durcissement dû aux interactions tubes-alcalins et un désordre structural.

Il est établi que les GIC voient leur mode  $E_{2g2}$  se diviser à de faibles taux de dopages et qu'il y a un *upshift* de la fréquence de vibration de la couche de graphite [68]. Cet *upshift* a été associé aux interactions avec une couche d'intercalants. L'analogie des nanotubes avec les GIC pourrait expliquer le décalage vers les hautes fréquences du TM. Pour cela, il faudrait faire l'hypothèse que le nouvel environnement structural des nanotubes réduits est semblable à celui des GIC et qu'il y a des interactions similaires entre les alcalins et les nanotubes. Si ce nouvel environnement structural était à l'origine de l'*upshift* de  $G^+$ , alors ce décalage devrait toujours exister après l'oxydation à l'air des sels de nanotubes de carbone. Or, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, les spectres mesurés sur les sels oxydés comme pour les solutions oxydées présentent une bande  $G^+$  à la même fréquence que celle des nanotubes bruts. L'explication de l'*upshift* de  $G^+$  lors du dopage  $n$  des nanotubes de carbone est sans doute complexe, des calculs seront probablement nécessaires afin de clarifier cette question. Il faut aussi noter qu'un processus de double résonance est possible et qu'il peut expliquer ce décalage vers les hautes fréquences de  $G^+$  [69].

L'explication de l'extinction apparente du mode  $G^-$ , pour les solutions polyélectrolytes de nanotubes peut sembler aisée dans le cas des tubes semi-conducteurs (Figure II.5.3, solution à 2.41 eV). En effet, le mode  $G^-$  des nanotubes semi-conducteurs est associé aux élongations C-C perpendiculaires à l'axe du tube. Il est donc en théorie plus sensible à l'environnement structural que le mode axial  $G^+$ . Le mode  $G^-$  est aussi plus faible en



intensité pour les tubes semi-conducteurs en suspension que pour les poudres (Figure II.5.3, suspension et poudre à 2.41 eV). On peut donc comprendre cette diminution de l'intensité de la bande  $G^-$  des nanotubes semi-conducteurs par la modification de l'environnement structural liée à l'absorption ou à l'intercalation d'atomes alcalins autour des tubes.

L'interprétation de l'extinction apparente du mode  $G^-$  des nanotubes métalliques est moins évidente (Figure II.5.3, solution à 1.96 eV). En effet, il a été démontré récemment que contrairement aux nanotubes semi-conducteurs, le mode  $G^-$  des tubes métalliques correspond aux elongations C-C longitudinales et est dû à un couplage électron-phonon [25, 26]. Une étude théorique de Caudal et coll. des propriétés vibrationnelles et électroniques de nanotubes métalliques isolés et faiblement dopés (stœchiométrie  $\leq MC_{25}$ ) prédit non pas une extinction mais un *upshift* (d'environ  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) du mode  $G^-$  [27]. Pour des stœchiométries supérieures à  $MC_{100}$ , le mode  $G^-$  est à une fréquence plus haute que le mode  $G^+$ . Il est aussi prévu un rétrécissement important de la largeur du mode  $G^-$  des tubes dopés lorsque le niveau de Fermi est tel que  $|E_F| \geq \frac{1}{2} \hbar\omega$  ( $\hbar\omega$ , énergie du phonon).

Ces travaux de Caudal pourraient expliquer la disparition apparente du mode  $G^-$  des nanotubes métalliques en solution polyélectrolyte. Néanmoins, dans la mesure où cette étude théorique a été faite sur des tubes isolés et à des taux de dopage 10 fois inférieurs à ceux des nanotubes en solution, la comparaison avec les solutions polyélectrolytes doit être faite avec précaution.

➤ *Particularités du spectre de la solution à 1.17eV*

Les TM mesurés à l'excitation laser de 1.17 eV sur les nanotubes dopés en poudre et en solution (Figure II.5.3, à 1.17eV) sont clairement différents de ceux mesurés à 2.41 eV et 1.96 eV. Le modèle de la perte de résonance ne peut donc pas expliquer l'ensemble des particularités des TM des échantillons dopés mesurés à 1.17 eV. On pourrait associer ces spectres singuliers à une nouvelle résonance provenant d'une bande d'absorption mesurée entre 1.25 et 1.3 eV sur des films de nanotubes dopés au lithium [33] ou au césium [2]. D'après des mesures de spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) en transmission sur des films de nanotubes dopés au potassium [61], cette nouvelle bande

d'absorption n'implique pas des transitions interbandes car son énergie dépend du taux de transfert de charges des alcalins aux nanotubes. Elle est associée au plasmon dit de Drude, c'est-à-dire un plasmon d'électrons libres introduits dans la bande de conduction des tubes. Cette bande d'absorption induit sans doute les effets de Raman résonnants mesurés à 1.17eV.

➤ *Nouveaux modes Raman à basses et hautes fréquences*

De nouveaux modes Raman ont été mesurés sur les spectres des solutions polyélectrolytes de nanotubes, entre 300 et 500  $\text{cm}^{-1}$  et entre 1300 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  (Figure II.5.2). Ils avaient déjà été observés à basses fréquences par Bendiab et coll. [4] et entre 900 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  lors de différentes études [1, 3, 4].

Bendiab a montré que les nouveaux modes basses fréquences dépendent de la nature de l'alcalin utilisé pour le dopage et ils ont donc été associés à de nouvelles vibrations des atomes alcalins [4]. Les modes observés dans nos mesures sont décalés vers les hautes fréquences par rapport aux modes mesurés sur des nanotubes dopés au Cs ou au Rb, ce qui contribue à renforcer l'attribution précédente.

Les modes mesurés entre 900 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  ont été observés pour des sels de nanotubes dopés à saturation [4] et ont été associés à des modes impliquant uniquement des atomes de carbone qui sont inactifs dans les échantillons neutres mais actifs pour les échantillons dopés. Le changement de symétrie et la modification des règles de sélection Raman par le dopage expliquent l'existence de ces nouveaux modes [1, 4].

➤ *Le mode D*

Pour la solution polyélectrolyte, la fréquence des modes mesurés entre 900 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  est proche de la fréquence du mode D des tubes bruts (Figure II.5.2). Ce mode D, très sensible aux ruptures de symétrie, est activé par un processus de double résonance. Ce processus étant toujours possible dans des échantillons dopés, l'élargissement du profil du mode D peut alors être lié à un changement de la structure de bande des nanotubes dopés en relation

avec la double résonance. L'augmentation de l'intensité peut alors être due à l'intercalation d'atomes alcalins autour des tubes.

➤ *Origine de la photoluminescence*

L'explication du fort signal de photoluminescence (PL) observé uniquement sur le spectre de la solution polyélectrolyte (pas de photoluminescence observée sur les spectres des sels de nanotubes) reste inconnue. Il est possible que cette photoluminescence soit liée à des impuretés ou à des défauts dans les échantillons. Cependant elle disparaît lors de l'oxydation de la solution. Alors il est possible que cette PL soit une propriété intrinsèque des nanotubes solubilisés.

*En conclusion, des signatures Raman claires ont été identifiées pour la solution polyélectrolyte de nanotubes Nanoledge.* Les similitudes entre les spectres Raman de la solution polyélectrolyte et du sel de nanotubes dopés confirment que :

- *les tubes Nanoledge dissous en solution sont bien réduits.* Les interactions du solvant avec les nanotubes ont un effet minime sur l'intensité des RBM et sur l'intensité et la fréquence des modes tangentiels.
- la perte de la résonance et les changements structuraux sont à l'origine des signatures Raman particulières des solutions :
  - *perte d'intensité globale du spectre*
  - *intensité faible (ou nulle à certaines longueurs d'onde) des RBM*
  - *élargissement et upshift des TM.*

D'autres particularités restent inexplicables comme l'origine de la photoluminescence. Des calculs de la structure électronique et des propriétés vibrationnelles des nanotubes seront probablement nécessaires pour comprendre l'ensemble des caractéristiques des spectres Raman de la solution polyélectrolyte.

### **5.2.3. Etude de la réversibilité du dopage des nanotubes Nanoledge**

Des solutions polyélectrolytes NaNT et des sels NaNT ont été laissés à l'air 48 heures pour permettre l'oxydation des tubes. Les spectres Raman des ces échantillons oxydés sont comparés de façon systématique à ceux des nanotubes bruts en suspension et en poudre. La principale constatation est la similitude pour une longueur d'onde donnée entre les spectres des échantillons oxydés et bruts :

- Les modes tangentiels retrouvent après l'oxydation à l'air un profil proche de celui des tubes neutres. La composante  $G^+$  des nanotubes semi-conducteurs (Figure II.5.4, échantillons oxydés à 2.41 eV et 1.17 eV) et celle des nanotubes métalliques (Figure II.5.4 échantillons oxydés à 1.96 eV), retrouvent un profil étroit et symétrique similaire aux tubes bruts. Les modes  $G^-$  réapparaissent, en particulier le mode  $G^-$  large et asymétrique des nanotubes métalliques (Figure II.5.4, échantillons oxydés à 1.96 eV).
- Les RBM sont à nouveau détectables après l'oxydation aussi bien de la solution que de la poudre de nanotubes réduits (insert Figure II.5.4) et le profil est similaire à celui des échantillons bruts.

Les spectres des échantillons oxydés présentent malgré tout des différences par rapport aux échantillons bruts:

- le mode  $G^-$  des nanotubes semi-conducteurs de la solution oxydée (Figure II.5.4, solutions oxydées à 2.41 eV et 1.17 eV) a une intensité plus faible que celle du mode  $G^-$  de la suspension des tubes neutres.
- Le mode  $G^-$  des nanotubes métalliques du sel et de la solution oxydés est plus étroit que celui des échantillons bruts (Figure II.5.4, spectres à 1.96 eV).
- les RBM des solutions et poudres oxydées sont moins intenses que ceux des échantillons bruts (Figure II.5.4, Insert).
- les RBM mesurés sur les solutions oxydées sont décalés vers les hautes fréquences, par rapport à la poudre brute, environ  $2\text{ cm}^{-1}$  à 1.17 eV et  $5\text{ cm}^{-1}$  à 1.96 et 2.41 eV (Figure II.5.4, Insert). Ce décalage, aussi observé pour la suspension aqueuse de nanotubes bruts par rapport à la poudre, a déjà été montré par Izard et coll. [40]. Il est attribué à la pression du liquide sur les nanotubes.

Comme expliqué précédemment, les intensités des modes  $G^-$  et  $G^+$  et RBM sont très sensibles à l'environnement des nanotubes. Des changements structuraux permanents sont engendrés par le processus de dopage des tubes. Même après l'oxydation, des molécules de DMSO ou des oxydes alcalins restent associés aux tubes et modulent leurs vibrations. Des mesures de microscopie électronique à transmission ont confirmé la présence d'oxydes alcalins à la surface des tubes durant l'oxydation [70].

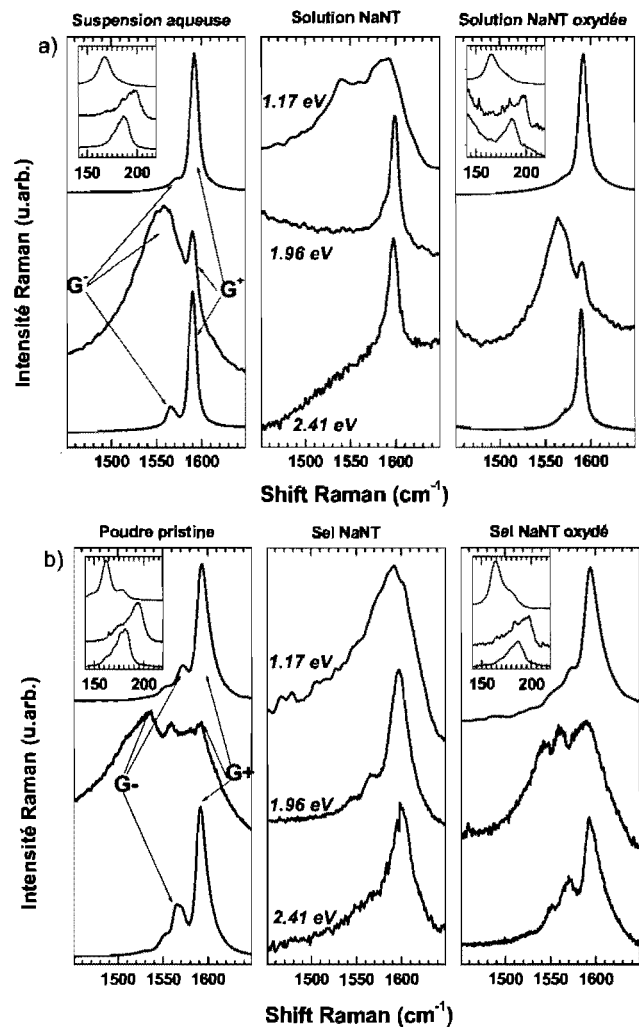


Figure II.5.4: Nanotubes arc électrique : spectres Raman normalisés en intensité de la région des TM à 1.17 eV (haut), 1.96eV (milieu) et 2.41 eV (bas). a) De gauche à droite : suspension aqueuse de tubes bruts, solution polyélectrolyte NaNT et solution polyélectrolyte NaNT après oxydation à l'air. b) Spectres mesurés sur les échantillons en poudre. Inserts : région des modes RBM. D'après Anglaret et coll. [66]

*En conclusion, la réversibilité du procédé de dopage utilisé pour réduire les nanotubes a été démontrée.* Les similitudes observées, d'une part entre les spectres de la solution de nanotubes oxydés et de la suspension aqueuse de nanotubes bruts et d'autre part entre les spectres du sel oxydé et de la poudre brute, laissent penser que le transfert de charges du système organo-alcain aux tubes est à l'origine d'une grande partie des changements (par exemple le *upshift* du TM et la perte d'intensité) des signatures Raman des nanotubes. Cependant, la réversibilité reste incomplète. En effet, la plus faible intensité des RBM et du mode G<sup>-</sup> (TO) des tubes semi-conducteurs et l'étroitesse du mode G<sup>-</sup>(LO) des tubes métalliques des échantillons oxydés sont probablement liées aux changements structuraux permanents dus à la présence d'intercalant autour des nanotubes. Aussi, le profil plus étendu des TM de la poudre oxydée par rapport à la solution oxydée est certainement lié à des hétérogénéités structurales et aux temps de vie plus courts des phonons.

#### **5.2.4. Signatures Raman des solutions de nanotubes Hipco**

L'étude Raman des nanotubes réduits présentée aux deux paragraphes précédents s'appuie sur une seule source de nanotubes monofeuillets : les nanotubes arc électrique Nanoledge. Cependant, nous avons aussi travaillé avec des nanotubes Hipco afin d'avoir des tubes d'une distribution de diamètres plus large. Cette approche permet de voir s'il est possible de mettre en solution aussi bien des tubes de petits diamètres que des tubes de grands diamètres.

Nous avons étudié les caractéristiques Raman de la solution polyélectrolyte NaHipco, que nous avons comparées à celles d'une suspension de tubes Hipco bruts et celles de la solution polyélectrolyte NaNT. Nous avons utilisé trois énergies d'excitation, 2.41 eV et 1.96 eV dans le visible et 1.58 eV dans le proche infrarouge

##### **A. Identification des signatures Raman de la solution de tubes Hipco**

**Les spectres Raman de la suspension de nanotubes Hipco bruts** sont similaires à ceux des poudres de nanotubes Hipco bruts (Figure II.5.5) [40]:

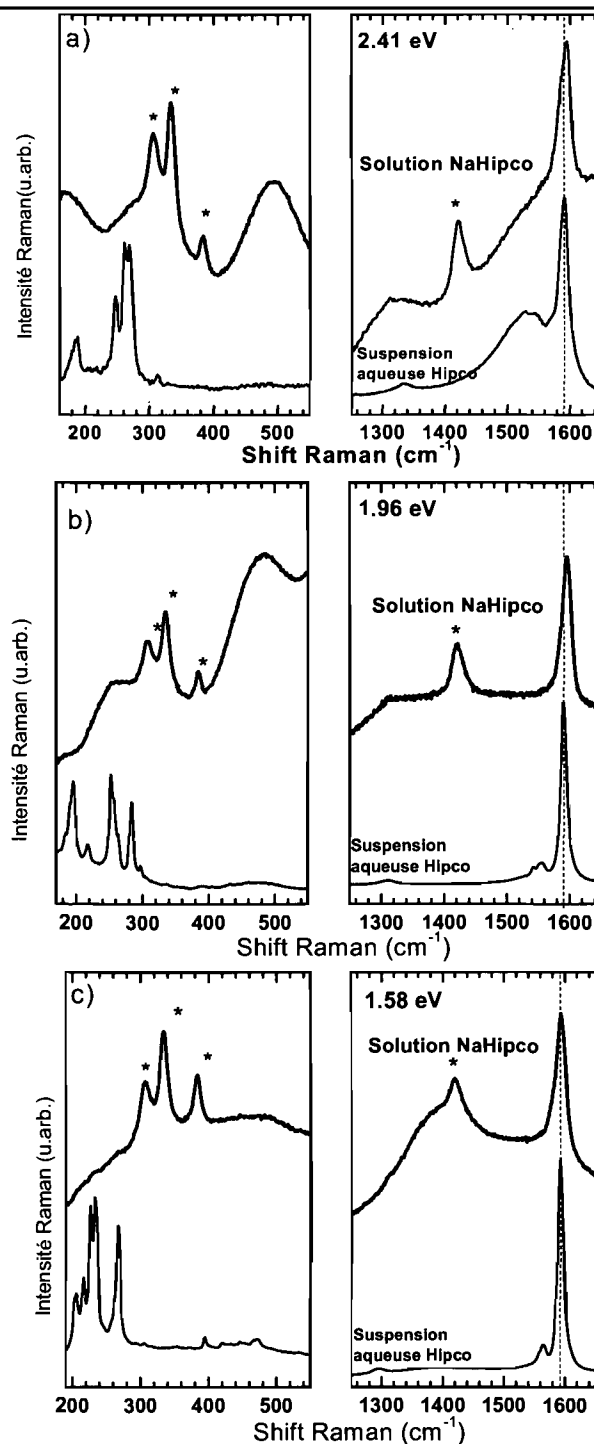


Figure II.5.5: Nanotubes Hipco : spectres Raman de la solution polyélectrolyte NaHipco comparés aux spectres de la suspension de tubes bruts: a) 2.41 eV, b) 1.96 eV et c) 1.58 eV. Les bandes du solvant DMSO sont signalées par des étoiles. La ligne pointillée est un guide d'œil pour la fréquence de G<sup>+</sup>. La bande large autour de 150 cm<sup>-1</sup> de la figure (a) est due au filtre Notch du spectromètre.

- A 2.41 eV et à 1.96 eV, les modes tangentiels, entre 1500 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  ne sont plus caractéristiques d'un seul type métallique ou semi-conducteur de nanotubes. Ils correspondent à un mélange des modes  $G^+$  et  $G^-$  de petits et de gros nanotubes métalliques et semi-conducteurs. Ceux-ci sont clairement résonnants d'après le diagramme de Kataura (Figure II.5.1).

A 2.41 eV, les TM sont une combinaison des modes  $G^+$  et  $G^-$  de gros nanotubes semi-conducteurs et de petits tubes métalliques. La composante large et asymétrique autour de 1535  $\text{cm}^{-1}$  est due au couplage électron-phonon de petits nanotubes métalliques.

A 1.96 eV, les TM sont une combinaison de modes  $G^+$  et  $G^-$  de gros nanotubes métalliques et de petits nanotubes semi-conducteurs. On ne voit pas de bande large et asymétrique autour de 1550  $\text{cm}^{-1}$  due au couplage électron-phonon (EPC) du mode  $G^-$  des gros tubes métalliques. Ceci peut s'expliquer parce que, d'après Lazzeri et coll., l'EPC est inversement proportionnelle au diamètre des nanotubes [26]. Une autre explication est que la contribution des tubes métalliques est moins importante que celle des tubes semi-conducteurs qui sont plus nombreux à être en résonnance à cette énergie.

A 1.58 eV, les TM résultent de la combinaison des modes  $G^+$  et  $G^-$  de tubes semi-conducteurs. Les modes tangentiels ont l'allure typique de nanotubes semi-conducteurs.

- Il y a plusieurs modes de respiration RBM entre 150 et 200  $\text{cm}^{-1}$ . Les pics sont plus nombreux pour la suspension de tubes Hipco que pour la suspension arc électrique car il y a plus de tubes résonnants pour une même énergie d'excitation.
- Le mode D, moins intense que les modes précédents, est situé entre 1300  $\text{cm}^{-1}$  et 1350  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres Raman mesurés sur la **solution de nanotubes polyélectrolytes NaHipco**, présentent des signatures similaires à celles observées pour la solution polyélectrolyte NaNT (Figure II.5.5 et Figure II.5.2 respectivement) :

- La diminution importante de l'intensité du signal sur l'ensemble des spectres.
- Les RBM ne sont pas résolus car trop peu intenses.



- Les TM sont larges et asymétriques et présentent un pic unique et décalé vers les hautes fréquences.
- La modification du profil des modes TM est spectaculaire à 2.41 eV car la composante  $G^-$  large et asymétrique des petits tubes métalliques a disparu.
- Les nouveaux modes larges et intenses, déjà observés pour la solution polyélectrolyte NaNT, sont présents. On retrouve aussi bien les nouveaux modes alcalins entre 400 et 500  $\text{cm}^{-1}$ , que les nouveaux modes des nanotubes réduits entre 1200 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ .
- Enfin, il y a comme pour la solution NaNT de nanotubes arc électrique, un signal large de photoluminescence qui s'additionne au signal Raman des nanotubes. Ceci contribue à diminuer l'intensité Raman relative des bandes des nanotubes.

Il y a donc une grande similitude entre la solution polyélectrolyte de nanotubes Hipco dopés et celle des nanotubes Nanoledge. ***La solution polyélectrolyte de nanotubes Hipco réduits présente des signatures claires du dopage des tubes.***

Les seules différences observées pour la solution polyélectrolyte NaHipco sont de plus faibles décalages des TM vers les hautes fréquences, par rapport à ceux de la solution polyélectrolyte NaNT. La composante TM la plus intense passe de 1591  $\text{cm}^{-1}$  pour les tubes bruts à 1594  $\text{cm}^{-1}$  pour les tubes réduits en solution avec la raie laser à 1.58 eV (Figure II.5.5 c), à 1595  $\text{cm}^{-1}$  pour celle à 2.41 eV (Figure II.5.5 a) et à 1597  $\text{cm}^{-1}$  (Figure II.5.5 b) pour celle à 1.96 eV.

Le faible décalage des TM de la solution polyélectrolyte NaHipco peut probablement s'expliquer par le fait que ces modes tangentiels sont complexes. En effet, à cause de la large distribution de diamètres des nanotubes Hipco, un grand nombre de nanotubes métalliques et semi-conducteurs de différentes hélicités et de différents diamètres contribuent aux TM. Il y a des couplages différents pour les bandes  $G^+$  et  $G^-$  des tubes. Des calculs tenant compte de toutes ces contributions seront nécessaires pour interpréter plus précisément les variations des TM avec le dopage des nanotubes.

## B. Réversibilité du dopage des nanotubes Hipco

Nous avons aussi étudié la réversibilité du dopage de nanotubes Hipco en comparant les spectres de la solution polyélectrolyte NaHipco oxydée à l'air 48h (Figure II.5.6 c) à ceux de la solution polyélectrolyte NaHipco (Figure II.5.6 b) et ceux de la suspension aqueuse de tubes Hipco bruts (Figure II.5.6 a).

Des profils TM des tubes de la solution oxydée, similaires à ceux des tubes bruts en suspension sont retrouvés. Les RBM, qui n'étaient plus résolus sur les spectres de la solution de nanotubes réduits, à cause du dopage des tubes et du fort signal de photoluminescence, sont à nouveaux intenses après l'oxydation à l'air.

Il faut noter qu'à l'énergie d'excitation de 1.96 eV, le RBM de fréquence 283  $\text{cm}^{-1}$  est présent sur le spectre de l'échantillon brut mais n'apparaît pas sur le spectre de la solution oxydée. De même à 1.58 eV il y a des RBM qui apparaissent sur le spectre de la solution oxydée alors qu'ils sont absents sur le spectre de la suspension de tubes bruts. Dans les deux cas, les différences sont dues au fait que les nanotubes Hipco mis en suspension proviennent d'un lot (batch) différent de celui des tubes Hipco dopés et mis en solution.

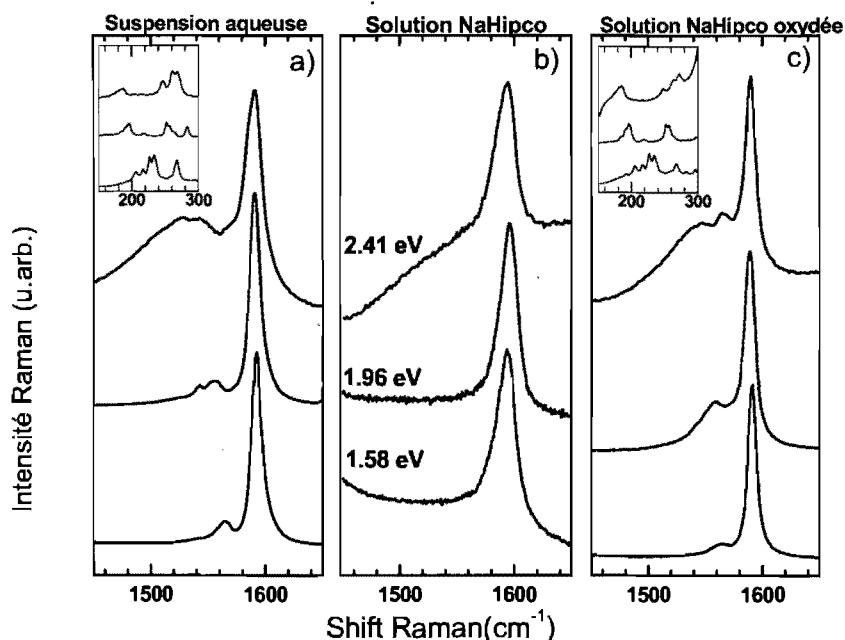


Figure II.5.6: Nanotubes Hipco : spectres Raman normalisés en intensité de la région des TM à 2.41eV (haut), 1.96 (milieu) et 1.58 eV (bas). a) Suspension aqueuse de tubes bruts. b) Solution de polyélectrolytes NaHipco. c) Solution NaHipco après oxydation à l'air. Inserts : modes RBM.

*La réversibilité du dopage des nanotubes est retrouvée aussi bien avec les nanotubes Hipco qu'avec les tubes Nanoledge.*

### **5.2.5. Conclusions de l'étude Raman des solutions de nanotubes réduits**

L'étude Raman des solutions polyélectrolytes NaNT et NaHipco a permis de mettre en évidence des signatures claires du dopage  $n$  des nanotubes de carbone :

- *perte d'intensité globale du spectre*
- *intensité très faibles des modes RBM à certaines longueurs d'onde*
- *élargissement et upshift des modes tangentiels*

Les nombreuses similitudes entre les spectres des solutions polyélectrolytes et des sels de tubes réduits et la réversibilité du dopage des tubes par l'oxydation à l'air permettent d'affirmer que **le transfert de charges et la perte de la résonance sont à l'origine des signatures Raman des solutions polyélectrolytes.**

La **réversibilité du dopage** indique aussi que la réduction des nanotubes par voie chimique avec des radicaux-anions et des alcalins ne crée pas de défauts sur la paroi des tubes. Cependant des changements structuraux dus à l'intercalation de molécules et d'atomes autour des tubes contribuent aussi à modifier les caractéristiques Raman des nanotubes.

Enfin certaines particularités des spectres Raman des solutions restent inexplicées. Des calculs de la structure électronique et des propriétés vibrationnelles des nanotubes seront nécessaires pour comprendre l'ensemble des caractéristiques des spectres Raman de la solution polyélectrolyte de nanotubes réduits.

## Conclusion de la partie II

Nous avons montré dans cette seconde partie qu'il est possible de préparer des *solutions polyélectrolytes de nanotubes dopés n*.

Des signatures claires du *transfert de charges du système naphthalène-alcalins aux nanotubes* sont obtenues par spectroscopie de photons X (XPS) et par spectroscopie Raman. Ce transfert de charges est quantifié par l'analyse XPS qui indique des stœchiométries voisines de AC<sub>15</sub> pour des nanotubes en solution polyélectrolyte KMER. De plus, l'étude Raman et l'étude XPS des solutions de nanotubes réduits puis oxydés à l'air montrent que *le transfert de charges des nanotubes est réversible*. En effet, les signatures caractéristiques de nanotubes neutralisés sont retrouvées après l'oxydation à l'air des solutions, sans aucune indication de création de défauts ou de modifications de la structure électronique originale des nanotubes.

La diffraction de rayons X fournit des informations supplémentaires sur la composition des nanotubes réduits. En effet, la cohérence des résultats de diffraction X avec les données de diffractions neutrons de la littérature indique que *les sels de nanotubes sont des complexes ternaires composés de faisceaux de nanotubes enrobés d'alcalins A et de molécules de THF*.

Enfin l'*exfoliation des faisceaux de nanotubes de carbone en solution* est mise en évidence par diffraction de rayons X et par microscopie à force atomique. La méthode de dopage puis celle de la mise en solution développée par Pénicaud et coll. permettent donc d'exfolier faisceaux de nanotubes monoparois Hipco et Nanoledge aussi bien par dopage au sodium qu'au potassium. La solution polyélectrolyte de nanotubes de carbone est une solution thermodynamiquement stable de nanotubes individuels dont la structure n'est pas modifiée par la création de défauts par une purification ou une fonctionnalisation des nanotubes, ni par la coupure des nanotubes par *sonication*. Cet échantillon est donc un bon candidat pour l'étude des propriétés électroniques des nanotubes individuels.

## Bibliographie : Partie II

- [1] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, *Nature*, 388, 257, (1997).
- [2] S. Kazaoui, N. Minami, R. Jacquemin, H. Kataura, Y. Achiba, *Phys. Rev. B*, 60, 13339, (1999).
- [3] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* 388, 255, (1997).
- [4] N. Bendiab, A. Righi, E. Anglaret, J. L. Sauvajol, L. Duclaux, F. Béguin, *Chem. Phys. Lett.*, 339, 305, (2001).
- [5] K. Okazaki, Y. Nakato, K. Murakoshi, *Phys. Rev. B*, 68, 035434, (2003).
- [6] P. Petit, C. Mathis, C. Journet, P. Bernier, *Chem. Phys. Lett.*, 305, 370, (1999).
- [7] E. Jouguelet, C. Mathis, P. Petit, *Chem. Phys. Lett.* 318, 561, (2000).
- [8] C. Jo, C. Kim, Y. H. Lee, *Phys. Rev. B.*, 65, 035420, (2002).
- [9] S. Rols, A. Righi, L. Alvarez, E. Anglaret, R. Almairac, C. Journet, P. Bernier, J. L. Sauvajol, A. M. Benito, W. K. Maser, E. Munoz, M. T. Martinez, G. F. de la Fuente, A. Girard, J. C. Ameline, *Eur. Phys. J. B*, 18, 201, (2000).
- [10] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports*, 409, 47, (2005).
- [11] M. Paillet, T. Michel, J. C. Meyer, V. N. Popov, L. Henrard, S. Roth, J. L. Sauvajol, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 257401, (2006).
- [12] P. T. Araujo, I. O. Maciel, P. B. C. Pesce, M. A. Pimenta, S. K. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata, A. Jorio, *Phys. Rev. B*, 77, 241403(R), (2008).
- [13] X. Blase, L.X. Benedict, E. L. Shirley, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, 72, 1878, (1994).
- [14] D. S. Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, P. Ordejon, *Phys. Rev. B*, 59, 12678 (1999).
- [15] A. Jorio, A. P. Santos, H. B. Ribeiro, C. Fantini, M. Souza, J. P. M. Vieira, C. A. Furtado, J. Jiang, R. Saito, L. Balzano, D. E. Resasco, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B*, 72, 075207, (2005).

- 
- [16] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, C. Thomsen, *Phys. Rev. B*, 72, 205438, (2005).
- [17] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, *Phys. Rev. B*, 64, 121407, (2001).
- [18] R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 027401, (2002).
- [19] A. Rahmani, J.L. Sauvajol, S. Rols, C. Benoit, *Phys. Rev. B*, 66, 125404, (2002).
- [20] R. Saito, A. Jorio, J. H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. Mac Clure, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 64, 085312, (2001).
- [21] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synt. Met.*, 103, 2555, (1999).
- [22] S.M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, 298, 2361, (2002).
- [23] V.N. Popov, L. Henrard, P. Lambin, *Nano Lett.*, 4, 1795, (2004).
- [24] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G; Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, *Phys. Rev. B*, 65, 155412, (2002).
- [25] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. C. Ferrari, F. Mauri, *Phys. Rev. B*, 75, 035427, (2007).
- [26] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 73, 155426, (2006).
- [27] N. Caudal, A.M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, *Phys. Rev. B*, 75, 115423, (2007).
- [28] S.D.M Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp, *Phys. Rev. B*, 63, 155414, (2001).
- [29] K. Kempa, *Phys. Rev. B*, 66, 195406, (2002).
- [30] M. Oron-Carl, F. Hennrich, M. M. Kappes, H. V. Lohneysen; R. Krupke, *Nano Lett.*, 5, 1761, (2005).
- [31] N. Bendiab, L. Spina, A. Zahab, P. Poncharal, C. Marlière, J.L. Bantignies, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, *Phys. Rev. B*, 63, 153407, (2001).
- [32] J.L. Sauvajol, N. Bendiab, E. Anglaret, P. Petit, *C. R. Phys.*, 4, 1035, (2003).

- 
- [33] N. Bendiab, E. Anglaret, J.L. Bantignies, A. Zahab, J.L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis, S. Lefrant, *Phys. Rev. B*, 64, 245424, (2001).
- [34] N. Bendiab, *Structure et vibrations de nanotubes de carbone intercalés*. Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, (2003).
- [35] Y. Zhang, J. Zhang, H. Son, J. Kong, Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 17156, (2005).
- [36] L. Peng, *Phys. Rev. B*, 69, 205304, (2004).
- [37] W. Zhou, J. Vavro, N.M. Menes, J. E. Fischer, F. Borondics, K. Kamaras, D. B. Tanner, *Phys. Rev. B*, 71, 205423, (2005).
- [38] A. Kukovecz, T. Pichler, R. Pfeiffer, C. Kramberger, H. Kuzmany, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 582, (2003).
- [39] C. Journet, *Production des nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique*. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (1998). C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Nature*, 388, 756, (1997).
- [40] N. Izard, D. Riehl, E. Anglaret, *Phys. Rev. B*, 71, 195417, (2005). N. Izard, D. Riehl, E. Anglaret, *Proceeding of International Workshop on the Electronic Properties of Novel Materials*, Kirchberg, Austria, (2003) (AIP Conf. Proc. No. 685, AIP, New York, p235, (2003). N. Izard, Nanotube de carbone: *Systèmes pour la limitation optique*, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (2004).
- [41] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 313, 91, (1999).
- [42] A. Pénicaud, P. Poulin, A. Derré, E. Anglaret, P. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 8, (2005).
- [43] V. Chakrapani, J.C. Angus, A.B. Anderson, S.D. Wolter, B.R. Stoner, G.U. Sumanasekera, *Science*, 318, 1424, (2007).
- [44] R.G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York, (1999).
- [45] J. Cambedouzou, S. Rols, N. Bendiab, R. Almairac, J.L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis, I. Mirebeau, M. Johnson, *Phys. Rev. B*, 72, 041404, (2005).

- [46] T.L Barr, *Modern ESCA: the principles and practice of X-ray photoelectron spectroscopy*. CRC Press, Boca Raton, (1994).
- [47] S. Suzuki, C. Bower, T. Kiyokura, K.G. Nath, Y. Watanabe, O. Zhou, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 114, 225, (2001).
- [48] L. Petaccia, A. Goldoni, S. Lizzit, R. Larciprete, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 144, 793, (2005).
- [49] S. Doniach, M. Sunjic, *J. Phys. C*, 3, 285, (1970).
- [50] T. Balasubramanian, J.N. Andersen, L. Walldén, *Phys. Rev. B*, 64, 205420, (2001).
- [51] A. Goldoni, R. Larciprete, L. Gregoratti, B. Kaulich, M. Kiskinova, Y. Zhang, H. Dai, L. Sangaletti, F. Parmigiani, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2165, (2002).
- [52] A. Sindona, F. Plastina, A. Cupolillo, C. Giallombardo, G. Falcone, L. Papagno, *Surf. Sci.*, 601, 2805, (2007).
- [53] R. Larciprete, L. Petaccia, S. Lizzit, A. Goldoni, *Phys. Rev. B.*, 71, 115435, (2005).
- [54] H. Rauf, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, H. Kataura, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 096805, (2004).
- [55] P. Bennich, C. Puglia, P.A. Brühwiler, A. Nilsson, A.J. Maxwell, A. Sandell, N. Mårtensson, P. Rudolf, *Phys. Rev. B.*, 59, 8292, (1999).
- [56] G. R. Zhuang, K. Wang, Y. Chen, P. N. Ross, Jr., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16, 3041, (1998).
- [57] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley. *Science*, 273, 483, (1996).
- [58] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, P.J. Boul, Q.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley, *Appl. Phys. A.*, 67, 29, (1998).
- [59] L. Duclaux, J.P. Salvetat, P. Lauginie, T. Cacciaguera, A.M. Faugère, C. Goze-Bac, P. Bernier, *J. Phys. Chem. Sol.*, 64, 571, (2003).
- [60] G. Gao, T. Cagin, W.A. Goddard III, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 5556, (1998).
- [61] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, *Phys. Rev. B*, 67, 125403, (2003).



- 
- [62] T.B. Rymer, *Electron diffraction*, London, Methuen, (1970).
- [63] S. Rols, R. Almairac, L. Henrard, E. Anglaret, J.-L. Sauvajol; *European Phys. J. B*, 10, 263, (1999). S. Rols. *Structure et dynamique des nanotubes de carbone. Une étude par diffusion élastique et inélastique des neutrons*. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (2000).
- [64] Mesures AFM réalisées par C. Carrière et A. Pénicaud.
- [65] S.S. Wong, A.T. Woolley, T. Wang Odom, J-L. Huang, P. Kim, D.V. Venezov, C.M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3465, (1998).
- [66] E. Anglaret, F. Dragin, A. Pénicaud, R. Martel, *J. Phys. Chem. B*, 110, 3949, (2006).
- [67] C. Fantini, A. Jorio, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 147406, (2004).
- [68] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.*, 30, 139, (1981).
- [69] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, *Phys. Rev. B*, 65, 233402, (2002).
- [70] A. Pénicaud, L. Valat, A. Derré, P. Poulin, C. Zakri, O. Roubeau, M. Maugey, P. Miaudet, E. Anglaret, P. Petit, A. Loiseau, S. Enouz, *Comp. Sci. Technol.*, 67, 795, (2007).
- [71] H. Maeda, N. Saitô, *Polym. J.*, 4, (3), 309, (1973). S. Badaire, P. Poulin, M. Maugey, C. Zakri, *Langmuir*, 20, 10367, (2004).

**Partie III : Contrôle du dopage des nanotubes et étude de propriétés électroniques par titration et électrochimie**

Le but de cette troisième partie est d'étudier la possibilité de doper les nanotubes de carbone de façon contrôlée. Les niveaux de neutralité des tubes individualisés sont étudiés en fonction des diamètres et du caractère métallique ou semi-conducteur. Pour cela, nous suivons l'évolution du signal Raman des nanotubes en solution polyélectrolyte au cours de titrations redox et de mesures d'électrochimie.

## **1. Revue bibliographique des résultats antérieurs (travaux de sortie, titration, spectroélectrochimie...)**

Différentes techniques expérimentales peuvent être utilisées pour étudier les travaux de sortie des nanotubes de carbone et suivant la technique physique ou chimique, on parle de niveau de Fermi, de travail de sortie ou de potentiel redox. Comme expliqué dans la première partie du manuscrit, le niveau de Fermi d'un nanotube isolé et non dopé, son niveau de neutralité, son travail de sortie et son potentiel redox sont des grandeurs équivalentes, à condition qu'elles soient exprimées par rapport à la même référence. [1, 2]

Rappelons maintenant les données de la littérature sur le travail de sortie des nanotubes de carbone monofeuillets. Des mesures directes de Suzuki et coll. en spectroscopie de photons ultraviolet ont permis d'estimer le travail de sortie de faisceaux de nanotubes monoparois à environ 4.8 eV (vs. niveau du vide) [3]. Une variation du travail de sortie d'environ 0.2 eV a été mesurée en microscopie de photoémission d'électrons (PEEM) sur 93 nanotubes individuels dont le diamètre variait de 1 à 3 nm, mais cette même étude n'a pas montré de dépendance du travail de sortie avec le caractère métallique ou semi-conducteur des nanotubes [4].

Des calculs ont aussi été utilisés pour évaluer le travail de sortie des nanotubes isolés. Shan et coll. [5] et Barone et coll. [6] montrent que pour des tubes de plus de 1 nm de diamètre, il n'y a pratiquement pas de variation du travail de sortie avec le diamètre ou le caractère métallique ou semi-conducteur. Les travaux de sortie tendent vers la limite asymptotique du graphite, soit environ 4.6 eV (vs. vide). En revanche les travaux de sortie des tubes de plus petit diamètre dépendent de la chiralité et du caractère métallique ou semi-conducteur

des nanotubes (Figure III.1.1). Les calculs donnent les plus grandes valeurs pour les nanotubes zigzag et les plus petites pour les nanotubes *armchairs* [5-6].

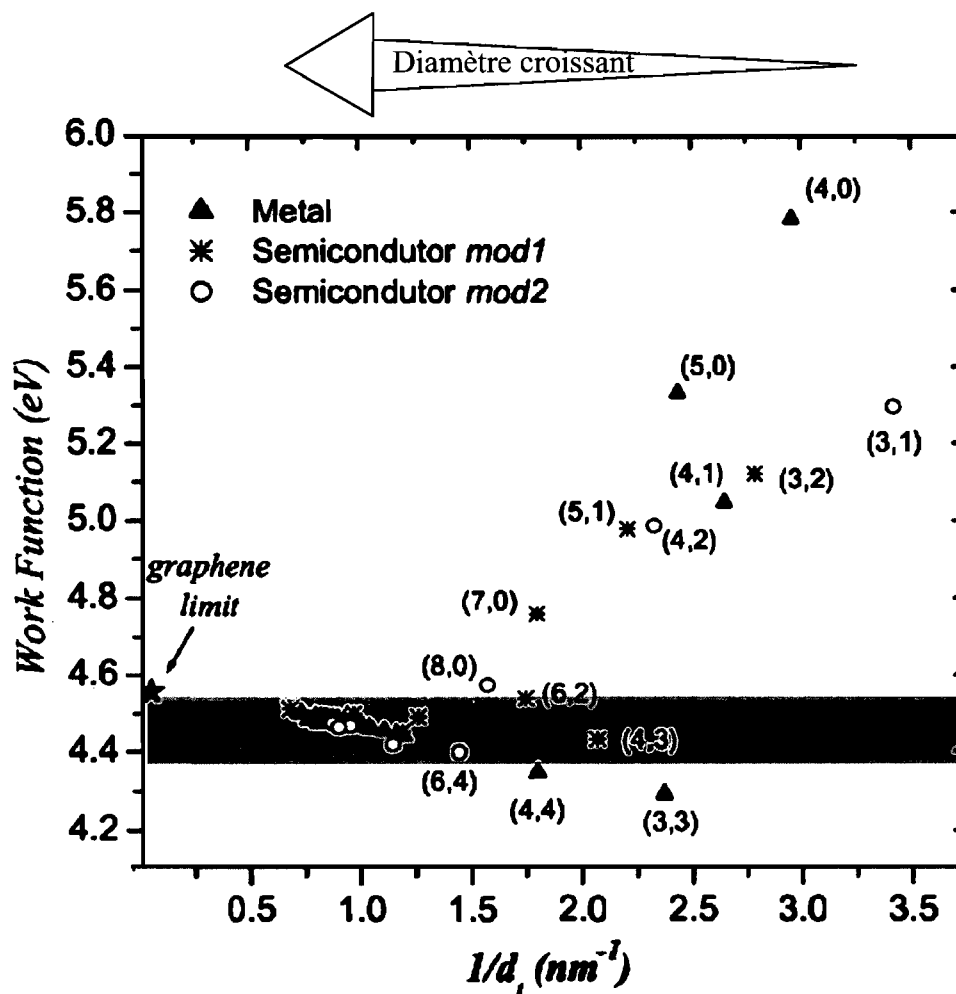


Figure III.1.1 : Variation du travail de sortie de SWNT métalliques et semi-conducteurs en fonction du diamètre (de 0.3 à 1.5 nm). D'après Barone et coll. [6]

Les travaux de sortie des nanotubes monoparois ont par ailleurs été estimés en comparant les potentiels redox des nanotubes avec ceux d'autres couples redox.

Afin d'aider à mieux comprendre les travaux présentés dans cette troisième partie du manuscrit, il est utile de considérer à la figure III.1.2 les potentiels redox respectifs de quelques électrodes de référence :

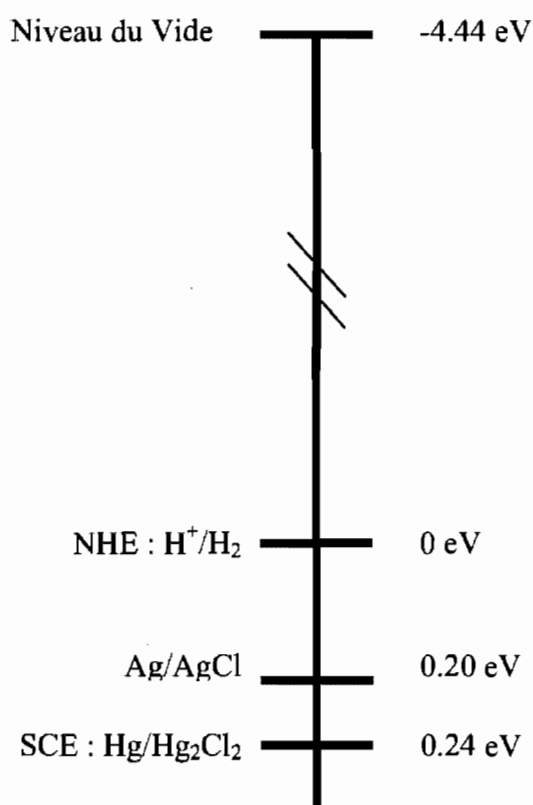


Figure III.1.2: Echelle de potentiels exprimés en unité d'énergie (eV) de quelques électrodes de référence par rapport à l'électrode NHE. Les potentiels des électrodes Ag/AgCl et SCE sont données à saturation en KCl.

La spectroscopie d'absorption a souvent été utilisée pour suivre le dopage des nanotubes et estimer les travaux de sortie. Petit et coll. ont étudié par spectroscopie d'absorption UV-Visible des films de nanotubes déposés sur un substrat de quartz et dopés avec un système d'ions alcalins et de radicaux-anions organiques par oxydoréduction. Ils ont estimé un travail de sortie relatif de 3.9 eV (vs. vide) [7]. Kazaoui et coll. ont fait d'autres mesures d'absorption Visible-NIR sur des films de nanotubes déposés sur un substrat quartz/Pt et dopés par voie électrochimique. Ils ont estimé un travail de sortie moyen de 5 eV (vs. vide) [8]. Zheng et coll. ont suivi par absorption UV-Visible-NIR la titration redox de nanotubes de carbone Hipco en suspension aqueuse. Ils ont montré une oxydation prioritaire des nanotubes de gros diamètres [9]. Cette dépendance du potentiel redox et donc du travail de sortie des nanotubes avec le diamètre a aussi été montrée par les travaux de O'Connell et coll. En effet, ces derniers ont aussi étudié le transfert d'électrons entre des nanotubes semi-conducteurs et des molécules organiques acceptrices d'électrons (Figure III.1.3) [10]. Ces mesures par spectroscopie d'absorption et de fluorescence ont montré une oxydation sélective des nanotubes de grands diamètres puis de petits diamètres. Ils en ont déduit que le niveau de neutralité des nanotubes se rapproche du niveau du vide lorsque le diamètre des tubes augmente. Toutefois il faut noter que les valeurs absolues et la dépendance en diamètre des potentiels redox des nanotubes données par O'Connell et coll. sont tirées de travaux de Zheng [9] et d'Okazaki [11], ce dernier travail est présenté dans la suite du manuscrit.

Par ailleurs, la spectroélectrochimie a aussi été utilisée pour étudier les propriétés électroniques des nanotubes. En effet, l'électrochimie permet un contrôle précis du niveau de dopage des nanotubes, une homogénéité du dopage et un large choix de contre-ions. Des études de Kavan et coll. en Raman in-situ du dopage électrochimique de nanotubes Hipco déposés sur un substrat platine ont montré une variation importante de l'intensité des modes RBM avec les potentiels appliqués [12-14]. Ces études, comme celles de Kukovecz et coll. sur le dopage chimique de nanotubes Hipco [15,16] ont conclu à un dopage sélectif des faisceaux de nanotubes dont le diamètre est inférieur à 1 nm ou supérieur à 1.2 nm. Il a été suggéré dans un premier temps que cette sélectivité du dopage serait liée à

l'accessibilité aux sites interstitiels des faisceaux, aux rapports dopant/carbone et aux interactions de van der Waals dans les faisceaux. Cependant, des études plus récentes ont permis de réinterpréter ces résultats en termes d'une règle de résonance Raman [17-19]. D'après cette règle, les nanotubes pour lesquels l'intensité Raman est la plus sensible au dopage sont ceux qui sont en résonance parfaite avec l'énergie laser  $E_L$  utilisée pour suivre l'évolution du dopage en Raman.

Okazaki et coll. [11] ont aussi réalisé des études Raman in-situ du dopage électrochimique de nanotubes Hipco individualisés et déposés sur une électrode d'or. Ils ont montré une variation importante de l'intensité des modes RBM avec les potentiels appliqués pour les nanotubes de diamètre supérieur à 1 nm. Par ces mesures, Okazaki et coll. ont évalué les niveaux de neutralité de tubes individuels et ont estimé leur dépendance avec le diamètre des tubes. Ces mesures suggèrent que les niveaux de neutralité des nanotubes métalliques et semi-conducteurs suivent la même variation avec des valeurs plus faibles pour les nanotubes semi-conducteurs (Figure III.1.4).

Récemment, les potentiels redox et les niveaux de neutralité des nanotubes semi-conducteurs ont été mesurés sur des solutions polyélectrolytes de nanotubes réduits. Ces solutions de nanotubes ont été soumises à des potentiels électrochimiques et étudiées en spectroscopie d'absorption Visible-NIR [20]. Paolucci et coll. ont montré un dopage sélectif des nanotubes en fonction du diamètre. Ils en ont déduit que le niveau de neutralité des tubes semi-conducteurs décroît de 0.15 eV lorsque le diamètre augmente de 0.9 à 1.5 nm en tendant vers une limite asymptotique du graphite de 4.6 eV (Figure III.1.5).

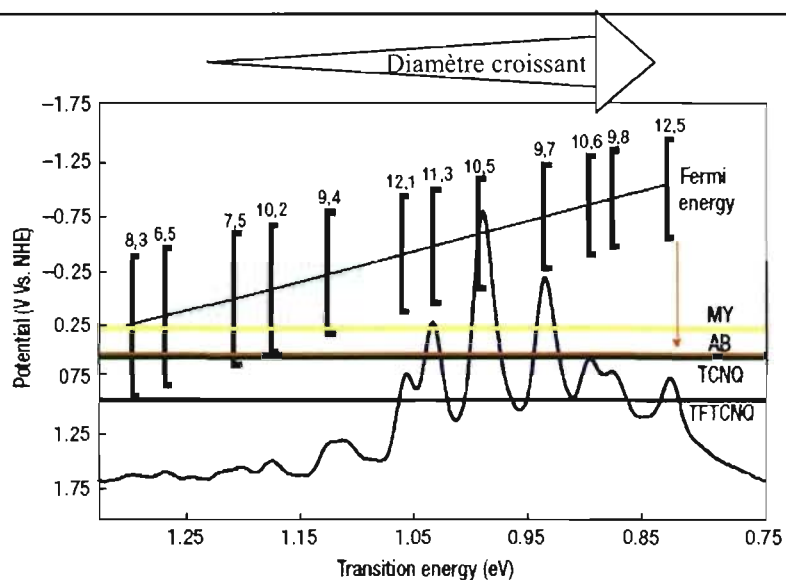


Figure III.1.3: Evolution des niveaux d'énergie relatifs de la bande de valence, de la bande de conduction (lignes verticales noires) et des niveaux de neutralité (ligne verte) de nanotubes semi-conducteurs par rapport aux potentiels de réduction de molécules organiques (lignes horizontales). Le spectre de fluorescence mesuré à 785 nm est présenté en bleu. D'après O'Connell [10], Zheng [9] et Okazaki [11].

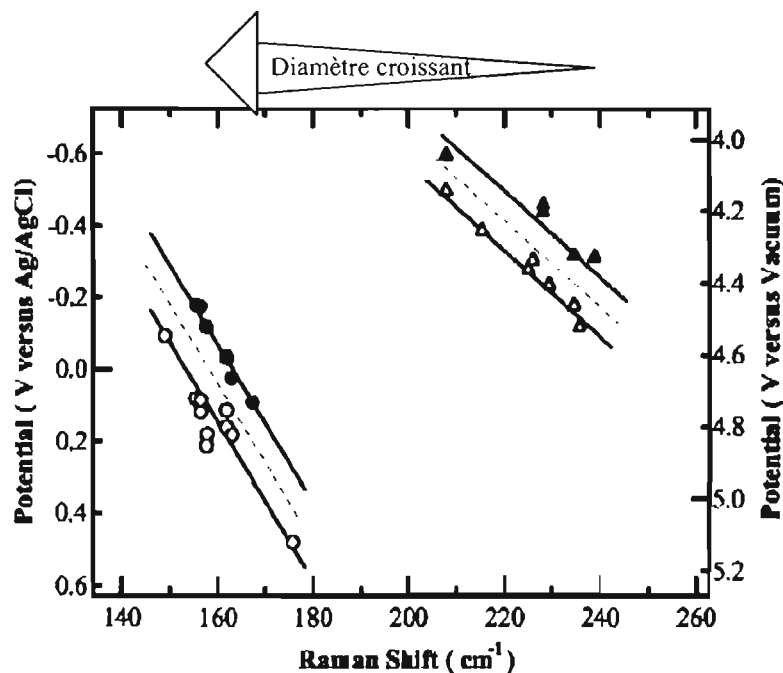


Figure III.1.4: Variation des niveaux de neutralité en fonction des fréquences RBM de tubes métalliques (cercles) et semi-conducteurs (triangles). Les symboles vides correspondent à un balayage en potentiel anodique alors que les symboles pleins correspondent à un balayage cathodique. D'après Okazaki et coll. [11].



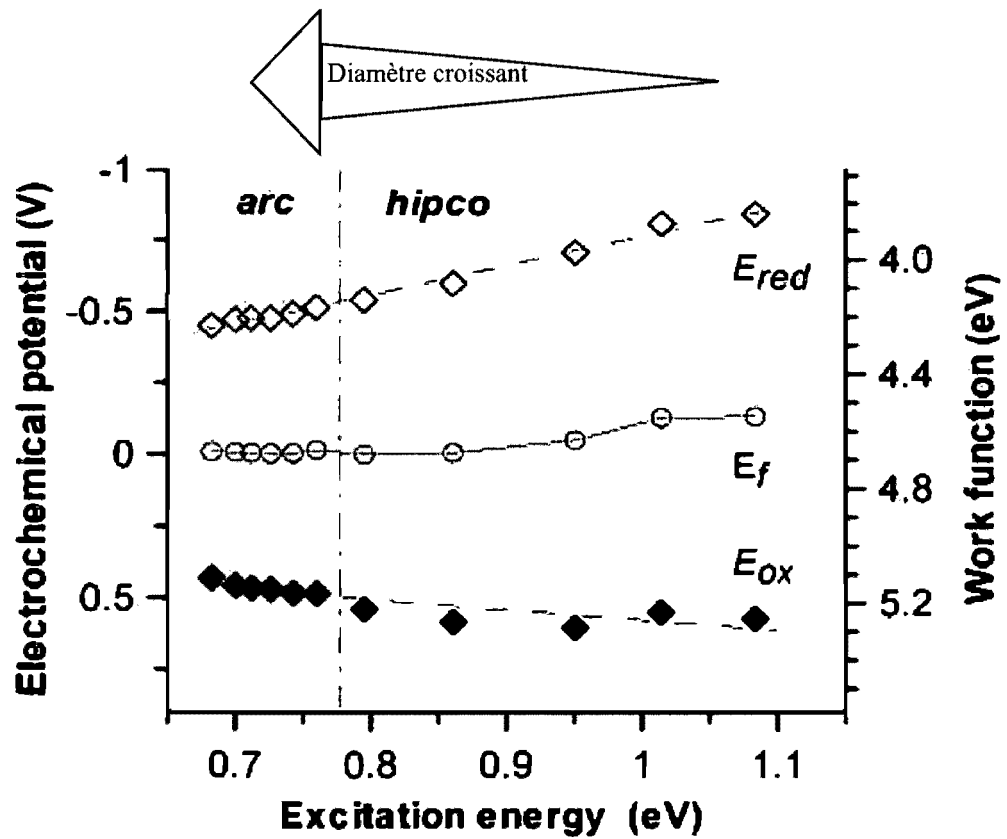


Figure III.1.5: Potentiels d'oxydation (losanges pleins), de réduction (losanges vides) et niveaux de neutralité (cercles vides) de nanotubes semi-conducteurs en fonction de l'énergie d'excitation. Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode de référence calomel SCE (échelle de gauche) et les travaux de sortie (échelle de droite) sont exprimés par rapport au niveau du vide à 4.68 eV (par rapport à SCE). Paolucci et coll. [20]

En résumé, les calculs et la plupart des études spectroscopiques indiquent une dépendance du niveau de neutralité des tubes individuels et donc des travaux de sortie avec le diamètre et dans certains cas avec le caractère métallique ou semi-conducteur des tubes (Tableaux III.1.1 et III.1.2). Cependant, il y a des désaccords importants. Ceux-ci peuvent se comprendre par le fait que ces études ont été réalisées avec des techniques différentes sur de tubes différents, en faisceaux ou individualisés, bruts ou enrobés de surfactants. Les interactions tube-tube, tube-substrat, ou tube-surfactant peuvent en effet changer les propriétés électroniques des nanotubes.

Nous avons choisi d'étudier le «dédopage» par titration redox et par électrochimie de nanotubes en solution polyélectrolyte avec l'aide de la spectroscopie Raman. Dans le cas des solutions polyélectrolytes, les nanotubes présentent l'avantage de n'être ni fonctionnalisés, ni enrobés de surfactants, ni coupés. De plus, les nanotubes ne sont pas déposés sur un substrat durant les mesures et il n'y a donc pas d'interaction tube-substrat pouvant modifier les propriétés électroniques des nanotubes. Enfin contrairement à la spectroscopie de photoluminescence qui permet d'étudier uniquement de nanotubes semi-conducteurs ou à la spectroscopie d'absorption qui donne un signal souvent trop faible pour les nanotubes métalliques en solutions polyélectrolytes [20], la spectroscopie Raman est sélective et très sensible. Elle présente aussi l'avantage d'étudier à la fois des nanotubes métalliques et semi-conducteurs et d'isoler la contribution sélective de différents types de nanotubes ayant des chiralités et diamètres différents.

Calculs	Semi-conducteurs		Métalliques	
	$d \leq 1\text{nm}$	$d \geq 1\text{nm}$	$d \leq 1\text{nm}$	$d \geq 1\text{nm}$
Shan [5]	4.7 à 6 eV	~4.7 eV	4.5 à 5 eV	~4.7 eV
Barone [6]	4.4 à 5.4 eV	~4.6 eV	4.3 à 5.8 eV	~4.6 eV

Tableau III.1.1: Travaux de sortie des nanotubes de carbone monofeuillets obtenus à partir de calculs théoriques ( $d$  pour diamètre des tubes).

Mesures	Technique expérimentale	Poudres ou films de nanotubes	Semi-conducteurs ( $d \uparrow$ )	Métalliques ( $d \uparrow$ )
Suzuki [3,4]	UPS	4.8 eV		
Petit [7]	Absorption	3.9 eV		
Kazaoui [8]	Absorption	5 eV		
O'Connell [10]	Absorption /Fluorescence		4.7 à 3.6 eV	
Okazaki [11]	Raman		4.6 à 4 eV	5.2 à 4.4 eV
Paolucci [20]	Absorption		4.5 à 4.7 eV	

Tableau III.1.2: Travaux de sortie des nanotubes de carbone monofeuillets obtenus à partir de mesures expérimentales ( $d$  pour diamètre des tubes).

## 2. Présentation des résultats expérimentaux

Une des principales caractéristiques de la solution polyélectrolyte de nanotubes de carbone réduits par rapport aux poudres est le contrôle possible des propriétés électroniques des nanotubes par des réactions chimiques en milieu homogène. Nous montrons dans cette troisième partie du manuscrit qu'il est possible d'ajuster la densité de charges des nanotubes et de les *dédoper* de façon contrôlée par deux techniques :

- **La titration redox** : ajout de quantités contrôlées de molécules oxydantes à la solution polyélectrolyte.
- **L'électrochimie** : application de différents potentiels électrochimiques à la solution polyélectrolyte.

Dans un premier temps, nous avons étudié le *dédopage* de nanotubes arc électrique en solution polyélectrolyte par titration redox. Ces mesures ont permis de montrer qu'il est possible d'ajuster directement le niveau de charges des nanotubes avec celui de la molécule oxydante [21]. Ces résultats encourageants nous ont ensuite amenés à faire une étude comparative de l'évolution du signal Raman de solutions polyélectrolytes de nanotubes par titration redox et par électrochimie. Nous avons suivi l'évolution des modes tangentiels (TM) et les modes de respiration (RBM) à différentes longueurs d'onde. Ces études comparatives nous ont permis de tirer des conclusions sur le transfert de charges, les niveaux de neutralité et les travaux de sortie de nanotubes de différentes hélicités.

*Notons que tous les potentiels redox sont exprimés dans la suite du manuscrit par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl sat. KCl.*

## **2.1. Transfert de charges progressif par titration redox**

Nous suivons l'évolution du signal Raman de la solution polyélectrolyte de nanotubes arc électrique en fonction de la quantité de molécules oxydantes rajoutées en solution. Notre but est de montrer qu'il est possible de contrôler le transfert de charges des nanotubes.

### **2.1.1. Principe de l'expérience**

Une solution polyélectrolyte de nanotubes arc électrique Nanoledge dopés au sodium, NaNT, de concentration 1.6 mg/g est utilisée. D'après Pénicaud et coll., la densité d'électrons à la surface des nanotubes des sels est de 1 électron pour 10 carbones et les nanotubes sont réduits à -2.7 V (potentiel redox du naphthalène vs. Ag/AgCl sat. KCl) [22]. La solution initiale NaNT est diluée avec du DMSO à 0.08 mg/g puis titrée, en boîte à gants, avec une solution de benzoquinone dans du DMSO. La benzoquinone a été choisie pour la titration redox des nanotubes arc électrique car son radical-anion se forme au potentiel redox de -0.6 V (vs. Ag/AgCl sat. KCl). D'après Petit [7] et Okazaki [11], ce potentiel est proche de celui des nanotubes de 1.2 à 1.5 nm de diamètre et il est donc suffisamment bas pour neutraliser les nanotubes réduits (Figure III. 2.1).

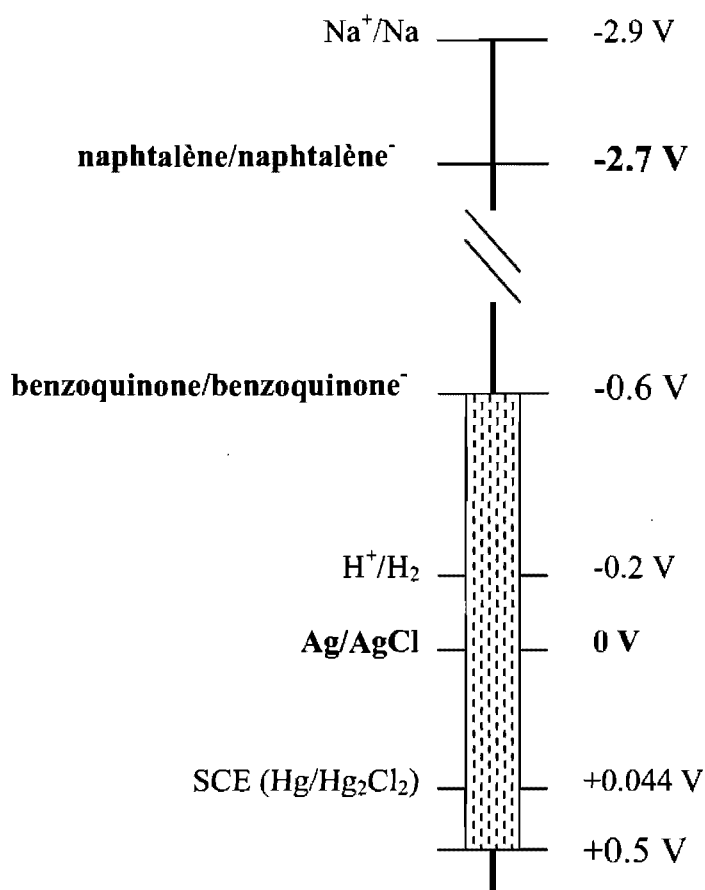


Figure III.2.1: Echelle de calibration des potentiels redox. L'électrode Ag/AgCl sat. KCl est prise comme électrode de référence. La zone pointillée correspond au domaine de potentiels des nanotubes de -0.6 V à +0.5 V donné pour des diamètres de 0.7 à 1.3 nm (tableaux III.1.1 et 2).

La solution utilisée a  $n^-$  moles d'électrons transférés sur les nanotubes. Une dizaine de tubes de centrifugation en verre sont remplis avec 2 ml de solution NaNT et dans chaque tube est rajouté un volume croissant ( $\mu$ l) de solution de benzoquinone. A chaque échantillon de nanotubes titré correspond un nombre de moles de benzoquinone  $n^+$  et donc un taux de titration R des nanotubes en solution :

$$R = \frac{n_{\text{benzoquinone}}}{n_{\text{Na}^+}} = \frac{n^+}{n_{\text{électrons}}} = \frac{n^+}{n^-} \quad (\text{III.2.1})$$

L'expérience consiste à faire varier le taux de titration de  $R=0$ , c.-à-d. la solution polyélectrolyte sans benzoquinone, à  $R=25$ , soit une concentration en charges (+) vingt cinq fois plus importante que la concentration initiale supposée d'électrons de la solution de nanotubes. Il est à noter que des agrégats de nanotubes apparaissent durant la titration, ce qui est interprété comme étant dû à la neutralisation de certains tubes qui, devenus insolubles, flocculent.

Après l'ajout de la solution de benzoquinone à la solution polyélectrolyte de nanotubes, les échantillons sont laissés une nuit au repos. Ils sont ensuite centrifugés 1 heure à 4000 tours par minute afin de séparer le surnageant de nanotubes solubles du dépôt des nanotubes rendus insolubles par la titration. Le spectre Raman de chaque échantillon est mesuré et comparé à celui de la solution diluée et non titrée.

Les mesures Raman ont été faites avec un spectromètre Renishaw Invia du département de Chimie de l'Université de Montréal. Deux excitations laser ont été utilisées pour l'étude des échantillons titrés de la solution polyélectrolyte de nanotubes arc électrique, NaNT:

- un laser ions Ar pour l'excitation dans le vert à 2.41 eV : d'après les diagrammes de Kataura corrigés de Maultzsch et coll. [23] et de Jorio et coll. [24] (Figure III.2.2), à cette énergie d'excitation, seuls des nanotubes arc électrique semi-conducteurs peuvent être résonnants sur la transition  $E_{33}$  (SC).
- un laser He-Ne pour l'excitation dans le rouge à 1.96 eV : d'après les diagrammes de Kataura, seuls des nanotubes arc électrique métalliques peuvent être résonnants sur la transition  $E_{11}$ (Met) à cette énergie d'excitation.

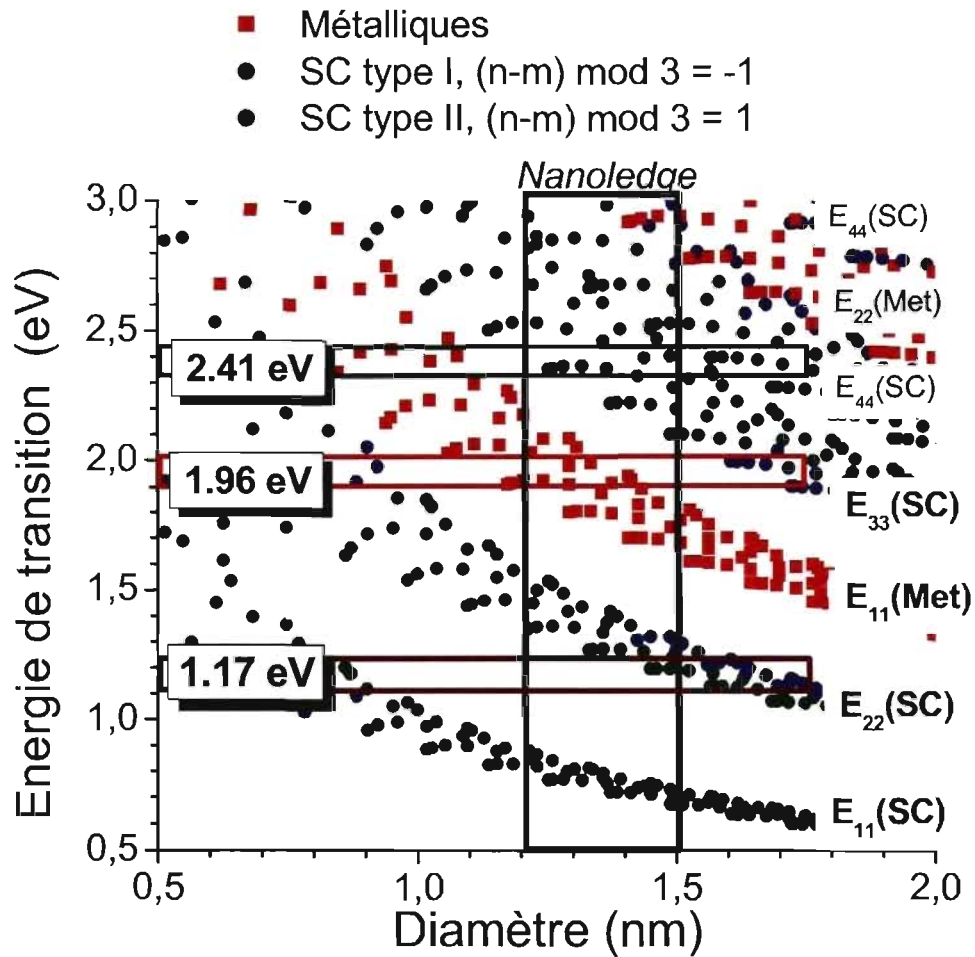


Figure III.2.2: Diagramme de Kataura d'après Jorio et coll. [24]. Les rectangles horizontaux correspondent aux différentes énergies laser utilisées (étiquettes de gauche). La distribution de diamètres de nanotubes Nanoledge est délimitée par le rectangle noir,  $1.2 \leq d_t \leq 1.5$  nm. Les étiquettes de droite indiquent les différentes transitions optiques possibles.



Les spectromètres sont calibrés en fréquence avant chaque série de mesures en utilisant le mode de vibration  $F_{1g}$  de Si à  $521\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes du solvant DMSO entre  $300$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  sont aussi utilisées comme référence interne pour normaliser en intensité les modes Raman des nanotubes. La normalisation des intensités des pics Raman par rapport à ceux du DMSO permet la correction d'un échantillon à l'autre des variations de réglage de l'échantillon (focalisation, absorption due à l'épaisseur traversée, etc).

Notons qu'il n'est pas possible de calibrer de façon absolue l'intensité des spectres Raman des échantillons titrés. En effet, la masse de nanotubes et l'intensité du signal Raman de la solution polyélectrolyte varient beaucoup d'un échantillon à l'autre à cause de la floculation des nanotubes. Il n'est donc pas possible de comparer directement les intensités absolues ou même les intensités normalisées des bandes Raman des échantillons titrés. Nous suivons donc l'évolution des modes tangentiels mesurés sur le surnageant et le culot des échantillons titrés.

Lors des mesures Raman, le laser a été systématiquement focalisé sur le surnageant de nanotubes, dans la partie haute des tubes de centrifugation. Ce choix est justifié par la similitude du signal Raman des nanotubes mesuré sur le surnageant et sur le culot, comme expliqué dans la section suivante.

### **2.1.2. Présentation des résultats et discussion**

#### **❖ Etude de l'évolution des TM des surnageants au cours de la titration**

La figure III.2.3 présente les TM mesurés à  $2.41\text{ eV}$  et à  $1.96\text{ eV}$ , sur les surnageants des échantillons titrés.

A  $2.41\text{ eV}$ , (Figure III.2.3.a) le profil des TM de la solution diluée non titrée rappelle celui d'une solution de nanotubes réduits : une composante unique et large à  $1595\text{ cm}^{-1}$ . Au cours de la titration, la largeur du profil des TM diminue et la composante basse fréquence  $G^-$  à  $1565\text{ cm}^{-1}$  apparaît aux derniers stades de la titration, c'est-à-dire quand le spectre d'une suspension de nanotubes neutres est presque entièrement retrouvé (Figure III.2.3.a, spectre du haut). L'évolution du profil des TM est cohérente avec le retour à la résonance des tubes après leur neutralisation par la benzoquinone. La transition optique  $E_{22}$  (SC) est rendue

possible car la singularité  $E_2$  de la bande de conduction des tubes semi-conducteurs est vidée progressivement grâce à l'oxydation des tubes. Les tubes semi-conducteurs redeviennent ainsi résonnants. La diminution de l'intensité du surnageant dans les derniers stades de la titration est essentiellement liée à l'appauvrissement de la solution en nanotubes à cause de la neutralisation des tubes qui deviennent insolubles et flocculent.

L'évolution des TM au cours de la titration a aussi été étudiée à 1.96 eV (Figure III.2.3.b). Aux premiers stades de la titration, le profil TM présente une composante unique  $G^+$  à  $1596\text{ cm}^{-1}$ . La composante basse fréquence  $G^-$  due au couplage électron-phonon (EPC) décrit par Lazzeri et coll. [25] apparaît à  $1570\text{ cm}^{-1}$ , aux derniers stades de la titration (Figure III.2.3.b, spectre du haut). A cela est associé un décalage en fréquence de  $G^+$  qui passe de  $1596\text{ cm}^{-1}$  pour la solution polyélectrolyte diluée non titrée à un minimum à  $1585\text{ cm}^{-1}$ . Au dernier stade de la titration, lorsque la composante basse fréquence apparaît, le mode  $G^+$  est *upshifté* à  $1590\text{ cm}^{-1}$ .

Comme précédemment, on peut interpréter ces changements du profil des TM comme étant dus à la neutralisation des nanotubes par le transfert de charges des nanotubes aux molécules oxydantes benzoquinone. Le volume croissant de solution benzoquinone rajouté à la solution polyélectrolyte de nanotubes permet un transfert de charges croissant des nanotubes à la benzoquinone. Les singularités de Van Hove de la bande de conduction des tubes métalliques sont vidées en fonction du nombre de charges transférées. La résonance Raman est à nouveau possible à 1.96 eV pour la transition  $E_{11}(\text{Met})$ , dès que suffisamment de charges ont été transférées des nanotubes aux molécules oxydantes.

La fréquence et le profil des TM peuvent être directement reliés à la densité de charges des nanotubes au cours de la titration. Nous illustrons ce propos par des *fits* des TM mesurés à 2.41 eV, avec deux composantes lorentziennes associées aux modes  $G^+$  et  $G^-$ . Nous avons pu obtenir de bon *fits* avec les lorentziennes, mais les barres d'erreur sur la composante  $G^-$  sont importantes à cause du faible rapport signal sur bruit pour ce mode. La figure III.2.4 montre l'évolution de la fréquence et de la largeur du mode  $G^+$  mesuré à 2.41 eV.

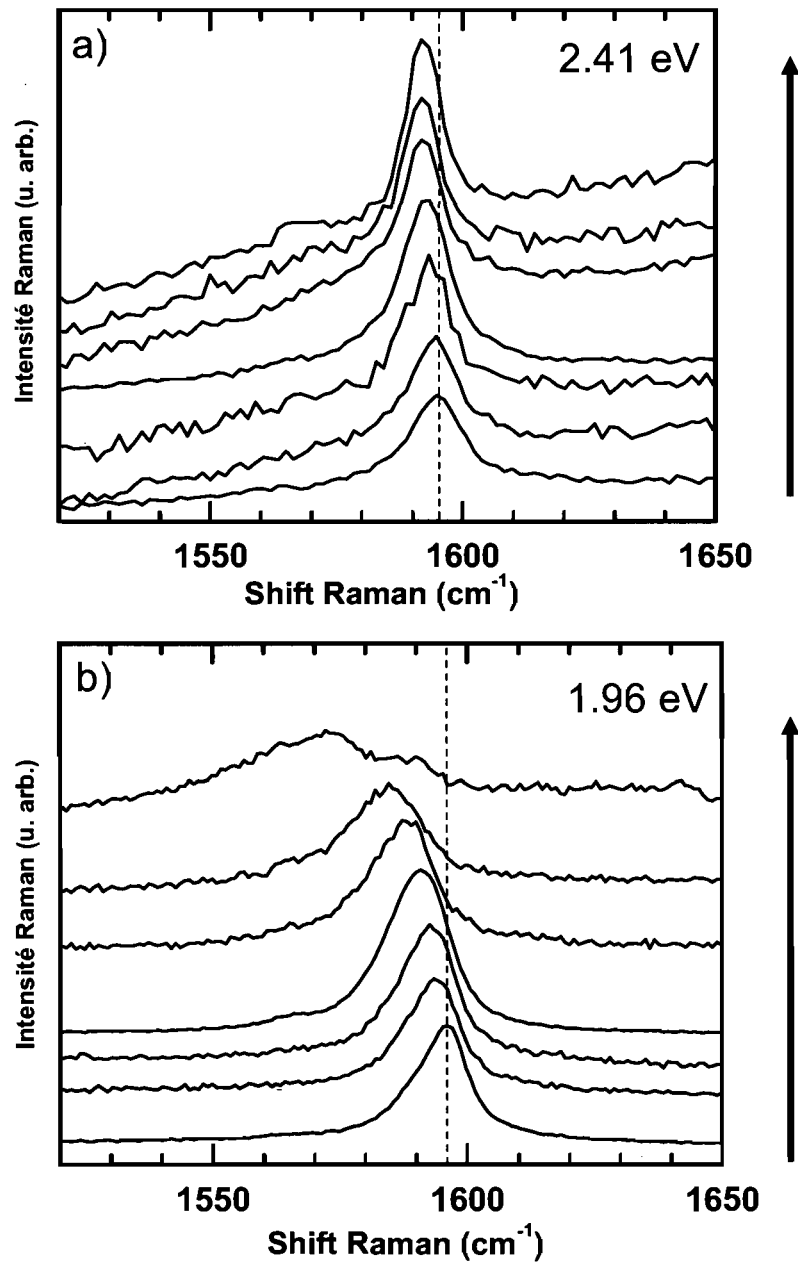


Figure III.2.3 : Evolution des TM de la solution polyélectrolyte de nanotubes arc électrique titrée avec la solution de benzoquinone. **Du bas vers le haut**, le taux de titration  $R$  est croissant : 0, 0.07, 0.15, 0.31, 0.79, 1.46 et 23.22. La ligne pointillée est un guide d'œil.

La fréquence du mode  $G^+$  diminue brusquement de  $1598\text{ cm}^{-1}$  pour la solution polyélectrolyte initiale concentrée, à environ  $1595.5\text{ cm}^{-1}$  pour la solution diluée. Ce *downshift* de la fréquence indique que les nanotubes de la solution polyélectrolyte diluée ont été partiellement oxydés, probablement à cause de traces résiduelles d' $O_2$  et d'eau dans le solvant DMSO. Par ce fait, la densité de charges est moins importante pour les tubes de la solution diluée que pour ceux de la solution concentrée.

A la fin de la titration la fréquence de  $G^+$  est de  $1592\text{ cm}^{-1}$  : c'est une fréquence similaire à celle des nanotubes neutres ( $R=12$  à  $20$ , Figure III.2.4).

Un minimum en fréquence est aussi observé lorsque la plupart des charges, si ce n'est toutes les charges, ont été transférées ( $R=1$  à  $3$ , Figure III.2.4). Bien que l'amplitude de ce minimum soit faible (proche de la résolution de l'expérience) son existence est tangible car ce minimum de fréquence est aussi observé au cours de la titration redox de nanotubes Hipco (voir détail dans les sections suivantes). L'origine et la signification de ce minimum restent inconnues. L'explication de ce minimum soulève le problème de la présence de nanotubes dans le surnageant, lorsque ceux-ci sont neutralisés par titration. Pourquoi certains tubes restent-ils en suspension dans le DMSO et ne flocculent-ils pas même aux derniers stades de la titration ? Les nanotubes neutres sont pourtant censés être insolubles dans le DMSO. La première explication qui peut être avancée est que la benzoquinone ne peut pas neutraliser tous les nanotubes car certains tubes ont un niveau de neutralité supérieur à son potentiel redox (voir tableaux III.1.1 et III.1.2). Ils restent donc chargés et solubles dans le surnageant. La seconde explication est que d'après des travaux récents de Valles et coll.<sup>[26]</sup>, il est possible de disperser de très faibles quantités de nanotubes neutres dans le DMSO, sans avoir recours à un surfactant et sans *sonication*. Enfin, la dernière explication viendrait d'une réaction chimique entre le DMSO et les nanotubes chargés donnant ainsi des nanotubes fonctionnalisés et solubles dans la solution [27].

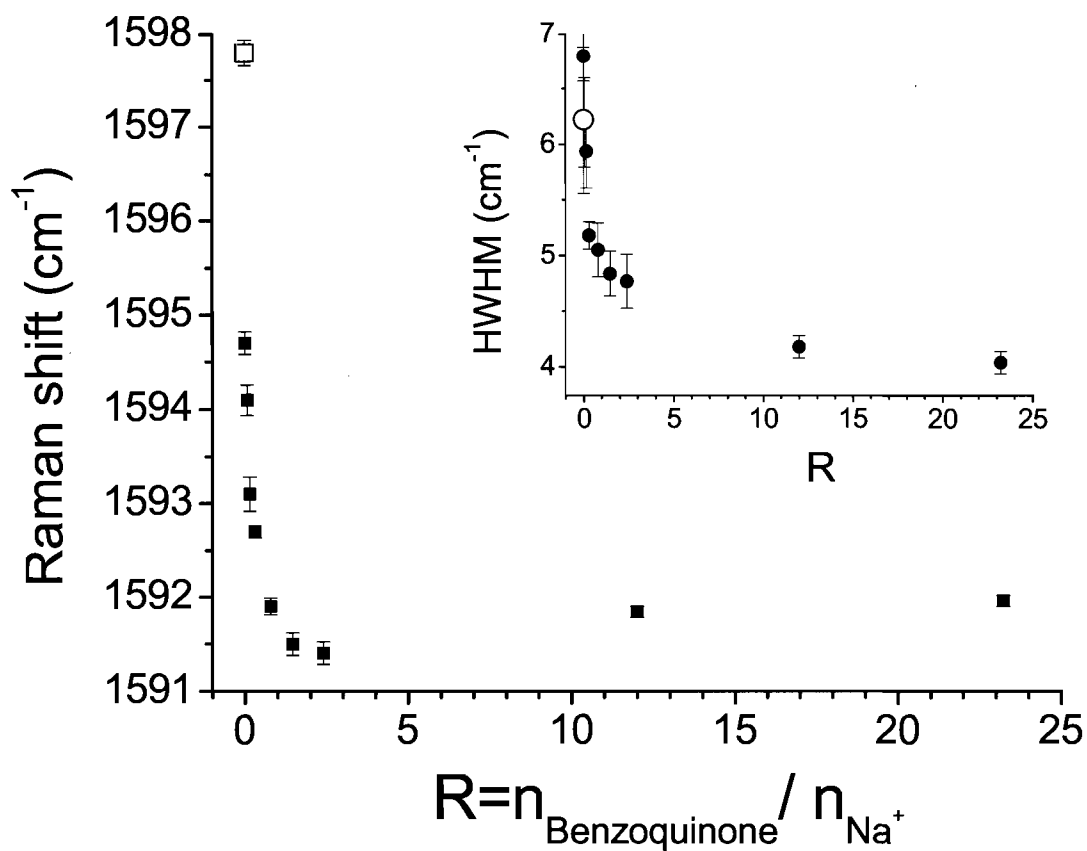


Figure III.2.4: Fréquence et demi-largeur à mi-hauteur (Insert) du mode  $G^+$  de la solution polyélectrolyte de nanotubes arc électrique au cours de la titration à la benzoquinone. Les symboles vides correspondent à la solution concentrée initiale avant la dilution.  $E_{\text{Laser}} = 2.41 \text{ eV}$ .

L'étude de la largeur du mode  $G^+$  au cours de la titration (Figure III.2.4, Insert) montre que le profil du mode s'affine au cours de la titration. La largeur à mi-hauteur mesurée à l'étape finale de la titration est de  $8 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est similaire à la largeur du mode  $G^+$  mesurée sur une suspension de nanotubes neutres. Le fait de retrouver une largeur à mi-hauteur similaire à celle des nanotubes neutres en suspension indique que l'élargissement du profil TM observé pour la solution de nanotubes réduits n'est pas lié à du désordre induit par les ions alcalins qui entourent les nanotubes. Cet élargissement vient sans doute de la somme de contributions non résonnantes venant de nanotubes de diamètres, d'hélicités et de taux de dopage différents et de possibles impuretés graphitiques dopés aux alcalins.

❖ Solubilisation sélective :

Bien que le but de la thèse ne soit pas le tri des nanotubes, nous avons fait des tests préliminaires pour vérifier si une solubilisation sélective des nanotubes est possible par le contrôle de leur densité de charges par titration. Pour cela, des spectres Raman mesurés dans la région des RBM sur le surnageant et le culot d'un même échantillon titré puis oxydé à l'air ont été comparés (données non présentées). Nous avons constaté la similitude des signaux Raman mesurés. Les mêmes pics RBM sont présents, donc les mêmes nanotubes sont présents dans ces deux parties de l'échantillon. Ce résultat surprenant montre qu'il n'y a pas de solubilisation sélective des espèces réduites et neutralisées. Pour comprendre ce résultat, on peut faire l'hypothèse qu'au cours de la titration, les nanotubes neutralisés se collent aux nanotubes réduits et qu'il se forme des agrégats qui flocculent au-delà d'une masse critique. Il est aussi possible que les particules catalytiques et graphitiques présentes dans les lots de nanotubes non purifiés constituent des connections intertubes qui empêchent la solubilisation sélective de certains tubes.

*En conclusion*, la titration redox de la solution polyélectrolyte de nanotubes arc électrique Nanoledge par la solution de benzoquinone permet de mettre en évidence des signes du transfert de charges des nanotubes aux molécules oxydantes. En effet, il est possible de retrouver des signatures Raman de nanotubes neutres en suspension, par l'oxydation redox

des tubes réduits. *Les variations continues au cours de la titration de la fréquence et de la largeur du mode  $G^+$  indiquent qu'il est possible d'ajuster par simple titration redox la densité de charges sur les nanotubes. Le dopage contrôlé des nanotubes est possible.*

## 2.2. Transfert de charges contrôlé par titration redox et par électrochimie

Les résultats encourageants sur le transfert de charges progressif par titration redox de la solution polyélectrolyte de nanotubes arc électrique nous ont amenés à étudier la possibilité d'un *dédopage* sélectif des nanotubes de carbone en solution polyélectrolyte.

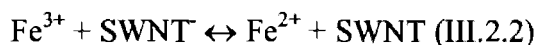
L'expérience Raman de titration redox a été renouvelée avec une autre solution polyélectrolyte de nanotubes réduits NaHipco et une autre molécule oxydante, le chlorure de fer. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par l'étude in-situ en Raman-électrochimie pour le *dédopage*-dopage des nanotubes de cette même solution.

### 2.2.1. Principe des expériences

#### A. Titration redox des nanotubes Hipco au $FeCl_3$

La solution polyélectrolyte NaHipco est une solution concentrée de 0.23mg/g. Comme pour les sels NaNT, la densité d'électrons à la surface des nanotubes des sels NaHipco est, d'après Pénicaud et coll. [22], de 1 é/10 C. La solution NaHipco est titrée en boîte à gants avec une solution de  $FeCl_3$  dans du DMSO. Le couple redox pris en compte pour la titration des nanotubes réduits est le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  qui a un potentiel redox de +0.57 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl sat. KCl (Figure III.2.5). Le chlorure de fer a été choisi pour sa solubilité dans le DMSO et son potentiel redox de +0.57 V. Il permet donc de neutraliser les nanotubes réduits de diamètre variant de 0.7 à 1.3 nm.

La réaction d'oxydoréduction peut être décrite par l'équation :



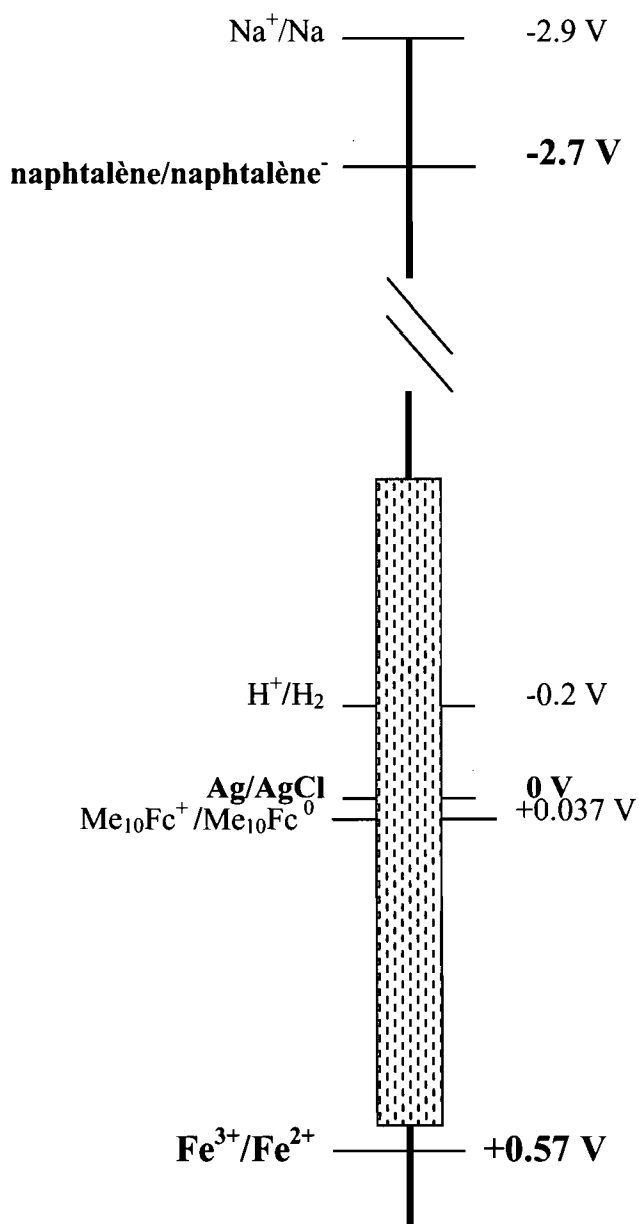


Figure III.2.5 : Echelle de calibration des potentiels redox. L'électrode Ag/AgCl sat. KCl est prise comme électrode de référence. La zone pointillée correspond aux potentiels redox de  $-0.6$  à  $+0.5\text{ V}$  pour des nanotubes de  $0.7$  à  $1.3\text{ nm}$  de diamètre (tableaux III.1.1 et 2). Le potentiel redox du décaméthylferrocène ( $\text{Me}_{10}\text{Fc}$ ) a été mesuré dans le solvant DMSO à  $22^\circ\text{C}$  par Noviandri et coll. [28].



Le mode opératoire de la titration des échantillons NaHipco est le même que celui utilisé pour les échantillons NaNT, la molécule oxydante utilisée étant le  $\text{FeCl}_3$  au lieu de la benzoquinone. Le taux de titration  $R$  varie de 0.05 à 5, avec  $R$  qui est égal à :

$$R = \frac{n_{\text{Fe}^{3+}}}{n_{\text{électrons}}} = \frac{n^+}{n^-} \quad (\text{III.2.3})$$

$n^+$  est le nombre de moles d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $n^-$  est le nombre de moles d'électrons à la surface des nanotubes réduits.

L'ajout de microvolumes de solution de  $\text{FeCl}_3$  à la solution polyélectrolyte NaHipco provoque la précipitation immédiate de certains tubes qui forment des agrégats. Après 12 heures de repos en boîte à gants, les échantillons sont centrifugés à 4000 tours/min durant 1 heure afin de séparer le surnageant de nanotubes solubles du dépôt de tubes insolubles. Le dépôt est d'autant plus important que le volume de titrant  $\text{FeCl}_3$  est grand.

Aux premières étapes de la titration,  $R \leq 0.3$ , les spectres Raman du surnageant et du culot d'un échantillon donné sont similaires après oxydation à l'air. Ce résultat surprenant déjà observé lors de la titration à la benzoquinone indique qu'il n'y a pas de séparation par solubilisation sélective des espèces réduits et neutralisés. Le rayon laser est donc focalisé sur le surnageant pour ces premières étapes de titration.

Aux étapes suivantes de titration à  $R > 0.3$ , il n'y a plus suffisamment de nanotubes dans le surnageant pour mesurer leur signal Raman et la photoluminescence devient trop importante. Dans ces cas, le rayon laser est focalisé sur le dépôt de nanotubes dans la partie basse des tubes de centrifugation. Malgré la précipitation, les nanotubes demeurent dans un milieu liquide ce qui empêche leur échauffement par le rayon laser.

Le spectromètre Renishaw Invia a été utilisé aux deux excitations laser utilisées précédemment, 2.41 eV et 1.96 eV et avec une diode laser à 1.58 eV.

D'après les diagrammes de Kataura de Maultzsch [23] et de Jorio [24] (Figure III.2.6), les conditions de résonance Raman sont les suivantes :

- A **2.41 eV** il y a résonance sur la transition  $E_{11}(\text{Met})$  pour des nanotubes métalliques de petit diamètre (0.9 à 1.1 nm) et sur la transition  $E_{33}(\text{SC})$  de tubes semi-conducteurs de grand diamètre (1.2 à 1.3 nm).
- A **1.96 eV** il y a diffusion résonnante avec la transition  $E_{22}(\text{SC})$  de tubes semi-conducteurs de petit diamètre (0.7-1nm) et sur la transition  $E_{11}(\text{Met})$  de tubes métalliques de grand diamètre (1.2-1.3nm).
- Avec l'excitation laser de **1.58 eV** seuls des nanotubes semi-conducteurs dont le diamètre est compris entre 1 et 1.3 nm peuvent entrer en résonance. La transition optique autorisée est  $E_{22}(\text{SC})$ .

Une attribution plus précise des nanotubes en résonance pour chaque énergie d'excitation sera donnée dans la suite du manuscrit.

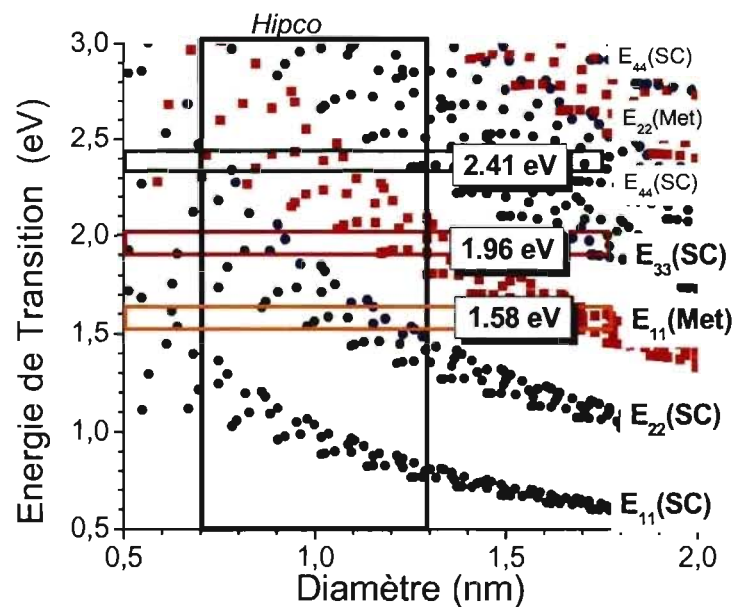


Figure III.2.6: Diagramme de Kataura d'après Jorio et coll. [24]. Les rectangles horizontaux correspondent aux différentes énergies laser utilisées. La distribution de diamètres de nanotubes Hipco est délimitée par le rectangle noir,  $0,7 \leq d_t \leq 1,3$  nm.

## B. Spectroélectrochimie de solutions de nanotubes

Les échantillons utilisés sont des solutions polyélectrolytes NaHipco concentrées et diluées et une solution polyélectrolyte de nanotubes arc électrique NaNT.

Il faut noter que le lot de nanotubes Hipco utilisé pour préparer la solution polyélectrolyte titrée est différent de celui utilisé pour la solution polyélectrolyte soumise aux potentiels électrochimiques. Même si la gamme de diamètres reste la même d'un lot à l'autre, la pureté et les proportions des différents nanotubes présents dans un échantillon Hipco peuvent varier significativement.

### ❖ *La cellule électrochimique*

La cellule électrochimique est composée d'une cellule Hellma hermétique, en quartz suprasil, de 10 mm de largeur et 10 mm de longueur. Elle possède quatre fenêtres optiques et a un volume de 3.5 ml (Figure III.2.7). Cette cellule est équipée d'un bouchon à pas de vis. Celui-ci est troué dans sa partie supérieure et muni d'un joint silicone (septum) qui permet de sceller la cellule et de la rendre étanche. Le joint silicone a été troué de trois petits orifices afin de faire passer trois électrodes distantes de 5 mm environ:

- L'électrode de travail est un fil de platine de 1 mm de diamètre, soudé à un fil de cuivre. Ce fil de cuivre est inséré dans un tube de verre afin de l'isoler.
- La contre-électrode ou électrode auxiliaire est un fil de platine de 0.5 mm de diamètre. Il est enroulé autour du tube de verre de l'électrode de travail de sorte que les extrémités des deux électrodes soient les plus proches possible.
- L'électrode de référence est une pseudo-électrode de référence. En effet, il s'agit d'un fil d'argent sur lequel est déposée une couche d'AgCl d'environ 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Nous parlons de pseudo-électrode de référence car le dépôt AgCl de cette électrode est très friable et le fil Ag/AgCl est placé directement dans la solution de nanotubes (mais non dans une solution de KCl, comme les électrodes de références commerciales). Dans ces conditions, le potentiel de cette électrode Ag/AgCl est plus ou moins stable et peut varier de quelques dizaines de millivolts. L'électrode de référence est calibrée à la fin de chaque série de mesures en

mesurant son potentiel après l'ajout d'une solution référence, le décaméthylferrocène à la solution polyélectrolyte. En effet, il a été montré que le ferrocène et le décaméthylferrocène ( $\text{Me}_{10}\text{Fc}$ ) ont des potentiels très stables dans les solvants organiques [28-29]. Ceux-ci sont couramment utilisés comme standards pour calibrer le potentiel d'électrodes. D'après Noviandri et coll. [28], le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{Me}_{10}\text{Fc}^+ / \text{Me}_{10}\text{Fc}$  dans le DMSO est de +0.037 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl sat. KCl.

Préalablement à chaque série de mesures, la cellule électrochimique, l'électrode de travail et la contre-électrode sont lavées dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique à chauffé durant 1 heure. Elles sont ensuite rincées plusieurs fois à l'eau distillée. Ces éléments sont ensuite séchés à l'étuve à 100°C pendant une nuit, avant d'être introduits dans la boîte à gants.

En général un sel de fond, le TétraButyle Ammonium HexaFluorophosphate ( $\text{TBAPF}_6$ ), est utilisé afin de faciliter le flux des charges dans la solution de polyélectrolytes. Les concentrations utilisées restent très faibles, de l'ordre de  $10^{-4}$  mol, car l'ajout d'une trop grande quantité entraîne la floculation des nanotubes de la solution.

Le remplissage de la cellule électrochimique avec la solution polyélectrolyte de nanotubes a lieu en boîte à gants. Environ 1 ml de solution est introduit dans la cellule électrochimique et les électrodes sont insérées dans la cellule par les trous du septum. Le bouchon et l'extrémité supérieure des électrodes sont recouverts de ruban de téflon et de film paraffine. La cellule scellée est ensuite sortie de la boîte à gants pour les mesures (Figure III.2.7).

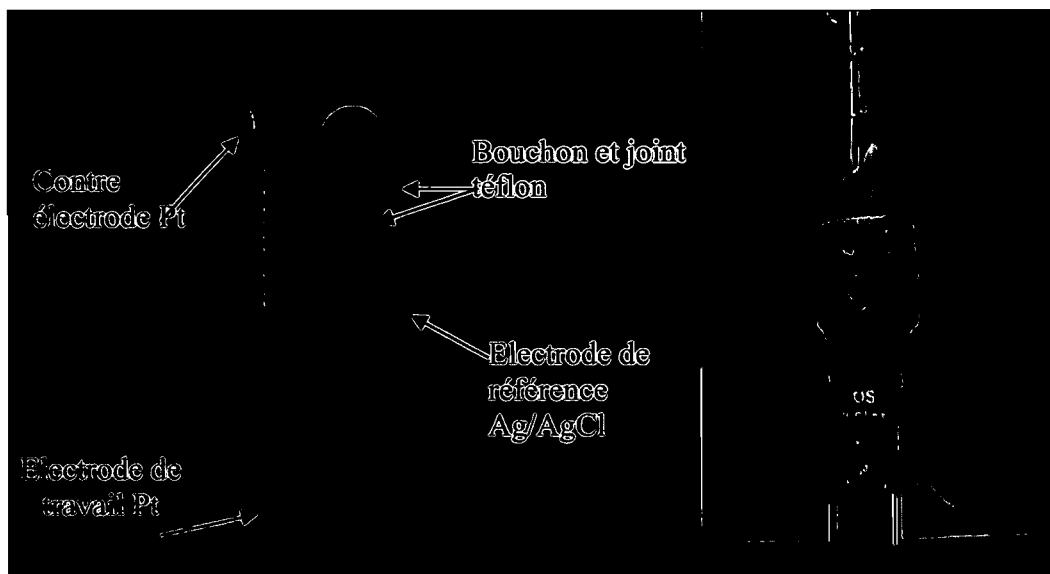


Figure III.2.7: Photographie de la cellule électrochimique : A gauche, les différents éléments de la cellule et à droite la cellule contenant la solution polyélectrolyte scellée pour les mesures spectroélectrochimiques.

❖ *Le potentiostat*

Un potentiostat est un générateur qui maintient l'électrode de travail à un potentiel constant et maintient une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Il permet d'éviter de faire passer un courant par l'électrode de référence, en le faisant circuler entre l'électrode de travail et une troisième électrode, la contre-électrode.

Le potentiostat utilisé est un système Voltalab PGZ 100 à trois électrodes, de Radiometer Analytical. Les trois électrodes de la cellule sont connectées au potentiostat et avant l'application de tout potentiel, l'OCP (Open Circuit Potential), c'est-à-dire le potentiel en circuit ouvert de la solution est mesuré. L'OCP est d'autant plus négatif que les nanotubes sont réduits.

Des potentiels croissants ont été appliqués aux solutions de nanotubes, de -2.5 V à +2 V (vs. Ag/AgCl), en mode chrono-coulométrie. La limite de -2.5 V est choisie afin d'éviter la réduction des ions alcalins  $\text{Na}^+$  (-2.9 V vs. Ag/AgCl) alors que la limite positive de +2 V permet d'éviter l'instabilité du solvant.

La résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est mesurée par des mesures d'impédance électrochimique (EIS, *electrochemical impedance spectroscopy*), au début ou à la fin de la série de mesures. Ces mesures sont faites sous un courant alternatif à un potentiel de 0 V et avec des fréquences croissantes de 100 kHz à 1 Hz. Le but de cette mesure est d'évaluer la chute ohmique, c'est-à-dire la différence de potentiel réelle entre l'électrode de travail et l'électrode de référence pour chaque potentiel appliqué. Cette chute ohmique est liée à la conductivité des électrolytes (courant) et à la distance entre les électrodes. Nous avons mesuré des chutes ohmiques variant de quelques millivolts aux faibles potentiels (en valeur absolue) à quelques centaines de millivolts aux forts potentiels (en valeur absolue). Nous avons donc systématiquement corrigé les potentiels appliqués afin d'associer à chaque mesure Raman le potentiel réel de l'électrode de travail (Tableau III.2.1).

❖ *Le spectromètre Raman*

Les mesures Raman ont été réalisées au LCVN de l'Université Montpellier II avec un spectromètre dispersif Jobin Yvon. Trois lasers ont été utilisés : un laser ions Ar de 2.41 eV, un laser Ar-Kr de 1.92 eV, et un laser Ti-Saphir accordable dans la gamme 1.55 à 1.78 eV du proche infrarouge. Un spectromètre à transformée de Fourier FT Bruker RFS100 a été utilisé pour faire des mesures avec un laser Nd:YAG continu dans le proche infrarouge à 1.17 eV. Les deux spectromètres permettent de travailler en micro-Raman c'est-à-dire d'utiliser un microscope pour focaliser le faisceau laser sur une surface de quelques  $\mu\text{m}^2$ . Dans notre cas, nous avons toujours focalisé le rayon laser sur l'extrémité de l'électrode de travail, car nous avons vérifié avec un indicateur coloré que c'est autour cette partie basse de l'électrode de travail que la réaction d'oxydoréduction commence. Nous avons de plus

constaté que, dans cette zone, le signal Raman des nanotubes est très sensible au potentiel appliqué.

Les spectromètres sont calibrés en fréquence, avant chaque série de mesures, en utilisant le mode de vibration  $F_{1g}$  du silicium à  $521\text{ cm}^{-1}$ . Les intensités des bandes Raman des nanotubes sont normalisées par rapport au DMSO. Ces intensités normalisées sont comparables d'un échantillon à l'autre à condition que la variation de la masse de nanotubes en solution ne soit pas trop importante. En général, au cours de l'électrochimie, la masse de nanotubes qui flocculent est limitée : même aux potentiels positifs, la solution reste aussi foncée que la solution de départ. De plus, nous avons vérifié que la répétition des mesures Raman pour un potentiel donné permet l'obtention de spectres similaires. A la fin de la série de mesures pour lesquelles les potentiels ont été appliqués de -2.5 à +2 V, l'application d'un potentiel négatif permet l'obtention d'intensités et des profils Raman similaires à ceux obtenus au début de la série des mesures. Il est possible de réduire à nouveau des nanotubes qui avaient été neutralisés par l'application de potentiels négatifs. Les variations d'intensité dues à la floculation des nanotubes durant l'électrochimie sont donc négligeables. En outre, les variations de masse durant l'électrochimie sont bien inférieures à celles obtenues durant la titration redox. Ceci est lié au fait que, contrairement à la titration, l'ensemble de la solution n'est pas à l'équilibre durant l'électrochimie, seul un petit volume de solution au voisinage des électrodes est oxydé pendant les mesures.

La procédure de mesure est la suivante : une solution polyélectrolyte de nanotubes de carbone réduits est placée dans la cellule électrochimique. Elle est soumise à des potentiels constants. A chaque potentiel appliqué, le spectre Raman est enregistré. L'acquisition définitive du spectre Raman de la solution est faite environ 10 minutes après l'application du potentiel. C'est le temps nécessaire pour que le courant dans la solution atteigne un palier et que le signal Raman des nanotubes n'évolue plus. Pour chaque potentiel appliqué, un second spectre est mesuré afin de s'assurer que le signal Raman n'évolue pas avec le temps.

❖ *Résumé des paramètres expérimentaux*

Le tableau III.2.1 résume les différentes conditions expérimentales des mesures de spectroélectrochimie qui ont permis d'obtenir des résultats exploitables. Les potentiels corrigés sont exprimés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl.

Notons que pour les mesures faites avec une solution concentrée sans sel de fond, le plus fort potentiel appliqué est de +0.7 V. En effet, au-delà de ce potentiel la chute ohmique est trop importante et diminue de façon non négligeable le potentiel réel de l'électrode de travail. Pour des potentiels croissants de -2.4 V à +0.7 V, la chute ohmique moyenne est de 0.29 V. Elle augmente d'un ordre de grandeur lorsque le potentiel appliqué est supérieur à +0.7 V. La chute ohmique diminue d'un à deux ordres de grandeur lorsque du sel de fond TBAPF<sub>6</sub> est ajouté à la solution polyélectrolyte.

Laser (eV)	Solution	Dilution	TBAPF <sub>6</sub> (M)	OCP (V)	R (kOhm)	U (V)	U <sub>OD</sub> (V)
2.41	NaHipco	D=0	0	-0.673	7	-2.3 à +0.7	0.290
1.92	NaHipco	D=5	3×10 <sup>-4</sup>	-0.802	6.7	-2.4 à +1.2	0.016
1.66	NaHipco	D=10	5×10 <sup>-4</sup>	-0.158	3	-2.4 à +1.9	0.003
1.59	NaHipco	D=10	5×10 <sup>-4</sup>	-0.311	3	-2.4 à +1.8	0.003
1.17	NaNT	D=5	3×10 <sup>-4</sup>	-0.703	8	-1.5 à +1.5	0.001

Tableau III.2.1: Liste des échantillons étudiés par spectroélectrochimie et des conditions expérimentales. Les potentiels sont exprimés par rapport à la référence Ag/AgCl. U est le potentiel réellement appliqué à l'électrode de travail, corrigé de la chute ohmique. U<sub>OD</sub> est la chute ohmique. D est le taux de dilution tel que  $D = V_{solution} / (V_{solution} + V_{DMSO})$ . R est la résistance.



❖ *Problèmes d'oxydation parasites de la solution*

Les mesures systématiques de l'OCP de la solution polyélectrolyte avant chaque série de mesures montrent une évolution de sa valeur suivant le taux de dilution de la solution de nanotubes. Alors que pour des solutions polyélectrolytes concentrées ou peu diluées l'OCP est d'environ -0.7 V, pour des solutions très diluées l'OCP augmente jusqu'à -0.16 V. D'autre part, nous n'avons jamais mesuré d'OCP de la solution concentrée en dessous de -0.9 V. Or, d'après la méthode de réduction des nanotubes utilisée [7, 22], le potentiel des tubes réduits devrait être celui du couple naphthalène/naphthalène<sup>-</sup> soit -2.7 V (vs. Ag/AgCl) (Figure III.2.5).

Différentes raisons peuvent expliquer ces valeurs élevées et variables de l'OCP :

- Des traces résiduelles d'oxygène O<sub>2</sub> et d'eau dans le DMSO ou sur les électrodes pourraient être à l'origine d'une oxydation partielle des nanotubes réduits lors de leur dissolution. Ceci est cohérent avec l'apparition de quelques flocons lors de la dilution de la solution concentrée avec du DMSO. Le transfert de charges est moins important que prévu, d'où un OCP d'autant plus élevé que la solution est diluée.
- L'étanchéité de la cellule peut aussi expliquer l'oxydation des tubes en solution et les variations de l'OCP. Un grand nombre de mesures nous a fait réaliser l'importance de préparer adéquatement la cellule électrochimique afin de garantir une bonne étanchéité. Celle-ci a été vérifiée par des mesures de voltamétrie cyclique, ce qui permet de vérifier l'absence d'oxygène et d'eau dans la cellule électrochimique.

❖ *Faiblesse du signal Raman*

A certaines énergies d'excitation, en particulier à 2.41 eV et à 1.17 eV, le rapport signal Raman sur signal de photoluminescence est faible. Il est alors difficile de mesurer ou de voir évoluer les modes Raman des nanotubes. En particulier à 2.41 eV nous n'avons pas eu suffisamment de signal pour suivre l'évolution des modes de respiration.

*Dans les sections suivantes, nous comparons les spectres Raman, plus précisément les modes tangentiels obtenus par titration redox à ceux obtenus lors de l'électrochimie afin d'associer ces signaux aux taux de transfert de charges réels.*

*Nous nous intéressons ensuite à la variation des modes RBM selon le potentiel électrochimique appliqué. Nous montrons que la variation d'intensité de ces modes permet d'identifier des domaines de dopage n, de neutralisation et de dopage p de nanotubes individuels.*

### **2.2.2. Suivi des modes tangentiels (TM): corrélation de potentiels électrochimiques à des taux de transfert de charges.**

Nous avons montré précédemment que le dopage chimique des nanotubes induit une forte réponse du signal Raman dans la région des modes tangentiels. Ceci se traduit par la variation du profil et de la fréquence de ces modes. L'évolution des modes tangentiels en fonction du taux de titration et du potentiel électrochimique appliqué à la solution polyélectrolyte a été suivie avec rigueur, car il apparaît utile pour mettre en évidence le contrôle du transfert de charges des nanotubes.

Nous faisons ces comparaisons aux énergies d'excitation laser pour lesquelles nous attendons les plus fortes variations de l'allure et/ou la fréquence de résonance de ces modes:

- Les données de titration et d'électrochimie mesurées à 2.41 eV.
- Les données de titration mesurées à 1.96 eV sont comparées aux données d'électrochimie obtenues à 1.92 eV. Nous faisons cette comparaison car la différence d'énergie de 40 meV reste inférieure à la largeur de la fenêtre de résonance pour un laser donné, qui est selon Maultzsch et coll. de 60 à 100 meV [23]. Cependant cette comparaison doit se faire avec précaution car les intensités des signaux Raman ne seront pas les mêmes d'une longueur d'onde à l'autre.

### A. Comparaison des modes tangentiels à 2.41 eV

#### ❖ Profils et fréquences des TM

La comparaison systématique du profil (Figure III.2.8) et du *shift* des fréquences des modes TM (Figure III.2.9) nous permet de corréler les deux séries de données. Nous avons réalisé des *fits* lorentziens des TM à chaque étape de la titration et de l'électrochimie. Cette pratique permet d'estimer la fréquence de la composante tangentielle la plus intense. Les barres d'erreur indiquées sur la figure (Figure III.2.9) sont celles obtenues par les *fits*. Nous constatons les évolutions suivantes :

- Les TM de la solution non titrée, soit  $n^+/n^- = 0$ , présentent des similitudes avec les TM mesurés au potentiel -0.9 V : il y a une composante unique large et asymétrique (Figure III.2.8, spectres verts du bas). Le maximum d'intensité des modes tangentiels à  $1596 \text{ cm}^{-1}$  est *upshifté* par rapport aux TM des tubes neutres (Figure III.2.9). Ce profil est similaire à celui des nanotubes réduits en solution.
- Il y a une nette augmentation de l'intensité des TM pour les étapes de titration intermédiaires à  $0 < n^+/n^- \leq 1$  et pour les potentiels électrochimiques inférieurs ou égaux à +0.3 V (Figure III.2.8, spectres rouges). La fréquence de la composante TM diminue par rapport aux échantillons plus réduits : elle passe par un minimum à  $1586.5 \text{ cm}^{-1}$  pour le taux de titration  $n^+/n^-=0.5$  et revient à  $1587.6 \text{ cm}^{-1}$  pour un potentiel d'environ 0.3 V (Figure III.2.9). Les profils TM à ces étapes suggèrent une neutralisation partielle des nanotubes par les ions oxydants  $\text{Fe}^{3+}$  de la titration et par l'augmentation des potentiels électrochimiques appliqués.
- Le profil des TM continue à évoluer et pour des taux de titration  $n^+/n^- \approx 1$  et jusqu'à un potentiel électrochimique d'environ +0.7 V (Figure III.2.8, spectres bleus), on distingue plusieurs composantes : une composante étroite et symétrique à  $1590 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond au mode  $G^+$  et une composante large et asymétrique autour de  $1550 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond au mode  $G^-$ . Le profil et la fréquence de ces modes TM rappellent beaucoup ceux des nanotubes Hipco neutres, mais des différences persistent en particulier pour la composante basse fréquence. Ceci n'est pas étonnant car cette composante basse fréquence vient du couplage électron-phonon

(EPC) décrit par Lazzeri et coll. [25] pour les petits tubes métalliques. Elle est très sensible au nombre et à la distribution de charges des tubes. Comme ces taux de titration et potentiels électrochimiques permettent probablement la neutralisation de la plupart des nanotubes, ceux-ci redeviennent résonnants. Il y a résonance entre l'excitation laser et d'une part la transition optique  $E_{33}$  des gros tubes semi-conducteurs et d'autre part la transition  $E_{11}$  des petits nanotubes métalliques.

- Pour des taux de titration  $n^+/n^- \geq 1$ , il n'y a pas de changement significatif des TM, mis à part la composante basse fréquence qui continue à s'élargir (Figure III.2.8.a, spectre bleu foncé). Comme déjà montré par Kukovecz et coll., il n'y a pas de changement important du spectre TM qui pourrait indiquer un dopage  $p$  des nanotubes par le  $\text{FeCl}_3$  [15]. En effet, le potentiel redox du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est trop proche de ceux des nanotubes pour que  $\text{Fe}^{3+}$  oxyde  $p$  les tubes (Figure III.2.5).

Les *fits* de la composante principale des TM de deux échantillons titrés  $n^+/n^- = 0.1$  et  $n^+/n^- = 0.2$  présentent des fréquences anormalement *downshiftées* à ces premiers stades de titration (Figure III.2.9.a). Ceci est probablement dû à une *sur-oxydation* venant de l'introduction accidentelle d'air dans ces deux échantillons de cette série de mesures. En effet, nous avons constaté que les bouchons des tubes contenant ces deux échantillons se sont dévissés partiellement. Nous avons malgré tout conservé cette série de mesures, car les autres échantillons ont permis d'obtenir des résultats Raman satisfaisants.

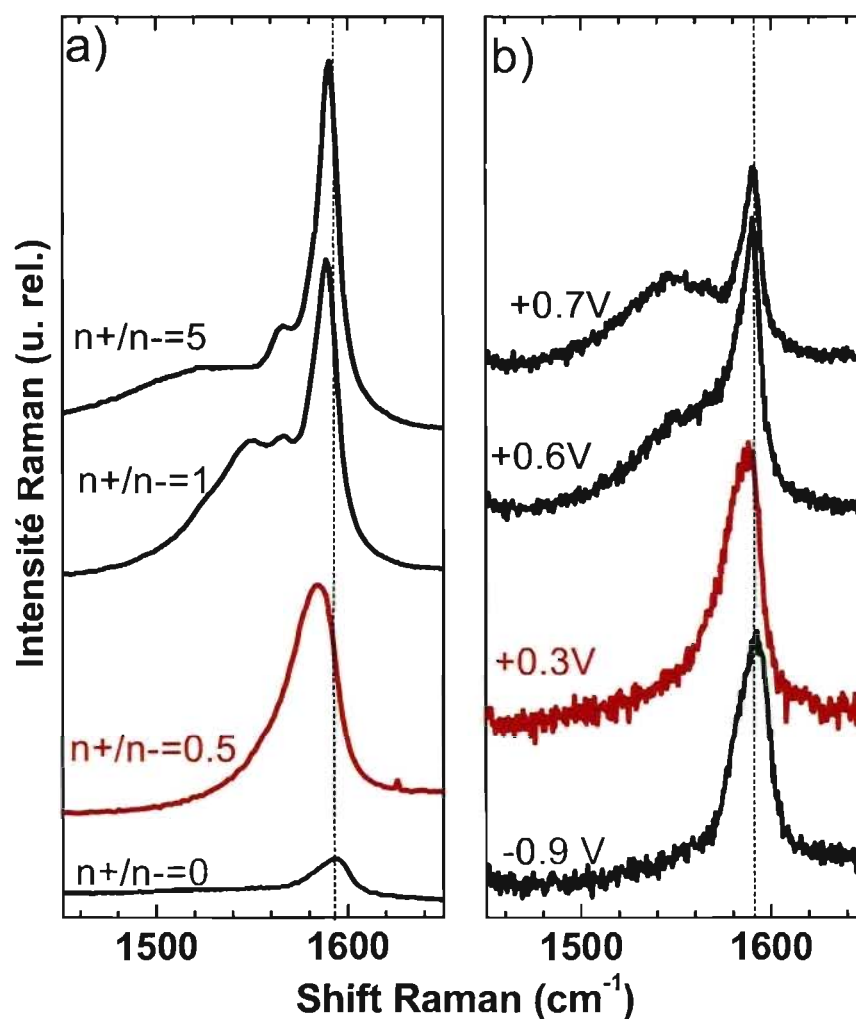


Figure III.2.8: Evolution du profil des TM de la solution polyélectrolyte à 2.41 eV.

a) **Titration** : les étiquettes  $n+/n-$  correspondent aux taux de titration. Du bas vers le haut : le spectre vert (0) est la solution de départ, le spectre rouge (0.5) correspond aux nanotubes partiellement réduits, le spectre bleu (1) aux nanotubes neutralisés et le spectre bleu foncé (5) aux nanotubes « sur-titrés ». b) **Electrochimie** : les étiquettes correspondent aux potentiels réels appliqués (V, vs. Ag/AgCl). Du bas vers le haut: le spectre vert est mesuré -0.9 V, le spectre rouge à +0.3 V, le spectre bleu à +0.6 V et le spectre bleu foncé à +0.7 V. Les intensités sont normalisées par rapport aux pics DMSO.

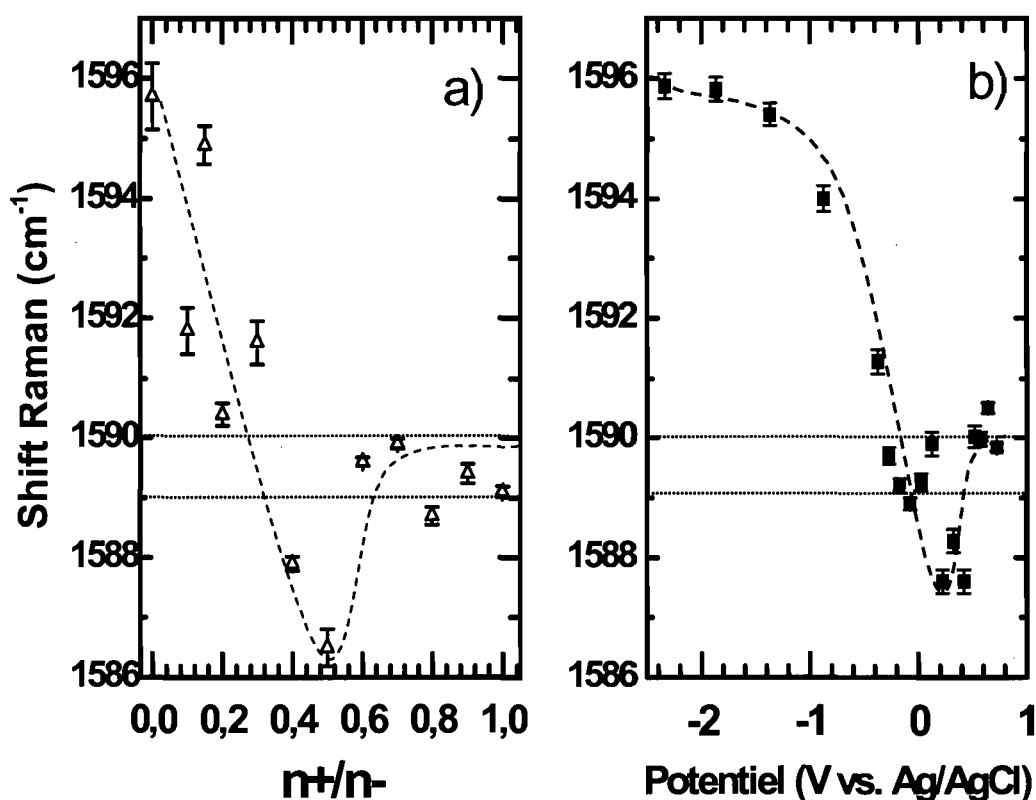


Figure III.2.9: Evolution de la fréquence de la composante TM principale au cours de la titration (a) et de l'électrochimie (b) à 2.41eV. Les lignes pointillées horizontales délimitent le domaine de fréquences des nanotubes neutres en suspension aqueuse. Les courbes en traits tirés sont des guides d'œil.

Les profils et les fréquences des TM obtenus lors de titration et de l'électrochimie à 2.41eV sont similaires. La titration des nanotubes en solution polyélectrolyte avec la solution de  $\text{FeCl}_3$  ou la variation du potentiel appliqué de -2.4 V à +0.7 V permet la neutralisation progressive des nanotubes de carbone.

## B. Comparaison des modes tangentiels à 1.92 et 1.96 eV

### ❖ Evolution des profils des TM

Nous comparons maintenant les spectres Raman mesurés dans la région des TM avec des raies lasers rouges durant la titration et l'électrochimie. Nous devons rappeler deux conditions expérimentales importantes :

- **La titration de la solution polyélectrolyte NaHipco a été suivie avec une énergie d'excitation de 1.96 eV.**
- **L'électrochimie a été faite avec une énergie d'excitation de 1.92 eV**, sur une solution polyélectrolyte NaHipco diluée 5 fois. La solution étant diluée, nous savons que les nanotubes sont moins bien réduits que ceux de la solution concentrée.
- Le lot de nanotubes Hipco utilisé pour préparer la solution polyélectrolyte titrée est différent de celui utilisé pour la solution polyélectrolyte soumise aux potentiels électrochimiques.

En tenant compte de ces informations, nous comparons les profils TM et nous constatons à la figure III.2.10 que:

- Avant le début de la titration, soit  $n^+/n^- = 0$ , les modes TM ont une composante à  $1597 \text{ cm}^{-1}$  qui est unique, large, peu intense et décalée vers les hautes fréquences par rapport aux TM des tubes neutres. Les nanotubes de cette solution polyélectrolyte concentrée sont bien réduits (Figure III.2.10.a, spectre noir, bas).
- Les TM mesurés aux premières étapes de la titration (Figure III.2.10.a, spectre vert à  $n^+/n^-=0.3$ ) ressemblent à ceux mesurés au début de l'électrochimie, (Figure III.2.10.b, spectres verts à -2.4 V et -1V). Les TM présentent toujours une composante unique et large, mais la fréquence de la composante TM a subi un *downshift* à environ  $1590 \text{ cm}^{-1}$ . On peut supposer que les tubes commencent à être neutralisés pour des taux de titration  $n^+/n^- \geq 0.3$ . Il est toutefois étonnant que la fréquence TM ne soit pas plus élevée pour des potentiels électrochimiques de l'ordre de -2.4 V, car il devrait y avoir un *upshift* caractéristique pour les tubes réduits. Nous n'avons pas d'explication qui puissent éclairer ce point.

- A l'étape de titration  $n^+/n^- = 0.5$ , nous observons une composante TM basse fréquence à  $1554 \text{ cm}^{-1}$  (Figure III.2.10.a, spectre rouge). Cette composante apparaît aussi en électrochimie à partir de  $-0.5 \text{ V}$  (Figure III.2.10.b, spectre rouge).
- Les TM présentent un profil proche de celui des nanotubes neutres lors de la titration de  $n^+/n^- = 1$  à  $n^+/n^- = 5$  et pour le potentiel électrochimique entre  $+0.3 \text{ V}$  à  $+0.7 \text{ V}$  (Figure III.2.10.a et b, spectres bleus). Il y a une composante intense, étroite et symétrique à  $1590 \text{ cm}^{-1}$  et des composantes moins intenses, mais bien distinctes, à plus basses fréquences. Il est probable qu'à ces étapes de titration et d'électrochimie, un grand nombre de nanotubes soient redevenus résonnants car le profil des TM est proche de celui des tubes neutres en suspension.
- A  $+1.2 \text{ V}$ , l'intensité des TM a beaucoup diminuée et nous retrouvons une composante unique et large autour de  $1591 \text{ cm}^{-1}$  (Figure III.2.10.b spectre violet). Ces nouvelles modifications font penser au dopage  $p$  des nanotubes de carbone. Cette oxydation de type  $p$  des nanotubes neutralisés n'est pas observée lors de la titration de la solution polyélectrolyte car le potentiel redox du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  n'est pas suffisamment élevé (voir figure III.2.5). Aussi, il n'y a pas de signe de dopage  $p$  pour les échantillons étudiés en électrochimie à  $2.41 \text{ eV}$ . Ceci est dû au fait que des potentiels supérieurs à  $+0.7 \text{ V}$  ne sont pas appliqués lors de cette série de mesures à cause d'un trop fort OCP.



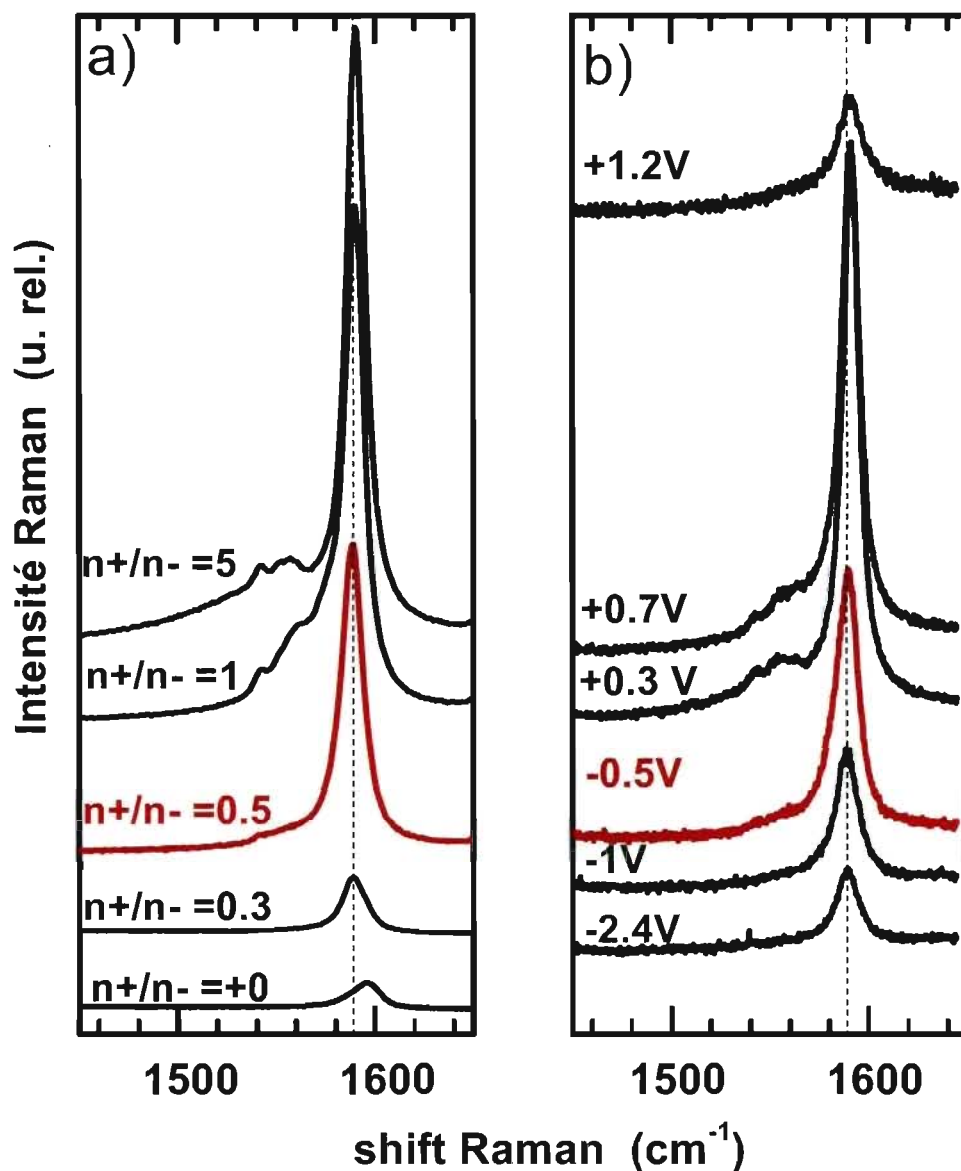


Figure III.2. 10: Evolution du profil des TM avec des énergies laser dans le rouge.

**a) Titration à 1.96 eV :** les étiquettes  $n^+/n^-$  correspondent aux taux de titration. Du bas vers le haut : le spectre noir (0) correspond à la solution polyélectrolyte concentrée de départ, le spectre vert (0.3) et le spectre rouge (0.5) correspondent aux nanotubes partiellement réduits, les spectres bleus (1 et 5) aux nanotubes quasiment neutralisés. **b) Electrochimie à 1.92 eV :** les étiquettes correspondent aux potentiels réels appliqués (V, vs. Ag/AgCl). Du bas vers le haut: les spectres verts ont été mesurés à -2.4 V et -1 V, le spectre rouge à -0.5 V, les spectres bleus à +0.3 V et +0.7 V et le spectre violet à +1.2 V. Les intensités sont normalisées par rapport au DMSO.

❖ *Variation de l'intensité des TM en fonction du potentiel électrochimique*

A chaque étape de l'électrochimie des *fits* lorentziens des modes TM et des bandes du DMSO ont été réalisés afin d'estimer les intensités relatives. Nous observons sur la figure III.2.11 de fortes variations d'intensité en fonction des potentiels:

- L'intensité est très faible entre -2.4 V et -1 V.
- Il y a une augmentation de l'intensité d'un facteur 5 jusqu'à +0.2 V. Cette augmentation de l'intensité est cohérente avec un retour à la résonance des tubes grâce à leur neutralisation. Entre +0.2 V et +0.7 V, il y a un plateau d'intensité maximale. La résonance est alors maximale et ceci marque le domaine de potentiel où les tubes sont neutralisés.
- Au-delà de +0.7 V l'intensité diminue, il y a perte de la résonance à cause du dopage *p* des nanotubes.

Ces trois zones d'intensité sont colorées respectivement en bleu, gris et vert sur la figure III.2.11. Nous choisissons ici de fixer les limites entre deux zones aux mi-hauteurs de la courbe.

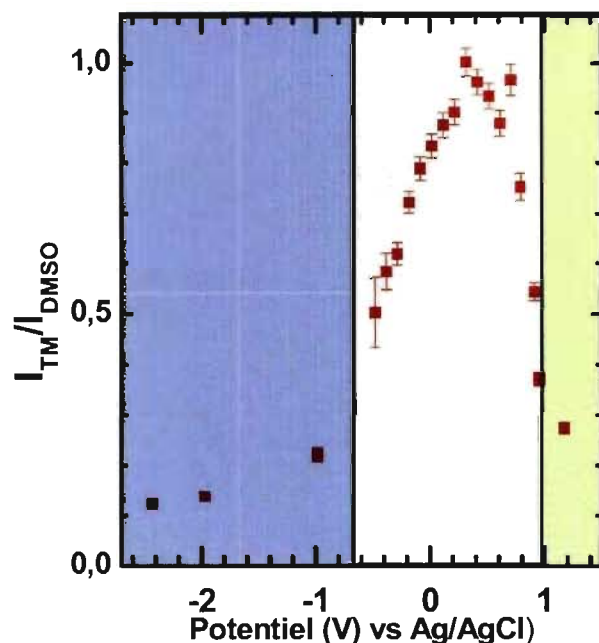


Figure III.2.11 : Evolution de l'intensité de la composante TM de plus haute fréquence normalisée par rapport au DMSO ( $I_{max}$  ramenée à 1) avec le potentiel électrochimique réel appliqué de -2.4 V à +1.2 V.  $E_{Laser} = 1.92$  eV

La variation d'intensité des modes TM mesurés à 1.92 eV indique donc des domaines de potentiels de dopage ( $n$  ou  $p$ ) des nanotubes par électrochimie.

*En conclusion, l'étude du profil et de l'intensité des modes tangentiels au cours de l'électrochimie et de la titration redox ont permis de suivre l'évolution de l'état de dopage des nanotubes de carbone en solution polyélectrolyte. Ces profils ont aidé à distinguer les domaines de dopage  $n$ , de neutralisation et de dopage  $p$  des nanotubes.*

La forte variation des fréquences TM durant la titration à 2.41 eV (Figure III.2.9) ont permis d'associer des taux de titration à des potentiels électrochimiques et la forte variation d'intensité mesurée en électrochimie à 1.92 eV (Figure III.2.11) ont permis d'identifier les limites des domaines de dopage  $n$ , de neutralisation et de dopage  $p$ .

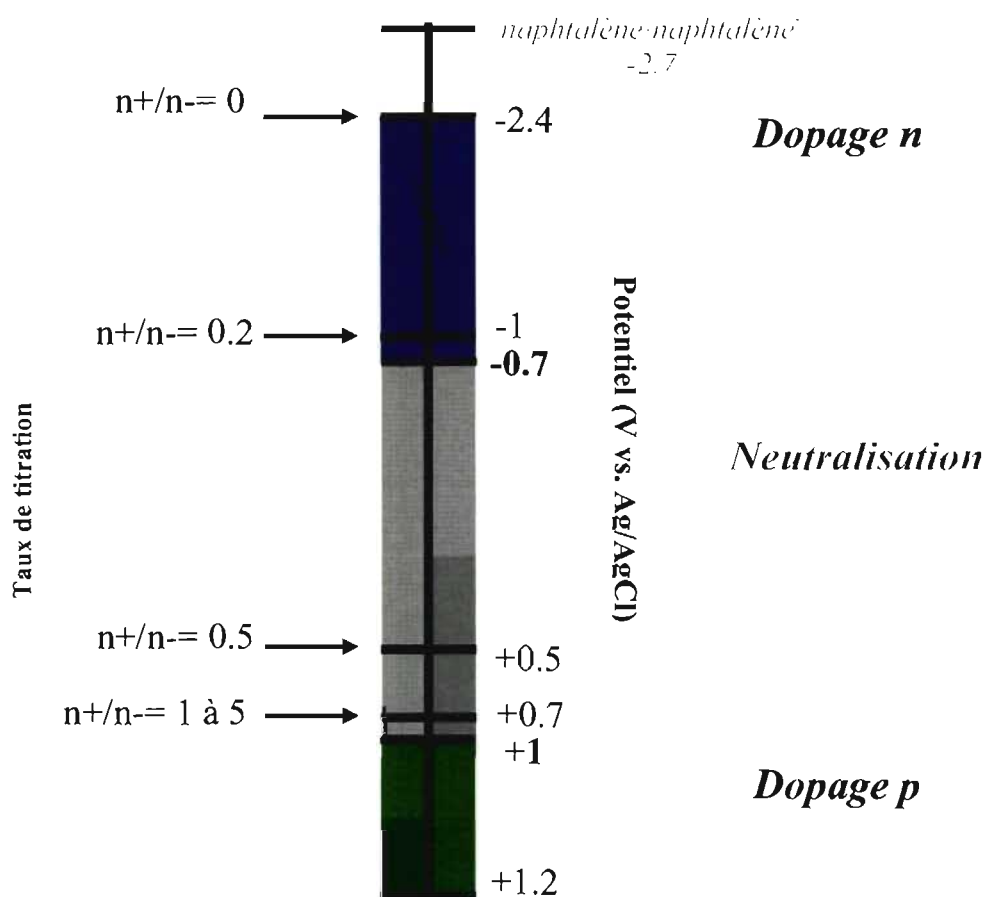


Figure III.2.12: Corrélation de potentiels électrochimiques à des taux de titration redox. Les domaines de dopage tirés de l'électrochimie sont délimités par les rectangles colorés.

Il est important de noter que les potentiels limites des domaines de dopage sont des potentiels moyens car différents nanotubes contribuent aux modes TM. Il n'est pas possible par cette étude de faire des conclusions quantitatives sur les niveaux de neutralité des nanotubes de carbone. En revanche il est possible par l'étude de l'évolution des modes RBM, dont les fréquences sont directement associées aux diamètres des nanotubes, de mieux distinguer pour chaque tube sa contribution au signal Raman. Cette approche permet donc d'estimer le niveau de neutralité des tubes clairement identifiés. Les sections suivantes sont consacrées à cette étude.

### **2.2.3. Suivi des modes de respiration (RBM) : évaluation des potentiels de dopage et de neutralisation de différents nanotubes**

Nous étudions maintenant les variations des modes de respiration Raman des nanotubes de solutions polyélectrolytes durant la titration redox et l'électrochimie. Le but est d'estimer les potentiels de transfert de charges de chaque tube en solution.

La fréquence de chaque pic RBM reste constante durant toutes les mesures, ce qui est en accord avec d'autres mesures sur des échantillons dopés [17, 30]. Connaissant la distribution de diamètres de l'échantillon étudié, l'énergie de laser utilisée et la fréquence des pics RBM du spectre Raman, il est possible de déterminer à partir des diagrammes de Kataura [23, 24]:

- La (ou les) transition(s) optique(s) résonnante(s) avec l'énergie d'excitation.
- Attribuer à chaque pic RBM, pour les nanotubes en résonance parfaite, les paramètres chiraux  $(n, m)$  et les diamètres des tubes correspondant aux pics RBM.

Nous faisons le suivi des modes RBM en titration et en électrochimie à différentes longueurs d'onde afin d'étudier des nanotubes métalliques et semi-conducteurs de différents diamètres et résonnants sur différentes singularités. Toutefois certaines longueurs d'onde utilisées n'ont pas permis d'enregistrer des modes RBM avec un rapport d'intensité Raman sur Photoluminescence suffisamment élevé. Des signaux Raman RBM exploitables ont été obtenus avec les énergies laser de 1.17 eV et 1.92 eV. Les RBM obtenus en électrochimie à 1.92 eV sont comparés à ceux obtenus en titration à 1.96 eV. Toutefois, un

balayage en énergie a permis de sélectionner deux autres énergies en proche infrarouge à 1.59 eV et 1.66 eV car elles présentent des maxima de résonance pour des nanotubes différents.

Le diagramme de Kataura est présenté à la figure III.2.13 avec les indices (n, m) des nanotubes en résonance qui sont étudiés dans les sections suivantes.

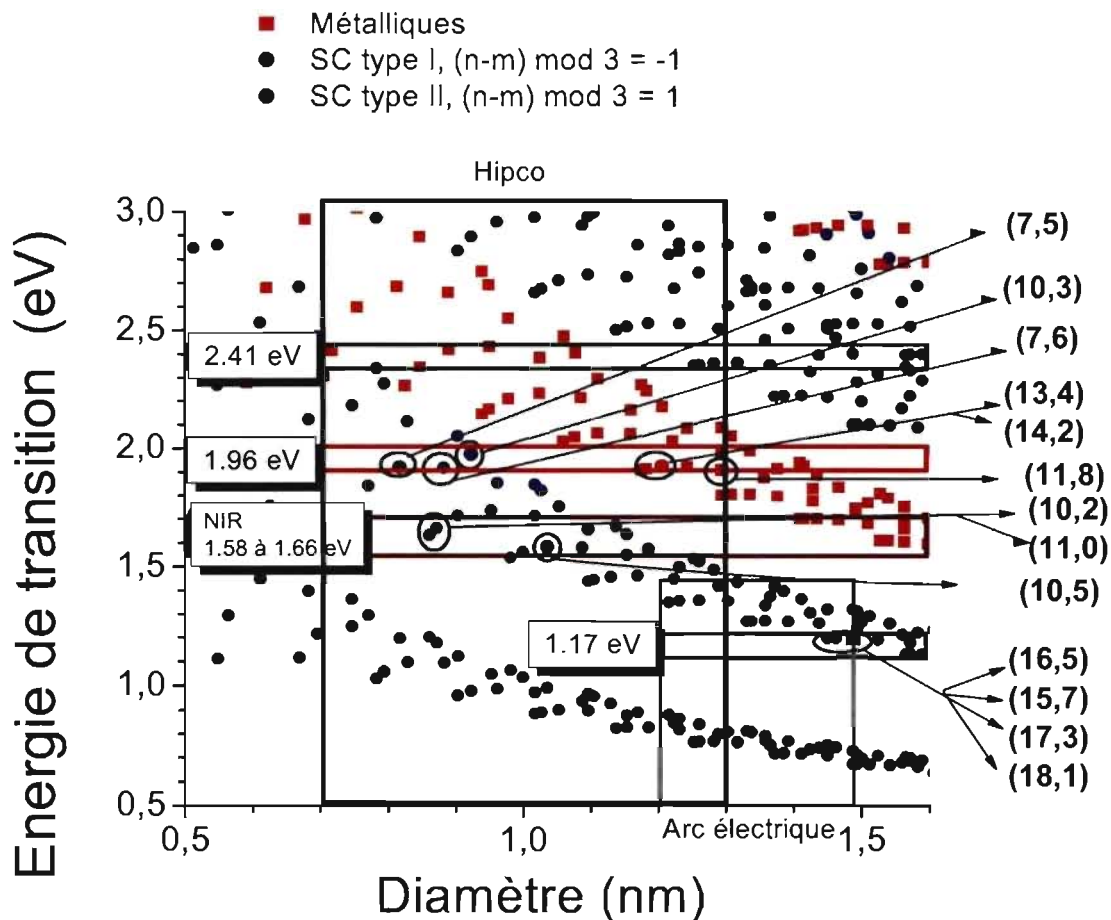


Figure III.2.13 : Localisation des nanotubes étudiés expérimentalement sur le diagramme de Kataura [24]. Les rectangles horizontaux correspondent aux différentes énergies laser utilisées (étiquettes). Les points entourés d'un cercle noir indiquent les transitions optiques pour lesquelles les nanotubes indiqués par les étiquettes de droite sont résonnants. Le rectangle noir délimite les transitions optiques pour une distribution de diamètres type Hipco et le rectangle gris pour les nanotubes Nanoledge.

**A. Etude des RBM de la solution NaHipco à 1.92 eV et 1.96 eV : comparaison des potentiels de dopage de tubes métalliques de petit diamètre et de semi-conducteurs de grand diamètre**

❖ *Comparaison des profils RBM de titration et d'électrochimie*

La figure III.2.14 présente l'évolution des RBM durant la titration à 1.96 eV (a) et durant l'électrochimie 1.92 eV (b). Dans chaque cas, le spectre de la suspension de nanotubes Hipco bruts est présenté (Figure III.2.14, spectres noirs du haut). Les RBM sont attribués à partir de diagrammes de Kataura expérimentaux [23-24] (figure III.2.13).

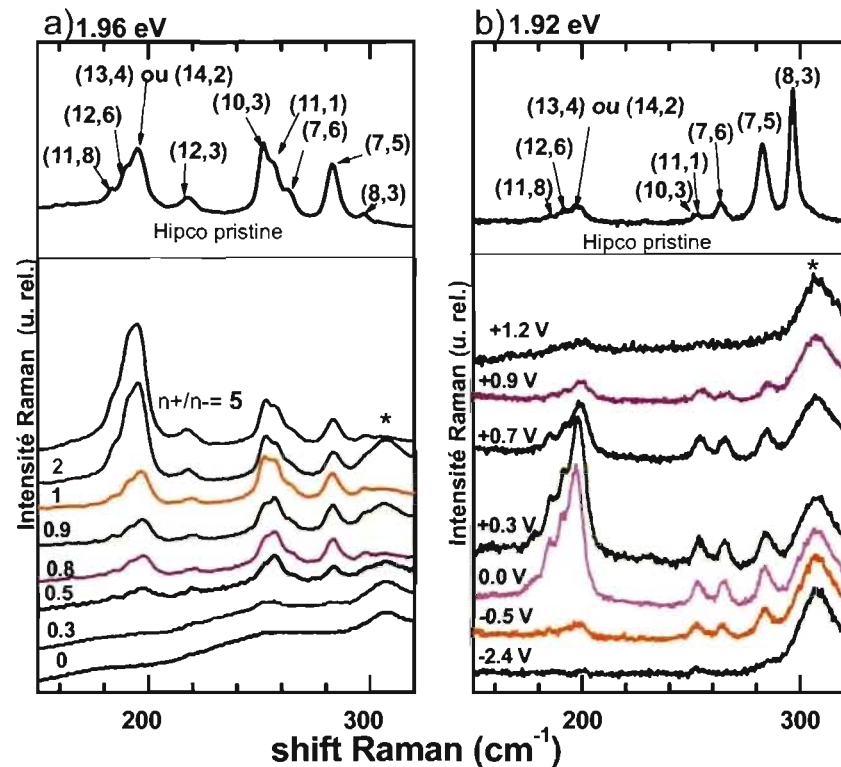


Figure III.2.14 : Evolution des RBM durant les mesures sur des solutions polyélectrolytes NaHipco: **a) Titration à 1.96 eV** : les étiquettes  $n+/n-$  correspondent aux taux de titration. Du bas vers le haut le taux de titration est croissant de 0 à 5. Les intensités sont en unité arbitraire. **b) Electrochimie à 1.92 eV** : les étiquettes correspondent aux potentiels réellement appliqués (V, vs. Ag/AgCl). Du bas vers le haut le potentiel appliqué croît de -2.4 V à +1.2 V. Les intensités sont normalisées par rapport aux pics DMSO. Les étoiles désignent des bandes du DMSO. Les spectres mesurés sur la suspension de tubes bruts sont les premiers spectres noirs du haut.

Des nanotubes Hipco métalliques et semi-conducteurs sont résonnants à ces énergies d'excitation comme expliqué ci dessous:

- Les RBM basses fréquences entre  $180$  et  $217\text{ cm}^{-1}$  sont les modes de respiration de *tubes métalliques* de diamètres de l'ordre de  $1.1$  et  $1.3\text{ nm}$ . Il s'agit d'une résonance avec la transition  $E_{11}(\text{Met})$ .
- Les RBM dans le domaine de fréquences de  $250$  à  $290\text{ cm}^{-1}$  correspondent à des *nanotubes semi-conducteurs* de diamètres de l'ordre de  $0.8$  à  $0.9\text{ nm}$ . Il y a résonance avec la transition  $E_{22}(\text{SC})$ .

Le tableau III.2.2 résume les attributions des pics RBM que nous avons étudiés à  $1.92\text{ eV}$  et  $1.96\text{ eV}$  :

caractère électronique	Solution polyélectrolyte	Littérature : suspensions de tubes neutres			
	$\nu_{\text{RBM}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{RBM}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{ii}$ (eV)	(n, m)	d (nm)
Métallique	184	184	$E_{11}(\text{Met}) \approx 1.91$	(11,8)	1.29
	190	190	$E_{11}(\text{Met}) \approx 1.92$	(12,6)	1.24
	198	196	$E_{11}(\text{Met}) \approx 1.92$	(13,4)	1.21
		199	$E_{11}(\text{Met}) \approx 1.92$	(14,2)	1.18
	217	217	$E_{11}(\text{Met}) \approx 2.05$	(12,3)	1.08
Semi-conducteur	252	250	$E_{22}(\text{SC}) \approx 1.98$	(10,3)	0.92
	258	256	$E_{22}(\text{SC}) \approx 2.05$	(11,1)	0.90
	264	261	$E_{22}(\text{SC}) \approx 1.92$	(7,6)	0.88
	283	281	$E_{22}(\text{SC}) \approx 1.92$	(7,5)	0.82

Tableau III.2.2 : Attribution des RBM mesurés à  $1.92$  et  $1.96\text{ eV}$  pour les solutions polyélectrolytes NaHipco.  $\nu_{\text{RBM}}$ : fréquence du RBM;  $E_{ii}$ : énergies de transitions optiques; (n, m): paramètres chiraux du nanotube; d: diamètre. Les données de la littérature sont tirées des travaux de Jorio et coll. [24] et Maultzsch et coll. [23].

Il faut cependant noter les différences de rapport d'intensité entre les RBM des tubes en suspension et ceux des solutions polyélectrolytes. Ceci est probablement dû à l'environnement différent des nanotubes en suspension et en solutions polyélectrolytes qui modifie les énergies de résonance des nanotubes. De plus, le lot des nanotubes Hipco mis en suspension est différent de celui des tubes en solutions, et d'un lot à l'autre les proportions des tubes et la pureté des échantillons est très variable. Enfin, il faut aussi noter l'absence sur les spectres des solutions polyélectrolytes du RBM du nanotube (8,5) mesuré à  $296\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres des suspensions de tubes bruts. Ce RBM est caché par une bande du solvant DMSO.

Aux premières étapes de la titration et de l'électrochimie, les RBM ont une évolution similaire:

- Les RBM ne sont pas observables ou très peu sur le spectre de la solution polyélectrolyte NaHipco concentrée (Figure III.2.14.a, spectre noir,  $n^+/n^-=0$ ) et de la solution diluée soumise à un potentiel électrochimique de  $-2.4\text{ V}$  (Figure III.2.14.b, spectre vert). Ces résultats sont cohérents avec ceux attendus pour une solution polyélectrolyte de tubes réduits pour laquelle les RBM sont peu intenses [21].
- Les RBM des gros tubes métalliques et des petits tubes semi-conducteurs croissent pendant que les nanotubes sont neutralisés progressivement par les ions oxydants de la titration et par l'application de potentiels électrochimiques supérieurs à  $-2.4\text{ V}$ . On voit d'abord des intensités dominées par les RBM hautes fréquences jusqu'au taux de titration  $n^+/n^-=1$  (Figure III.2.14.a, spectre orange) et pour des potentiels inférieurs à  $0\text{ V}$  (Figure III.2.14.b, spectre orange à  $-0.5\text{ V}$ ). Au-delà de ces étapes l'intensité des RBM basses fréquences domine.

L'évolution des RBM en titration et en électrochimie diffèrent ensuite :

- Des indications du dopage  $p$  des nanotubes en électrochimie sont visibles sur les RBM, comme montré précédemment avec les TM. En effet, nous pouvons constater



la perte d'intensité de l'ensemble des RBM pour des potentiels supérieurs à +0.7 V. A +1.2 V les RBM ont pratiquement disparu (Figure III.2.14.b, spectre violet).

- En titration les RBM n'évoluent plus, même pour des taux de titration  $n^{+}/n^{-} = 5$  (Figure III.2.14.a, spectre bleu). Les rapports d'intensité restent constants, avec les RBM des gros tubes métalliques qui sont plus intenses que les RBM des petits tubes semi-conducteurs. Comme nous l'avons vu lors de l'étude des modes TM, il n'y a pas de signe de dopage  $p$  des nanotubes titrés avec la solution de  $\text{FeCl}_3$ .

Nous faisons ensuite un suivi quantitatif des variations d'intensité des RBM en fonction des potentiels électrochimiques appliqués. Ceci est possible car, comme nous l'avons expliqué par ailleurs, la variation de la masse des nanotubes en solution est très faible en électrochimie, contrairement aux échantillons titrés.

❖ *Suivi de l'évolution de l'intensité des RBM mesurés à 1.92 eV, en fonction du potentiel électrochimique*

Des *fits* lorentziens ont été réalisés pour les pics RBM et les pics DMSO proches des RBM à chaque potentiel électrochimique. L'intensité de chaque RBM a été normalisée par l'intensité des pics DMSO. Il est ainsi possible de voir évoluer l'intensité des RBM de chaque tube ce qui permet de mettre en relation l'évolution de l'intensité pour différents potentiels électrochimiques.

La figure III.2.15 présente les variations d'intensité relative des pics RBM de tubes métalliques (a) et de tubes semi-conducteurs (b). Les domaines de dopages sont délimités dans un premier temps en plaçant arbitrairement les limites de zones à partir de la mi-hauteur en intensité. Les principales constatations tirées de ces figures sont :

- La similitude des variations d'intensité des RBM des tubes métalliques d'une part et des RBM des tubes semi-conducteurs d'autres part.
- Le profil des RBM des tubes métalliques est étroit. Il présente un pic d'environ 0.5 V de largeur à mi-hauteur, alors que les variations d'intensité des RBM des tubes semi-conducteurs sont beaucoup plus étalées, avec un massif de largeur à mi-hauteur d'environ 1.5 V.

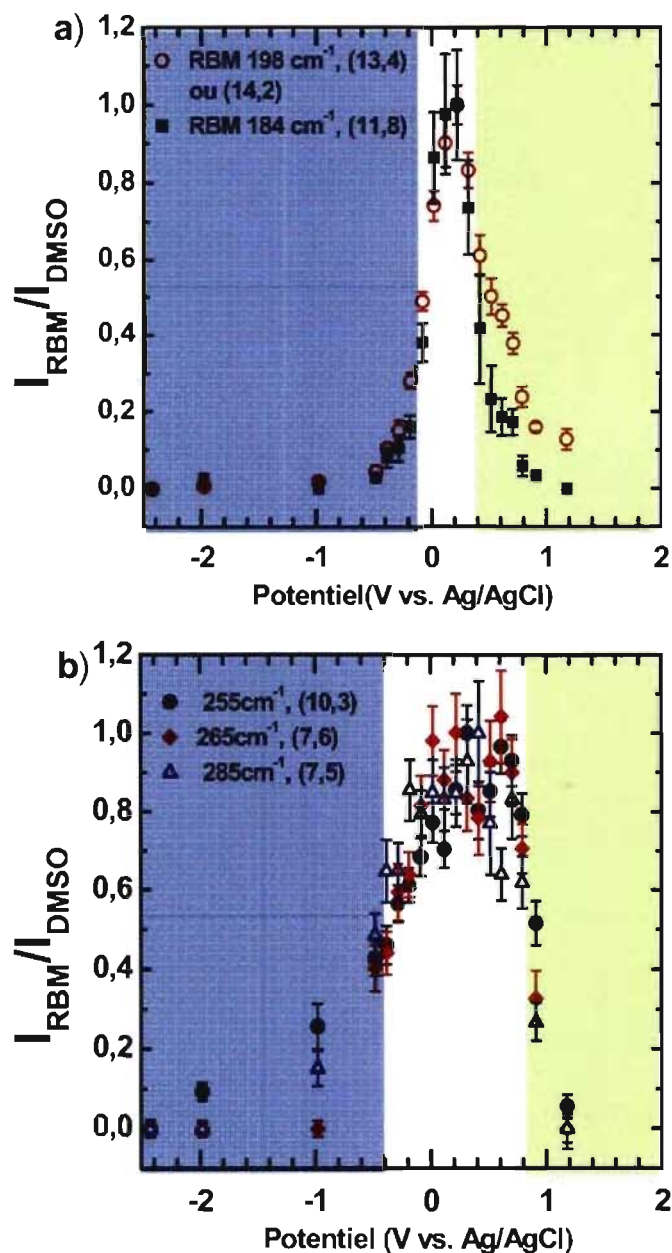


Figure III.2.15 : Variation de l'intensité Raman des pics RBM normalisés par rapport aux pics DMSO ( $I_{\text{max}}$  ramenée à 1) en fonction du potentiel électrochimique réel appliqué à la solution polyélectrolyte NaHipco et mesurée à 1.92 eV.

**a)** Nanotubes métalliques. **b)** Nanotubes semi-conducteurs. Zones colorées : A gauche et en bleu, zone de dopage n et à droite et en vert, zone de dopage p. Les frontières de zones sont placées à la mi-hauteur. La zone du milieu est celle de la neutralisation.

L'intensité des RBM des deux tubes métalliques étudiés présente la même variation en fonction du potentiel (Figure III.2.15.a):

- L'intensité relative est minimale entre -2.4 et -0.5 V.
- De -0.5 V à +0.2 V, l'intensité relative des RBM métalliques augmente d'un facteur 10 pour atteindre sa valeur maximale autour de +0.2 V : l'augmentation du potentiel électrochimique entraîne un dépeuplement progressif de la bande de conduction. Autour de +0.2 V, le maximum d'intensité est atteint : ceci indique que les nanotubes métalliques sont parfaitement résonnants.
- Lorsque le potentiel électrochimique dépasse +0.2 V, l'intensité des RBM recommence à diminuer. Ces gros tubes métalliques commencent à être dopés *p*.

Nous pouvons aussi déduire de la figure III.2.15.b des interprétations similaires pour les trois petits nanotubes semi-conducteurs:

- Sur le domaine de potentiels de -2.4 V à moins de -1 V, l'intensité des RBM est très faible. Ces tubes sont non résonnants car dopés *n*.
- De -1 V à environ -0.1 V, l'intensité augmente d'un facteur 5. En tenant compte des barres d'erreur, nous pouvons dire que l'intensité des trois RBM reste stable à un maximum d'intensité entre -0.1 V et +0.7 V. Ces petits tubes semi-conducteurs sont neutralisés et résonnants sur un large domaine de potentiels.
- L'intensité relative des trois RBM diminue lorsque le potentiel dépasse +0.7 V pour atteindre une valeur pratiquement nulle à +1.2 V. Les petits nanotubes semi-conducteurs en solution sont dopés *p* au-delà de +0.7 V.

Nous constatons donc que les zones de dopage (*n* ou *p*) sont cohérentes avec celles obtenues précédemment lors de l'étude de l'évolution des modes tangentiels en électrochimie. Cependant, les contributions de différents tubes aux modes tangentiels rendaient moins précis la détermination des potentiels limites de dopage. Avec le suivi des modes de respiration, nous obtenons des limites plus précises pour chaque type de nanotubes métalliques et semi-conducteurs. Un résumé des variations de dopage des gros tubes métalliques (échelle de gauche) et des petits tubes semi-conducteurs (échelle de droite) est présenté à la figure III.2.16.

En conclusion, l'étude en Raman-électrochimie à 1.92 eV des modes de respiration des nanotubes de la solution polyélectrolyte indique que la résonance Raman maximale est obtenue à différents potentiels pour les gros nanotubes métalliques et les petits nanotubes semi-conducteurs : les gros tubes métalliques sont à résonance maximale à +0.2 V. Les petits tubes semi-conducteurs sont à résonance maximale entre 0 V et +0.7

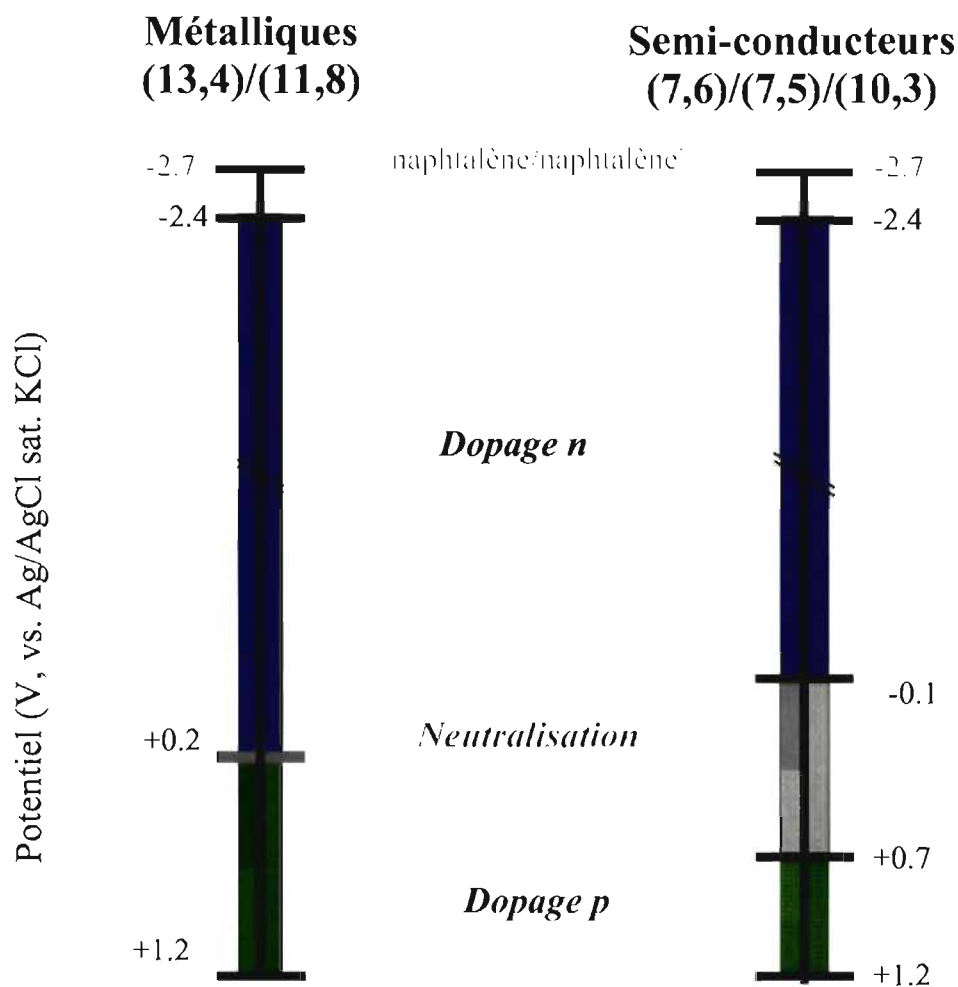


Figure III.2.16: Schématisation des zones de dopage des nanotubes métalliques et semi-conducteurs en fonction des potentiels électrochimiques appliqués à 1.92 eV. Les potentiels sont exprimés par rapport à Ag/AgCl sat. KCl. Les zones colorées indiquent les domaines de dopage n (bleu), neutralisation (gris) et dopage p (vert). Le potentiel redox du couple naphthalène/naphthalène est précisé à titre indicatif.

## B. Etude des RBM en proche infrarouge: Comparaison des potentiels de dopage de tubes semi-conducteurs

Deux types de solutions polyélectrolytes ont été utilisés afin de suivre l'évolution et l'intensité des RBM de tubes semi-conducteurs en fonction du potentiel électrochimique. Une solution polyélectrolyte de tubes NaHipco a été étudiée à 1.59 eV et 1.66 eV afin de sonder des nanotubes semi-conducteurs de moins de 1 nm de diamètre. Ces deux énergies laser sont les énergies de résonance optimale de deux tubes semi-conducteurs comme présenté ci-dessous. Une solution polyélectrolyte de tubes Nanoledge (NaNT) a été étudiée à 1.17 eV pour suivre des tubes semi-conducteurs de plus de 1 nm de diamètre.

❖ *Estimation de l'énergie laser NIR de résonance optimale de deux nanotubes semi-conducteurs de la solution NaHipco*

Préalablement aux mesures de spectroélectrochimie, nous avons fait un balayage en énergie laser d'une suspension aqueuse de nanotubes Hipco bruts enrobés de surfactant SDS et de la solution polyélectrolyte NaHipco. Le balayage en énergie a été fait avec un laser Ti-Saphir accordable de 1.55 à 1.78 eV. D'après le diagramme de Kataura de la figure III.2.13, pour les nanotubes Hipco de distribution de diamètre de 0.7 à 1.3 nm, seuls les tubes semi-conducteurs seront en résonance avec la transition  $E_{22}$  (SC).

La solution polyélectrolyte NaHipco est soumise à un potentiel de -0.15 V afin d'avoir un potentiel suffisamment élevé pour mesurer des RBM et suffisamment bas pour éviter la floculation des nanotubes et préserver la solution.

Ces mesures ont permis d'identifier deux énergies d'excitation donnant la résonance maximale de nanotubes semi-conducteurs de différents diamètres, aussi bien pour la suspension aqueuse de nanotubes Hipco bruts (Figure III.2.17.a) que pour la solution polyélectrolyte de nanotubes réduits NaHipco (Figure III.2.17.b).

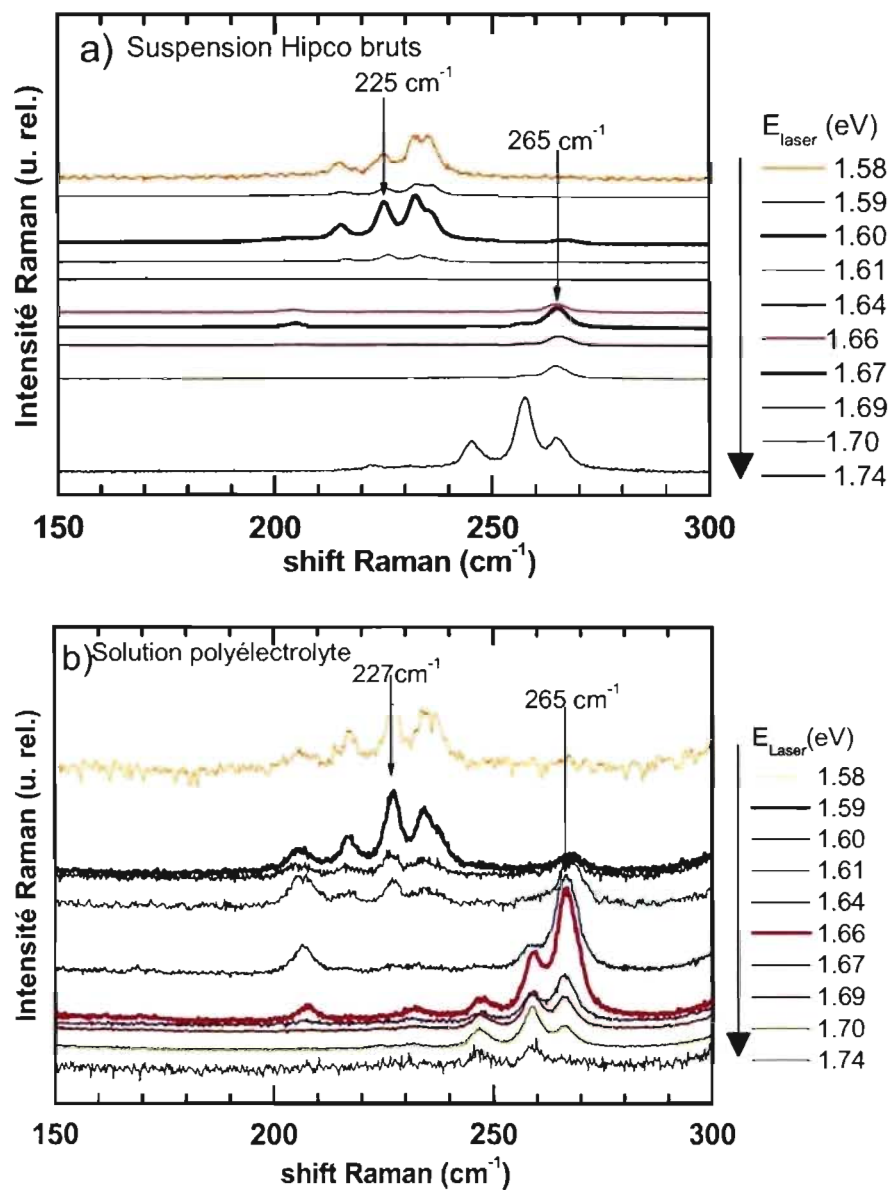


Figure III.2.17: Spectres Raman dans la région des RBM de la suspension de tubes Hipco bruts et de la solution polyélectrolyte NaHipco. Balayage laser de 1.58 à 1.74 eV du haut vers le bas. La solution polyélectrolyte NaHipco est soumise à un potentiel de -0.15 V durant le balayage. Les intensités des RBM sont normalisées par rapport à la référence DMSO.

Nous constatons que les pics RBM basses fréquences (autour de  $220\text{ cm}^{-1}$ ) de la suspension (Figure III.2.17.a) et de la solution polyélectrolyte (Figure III.2.17.b) sont décalés de  $2\text{ cm}^{-1}$ . De plus, les énergies de résonance optimales ont aussi diminuées de  $10\text{ meV}$  de la suspension à la solution polyélectrolyte. Ceci peut se comprendre par les environnements différents des nanotubes : les tubes en suspension sont entourés de molécules d'eau et de surfactant SDS alors que les tubes en solution sont entourés d'ions  $\text{Na}^+$  et de molécules de DMSO. Les attributions des pics RBM de la solution polyélectrolyte sont faites à partir de celles de la suspension de tubes bruts car les différences entre les énergies de résonance pour un même RBM sont inférieures à la largeur de la fenêtre de résonance qui est d'environ  $100\text{ meV}$ . [23]. Les attributions de deux RBM les plus intenses, mesurés sur la suspension de tubes bruts et sur la solution polyélectrolyte, sont résumées dans le tableau III.2.3 :

- l'énergie d'excitation de  $1.59\text{ eV}$  est l'énergie de résonance optimale pour suivre la variation du RBM à  $227\text{ cm}^{-1}$ . Ce RBM peut être attribué au nanotube semi-conducteur (10,5) de diamètre de l'ordre de  $1.3\text{ nm}$ .
- l'énergie d'excitation de  $1.66\text{ eV}$  est l'énergie de résonance optimale pour suivre la variation du RBM à  $265\text{ cm}^{-1}$ . Ce RBM peut être attribué à deux petits nanotubes semi-conducteurs, le (10,2) et/ou (11,0).

Echantillon	Mesures		Littérature : suspensions de tubes neutres			
	$E_{laser}$ (eV)	$\nu_{RBM}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{RBM}$ (cm <sup>-1</sup> )	$E_{ii}$ (eV)	(n, m)	d (nm)
Suspension Hipco	1.60	225	225	$E_{22}(SC) \approx 1.58$	(10,5)	1.03
	1.67	265	265	$E_{22}(SC) \approx 1.66$	(10,2)	0.87
267			$E_{22}(SC) \approx 1.63$	(11,0)	0.86	
Solution polyélectrolyte NaHipco	1.59	227			(10,5)	1.03
	1.66	265			(10,2)	0.87
				(11,0)	0.86	

Tableau III.2.3: Identification des RBM les plus intenses mesurés lors du balayage de 1.58 à 1.74 eV de la suspension de tubes Hipco bruts et la solution polyélectrolyte de tubes Hipco.  $\nu_{RBM}$  et  $E_{laser}$  sont respectivement les fréquences RBM et l'énergie laser appliquée.  $E_{ii}$  correspond aux énergies de transitions données par Maultzsch [23] et Jorio [24].

❖ Comparaison des profils RBM de titration et d'électrochimie pour une énergie d'excitation d'environ 1.59 et 1.66 eV

Nous comparons les spectres d'électrochimie mesurés à 1.59 eV et à 1.66 eV (Figure III.2.18) et l'évolution des intensités normalisées (Figure III.2.19). Nous retrouvons comme lors des mesures faites sur les tubes semi-conducteurs à 1.92 eV:

- la faible intensité des pics RBM au potentiel de -2.4 V : les tubes sont non résonnants car ils sont dopés *n*.
- l'augmentation de l'intensité des RBM d'un facteur 3 à 10 entre -0.4 V et +0 V. De 0 V et +1 V, il y a un plateau d'intensité avec un maximum plus marqué autour de +0.8 V pour le RBM du tube en résonance à 1.59 eV (Figure III.2.19.a) : La résonance est maximale, les tubes sont neutralisés.



- la diminution de l'intensité des RBM d'un facteur 5 pour les potentiels électrochimiques supérieurs à +1 V. Ceci indique qu'il y a une perte progressive de la résonance à cause du dopage  $p$  des tubes.

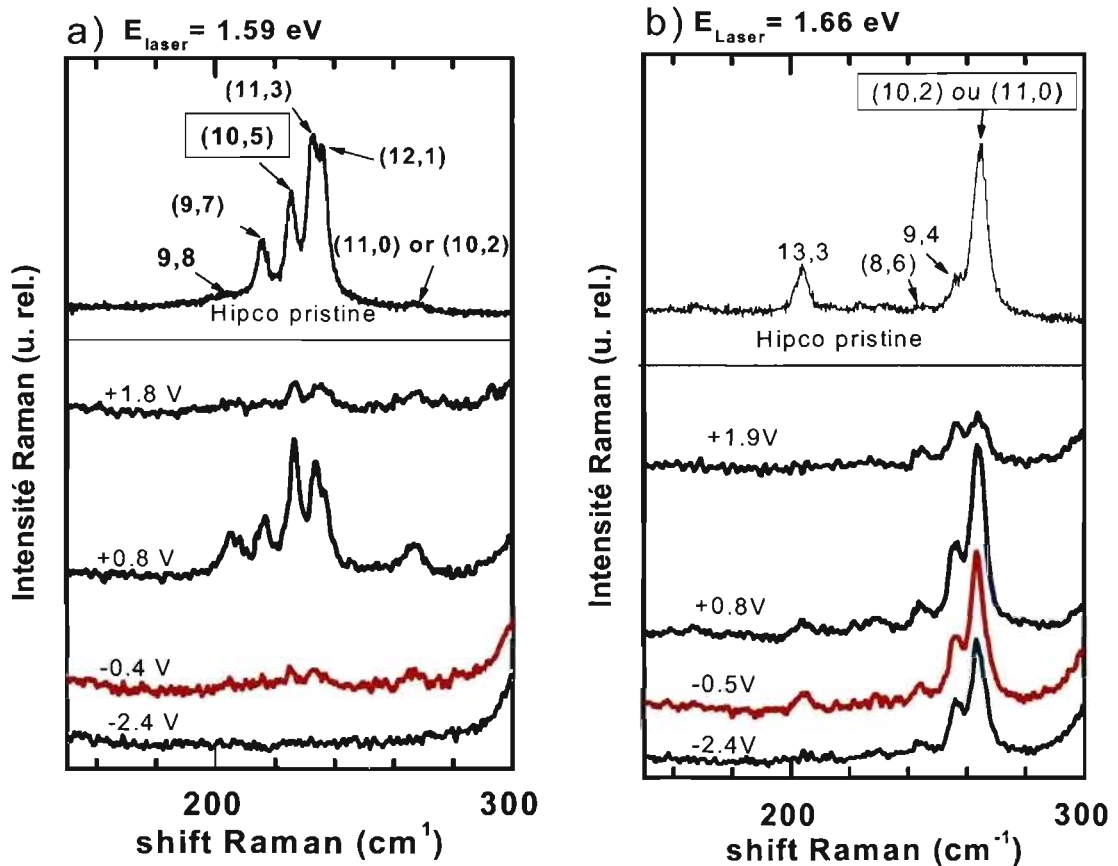


Figure III.2.18: Evolution des RBM durant les mesures d'électrochimie à 1.59 eV (a) et 1.66 eV (b). Les étiquettes indiquent les potentiels réels appliqués (V, vs. Ag/AgCl). Du bas vers le haut le potentiel croît de -2.4 V à +1.8 V et 1.9 V respectivement. Les intensités sont normalisées par rapport au DMSO. Le spectre mesuré sur la suspension de tubes bruts est le premier spectre du haut de chaque figure. Les étiquettes encadrées correspondent aux tubes en résonance maximale.

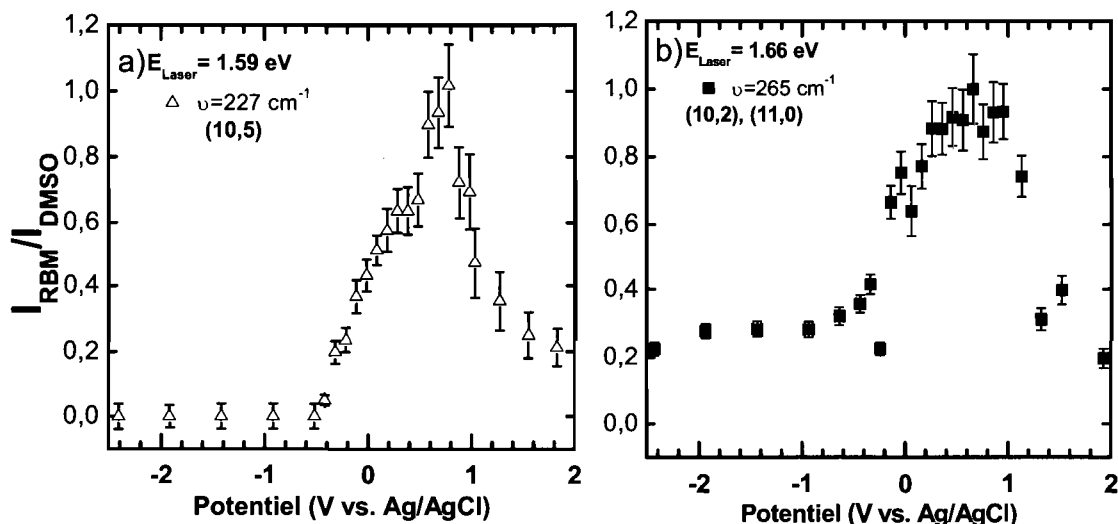


Figure III.2.19: Variation de l'intensité du RBM normalisée par rapport au DMSO ( $I_{max}$  ramenée à 1) du tube en résonance : a) tube (10,5) à 1.59 eV et (b) tube (10,2) et/ou (11,0) à 1.66 eV.

Les études en Raman-électrochimie de la solution polyélectrolyte NaHipco avec des énergies laser NIR (1.59 eV et 1.66 eV) et visible (1.92 eV) ont permis de retrouver des profils d'intensité RBM similaires pour différents nanotubes semi-conducteurs. Cependant, tous les nanotubes semi-conducteurs présentés jusqu'ici ont un diamètre inférieur ou égal à 1 nm. Nous avons donc vérifié qu'un profil d'intensité similaire est obtenu avec un tube semi-conducteur de diamètre de l'ordre de 1.5 nm. Ceci est présenté à la section suivante.

Notons que des mesures Raman ont également été faites pour la solution polyélectrolyte NaHipco à 1.17 eV afin d'étudier des tubes semi-conducteurs en résonance avec leur transition  $E_{11}$ . La variation d'intensité avec le potentiel a été très faible, probablement parce que les tubes mesurés ne sont pas à la résonance optimale sur leur transition  $E_{11}$ . Ces données qui n'ont pas pu être exploitées sont toutefois présentées à l'annexe III.1.

❖ *Evolution du RBM de la solution NaNT durant les mesures Raman-électrochimie à 1.17 eV*

Nous avons suivi l'évolution du RBM d'une solution polyélectrolyte de nanotubes Nanoledge réduits NaNT afin d'étudier des gros nanotubes semi-conducteurs et de les comparer aux plus petits semi-conducteurs précédemment étudiés. La solution polyélectrolyte NaNT a été soumise à des potentiels croissants de -1.5 V à +1.5 V.

A 1.17 eV seuls les gros nanotubes semi-conducteurs sont résonnants avec leur transition  $E_{22}$  (SC). Les spectres mesurés pour cet échantillon avaient toutefois un faible rapport signal Raman sur photoluminescence et les RBM étaient peu intenses (figure non présentée). Nous avons malgré tout pu mesurer un RBM à  $165\text{ cm}^{-1}$ . Les attributions les plus probables de la littérature sont résumées dans le tableau III.2.4.

Type de nanotubes	Solution polyélectrolyte $\nu_{\text{RBM}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Littérature : suspensions Hipeco neutres			
		$\nu_{\text{RBM}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_{\text{T}}$ (eV)	(n, m)	d (nm)
Semi-conducteurs	165	162	$E_{22}(\text{SC}) \approx 1.196$	(16,5)	1.49
		165	$E_{22}(\text{SC}) \approx 1.198$	(17,3)	1.46
		166	$E_{22}(\text{SC}) \approx 1.197$	(18,1)	1.45
		159	$E_{22}(\text{SC}) \approx 1.191$	(15,7)	1.52

Tableau III.2.4 : Identification du RBM le plus intense mesuré à 1.17 eV pour la solution polyélectrolyte NaNT.  $\nu_{\text{RBM}}$  correspond aux fréquences RBM et  $E_{ii}$  aux énergies de transition. Les données de la littérature sont tirées des travaux de Maultzsch [23] et Jorio [24].

Pour simplifier la suite de l'exposé, nous ferons référence au tube (16,5) quoique les données soient valables pour les autres tubes. La figure III.2.20 montre la variation de l'intensité normalisée du RBM à  $165\text{ cm}^{-1}$ . On retrouve les mêmes variations d'intensité que pour les tubes semi-conducteurs étudiés précédemment. Les barres d'erreur importantes de certains points viennent du faible rapport signal sur bruit des spectres de cet échantillon. En tenant compte de ces barres d'erreur, un plateau d'intensité maximale peut être distingué entre  $-0.1\text{ V}$  et  $+0.6\text{ V}$ , cela malgré l'unique point d'intensité maximale à  $+0.2\text{ V}$ .

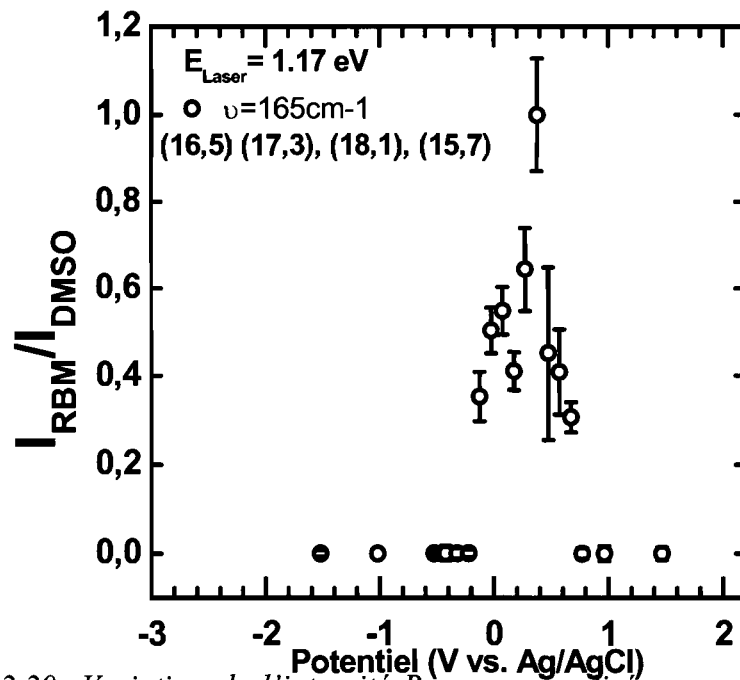


Figure III.2.20: Variation de l'intensité Raman normalisée par rapport au DMSO ( $I_{\text{max}}$  ramenée à 1) du RBM à  $165\text{ cm}^{-1}$  en fonction du potentiel électrochimique réel.  $E_{\text{Laser}} = 1.17\text{ eV}$

*En résumé, des variations d'intensité RBM similaires sont obtenues pour tous les nanotubes semi-conducteurs : un profil large avec un plateau d'intensité maximale entre -0.1 et 1 V. Les profils de ces variations sont différents de ceux mesurés pour les gros nanotubes métalliques étudiés, les tubes (13,4) et/ou (14,2) et (11,8). Dans ces derniers cas les profils d'intensité sont piqués avec le maximum d'intensité obtenue autour de +0.2 V.*

Le suivi de l'intensité des RBM des tubes résonnants des solutions polyélectrolytes montre qu'il y a de fortes variations en fonction du potentiel électrochimique. Ces variations témoignent de la perte et du retour de la résonance Raman. Elles sont associées à des changements de la densité de charges des tubes selon le potentiel appliqué. Pour chaque tube étudié, des domaines de potentiels de dopage  $n$ , de neutralisation et de dopage  $p$  ont été identifiés. Les nanotubes métalliques présentent un profil d'intensité différent de celui des tubes semi-conducteurs. Nous montrons dans la suite du manuscrit que ces différences sont liées aux propriétés électroniques des nanotubes. Les profils d'intensité en fonction des potentiels électrochimiques sont retrouvés par la modélisation de la densité de charges sur les nanotubes en fonction du niveau de Fermi. Ainsi, ces résultats se révèlent être utiles pour estimer les niveaux de neutralité et les travaux de sortie pour chaque tube étudié.

### **3. Discussion : Niveau de neutralité et travail de sortie des nanotubes de carbone**

#### **3.1. Modélisation de l'intensité Raman en fonction du potentiel électrochimique**

L'étude de l'intensité des modes RBM des nanotubes au cours des mesures de spectro-électrochimie montre que l'intensité est très faible ou nulle aux faibles potentiels ( $< -1$  V) et aux forts potentiels électrochimiques ( $> +1$  V). Ceci est vérifié quel que soit le nanotube métallique ou semi-conducteur. Ce comportement est dû au dopage respectivement de type  $n$  et de type  $p$ . Entre ces deux domaines de potentiels, l'intensité Raman passe par un maximum. Cependant, le profil d'intensité maximale est très différent si on compare un

tube métallique et un tube semi-conducteur. Pour tous les nanotubes métalliques étudiés un profil piqué est obtenu avec une intensité maximale autour de +0.2V. L'allure est très différente pour les nanotubes semi-conducteurs, un profil en trapèze est obtenu avec un maximum d'intensité non pas à un potentiel électrochimique unique mais sur un plateau de potentiels qui est assez large.

En Raman résonnant, l'intensité maximale correspond aux conditions de résonance obtenues lorsque la  $i^{\text{ème}}$  transition optique (d'énergie  $E_{ij}$ ) est égale à l'énergie laser. En revanche, le minimum d'intensité correspond aux conditions de non résonance. Ceci s'explique aisément par le principe d'exclusion de Pauli car lorsque les nanotubes sont dopés la transition optique est interdite en raison de l'occupation de la bande. On s'attend toutefois à un changement d'intensité significatif lorsque les potentiels électrochimiques franchissent les niveaux des  $i^{\text{ème}}$  singularités. Sur la base du principe d'exclusion, il est donc attendu que l'intensité reste maximale et constante sur un domaine de potentiels dont la largeur (en eV) est égale à l'énergie de la transition optique en résonance  $E_{ij}$  telle que  $E_{ij} \approx E_{\text{laser}}$ . Ainsi, le profil devrait être carré, ce qui n'est pas le cas pour les nanotubes métalliques.

Les profils d'intensité des nanotubes métalliques étudiés à 1.92 eV sont présentés à la figure III.3.1 (a et b). Ces profils sont plutôt piqués, ce qui est surprenant. Les profils piqués sont difficilement interprétés en invoquant simplement le principe d'exclusion et le peuplement et le dépeuplement des singularités  $E_1$ . Ces profils d'intensité sont aussi très différents de ceux obtenus pour des nanotubes semi-conducteurs.

Les profils d'intensité des tubes semi-conducteurs sont présentés à la figure III.3.1.c et à la figure III.3.2. Pour chaque tube semi-conducteur, l'intensité est maximale sur un plateau dont la largeur est proche du *gap* attendu pour le tube. En outre, la largeur totale de la base « pied à pied » est proche de l'énergie du laser. Des profils similaires sont obtenus pour d'autres nanotubes semi-conducteurs, le tube (7,5) et (10,3) étudiés à 1.92 eV (Annexe III. 2). Il est important de noter que tous les résultats des tubes semi-conducteurs sont cohérents avec l'existence d'un plateau d'intensité maximale dont la largeur est proche du *gap* et dont la largeur de la base « pied à pied » est proche de l'énergie de la transition  $E_{22}$ .

Les études de la variation d'intensité Raman des tubes métalliques et semi-conducteurs en fonction du potentiel électrochimique présentent une caractéristique similaire. *La décroissance de l'intensité est progressive et continue entre les maxima et minima d'intensité. Cette observation suggère que la variation d'intensité est corrélée avec la densité de charges sur les nanotubes.*

Pour vérifier cette hypothèse, un modèle de liaisons fortes avec des corrections d'angle chirale et des effets de courbure a été adapté pour calculer la densité de charges des nanotubes mesurés en fonction du déplacement du niveau de Fermi. Ce calcul fait l'hypothèse que les bandes sont rigides pour des taux de dopage inférieur à 1 charge pour 27 carbones [34], soit pour des dopages n'impliquant que les premières singularités des nanotubes étudiés, comme expliqué dans la première partie du manuscrit. De plus, nous faisons l'hypothèse dans ce calcul de bandes rigides que l'énergie de l'orbitale de recouvrement entre proches voisins C-C  $\gamma_0$  varie de 2.8 eV et 3.1 eV. Ceci permet d'ajuster la largeur de la bande modélisée à l'énergie de transition  $E_{ij}$  à celle de l'énergie laser. Les détails du calcul et la méthode de calcul sont décrits par Ding et coll. [31]. La comparaison entre le calcul et les résultats expérimentaux est présentée aux figures III.3.1 et III.3.2.

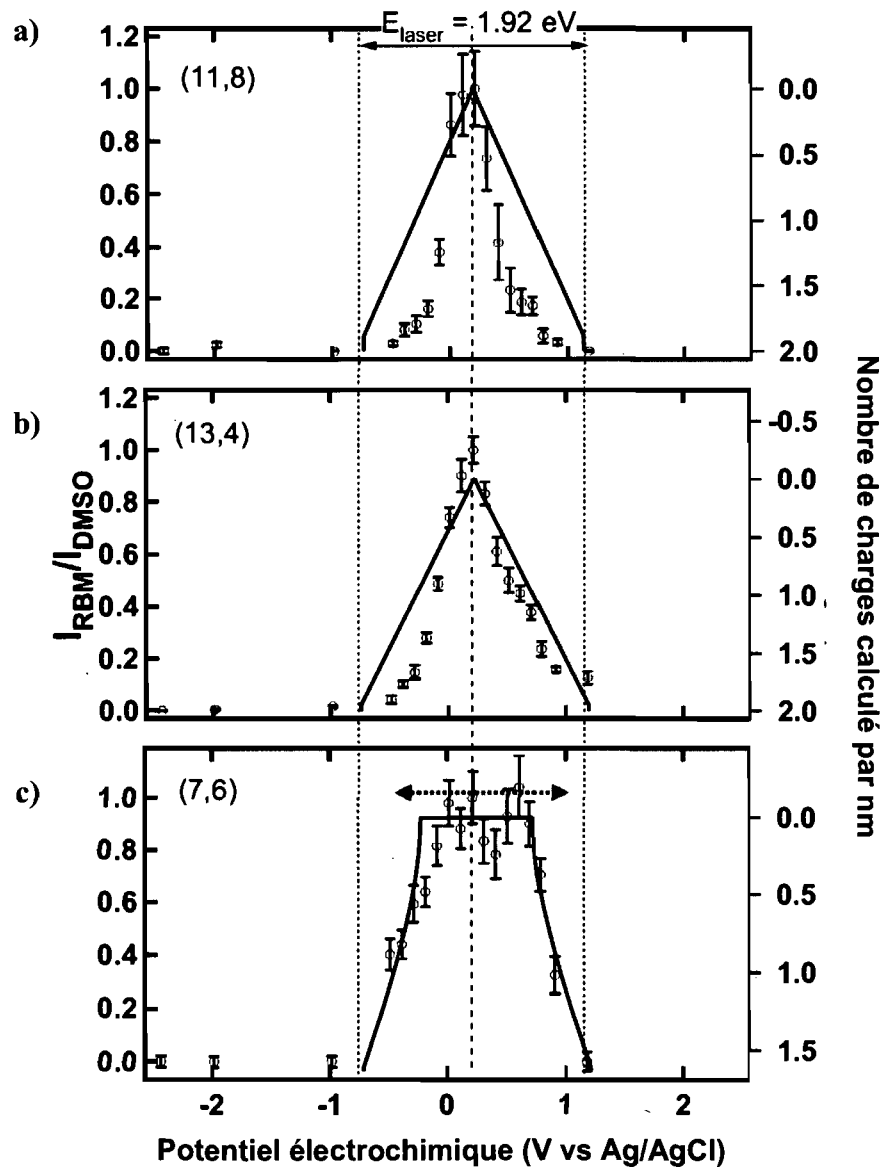


Figure III.3.1: Intensité Raman des RBM (symboles discrets, axe des ordonnées à gauche) et densité de charges calculée (courbe en trait plein, axe des ordonnées à droite) en fonction du potentiel électrochimique pour des tubes en résonance à 1.92 eV. **a) tube métallique (11,8)**, **b) métallique (13,4)** et **c) semi-conducteur (7,6)**. Les lignes verticales pointillées et la flèche en trait plein délimitent la largeur d'énergie du laser de 1.92 eV. A titre d'indicatif, la flèche en pointillé en c) délimite l'énergie de transition excitonique.



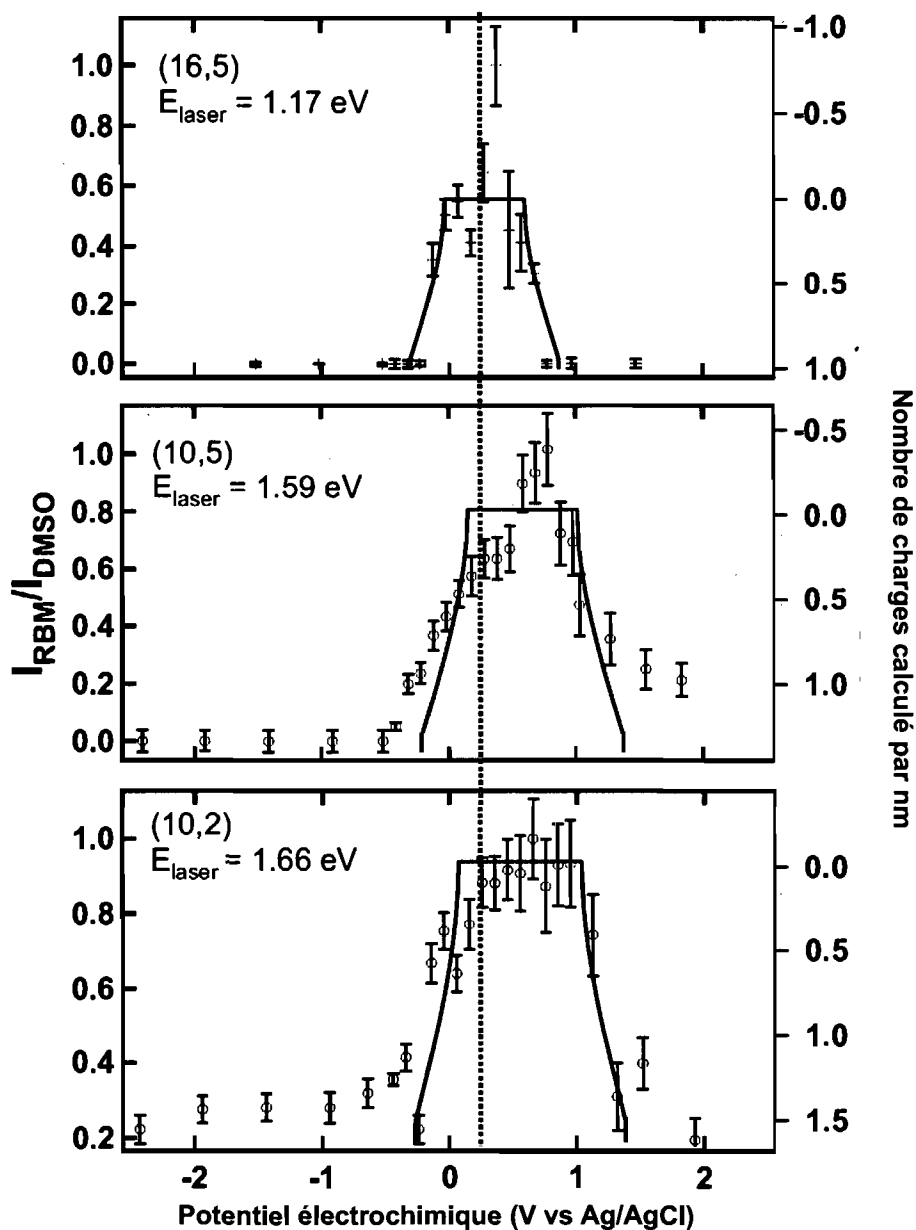


Figure III.3.2: Intensité Raman des RBM (symboles discrets, axe des ordonnées à gauche) et densité de charges calculée (courbe en trait plein, axe des ordonnées à droite) en fonction du potentiel électrochimique pour des nanotubes semi-conducteurs. **a) Tube (16,5) étudié à 1.17 eV, b) (10,5) étudié à 1.59 eV et c) (10,2) étudié à 1.66 eV.** La ligne en pointillé est un guide d'œil qui indique le décalage du milieu du plateau.

Un bon accord qualitatif est obtenu entre les données expérimentales Raman et la modélisation, aussi bien pour les tubes métalliques que pour les tubes semi-conducteurs. *En particulier les calculs reproduisent le profil piqué des nanotubes métalliques, ce qui résulte d'une densité d'états constante entre les premières singularités.* Le profil piqué reproduit par le modèle pour les nanotubes métalliques contraste avec le profil en plateau pour les nanotubes semi-conducteurs. Ce plateau correspond bien à une zone de densité d'états nulle provenant du *gap* des tubes semi-conducteurs.

Il est important de noter ici qu'aucune correction excitonique n'a été apportée au modèle. Ceci n'a pas été nécessaire pour les tubes semi-conducteurs, ce qui suggère (ou confirme) que les ions de la solution peuvent efficacement écranter les interactions venant de paires électron-trou. En effet, une telle correction conduit à une surestimation de la largeur du plateau ainsi que de la base « pied à pied ». A titre d'exemple, l'énergie de la transition corrigée de l'énergie des excitons, c'est à dire la somme de la transition optique  $E_{11}$  (1.1 eV) et des énergies de liaisons excitoniques (350 meV, d'après Hertel et coll. [32].) est représentée à la figure III.3.1.c par la largeur de la flèche en pointillé. Il apparaît clairement que la largeur de la flèche est bien supérieure à la largeur du plateau.

Un élément très surprenant en Raman résonnant est la variation de l'intensité des RBM avec la densité de charges, même lorsque les tubes sont résonnants. De plus cette variation observée aux figure III.3.1 et III.3.2 n'est pas linéaire entre la base et le maximum d'intensité. Afin de comprendre le lien entre la densité de charges et l'intensité Raman, il est nécessaire de s'intéresser à trois paramètres qui influent sur l'intensité Raman (on considère que l'échantillon est homogène et par conséquent que la concentration dans le volume diffusant ne varie pas au cours de l'expérience) : *l'énergie du laser, les composantes du tenseur de polarisabilité en Raman non résonnant et les termes du couplage électron-phonon décrits par Popov et coll. [33] pour le Raman résonnant.* L'énergie du laser est constante, elle ne peut donc pas expliquer la variation d'intensité des tubes en résonance. De même, le tenseur de polarisabilité et les termes de couplage électron-phonon sont généralement supposés comme étant constants. Or les données

expérimentales montrent qu'il y a une variation d'intensité. Ceci ne peut pas être expliqué sans reconnaître qu'il existe une variation d'au moins un de ces deux paramètres avec la densité de charges des tubes.

Rappelons l'équation de l'intensité Raman dans le cas général et dans le cas particulier de la résonance. L'intensité de la lumière diffusée en Raman a pour expression générale :

$$I(\omega) = \sum v'_\alpha v'_\beta \epsilon_{\alpha\gamma} \epsilon_{\beta\delta} v_\gamma v_\delta \quad (\text{III.3.1})$$

Les termes  $v_j$  et  $v'_j$  sont les composantes respectives du vecteur de polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffusée. Les termes  $\epsilon_{ij}$  sont les composantes du tenseur de polarisabilité Raman qui mesure l'interaction entre la lumière et la matière.

En Raman résonnant des nanotubes, les énergies laser utilisées sont proches ou égales aux énergies d'absorption des tubes. Le Raman résonnant peut être décrit en considérant un système d'électrons et de phonons de la matière et de photons de la radiation incidente. Nous limitons la description au processus Raman résonnant Stokes, c'est-à-dire au processus de création d'un phonon. Ceci peut être décrit par une succession de différentes étapes: en premier lieu il y a absorption d'un photon incident (énergie  $E_L$  et vecteur de polarisation  $\mathbf{v}^L$ ) par les nanotubes. Cette absorption provoque l'excitation d'un électron du niveau électronique fondamental vers un niveau électronique *réel*. L'électron est ensuite diffusé par un phonon (de fréquence  $\omega_0$  et vecteur de polarisation  $\mathbf{e}$ ) puis il relaxe vers son niveau fondamental. Cette relaxation s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie  $E_S = E_L - \hbar\omega_0$  et de vecteur de polarisation  $\mathbf{v}^S$ . Dans ce cas, Popov et coll. [33] expriment l'intensité Raman résonnant Stokes par l'équation:

$$I(E_L, \omega_0) = B \left| \frac{1}{L} \sum_{cv} \frac{p_{cv}^S D_{cv} p_{cv}^L}{(E_L - E_{cv} - i\gamma_{cv})(E_S - E_{cv} - i\gamma_{cv})} \right|^2 \quad (\text{III.3.2})$$

telle que  $B = C (E_S^2/E_L^2) \times (n+1)$  avec  $C$  qui est une constante et  $n$  est le facteur de Bose-Einstein du phonon.  $L$  est la longueur du tube contenant  $N$  cellules unité.

$E_{cv}$  est la différence d'énergie entre deux états de la bande de valence  $v$  et de la bande de conduction  $c$ .  $\gamma_{cv}$  désigne la largeur de la transition optique qui est due à l'incertitude sur le

niveau d'énergie de l'état excité. Les termes du dénominateur de l'équation (III.3.2) sont invariables avec la densité de charges sur les nanotubes, si on fait l'hypothèse des bandes rigides.

Au numérateur de la fraction décrivant l'intensité Raman résonnant, les termes  $p^{L,S}_{cv}$  désignent les éléments de la matrice du moment de la transition d'absorption optique. En Raman résonnant, on fait l'hypothèse que l'interaction entre la lumière et la matière est directement liée au moment de la transition d'absorption. Les paramètres  $D_{cv}$  sont les éléments de la matrice d'un couplage électron-phonon. Popov et coll. font l'hypothèse que ce couplage électron-phonon est d'autant plus fort que le phonon interagit avec l'énergie de transition et que la modulation de l'énergie de transition par le phonon est grande [33]. Ils expriment les termes de ce couplage par l'équation:

$$D_{cv} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_0}} \sum_{i\gamma} e_{i\gamma} \frac{\partial E_{cv}}{\partial u_{i\gamma}} \quad (\text{III.3.3})$$

$M$  est la masse de l'atome de carbone et  $u_{i\gamma}$  est la composante  $\gamma$  du déplacement du  $i^{\text{ème}}$  atome dans la cellule unité de deux atomes.

En résumé, en Raman résonnant on fait l'hypothèse que l'intensité est directement liée aux moments des transitions optiques  $p^{L,S}_{cv}$  et qu'elle dépend aussi d'un coefficient de couplage électron-phonon  $D_{cv}$ . Est-il possible que la variation de la densité de charges sur les nanotubes influe sur ces paramètres ? Si c'est le cas, ceci expliquerait les variations de l'intensité des RBM avec la densité de charges sur les tubes résonnants. Des calculs tenant compte des effets de la variation des densités de charges des nanotubes sur les moments de transition et le coefficient du couplage électron-phonon sont nécessaires pour vérifier ces hypothèses.

### 3.2. Estimation des niveaux de neutralité et des travaux de sortie des nanotubes étudiés

En postulant que le potentiel électrochimique associé à l'intensité maximale pour chaque tube correspond au potentiel pour lequel le tube est neutre, il est possible d'utiliser les données précédemment obtenues avec le modèle de liaisons fortes pour estimer le niveau

de neutralité des nanotubes. Dans ce cas, le niveau de neutralité des tubes métalliques correspond au potentiel du maximum d'intensité ou du minimum de charges calculées. Pour les tubes semi-conducteurs, le niveau de neutralité correspond au potentiel du milieu du plateau. Les potentiels étant exprimés en volts par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, alors les niveaux de neutralité sont aussi exprimés par rapport à cette référence. Toutefois, le niveau de neutralité peut être converti en travail de sortie (WF), en exprimant le niveau de neutralité par rapport au niveau de vide (Equation III.3.1) puis en le convertissant en unité d'énergie (Equation III.3.2):

Soit  $U$  le potentiel exprimé en volt :

$$U_{|vide} (V) = U_{|Ag/AgCl} + U (Ag/AgCl)_{|vide} \quad (III.3.1)$$

Le travail de sortie est alors:

$$WF (eV) = U_{|vide} (V) \times |e| \quad (III.3.2)$$

Avec  $e$ , la charge de l'électron.

La figure III.3.3 présente les niveaux de neutralité et les travaux de sortie des nanotubes étudiés en fonction des diamètres. Pour simplifier la suite de l'exposé, il sera fait référence uniquement aux travaux de sortie.

Il y a des différences notables entre les travaux de sortie des nanotubes, bien au-delà des barres d'erreur (environ 50 meV d'après le modèle). *A priori, il ne semble pas y avoir de dépendance simple avec le diamètre des nanotubes ni d' "effet de famille" (SC mod1 et SC mod2) pour les tubes semi-conducteurs.* Les principales observations sont les suivantes:

- La faible variation du travail de sortie des tubes de grand diamètre ( $d > 1\text{nm}$ ) alors qu'il y a une forte variation pour les tubes de plus petit diamètre.
- Les tubes d'hélicité proche du type zigzag (10,2), (10,3) ou (10,5) ont des travaux de sortie supérieurs à ceux des tubes proches *armchairs* (7,6) et (7,5).

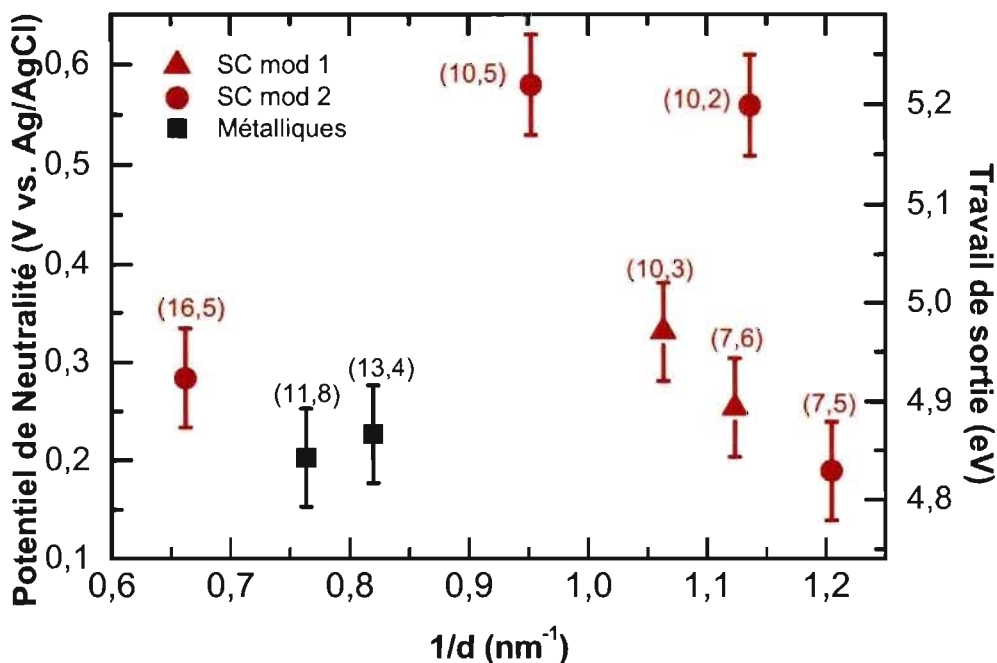


Figure III.3.3: Variation des niveaux de neutralité (en V vs. Ag/AgCl, axe des ordonnées à gauche) et des travaux de sortie (en eV, axe des ordonnées à droite) mesurés pour des nanotubes en fonction de  $1/d$ . Les carrés noirs correspondent aux nanotubes métalliques, les triangles rouges et les cercles rouges correspondent respectivement aux nanotubes semi-conducteurs de la famille mod1, ( $n-m=3q+1$ ,  $q$  entier) et mod2 ( $n-m=3q+2$ ). Les étiquettes ( $n, m$ ) indiquent l'hélicité de chaque tube.

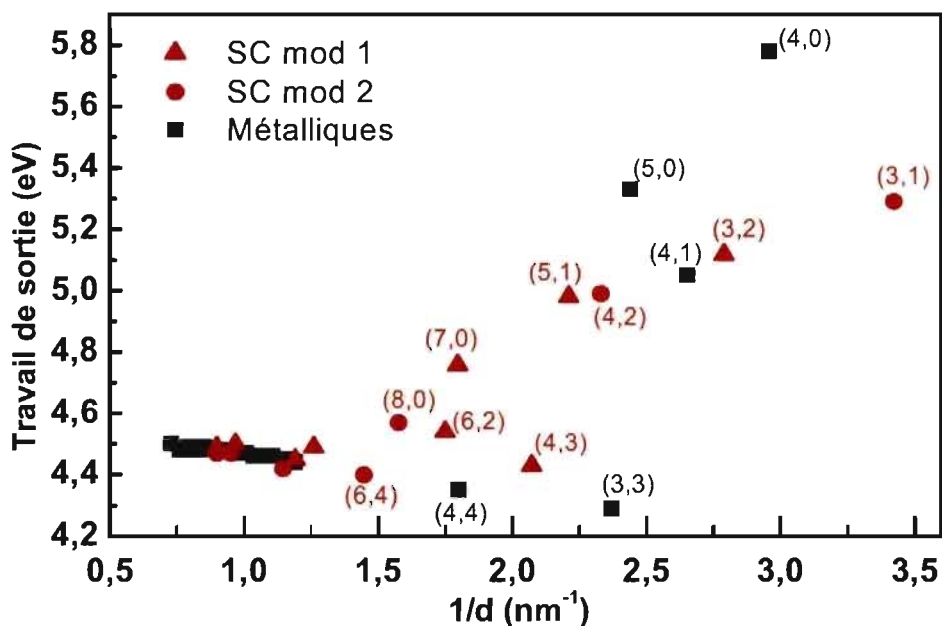


Figure III.3.4: Travaux de sortie calculés par Barone et coll. [6].

Ces variations rappellent celles données par Barone et coll. [6]. La figure III.3.4 présente une comparaison des données de ce travail de thèse avec ceux calculés par Barone. Les calculs de Barone et coll. montrent, comme nos données, qu'il n'y a pas de dépendance simple du travail de sortie avec le diamètre des nanotubes. La principale différence observée est que, contrairement à nos données, les calculs de Barone ne prévoient pas de variation significative du travail de sortie pour la gamme de diamètres que nous avons étudiés expérimentalement, soit pour  $1/d \leq 1.5$  ( $d \geq 0.7$  nm). De plus, la valeur moyenne prévue par Barone et coll. pour le travail de sortie est de 4.5 eV [6] ce qui est inférieur de 300 à 500 meV aux données de cette thèse. Néanmoins, Barone et coll. prévoient des travaux de sortie supérieurs pour les tubes zigzag, (4,0), (5,0), (7,0) ou (8,0) par rapport aux tubes *armchairs* (4,4) ou (3,3), ce qui est cohérent avec nos données.

Nos données peuvent aussi être comparées aux travaux de sortie donnés par Okazaki et coll. [11] pour des nanotubes Hipco présentés au chapitre III.1. Nous ne retrouvons pas les dépendances claires des travaux de sortie avec le diamètre des nanotubes indiquées par Okazaki. Il y a un décalage d'environ 700 meV entre nos données et celles d'Okazaki pour les nanotubes semi-conducteurs. Les désaccords avec Okazaki sont probablement liés au fait que les mesures de Okazaki ont été faites sur des nanotubes entourés de surfactant et déposés sur une électrode. Toutefois Okazaki et coll. indiquent des travaux de sortie inférieurs pour les tubes métalliques par rapport aux semi-conducteurs et une valeur moyenne de 4.8 eV pour les travaux de sortie des tubes métalliques. Ces deux derniers points semblent cohérents avec nos données, néanmoins il nous faudrait plus de mesures sur des tubes métalliques pour les confirmer.

Suzuki et coll. [3, 4] et Kazaoui et coll. [8] ont mesurés des valeurs moyennes de travaux de sortie des nanotubes respectivement de 4.8 eV et 5 eV. Ces valeurs sont elles aussi cohérentes avec nos données.

Enfin, il nous faut confronter nos données à celles de Paolucci et coll. [20] présentées au chapitre III.1. En effet, Paolucci et coll. ont estimé des travaux de sortie de nanotubes de carbone en couplant des mesures d'absorption et d'électrochimie sur les solutions polyélectrolytes de nanotubes réduits [20]. Ils ont suivi l'évolution des bandes d'absorption

uniquement pour des nanotubes semi-conducteurs de diamètres variant de 0.9 à 1.5 nm. Paolucci et coll. ont fait l'hypothèse que seuls les nanotubes neutres contribuaient aux bandes d'absorption  $E_{11}(\text{SC})$  mesurées. Or il y a probablement une contribution non négligeable des nanotubes dopés aux bandes d'absorption mesurées [7,8]. Les travaux de sortie ont été calculés à partir d'estimations des potentiels standards de réduction et d'oxydation des tubes. Ces potentiels ont été calculés par la modélisation de l'absorbance des solutions. La principale différence avec nos données est la faible variation du travail de sortie des nanotubes semi-conducteurs indiquée par Paolucci et coll. Ils estiment que les niveaux de neutralité et donc les travaux de sortie des tubes diminuent de 150 meV lorsque le diamètre augmente et donnent une valeur moyenne du travail de sortie des tubes semi-conducteurs de 4.6 eV. Celle-ci est inférieure de 400 meV à celle que nous trouvons pour les tubes semi-conducteurs.

Il n'est pas aisé de comprendre les désaccords entre nos estimations et celles de Paolucci, car les études ont été réalisées sur les mêmes types de solutions polyélectrolytes. Cependant, contrairement à Paolucci et coll., nous ne calculons pas les travaux de sortie à partir de potentiels redox des tubes car nous ne cherchons pas à les estimer. Nous ne connaissons pas les concentrations des formes réduites, neutres ou oxydées des nanotubes durant les mesures. Nos intensités Raman sont comparées à une modélisation des densités de charges transférées sur les nanotubes et les travaux de sortie sont estimés à partir de ce modèle. Les désaccords avec Paolucci viennent donc sans doute principalement des différences des méthodes d'estimation des travaux de sortie.

### **Conclusion de la Partie III**

En conclusion, nous montrons dans cette troisième partie qu'*il est possible d'ajuster la densité de charges des nanotubes et de les dédoper de façon contrôlée par titration redox et par électrochimie.*

La variation de la densité de charges des nanotubes est mise en évidence par la *perte et le retour de la résonance Raman* à travers les *variations de profils et d'intensité* des modes



tangentiels et des *modes de respiration*. La forte variation des fréquences TM durant la titration à 2.41 eV et la forte variation d'intensité mesurée en électrochimie à 1.92 eV permettent d'associer des taux de titration à des potentiels électrochimiques. *Le dopage contrôlé des nanotubes de carbone est mis en évidence par l'évolution des modes tangentiels avec la densité de charges des nanotubes*. Cependant à cause des contributions de plusieurs nanotubes aux modes TM, il n'est pas possible d'estimer précisément les zones de dopage (*n* et *p*) des nanotubes et d'associer à chaque taux de titration un potentiel électrochimique. Ceci n'est obtenu qu'avec les modes RBM. Les variations d'intensité de ces derniers modes sont très utiles car ils permettent d'identifier pour chaque nanotube individuel sondé leurs domaines de *dopage n*, *de neutralisation* et *de dopage p*.

Des profils d'intensité Raman particuliers sont mis en évidence en fonction du caractère métallique ou semi-conducteur des nanotubes. Ces profils sont retrouvés par des calculs de la densité de charges sur les nanotubes en fonction du niveau de Fermi, ce qui témoigne de l'influence du caractère métallique ou semi-conducteur sur ces profils.

Des données quantitatives sur des propriétés électroniques des nanotubes peuvent être extraites des mesures de Raman-électrochimie et des calculs. En effet, *des niveaux de neutralité et des travaux de sortie différents sont estimés pour chaque tube étudié. Les résultats montrent qu'à priori il n'y a pas de dépendance simple du travail de sortie avec le diamètre des nanotubes. Des variations de 4.8 à 5.3 eV sont estimées pour des nanotubes semi-conducteurs et métalliques sur une distribution de diamètres de 1.5 à 0.8 nm.*

***Le contrôle du dopage des nanotubes mis en évidence par l'étude des modes tangentiels et la variation de leurs niveaux de neutralité estimés à partir de l'évolution des modes RBM indiquent que le dopage sélectif des nanotubes est possible.***

La variation de l'intensité Raman des tubes résonnants est très surprenante. En effet, une intensité maximale est attendue lorsque les nanotubes sont résonnants sur leur transition  $E_{ii}$  d'énergie proche ou égale à l'énergie laser. Cette intensité devrait être constante pour des tubes résonnants même si leur densité de charges varie. Il est probable que la variation de la densité de charges des nanotubes modifie des paramètres tels que les moments des transitions optiques  $p^{L,S}_{cv}$  et le coefficient de couplage électron-phonon  $D_{cv}$  qui influent sur

l'intensité en Raman résonnant. Des calculs tenant compte des effets de la variation des densités de charges des tubes sur ces paramètres sont nécessaires pour expliquer les variations d'intensité Raman de tubes résonnants.

## Bibliographie : Partie III

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (2001).
- [2] H. Reiss, *J. Phys. Chem.*, 89, 3783, (1985); A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie, principes, méthodes et applications*, Ed. Masson, (1983); P.W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, De Boeck, 2th edition, (2004).
- [3] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 4007, (2000).
- [4] S. Suzuki, Y. Watanabe, Y. Homma, S. Fukuba, S. Heun, A. Locatelli, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 127, (2004).
- [5] B. Shan, K. Cho, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 236602, (2005).
- [6] V. Barone, J. E. Peralta, J. Uddin, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 124, 024709, (2006).
- [7] P. Petit, C. Mathis, C. Journet, P. Bernier, *Chem. Phys. Lett.*, 305, 370, (1999).
- [8] S. Kazaoui, N. Minami, N. Matsuda, H. Kataura, Y. Achiba, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3433, (2001).
- [9] M. Zheng, B. A. Diner, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 15490, (2004).
- [10] M. J. O'Connell, E. E. Eibergen, S. K. Doorn, *Nature materials*, 4, 412, (2005).
- [11] K. Okazaki, Y. Nakato, K. Murakoshi, *Phys. Rev. B*, 68, 035434, (2003).
- [12] L. Kavan, P. Rapta, L. Dunsch, *Chem. Phys. Lett.*, 328, 363, (2000).
- [13] L. Kavan, P. Rapta, L. Dunsch, M. J. Bronikowski, P. Willis, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem., B*, 105, 10764, (2001).
- [14] L. Kavan, L. Dunsch, *Nano Lett.*, 3, 969, (2003).
- [15] A. Kukovecz, T. Pichler, C. Kramberger, H. Kuzmany, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 582, (2003).
- [16] A. Kukovecz, T. Pichler, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, *Chem. Commun.*, 1730, (2002).
- [17] L. Kavan, M. Kalbac, M. Zikalova, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B*, 109, 19613, (2005).
- [18] L. Kavan, M. Kalbac, M. Zikalova, L. Dunsch, *Phys. Stat. Sol.(b)* 243, 3130, (2006).
- [19] S. Gupta, J. Robertson, *J. Appl. Phys.* 100, 083711, (2006).

- 
- [20] D. Paolucci, M. M. Franco, M. Iurlo, M. Marcaccio, M. Prato, F. Zerbetto, A. Pénicaud, F. Paolucci, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 7393, (2008).
- [21] E. Anglaret, F. Dragin, A. Pénicaud, R. Martel, *J. Phys. Chem. B*, 110, 3949, (2006).
- [22] A. Pénicaud, P. Poulin, A. Derré, E. Anglaret, P. Petit, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 8, (2005).
- [23] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, C. Thomsen, *Phys. Rev. B*, 72, 205438, (2005).
- [24] A. Jorio, A. P. Santos, H. B. Ribeiro, C. Fantini, M. Souza, J. P. M. Vieira, C. A. Furtado, J. Jiang, R. Saito, L. Balzano, D. E. Resasco, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B*, 72, 075207, (2005).
- [25] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 73, 155426, (2006).
- [26] C. Valles, A. Pénicaud, Communication privée.
- [27] Y. Martinez-Rubi, J. Guan, S. Lin, C. Scriver, R.E. Sturgeon, B. Simard, *Chem. Comm.*, 5146, (2007).
- [28] I. Noviadri, K.N. Brown, D.S. Fleming, P.T. Gulyas, P.A. Lay, A.F. Masters, L. Phillips, *J. Phys. Chem. B*, 103, 6713, (1999).
- [29] G. Gritzner, J. Kuta, *J. Pure Appl. Chem.* 54, 1527, (1982); *J. Pure Appl. Chem.*, 56, 461, (1984).
- [30] N. Bendiab, *Structure et vibrations de nanotubes de carbone intercalés*. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (2003).
- [31] J.W. Ding, X.H. Yan, J.X. Cao, *Phys. Rev. B*, 66, 073401, (2002).
- [32] T. Hertel, V. Perebeinos, J. Crochet, K. Arnold, M. Kappes P. Avouris, *Nano Lett.*, 8, 87, (2008).
- [33] V.N. Popov, L. Henrard, P. Lambin, *Phys. Rev. B*, 72, 035436, (2005).
- [34] J. Lu, S. Nagase, S. Zhang, L. Peng, *Phys. Rev. B*, 69, 205304 (2004).

## **Conclusion générale et perspectives : Vers la séparation des nanotubes de carbone par dopage sélectif**

Au cours de cette thèse, nous avons caractérisé la structure des nanotubes de carbone des solutions polyélectrolytes et mesuré précisément les travaux de sortie des nanotubes individualisés.

La solution polyélectrolyte est un système complexe qui a été largement caractérisé au cours de cette thèse. Un des principaux avantages offerts par ce système est la possibilité de travailler sur un grand nombre de nanotubes individualisés, dont les parois ne sont pas abîmées par des défauts dus à une purification ou une fonctionnalisation des nanotubes. De plus, il n'y a pas de molécules de surfactant entourant les nanotubes. La structure électronique des nanotubes n'est pas modifiée irréversiblement par la création de défauts.

Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser la stœchiométrie et la structure des nanotubes en solution polyélectrolyte. Des signatures claires du *transfert de charges sur les nanotubes* sont obtenues par spectroscopie de photons X et par spectroscopie Raman. Les bandes XPS C 1s des nanotubes montrent des shifts en énergie et des élargissements caractéristiques du transfert de charges. Une estimation quantitative du taux de dopage des nanotubes solubilisés est obtenue par XPS. Les données indiquent *un transfert de charges de 1 électron pour 15 atomes de carbone*, ce qui est légèrement inférieur aux estimations de la littérature obtenues pour les sels de nanotubes avant leur dissolution. Les signatures Raman caractéristiques des nanotubes dopés *n* sont mesurées pour différentes sources de nanotubes en solution polyélectrolyte, avec trois énergies d'excitations laser : 2.41, 1.92, et 1.58 eV. Des caractéristiques similaires sont obtenues à toutes ces énergies d'excitation : *upshift*, élargissement et perte d'intensité des modes tangentiels TM; perte d'intensité des modes de respirations RBM qui ne sont plus des pics discrets mais une enveloppe large des RBM de tous les nanotubes de l'échantillon. De plus, la réversibilité du transfert de charges a été vérifiée par XPS et par spectroscopie Raman.

La diffraction X fournit des informations supplémentaires sur la composition des sels de nanotubes réduits. En effet, la cohérence des résultats de diffraction X avec les données de diffractions de neutrons de la littérature indique bien que les sels de nanotubes préparés par

réduction chimique sont des complexes ternaires composés de nanotubes, d'ions alcalins  $A^+$  et de molécules de THF et que les faisceaux de nanotubes sont dilatés. Une information structurale majeure est démontrée dans cette thèse par diffraction X et AFM : *les faisceaux de nanotubes de carbone sont exfoliés en solution polyélectrolyte*. L'étude des sels de nanotubes par diffraction X montre qu'il y a élargissement de la raie (10), raie principale de diffraction du réseau hexagonal des nanotubes, après le dopage des tubes. Cet élargissement est accompagné de l'apparition de raies du graphite intercalé et de larges bosses de diffusion. Tous ces éléments indiquent qu'il y a intercalation de molécules et/ou d'atomes dans le réseau des nanotubes, ce qui dilate ce dernier. Des diffractogrammes X ont ensuite été mesurés sur des aérogels préparés à partir de solutions polyélectrolytes. La simulation de ces diffractogrammes par le modèle de Rols et coll. a permis de mettre en évidence l'individualisation des nanotubes solubilisés. La diffraction X indique donc qu'il y a exfoliation des faisceaux de nanotubes en solution. Ceci est confirmé par une étude par AFM de la distribution de tailles des nanotubes en solution polyélectrolyte. Cette étude indique que la plupart des nanotubes ont un diamètre de l'ordre du nanomètre ce qui suggère fortement que les tubes dissous sont individualisés ou sous forme de faisceaux d'à peine quelques tubes.

*Ces diverses techniques d'analyse confirment qu'il est possible de préparer des solutions polyélectrolytes de nanotubes individualisés. Les nanotubes en solution sont dopés  $n$  avec une densité de charges d'environ 1 électron pour 15 atomes de carbone.*

Nous avons ensuite montré qu'il est possible *d'ajuster la densité de charges des nanotubes en solution polyélectrolyte par dédopage contrôlé. Les niveaux de neutralité des tubes individualisés peuvent aussi être estimés*. La titration redox et l'électrochimie sont les deux techniques employées pour contrôler la densité de charges des nanotubes. La variation de la densité de charges est mise en évidence par la perte et le retour de la résonance Raman à travers les variations de profil et d'intensité des modes tangentiels et des modes de respiration. Différentes excitations laser sont utilisées de 1.17 eV à 2.41 eV afin de sonder plusieurs nanotubes sur différentes transitions optiques. Les variations continues du profil

et de l'intensité des TM indiquent qu'il est possible par simple titration redox ou par électrochimie d'ajuster la densité de charges des nanotubes et donc de contrôler leur dopage en solution polyélectrolyte. La forte variation des fréquences TM mesurées à 2.41 eV durant la titration et de l'intensité mesurée à 1.92 eV durant l'électrochimie permettent d'associer des taux de titration à des potentiels électrochimiques.

L'évolution du profil et de l'intensité des RBM permettent d'identifier les domaines de *dopage n*, de *neutralisation* et de *dopage p* de chaque type de nanotubes individuels étudié. L'étude de l'intensité des RBM au cours des mesures de Raman-électrochimie montre que quel que soit le nanotube, métallique ou semi-conducteur, l'intensité est très faible ou nulle aux faibles potentiels électrochimiques ( $< -1$  V) et aux forts potentiels ( $> +1$  V). Ceci correspond à des dopages respectivement de type *n* et de type *p*. Entre ces deux domaines de potentiels, l'intensité Raman passe par un maximum. Le profil d'intensité maximale est très différent pour les nanotubes métalliques et semi-conducteurs. Un profil d'intensité piqué est obtenu pour les nanotubes métalliques et un profil en trapèze est obtenu pour les nanotubes semi-conducteurs. Ces profils particuliers sont retrouvés par la modélisation de la densité de charges des nanotubes par un modèle de liaisons fortes. La reproduction des profils d'intensité par la modélisation des densités de charges indique que les particularités sont directement liées aux propriétés électroniques des tubes métalliques et semi-conducteurs. Des informations quantitatives sont extraites de ces simulations sur *le niveau de neutralité* et donc *le travail de sortie* de chaque tube étudié. Les résultats montrent qu'à priori, il n'y a pas de dépendance simple du travail de sortie avec le diamètre des nanotubes. Des variations similaires à celles prévues par Barone et coll. sont toutefois retrouvées:

- une faible variation du travail de sortie des gros tubes ( $d > 1$  nm) alors qu'il y a une forte variation pour les tubes de plus petits diamètres.
- les tubes d'hélicité proche du type zigzag (10,2), (10,3) ou (10,5) ont des travaux de sortie supérieurs à ceux des tubes proche armchairs (7,6) et (7,5).

Les travaux de sortie obtenus varient de 4.8 à 5.3 eV pour des nanotubes semi-conducteurs et métalliques sur une distribution de diamètres de 1.5 à 0.8 nm.

---

*Les résultats de cette thèse montrent donc qu'il est possible de contrôler la densité de charges des nanotubes métalliques et semi-conducteurs et d'accroître leurs différences par dopage et dédopage contrôlés. La mesure de leur niveau de neutralité permet d'identifier pour chaque nanotube les potentiels de dopage. Comme le travail de sortie ne varie pas de façon continue avec le diamètre, ni pour les nanotubes métalliques, ni pour les nanotubes semi-conducteurs, il apparaît difficile d'identifier des fenêtres universelles de dopage sélectif métallique/ semi-conducteur. Toutefois, pour un échantillon qui contiendrait un nombre limité de tubes, nos résultats permettraient de proposer des fenêtres de dopage sélectif pour certains de ces tubes.*

Ce travail de thèse présente diverses perspectives. En premier lieu, un certain nombre de résultats devront être confirmés. Une estimation plus précise de la stoechiométrie des nanotubes en solution pourrait être obtenue en couplant aux estimations par XPS, des estimations par diffraction de rayons X. Ce travail est actuellement en cours au LCVN.

Il serait aussi intéressant de compléter la caractérisation structurale des nanotubes de la solution polyélectrolyte par des mesures de diffusion dynamique de la lumière et de comparer ces résultats à ceux obtenus par diffraction de rayons X et par AFM. Ceci est actuellement réalisé au Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux (CRPP). De plus, de nouvelles mesures de diffraction de neutrons sur des aérogels de tubes réduits pourraient être utiles pour confirmer l'exfoliation des faisceaux de nanotubes réduits. En outre, des mesures de spectroscopie de photons UV sur des sels de nanotubes et des aérogels permettraient une évaluation complémentaire du niveau de Fermi et du taux de dopage des nanotubes réduits avant et après la dissolution. Il serait aussi intéressant de refaire les mesures de spectroélectrochimie avec des raies laser qui mettent en résonance les petits nanotubes métalliques en solution polyélectrolyte. Ainsi, des données complémentaires seraient obtenues sur les travaux de sortie des tubes.

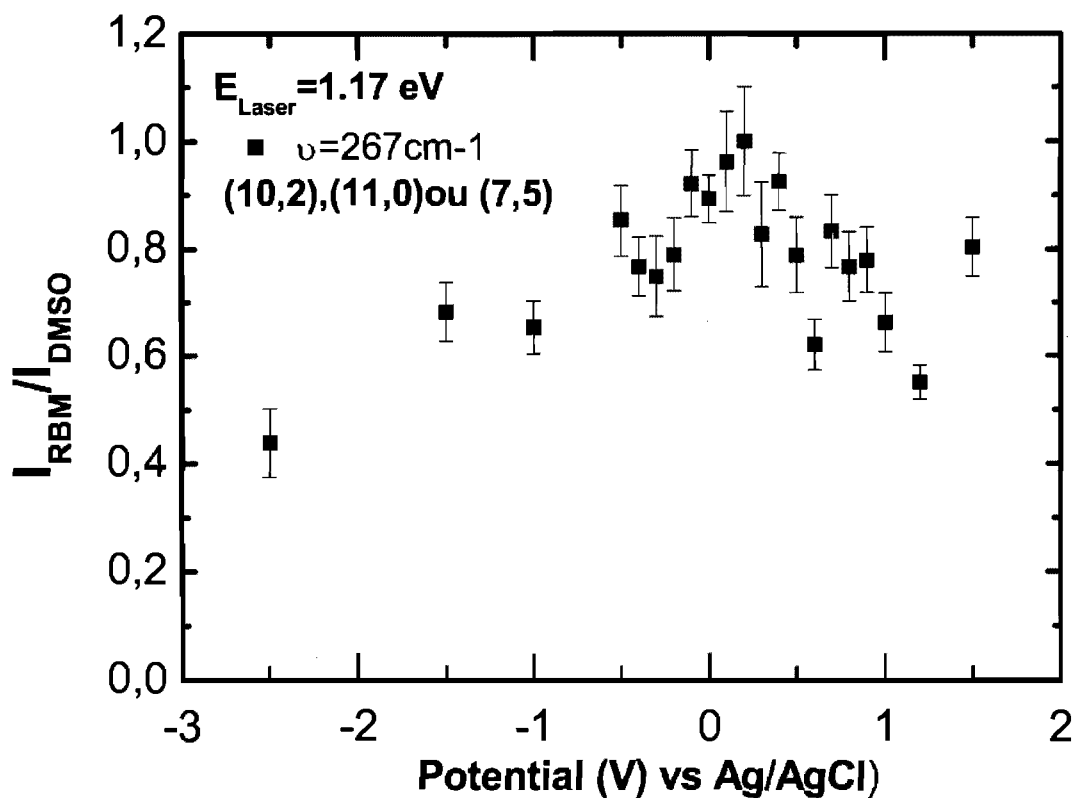
D'autre part, certains points qui demeurent énigmatiques pourraient être étudiés. Par exemple, certaines particularités des spectres Raman des nanotubes de carbone en solution polyélectrolyte restent inexplicables : on ne comprend pas toujours le shift de fréquences TM des nanotubes dopés  $n$  de la solution polyélectrolyte. Des calculs sont nécessaires pour



interpréter plus précisément les variations des TM avec la densité de charges des tubes. De plus, pour confirmer la dépendance entre l'intensité Raman et la densité de charges des tubes, des calculs tenant compte des effets de la variation des densités de charges sur les moments de transitions et sur les coefficients de couplage électron-phonon sont nécessaires.

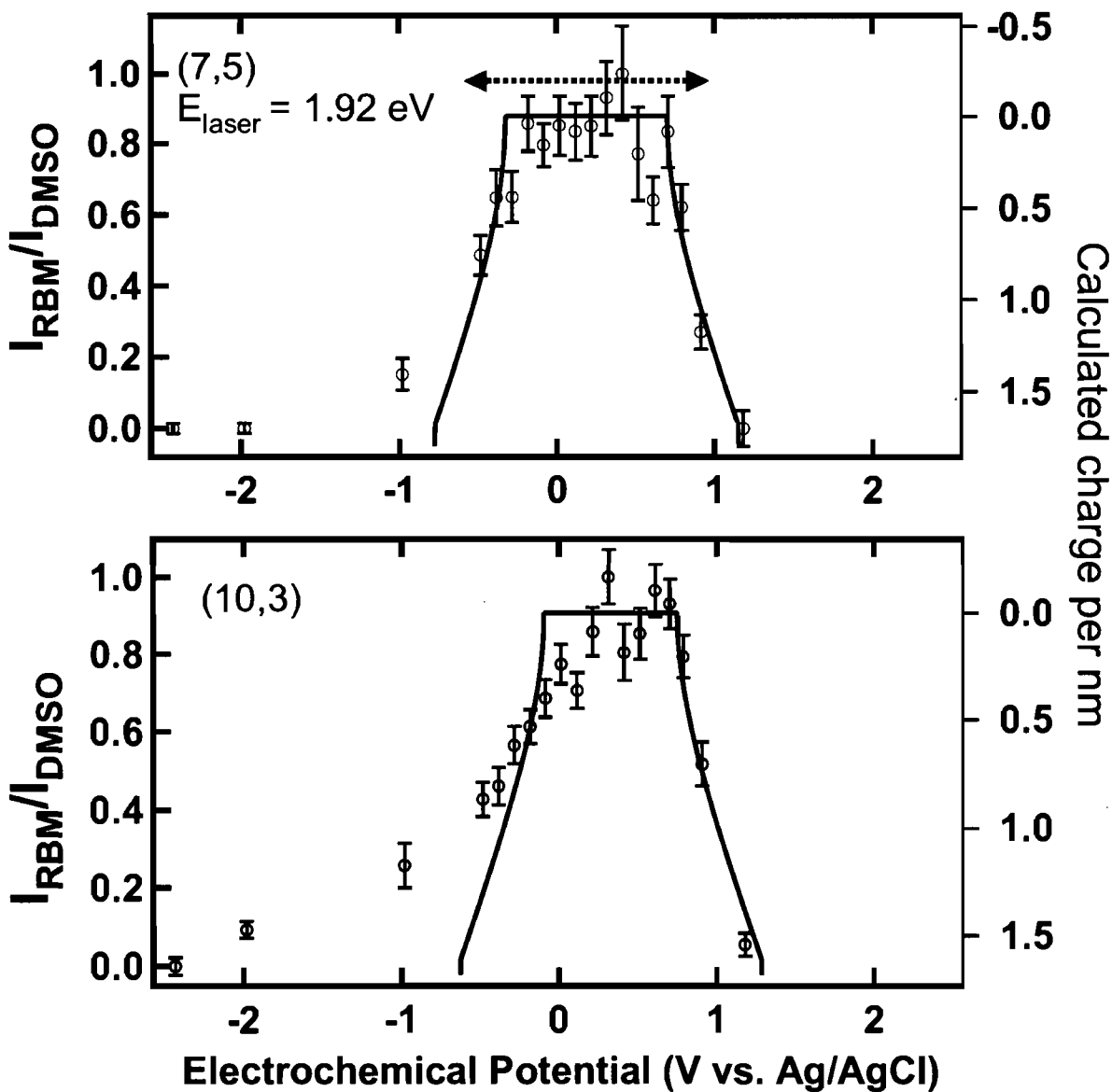
Enfin, la perspective la plus excitante de cette étude est d'améliorer ou de développer des *méthodes de séparation des nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs en exploitant les différences de densités électroniques*. L'électrophorèse pourrait être une technique efficace. En effet, elle permet le déplacement de particules chargées sous l'effet d'un champ électrique à des vitesses de migration proportionnelles à leur charge. La solubilisation sélective des nanotubes a été envisagée au cours de cette thèse, comme une méthode de séparation des nanotubes métalliques et semi-conducteurs: solubilisation des espèces réduites et précipitation des espèces neutralisées en solution polyélectrolyte par titration ou par électrochimie. Malheureusement la sélectivité de la solubilisation des nanotubes n'a pas été observée. Une hypothèse possible pour expliquer ceci est que lorsque les tubes en solution polyélectrolyte sont neutralisés, ils se collent aux tubes réduits et forment des agrégats. Ces agrégats flocculent dès qu'ils atteignent une masse critique et empêchent la solubilisation sélective des tubes. Une autre hypothèse est que les nanotubes non purifiés sont enchevêtrés ou connectés à leurs extrémités par des particules de catalyseur ou des particules graphitiques. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait préparer des solutions polyélectrolytes à partir de nanotubes purifiés et non enchevêtrés et vérifier si la solubilisation sélective peut être obtenue. Enfin, une autre piste pour le tri des nanotubes est de fonctionnaliser sélectivement des nanotubes chargés en solution polyélectrolyte et ensuite de les séparer par gradient de densité en centrifugation par exemple. Ce travail est actuellement en cours au CRPP.

**Annexe III.1 : Variation de l'intensité Raman du RBM des tubes (10,2), (11,0) ou (7,5) résonnants à 1.17 eV pour la transition  $E_{11}$ .**



Variation de l'intensité en fonction du potentiel électrochimique appliqué à la solution polyélectrolyte NaHipco. L'intensité est normalisée par rapport au DMSO et  $I_{\text{max}}$  est ramenée à 1.

**Annexe III.2 : Variation de l'intensité Raman des RBM du tube (7,5) et (10,3) et de la densité de charges calculée en fonction du potentiel électrochimique.**



*Intensité Raman des RBM de la solution polyélectrolyte NaHipco (symboles discrets, axe des ordonnées à gauche) et densité de charges calculée (ligne en trait plein, axe des ordonnées à droite) en fonction du potentiel électrochimique. a) tube (7,5) et b) tube (10,3) en résonance à 1.92 eV  
La flèche en pointillé de la figure a) délimite l'énergie du laser à 1.92 eV.*