



HAL
open science

Purification de Nanotubes de Carbone Mono Paroi. Greffage d'Objets Magnétiques pour des Applications en Spintronique.

Gaëlle Charron

► **To cite this version:**

Gaëlle Charron. Purification de Nanotubes de Carbone Mono Paroi. Greffage d'Objets Magnétiques pour des Applications en Spintronique.. Chimie. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT: . tel-00442908

HAL Id: tel-00442908

<https://theses.hal.science/tel-00442908>

Submitted on 23 Dec 2009

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

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



UNIVERSITE PARIS-SUD
U.F.R scientifique d'Orsay
Ecole Doctorale de Chimie Paris-Sud

THESE DE DOCTORAT

Présentée par **Gaëlle CHARRON**

Pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD**

**PURIFICATION DE NANOTUBES DE CARBONE MONO PAROI.
GREFFAGE D'OBJETS MAGNETIQUES POUR DES APPLICATIONS
EN SPINTRONIQUE.**

Soutenue le 18 décembre 2008
devant le jury composé de :

Dr Philippe POULIN
Pr Eugenio CORONADO
Dr Jean-Philippe BOURGOIN
Dr Arianna FILORAMO
Dr Vincent HUC
Pr Talal MALLAH

Rapporteur
Rapporteur

Président

merci !

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je vous souhaite à tous une bonne lecture.

Je remercie mes encadrants de thèse pour le soutien et la confiance qu'ils m'ont apportés.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Equipe Chimie Inorganique de l'ICMMO mais aussi au Laboratoire de Physico-chimie de l'Etat Condensé (ICMMO, Université Paris-Sud), au Laboratoire de Chimie Physique (Université Paris-Sud), à l'Institut Lavoisier (Université de Versailles-Saint-Quentin), au Laboratoire d'Electronique Moléculaire (CEA, Saclay), au Laboratoire de Physiques des Solides (Université Paris-Sud) et à l'Institut Néel (CNRS, Grenoble). Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui y ont contribué, que ce soit par des expériences, de l'aide à la paillasse, des idées, des conseils, du soutien, des discussions scientifiques, ou non, des fournées de biblio même le dimanche, de l'acharnement, de la bonne humeur ou du SQUID.

Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai partagé cappuccinos, tablettes de chocolats, chewing gums, pizzas, gaufres, chips, oranginas, sirops et kinder bueno qui ont rythmé cette dernière année. Merci d'avoir pris des risques alimentaires en ma compagnie.

Enfin, merci à ceux qui ont résisté à la tentation du sucre mais avec qui j'ai bien rigolé. Vous me manquez déjà.

MR. NANOTUBES

by Giselle Charoum



Résumé

La spintronique moléculaire est un domaine émergent de l'électronique moléculaire qui s'attache à encoder l'information non plus sous forme de charges électriques mais sous forme de spin. A ce jour, quelques dispositifs magnétiques à base de jonction à cassure ont été décrits. Ils ont permis l'observation de phénomènes intéressants tels que le renversement de l'aimantation d'une molécule aimant ou l'effet Kondo. Cependant, il subsiste généralement des incertitudes sur la nature exacte de l'espèce présente dans la jonction et son orientation relative par rapport aux électrodes, compliquant de ce fait l'interprétation quantitative de ces phénomènes.

Récemment, les nanotubes de carbone ont suscité un vif intérêt en tant que composants pour la spintronique moléculaire, du fait de leur grande cohérence de spin. Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés à concevoir des adduits nanotube monoparoi – objets magnétiques pour des applications en spintronique. Leurs propriétés ont été extensivement caractérisées afin de connaître avec précision les caractéristiques des objets à introduire dans les futurs transistors.

Les nanotubes de carbone commerciaux contiennent environ 20% d'impuretés magnétiques. Pour synthétiser ces adduits et déterminer leurs propriétés magnétiques, nous avons développé une méthode de purification conduisant à de très hauts taux de pureté, et permettant la détection du signal magnétique de molécules greffées sur les nanotubes. Un mécanisme rendant compte de l'élimination des impuretés magnétiques a été proposé.

Les nanotubes purifiés ont été fonctionnalisés suivant des schémas non covalents qui préservent l'intégrité des propriétés électroniques des nanotubes. Trois systèmes magnétiques ont été sélectionnés et comprennent des polyoxométalates, des nanoparticules de réseau de coordination et des complexes comportant un large groupement aromatique. Dans certains cas, une communication électronique entre le nanotube et la molécule greffée a pu être mise en évidence, conduisant à une modulation de ses propriétés magnétiques. Ces systèmes constituent des candidats très prometteurs à des applications en spintronique.

Summary

Molecular spintronics is an emerging field of molecular electronics that addresses the matter of encoding informations with spins instead of charges. To date, a few devices obtained by break junction techniques have been reported. They allow the investigation of interesting phenomena such as Kondo effect or quantum tunneling of the magnetization. However, quantitative explanation of the transport properties are often limited by incertainties on the nature of the species within the junction and their relative orientation to the leads.

Recently, the use of carbon nanotubes as molecular wire for spintronics transistors has attracted much attention because of their large spin coherence length. The present work aimed at designing adducts based on magnetic objects and single-wall carbon nanotubes for spintronics applications. Their properties have been extensively characterized in bulk material in order to get a detailed picture of the magnetic objects to be assembled in future transistors.

To obtain such adducts and study their magnetic properties, one needs to masterize a high quality purification of the carbon nanotubes, that contain about 20% of magnetic impurities in the raw material. We achieved such a purification and suggested a mechanism for the removing of the magnetic impurities.

The purified carbon nanotubes have then been fonctionalized by magnetic objects, following non-covalent interaction schemes that preserve the electronic properties of the molecular wire. Three magnetic systems have been selected, including polyoxometalate, coordination nanoparticles and complexes bearing large aromatic moieties. In some cases, an electronic communication between the nanotube and the grafted object has been evidenced, leading to a modulation of its magnetic properties. We therefore believe that the adducts we developed in this work are promising systems for spintronics devices.

Table des matières

Chapitre premier : La spintronique moléculaire avec des nanotubes de carbone.....	1
1.1 Qu'est-ce que la spintronique ?.....	3
1.1.1 La magnétorésistance géante.....	3
1.1.2 Principes des têtes de lecture basées sur la GMR.....	4
1.1.3 L'électronique avec des spins.....	5
1.2 La spintronique moléculaire.....	8
1.2.1 Avantages de l'électronique moléculaire.....	8
1.2.2 Principe de fonctionnement d'un transistor à molécule unique.....	9
1.2.3 L'électronique moléculaire avec des molécules magnétiques.....	15
1.3 La spintronique moléculaire à base de nanotubes de carbone.....	23
1.3.1 Valve de spin moléculaire.....	24
1.3.2 Effet Kondo dans les nanotubes de carbone.....	25
1.3.3 Jonction Josephson avec des nanotubes de carbone.....	25
1.4 Objectifs de ce travail.....	27
Chapitre deuxième : Structure, propriétés et réactivité des nanotubes de carbone monoparoi	31
2.1 Structure géométrique des nanotubes.....	33
2.2 Structure électronique des nanotubes.....	34
2.3 Méthodes de synthèse des nanotubes.....	40
2.3.1 Synthèse sous arc électrique.....	40
2.3.2 Synthèse par ablation laser.....	41
2.3.3 Synthèse par décomposition catalytique.....	42
2.4 Mécanisme de nucléation-croissance des SWNTs.....	43
2.5 Méthodes de purification des SWNTs.....	48
2.5.1 Oxydation par voie humide.....	48
2.5.2 Oxydation par voie sèche.....	50
2.5.3 Ségrégation magnétique.....	51
2.5.4 Conclusion sur les méthodes de purification.....	52
2.6 Fonctionnalisation des nanotubes.....	53
2.6.1 Fonctionnalisation covalente.....	53
2.6.2 Fonctionnalisation non covalente.....	57
2.7 Communication électronique.....	61
2.8 Systèmes magnétiques à base de SWNTs rapportés dans la littérature à ce jour.....	63
2.8.1 Fonctionnalisation par des nanoparticules d'oxydes magnétiques.....	64
2.8.2 Fonctionnalisation par des complexes paramagnétiques.....	67
2.9 Stratégies de greffage magnétique développées au cours de ce travail.....	68
2.9.1 Quelques réflexions.....	68
2.9.2 Greffage de polyoxométalates magnétiques.....	69
2.9.3 Greffage d'un analogue du Bleu de Prusse.....	70
2.9.4 Greffage de complexes par π -stacking.....	70
Chapitre troisième : Méthodes expérimentales.....	77
3.1 Spectroscopie électronique de perte d'énergie (EELS).....	79
3.2 Diffraction des rayons X.....	79
3.3 Spectroscopie Raman.....	80
3.3.1 Principe de la technique.....	80

3.3.2	Allure des spectres Raman de nanotubes.....	80
3.3.3	Méthode d'interprétation de nos études Raman.....	83
3.4	Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	84
3.4.1	Action d'un champ magnétique statique sur un moment magnétique électronique.....	85
3.4.2	Transition RPE.....	86
3.4.3	Couplage hyperfin.....	87
3.4.4	Résonance ferromagnétique.....	89
3.5	Spectroscopie de photo-électrons X (XPS).....	89
Chapitre quatrième : Purification des nanotubes par oxydation sèche.....		93
4.1	Etude de la purification par recuit au four.....	96
4.1.1	Détail des procédures.....	96
4.1.2	Dosage par spectroscopie d'absorption visible du fer relargué.....	98
4.1.3	Etude par microscopie électronique.....	102
4.1.4	Etude par magnétisme.....	123
4.1.5	Etude par diffraction des rayons X.....	129
4.1.6	Etude par RPE en bande X.....	134
4.1.7	Etude par spectroscopie microRaman.....	136
4.2	Etapes de finition : annellation et reflux dans la soude.....	140
4.2.1	Etude de l'annellation.....	142
4.2.2	Etude de l'extraction à la soude.....	146
4.2.3	Comparaison des deux techniques.....	150
4.3	Conclusions : mécanisme général de la purification.....	150
Chapitre cinquième : Greffage de polyoxométalates.....		155
5.1	Greffage d'un polyoxométalate mononucléaire de Cobalt (II) (CoPOM).....	157
5.1.1	Protocole de greffage.....	158
5.1.2	XPS.....	160
5.1.3	Microscopie électronique.....	161
5.1.4	Magnétisme.....	163
5.1.5	Raman.....	164
5.1.6	Conclusions.....	166
5.2	Greffage d'un polyoxométalate heptanucléaire de cobalt.....	167
5.2.1	Greffage sur SWNTs – Caractérisations.....	168
5.2.2	Greffage sur MWNTs – Caractérisations.....	174
Chapitre sixième : Greffage de nanoparticules d'un analogue du Bleu de Prusse.....		181
6.1	Protocoles de greffage et résultats en microscopie électronique.....	184
6.1.1	Interaction électrostatique avec un cation greffé en surface des nanotubes... ..	184
6.1.2	Interaction de π -stacking.....	186
6.1.3	Conclusion.....	188
6.2	Caractérisations de l'adduit CsNiCr-NTs.....	193
6.2.1	Préparation des échantillons.....	193
6.2.2	Magnétisme.....	193
6.2.3	Raman.....	195
6.3	Conclusions.....	196
Chapitre septième : Greffage de complexes portant un groupement pyrène.....		199
7.1	Synthèse des complexes.....	203

7.1.1	Schéma général de synthèse.....	203
7.1.2	Protocoles expérimentaux.....	204
7.2	Synthèse et caractérisations des adduits.....	207
7.2.1	Protocoles de greffage.....	207
7.2.2	Raman.....	207
7.2.3	SQUID.....	210
7.2.4	RPE en bande X.....	212
7.3	Conclusion.....	215
	Conclusions et perspectives.....	209

Chapitre premier : La spintronique moléculaire avec des nanotubes de carbone

1.1 Qu'est-ce que la spintronique ?

1.1.1 La magnétorésistance géante

L'année 2007 a vu A. Fert et P. Grünberg récompensés par le Prix Nobel de Physique pour la découverte du phénomène de magnétorésistance géante (GMR) en 1988 et d'un nouveau type d'électronique en ayant découlé, basé non plus sur la charge mais sur le spin de l'électron : la spintronique.¹ Ces recherches ont conduit avec une rapidité remarquable à une application de grande ampleur. Les années 90 ont ainsi vu apparaître une nouvelle génération de têtes de lecture de disques durs, basées sur le phénomène de magnétorésistance géante, qui constituent maintenant un composant électronique standard et dont le marché représente plusieurs milliards de dollars par an.²

La magnétorésistance est généralement définie comme le rapport entre la résistance électrique en l'absence de champ magnétique et la résistance sous champ magnétique. Le premier effet de magnétorésistance fut découvert en 1857 par Lord Kelvin et porte le nom de magnétorésistance anisotrope.¹ Il s'agit d'un effet de faible amplitude (de l'ordre de 3%) mais qui a été exploité dans les têtes de lecture jusqu'à la découverte de Fert et Grünberg.

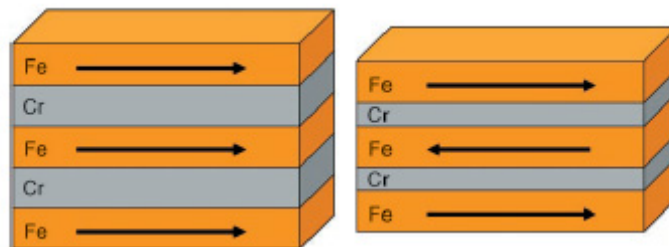


Figure 1.1 : Système de multicouche alternées où les couches magnétiques (Fe) sont couplées ferromagnétiquement (gauche) et antiferromagnétiquement (droite).¹

La GMR s'observe dans des couches magnétiques et non magnétiques alternées (Fig. 1.1). Des mesures de résistance électrique ont montré que lorsque les couches magnétiques sont couplées antiferromagnétiquement entre elles, la résistance est élevée. L'application d'un champ magnétique externe fait chuter significativement la résistance électrique, à mesure que le couplage entre les couches magnétiques passe d'antiferromagnétique à ferromagnétique. Ce phénomène peut s'expliquer de la manière suivante. Lorsqu'on applique un champ électrique, les électrons polarisés en spin des couches de fer sont accélérés jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle qui les diffuse. Si la couche non magnétique est suffisamment fine, les électrons

conservent leur polarisation de spin jusqu'à la couche de fer voisine. Dans le cas d'un couplage ferromagnétique, l'électron a une grande probabilité de pouvoir rentrer dans la couche de fer voisine car sa polarisation de spin est identique à celle de la couche. Si le couplage est antiferromagnétique, sa polarisation de spin est opposée à celle de la couche, ce qui l'empêche d'y rentrer ; l'électron est diffusé à l'interface.

La littérature utilise souvent la définition suivante pour la magnétorésistance :

$\Delta R/R = (R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow})/R_{\uparrow\uparrow}$, où $R_{\uparrow\uparrow}$ et $R_{\uparrow\downarrow}$ désignent les résistances dans les états ferromagnétique et antiferromagnétique respectivement.

Pour des systèmes multicouches fer-chrome dont la couche de chrome fait 9 Å d'épaisseur, la magnétorésistance peut atteindre 79% à 4K sous des champs magnétiques faibles, et vaut 20% à température ambiante. L'amplitude de cette magnétorésistance comparée à celle décrite par Lord Kelvin a justifié le terme de « géante ».

1.1.2 Principes des têtes de lecture basées sur la GMR

Les têtes de lecture reposent sur un dispositif appelé valve de spin, basé sur le phénomène de GMR.³ Une valve de spin contient une fine couche d'un métal non magnétique, entourée par deux couches ferromagnétiques (Fig. 1.2).

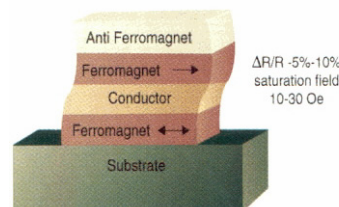


Figure 1.2 : schéma de principe d'une valve de spin.³

L'une de ces couches ferromagnétiques a une aimantation « bloquée », c'est-à-dire relativement insensible à un petit champ magnétique externe. Généralement, le blocage de cette aimantation est assuré par un contact étroit avec une couche antiferromagnétique. Les deux couches forment ainsi une interface qui résiste à un renversement de l'aimantation de la couche « bloquée ». La deuxième couche ferromagnétique est dite « libre » ; son aimantation peut être modifiée par un petit champ magnétique externe, comme celui généré par un plot de mémoire magnétique. Selon l'orientation relative des aimantations des deux couches ferromagnétiques, c'est-à-dire selon le champ magnétique sondé par la couche « libre », la résistance de la valve de spin varie de 5 à 10%.

1.1.3 L'électronique avec des spins

Malgré l'importance de ce dispositif dans nos vies quotidiennes, la spintronique ne se limite pas aux têtes de lecture de disques durs. Plus généralement, la spintronique s'attache à développer une électronique où l'information est encodée non plus sous forme de charges électriques mais sous forme de spins. Ce domaine suscite un effort de recherche très important du fait des limitations de la technologie du silicium.^{2,4-6} En effet, les cinquante dernières années ont été marquées par l'évolution considérable de la microélectronique, des transistors aux microprocesseurs, où l'information est encodée en digits sous forme d'absence ou de présence de charge électrique. La loi de Moore, communément admise, prévoit une augmentation de puissance des microprocesseurs d'un facteur deux tous les 18 mois du fait de la réduction de taille des dispositifs logiques et donc de l'augmentation de leur densité sur les puces. Les dimensions des bits se rapprochent aujourd'hui des dimensions atomiques, annonçant ainsi la rupture future avec la loi de Moore et peut-être la fin de l'hégémonie des technologies au silicium.

Alternativement, l'encodage des informations sous forme de spins pourrait présenter de nombreux avantages. Les spins peuvent aisément être manipulés par un champ magnétique extérieur, cette propriété étant déjà mise à profit dans les dispositifs mémoire. Le couplage spin-orbite permet également de manipuler les spins sous l'effet d'un simple champ électrique. Un dispositif spintronique devrait idéalement pouvoir permettre de lire, écrire et stocker l'information simultanément au même endroit, augmentant ainsi la rapidité des étapes logiques. De plus, les énergies engagées dans la dynamique de spin sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles engagées dans la manipulation de charges électriques, la consommation électrique de ces dispositifs devrait donc être nettement réduite. La littérature prévoit également des densités d'intégration sur puces accrues par rapport aux dispositifs classiques à base de semiconducteurs.

Cependant, le développement de cette technologie rencontre bien naturellement des obstacles.^{1,2,4} Les composants de spintronique du type de ceux employés dans les têtes de lecture constituent de bons filtres à spins ou de bonnes valves de spin mais ils ne permettent pas d'amplifier un signal comme le ferait un transistor à base de semi-conducteur classique. Das et Datta ont proposé dès 1989 un transistor à spin, dont deux électrodes ferromagnétiques constitueraient la source et le drain et un semiconducteur du type indium-aluminium-arsenic constituerait le canal de conduction à deux dimensions (Fig. 1.3).² En changeant le potentiel de la grille, le couplage spin-orbite au sein du semiconducteur est modulé et les électrons sont

plus ou moins contraints de précesser. Selon le potentiel de grille appliqué, le spin des électrons incidents peut donc être préservé ou contrarié, le courant entrant dans le drain est régulé en conséquence. En 2001, il n'existait pas de preuves expérimentales de la faisabilité d'un tel dispositif.

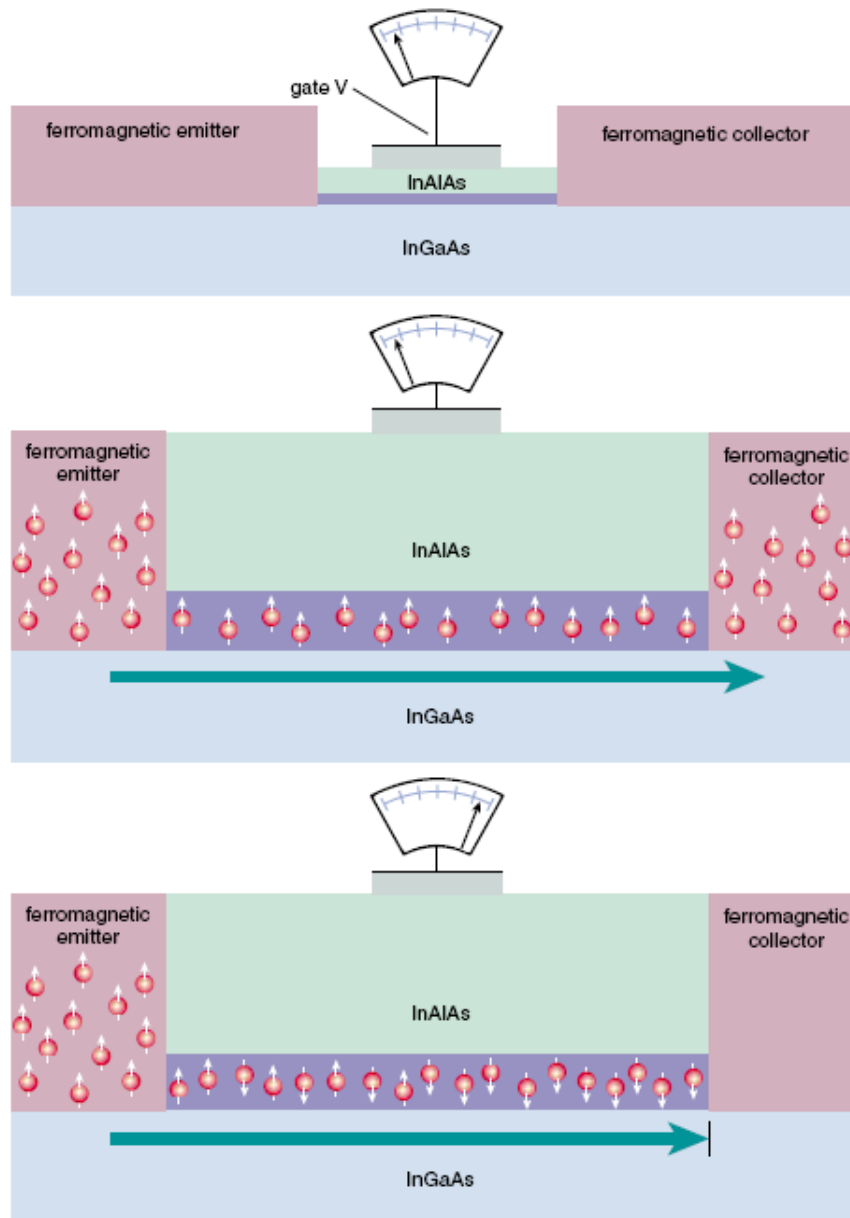


Figure 1.3 : schéma de principe du transistor à spin proposé par Das et Datta.²

La principale cause de cette absence de réalisation expérimentale réside dans la difficulté d'injecter efficacement des spins polarisés de l'électrode ferromagnétique métallique vers le semiconducteur, du fait d'une mauvaise adéquation des conductivités

électriques dans les deux matériaux. La résolution de ce problème revêt une importance cruciale pour le développement de la spintronique pour des applications commerciales. En effet, on prévoit que l'intégration de ce nouveau type d'électronique se fasse à partir des technologies au silicium présentement existantes.

Plusieurs solutions ont été envisagées pour remédier au problème de l'interface métal ferromagnétique-semiconducteur.^{1,2} L'une d'entre elles, grandement plébiscitée dans la littérature de physique, consiste à créer des contacts tunnel entre les deux électrodes, l'efficacité de l'injection de spin étant alors nettement améliorée. De nombreux groupes de chimie du solide se sont quant à eux attachés à synthétiser des semiconducteurs ferromagnétiques dont l'intégration à des dispositifs à base de semiconducteurs usuels serait facilitée. On recense parmi cette classe émergente de composés les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS), constitués d'alliages dont certains atomes sont aléatoirement remplacés par des atomes paramagnétiques comme le Mn(II). On compte également les « half-metals » (HM), dont la structure de bande est du type semi-conducteur pour une polarité de spin et du type métallique pour l'autre polarité de spin (Fig. 1.4) ; le courant résultant présente avantageusement une polarisation de spin complète.

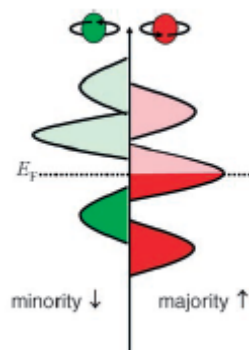


Figure 1.4 : diagramme de densité d'état schématisé d'un « half-metal » ; un gap apparaît dans la structure de bande des spins down, tandis que le niveau de Fermi des spins up tombe dans le milieu d'une bande.¹

Le semiconducteur ferromagnétique idéal devrait présenter une bonne épitaxie sur silicium ainsi qu'une grande polarisation de spin pour des températures proches de l'ambiante. Malgré de nombreuses avancées dans la compréhension des propriétés de ces matériaux, ils sont encore l'objet d'une recherche active.

1.2 La spintronique moléculaire

1.2.1 Avantages de l'électronique moléculaire

Parallèlement aux développements de la spintronique, un nouveau champ de l'électronique, intitulé électronique moléculaire, a connu un vif intérêt, suivant le même objectif de réduction de taille des dispositifs et d'augmentation de puissance des microprocesseurs.⁷ L'électronique moléculaire consiste à remplacer les semiconducteurs inorganiques usuels par des molécules organiques. Les dispositifs moléculaires présentent des coûts de fabrication avantageux. Tandis que les dispositifs classiques nécessitent des températures élevées lors des étapes de croissance cristalline épitaxiée et de lithographie, leurs analogues moléculaires sont obtenus à basse température, à partir de matériaux peu coûteux. De plus, la versatilité de la chimie organique pourrait permettre de créer d'innombrables dispositifs aux propriétés originales.

Récemment, les champs de la spintronique et de l'électronique moléculaire se sont rejoins. Cette interpénétration des deux disciplines provient principalement du fait que le couplage spin-orbite est faible dans les matériaux organiques. L'interaction hyperfine y est de plus relativement limitée. Ces deux facteurs contribuent à supprimer les causes de la relaxation de spin et pourraient donc permettre d'augmenter les longueurs de cohérence des ondes de spin véhiculant l'information en spintronique. Le problème de l'injection d'électrons polarisés en spin dans le dispositif est en outre évité dans les dispositifs à molécules uniques car le contact au électrodes génère généralement un courant tunnel, permettant de retenir la polarisation.

Si l'association de la spintronique et de l'électronique moléculaire est résolument tournée vers le champ des applications, elle passe par l'étude de phénomènes physiques fondamentaux. La manipulation de courant avec des spins ou de spins avec des courants nécessite la compréhension fondamentale et la maîtrise du couplage entre électrons de conduction et spins. Plusieurs effets mettant en évidence l'existence d'un tel couplage sont recensés dans la littérature, tels que le blocage de spin, le retournement de l'aimantation par effet tunnel (QTM : quantum tunneling of the magnetization) dans les molécules aimants ou encore l'effet Kondo dans les molécules.⁸⁻¹² Le dispositif d'étude de ces effets prend la forme d'un transistor. Deux électrodes métalliques, magnétiques ou non magnétiques, constituent la source et le drain et sont connectées à une molécule paramagnétique. Le substrat constitue l'électrode de grille (Fig. 1.4).

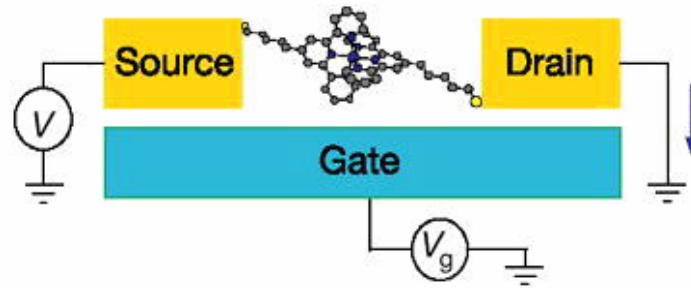


Figure 1.4 : schéma de principe d'un transistor à molécule unique.¹¹

1.2.2 Principe de fonctionnement d'un transistor à molécule unique

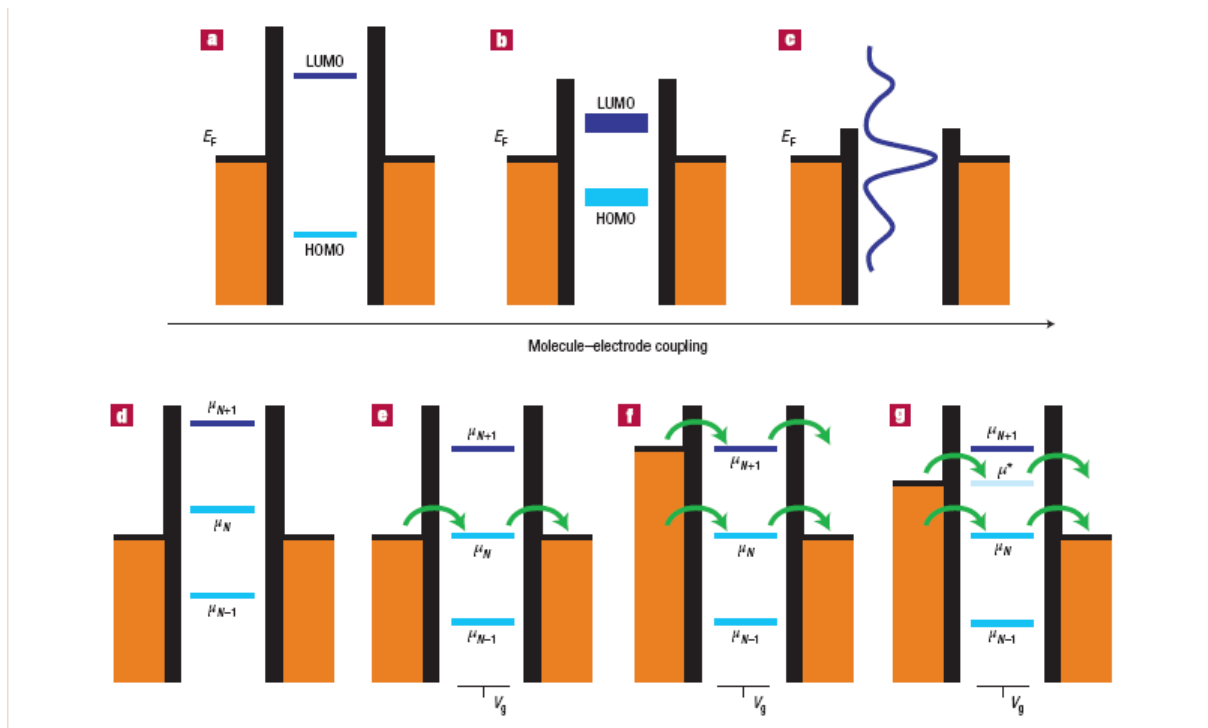


Figure 1.5 : Représentation schématique des processus de base de l'électronique moléculaire dans le cas d'une molécule non-magnétique.¹² a) à c) Réorganisation des niveaux électroniques moléculaires sous l'action d'un couplage avec les électrodes. Les orbitales moléculaires HOMO et LUMO sont bien définies dans le cas d'un couplage faible (a), s'élargissent lorsque le couplage augmente (b) et donnent lieu à un pseudo-continuum de niveaux électroniques délocalisés sur les électrodes lorsque le couplage est fort (c). d) à g) processus responsables de l'apparition de diamants de Coulomb. μ_N , μ_{N-1} , μ_{N+1} représentent les niveaux électroniques de la molécule. En l'absence de résonance de ces niveaux avec le niveau de Fermi des électrodes, les électrons ne peuvent pas traverser le dispositif (d). L'application d'un potentiel de grille peut amener l'un des niveaux moléculaires en résonance avec E_F et permettre le passage des électrons (e). Pour des tensions source-drain plus importantes, un ou plusieurs niveaux moléculaires peuvent participer au transfert électronique

(f). Des niveaux excités (vibrationnels ou de spin nucléaire par exemple) peuvent également induire un transport électronique à travers le dispositif.

Considérons le dispositif de la figure 1.4 comprenant une molécule unique, magnétique ou non, encastrée entre deux électrodes diamagnétiques.¹² Ses caractéristiques de transport sont gouvernées par l'adéquation des niveaux électroniques de la molécule avec les niveaux de Fermi de la source et du drain (Fig. 1.5). La molécule peut être plus ou moins couplée aux électrodes, ce qui occasionne des perturbations plus ou moins importantes dans la composition de ses orbitales moléculaires (OM). Ce couplage varie selon l'inverse de la différence énergétique entre les OM de la molécule et les orbitales cristallines (OC) les plus hautes des électrodes. Quand l'élargissement des OM de la molécule (Γ) est faible devant la répulsion biélectronique monocentrique, (ou énergie de charge, U), la molécule est dite faiblement couplée aux électrodes. Lorsque Γ est supérieur à U , la molécule est fortement couplée, les OM de la molécule ne sont plus des fonctions propres, il existe alors un pseudo continuum d'états délocalisés sur les orbitales cristallines des électrodes et sur les OM moléculaires au niveau de Fermi (Fig. 1.5a-c).

1.2.2.1 Blocage de Coulomb

Lorsque le couplage entre la molécule et les électrodes est faible et pour des températures comparables aux différences d'énergie entre les niveaux de Fermi des électrodes et la HOMO (highest occupied molecular orbital) ou la LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) de la molécule, le transport électronique s'effectue soit en vidant la HOMO soit en remplissant la LUMO. A basse température, si aucune tension entre la source et le drain (bias) ni aucune tension de grille n'est appliquée, le transport est bloqué (Fig. 1.5d). Si un potentiel de grille est appliqué, et amène en résonance un niveau moléculaire avec le niveau de Fermi, un courant apparaît (Fig. 1.5e). De même, si l'application d'un bias amène en résonance une OM avec l'une des électrodes, le dispositif est passant (Fig.1.5f). Une résonance avec un niveau vibrationnel excité (μ^*) peut également permettre le passage du courant (Fig. 1.5g). Ce régime, dans lequel la conductance est bloquée sur de larges plages de bias et de tension de grille est appelé blocage de Coulomb. Il apparaît sur les courbes de conductance différentielle sous forme de losanges appelés diamants de Coulomb (Fig1.6). D'un diamant de Coulomb à l'autre, l'état d'oxydation de la molécule varie d'une unité. Au point où les losanges se rejoignent, les deux états d'oxydation ont la même énergie. Sur les arêtes de ces losanges, le dispositif est passant ; à l'intérieur, le dispositif est bloqué. A l'extérieur de certains diamants,

on distingue des lignes suivant lesquelles la conductance est intermédiaire ; elles correspondent à des couples de points (bias, V_G) qui assurent un couplage des électrodes avec des niveaux vibrationnels excités, donc incomplètement peuplés, de la molécule. Les dispositifs présentant de telles courbes de conductance différentielle sont appelés Single Electron Transistors (SET).

Nous avons décrit ici le phénomène de blocage de Coulomb dans le cas d'un transistor à molécule unique. Il faut noter que ce phénomène ne se limite pas aux dispositifs moléculaires, il s'agit d'une caractéristique générale des systèmes présentant une énergie de charge élevée et/ou des niveaux électroniques fortement espacés, comme des nanoparticules de semi-conducteur par exemple.

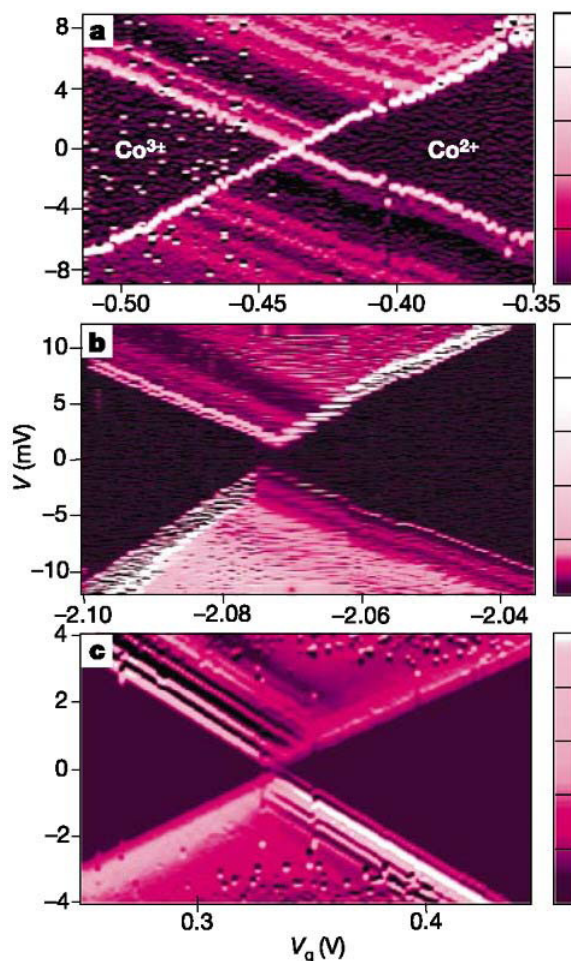


Figure 1.6 : Courbes de conductance différentielle caractéristiques du transistor représenté en figure 1.4. Les minima de conductance sont représentés en noir, les maxima en blanc. L'échelle de conductance est large de 5 nS en (a), 10 nS en (b) et 500 nS en (c).¹¹

1.2.2.2 Effet Kondo

Considérons à présent un dispositif analogue, comprenant une molécule dinucléaire de Vanadium fortement couplée aux électrodes (Fig. 1.7).¹⁰ La courbe de conduction différentielle est globalement similaire à celle présentée plus haut. Elle présente néanmoins une ligne de conductance élevée supplémentaire située à faible bias dans le diamant de Coulomb où la molécule est mono-oxydée et possède un spin $\frac{1}{2}$. Ce pic de conductance résulte d'un phénomène appelé effet Kondo et provient de l'interaction d'échange entre les électrons de conduction des électrodes et le spin localisé de la molécule. Nous nous arrêtons quelque temps sur ce phénomène afin d'en expliciter brièvement le mécanisme.¹³

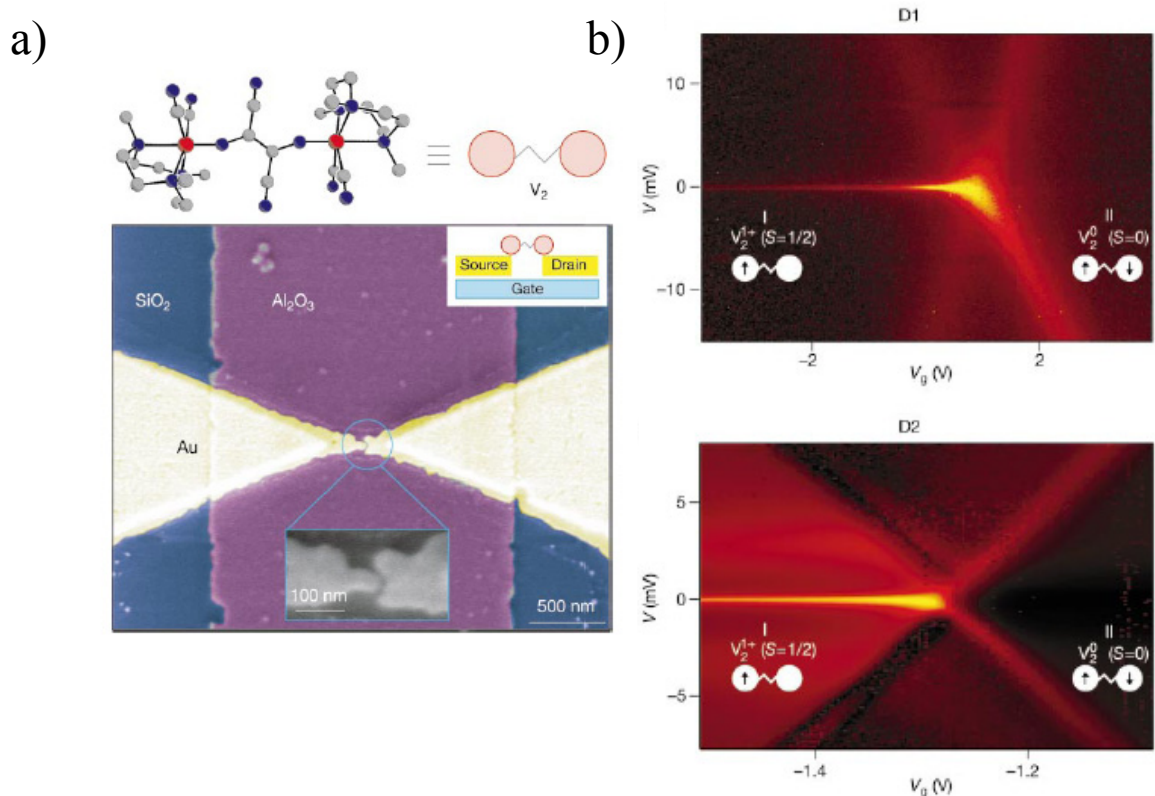


Figure 1.7: (a) Structure de la molécule de $[(N,N',N''\text{-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane})_2V_2(CN)_4(m\text{-}C_4N_4)]$ et image MEB de la jonction à cassure dans laquelle la molécule est déposée ; (b) courbes de conductance différentielle enregistrées pour deux dispositifs. Pour le premier dispositif, l'échelle de couleur va de rouge foncé (0) à jaune vif ($1,55 e^2/h$) ; pour le deuxième, de rouge foncé (0) à jaune vif ($1,3 e^2/h$), sachant que e^2/h vaut $38,8 \mu S$.¹⁰

Cet effet fut observé initialement dans des métaux non magnétiques dopés par des impuretés magnétiques dans les années 30 puis expliqué en 1964 par le physicien Jun Kondo,

qui lui a donné son nom. Il provient d'une interaction entre les électrons de conduction du métal et le spin des impuretés magnétiques.

Lorsque l'on abaisse la température d'un métal pur, le couplage entre les électrons de conduction et les modes de vibration du réseau cristallin décroît, les électrons circulent plus librement, la résistance électrique diminue. Dans le cas d'un supraconducteur, la résistance s'annule complètement à basse température. Pour un métal classique tel que du cuivre, la résistance décroît à mesure que la température diminue, jusqu'à une valeur de saturation non nulle, du fait de la présence de défauts cristallins dans le matériau.

Ce comportement métallique classique est dramatiquement perturbé lorsque le métal est très faiblement dopé par des atomes magnétiques tels du cobalt. Au lieu de saturer, la résistance électrique passe par un minimum puis réaugmente lorsque la température est abaissée. C'est ce phénomène qui est désigné sous le nom d'effet Kondo (Fig. 1.8).

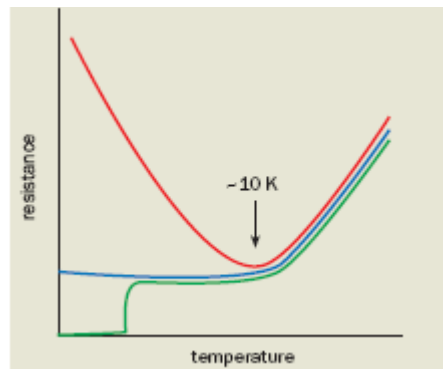


Figure 1.8 : Evolution de la résistance avec la température pour un métal classique (bleu), un supraconducteur (vert) et un métal non-magnétique dopé par une impureté magnétique (rouge).¹³

Le modèle microscopique le plus simple décrivant un métal dopé par une impureté magnétique fut proposé par Anderson en 1961 et attribue au centre magnétique un unique niveau électronique d'énergie E_0 (Fig. 1.9a). L'électron du centre magnétique peut tunneler de l'impureté vers le métal si son énergie est supérieure au niveau de Fermi du métal, il reste piégé sur l'impureté dans le cas contraire. Cependant, une hybridation des niveaux électroniques du métal non magnétique et de l'impureté peut avoir lieu, créant une délocalisation des électrons du métal vers l'impureté et de l'électron de l'impureté vers le métal (Fig. 1.9c et b). L'un de ces processus libère de l'énergie tandis que l'autre en consomme. L'état hybridé se décompose en fait sur les trois configurations (a), (b) et (c) et ne coûte ni ne libère aucune énergie. Cette hybridation des niveaux électroniques conduit en dessous d'une certaine température à une interaction d'échange antiferromagnétique entre les

électrons du métal non magnétique et l'électron de l'impureté. Le spin du centre magnétique est alors écranté, l'atome magnétique est dans un état singulet de spin. Dans l'état propre final, la combinaison des différentes configurations électroniques délocalisées est telle que tout se passe comme si l'électron du métal de gauche avait sauté sur le métal de droite. Ceci se traduit sur les courbes de densité d'état par l'apparition d'un pic au niveau de Fermi du métal, appelé résonance Kondo. Ce pic de densité d'état diffuse très efficacement les électrons incidents d'énergie proche du niveau de Fermi, expliquant ainsi l'augmentation de la résistance à basse température.

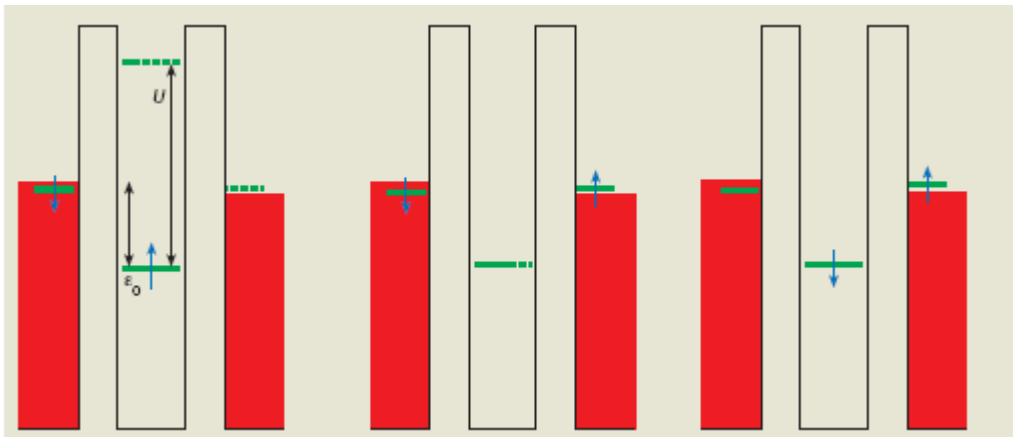


Figure 1.9 : (a) état initial ; (b) l'électron de l'impureté a tunnelé sur le métal de droite ; (c) l'électron du métal de gauche a tunnelé sur l'impureté ; (b) et (c) sont simultanés.¹³

L'effet Kondo peut également s'observer dans un transistor connecté par un semiconducteur de petite dimension appelé Quantum Dot (QD), pouvant accepter un petit nombre d'électrons et présentant des niveaux électroniques discrets ou dans un transistor connecté par une molécule unique. Le potentiel de grille appliqué permet de contrôler le nombre d'électrons piégés sur l'îlot. Si un nombre impair d'électrons est piégé, le spin total y est non nul et vaut $\frac{1}{2}$ au minimum. Ce spin localisé, entouré de deux conducteurs métalliques présente lui aussi un effet Kondo mais qui se manifeste différemment de l'effet observé dans les métaux.

Dans un métal dopé magnétiquement, les électrons sont diffusés par la résonance Kondo, ce qui accroît la résistance. Dans un transistor connecté par une QD ou une molécule, le seul chemin de conduction passe par l'îlot, la résonance Kondo facilite donc le passage des électrons, ce qui accroît la *conductance* à basse température. L'effet Kondo se manifeste donc de manière opposée dans un métal et dans transistor à QD ou à molécule.

L'effet Kondo met en jeu une délocalisation à deux électrons : celui qui part du métal et celui qui part de l'îlot. Comme chacun de ces processus est de type tunnel, il n'est pas très

probable. La réalisation simultanée de ces deux événements l'est encore moins. La probabilité de faire tunneler un électron entre les électrodes et l'îlot est d'autant plus grande que le couplage entre les niveaux électroniques des état métalliques et discrets est grand. C'est pourquoi l'effet Kondo s'observe dans les SET si et seulement si l'îlot est fortement couplé aux électrodes. Ainsi, Park et collaborateurs n'ont pas observé d'effet Kondo dans un transistor comportant deux électrodes d'or connectées par une molécule portant des bras alkylthiols longs, tandis qu'un effet Kondo s'est manifesté lorsque l'îlot a été substitué par une molécule connectée aux électrodes par un bras court. Suivant le même principe, la résonance Kondo s'observe dans un domaine de potentiel de grille où le couplage de l'îlot aux électrodes est fort.¹¹

Le pic de conductance observé à faible bias dans le cas du transistor à divanadium (Fig. 1.7 b) correspond à une résonance Kondo et se produit dans un domaine de potentiel de grille où le spin de la molécule vaut $\frac{1}{2}$ et le couplage aux électrodes est fort. Notons qu'ici la molécule engagée dans le transistor est magnétique mais que l'effet Kondo peut s'observer avec une molécule diamagnétique, du moment que le potentiel de grille ou le bias permettent de l'amener dans un état où elle porte un ou des électrons célibataires.

1.2.3 L'électronique moléculaire avec des molécules magnétiques

On recense dans la littérature un petit nombre d'études de dispositifs moléculaires à base de molécules magnétiques. Une collection non exhaustive d'effets observés sur des dispositifs réels ou prédits par le calcul est présentée ici. Ces exemples démontrent la possibilité de sonder les états magnétiques d'une molécule par des mesures électriques, d'en modifier l'aimantation par l'action d'un champ électrique, ou encore de créer de la polarisation de spin dans un courant initialement non polarisé.

Deux des exemples que nous présentons concernent des molécules magnétiques sigulières : les molécules aimants (ou SMM : Single Molecule Magnet). Nous décrivons ici succinctement leurs caractéristiques magnétiques.

1.2.3.1 Propriétés magnétiques des molécules aimants¹²

Les molécules aimants sont des molécules magnétiques de taille nanométriques présentant une relaxation lente de l'aimantation à basse température. Leurs propriétés magnétiques sont décrites à l'aide d'un Hamiltonien phénoménologique de spin de la forme $\hat{\mathcal{H}} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + g\mu_B\mu_0\vec{S}\cdot\vec{H}$, où \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z sont les opérateurs de spin, D et E

sont les paramètres d'anisotropie magnétique et $g\mu_B\mu_0\vec{S}\cdot\vec{H}$ décrit l'effet Zeeman sous l'action du champ H (cet Hamiltonien ne décrit que l'état de spin fondamental). En l'absence de champ magnétique, les deux premiers termes lèvent la dégénérescence sur les niveaux M_S . Dans le cas d'une molécule aimant, D est négatif et la molécule possède un axe de facile aimantation le long de S_z . L'énergie potentielle en fonction de M_S a l'allure d'un double puits, les niveaux $M_S = \pm S$ étant les plus bas en énergie et étant situés de part et d'autre d'une barrière d'énergie potentielle d'amplitude $\Delta = DS^2$ (Fig. 1.10a). On applique un champ magnétique qui « prépare » le système dans l'état $M_S = -S$. On coupe ensuite ce champ magnétique. Pour renverser l'aimantation, le moment de spin doit franchir cette barrière énergétique en gravissant les $(2S+1)$ niveaux M_S . Le temps de relaxation de l'aimantation va donc suivre une dépendance en température de type Arrhénius, augmentant exponentiellement lorsque la température est baissée. Si le temps de relaxation est long à basse température, l'aimantation est dite « bloquée », ce qui se caractérise par l'ouverture d'un cycle d'hystérésis dans la courbe d'aimantation en fonction du champ (Fig. 1.10b).

Le deuxième terme de l'Hamiltonien de spin contient des termes transverses S_x^2 et S_y^2 qui mélangent des niveaux $M_S > 0$ à des niveaux $M_S < 0$. Ce mélange est responsable de la relaxation de l'aimantation par effet tunnel, à travers la barrière d'énergie potentielle. Celle-ci se manifeste par des marches dans le cycle d'hystérésis.

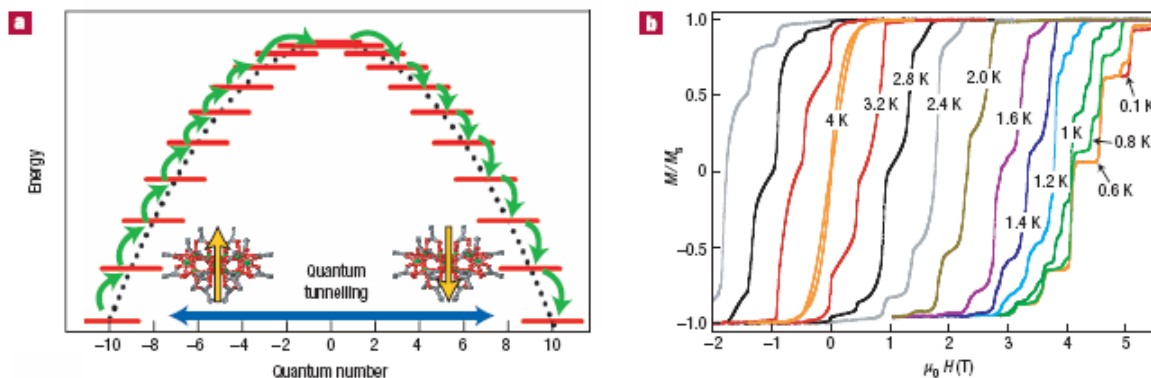


Figure 1.10 : a) échelle de spin d'une molécule aimant de spin fondamental $S = 10$. b) cycles d'hystérésis de cristaux de la molécule aimant $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}(\text{CH}_3\text{OH})_4]$.^{12,14}

1.2.3.2 Blocage de Spin et spectroscopie de transport

Heersche et collaborateurs ont étudié le comportement électrique d'un transistor comportant deux électrodes d'or comme source et drain et une molécule de Mn_{12} faiblement couplée aux électrodes comme îlot (Fig 1.11a).⁸ Le Mn_{12} est une molécule aimant, elle

présente en dessous d'une certaine température le phénomène de blocage de l'aimantation en champ nul, dû à la présence d'une anisotropie magnétique quasi uniaxiale négative (Fig. 1.10a et b) et 1.11b). L'amplitude de la barrière d'anisotropie magnétique de molécules aimants est habituellement déterminée par des mesures de RPE à haut champ et haute fréquence ou par des mesures d'aimantation sur monocristal à l'aide d'un microSQUID. Les courbes de conductance différentielle du transistor à Mn_{12} décrit par Heersche et collaborateurs permettent d'évaluer cette barrière d'anisotropie magnétique en suivant un phénomène de blocage de spin. A l'aide de ce dispositif, il est donc possible de sonder les états propres d'une molécule aimant, au même titre qu'avec une technique spectroscopique.

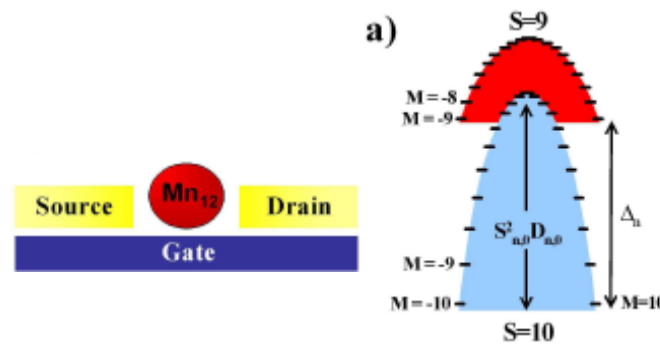


Figure 1.11 : a) schéma du transistor ; b) échelle de spin du Mn_{12} .⁸

Le principe de la mesure est le suivant. Le dispositif fonctionne en SET et on observe dans les courbes de conductance différentielle des diamants de Coulomb (Fig. 1.12).

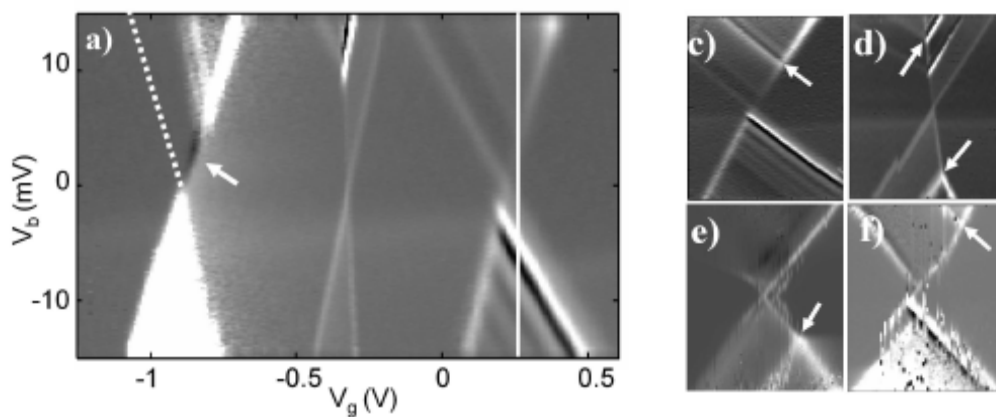


Figure 1.12 : courbes de conductance différentielle centrées sur plusieurs régions de transport. Echelle : de -0.8 nS (noir) à 1.4 nS (blanc).⁸

Dans les régions de transport, une arête brillante parallèle à un bord du diamant considéré, indiquée par des flèches blanches sur les figures 1.12c) à f), correspondant à un état excité situé à 14 meV au dessus du niveau fondamental, est systématiquement observée et est

attribuée, par comparaison avec des spectres Raman, à un niveau vibrationnel lié à une vibration du cœur de la molécule. Les auteurs ont utilisé cette arête de conductance comme une signature de la molécule, certifiant que les courbes de conductance différentielle correspondent bien à un canal de conduction passant par la molécule.

La courbe de conductance différentielle de la figure 1.12a) présente deux manifestations inhabituelles. Considérons la zone de transport séparant les deux premiers diamants de Coulomb en partant de la gauche et centrée sur des bias positifs. L'arête gauche de cette zone est absente, son emplacement usuel étant matérialisé par un trait en pointillé. Le courant y est de manière surprenante bloqué (suppression complète du courant, ou SCC). Le transport est rétabli si une excitation d'environ 5 meV est fournie au système (arête parallèle brillante). Considérons à présent la zone de transport séparant le troisième et le dernier diamant de Coulomb et centrée sur les bias négatifs. Parallèlement à l'arête de droite de la zone de transport, deux excitations à 2 meV et 3 meV se distinguent, l'une avec une conductance différentielle positive intense (arête brillante) et l'autre avec une conductance différentielle négative, ou CDN, (arête noire). Ces deux effets, SCC et CDN, sont une signature de la barrière d'anisotropie magnétique de la molécule.

L'explication proposée par Heersche et collaborateurs est la suivante. Deux effets sont à prendre en compte. D'une part, l'oxydation ou la réduction à un électron de la molécule. D'autre part, la relaxation de l'aimantation par effet tunnel.

L'ajout ou le retrait d'un électron de la molécule obéit à la règle de sélection suivante :

$$\Delta S = \pm 1/2; \Delta M_S = \pm 1/2 .$$

Les niveaux M_S au sein d'un état de spin S de la molécule dans l'état de charge N sont les états propres de l'Hamiltonien de spin phénoménologique suivant :

$$H_{N\alpha} = -D_{N,\alpha} S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2), \quad \text{où } \alpha \text{ est un indice étiquetant l'ordre}$$

énergétique des états de spin considérés.

Le deuxième terme de cet Hamiltonien, appelé anisotropie transverse, est responsable du mélange entre niveaux M_S et donc de la relaxation de spin. S_x et S_y se décomposant chacun sur les opérateurs d'échelle S_+ et S_- , les processus élémentaires de relaxation de spin obéissent à la règle de sélection suivante :

$$\Delta M_S = \pm 2 .$$

Les micro-états propres du systèmes sont notés $(\alpha ; M_S)_N$, où N indique l'état de charge de la molécule.

Les auteurs se placent dans le cadre de plusieurs approximations. Le terme d'anisotropie transverse est supposé faible, ce qui est parfaitement justifié dans le cas du Mn_{12} . La relaxation de l'aimantation par effet tunnel est donc supposée beaucoup plus lente que l'ajout ou le retrait d'un électron par effet tunnel. Les barrières d'anisotropie sont supposées du même ordre de grandeur dans chacun des différents états de charge.

Considérons le passage de la molécule monocationique à la molécule neutre. D'après un calcul, l'état fondamental et le premier état excité du cation correspondent à un spin de $9 \frac{1}{2}$ et sont séparés de 1,3 meV. La barrière d'anisotropie de la molécule neutre dans son état de spin fondamental ($S = 10$) vaut environ 6 meV ; elle vaut 4 meV dans le premier état de spin excité ($S = 9$). Ces deux états de spins se chevauchent (Fig 1.13).

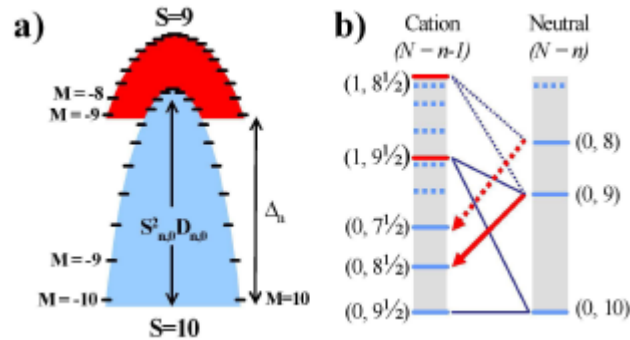
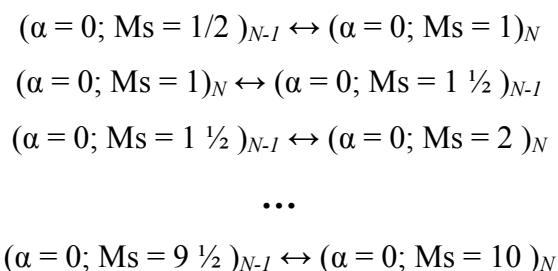


Figure 1.13 : a) rappel de l'échelle de spin du Mn_{12} neutre ; b) séquence de processus élémentaires tunnel de réduction de la molécule monocationique.

A faible bias, seul le processus de réduction $(\alpha = 0; M_S = 9 \frac{1}{2})_{N-1} \leftrightarrow (\alpha = 0; M_S = 10)_N$ est énergétiquement permis (trait bleu foncé). Lorsque le bias croît, la réduction $(\alpha = 0; M_S = 8 \frac{1}{2})_{N-1} \leftrightarrow (\alpha = 0; M_S = 10)_N$ devient énergétiquement permise mais elle n'obéit pas à la règle de sélection $\Delta S = \pm 1/2; \Delta M_S = \pm 1/2$. Le processus de réduction permis le plus proche est $(\alpha = 1; M_S = 9 \frac{1}{2})_{N-1} \leftrightarrow (\alpha = 0; M_S = 10)_N$ (trait bleu foncé), cependant celui-ci n'est jamais observé. En effet, lorsque l'état $(\alpha = 1; M_S = 9 \frac{1}{2})_{N-1}$ est accessible énergétiquement, un processus redox $(\alpha = 1; M_S = 9 \frac{1}{2})_{N-1} \leftrightarrow (\alpha = 0; M_S = 9)_N$ se produit immédiatement et un autre processus redox $(\alpha = 0; M_S = 9)_N \leftrightarrow (\alpha = 0; M_S = 8 \frac{1}{2})_{N-1}$ (flèche rouges) le suit instantanément, qui rétablit l'état de charge initial. Le processus redox $(\alpha = 0; M_S = 8 \frac{1}{2})_{N-1} \leftrightarrow (\alpha = 0; M_S = 10)_N$ étant interdit par la règle de sélection gouvernant le tunnel d'un électron, le courant est bloqué (SCC).

Lorsque le bias est encore augmenté, le transport reste bloqué car l'état $(\alpha = 1; M_S = 8 \frac{1}{2})_{N-1}$ donne lui aussi lieu à un état bloqué (processus en pointillés). Le courant est bloqué

jusqu'à ce que l'état $(\alpha = 0; M_s = 1/2)_{N-1}$ soit dans la fenêtre de bias. On observe alors une cascade de processus tunnel aboutissant à la population d'un état de charge $N-1$ non bloqué :



Le courant est donc rétabli lorsque l'on fournit, par modulation du bias, exactement l'énergie correspondant à la barrière d'anisotropie de l'état fondamental de la molécule cationique. Notons qu'une série de processus tunnel analogues aurait pu également être envisagée en considérant des M_s négatifs. La présence d'arête de CDN est attribuée au même type d'effet d'état bloqué mais n'est malheureusement pas détaillée par les auteurs.

La conclusion importante de cette expérience réside dans la possibilité de sonder par des mesures de transport électrique les états magnétiques de molécules, et ce dans différents états d'oxydation. Sachant qu'il n'est pas toujours possible de faire cristalliser les molécules en contrôlant leur état d'oxydation, cette méthode complète avantageusement les analyses par microSQUID et RPE à haut champ et haute fréquence. En pratiquant ces mesures de transport sous champ magnétique, il est également possible de déterminer le facteur g isotrope de chacun des états de spin.^{10,11} La limitation de ce genre de mesure réside dans le fait que l'orientation de la molécule dans la jonction, et donc son orientation par rapport au champ magnétique appliqué, n'est pas contrôlée, ce qui interdit de résoudre l'anisotropie du tenseur $[g]$ où l'orientation de l'axe de facile aimantation.

Un travail similaire a été proposé par Jo et collaborateurs.⁹ La seule différence résidant dans l'emploi du Mn_{12} acétate classique, à la place d'un Mn_{12} dont les ligands possèdent des thiols terminaux permettant l'ancrage aux électrodes d'or. Cette étude se focalise sur l'évolution sous champ magnétique des courbes de conductance différentielle. Celles-ci diffèrent, même en champ nul, assez significativement de celles obtenues par Heersche et collaborateurs. Notamment, le phénomène de suppression complète du courant n'est pas observé. La signature d'une barrière d'anisotropie magnétique est détectée sous la forme d'un doublet de pics de conductance non dégénérés en champ nul, qui s'écartent sous un champ de 8T. Un fort accent est mis sur le fait que la nature exacte de l'espèce présente dans la jonction

n'est pas connue. La molécule pourrait s'être dégradée durant l'étape d'électromigration ouvrant le gap entre les électrodes ; son état de charge initial pourrait avoir été modifié. Les auteurs indiquent qu'une autre méthode de dépôt et de contact des molécules serait préférable pour lever les ambiguïtés liées à l'espèce chimique sondée.

1.2.3.3 Relaxation de l'aimantation d'un SMM induite par un courant électrique

Plusieurs études théoriques ont été dédiées à l'étude de l'état de spin d'un SMM parcouru par un courant. Misiorny et collaborateurs ont étudié le cas d'un transistor comportant soit deux électrodes non magnétiques, soit deux électrodes ferromagnétiques, connectées par une molécule de Fe_8 .¹⁵ La molécule est supposée garder un état de charge constant dans toute la gamme de bias explorée. Elle est préparée dans un état M_s de spin donné. Dans le cas d'un courant non polarisé en spin, l'aimantation de la molécule est annulée à mesure que le bias est augmenté, tous les états M_s devenant équiprobables à partir d'un certain bias seuil relié à la barrière d'anisotropie de la molécule. Dans le cas d'un courant polarisé en spin, pour une configuration d'électrode parallèle ou antiparallèle, on observe à partir d'un même bias seuil un renversement complet de l'aimantation de la molécule par interaction d'échange avec les spins minoritaires. Cette étude prévoit donc la possibilité d'écrire localement de l'information sans utiliser de champ magnétique, mais simplement en faisant passer un courant polarisé en spin à travers la molécule mémoire.

Romeike et collaborateurs ont eux aussi mené une étude théorique sur ce genre de dispositif, en s'intéressant au cas d'une molécule aimant de spin demi-entier.¹⁶ Dans le cas d'une molécule aimant dont l'anisotropie magnétique est purement uniaxiale, aucun effet Kondo n'est attendu à basse température. En effet, l'effet Kondo dans les systèmes discrets résulte de l'interaction d'échange des électrons de conduction d'un canal avec un spin $\frac{1}{2}$ localisé sur l'îlot. Si le spin de l'îlot vaut 1, on ne peut observer d'effet Kondo que s'il existe deux canaux de conduction. De même pour un spin $n/2$, n canaux de conduction sont requis. Par conséquent, pour un état de spin bloqué dans une valeur $|M_s|$ élevée, comme c'est le cas pour une molécule aimant en dessous de sa température de blocage, aucun effet Kondo n'est attendu. Cependant, Romeike et collaborateurs montrent que la présence d'un terme d'anisotropie transverse peut permettre d'observer le pic de conductance à faible bias caractéristique de cet effet. Pour des molécules aimant de spin demi-entier, la relaxation de

l'aimantation par effet tunnel est bloquée car le terme d'anisotropie magnétique transverse ne connecte pas les niveaux $|M_S\rangle$ et $|-M_S\rangle$ entre eux (Fig. 1.14).

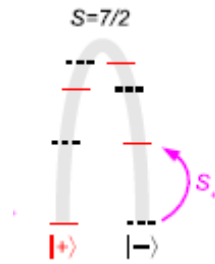


Figure 1.14 : Schéma de couplage des niveaux $|M_S\rangle$ entre eux sous l'effet de l'anisotropie magnétique transverse. Deux jeux disjoints (en traits noirs et traits rouges) sont générés par l'application des opérateurs d'échelle S_{\pm}^2 .

Le couplage du spin localisé avec les électrons de conduction obéit à la règle de sélection $\Delta S = \pm 1$. L'état $|M_S = +1/2\rangle$ peuplé sous l'action de l'anisotropie magnétique transverse peut donc être commuté en l'état $|M_S = -1/2\rangle$. Du fait de cette interaction d'échange, les deux jeux de niveaux $|M_S\rangle$ disjoints sont connectés, et en parcourant l'échelle de spin via les opérateurs S_{\pm}^2 , l'état de spin $|M_S\rangle$ de polarisation opposée à la polarisation initiale est peuplé. L'association de l'anisotropie magnétique transverse et du couplage avec les électrons de conduction permet donc la relaxation de l'aimantation dans un système dont l'aimantation est bloquée lorsqu'il n'est parcouru par aucun courant. La relaxation de l'aimantation est de plus détectée dans les courbes de conductance différentielle par une résonance Kondo. Cet effet pourrait permettre d'effacer l'information encodée sur un plot moléculaire.

1.2.3.4 Polarisation de spin induite par un centre magnétique

Pontes et collaborateurs ont étudié théoriquement le diagramme de bande des spins majoritaires et minoritaires d'une jonction à cassure composée de deux nano fils d'or connectés par un atome de cobalt.¹⁷ Les orbitales cristallines déterminant les propriétés de transport du système total se décomposent principalement sur les orbitales atomiques 6s de l'or et 4s et 3d du cobalt. Selon la symétrie de la jonction, les bandes de spins majoritaires et minoritaires sont différenciées, la bande de spins majoritaires présentant pour certaines topologies un pic de densité d'état appelé résonance Fano. Ce pic de densité d'état proche du niveau de Fermi génère une polarisation de spin nette au sein du courant traversant la

jonction. Le système étudié dans cet article est globalement constitué d'un métal non magnétique dopé par un atome magnétique situé dans la jonction ; il ne s'agit pas à proprement parler d'un dispositif d'électronique moléculaire. Cependant, les auteurs suggèrent que l'emploi d'une molécule magnétique à la place d'un simple atome magnétique pourrait permettre de mieux contrôler la topologie de la jonction. Une architecture moléculaire bien pensée pourrait également permettre de tirer le meilleur parti de l'anisotropie magnétique pour générer des polarisations de spin importantes. Enfin, Pontes et collaborateurs envisagent de remplacer les électrodes d'or non magnétiques par des électrodes ferromagnétiques, ce qui pourrait permettre l'observation d'un phénomène de valve de spin moléculaire.

1.3 La spintronique moléculaire à base de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbones (NTs) sont des molécules unidimensionnelles de taille nanométrique constituées d'un ou de plusieurs feuillets de graphène replié(s) sur lui (eux)-même(s) (Fig. 1.15). Ces molécules géantes peuvent être métalliques ou semi-conductrices selon l'orientation du feuillet de graphène replié par rapport à l'axe du nanotube.

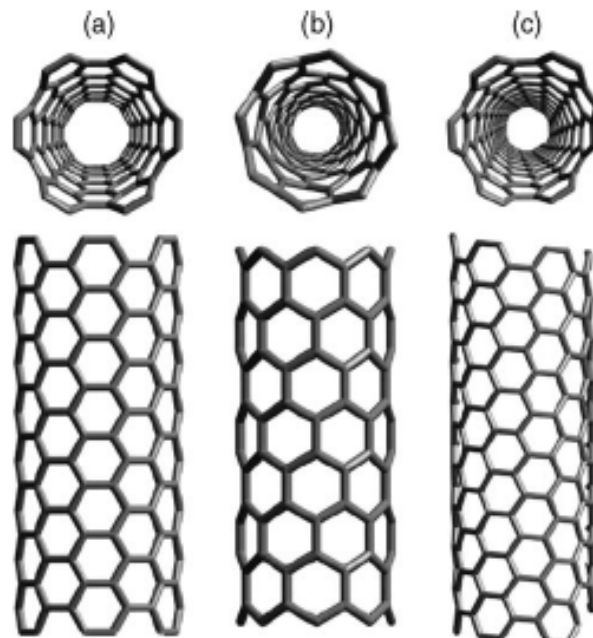


Figure 1.15 : Structures de nanotubes de carbone monofeuillets.

Les structures de bande correspondant à chacun de ces cas seront précisées dans le chapitre 2. Les canaux de conduction d'un nanotube se décomposent uniquement sur les

orbitales p_z des atomes de carbone et sont donc directement en contact avec le milieu extérieur.⁷ Leur conductance est de ce fait extrêmement sensible à l'environnement chimique ou électrique. C'est l'une des raisons qui a suscité un engouement considérable de la communauté scientifique pour ce matériau. La littérature regorge ainsi d'articles dédiés à la fabrication de transistor à effet de champ à base de nanotubes de carbone, pour des applications de détection moléculaire notamment. Les caractéristiques électroniques de tels transistors seront envisagées plus en détail au chapitre 2. Les transistors à NT unique présentent au même titre que les transistors à molécule unique envisagés jusqu'ici des phénomènes de blocage de Coulomb et d'effet Kondo.^{18,19} La résistance totale du dispositif est contrôlée par l'existence d'une barrière Schottky, dont la transparence peut être modulée par le potentiel de grille. Cette barrière est sensible à l'environnement chimique du nanotube.

Les nanotubes de carbone présentent de plus des libres parcours moyens électroniques bien plus grand que des nanofils d'autres conducteurs. Ceci permet de réaliser expérimentalement des dispositifs dans lesquels on peut observer un régime balistique de transport.

Récemment, les nanotubes de carbone sont entrés dans le champ de la spintronique moléculaire. Quelques exemples de ces études sont présentés ci-dessous.

1.3.1 Valve de spin moléculaire

La raison principale de l'utilisation des NTs en spintronique moléculaire réside dans la possibilité d'observer dans les dispositifs les intégrant de très grandes cohérences de spin.^{7,20} Au même titre que des molécules organiques, les NTs sont le siège d'un couplage spin-orbite faible. De plus, l'interaction hyperfine y est extrêmement faible puisqu'ils ne contiennent pas d'hydrogène. Enfin, la vitesse des porteurs de charge y est élevée. Ces porteurs peuvent donc parcourir des distances de l'ordre du μm pendant le temps de vie du moment de spin. Hueso et collaborateurs ont ainsi observé des longueurs de cohérence de spin de l'ordre d'un micromètre dans un transistor à nanotube unique connecté à des électrodes ferromagnétiques. Dans ce dispositif, les électrodes utilisées sont des half-metals et présentent donc une polarisation de spin complète. La magnétorésistance vaut 61% à 5K, ce qui constitue à ce jour le record de magnétorésistance sur un dispositif moléculaire. Une valve de spin moléculaire a donc été obtenue. Les performances de ce dispositif sont exceptionnelles et permettent d'envisager son utilisation pour délivrer à un endroit spécifique un spin unique, de polarisation bien définie.

1.3.2 Effet Kondo dans les nanotubes de carbone

Odom et collaborateurs ont étudié la possibilité d'un effet Kondo dans un système constitué d'un NT métallique sur lequel un petit cluster d'atomes de cobalt est déposé.²¹ A la différence des systèmes présentés jusqu'ici, l'étude n'a pas été réalisée à partir d'un transistor avec ses trois électrodes de source, de drain et de grille mais en utilisant la pointe d'un STM comme source et la surface du NT métallique comme drain. Les mesures spectroscopiques ont révélé la présence d'un pic aigu au voisinage du niveau de Fermi, c'est-à-dire pour un bias nul, lorsque la pointe se trouve au dessus ou à proximité d'un cluster de Cobalt. Ce pic a été attribué à une résonance Kondo. L'amplitude de cette résonance décroît à mesure que la pointe est éloignée du cluster. Des expériences de contrôle ont été menées en remplaçant les clusters de cobalt magnétiques par des clusters non magnétiques d'argent d'une part, et en sondant un cluster de cobalt déposé sur un nanotube semiconducteur d'autre part. Dans chacune de ces deux expériences, la résonance proche du niveau de Fermi n'est pas observée, confirmant le caractère Kondo du pic de densité d'état observé en premier lieu. Cette étude démontre qu'il existe un couplage entre les électrons de conduction d'un nanotube métallique et un centre magnétique déposé à sa surface. Elle confirme ainsi que les NTs constituent un matériau prometteur pour la spintronique moléculaire.

1.3.3 Jonction Josephson avec des nanotubes de carbone

Le SQUID, ou Super Conducting Interference Device, utilisé en mode magnétomètre permet la mesure des propriétés magnétiques de matériaux massifs.²² Dans sa version miniaturisée, ou microSQUID, il donne accès à des effets quantiques magnétiques tels que le renversement de l'aimantation de nanoparticules ou de molécules aimants à l'état microcristallin. Ce dispositif est constitué d'une boucle supraconductrice comportant deux jonctions « supraconducteur – milieu non supraconducteur – supraconducteur » appelées jonction Josephson. Son principe de fonctionnement repose sur l'effet Josephson, c'est-à-dire sur le transfert tunnel de paires de Cooper à travers le milieu non supraconducteur. La propriété permettant de mesurer le champ magnétique induit par l'objet analysé est la suivante. Le courant supra maximal parcourant la boucle est modulé périodiquement par le flux magnétique entrant dans la boucle, la période de cette modulation étant égale au quantum de flux magnétique. La variation d'aimantation ΔM induite par le renversement de l'aimantation d'une molécule aimant et la variation de flux magnétique $\Delta\Phi$ résultante sont reliées par la relation $\Delta\Phi = \alpha * \Delta M$, où α est appelée facteur de couplage de flux. α est

d'autant plus grand que la section de la jonction Josephson est de taille comparable aux dimensions de l'objet étudié. Ainsi, un SQUID « ordinaire » est suffisamment sensible pour étudier environ 1 mg d'une molécule aimant. Pour étudier un monocristal contenant environ 1000 spins de cette molécule, un micro-SQUID comportant des jonctions micrométriques a été réalisé. Pour résoudre les propriétés magnétiques d'une molécule unique ou d'un objet de taille nanométrique, on comprend alors qu'il faille utiliser des jonctions Josephson elles aussi de dimensions nanométriques.

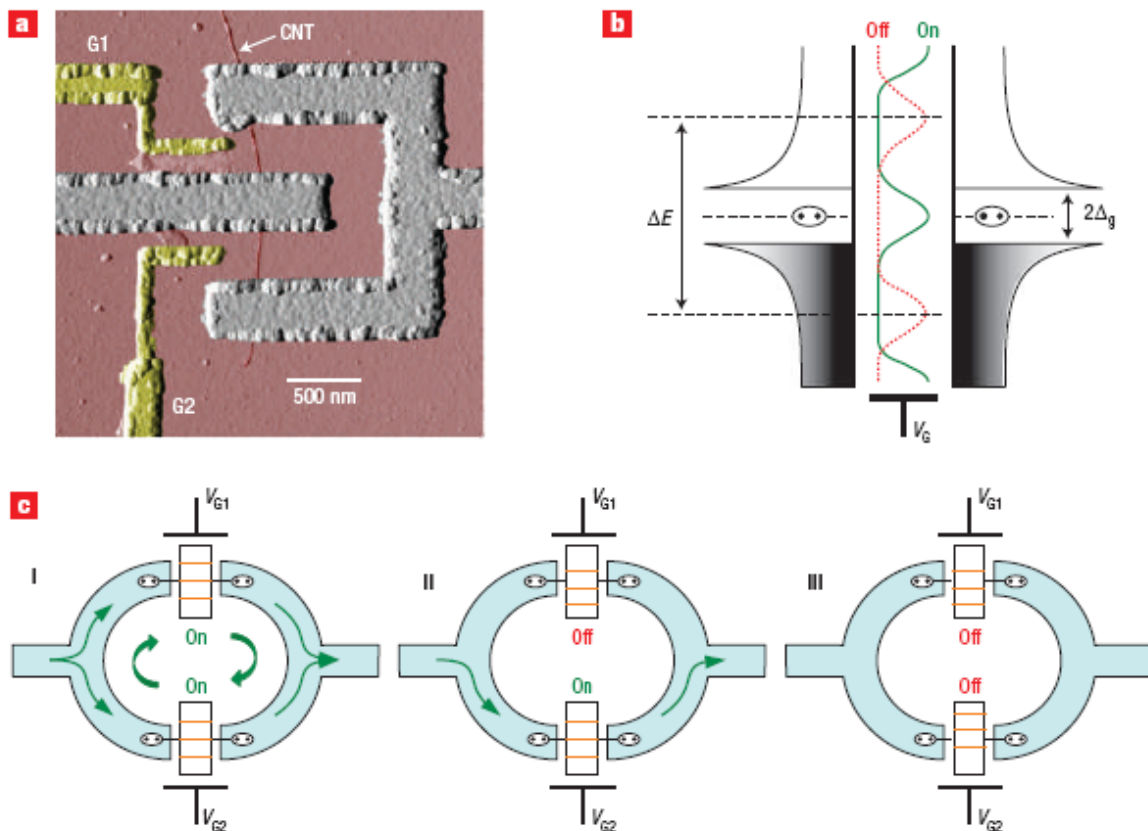


Figure 1.16 : a) Image AFM du dispositif. La boucle d'argent apparaît en gris et est interrompue par les deux jonctions à nanotube de carbone, chacune contrôlée par sa propre grille, en jaune. b) Diagramme des niveaux énergétiques des deux électrodes supraconductrices. Lorsque les potentiels de grille ajustent les niveaux électroniques des deux nanotubes à l'énergie de Fermi des électrodes, un courant supraconducteur peut traverser la jonction. c) Trois états possibles de la boucle : les deux jonctions sont passantes (I), l'une est passante, l'autre est bloquée (II), les deux sont bloquées (III).

En 2006, la faisabilité de jonctions Josephson utilisant un nanotube de carbone unique comme milieu non supraconducteur a été démontrée. Wernsdorfer et collaborateurs ont utilisé

ce type de jonction pour développer un SQUID de taille nanométrique, le nanoSQUID (Fig. 1.16a). Le fonctionnement de ce dispositif repose sur les mêmes principes d'électronique moléculaire que ceux que nous avons envisagés auparavant, c'est-à-dire la possibilité de moduler le courant traversant ces transistors supraconducteurs en jouant sur les potentiels de grille appliqués à chacune des jonctions (Fig. 1.16b et c). Wernsdorfer et collaborateurs ont caractérisé extensivement les propriétés de transport de ce circuit et ont observé une corrélation entre le courant supraconducteur maximal et l'apparition d'effet Kondo dans les jonctions.

La différence de phase entre les courants parcourant les deux jonctions Josephson est fonction du flux magnétique entrant dans la boucle, et permet ainsi de remonter à l'aimantation d'une molécule déposée à la surface de l'une des jonctions. L'avantage de ce dispositif réside dans la possibilité de laisser évoluer la molécule indépendamment de la boucle de mesure lorsque le champ magnétique ou la température d'étude sont variés. Il suffit pour cela de changer le ou les potentiels de grille afin faire passer le dispositif dans son état « off » le temps nécessaire au réarrangement des moments magnétiques de la molécule, puis de refaire passer la boucle dans son état « on » pour mesurer le flux. Ceci permet d'avoir accès aux propriétés dynamiques intrinsèques de la molécule et non à celles du système « molécule + boucle de mesure ». Les auteurs prévoient que ce dispositif soit suffisamment sensible pour pouvoir étudier une molécule de Mn_{12} individuelle.

On peut remarquer qu'il est probable que les caractéristiques de transport de chacune des jonctions Josephson soient modifiées par rapport à la situation décrite par Wernsdorfer et collaborateurs lorsqu'une molécule magnétique est greffée à leur surface. Notamment, on peut envisager l'apparition d'un effet Kondo lié à la molécule en plus de celui lié au nanotube. Il est possible qu'il faille réétudier ces caractéristiques pour chaque nouvelle molécule afin de trouver les meilleures conditions de fonctionnement de la boucle.

1.4 Objectifs de ce travail

Comme nous l'avons vu dans le cas du transistor à Mn_{12} unique par exemple, la compréhension des propriétés électroniques de dispositifs de spintronique moléculaire est souvent affectée par des incertitudes sur la nature de l'espèce chimique présente dans la jonction. Avant même de considérer le couplage avec les électrons traversant le dispositif, il est envisageable que l'effet de la géométrie du dispositif influence les propriétés magnétiques de l'îlot. En outre, l'investigation des propriétés électroniques sous champ magnétique est limitée par des phénomènes d'orientation aléatoire de l'objet discret dans la jonction.

Parallèlement à cela, nous avons vu que les nanotubes de carbone constituaient depuis peu un composant majeur de l'électronique moléculaire. Les difficultés liées au couplage aux électrodes, qu'elles soient diamagnétiques ou ferromagnétiques semblent aujourd'hui surmontées et des régimes de couplage fort, modéré ou faible peuvent être obtenus à partir d'un même dispositif. De grandes cohérences de spin ont été observées dans des dispositifs les intégrant, les désignant de ce fait comme un matériau de choix pour la spintronique moléculaire. Enfin, les nanotubes de carbone monofeuillets sont caractérisés par la présence de deux canaux de conduction en contact direct avec l'extérieur, ce qui rend leurs propriétés électroniques extrêmement sensibles à l'environnement.

Le but de ce travail de thèse est de réaliser par greffage chimique des adduits « nanotubes de carbone monofeuillets – objets magnétiques de dimensions réduites ». Si une bonne communication électronique entre le greffon et le nanotube est assurée, ces objets hybrides pourraient permettre de créer des dispositifs de spintronique moléculaire aux propriétés originales. Saisissons l'opportunité de rêver un peu. On pourrait envisager que l'injection d'un courant polarisé en spin dans un nanotube régulièrement fonctionnalisé par des centres magnétiques induise un couplage ferromagnétique entre tous les greffons. L'état de charge d'une QD constituée par l'un de ces nanotubes pourrait influencer l'état magnétique des objets greffés à sa surface. Enfin, si le greffage préserve les propriétés magnétiques du greffon, l'intégration d'un nanotube fonctionnalisé dans le nanoSQUID proposé par Wernsdorfer et collaborateurs pourrait permettre l'étude des propriétés de cet objet à l'état isolé.

Nous nous attacherons à caractériser extensivement chacun des adduits synthétisés à l'état massif et ce afin de lever toute incertitude sur la nature des espèces potentiellement intégrables dans un transistor. Dans la mesure du possible, nous veillerons à concevoir un mode de greffage anisotrope, c'est-à-dire qui favorise une orientation préférentielle de l'objet greffé sur le nanotube. Ceci pourrait permettre de connaître l'orientation de la molécule par rapport à un champ magnétique éventuellement appliqué lors des futures études de transport.

Le chapitre suivant présente l'ensemble des informations nécessaires à la conception d'une stratégie de synthèse de ces matériaux hybrides.

(1) Felser, C.; Fecher, G. H.; Balke, B. *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 668-699.

(2) Das Sarma, S. *American Scientist* **2001**, *89*, 516-523.

- (3) Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; von Molnar, S.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M. *Science* **2001**, *294*, 1488-1495.
- (4) Gregg, J. F. *Nature Materials* **2007**, *6*, 798-799.
- (5) Rocha, A. R.; Garcia-Suarez, V. M.; Bailey, S. W.; Lambert, C. J.; Ferrer, J.; Sanvito, S. *Nature Materials* **2005**, *4*, 335-339.
- (6) Zutic, I.; Fabian, J. *Nature* **2007**, *447*, 269-270.
- (7) Sanvito, S.; Rocha, A. R. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **2006**, *3*, 624-642.
- (8) Heersche, H. B.; de Groot, Z.; Folk, J. A.; van der Zant, H. S. J.; Romeike, C.; Wegewijs, M. R.; Zobbi, L.; Barreca, D.; Tondello, E.; Cornia, A. *Physical Review Letters* **2006**, *96*.
- (9) Jo, M. H.; Grose, J. E.; Baheti, K.; Deshmukh, M. M.; Sokol, J. J.; Rumberger, E. M.; Hendrickson, D. N.; Long, J. R.; Park, H.; Ralph, D. C. *Nano Letters* **2006**, *6*, 2014-2020.
- (10) Liang, W. J.; Shores, M. P.; Bockrath, M.; Long, J. R.; Park, H. *Nature* **2002**, *417*, 725-729.
- (11) Park, J.; Pasupathy, A. N.; Goldsmith, J. I.; Chang, C.; Yaish, Y.; Petta, J. R.; Rinkoski, M.; Sethna, J. P.; Abruna, H. D.; McEuen, P. L.; Ralph, D. C. *Nature* **2002**, *417*, 722-725.
- (12) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nature Materials* **2008**, *7*, 179-186.
- (13) Kouwenhoven, L.; Glazman, L. *Physics World* **2001**, *14*, 33-38.
- (14) Wernsdorfer, W.; Murugesu, M.; Christou, G. *Physical Review Letters* **2006**, *96*.
- (15) Misiorny, M.; Barnas, J. *Physical Review B* **2007**, *75*.
- (16) Romeike, C.; Wegewijs, M. R.; Hofstetter, W.; Schoeller, H. *Physical Review Letters* **2006**, *96*.
- (17) Pontes, R. B.; da Silva, E. Z.; Fazzio, A.; Silva, A. J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 9897-9903.
- (18) Jarillo-Herrero, P.; Kong, J.; van der Zant, H. S. J.; Dekker, C.; Kouwenhoven, L. P.; De Franceschi, S. *Nature* **2005**, *434*, 484-488.
- (19) Nygard, J.; Cobden, D. H.; Lindelof, P. E. *Nature* **2000**, *408*, 342-346.
- (20) Hueso, L. E.; Pruneda, J. M.; Ferrari, V.; Burnell, G.; Valdes-Herrera, J. P.; Simons, B. D.; Littlewood, P. B.; Artacho, E.; Fert, A.; Mathur, N. D. *Nature* **2007**, *445*, 410-413.
- (21) Odom, T. W.; Huang, J. L.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Science* **2000**, *290*, 1549-1552.
- (22) Cleuziou, J. P.; Wernsdorfer, W.; Bouchiat, V.; Ondarcuhu, T.; Monthieux, M. *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 53-59.

Chapitre deuxième : Structure, propriétés et réactivité des nanotubes de carbone monoparoi

Après leur découverte par Iijima en 1991, les nanotubes de carbone (NTs) ont été très rapidement intégrés dans des dispositifs électroniques aux propriétés originales. Citons parmi ces dispositifs les senseurs et plus généralement les transistors à base de NTs,¹⁻⁴ les cellules solaires^{5,6} et les nano-électrodes. Ces dispositifs exploitent les remarquables propriétés électroniques des nanotubes : leur caractère semi-conducteur ou métallique, ou encore leurs propriétés redox. Leur réalisation nécessite de surmonter plusieurs difficultés techniques telles que la purification, la mise en solution et la fonctionnalisation judicieuse des NTs. Dans ce chapitre, nous décrirons succinctement la structure spatiale et la structure électronique des nanotubes afin de pouvoir appréhender leurs propriétés. Les méthodes de synthèse de nanotubes les plus courantes seront exposées. Les avantages et inconvénients de plusieurs méthodes de purification et de fonctionnalisation abondamment décrites dans la littérature seront comparés. Ceci conduira aux stratégies de fonctionnalisation par des objets magnétiques développées au cours de ce travail.

2.1 Structure géométrique des nanotubes

Un nanotube de carbone mono paroi (Single Wall Nanotube) peut être vu comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même. Le diamètre et l'enroulement des hexagones de carbone relativement à la circonférence du tube déterminent ses propriétés physiques.

Un nanotube est décrit de manière univoque par son vecteur chiral C_h , obtenu par combinaison linéaire des vecteurs de base de la maille unitaire du graphène (Fig. 2.1).

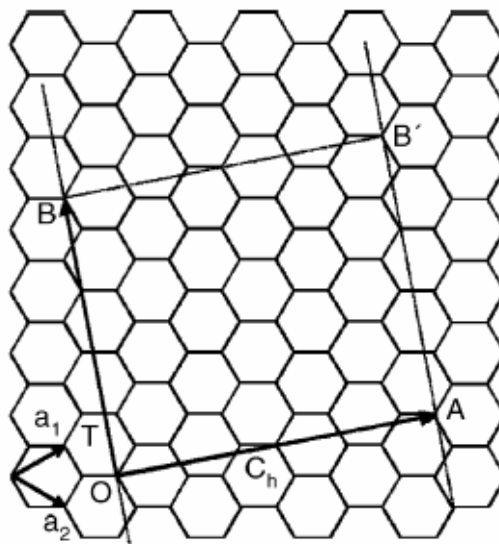


Figure 2.1 : Construction d'un nanotube à partir d'un feuillet de graphène : vecteurs chiral et translationnel.⁷

$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m)$, avec n et m des entiers tels que $n \geq m$.

Le vecteur chiral connecte deux sites cristallographiques identiques et donne ainsi la direction de la circonférence du tube. Le vecteur normal à C_h passant par deux sites identiques est appelé vecteur translationnel T et est colinéaire à l'axe du nanotube.

On distingue trois types de nanotubes selon leur chiralité, c'est-à-dire selon leurs indices (n, m) . Les nanotubes caractérisés par des indices (n, n) et $(n, 0)$ sont appelés chaise («armchair» dans les publications originales) et zigzag respectivement, et présentent une symétrie axiale. Tous les autres nanotubes sont chiraux et existent dans les échantillons sous forme de racémique (Fig. 2.2).

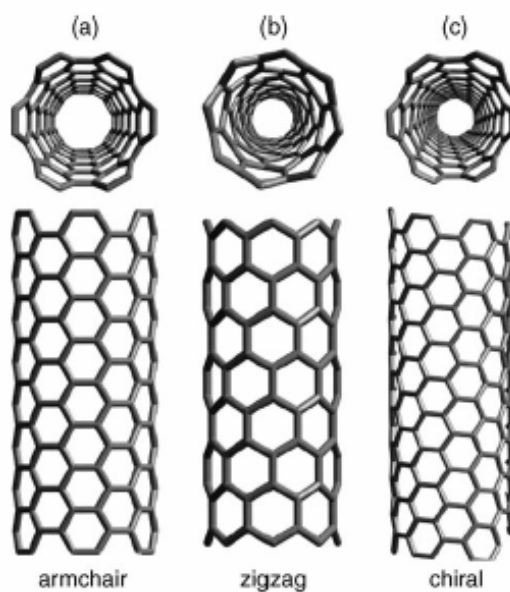


Figure 2.2 : Vue schématique de la structure de nanotubes chaise, zigzag et chiral.⁷

2.2 Structure électronique des nanotubes

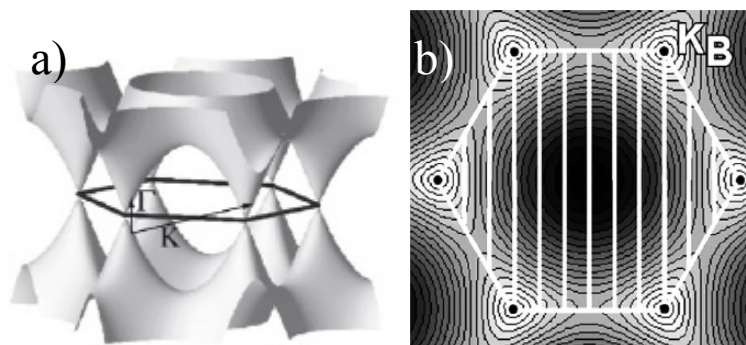


Figure 2.3 : a) Surface d'énergie du graphène⁸ ; b) Courbes d'iso-énergie du graphène. Les lignes blanches parallèles génèrent les courbes de dispersion à 1D du nanotube zigzag $(9, 0)$.⁷

La structure électronique des nanotubes est modélisée à partir de celle du graphène. Celle-ci est calculée dans le cadre du modèle « tight binding », où les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. La courbe de dispersion à 2D ainsi obtenue présente une bande de valence et une bande de conduction tangentes en des points critiques K. Le graphène est donc un semi-métal (Fig.2.3a).

Le diagramme de bande des NTs est obtenu à partir de la courbe de dispersion à 2D du graphène à laquelle on impose des conditions aux limites périodiques correspondant à la symétrie cylindrique du tube (modèle du repliement de zone). Suivant la circonférence du tube, le nombre d'atomes de carbone est fini ; par conséquent, le nombre de modes propres de la fonction d'onde électronique dans cette dimension est lui aussi fini. Le vecteur d'onde dans cette dimension prend donc des valeurs discrètes. Les courbes de dispersion du nanotube sont donc obtenues à partir de celles du graphène en coupant des plans parallèles dans l'espace ⁹, chaque plan correspondant à une valeur discrète du vecteur d'onde associé à la dimension de la circonférence (Fig. 2.3b). Selon la chiralité du nanotube, c'est-à-dire selon son vecteur chiral (n,m), ces plans parallèles sont plus ou moins espacés et le diagramme de bande est sensiblement affecté (Fig. 2.4).

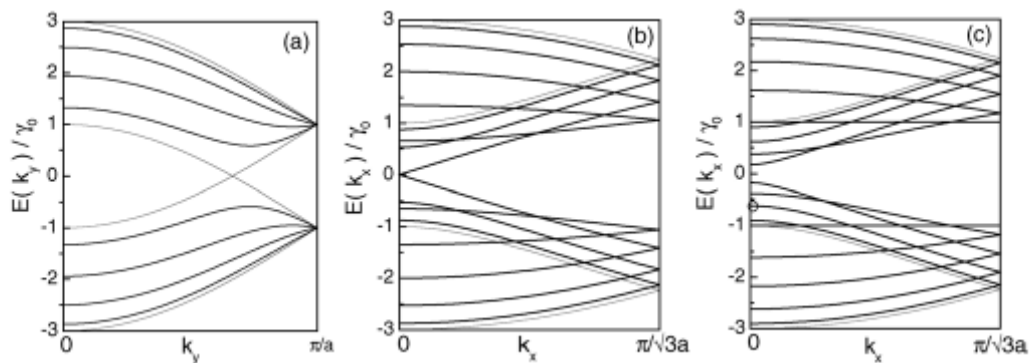


Figure 2.4 : Structures de bande obtenues par le modèle du repliement de zone des nanotubes (5, 5), (9, 0) et (10, 0). Les énergies sont données en eV.⁷

Le nanotube (5, 5) présente deux bandes croisant le niveau de Fermi. La densité d'état y est donc non nulle, ce nanotube se comporte comme un métal. Deux des bandes du nanotube (9, 0) se rencontrent au niveau de Fermi, ce qui revient à dire que l'un des plans précédemment décrits passe par le point K. Ici encore, la densité d'état au niveau de Fermi est non nulle, on a cette fois un semi-métal. Enfin, on distingue sur le diagramme de bande du nanotube (10, 0) un gap de 0,5 eV au voisinage du niveau de Fermi. Aucun des plans de

coupe du diagramme de bande du graphène ne passe par un point K. Ce nanotube présente un comportement de type semi-conducteur.

Plus généralement, un nanotube est métallique si $(n - m)/3$ est un entier et un semi conducteur sinon. Par conséquent, tous les nanotubes chaise (de vecteurs chiraux (n, n)) sont métalliques, seulement un tiers des nanotubes zigzag et chiraux sont métalliques, les deux tiers restants sont semi conducteurs.

Les courbes de densité d'état découlant de ces diagrammes de bandes présentent des pics aigus appelés singularités de van Hove (vHs), caractéristiques de solides unidimensionnels, correspondant aux maxima des courbes de dispersion (Fig. 2.5).

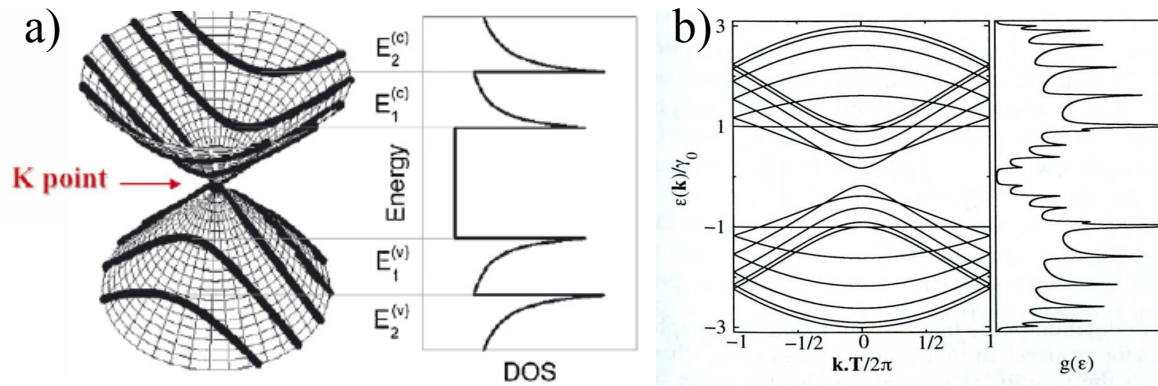


Figure 2.5 : a) Diagramme de bande d'un nanotube au voisinage du point K et courbe de densité d'état correspondante. Les lignes en gras indiquent les valeurs autorisées de vecteur d'onde pour le nanotube parmi celles du graphène.⁸ b) Diagramme de bande et courbe de densité d'état correspondante d'un nanotube semi conducteur $(10, 0)$. Courbes calculées par le modèle du repliement de zone.¹⁰

Les transitions inter singularités de van Hove des nanotubes bénéficient d'une nomenclature spéciale. Le gap entre les premières singularités de van Hove situées de part et d'autre du niveau de Fermi est noté E_{11}^S pour les semiconducteurs, E_{11}^M pour les métalliques. De la même manière, les gaps entre les deuxièmes, troisièmes et quatrièmes singularités de van Hove les plus proches du niveau de Fermi des nanotubes semiconducteurs ont notés E_{22}^S , E_{33}^S et E_{44}^S .

Au voisinage du point critique K, la surface d'énergie du graphène replié est un cône ; par conséquent, les courbes de dispersion peuvent être assimilées à des portions de droites. Dans le cadre de cette approximation linéaire, les séparations énergétiques inter singularités de van Hove sont indépendantes de la chiralité, et ne dépendent que du diamètre. Pour les nanotubes semi conducteurs, plus le diamètre est grand, plus le gap diminue. Ce modèle rend

bien compte du comportement semi-métallique du graphène, qui peut être vu comme un nanotube dont le rayon de courbure est infini. Le calcul par le modèle tight binding prenant en compte cette approximation donne les expressions suivantes pour les premières transitions :

$$E_{11}^S = \frac{2\gamma_0 a_{C-C}}{d_t} \quad \text{et} \quad E_{11}^M = \frac{6\gamma_0 a_{C-C}}{d_t}$$

Où γ_0 est l'intégrale de transfert entre les orbitales π de deux atomes de carbone adjacents, a_{C-C} est la distance entre ces deux mêmes atomes de carbone et d_t est le diamètre du tube.

Les expressions analytiques des transitions de plus hautes énergies en découlent : $E_{22}^S = 2 E_{11}^S$ et $E_{33}^S = 4 E_{11}^S$ pour les nanotubes semi-conducteurs ; $E_{22}^M = 2 E_{11}^M$ et $E_{33}^M = 3 E_{11}^M$ pour les métalliques.

Les différentes énergies de ces transitions en fonction du diamètre du nanotube ont été regroupées pour la première fois par Kataura dans des courbes qui portent désormais son nom et sont largement utilisées en spectroscopie des nanotubes (Fig. 2.6).

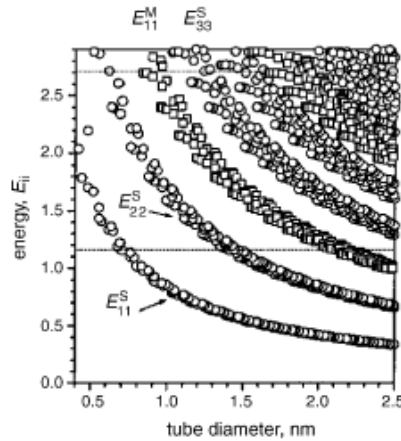


Figure 2.6 : Courbes de Kataura calculées d'après le modèle tight binding, dans l'approximation du repliement de zone, avec $\gamma_0 = 2.9$ eV et l'intégrale de recouvrement entre deux carbones voisins identiquement nulle.⁷

Malgré leur très large utilisation, ces courbes ont été raffinées pour mieux reproduire les spectres expérimentaux. Il a s'agit pour cela d'enrichir le modèle simple du feuillet de graphène replié sur lui-même. Trois corrections principales ont été introduites.

La première correction revient sur l'approximation précédemment faite d'une surface d'énergie conique pour le graphène replié au voisinage du point K. En effet, pour des nanotubes de petit diamètre, les courbes d'iso énergie au voisinage du point K ne sont plus des cercles centrés en K mais adoptent une forme triangulaire. Ainsi les courbes de dispersion

en fonction du vecteur d'onde tangential, pour un vecteur d'onde circonférentiel donné ne sont plus symétriques. Cet effet, rapporté dans la littérature sous le nom de *trigonal warping*, occasionne un dédoublement des singularités de van Hove (Fig. 2.7).

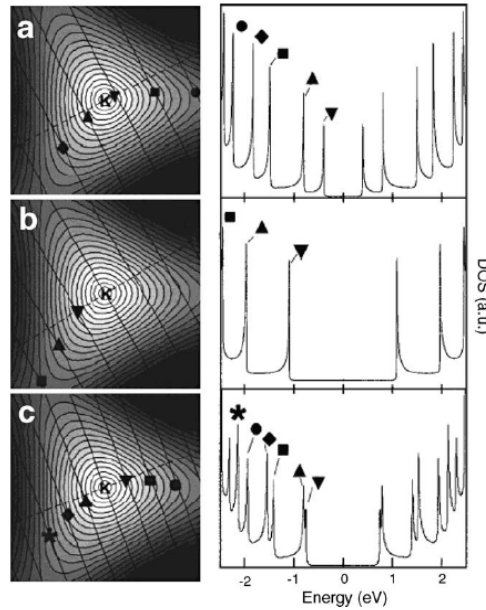


Figure 2.7 : Courbes de dispersion en énergie du graphène replié (limitation à la bande de valence) pour (a) le nanotube (7, 6) semi conducteur ; (b) le nanotube métallique chaise (7, 7) ; (c) le nanotube semi métallique (13, 7). Les symboles marquent les positions des singularités de van Hove dans les bandes. Dans le cas du tube (c), un dédoublement des vHs est observé, qui croît quand on s'éloigne du point K.⁷

Du fait du *trigonal warping*, les énergies des transitions inter singularités de van Hove perdent leur simple dépendance hyperbolique en fonction du diamètre.

La deuxième correction revient sur la plus grosse approximation effectuée dans le cadre du modèle du repliement de zone, qui consiste à ne considérer, malgré la courbure de la feuille de graphène, que les interactions entre orbitales atomiques de symétrie π .⁹ La courbure du feuillet, importante pour les tubes de petits diamètres, occasionne bien évidemment un abaissement de symétrie et une hybridation entre les orbitales du squelette σ et celle de symétrie π . Ceci revient à accorder un caractère sp^3 partiel aux orbitales responsables de la conduction. La géométrie optimale fait alors apparaître des liaisons C-C inéquivalentes au sein d'un même nanotube. La prise en compte de cette hybridation dans un calcul tight binding s'effectue en étendant la base d'orbitales choisie aux orbitales atomiques 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z. Les intégrales de transfert et de recouvrement utilisées dans le cadre de ce modèle tight binding étendu (ETB) varient avec la distance C-C et sont préalablement

estimées par un calcul DFT optimisant la structure. Ce modèle conduit à des courbes de Kataura révisées dont l'allure varie significativement des premières (Fig. 2.8a). Elles font apparaître des familles de nanotubes dont les énergies E_{ii} varient de la même manière. Chacune de ces familles est constituée de nanotubes dont les indices (n, m) sont tels que $2n + m = a$ où a est un paramètre constant au sein d'une famille, variant d'une famille à l'autre. Ces nouvelles courbes de Kataura ont rencontrées un grand succès car elles permettent de reproduire les données expérimentales de photoluminescence (Fig. 2.8a).

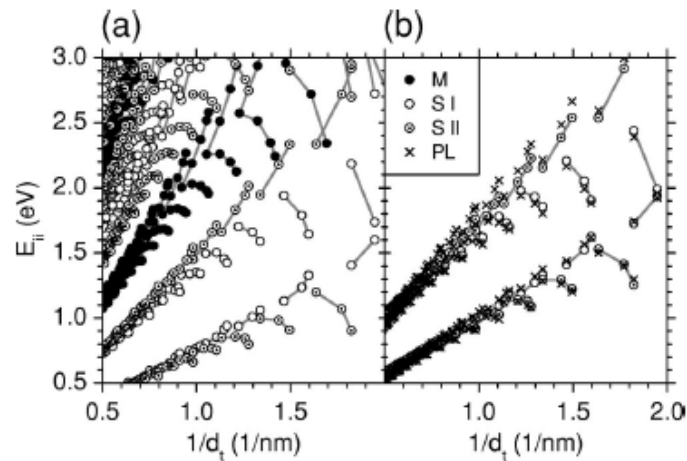


Figure 2.8 : a) courbes de Kataura révisées dans le cadre du modèle ETB pour les nanotubes métalliques ($2n+m=3p$), les nanotubes semi-conducteurs de type I ($2n+m=3p+1$) et les nanotubes semi-conducteurs de type II ($2n+m=3p+2$) ; b) comparaison entre les énergies E_{11}^S et E_{22}^S calculées dans le cadre du modèle ETB+MB et celles expérimentalement estimées par spectroscopie de photoluminescence.

Bien qu'elles traduisent de manière satisfaisante le comportement de familles observé en spectroscopie de photoluminescence, les énergies de transition calculées par le modèle ETB diffèrent légèrement de celles déterminées expérimentalement. Ces différences ont été attribuées à la non prise en compte de la répulsion inter électronique d'une part, et à l'attraction de la paire électron-trou (exciton) générée lors de la transition électronique d'autre part. Ces effets ont été regroupés dans la littérature sous le nom de « *many body effects* » (MB). Un nouveau jeu de courbes de Kataura calculées dans le cadre du modèle ETB, prenant en compte ces effets a été proposé (Fig. 2.8b). L'adéquation de ces courbes avec les données expérimentales de luminescence est excellente. Par la suite, ce sont ces courbes que nous utiliserons pour l'interprétation des spectres Raman.^{9,11}

2.3 Méthodes de synthèse des nanotubes

La synthèse de nanotubes peut s'effectuer dans divers milieux : dans le faisceau d'un laser de haute puissance, entre deux électrodes de graphite générant un arc électrique, dans un four sous pression d'un gaz d'hydrocarbure. Les trois ingrédients indispensables sont un catalyseur, une source de carbone et un apport d'énergie adéquat.¹²

2.3.1 Synthèse sous arc électrique

La méthode de l'arc électrique a été la première (1993) permettant d'obtenir des MWNTs et des SWNTs et permet actuellement de produire des quantités de l'ordre de quelques grammes par synthèse.^{13,14} Le principe est le suivant. Deux électrodes de graphite de 5 à 20 nm de diamètre sont placées dans une enceinte contenant un gaz inerte tel que l'Hélium ou l'Argon à une pression d'environ 500 Torr. La cathode est fixe ; elle est refroidie tout au long de la synthèse. L'anode est mobile et peut être translatée vers la cathode. Une fois mises sous une tension de l'ordre de 30V, les électrodes sont rapprochées à 1 mm l'une de l'autre. Un arc électrique se forme alors. On maintient par la suite les électrodes à une distance de l'ordre de 1 cm. L'énergie dissipée par effet Joule dans l'anode, non refroidie, chauffe le graphite jusqu'à son point de sublimation. La formation de l'arc électrique s'accompagne de l'apparition d'un plasma, la température pouvant s'élever jusqu'à 6000 K. Pour compenser la consommation de l'anode au cours de la synthèse, celle-ci est rapprochée continuellement de la cathode. En fin d'expérience, on récupère sur la cathode un mélange de MWNTs, de suie et de fullerènes (Fig. 2.9). L'addition d'un catalyseur métallique à l'anode, tel que du Fer, du Cobalt ou du Nickel conduit à l'obtention de SWNTs. La suie récupérée est alors composée de SWNTs, de nanoparticules métalliques noyées dans du carbone amorphe ou encapsulées dans des coques graphitiques, des fullerènes, du carbone amorphe, des coques graphitiques vides appelées oignons et du carbone graphitique. Les paramètres du montage (distance entre les électrodes, tension, nature et pression du gaz inerte, composition du catalyseur) peuvent être ajustés pour optimiser le rendement ou le diamètre moyen des nanotubes.^{10,12}

La synthèse de SWNTs par arc électrique actuellement la plus répandue utilise un catalyseur Y :Ni et conduit à des nanotubes de diamètre moyen de 1.2 à 1.4 nm avec un rendement massique de 90%. En général les nanotubes produits par cette méthode nécessitent une importante purification avant utilisation. La production maximale d'un tel montage est de l'ordre de 10 g/jour de matière récupérée à la cathode. Le coût du montage étant raisonnable, les SWNTs produits par cette méthode sont les moins chers du marché.

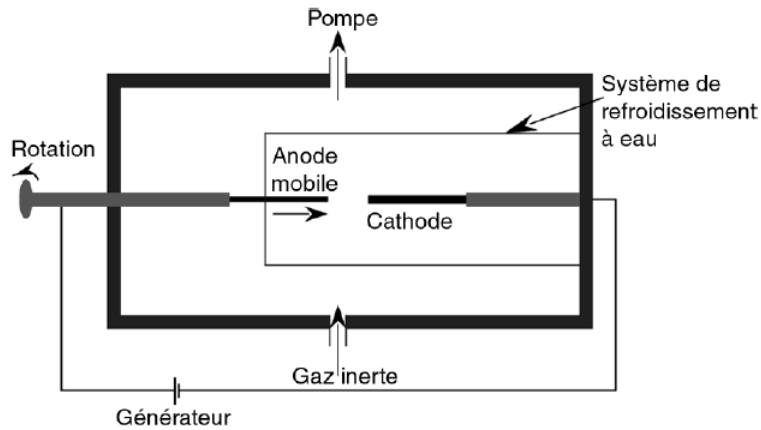


Figure 2.9 : Schéma d'un montage de synthèse sous arc électrique.¹²

2.3.2 Synthèse par ablation laser

Cette méthode a été rapportée pour la première fois en 1995.¹⁵ Elle permet de produire de grandes quantités de SWNTs néanmoins, son coût étant élevé, elle n'est pas très répandue. Il n'existe actuellement plus de source commerciale de SWNTs synthétisés par ablation laser.

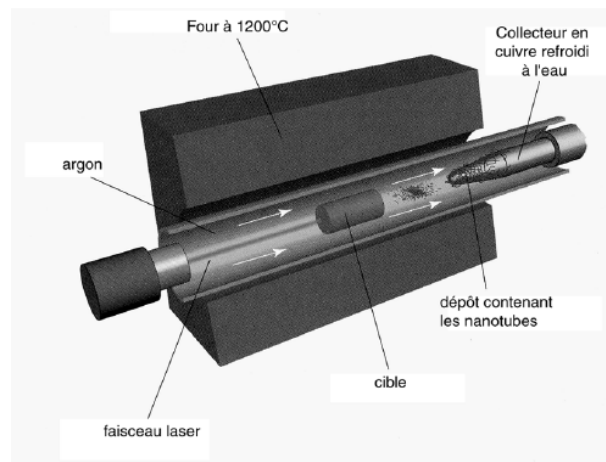


Figure 2.10 : Schéma du dispositif de synthèse par ablation laser utilisé à l'université de Rice (Texas).¹⁶

Le principe de synthèse est le suivant. Une cible composite constituée de métal de transition et de graphite, dans un rapport massique 1:99, est disposée dans le tube en quartz d'un four. Le montage est placé sous balayage d'un gaz inerte à la pression d'environ 500 Torr et la température interne est maintenue à environ 1200°C. La cible est vaporisée par un faisceau laser. La matière ablatée est entraînée par le gaz vecteur inerte vers un collecteur en cuivre refroidi où elle se condense (Fig. 2.10). Le dépôt formé sur le collecteur est de même

nature que celui récolté dans le procédé à arc électrique : SWNTs, nanoparticules enrobées ou encapsulées, oignons, fullerènes, carbone amorphe et graphitique. Le rendement massique en nanotubes mono paroi varie de 20 à 80% selon les paramètres de synthèse choisis (nature, pression et débit du gaz vecteur, nature des impulsions laser, nature et proportion des catalyseurs, température du four). Le rendement optimum du montage présenté sur la figure 10 est de 15 g/jour de suie collectée.

2.3.3 Synthèse par décomposition catalytique

Il s'agit de la technique de synthèse de SWNTs la plus récemment développée. Elle a été mise au point en 1996.¹⁷ Dans ce procédé, l'énergie nécessaire à la synthèse des nanotubes est fournie sous forme thermique uniquement, c'est pourquoi cette méthode de synthèse est parfois appelée « méthode thermique ». L'avantage de cette technique réside dans l'utilisation de températures « modérées » et d'un appareillage peu coûteux.

Le principe est le suivant. Un gaz carboné (hydrocarbure ou monoxyde de carbone) constitue la source de carbone. Ce gaz est décomposé à une température de l'ordre de 750 à 1200 K par des nanoparticules de catalyseur (à base de métaux de transition) pour former du carbone atomique qui, en se recombinant, conduit aux nanotubes (Fig. 2.11).

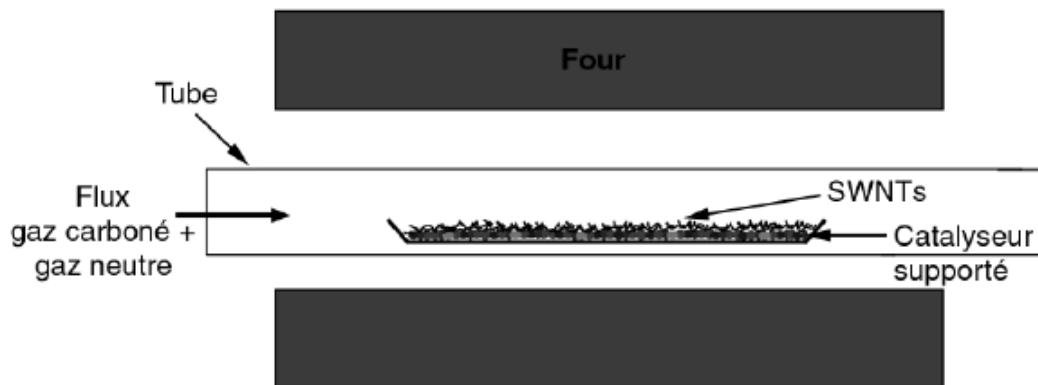


Figure 2.11 : Schéma d'un dispositif de synthèse par décomposition catalytique.¹²

Au fur et à mesure de la synthèse, les nanotubes se déposent sur les particules de catalyseur pour finalement les recouvrir complètement. Le catalyseur est alors empoisonné. Pour remédier à cet inconvénient, on synthétise les particules de catalyseur directement dans le réacteur, continuellement au cours de la synthèse. Pour cela, on injecte dans le milieu réactionnel un gaz organométallique qui, par décomposition, libère des atomes métalliques. Ces atomes s'agrègent et forment de petites particules à partir desquelles la croissance des

nanotubes mono paroi débute. Dans ce procédé, le dépôt obtenu est constitué de SWNTs, de particules de catalyseur enrobées dans du carbone amorphe ou encapsulées dans des coques graphitiques et de carbone graphitique. Des nanotubes isolés, renfermant à l'une de leurs extrémités une particule métallique, sont parfois obtenus. Les paramètres de synthèse dans ce procédé sont la nature (méthane, éthylène, benzène, ...), la pression et le débit du gaz carboné, la composition (Fe, Ni, Co, Mo, ...), la technique de préparation et le support du catalyseur, et la température du four.

Le procédé HiPCO (High Pressure of CO) appartient à cette dernière catégorie de procédés thermiques, le $\text{Fe}(\text{CO})_5$ constituant la source de catalyseur et le CO la source de carbone. Il est réputé pour conduire à des SWNTs propres et purs, avec une conversion totale du carbone en nanotubes. Une grande partie des articles consacrés à la fonctionnalisation et à la mise en forme de SWNTs utilise des nanotubes obtenus par ce procédé au sein de la société Unidym (anciennement Carbon INC.), antenne de l'université de Rice (Texas). Afin de bénéficier au mieux de ces données, nous avons choisis de travailler avec ces mêmes nanotubes. Nous verrons dans le chapitre 4 que la pureté de ces nanotubes est relative. Ils contiennent très peu de carbone amorphe comparativement à la méthode par arc électrique mais ils sont recouverts de particules de catalyseur.

2.4 Mécanisme de nucléation-croissance des SWNTs¹²

Les particules de catalyseur recouvrant les nanotubes mono paroi de type HiPCO constituent le principal obstacle à l'élaboration de composés SWNTs – objet magnétique. Ces particules sont principalement constituées de carbure de fer. Les échantillons commerciaux de départ contiennent donc un très grand nombre de centres paramagnétiques, avant même toute fonctionnalisation par un objet magnétique. La détection du signal magnétique intrinsèque d'une monocouche d'objets magnétiques greffée sur un nanotube passe nécessairement par l'élimination du signal « de fond » lié aux particules de catalyseurs.

Gavillet et collaborateurs ont proposé en 2001 un mécanisme général de formation des nanotubes mono paroi.¹² Nous nous arrêtons sur ce mécanisme car il permet de comprendre la nature chimique des particules métalliques constituant l'impureté majeure des échantillons de SWNTs HiPCO commerciaux, ainsi que leurs interactions avec les extrémités des nanotubes. Ces informations nous seront très utiles pour comprendre les stratégies d'élimination de ces particules magnétiques déjà recensées dans la littérature et formuler au chapitre 4 notre propre procédure de purification.

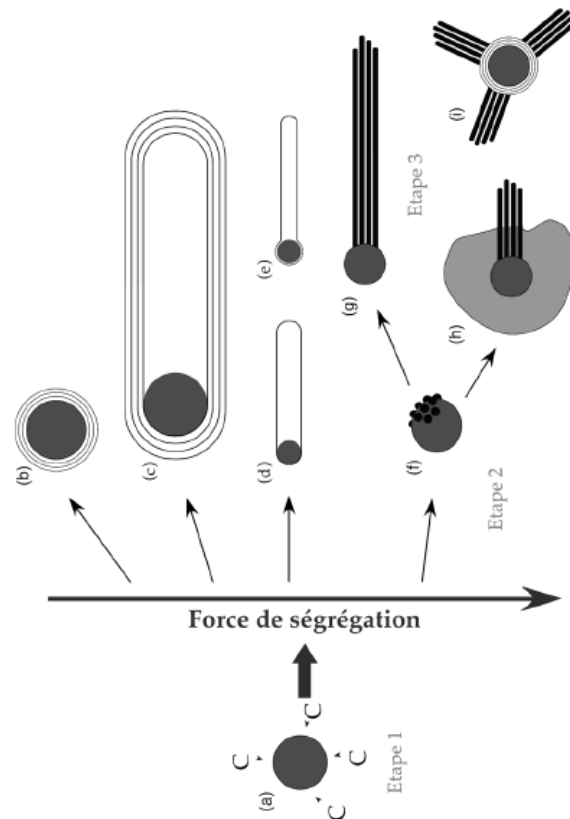


Figure 2.12 : Modèle de nucléation-croissance des nanotubes mono paroi proposé par Gavillet.¹²

Selon le modèle proposé par Gavillet, le processus de formation des nanotubes mono paroi s'articule en trois étapes (Fig. 2.12). Au cours de la première étape, une population de nanoparticules métalliques liquides, saturées en carbone, se forme. Dans l'étape 2, la nucléation des nanotubes mono paroi démarre (2.12d et f). Elle résulte d'une ségrégation de phase entre le métal et le carbone qui s'opère lorsque la concentration en carbone dans la nanoparticule dépasse le seuil de saturation. Cette nucléation s'accompagne de la formation de nanotubes multi paroi (2.12c) et de coques graphitiques encapsulant la particule (2.12b). Enfin, l'étape 3 est celle de la croissance. A l'interface entre la particule liquide et le nanotube, du carbone est incorporé qui fait croître le nanotube par le pied. La croissance s'interrompt lorsque la particule se solidifie et que l'apport de carbone par diffusion vers l'interface est fortement ralenti. L'interruption de croissance conduit à différentes morphologies : un « soleil » de nanotubes centrés sur une particule (2.12i), un fagot de nanotubes accroché à une particule enrobée dans du carbone amorphe (2.12h) ou accroché à une particule nue (2.12g), ou encore un nanotube isolé renfermant une nanoparticule à l'une de ses extrémités (2.12e).

Les différentes étapes sont détaillées dans le cas de la synthèse par décomposition catalytique HiPCO dans ce qui suit.

Étape 1 : Formation des nanoparticules de catalyseur. Dans le procédé HiPCO, les particules de catalyseur sont formées au fur et à mesure de la synthèse des nanotubes par décomposition thermique du $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gazeux. Le gradient thermique au sein du four, le flux de gaz et la pression déterminent la taille des particules obtenues.

Étape 2 : Nucléation des nanotubes. Le gaz carboné se décompose selon un processus catalytique à la surface de la particule de métal. Aux températures de synthèse utilisées, la nanoparticule est liquide. Le carbone atomique provenant de la décomposition catalytique peut alors s'y dissoudre. Les fractions atomiques maximales à l'équilibre sont de l'ordre de 25% mais peuvent atteindre 50% hors équilibre pour des particules de diamètre inférieur à 50nm.

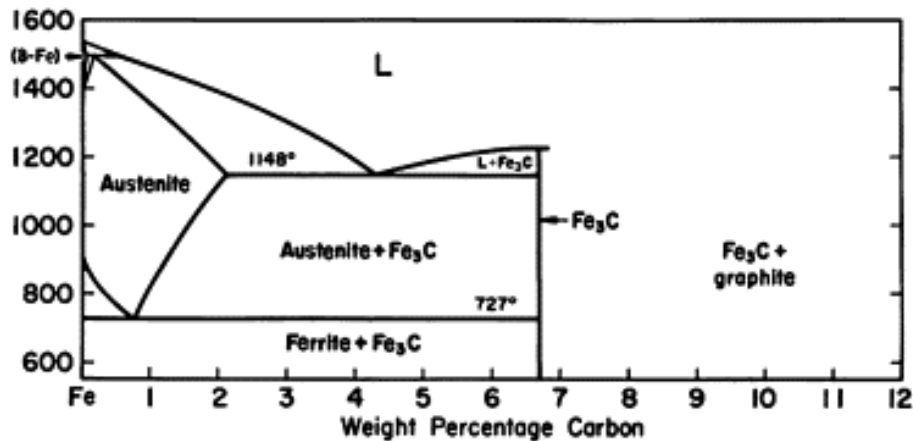


Figure 2.13 : diagramme binaire fer-carbone.

Lorsque la sursaturation est trop importante, ou que la température baisse et se rapproche de l'eutectique carbure-graphite, le carbone ségrège et cristallise sous forme graphitique (Fig. 2.13). La force de ségrégation est d'autant plus importante que la température baisse et se rapproche vite de l'eutectique. Le carbone a une tension de surface bien plus faible que les métaux de transition aux températures de synthèse utilisées ($\gamma_{\text{graphite}} = 150 \text{ mJ.m}^{-2}$ contre $\gamma_{\text{Fer,liquide}} = 1920 \text{ mJ.m}^{-2}$), il cristallise donc en surface des particules plutôt que sous forme de plaquettes en leur sein. Selon le rapport des vitesses d'apport de carbone dissout par décomposition catalytique et de diffusion vers l'extérieur des particules, on obtient différentes morphologies de cristaux de graphite en surface. Ce rapport de vitesses d'apport et de consommation de carbone est déterminé, pour un flux de gaz organométallique donné, par la

force de ségrégation. On classe donc les différentes morphologies de graphite obtenues en fonction de ce paramètre (Fig. 2.12).

1. Nanoparticules encapsulées (2.12b) : Lorsque les conditions de concentration en carbone dissout et de température sont proches de l'équilibre, les atomes de carbone sont acheminés progressivement vers la surface. On obtient alors le « produit thermodynamique ». Les atomes de carbone s'organisent de manière à recouvrir intégralement la particule dont l'énergie de surface est très importante et forment un feuillet de graphène continu encapsulant la particule. Cette situation se produit lorsque la ségrégation du carbone est lente, soit lors d'un refroidissement lent de la particule, soit par diffusion lente du carbone dans l'alliage déjà solidifié. Dans tous les cas, l'unique source de carbone est le carbone initialement dissout dans la particule, celle-ci n'étant pas réalimentée par la décomposition du gaz organométallique.

2. Nanotubes multifeuillets (2.12c) : Des nanotubes multi paroi peuvent être obtenus au cours de la synthèse lorsque la température du four est relativement basse ($T < 800^{\circ}\text{C}$), à partir de nanoparticules de diamètre important ($> 50 \text{ nm}$). Dans ces conditions, l'alliage métal-carbone est solide, la diffusion du carbone est lente. Cependant, à la différence du cas précédent, la nanoparticule est continûment réalimentée en carbone. Le carbone dissout est alors expulsé sous la forme d'un nanotube multi paroi.

3. Fagots de nanotubes mono paroi (2.12f) : Lorsque la force de ségrégation est très importante, la formation de feuillets graphitiques continus en surface de la particule ne suffit pas à consommer l'apport brutal de carbone par diffusion. Pour absorber le flux de carbone ségrégué, le système crée des instabilités de surface sous la forme de petits dômes de carbone qui constituent les germes des nanotubes (Fig. 2.14). La taille de ces dômes détermine le diamètre des nanotubes.

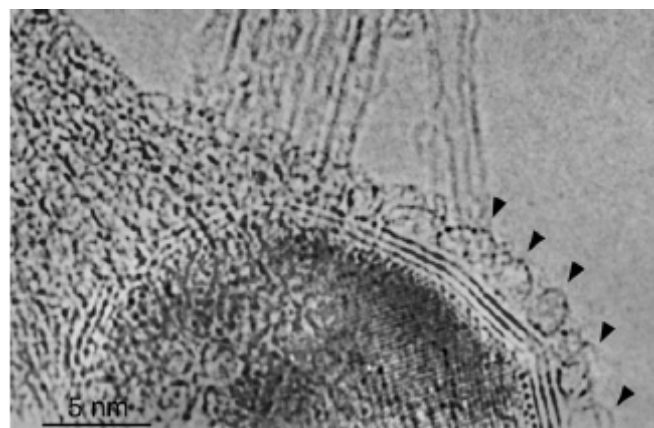


Figure 2.14 : Germes de nanotubes mono paroi à la surface d'une particule de catalyseur.

4. Nanotubes mono paroi isolés (2.12d et e) : Les nanotubes mono paroi isolés produits par cette voie de synthèse correspondent à des forces de ségrégation intermédiaires entre celles conduisant aux nanotubes multi paroi renfermant une particule de catalyseur et celles conduisant aux fagots de nanotubes mono paroi.

Etape 3 : Croissance des nanotubes. Les études par microscopie électronique de Gavillet et collaborateurs, associées à des calculs *ab initio*, ont montré que la croissance s'effectue par le pied du nanotube, l'apport en carbone étant assuré par diffusion en surface ou par ségrégation du carbone atomique produit par décomposition catalytique du gaz carboné. La croissance se poursuit tant que la température est supérieure à l'eutectique, c'est-à-dire tant que la particule est liquide. Lors du refroidissement, il se forme en surface des particules soit des coques graphitiques selon le mécanisme envisagé précédemment (2.12b) soit un enrobage de carbone amorphe si le refroidissement de la particule solide est brutal (2.12h). La formation de feuillets graphitiques lors du refroidissement de la particule conduit à plusieurs types d'interfaces nanotube-particule (Fig. 2.15). Selon la topologie de fermeture du nanotube, sa séparation de la particule lors des réactions de purification sera plus ou moins facile.

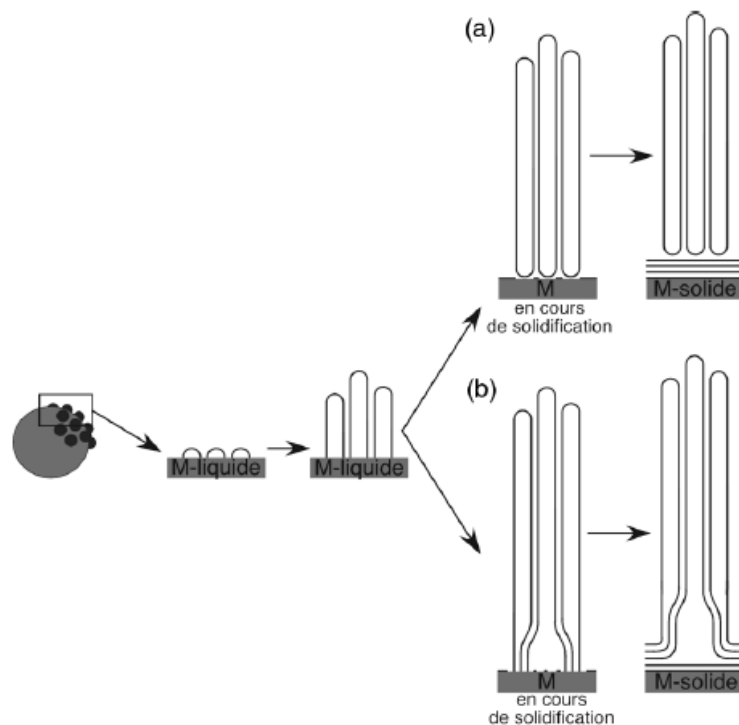


Figure 2.15 : Différentes topologies de fermeture des fagots de nanotubes mono paroi lors du refroidissement de la particule d'alliage.

De ce modèle de nucléation-croissance des nanotubes mono paroi, nous retiendrons deux informations importantes. D'une part, les impuretés magnétiques sont présentes dans les

échantillons sous forme de nanoparticules enrobées dans du carbone amorphe ou encapsulées dans des coques graphitiques. D'autre part, les SWNTs peuvent être liés de manière covalente à des nanoparticules encapsulées. Les conditions de purification à envisager devront conduire à la destruction de liaisons carbone-carbone graphitiques.

2.5 Méthodes de purification des SWNTs

Le modèle de nucléation-croissance décrit dans la section précédente dans le cas spécifique des nanotubes HiPCO reste valable pour d'autres voies de synthèse. Ceci signifie que les impuretés présentes dans les échantillons de nanotubes « bruts » sont à première vue de nature équivalente quelque soit la méthode de synthèse. Les stratégies de purification développées pour un type de nanotubes restent valables pour un autre type. Néanmoins, si les concepts généraux sont transposables, la nature chimique des nanotubes (distribution de diamètres, concentration des défauts cristallins) et des impuretés (taille des particules, compositions, épaisseur de la couverture carbonée) varie d'un type de nanotubes à l'autre. Les procédés de purification sont optimisés en conséquence. Nous présentons ici les méthodes de purification de SWNTs les plus couramment rapportées dans la littérature et nous nous intéressons plus particulièrement aux nanotubes HiPCO, qui contiennent dans l'état brut de 20 à 30% en masse d'impuretés.

2.5.1 Oxydation par voie humide

2.5.1.1 Oxydation par HNO₃

Historiquement, cette méthode a été développée pour la purification des nanotubes laser.¹⁸⁻²⁰ Elle a été ensuite adaptée aux nanotubes arc électrique,²¹ puis aux nanotubes HiPCO.²²⁻²⁵ Une procédure typique se déroule de la façon suivante. Les nanotubes sont portés au reflux dans l'acide nitrique concentré ou dilué, les concentrations rapportées variant de 16 M à 2 M, pendant des durées variant de 4 à 48 h. La solution est ensuite filtrée, le filtrat présentant une couleur jaune intense attribuée à des ions Fe^{III} libres en solutions. Les nanotubes sont ensuite neutralisés avec de l'eau millipore. Dans des variantes de cette méthode, un mélange acide nitrique : acide sulfurique est utilisé. Dans tous les cas, il s'agit d'exposer les particules de catalyseur à des conditions très oxydantes afin de détruire l'enrobage de carbone et solubiliser ainsi le métal ou l'alliage métallique.

Si les procédures basées sur des acides forts et oxydants sont très largement rapportées dans la littérature dans le cas des SWNTs produits par ablation laser, leur utilisation pour la

purification des nanotubes HiPCO est quant à elle plus restreinte. En effet, des études Raman de SWNTs HiPCO purifiés selon cette méthode ont conduit à l'idée que ces conditions très dures occasionnaient des défauts structuraux, de type acide carboxylique, sur les parois des tubes, bouleversant ainsi leurs propriétés électroniques.²⁵ Les SWNTs laser ne seraient pas endommagés par ces conditions oxydantes. Cette différence de résistance entre les deux types de nanotubes est attribuée à la concentration plus importante de défauts structuraux (cycles à 5 ou 7 carbones, lacunes) dans les tubes HiPCO comparativement aux tubes laser, défauts qui seraient plus réactifs que les carbones canoniques. Nous examinerons en détail le mode Raman révélateur de la présence de défauts dans les échantillons purifiés dans les chapitres 3 et 4. Nous nous pencherons notamment sur les dernières avancées recensées dans la littérature concernant l'origine des défauts créés.

A notre connaissance aucune caractérisation par SQUID des impuretés résiduelles contenues dans les échantillons de nanotubes purifiés par cette méthode n'a été rapportée dans la littérature.

2.5.1.2 Oxydation par H₂O₂

Le caractère destructif de l'emploi d'acides forts et oxydants sur les SWNTs HiPCO a conduit à l'utilisation d'oxydants alternatifs tels que l'eau oxygénée.²⁶⁻²⁸ Une procédure typique de purification par H₂O₂ implique deux étapes. Dans un premier temps, les SWNTs sont agités sous ultrasons ou mis au reflux dans une solution aqueuse d'eau oxygénée. Par un mécanisme catalytique supposé de type Fenton, le carbone amorphe ou graphitique incurvé, donc réactif, recouvrant les particules est oxydé.²⁹ Après filtration, les nanotubes sont ensuite dispersés dans de l'acide chlorhydrique dilué. Les impuretés métalliques ou d'alliage métallique sont alors dissoutes. La solution est filtrée. La première caractérisation magnétique de SWNTs purifiés a été réalisée sur des nanotubes obtenus par cette méthode : les fagots de nanotubes ne peuvent être interceptés avec un aimant. Le comportement est qualifié de non magnétique.²⁸ L'inconvénient principal de cette méthode réside dans la non sélectivité de l'eau oxygénée en présence de catalyseur métallique vis-à-vis des enrobages de carbone amorphe ou graphitique et des nanotubes eux-mêmes. Les SWNTs synthétisés par le procédé HiPCO présentent de petits diamètres (1 nm environ), la courbure du feuillet de graphène les constituant est donc importante. Leur réactivité est très proche de celle des enveloppes des nanoparticules. De ce fait, les rendements en nanotubes de ces procédures sont très faibles. Des modifications ont été proposées, qui visent à améliorer la sélectivité de l'oxydant. Notamment, en introduisant les nanotubes bruts dans un mélange d'eau oxygénée et d'acide

chlorhydrique, les rendements sont nettement meilleurs et les puretés satisfaisantes pour la plupart des applications.²⁹ L'acide chlorhydrique permet de solubiliser les nanoparticules métalliques exposées au solvant une fois la coque de carbone partiellement rongée, libérant en solution du Fe^{II} . Il a été supposé que le processus catalytique d'oxydation des nanotubes est moins efficace lorsqu'il implique des ions Fe^{2+} que lorsqu'il implique des particules métalliques, expliquant ainsi les rendements améliorés.

2.5.2 Oxydation par voie sèche

2.5.2.1 Par chauffage dans un four classique

Bien que proposées initialement dans le cadre de la purification de SWNTs laser,^{30,31} les méthodes par voie sèche ont été majoritairement appliquées aux nanotubes HiPCO.^{25,32,33} Elles utilisent en effet des conditions plus douces, mieux adaptées à la réactivité accrue des échantillons composés de nanotubes de petits diamètres vis-à-vis de l'oxydation. Le principe est le suivant. Les nanotubes sont chauffés dans un four sous balayage d'un mélange argon-oxygène ou sous balayage d'air humide. Les enrobages de carbone sont oxydés par le dioxygène au cours d'une réaction catalysée par les particules métalliques. L'oxydation est d'autant plus quantitative que la température est haute. Cependant, les nanoparticules peuvent également catalyser l'oxydation des nanotubes. Cette oxydation devient très importante lorsque les températures atteignent 400°C. C'est pourquoi on réalise un premier palier de chauffage à une température modérée, de l'ordre de 200°C, puis on lave l'échantillon en dispersant les nanotubes dans de l'acide chlorhydrique concentré, non oxydant, à l'aide d'un bain à ultrasons. Les nanoparticules sont alors dissoutes et après filtration, le filtrat prend une couleur jaune caractéristique du complexe $[\text{FeCl}_4]^-$. L'échantillon est neutralisé avec de l'eau millipore, séché puis réintroduit dans le four pour un nouveau chauffage à plus haute température. Le cycle chauffage-lavage est répété plusieurs fois, pour des températures de four croissantes. L'extraction du fer au fur et à mesure du chauffage permet de limiter les pertes en carbone dues à l'oxydation catalytique des nanotubes. Les puretés obtenues sont de l'ordre de 99,9% en masse de nanotubes (déterminé par analyse thermo-gravimétrique), après trois étapes à 225, 325 et 425°C. Aucune caractérisation magnétique de tels échantillons n'a, à notre connaissance, été rapportée dans la littérature.

2.5.2.2 Par chauffage au micro-onde

La méthode précédente pose toujours le problème du manque de sélectivité de l'oxydant vis-à-vis du carbone amorphe ou des coques graphitique et des nanotubes eux-mêmes. Les combustions catalysées par le métal de chacun de ces matériaux ont lieu à des températures très rapprochées. Pour pallier à ce manque de sélectivité, il a été proposé d'échauffer spécifiquement les carbones indésirables, c'est-à-dire localisés autour des nanoparticules.³⁴ On utilise pour cela un rayonnement micro-onde. Les électrons des nanoparticules métalliques ou d'alliage métallique suivent plus efficacement les oscillations du champ électromagnétique que ceux des matériaux carbonés, il s'ensuit une dissipation d'énergie thermique par effet Joule qui vient échauffer spécifiquement le voisinage des nanoparticules. La combustion est alors localisée dans ce voisinage, les enrobages de carbone sont donc oxydés sélectivement. Dans le premier montage micro-onde proposé, la température était contrôlée avec précision dans l'enceinte de chauffage grâce à un pyromètre optique. Cet accessoire a permis de formuler des conditions de purification optimisées conduisant à des puretés de l'ordre de 0.19% en masse de fer.

Cette méthode a été par la suite transposée à un montage moins coûteux : le four à micro-onde.³⁵ Des cycles chauffage-lavage à l'acide chlorhydrique y sont répétés de la même façon que dans le procédé utilisant un four classique. Cette méthode présente l'avantage du faible coût et de la rapidité d'exécution. Les puretés rapportées sont de l'ordre de 7% en masse de fer. La température ne pouvant pas être contrôlée avec précision dans le four, des purifications plus poussées n'ont pas été envisagées car elles occasionnent des pertes de nanotubes par combustion trop importantes. Ici encore, il n'existe pas de données caractérisant le comportement magnétique des échantillons.

2.5.3 Ségrégation magnétique

2.5.3.1 Extractions multiples

Dans les méthodes précédemment décrites, l'élimination des particules de catalyseur a consisté à détruire ces particules au sein des échantillons. Une autre manière consiste à séparer les nanotubes accrochés à des nanoparticules d'impuretés de ceux « initialement propres ». C'est ce principe qui est envisagé dans les méthodes reposant sur la ségrégation magnétique. Le déroulement est le suivant. Les nanotubes bruts sont dispersés en solution à l'aide d'un agent dispersant (surfactant, ADN, polymère). Les solutions sont ensuite exposées à des aimants permanents. Les nanotubes liés à des impuretés restent accrochés sur les

aimants et on récupère des solutions de nanotubes appauvris en catalyseur. Strano et collaborateurs ont rapporté en 2007 un procédé d'extraction multiple basé sur la répétition de cette étape.³⁶ Les nanotubes HiPCO obtenus après cinq extractions successives puis filtration de la solution présentent une aimantation résiduelle de 11 emu/g à 1 Tesla. Cette pureté magnétique s'est avérée suffisante pour pouvoir caractériser sans ambiguïté le signal magnétique de nanoparticules d'oxyde de fer greffées à leur surface.

2.5.3.2 Extractions continues

La méthode de l'extraction multiple par ségrégation magnétique a été adaptée pour pouvoir purifier des quantités plus importantes de nanotubes en effectuant moins d'opérations.³⁷ Dans ce nouveau procédé, la solution de nanotubes bruts circule à travers un dispositif microfluidique dont le plus grand des segments comporte un film de nickel microstructuré amplifiant localement le champ magnétique appliqué. L'extraction est alors continue. Des nanotubes de pureté de l'ordre de 2% en masse de fer sont obtenus.

Les méthodes par ségrégation magnétiques présentent l'avantage d'être non destructrices vis-à-vis des nanotubes. L'absence d'oxydant chimique prévient toute formation de défauts sur leurs parois. Néanmoins, d'après le mécanisme de nucléation croissance décrit plus haut, les nanotubes peuvent être accrochés par des liaisons covalentes aux nanoparticules d'impuretés (topologie soleil). L'élimination de ces particules implique également l'élimination d'une proportion non négligeable de nanotubes. Le principal inconvénient de ces méthodes réside donc dans les faibles rendements en nanotubes.

2.5.4 Conclusion sur les méthodes de purification

Le choix de la méthode de purification de nanotubes pour des applications en magnétisme et en électronique repose sur deux principaux critères : le comportement magnétique final des échantillons (corrélé au taux de fer présent) et le caractère destructif de la méthode vis-à-vis des propriétés électroniques des nanotubes. Toutes les méthodes énumérées ici conduisent à des taux d'impuretés sensiblement réduits par rapport au matériau brut. Le simple examen des taux massiques de fer atteints ne permet pas de trancher entre chacun de ces procédés. En effet, les méthodes rapportées dans la littérature ont chacune été optimisées pour des applications spécifiques telles que le renforcement de matrices polymères, l'élaboration de films conducteurs ou la mise au point de fonctionnalisation chimique. Le compromis entre un rendement acceptable et une pureté satisfaisante est propre à chaque application. Potentiellement toutes ces méthodes pourraient conduire à des

nanotubes suffisamment propres pour pouvoir les utiliser dans des dispositifs basés sur des molécules magnétiques. Il « suffirait » de les optimiser en conséquence. Notre choix de méthode a été avant tout guidé par l'introduction éventuelle de défauts cristallins sur les parois des tubes. Nos connaissances bibliographiques en début de thèse nous ont conduits à choisir l'oxydation sèche à l'aide d'un four classique. L'optimisation de ce procédé pour les matériaux composites basés sur des molécules magnétiques est décrite en détail dans le chapitre 4.

2.6 Fonctionnalisation des nanotubes

Du fait de leur structure graphitique, les nanotubes de carbone ont une très forte tendance à s'agréger sous la forme de fagots de nanotubes parallèles, dont la cohésion est assurée par π -stacking.^{38,39} Ce phénomène d'agrégation est à l'origine de la très faible solubilité des nanotubes dans la plupart des milieux, polaires ou apolaires, la mise en solution nécessitant la rupture des liaisons de Van der Waals agissant sur toute la longueur des tubes. Les premières fonctionnalisations chimiques apparues dans la littérature étaient destinées à améliorer la solubilité des nanotubes, l'introduction de groupements fonctionnels ayant une double fonction : améliorer l'affinité du nanotube pour le solvant désiré et réduire les interactions responsables de la cohésion des fagots. Par la suite, les stratégies de fonctionnalisation ont été tournées vers l'assemblage sur les nanotubes de modules présentant des propriétés intéressantes, de luminescence ou de catalyse par exemple.

Nous nous intéressons ici aux principales stratégies de fonctionnalisation rencontrées dans la littérature. L'examen des potentialités de ces méthodes, de leur difficulté de mise en œuvre et de la qualité des matériaux ainsi obtenus conduira à la formulation de nos propres stratégies de fonctionnalisations magnétiques.

2.6.1 Fonctionnalisation covalente

Les méthodes de fonctionnalisation covalentes ont suscité un vif intérêt dès l'apparition des premiers articles de dérivation chimique des nanotubes aux alentours de 1999.⁴⁰ Elles s'appuient sur des réactions classiques de la chimie organique, principalement de deux types : les créations de liaisons C-C et les dérivations de fonctions acide carboxylique.

2.6.1.1 Création de liaisons C-C

On regroupe dans cette classe de fonctionnalisations une grande diversité de réactions : les réactions avec des équivalents de carbanions ou de carbocations, les

cycloadditions, les couplages radicalaires ou avec des carbènes.³⁸ Citons ici quelques exemples répandus.

Additions nucléophiles : L'addition de butyl lithium à une solution de SWNTs conduit à des nanotubes fonctionnalisés par des chaînes aliphatiques.⁴¹ De la même manière, des polymères organiques déprotonés par des hydrures peuvent jouer le rôle de nucléophiles vis-à-vis des nanotubes et s'ajouter sur leur paroi pour former un manchon de polymère, leurs conférant ainsi une solubilité appréciable dans le THF et le toluène.⁴²

Additions électrophiles : On peut conférer un caractère de carbanion aux nanotubes en les traitant par des organométalliques. Il s'agit par exemple d'ajouter à une suspension de nanotubes du butyl lithium, exactement comme dans le cas précédent.⁴¹ L'addition nucléophile du carbanion Bu^- fait apparaître sur le nanotube une charge négative. Si le milieu n'est pas neutralisé, on dispose alors d'un carbanion qui peut subir une addition électrophile. L'addition dans le milieu d'un polymère halogéné conduit ainsi à un manchon de polymère lié de manière covalente au nanotube (Fig. 2.16).⁴³

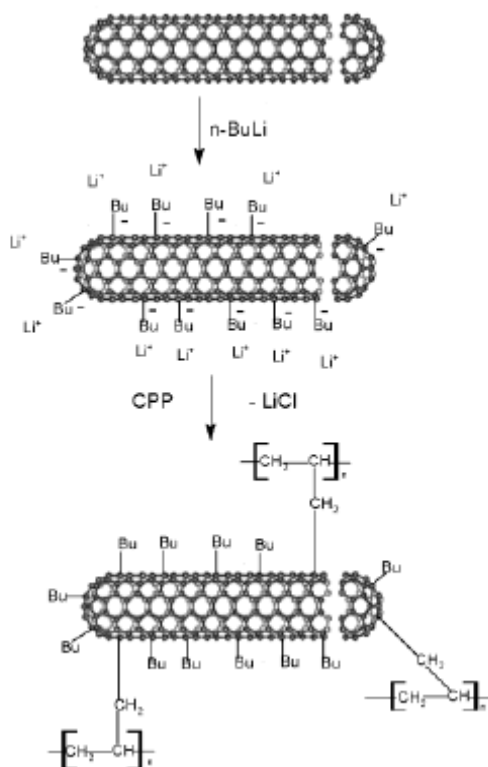


Figure 2.16 : Formation d'un SWNT à caractère de carbanion, puis addition électrophile du polypropylène chloré (CPP).⁴³

Couplages radicalaires : La réduction électrochimique des sels d'aryl diazonium a été largement employée pour la modification d'électrodes de carbone vitreux. Ce schéma de

couplage a été adapté avec succès à la fonctionnalisation des nanotubes (Fig 2.17).⁴⁴ Des couplages radicalaires plus classiques, à partir de peroxydes ont également permis de fonctionnaliser des SWNTs par des chaînes aliphatiques.⁴⁵

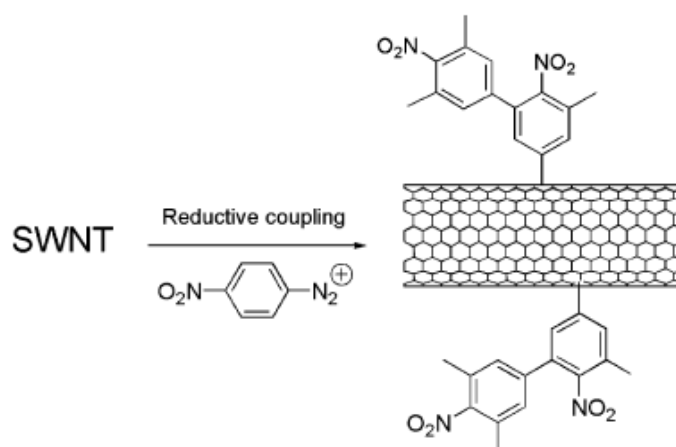


Figure 2.17 : Fonctionnalisation électrochimique par un sel d'aryl diazonium.³⁸

Cycloadditions : Du fait de leur nuage π continu, les nanotubes constituent des réactifs « mous » par excellence au sens de Pearson. Ce caractère d'acide ou de base molle est à l'origine de leur bonne réactivité vis-à-vis des réactions de cycloaddition. Ils sont capables de cycloadditions [2+1] avec des carbènes, [2+2] avec des ylures d'azométhine et de réactions de Diels Alder avec des diènes (Fig. 2.18).^{38,46}

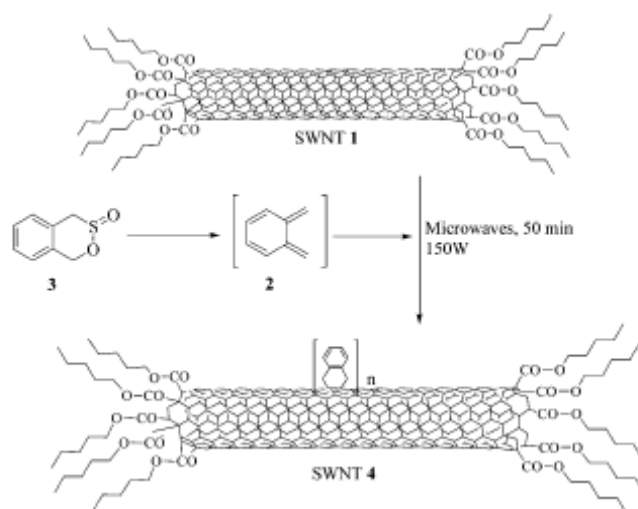


Figure 2.18 : Réaction de Diels Alder entre un SWNTs et l'orthoquinodiméthane.⁴⁶

2.6.1.2 Dérivation de fonctions acide carboxylique

La première étape de ce type de fonctionnalisation covalente consiste à créer des fonctions acides carboxyliques en surface des nanotubes. Pour cela, on porte au reflux le matériau brut dans de l'acide nitrique concentré pendant plusieurs jours.³⁸ Il s'agit en fait de

la même procédure que celle employée pour se débarrasser des particules de catalyseur, qui est ici mise à profit pour fonctionnaliser les nanotubes. Le mécanisme supposé dans la littérature pour cette réaction implique l'attaque par l'acide oxydant de carbones situés dans des défauts cristallins appelés défauts de Stone-Wales, constitués de deux pentagones et deux heptagones, au lieu de quatre hexagones. La tension de cycle des pentagones et des heptagones rend ces zones plus réactives vis-à-vis de l'oxydation, des carbones sp^3 sont alors créés sous forme d'acides carboxyliques de surface, brisant localement la conjugaison. On peut atteindre des concentrations d'acides carboxyliques en surface de l'ordre de 15% ; la spectroscopie Raman indique alors un très grand taux de défauts cristallins.²⁵

2.6.1.2.1 Couplages organiques classiques

Ces fonctions acides carboxyliques en surface des nanotubes peuvent être dérivées comme n'importe quel acide carboxylique libre. Elles peuvent être converties en chlorure d'acyle ou activée à l'EDC pour conduire par la suite à des amides ou des esters aliphatiques, permettant ainsi la solubilisation en milieu organique.³⁸ Ces fonctions de surface peuvent également être déprotonées par des amines à longues chaînes pour former des paires d'ions solubles en milieu organique.⁴⁷

2.6.1.2.2 Coordination directe de métaux

Lorsque qu'ils sont oxydés, les nanotubes peuvent être considérés comme des équivalents de ligands carboxylates capables de coordiner des métaux de transition. Ainsi, plusieurs groupes ont décrit la fonctionnalisation de nanotubes par des métaux de la première, deuxième et troisième série de transition et par des lanthanides.⁴⁸⁻⁵¹ Notamment, Banerjee et collaborateurs ont introduit des catalyseurs de Wilkinson en surface de SWNTs. Les adduits formés catalysent l'hydrogénation en phase homogène du cyclohexène. L'encombrement stérique lié au nanotube pourrait permettre de contrôler la sélectivité du catalyseur.

2.6.1.3 Bilan sur les méthodes de fonctionnalisation covalente

Comme nous l'avons vu, les méthodes de fonctionnalisation covalente renferment une grande variété de réactions chimiques. A priori, n'importe quel objet magnétique doit pouvoir être greffé sur SWNTs à l'aide de ces réactions. Il suffit de choisir le bon agent de couplage bifonctionnel, qui puisse s'ancrer d'un côté sur le nanotube et de l'autre sur l'objet et qui soit compatible avec les contraintes sur les conditions de réaction de chacun des modules à associer. Néanmoins, ces réactions présentent une caractéristique limitante qui doit être prise

en compte dans le cadre du greffage d'objet magnétique et pour le couplage de ce centre magnétique avec les électrons de conduction du SWNTs. Cette limitation réside dans l'introduction par ces méthodes de fonctionnalisation d'une très grande quantité de défauts électroniques sur les parois des nanotubes (estimés par spectroscopie Raman, voir chapitre 3).³⁹ Ces défauts électroniques nuisent dramatiquement aux propriétés de conduction si particulières aux nanotubes. Une discussion sur la nature de ces défauts et la condition de leur apparition dans les spectres Raman est proposée au chapitre 4.

2.6.2 Fonctionnalisation non covalente

La fonctionnalisation covalente peut se diviser en deux catégories : fonctionnalisation sur la surface interne du nanotube et fonctionnalisation sur la surface externe.³⁹ Nous nous intéressons ici uniquement à cette dernière catégorie. Ces méthodes sont majoritairement basées sur des interactions de Van der Waals entre la surface hydrophobe des nanotubes et des molécules présentant de longues chaînes aliphatiques ou aromatiques. On trouve également dans la littérature des exemples de fonctionnalisations reposant sur des liaisons hydrogène ou des interactions électrostatiques.

2.6.2.1 Chimisorption de surfactants ou de polymères

De même que dans le cas de la fonctionnalisation covalente, les premiers efforts de fonctionnalisation non covalente ont été tournés vers la solubilisation de nanotubes individuels.³⁹ L'adsorption de molécules amphiphiles en surface des nanotubes permet leur mise en solution dans l'eau : la queue hydrophobe du surfactant s'adsorbe sur la paroi du nanotube tandis que la tête hydrophile interagit avec l'eau. Les nanotubes sont donc amenés en solution au sein de micelles. Le surfactant le plus utilisé d'après la littérature est le dodécylsulfate de sodium (SDS) ; les micelles formées sont alors chargées et se repoussent électrostatiquement, empêchant ainsi la reformation de fagots.⁵²⁻⁵⁴

Des études TEM ont montré que la couche de SDS en surface des SWNTs n'est pas organisée. Cette adsorption non spécifique des molécules de surfactant est supposée être à l'origine de l'instabilité des micelles SWNTs-SDS. La longueur des chaînes aliphatiques et leur capacité à s'organiser en surface semblent constituer des paramètres cruciaux pour la stabilité des solutions micellaires de nanotubes. En effet, l'assemblage de molécules amphiphiles sur la paroi d'un nanotube a un fort coût entropique. Si ce coût entropique ne peut être compensé par la formation de liaisons stabilisantes entre les molécules de surfactant et le nanotube d'une part, et entre les molécules de surfactant elles-mêmes d'autre part, la

stabilité de la micelle ne peut être assurée. Ainsi, de plus grandes quantités de SWNTs peuvent être mises en solution dans l'eau avec le surfactant dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) qu'avec le SDS, et les solutions restent stables sur des périodes plus longues.^{39,52,54} Ceci est dû à la présence d'un noyau aromatique à proximité de la tête polaire du SDBS qui permet une organisation en forme d'hémicycle des molécules de surfactant en surface du nanotube favorable d'un point de vue enthalpique. Le coût entropique de la mise en solution de nanotubes peut être minimisé par l'utilisation de polymères amphiphiles à la place des molécules de surfactants.^{39,55,56} On limite ainsi le nombre de modules à associer, rendant la formation de l'espèce soluble beaucoup plus probable. Le polyvinylpyrrolidone est un polymère constitué d'un squelette aliphatique hydrophobe avec des groupes pendants hydrophiles. Il a été supposé que les brins de ce polymère s'enroulent spontanément en hélice autour des nanotubes, formant ainsi un manchon uniforme dont la face extérieure est polaire, empêchant stériquement la reformation de fagots.⁵⁶ Les conditions enthalpiques et entropiques à la solubilisation sont favorables puisque la surface d'interaction polymère-nanotube est maximisée et qu'un brin seulement de polymère couvre une plus large surface qu'une dizaine de molécules de surfactant (Fig 2.19).³⁹ Les solutions de SWNTs obtenues sont stables sur des périodes bien plus longues qu'avec le SDS. Les solutions les plus concentrées et les plus stables ont été obtenues avec des polymères présentant des fonctions aromatiques qui engagent des liaisons de π -stacking efficaces avec les parois des nanotubes.⁵⁷ Ainsi, l'ADN simple brin, qui possède des nucléotides aromatiques a été employé avec succès dans le but d'obtenir des SWNTs biocompatibles solubles en milieu biologique.^{58,59} La fonctionnalisation par des polymères permet non seulement la mise en solution en milieu aqueux ou organique mais elle permet aussi d'ancrer d'autres fonctions sur les nanotubes via une interaction avec le polymère. Ainsi, après avoir les avoir fonctionnalisés par un polymère polycationique, Kane et collaborateurs puis Liz-Márzan et collaborateurs, sont parvenus à ancrer en surface de SWNTs des nanoparticules d'or négativement chargées par interaction électrostatique avec la couche de polymère (Fig 2.20).^{55,60}

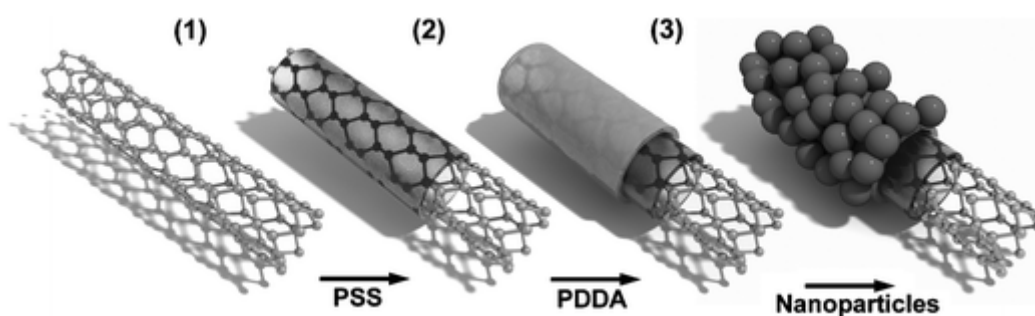


Figure 2 :20 : Ancrage de nanoparticules d'or sur nanotubes recouverts de polyelectrolyte.

2.6.2.2 Chimisorption de molécules aromatiques

Il a été démontré que les molécules aromatiques en phase gaz s'adsorbent spontanément sur les parois des SWNTs, l'amplitude de l'interaction étant fortement corrélée au paramètre de Hammett de la molécule considérée.⁶¹ De même, comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, la mise en solution de nanotubes par fonctionnalisation avec un polymère est optimale en présence de groupements aromatiques dans le squelette carboné. Cette affinité des nanotubes pour les groupements aromatiques est mise à profit dans des réactions de fonctionnalisation. Un groupement fonctionnel peut être introduit en forte concentration sur la surface du nanotube s'il est préalablement lié à une entité aromatique s'adsorbant fortement sur la paroi, tel que le pyrène, dont l'usage a été largement rapporté dans la littérature.^{39,62-67} Dai et collaborateurs ont ainsi immobilisé des protéines sur des SWNTs.⁶⁷ Dans un premier temps, la surface des tubes est recouverte par un pyrène portant une fonction streptavidine pendante. Dans un deuxième temps, un couplage streptavidine-biotine est réalisé entre les nanotubes fonctionnalisés et les protéines (Fig. 2.21). De la même façon, Liu et collaborateurs ont modifié la surface de SWNTs avec des nanoparticules d'or en les couplant via un pyrène portant une fonction thiol.⁶⁴

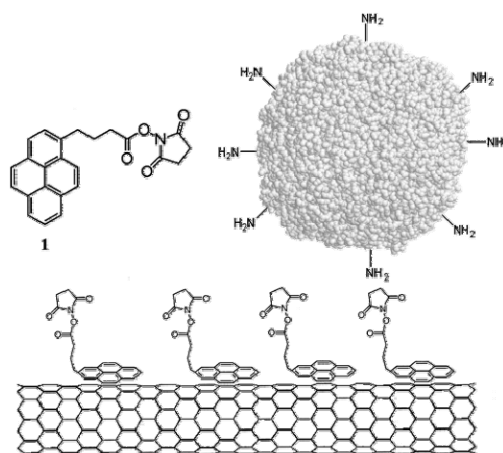


Figure 2.21 : Schéma de couplage d'une protéine à un SWNTs via un espaceur pyrène.⁶⁷

Des fonctionnalités intéressantes peuvent également être *directement* couplées aux nanotubes par π -stacking. Il suffit que le module portant la fonctionnalité soit lui-même fortement conjugué. Ainsi, plusieurs groupes ont greffé des porphyrines et des phthalocyanines, coordonnées à des métaux ou non, sur des SWNTs pour leur apporter des propriétés photophysiques originales.^{5,6,68,69}

2.6.2.3 Interaction avec une molécule chargée

Nous avons vu jusqu'à présent des stratégies de fonctionnalisation basées sur une interaction entre un greffon portant des groupements hydrophobes (chaînes aliphatiques, noyaux aromatiques) et la surface hydrophobe du nanotube. Depuis 2004, plusieurs groupes, principalement de la communauté de la catalyse, ont rapporté la fonctionnalisation directe de nanotubes (SWNTs et MWNTs) par des espèces inorganiques chargées. Bien que ces exemples soient à ce jour discrets et essentiellement dédiés aux MWNTs, nous nous y intéressons ici car ils illustrent une réactivité différente de celle majoritairement rapportée dans la littérature.

2.6.2.3.1 Greffage de polyoxométalates

En 2006, deux groupes ont rapporté la fonctionnalisation de MWNTs par des polyoxométalates.^{70,71} De part leurs extraordinaires propriétés catalytiques, la mise en forme de polyoxométalates sur différents supports présentant des grandes surfaces spécifiques a suscité un vif intérêt. Il a été démontré que des hétéropolyanions s'adsorbent efficacement sur charbon actif et sur graphite.^{72,73} La nature de l'interaction n'est pas élucidée pleinement mais on suppose qu'elle relève d'un transfert de proton du polyoxométalate vers la surface carbonée, engendrant une attraction électrostatique entre la surface chargée positivement et le polyanion. Cette interaction peut également être vue comme une liaison hydrogène entre le polyoxométalate et la surface graphitique, basique au sens de Pearson. Fei et al sont parvenus à fonctionnaliser des MWNTs par un polyoxométalate très acide, l'acide phosphotungstique, ce qui suggère un mécanisme de chimisorption similaire à celui supposé sur charbon actif. La répulsion électrostatique entre les polyanions greffés permet la solubilisation des nanotubes en milieu aqueux.

2.6.2.3.2 Greffage de Bleu de Prusse

Le Bleu de Prusse (BP) est un catalyseur de réduction de l'eau oxygénée très performant. De même que pour les polyoxométalates, sa mise en forme sur des électrodes présentant de grandes surfaces spécifiques stimule de nombreux groupes d'électrocatalyse. Plusieurs articles décrivent la fonctionnalisation de nanotubes de carbone, ou d'électrode de graphite ou de carbone vitreux modifiées par des nanotubes de carbone, par interaction directe avec le BP.^{4,74,75} Deux phénomènes sont supposés être à l'origine de l'adhésion du matériau inorganique sur la paroi des nanotubes. Le BP contient des ligands pontants cyanure qui pourraient interagir avec le nuage π du nanotube. Une interaction électrostatique entre les

carboxylates de surface introduits lors de la purification des nanotubes et les cations en surface des particules a également été proposée.

2.6.2.4 Bilan sur les méthodes de fonctionnalisation non covalente

De même que pour les méthodes de fonctionnalisation covalente, les méthodes de fonctionnalisation non covalente sont suffisamment variées pour pouvoir envisager à priori de greffer n'importe quel objet magnétique sur nanotube. Il s'agit ici encore de choisir le bon espaceur entre l'objet magnétique et le nanotube, qui peut être un polymère, un surfactant ou un pyrène développant des interactions de Van der Waals, électrostatiques ou covalentes avec l'objet à greffer. Néanmoins, les méthodes de fonctionnalisation non covalentes se distinguent de leurs analogues covalents sur deux points.³⁹ D'une part, la littérature rapporte qu'elles introduisent des taux de défauts électroniques sur les nanotubes très réduits comparativement aux méthodes covalentes. D'autre part, elles emploient généralement des réactifs beaucoup plus doux, ce qui permet d'avoir plus de contrôle sur les taux de fonctionnalisation et ainsi de moduler finement les propriétés des objets construits. Ce dernier point est d'une grande importance pour les systèmes que nous nous proposons de synthétiser. En effet, afin d'explorer le couplage entre les électrons de conduction d'un nanotube et un ou des centres magnétiques greffés à sa surface, il est nécessaire de pouvoir moduler le taux de couverture des parois. De même, si l'on veut étudier les propriétés magnétiques intrinsèque d'un objet greffé sur un nanosquid, l'amplitude de l'interaction entre les objets greffés sur le nanotube est un paramètre crucial. On pourrait envisager de contrôler la concentration de centres magnétiques greffés par méthode covalente en les diluant dans des analogues diamagnétiques. Malheureusement, les analogues diamagnétiques greffés auraient eux aussi une influence sur les électrons de conduction d'un transistor à base de nanotubes. Les objets magnétiques à étudier sur un nanosquid ressentiraient les effets d'un voisin diamagnétique greffé sur le nanofil. Parce qu'elles permettent un meilleur contrôle de la réaction de fonctionnalisation, les méthodes de fonctionnalisation non covalente apparaissent être plus adaptées à nos objectifs.

2.7 Communication électronique

Nous avons présenté jusqu'ici un aperçu des principales méthodes de fonctionnalisation rapportées dans la littérature. Nous nous intéressons maintenant à l'influence des objets greffés en surface sur les propriétés électroniques des nanotubes. L'étude de quelques dispositifs fonctionnels à base de SWNTs illustrera l'existence d'une réelle communication électronique entre le greffon et le nanotube.

L'impact d'une molécule sur le nuage électronique du nanotube avec lequel elle est en interaction peut être estimé par l'étude des propriétés de conduction avant et après fonctionnalisation. Cette caractérisation électrique s'obtient en réalisant un transistor où la source et le drain sont connectés par un nanotube semiconducteur suspendu au dessus d'un substrat constituant la grille (Fig. 2.22).⁷⁶ Il a été démontré que la conduction d'un transistor à nanotube est contrôlée par l'existence d'une barrière Schottky au niveau de la jonction source-nanotube, l'application d'un potentiel de grille permettant de moduler la forme de cette barrière et donc sa transparence et ainsi de rendre le dispositif passant ou bloqué.⁷⁷

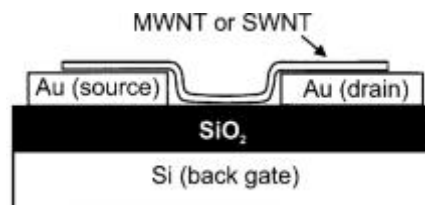


Figure 2.22 : Vue schématique en coupe d'un transistor à nanotube. Les électrodes d'or constituent la source et le drain. Le substrat de silicium joue le rôle de grille.

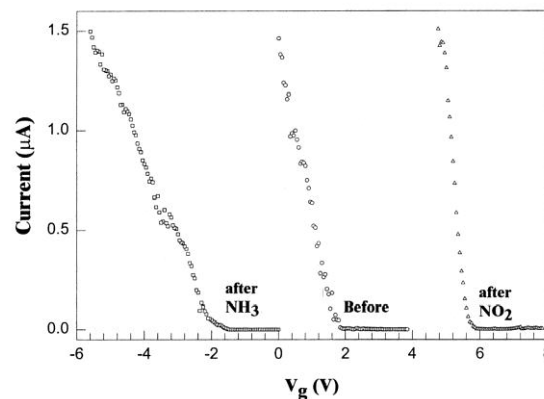


Figure 2.23 : Caractéristiques courant-tension d'un SWNT-transistor avant et après exposition à NH₃ et NO₂.

Kong et collaborateurs ont réalisé un tel dispositif à base de SWNT et ont étudié l'influence de la chimisorption de NH₃ et NO₂ sur sa caractéristique courant-tension (Fig. 2.23).² Le transistor présente avant exposition aux gaz azotés une conduction par trou avec une concentration de porteurs de charge appréciable à température ambiante sous potentiel de grille (V_G) nul. Lorsque le système est exposé à NH₃, la caractéristique courant-tension est décalée de 4V vers les V_G négatifs, indiquant que la bande de valence a été abaissée sous l'effet de la chimisorption. En revanche lorsque NO₂ vient s'adsorber sur le dispositif, la caractéristique est translatée vers les hauts V_G , traduisant un rehaussement de la bande de

valence du nanotube. Sous l'action de NH_3 , la conductivité pour V_G nul a été divisée par 100 tandis que l'adsorption de NO_2 occasionne une augmentation de conductivité de trois ordres de grandeur.

On constate donc que les propriétés de conduction d'un nanotube peuvent être dramatiquement affectées par son environnement chimique. Pourtant l'interaction entre NH_3 ou NO_2 et les nanotubes est assez faible. Un balayage sous argon pur à température ambiante pendant douze heures ou un chauffage à 200°C sur une durée d'une heure permet de désorber complètement les molécules des parois des nanotubes. Un nanotube ressent donc l'effet d'une molécule à sa surface, même s'ils sont en interaction faible. Cette extrême sensibilité des propriétés de conduction des transistors à SWNTs vis-à-vis de l'environnement chimique a été mise à profit dans le design de capteurs abondamment décrits dans la littérature.^{3,78-80} Chen et collaborateurs ont ainsi développé un capteur à protéine spécifique.¹ Les protéines s'adsorbent spontanément sur les SWNTs via leurs faces hydrophobes, occasionnant au même titre que NH_3 ou NO_2 des variations de conductivité de plusieurs ordres de grandeur. Ce phénomène d'adsorption spontanée des protéines présente l'inconvénient d'être non spécifique : la streptavidine s'adsorbe aussi bien que l'avidine, l' α -glucosidase ou la protéine staphylococcale A. Afin de détecter sélectivement la présence de l'une ou l'autre de ces protéines, les nanotubes ont été fonctionnalisés par un polymère résistant à l'adsorption de protéine et présentant des groupes pendants biotine qui se couplent spécifiquement à la streptavidine. La variation relative de conductivité du transistor ainsi fonctionnalisé avant et après couplage spécifique à la streptavidine est d'environ 20%. Ce dispositif constitue donc un capteur performant, qui peut permettre de s'affranchir des techniques de marquage fluorescent utilisées dans la détection spécifique de protéines.

Il est important de noter ici que malgré la présence d'une couche de polymère adsorbée de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur, les propriétés de conduction du nanotube restent sensibles à un changement d'environnement chimique tel que l'adsorption d'une protéine.

2.8 Systèmes magnétiques à base de SWNTs rapportés dans la littérature à ce jour

De nombreux groupes de recherche se sont intéressés à la fonctionnalisation de nanotubes de carbone par des objets magnétiques pour des applications allant de la catalyse supportée à la microscopie, en passant par la nanoélectronique, l'imagerie cellulaire et la

biomanipulation.^{36,81-85} Nous nous intéressons ici plus particulièrement aux propriétés magnétiques des adduits synthétisés. La majeure partie des études visant à caractériser les composés correspond au greffage de nanoparticules d'oxyde de métaux de transition. On recense un nombre limité d'articles dédiés aux complexes de coordination. Ceci est probablement dû à la difficulté qu'il y a à caractériser des adduits « objets magnétiques-NTs » obtenus à partir de nanotubes renfermant des traces de catalyseur magnétique. De gros objets tels que des nanoparticules renferment une grande quantité de centres paramagnétiques ($S \approx 1000$) et sont par conséquent plus faciles à détecter au milieu d'un signal magnétique de fond qu'un complexe dont le spin est de l'ordre de 1. Des études magnétiques d'adduits à base de complexes ont tout de même été réalisées ; des nanotubes multi paroi diamagnétiques car synthétisés sans catalyseur ont alors été utilisés pour le greffage. A notre connaissance et à cette date, aucune investigation expérimentale de l'interaction entre un complexe magnétique et un SWNTs n'a encore été décrite. Plusieurs études théoriques y sont en revanche consacrées.

2.8.1 Fonctionnalisation par des nanoparticules d'oxydes magnétiques

On distingue deux types de fonctionnalisation par des particules d'oxydes magnétiques : le remplissage de l'intérieur et la couverture à l'extérieur du nanotube. Nous examinons ici les propriétés magnétiques et applications de plusieurs adduits décrits dans la littérature.

2.8.1.1 Remplissage

Pour effectuer un remplissage par des nanoparticules magnétiques, les nanotubes doivent présenter un diamètre assez large, des MWNTs sont donc utilisés. Il existe plusieurs méthodes pour charger les nanotubes. Des MWNTs de gros diamètre (environ 300 nm) peuvent être remplis par capillarité en les immergeant dans un ferrofluide composé de nanoparticules de magnétite (Fig. 2.24).⁸² Alternativement, des MWNTs ont été imprégnés pendant 24 heures par une solution de fer pentacarbonyle ; un recuit de 6 heures à 180°C permet d'obtenir un remplissage et une couverture de particules de maghémite.⁸³ Il a été envisagé d'utiliser les adduits obtenus comme cantilever en microscopie à force magnétique,⁸⁶ agitateurs magnétiques dans des systèmes microfluidiques ou encore valves magnétiques dans des systèmes nanofluidiques.⁸² Une fois suspendus dans un liquide et déposés sur un substrat, ces nanotubes magnétiques suivent les changements de direction d'un champ magnétique externe. Ils peuvent être alignés dans le plan du substrat ou orientés suivant la normale à la

surface. D'après les courbes d'aimantation en fonction du champ, les propriétés magnétiques des adduits sont comparables à celles des nanoparticules seules. Une éventuelle influence du nanotube sur les propriétés magnétiques des nanoparticules n'a pas été mise en évidence.

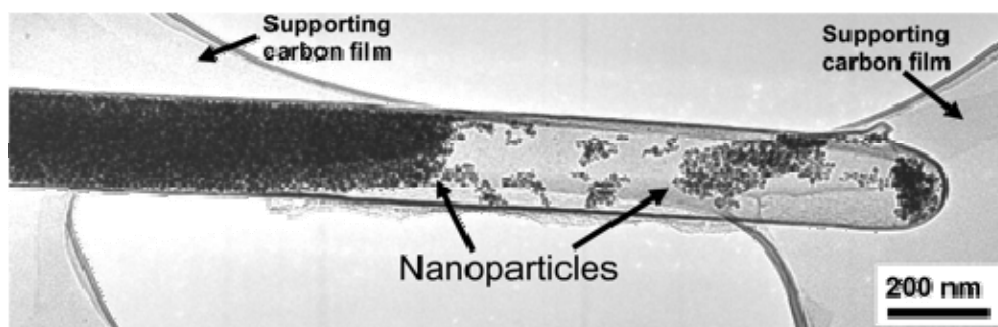


Figure 2.24 : MWNT rempli de particules de magnétite de 10 nm de diamètre.⁸²

2.8.1.2 Couverture

La fonctionnalisation externe de nanotubes multi parois par des nanoparticules d'oxydes a stimulé des groupes de recherche d'horizons divers. Ainsi, des matrices composées de MWNTs recouverts de nanoparticules de magnétite ont été obtenues et constituent des matériaux multifonctionnels magnétiques et conducteurs.⁸⁷ Du fait de leurs exceptionnelles propriétés de conduction électrique et thermique, beaucoup d'études ont été dédiées à la mise en forme de films de nanotubes. Cependant, du fait de l'orientation aléatoire des nanotubes dans ces films, les propriétés de conduction électrique et thermique ne se sont pas révélées aussi bonnes que ce que l'on pouvait espérer connaissant les propriétés d'un nanotube isolé. Il a été suggéré que l'assemblage de nanotubes alignés par un champ magnétique puisse permettre au matériau massif de se rapprocher des propriétés d'un nanotube individuel.⁸⁴ Enfin, la mise en forme de catalyseurs sur des adduits nanotubes-nanoparticules magnétiques permet d'isoler les catalyseurs du milieu réactionnel sous l'action d'un champ magnétique, simplifiant considérablement l'analyse quantitative des espèces formées.⁸¹

Plusieurs protocoles de greffage de nanoparticules d'oxyde de fer ont été proposés dans la littérature. Un procédé consiste à disperser des MWNTs purifiés dans une solution de sel de fer (II) ou de fer (III). L'addition d'ammoniac conduit à la précipitation de particules de magnétite sur les parois des nanotubes. Un recuit sous atmosphère inerte est ensuite éventuellement effectué. Les particules obtenues sont alors de taille plus importante et renferment deux phases : magnétite et maghémite. On peut également greffer des nanoparticules d'oxyde de fer par voie solvothermale. Pour cela, des MWNTs purifiés sont mis en présence d'un précurseur de particule tel que du chlorure de fer(III) ou du ferrocène,

en présence ou non de solvant, dans une enceinte autoclave. Selon la température et le temps de recuit et la composition initiale, on obtient des nanoparticules greffées dont les tailles varient entre 5 et 180 nm.

Les méthodes de purification classiquement employées dans ces protocoles conduisent à des aimantations à saturation de l'ordre de 0.2 emu/g et à des champs coercitifs allant de 0 à 150 Oe à température ambiante. Ce magnétisme résiduel est négligeable devant celui introduit par les particules d'oxyde. Les adduits présentent des aimantations à saturation allant de 10 à 30 emu/g avec des comportements superparamagnétique ou ferromagnétique selon la taille et la phase des particules. L'objectif des articles sur lesquels nous nous appuyons ici était d'introduire un comportement magnétique fonctionnel sur des nanotubes. L'analyse de l'influence des nanotubes sur les propriétés magnétiques des objets greffés sortait donc largement du cadre de ces études. De plus, les nanoparticules magnétiques étant synthétisées in situ durant le greffage, il n'est pas possible d'avoir accès aux propriétés intrinsèques des greffons avant accrochage sur les nanotubes.

Choi et collaborateurs ont étudié les propriétés magnétiques d'un adduit SWNTs-nanoparticules d'oxyde de fer.³⁶ L'obtention de cet adduit n'a pas nécessité de phase de greffage à proprement parler. Les nanotubes utilisés ont été synthétisés par le procédé HiPCO. Le matériau brut de départ était donc composé de nanotubes simple paroi sur lesquels des nanoparticules de fer et d'oxyde de fer étaient accrochées. Les nanotubes bruts ont été dispersés en solution aqueuse à l'aide d'ADN simple brin puis centrifugés sous 16000 g pour ne garder en solution que les nanotubes individuels. Le surnageant a été soumis à un procédé de ségrégation magnétique multiple à l'aide d'un aimant. Des nanotubes enrichis en fer (fonctionnalisés) et appauvris en fer (donc purifiés) ont été récupérés sur l'aimant et en solution respectivement. L'analyse par AFM de l'échantillon de nanotubes enrichis en fer a révélé la présence de nanotubes individuels fonctionnalisés à l'une de leurs extrémités par une nanoparticule de 3 nm de diamètre. Ces nanoparticules sont composées de maghémite. Les aimantations à saturation des nanotubes individuels après centrifugation, purifiés et fonctionnalisés sont de 38, 11 et 56 emu/g respectivement (la température de mesure n'est pas précisée). L'aimantation des nanotubes enrichis en fer est cinq fois supérieure à celle des nanotubes purifiés, ce qui atteste de leur fonctionnalisation effective. Les nanotubes fonctionnalisés présentent un comportement superparamagnétique identique à celui rapporté pour des nanoparticules de maghémite de 2 à 5 nm. Le comportement magnétique de l'adduit est donc dominé par celui des nanoparticules.

2.8.2 Fonctionnalisation par des complexes paramagnétiques

Les systèmes magnétiques à base de complexes et de nanotubes présentent vraisemblablement des propriétés magnétiques plus dépendantes de l'interaction avec le nanotube que les systèmes réalisés à partir d'objets plus gros tels que des nanoparticules. En effet, dans le cas d'un complexe greffé, chaque centre paramagnétique ressent l'effet du nanotube, à la différence d'un atome localisé au centre d'une nanoparticule de 10 nm de diamètre. Plusieurs articles sont dédiés à l'étude expérimentale des propriétés magnétiques d'adduits nanotubes-complexes paramagnétique ; ils mettent en jeu des MWNTs synthétisés sans catalyseur ou sur catalyseur diamagnétique, ce qui permet de détecter sans pollution le signal magnétique lié aux complexes greffés. On recense également quelques articles théoriques dédiés à l'investigation du couplage entre un ou des centres paramagnétiques et un SWNT.

2.8.2.1 Etude expérimentale d'adduits MWNT-complexes paramagnétiques

He et collaborateurs ont décrit la fonctionnalisation de MWNTs diamagnétiques par des complexes de métaux de transition ou de lanthanides, soit par coordination directe sur des carboxylates introduits en surface des nanotubes par traitement avec un acide fort et oxydant,^{48,88} soit par interaction non covalente entre un ligand conjugué et le système π du nanotube.⁸⁹ Les adduits formés présentent tous un comportement ferromagnétique au dessous d'une certaine température, avec un champ coercitif de l'ordre de 150 à 205 Oe à 5K. Les courbes de χT en fonction de la température ne présentent pas des allures classiques de composés ferromagnétiques. La nature des interactions mises en jeu n'est pas clairement élucidée.

2.8.2.2 Etude théorique du couplage SWNT-complexe paramagnétique

Du fait d'un fort engouement pour la spintronique, plusieurs groupes ont étudié théoriquement l'interaction entre un adatome magnétique et un SWNT sur lequel il est adsorbé.⁹⁰⁻⁹³ Notamment, Yagi et collaborateurs ont montré que la chimisorption d'un atome de fer, de nickel ou de cobalt sur un SWNT abaisse le moment magnétique du centre métallique par rapport à celui de l'atome isolé.⁹² Les électrons 4s de l'atome isolé sont transférés dans les orbitales 3d après interaction avec le nanotube, ce qui compense partiellement le moment magnétique. Tout se passe comme s'il y avait eu coordination du métal par le système π du nanotube. Le diagramme de bande électronique du nanotube, et plus

particulièrement son niveau de Fermi, est lui aussi affecté par l'adsorption du métal de transition sur sa paroi. Un nanotube métallique peut devenir semi-métallique par adsorption de l'un de ces atomes. De manière plus intéressante du point de vue des applications en spintronique, la coordination d'un atome de cobalt fait passer un SWNT (4,4) de métallique à métallique pour les spins up et semi-métallique pour les spins down. Ces informations sont d'une importance cruciale pour ce que nous nous sommes fixé comme objectif. Elles montrent qu'il existe une réelle communication électronique et magnétique entre un centre paramagnétique adsorbé et les électrons de conduction du SWNT.

Ruiz et collaborateurs se sont intéressés à un système plus complexe, constitué de deux centres fer (III) connectés par un SWNT, coordonnés de part et d'autre via des carboxylates terminaux.⁹⁴ Les couplages magnétiques de ces deux centres à travers un nanotube de longueur variable et de chiralité variable ont été estimés par des calculs DFT. Il ressort de cette étude que les deux centres fer (III) sont couplés antiferromagnétiquement quelque soit la distance, avec des constantes de couplage très importantes (de l'ordre de -200 cm^{-1}) eut égard aux distances les séparant (de l'ordre de 25 \AA). Le couplage est d'autant plus fort que l'hybridation entre les orbitales 3d des métaux et celles du nanotube est grande. Les constantes de couplage sont donc plus importantes pour un Fe^{III} que pour un Mn^{II} . L'interaction est également plus forte lorsque les deux centres sont connectés par un nanotube métallique que par un nanotube semi-conducteur. Cette étude révèle qu'en plus d'une interaction entre centres magnétiques greffés et nanotube, il existe une communication entre les centres magnétiques *via* le nanotube.

2.9 Stratégies de greffage magnétique développées au cours de ce travail

2.9.1 Quelques réflexions

Nous avons vu précédemment que pour obtenir des composites à base de nanotubes, il faut maîtriser deux étapes : la purification et la fonctionnalisation. Ces deux étapes doivent être réalisées en tenant compte des critères relatifs aux objectifs de dispositifs électroniques à base de matériaux magnétiques que nous nous sommes fixés au chapitre 1. Nous discuterons en détail de la méthode de purification au chapitre 4. Nous nous focalisons donc ici sur les méthodes de fonctionnalisation.

Les nanotubes doivent pouvoir être intégrés dans des dispositifs électroniques, leurs propriétés de conduction doivent pour cela être préservées. La fonctionnalisation doit donc

ménager le nuage π des nanotubes, c'est pourquoi nous avons exclu les méthodes de fonctionnalisation covalente. En effet, ces méthodes introduisent des carbones sp^3 de surface qui constituent des défauts susceptibles de diffuser les électrons de conduction.

Afin d'étudier l'influence d'un objet magnétique sur les propriétés de transport d'un nanotube, il est préférable que le couplage magnétique entre cet objet et les électrons π du nanotube soit le plus fort possible. Nous avons vu plus haut que les propriétés électriques d'un nanotube recouvert de polymère ressentaient l'effet de l'adsorption d'une protéine, et ce malgré la couche interfaciale les séparant. Pourtant, il semble raisonnable de penser que le couplage magnétique entre un centre magnétique et les électrons de conduction du nanotube à travers une matrice organique désorganisée soit très faible car essentiellement de nature dipolaire. Nous avons donc également exclu les méthodes de fonctionnalisation basées sur l'enrobage préalable du nanotube par un polymère, malgré la considérable versatilité de ces méthodes et les nombreuses opportunités de greffage qu'elles offrent. Nous avons choisi nos systèmes cibles de manière à ce que le contact entre les centres magnétiques et le nanotube soit le plus étroit possible.

Enfin, nous nous sommes focalisés sur le greffage d'objets dont les propriétés magnétiques étaient bien connues au laboratoire, ceci afin de faciliter l'interprétation des propriétés magnétiques des adduits formés.

2.9.2 Greffage de polyoxométalates magnétiques

Les polyoxométalates constituent une famille de composés inorganiques s'apparentant à des oxydes moléculaires aux propriétés extrêmement variées. Leurs applications comprennent la catalyse, la luminescence, la bistabilité photo ou électro-induite et le magnétisme moléculaire.⁹⁵⁻⁹⁹ Le greffage de MWNTs par le polyoxométalate diamagnétique HPW (acide phosphotungstique) a été décrit par deux groupes en 2006. En général, le greffage non-covalent sur nanotubes est d'autant plus efficace que le diamètre du tube est grand, c'est-à-dire que la surface se rapproche d'un plan graphitique.³⁹ Les MWNTs présentent couramment des diamètres de l'ordre de 30 nm et se prêtent donc bien aux greffages non covalents, notamment de polyoxométalates. Le greffage de polyoxométalate sur nanotubes mono paroi n'ayant à notre connaissance pas encore été décrit, nous nous sommes intéressés à sa faisabilité. Depuis 9 ans, le laboratoire entretient une collaboration avec le docteur Pierre Mialane dédiée à l'étude de polyoxométalates magnétiques. Nous avons étendue cette collaboration à l'étude du greffage de polyoxométalates magnétiques sur SWNTs, qui sera décrite dans le chapitre 5.

2.9.3 Greffage d'un analogue du Bleu de Prusse

De nombreux groupes se sont intéressés à la fonctionnalisation de nanotubes simple et multi parois par le bleu de Prusse, principalement pour des applications en catalyse supportée. Au laboratoire, au sein de l'équipe Nanosystèmes Magnétiques, le groupe du docteur Laure Catala étudie la stabilisation colloïdale et les propriétés magnétiques de nanoparticules d'analogues du bleu de Prusse.¹⁰⁰⁻¹⁰² Certaines de ces nanoparticules présentent un comportement superparamagnétique et manifestent le phénomène de blocage de l'aimantation à basse température. La compréhension complète des facteurs à l'origine de la modulation des températures de blocage ou de la relaxation de l'aimantation nécessiterait idéalement de pouvoir s'affranchir des interactions inter-objets. Ces nanoparticules constituent donc des candidats de choix à l'étude par nanosquid des propriétés magnétiques. Leurs morphologies sont idéales pour des premières études. En effet, elles présentent des dimensions réduites (quelques nm) adaptées au greffage sur SWNTs. De plus, bien que la détection d'un objet nanométrique par le nanosquid constitue un challenge, ces nanoparticules contiennent une quantité de spins de l'ordre du millier dont le signal est bien plus facile à mesurer que celui d'un objet paramagnétique moléculaire. Nous nous sommes donc intéressés au greffage sur SWNTs de nanoparticules superparamagnétiques de l'analogue CsNiCr du bleu de Prusse développées au laboratoire. Les résultats de cette étude seront présentés au chapitre 6.

2.9.4 Greffage de complexes par π -stacking

A priori, la situation la plus favorable pour obtenir une communication électronique et magnétique maximum entre le greffon et le nanotube implique une coordination directe du centre métallique par le nanotube. Nous écartons pourtant les méthodes de fonctionnalisation par coordination via les carboxylates de surface, au même titre que les méthodes de fonctionnalisation covalente. En effet, l'obtention d'une forte concentration surfacique de complexes greffés nécessite une forte concentration de carboxylate de surface, menant d'après la littérature à la perte des propriétés de conduction à l'origine même de l'emploi des nanotubes. Cependant, d'après les études théoriques mentionnées plus haut, la coordination directe d'un complexe reste possible. Le nanotube peut lui aussi jouer le rôle de ligand, de manière analogue à un anion cyclopentadiényl par exemple. Pour atteindre une forte concentration surfacique de complexes greffés, il est envisageable de rajouter une force motrice supplémentaire à la réaction d'adhésion du complexe sur le nanotube. Comme nous l'avons vu plus haut, le pyrène constitue un groupement fonctionnel s'accrochant solidement

à la paroi des SWNTs, permettant d'y ancrer des nano-objets assez lourds, tels que des nanoparticules d'or. Nous avons donc essayé d'intégrer ce motif dans la sphère de coordination de complexes paramagnétiques plans carré de type sal-o-phen, afin qu'il les ancre solidement et au plus près du nuage de conduction du nanotube. Ce travail sera présenté au chapitre 7.

- (1) Chen, R. J.; Bangsaruntip, S.; Drouvalakis, K. A.; Kam, N. W. S.; Shim, M.; Li, Y. M.; Kim, W.; Utz, P. J.; Dai, H. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**, *100*, 4984-4989.
- (2) Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C. W.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K. J.; Dai, H. J. *Science* **2000**, *287*, 622-625.
- (3) Staii, C.; Johnson, A. T. *Nano Letters* **2005**, *5*, 1774-1778.
- (4) Zhu, L. D.; Zhai, J. L.; Guo, Y. N.; Tian, C. Y.; Yang, R. L. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1842-1846.
- (5) Hecht, D. S.; Ramirez, R. J. A.; Briman, M.; Artukovic, E.; Chichak, K. S.; Stoddart, J. F.; Gruner, G. *Nano Letters* **2006**, *6*, 2031-2036.
- (6) Hasobe, T.; Fukuzumi, S.; Kamat, P. V. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 25477-25484.
- (7) Burghard, M. *Surface Science Reports* **2005**, *58*, 1-109.
- (8) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Hofmann, M. *Vibrational Spectroscopy* **2007**, *45*, 71-81.
- (9) Samsonidze, G. G.; Saito, R.; Kobayashi, N.; Gruneis, A.; Jiang, J.; Jorio, A.; Chou, S. G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 5703-5705.
- (10) O'Connell, M. J. *Taylor & Francis* **2006**.
- (11) Son, H.; Reina, A.; Samsonidze, G. G.; Saito, R.; Jorio, A.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. *Physical Review B* **2006**, *74*, -.
- (12) Gavillet, J. *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie* **2001**.
- (13) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, *364*, 737-737.
- (14) Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; Devries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature* **1993**, *363*, 605-607.
- (15) Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1995**, *243*, 49-54.
- (16) Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H. J.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C. H.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. *Science* **1996**, *273*, 483-487.
- (17) Dai, H. J.; Rinzler, A. G.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1996**, *260*, 471-475.
- (18) Rinzler, A. G.; Liu, J.; Dai, H.; Nikolaev, P.; Huffman, C. B.; Rodriguez-Macias, F. J.; Boul, P. J.; Lu, A. H.; Heymann, D.; Colbert, D. T.; Lee, R. S.; Fischer, J. E.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Smalley, R. E. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **1998**, *67*, 29-37.
- (19) Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Krishnan, A.; Treacy, M. M. J. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 611-+.
- (20) Dillon, A. C.; Gennett, T.; Jones, K. M.; Alleman, J. L.; Parilla, P. A.; Heben, M. J. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1354-1358.

- (21) Hu, H.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 13838-13842.
- (22) Zhang, M.; Yudasaka, M.; Iijima, S. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 149-153.
- (23) Tchoul, M. N.; Ford, W. T.; Lolli, G.; Resasco, D. E.; Arepalli, S. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 5765-5772.
- (24) Salzmann, C. G.; Llewellyn, S. A.; Tobias, G.; Ward, M. A. H.; Huh, Y.; Green, M. L. H. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 883-+.
- (25) Wiltshire, J. G.; Khlobystov, A. N.; Li, L. J.; Lyapin, S. G.; Briggs, G. A. D.; Nicholas, R. J. *Chemical Physics Letters* **2004**, *386*, 239-243.
- (26) Johnston, D. E.; Islam, M. F.; Yodh, A. G.; Johnson, A. T. *Nature Materials* **2005**, *4*, 589-592.
- (27) Feng, Y. C.; Zhou, G. M.; Wang, G. P.; Qu, M. Z.; Yu, Z. L. *Chemical Physics Letters* **2003**, *375*, 645-648.
- (28) Zhou, O.; Shimoda, H.; Gao, B.; Oh, S. J.; Fleming, L.; Yue, G. Z. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 1045-1053.
- (29) Wang, Y. H.; Shan, H. W.; Hauge, R. H.; Pasquali, M.; Smalley, R. E. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 1249-1252.
- (30) Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J. *Nature* **1997**, *386*, 377-379.
- (31) Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L.; Hauge, R. H. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 1157-1161.
- (32) Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Huang, A. Y.; Willis, P. A.; Bronikowski, M. J.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8297-8301.
- (33) Xu, Y. Q.; Peng, H. Q.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. *Nano Letters* **2005**, *5*, 163-168.
- (34) Harutyunyan, A. R.; Pradhan, B. K.; Chang, J. P.; Chen, G. G.; Eklund, P. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 8671-8675.
- (35) Vazquez, E.; Georgakilas, V.; Prato, M. *Chemical Communications* **2002**, 2308-2309.
- (36) Choi, J. H.; Nguyen, F. T.; Barone, P. W.; Heller, D. A.; Moll, A. E.; Patel, D.; Boppart, S. A.; Strano, M. S. *Nano Letters* **2007**, *7*, 861-867.
- (37) Kang, J. H.; Park, J. K. *Small* **2007**, *3*, 1784-1791.
- (38) Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 1105-1136.
- (39) Britz, D. A.; Khlobystov, A. N. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 637-659.
- (40) Mickelson, E. T.; Chiang, I. W.; Zimmerman, J. L.; Boul, P. J.; Lozano, J.; Liu, J.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 4318-4322.
- (41) Chen, S. M.; Shen, W. M.; Wu, G. Z.; Chen, D. Y.; Jiang, M. *Chemical Physics Letters* **2005**, *402*, 312-317.
- (42) Wu, W.; Zhang, S.; Li, Y.; Li, J. X.; Liu, L. Q.; Qin, Y. J.; Guo, Z. X.; Dai, L. M.; Ye, C.; Zhu, D. B. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6286-6288.
- (43) Blake, R.; Gun'ko, Y. K.; Coleman, J.; Cadek, M.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Blau, W. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10226-10227.
- (44) Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1215-1218.
- (45) Umek, P.; Seo, J. W.; Hernadi, K.; Mrzel, A.; Pechy, P.; Mihailovic, D. D.; Forro, L. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 4751-4755.

- (46) Delgado, J. L.; de la Cruz, P.; Langa, F.; Urbina, A.; Casado, J.; Navarrete, J. T. L. *Chemical Communications* **2004**, 1734-1735.
- (47) Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 1105-1113.
- (48) He, B. J.; Wang, M.; Sun, W. L.; Shen, Z. Q. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *95*, 289-293.
- (49) Banerjee, S.; Wong, S. S. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8940-8948.
- (50) Hemraj-Benny, T.; Banerjee, S.; Wong, S. S. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1855-1863.
- (51) Banerjee, S.; Wong, S. S. *Nano Letters* **2002**, *2*, 49-53.
- (52) Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Schmidt, J.; Talmon, Y. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1379-1382.
- (53) Strano, M. S.; Huffman, C. B.; Moore, V. C.; O'Connell, M. J.; Haroz, E. H.; Hubbard, J.; Miller, M.; Rialon, K.; Kittrell, C.; Ramesh, S.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 6979-6985.
- (54) Islam, M. F.; Rojas, E.; Bergey, D. M.; Johnson, A. T.; Yodh, A. G. *Nano Letters* **2003**, *3*, 269-273.
- (55) Carrillo, A.; Swartz, J. A.; Gamba, J. M.; Kane, R. S.; Chakrapani, N.; Wei, B. Q.; Ajayan, P. M. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1437-1440.
- (56) O'Connell, M. J.; Boul, P.; Ericson, L. M.; Huffman, C.; Wang, Y. H.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J.; Ausman, K. D.; Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **2001**, *342*, 265-271.
- (57) Star, A.; Stoddart, J. F.; Steuerman, D.; Diehl, M.; Boukai, A.; Wong, E. W.; Yang, X.; Chung, S. W.; Choi, H.; Heath, J. R. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 1721-1725.
- (58) Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; Mclean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N. G. *Nature Materials* **2003**, *2*, 338-342.
- (59) Kam, N. W. S.; O'Connell, M.; Wisdom, J. A.; Dai, H. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*, 11600-11605.
- (60) Correa-Duarte, M. A.; Liz-Marzan, L. M. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 22-25.
- (61) Star, A.; Han, T. R.; Gabriel, J. C. P.; Bradley, K.; Gruner, G. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1421-1423.
- (62) Gomez, F. J.; Chen, R. J.; Wang, D. W.; Waymouth, R. M.; Dai, H. J. *Chemical Communications* **2003**, 190-191.
- (63) Nakashima, N.; Tomonari, Y.; Murakami, H. *Chemistry Letters* **2002**, 638-639.
- (64) Liu, L.; Wang, T. X.; Li, J. X.; Guo, Z. X.; Dai, L. M.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Chemical Physics Letters* **2003**, *367*, 747-752.
- (65) Fernando, K. A. S.; Lin, Y.; Wang, W.; Kumar, S.; Zhou, B.; Xie, S. Y.; Cureton, L. T.; Sun, Y. P. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10234-10235.
- (66) Guldi, D. M.; Menna, E.; Maggini, M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Campidelli, S.; Prato, M.; Rahman, G. M. A.; Schergna, S. *Chemistry-a European Journal* **2006**, *12*, 3975-3983.
- (67) Chen, R. J.; Zhang, Y. G.; Wang, D. W.; Dai, H. J. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 3838-3839.
- (68) Li, H. P.; Zhou, B.; Lin, Y.; Gu, L. R.; Wang, W.; Fernando, K. A. S.; Kumar, S.; Allard, L. F.; Sun, Y. P. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1014-1015.

- (69) Wang, X. B.; Liu, Y. Q.; Qiu, W. F.; Zhu, D. B. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 1636-1639.
- (70) Fei, B.; Lu, H. F.; Hu, Z. G.; Xin, J. H. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1589-1593.
- (71) Pan, D. W.; Chen, J. H.; Tao, W. Y.; Nie, L. H.; Yao, S. Z. *Langmuir* **2006**, *22*, 5872-5876.
- (72) Gall, R. D.; Hill, C. L.; Walker, J. E. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 2523-2527.
- (73) Schwegler, M. A.; Vinke, P.; Vandereijk, M.; Vanbekkum, H. *Applied Catalysis a-General* **1992**, *80*, 41-57.
- (74) Zhang, Y. J.; Wen, Y.; Liu, Y.; Li, D.; Li, J. H. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6*, 1180-1184.
- (75) Li, Z. F.; Chen, J. H.; Li, W.; Chen, K.; Nie, L. H.; Yao, S. Z. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *603*, 59-66.
- (76) Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H. R.; Hertel, T.; Avouris, P. *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 2447-2449.
- (77) Appenzeller, J.; Knoch, J.; Derycke, V.; Martel, R.; Wind, S.; Avouris, P. *Physical Review Letters* **2002**, *89*, -.
- (78) Chen, R. J.; Choi, H. C.; Bangsaruntip, S.; Yenilmez, E.; Tang, X. W.; Wang, Q.; Chang, Y. L.; Dai, H. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 1563-1568.
- (79) Goldoni, A.; Larciprete, R.; Petaccia, L.; Lizzit, S. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11329-11333.
- (80) Pengfei, Q. F.; Vermesh, O.; Grecu, M.; Javey, A.; Wang, O.; Dai, H. J.; Peng, S.; Cho, K. J. *Nano Letters* **2003**, *3*, 347-351.
- (81) Wang, S.; Bao, H. M.; Yang, P. Y.; Chen, G. *Analytica Chimica Acta* **2008**, *612*, 182-189.
- (82) Korneva, G.; Ye, H. H.; Gogotsi, Y.; Halverson, D.; Friedman, G.; Bradley, J. C.; Kornev, K. G. *Nano Letters* **2005**, *5*, 879-884.
- (83) Tan, F. Y.; Fan, X. B.; Zhang, G. L.; Zhang, F. B. *Materials Letters* **2007**, *61*, 1805-1808.
- (84) Correa-Duarte, M. A.; Grzelczak, M.; Salgueirino-Maceira, V.; Giersig, M.; Liz-Marzan, L. M.; Farle, M.; Sieradzki, K.; Diaz, R. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 19060-19063.
- (85) Gao, C.; Li, W. W.; Morimoto, H.; Nagaoka, Y.; Maekawa, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 7213-7220.
- (86) Winkler, A.; Muhl, T.; Menzel, S.; Kozhuharova-Koseva, R.; Hampel, S.; Leonhardt, A.; Buchner, B. *Journal of Applied Physics* **2006**, *99*, -.
- (87) Jiang, L. Q.; Gao, L. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2848-2853.
- (88) He, B. J.; Sun, W. L.; Wang, M.; Shen, Z. Q. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *95*, 202-205.
- (89) He, B. J.; Sun, W. L.; Wang, M.; Shen, Z. Q. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *87*, 222-226.
- (90) Durgun, E.; Dag, S.; Bagci, V. M. K.; Gulseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S. *Physical Review B* **2003**, *67*, -.
- (91) Yuan, S. J.; Kong, Y.; Wen, F. S.; Li, F. S. *Computational Materials Science* **2008**, *42*, 83-89.
- (92) Yagi, Y.; Briere, T. M.; Sluiter, M. H. F.; Kumar, V.; Farajian, A. A.; Kawazoe, Y. *Physical Review B* **2004**, *69*, -.
- (93) Fagan, S. B.; Mota, R.; da Silva, A. J. R.; Fazzio, A. *Physical Review B* **2003**, *67*, -.
- (94) Ruiz, E.; Nunzi, F.; Alvarez, S. *Nano Letters* **2006**, *6*, 380-384.

- (95) Keita, B.; Nadjo, L. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2007**, *262*, 190-215.
- (96) Yamase, T.; Naruke, H. *Coordination Chemistry Reviews* **1991**, *111*, 83-90.
- (97) Zhang, H.; Duan, L. Y.; Lan, Y.; Wang, E. B.; Hu, C. W. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 8053-8058.
- (98) Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. J. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 273-296.
- (99) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *195*, 361-394.
- (100) Catala, L.; Gloter, A.; Stephan, O.; Rogez, G.; Mallah, T. *Chemical Communications* **2006**, 1018-1020.
- (101) Catala, L.; Gacoin, T.; Boilot, J. P.; Riviere, E.; Paulsen, C.; Lhotel, E.; Mallah, T. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 826-+.
- (102) Brinzei, D.; Catala, L.; Louvain, N.; Rogez, G.; Stephan, O.; Gloter, A.; Mallah, T. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2593-2599.

Chapitre troisième : Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous donnons une brève description des différentes techniques expérimentales utilisées aux chapitres 4, 5, 6 et 7 et les conditions expérimentales d'acquisition des données.

3.1 Spectroscopie électronique de perte d'énergie (EELS)

En EELS, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électron d'énergie cinétique bien définie. Parmi ces électrons incidents, certains vont subir des processus de diffusion inélastique par interaction avec l'échantillon. L'énergie perdue est mesurée et interprétée en termes du type d'interaction l'ayant causée. Ces interactions peuvent être des transitions vibrationnelles, des transitions électroniques, des excitations de modes plasmon ou encore des éjections d'électrons provenant des niveaux électroniques de cœur du matériau analysé. Par exemple, lors du bombardement d'un matériau carboné, une fraction importante des électrons collectés enregistre une perte d'énergie de 285 eV, correspondant à l'énergie nécessaire pour arracher un électron de l'orbitale 1s d'un atome de carbone. Nous utilisons cette technique aux chapitres 4, 5 et 6 pour analyser la composition de nos échantillons de nanotubes. Les spectres ont été enregistrés lors de l'acquisition des images de microscopie électronique, directement dans le microscope équipé d'un spectromètre à électron.

3.2 Diffraction des rayons X¹

Nous présentons au chapitre 4 une étude par diffraction des rayons X de la purification des nanotubes. Cette technique nous a permis d'identifier les phases de résidus de catalyseurs présentes dans les échantillons et également d'étudier le degré d'organisation au sein des fagots de nanotubes purifiés. Les phases métalliques apparaissent généralement pour des valeurs de Q supérieures à 2 \AA^{-1} . Pour un réseau hexagonal de nanotubes d'environ 1 nm de diamètre, on s'attend à des valeurs de Q plus petites car les distances inter-réticulaires sont plus grandes. Pour obtenir des diagrammes clairs, les supports d'échantillons ne doivent pas présenter de pics de diffraction intrinsèques dans ces zones. La gamme de pics de diffraction attendus étant très large, deux conditionnements ont été choisis, qui permettent d'étudier les zones relatives aux catalyseurs et au réseau de nanotubes séparément. Pour l'étude des différentes phases métalliques, les échantillons ont été disposés dans des capillaires en verre, ne présentant pas de signal de diffraction au-delà de 2.5 \AA^{-1} . L'étude des fagots de nanotubes a été effectuée en conditionnant les échantillons en enveloppe d'aluminium, ne présentant pas de pic de diffraction au dessous de 2.5 \AA^{-1} .

3.3 Spectroscopie Raman

3.3.1 Principe de la technique

3.3.1.1 Raman résonnant

Quand une molécule est irradiée par une radiation électromagnétique, celle-ci peut être absorbée si son énergie correspond à la différence d'énergie entre deux états de la molécule.² Si ce n'est pas le cas, la radiation sera soit transmise soit diffusée par l'échantillon. L'intensité de la radiation diffusée est reliée à la longueur d'onde par $I \propto \lambda^{-4}$. Raman a montré expérimentalement qu'une fraction de la radiation diffusée présente une énergie soit supérieure soit inférieure à la radiation incidente. Cet effet porte son nom ; les radiations diffusées d'énergie inférieure ou supérieure à la radiation incidente sont appelées raies Stokes et anti-Stokes respectivement.

Pour observer distinctement l'effet Raman, la radiation incidente doit être hautement monochromatique. De plus, la diffusion Raman étant un processus de très faible intensité, elle doit être très intense. On utilise de ce fait un laser comme source de radiation incidente. L'intensité Raman peut-être très fortement augmentée en utilisant une radiation dont l'énergie coïncide avec une transition électronique. La technique porte alors le nom de Raman résonnant. Généralement, seuls quelques modes vibrationnels contribuent au spectre résultant.

3.3.1.2 Raman résonnant appliqué aux nanotubes

Nous avons vu au chapitre 2 que la structure de bande des nanotubes présentait des pics de densités d'états, appelés singularités de Van Hoves. Il est possible d'effectuer du Raman résonnant en irradiant dans les transitions inter-singularités de Van Hoves. Du fait de la très grande densité d'états au voisinages de ces pics, les sections efficaces de diffusion Raman des nanotubes sont environ 10 000 fois supérieures à celles de molécules organiques. Ceci permet notamment de sonder en Raman résonnant un nanotube unique.³

3.3.2 Allure des spectres Raman de nanotubes

Les spectres Raman de nanotubes uniques à une fréquence de résonance électronique donnée présentent quatre principaux modes (Fig. 3.1a). Le mode RBM (radial breathing mode) est situé entre 100 et 350 cm^{-1} environ et correspond à une vibration de dilatation radiale (ou respiration) du nanotube autour de son axe. Le nombre d'onde de ce mode est fonction du diamètre et de l'angle chiral (ou de manière équivalente, des indices (n, m)) du

nanotube considéré. Le mode D est situé à environ 1350 cm^{-1} et est significatif d'une rupture de symétrie translationnelle du nanotube. Le mode G est composé de deux bandes appelées G^+ et G^- , centrées à 1590 et 1560 cm^{-1} et correspondant à des vibrations d'élongation selon l'axe du nanotube et selon sa circonférence respectivement. Enfin, le mode G' apparaît à 2600 cm^{-1} et correspond à un processus de résonance multiple. Son interprétation étant moins courante dans la littérature, nous ne l'avons pas considéré dans nos études par Raman. Chacun de ces modes présente un profil de type lorentzien sauf le mode G^- des nanotubes métalliques, qui peut être simulé par un profil asymétrique de type Breit-Wigner-Fano (Fig. 3.1b).

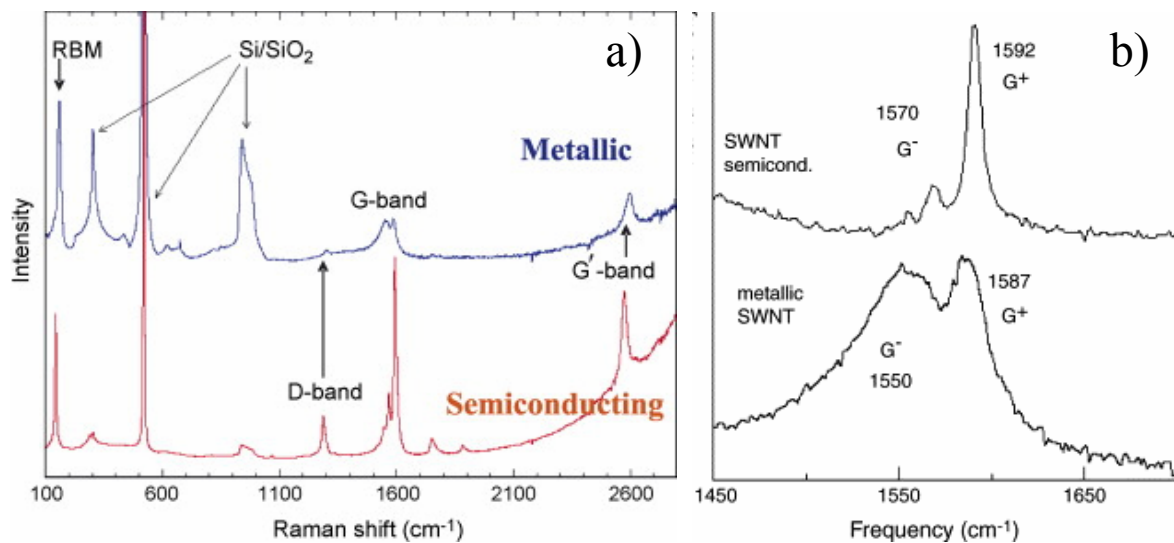


Figure 3.1 : a) spectres Raman de nanotubes métallique et semiconducteur isolés sur une surface de silicium, présentant les quatre principaux modes RBM, D, G (G^- et G^+) et G' . b) Profils comparés des modes G^- d'un nanotube métallique et d'un nanotube semiconducteur isolés sur une surface de silicium.^{4,5}

A une fréquence donnée, les spectres d'échantillons de nanotubes en phase solide résultent en première approximation de la superposition des spectres individuels des nanotubes dont une transition inter-singularité de Van Hoves est proche en énergie de la radiation incidente ou de la radiation émise. La région du mode RBM contient alors plusieurs pics correspondant aux différents nanotubes de l'indice (n, m) résonant dans l'échantillon. Nous avons vu au chapitre 2 que les énergies des transitions inter-singularités de Van Hoves de chaque nanotube pouvaient être calculées avec précision par le modèle « extended tight binding ». Ce modèle permet également de calculer le nombre d'onde du mode RBM du nanotube considéré. Les énergies des transitions inter singularités en fonction du nombre d'onde de la vibration RBM sont regroupées dans des courbes de Kataura de forme similaire à celles que nous avons rencontrées au chapitre 2 (Fig. 3.2).⁶

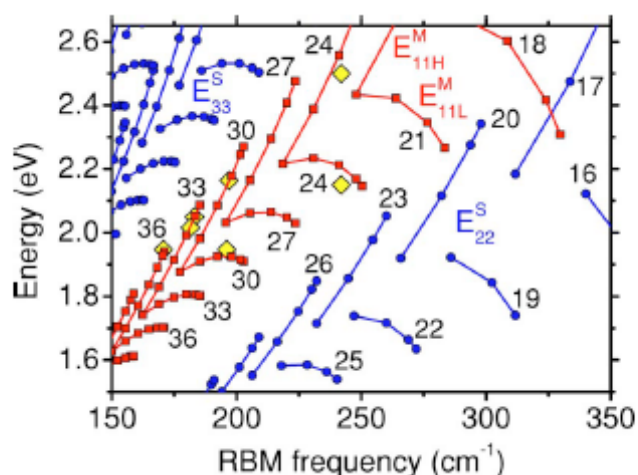


Figure 3.2 : Courbes de Kataura calculées par le modèle « extended tight binding + many body effects » représentant l'énergie des transitions inter singularités de Van Hoves en fonction du nombre d'onde du mode RBM.⁶ Les points rouges et bleus représentent les nanotubes métalliques et semiconducteurs respectivement. Les nombres entiers juxtaposés aux portions de courbes indiquent la valeur du paramètre a de la relation $2n + m = a$ caractérisant la famille de nanotubes considérée.

Sur ces courbes, chaque point correspond à un unique nanotube de chiralité (n,m) . Des familles de nanotubes dont l'évolution de l'énergie de la transition électronique en fonction de l'énergie du mode RBM est continue apparaissent. Elles sont caractérisées par la relation $2n + m = a$, où a est un paramètre entier. Connaissant ce paramètre pour chaque branche et sachant que l'énergie du mode RBM diminue lorsque le diamètre augmente, on peut assigner à chaque nanotube de chiralité (n,m) une énergie vibrationnelle pour le mode RBM et une énergie de résonance électronique.

Grâce à ces courbes, il est donc possible d'indexer en terme de chiralité (n,m) les pics RBM d'un spectre Raman acquis sur un ensemble de nanotubes. En enregistrant les spectres sur une large gamme d'énergie de résonance électronique (i.e., en variant la fréquence de la radiation laser), on peut recenser les différentes chiralités présentes dans l'échantillon. Ce type d'étude permet notamment d'étudier l'influence des paramètres de synthèses des nanotubes sur leur distribution en diamètre, en angle chiral ou en type de propriétés électroniques.^{7,8}

3.3.3 Méthode d'interprétation de nos études Raman

Afin de caractériser l'influence de la procédure de purification et des différents greffages sur la distribution en chiralité des nanotubes, nous avons effectué plusieurs analyses Raman multifréquence. Nous détaillons ici la procédure que nous avons suivie pour interpréter ces spectres et obtenir des informations sur les distributions en chiralité de chaque échantillon.

Les spectres ont été enregistrés sur des échantillons de nanotubes supportés sur des membranes PTFE ou polycarbonate, d'épaisseur apparemment homogène. Pour chaque échantillon, deux spectres ont été enregistrés en deux points distincts afin de représenter plus fidèlement la population de nanotubes et de niveler les différences d'épaisseurs.

Aux conditions expérimentales où nous avons travaillé, l'intensité Raman dépend linéairement de la puissance de la radiation incidente et du temps d'acquisition. Les spectres ont donc été normalisés en divisant l'intensité par la puissance d'irradiation et le temps d'acquisition.

Les modes RBM ont été simulés à l'aide du logiciel PeakFit, en utilisant des fonctions lorentziennes caractérisées par des largeurs de raie comprises entre 7 et 10 cm^{-1} selon la fréquence d'irradiation laser. Chaque pic RBM obtenu est associé à une intensité Raman égale à l'aire du pic lorentzien correspondant.

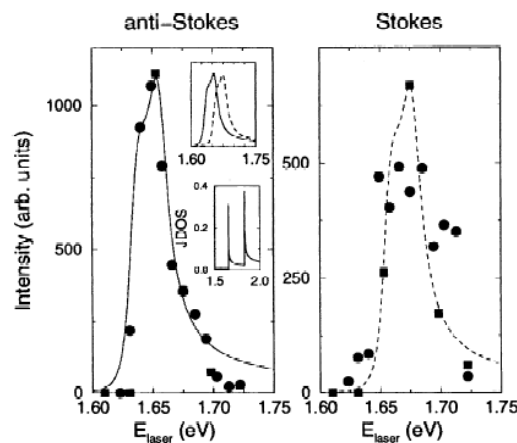


Figure 3.3 : Intensité Raman en fonction de l'énergie de la radiation laser incidente, pour le mode RBM ($\omega = 178 \text{ cm}^{-1}$) dans les domaines des diffusions Stokes et anti-Stokes d'un nanotube (18,0) isolé. Les cercles et les carrés représentent deux séries de mesures effectuées au sein d'un même échantillon. Les lignes continues matérialisent les fenêtres de résonance accessibles autour de la transition électronique $E_{11} = 1.655 \text{ eV}$.³

A l'aide des courbes de Kataura de la figure 3.2, nous avons indexé chaque pic RBM. A l'issue de ce procédé, nous obtenons une liste de nanotubes d'indices (n, m) associés à des intensités Raman permettant d'estimer les différentes chiralités présentes dans l'échantillon. Ces intensités relatives ne sont pas directement représentatives des concentrations relatives des différentes chiralités dans l'échantillon. En effet, l'intensité Raman est proportionnelle à la section efficace de diffusion et à la concentration des diffuseurs. Cependant, à une énergie d'irradiation laser donnée, les sections efficaces des nanotubes de chiralités différentes ne sont pas équivalentes. Pour un nanotube d'indice (n,m) donné, il est possible de calculer l'intensité Raman d'un mode de vibration (RBM par exemple) pour une énergie d'irradiation laser située au voisinage d'une transition électronique inter singularités de Van Hoves (Fig. 3.3). Ce calcul donne une estimation de la fenêtre de résonance accessible pour observer le mode de vibration. On constate que l'intensité Raman diminue d'un ordre de grandeur lorsque l'énergie de la radiation laser s'écarte de 50 meV de l'énergie de la transition électronique. L'intensité Raman maximale n'est observée que si l'énergie de la radiation laser est parfaitement ajustée à la transition électronique. De plus, les maxima d'intensité Raman varient d'un nanotube à l'autre. Ainsi, pour une distribution de nanotubes de chiralités différentes, les intensités relatives des pics RBM, à une énergie laser donnée, sont le reflet non seulement des concentrations relatives des différents nanotubes mais aussi de l'adéquation de l'énergie irradiation avec la transition électronique la plus proche pour chaque chiralité.

Pour pouvoir déterminer les concentrations relatives de chaque chiralité, il faut connaître la section efficace de diffusion Raman de chaque nanotube pour chaque énergie d'irradiation utilisée. Par manque de temps, nous n'avons pas pu disposer de ces données. Nous n'avons donc pas déterminé quantitativement les distributions de nanotubes de nos échantillons. Néanmoins, l'étude de l'évolution des intensités relatives des différentes chiralités au cours d'un traitement chimique permet de tirer des conclusions qualitatives sur des éventuelles sélections en diamètre, en angle chiral ou en type de propriétés électroniques induites par la réaction considérée.

3.4 Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Nous rappelons ici brièvement le principe de la RPE des espèces de spin $\frac{1}{2}$. Notamment, nous définissons les termes caractérisant les spectres exposés dans les chapitres 4 et 7.

3.4.1 Action d'un champ magnétique statique sur un moment magnétique électronique

Soit une espèce chimique isolée possédant un électron non apparié et donc un spin égal à $\frac{1}{2}$. Classiquement, l'énergie d'un moment magnétique plongé dans un champ magnétique statique s'écrit

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

En mécanique quantique, cette interaction s'écrit

$$\hat{H}_{Zeeman} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \hat{\mathbf{B}}$$

Pour un électron, qui possède un moment magnétique orbital et un moment magnétique de spin, on peut montrer que l'Hamiltonien prend la forme

$$\hat{H}_{Zeeman} = \mu_B \hat{B}_0 \cdot (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}})$$

Le moment orbital et le moment de spin sont couplés entre eux et l'interaction de couplage peut être décrite de la manière suivante dans le cadre du modèle de Russel Saunders :

$\hat{H}_{Spin-Orbite} = \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, où λ est la constante de couplage spin-orbite du terme spectroscopique considéré.

Les deux moments étant couplés entre eux via le couplage spin-orbite, il est plus commode de décrire l'action de l'effet Zeeman en utilisant un Hamiltonien phénoménologique n'agissant que sur les fonctions de spin :

$$\hat{H}_{Zeeman} = \mu_B \hat{B}_0 [\mathbf{g}] \hat{\mathbf{S}}, \text{ avec } [\mathbf{g}] = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}, \text{ où } g_x, g_y \text{ et } g_z \text{ représentent les valeurs du}$$

facteur g lorsque le champ magnétique statique est appliqué dans les directions x , y et z respectivement par rapport à la molécule.

Le tenseur $[\mathbf{g}]$ contient toute l'information sur l'environnement électronique de l'électron célibataire, de manière analogue au déplacement chimique en RMN.

Lorsqu'aucun champ magnétique statique n'est appliqué, les états $|M_S = +1/2\rangle$ et $|M_S = -1/2\rangle$ sont dégénérés. L'application d'un champ magnétique statique, selon l'axe z par exemple, lève la dégénérescence entre les deux niveaux M_S , quantifiés par rapport à l'axe z (Fig. 3.4)

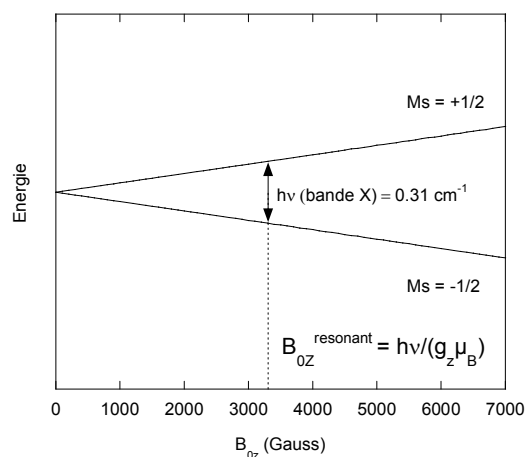


Figure 3.4 : Action d'un champ magnétique statique B_{0z} sur les énergies des niveaux $M_s = \pm 1/2$ d'un spin $S=1/2$.

3.4.2 Transition RPE

Principe (molécule isolée): Le champ magnétique statique étant appliqué dans une direction définie par rapport à la molécule, une radiation électromagnétique va permettre d'exciter l'électron initialement dans l'état $|M_S = -1/2\rangle$ vers l'état $|M_S = +1/2\rangle$ (soit $\Delta M_s = \pm 1$) si son énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux états M_s . A une énergie excitatrice donnée correspond donc un champ magnétique donné, qui dépend du facteur g dans la direction d'application du champ (Fig. 3.4).

La condition de résonance s'écrit $h\nu = g\mu_B B_0$.

Expérimentalement, l'enregistrement d'un spectre s'effectue en maintenant l'énergie de la radiation électromagnétique à une valeur fixée, et en balayant une plage de champs magnétiques. La transition est détectée par l'absorption de la radiation excitatrice. On repère la position de son maximum en traçant sa dérivée en fonction du champ magnétique. De cette position en champ magnétique, on extrait la valeur du paramètre g caractéristique du système.

Molécules en solution fluide : En solution fluide, les molécules sont libres de tourner sur elles-mêmes. Leur temps caractéristique de rotation étant beaucoup plus court que le temps d'accumulation en un point du spectre (en une valeur donnée du champ magnétique), on observe une unique transition, qui ne donne accès qu'à une valeur de g moyenne égale à $(g_x + g_y + g_z)/3$.

Molécules en solution gelée ou poudre : les molécules sont fixes et dans des orientations aléatoires par rapport au champ magnétique statique. Considérons une molécule de symétrie axiale. On a donc $g_x = g_y = g_{\perp}$ et $g_z = g_{\parallel}$. Pour une molécule donnée, les

conditions de résonance sont $h\nu = g_{\parallel} \mu_B \mathbf{B}_0 \cos(\vec{\mathbf{B}}_0, z_i)$ et $h\nu = g_{\perp} \mu_B \mathbf{B}_0 \cos(90 - (\vec{\mathbf{B}}_0, z_i))$ (Fig. 3.5). L'échantillon contenant des molécules dans toutes les orientations relatives par rapport au champ magnétique, on observe une absorbance continue de $B_{0,resonant}^{parallèle}$ à $B_{0,resonant}^{perpendiculaire}$. La dérivée de l'absorbance présente alors 2 raies. De la même manière, si g_x , g_y et g_z sont différents, on obtient 3 raies RPE.

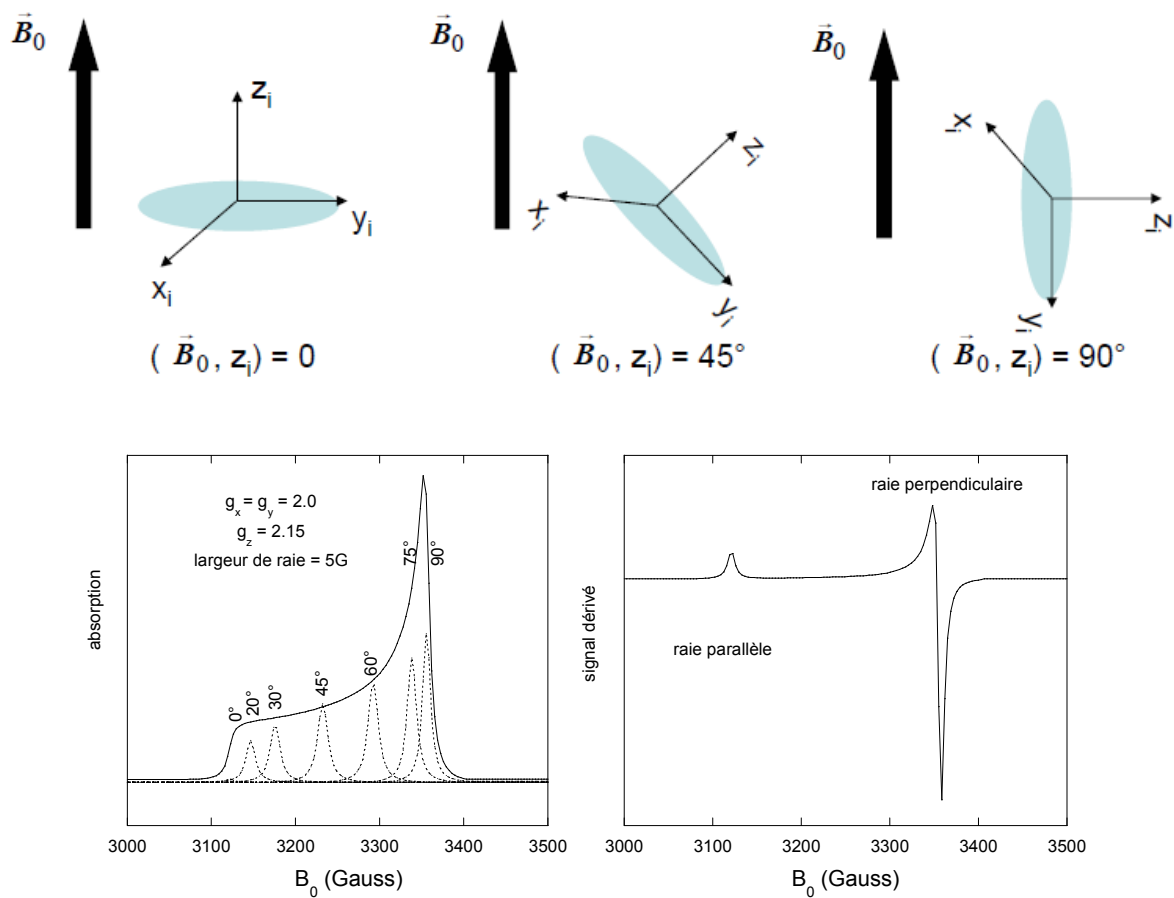


Figure 3.5 : Représentation des orientations des tenseurs $[g]$ de molécules de symétrie axiale relativement au champ magnétique statique dans une poudre ou une solution gelée (haut). Spectre RPE en absorption, indiquant les absorptions pour différentes valeurs de l'angle (B_0, z_i) (bas gauche). Spectre RPE dérivé (bas droite).

3.4.3 Couplage hyperfin

Lorsque l'atome porteur de l'électron célibataire possède un moment de spin nucléaire non nul, les moment de spin électronique et nucléaire peuvent se coupler entre eux, l'énergie d'interaction étant faible par rapport à l'énergie de l'effet Zeeman électronique.

Pour un système isotrope, et en négligeant l'effet Zeeman nucléaire (qui n'influe pas sur les transitions RPE), l'Hamiltonien phénoménologique de spin s'écrit alors

$$\hat{H} = \mu_B g_{\text{iso}} \hat{B}_0 \cdot \hat{S} + A_{\text{iso}} \hat{S} \cdot \hat{I}, \text{ où } \hat{I} \text{ est l'opérateur de spin nucléaire.}$$

Les états propres sont les niveaux $|M_S; M_I\rangle$ avec les énergies $E(M_S; M_I) = \mu_B g_{\text{iso}} B_0 M_S + A_{\text{iso}} M_S M_I$, (Fig. 3.6). La transition RPE n'affecte pas la projection du spin nucléaire, les transitions ont donc lieu entre états de même M_I .

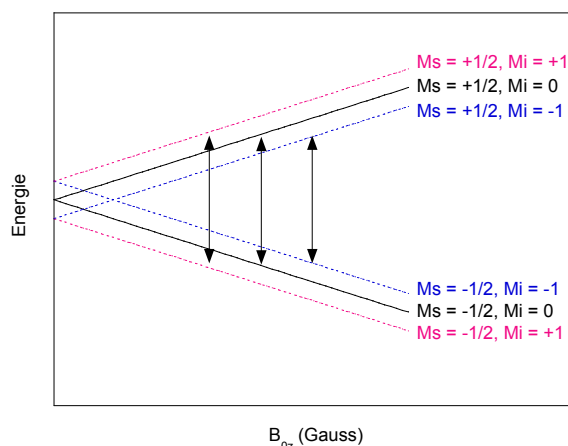


Figure 3.6 : Action du champ magnétique statique sur les niveaux $|M_S; M_I\rangle$ et transitions RPE correspondantes pour $S=1/2$ et $I=1$.

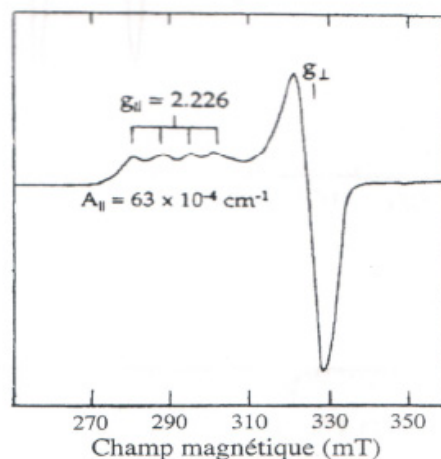
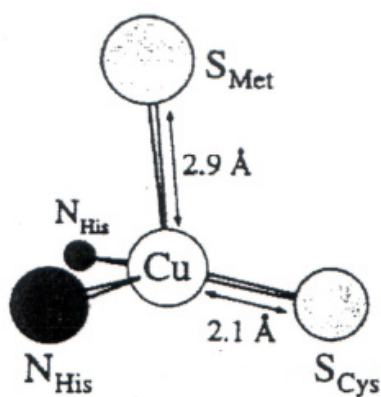


Figure 3.7 : Environnement de l'ion Cu^{II} dans la plastocyanine (gauche) et spectre RPE à 100K correspondant (droite).

Ainsi, pour un système de spin nucléaire $1/2$, on s'attend à ce que la transition RPE soit dédoublée. De la même façon, pour un spin nucléaire de n , on s'attend à $2n+1$ transitions RPE. De même que l'effet Zeeman, l'interaction hyperfine peut être anisotrope. Cette anisotropie est résolue en solution gelée diluée. Un exemple d'un spectre manifestant un

couplage hyperfin anisotrope est présenté en figure 3.7. Il s'agit du spectre en solution gelée à 100K de l'ion Cu^{II} ($I = 3/2$) dans la plastocyanine. La raie parallèle est éclatée en 4 raies hyperfines. L'amplitude de l'interaction hyperfine dans le plan xy est trop faible pour que le couplage hyperfin soit résolu sur la raie perpendiculaire. Celle-ci est néanmoins plus large que les raies parallèles.

Conditions d'observation : L'amplitude de l'interaction hyperfine étant faible par rapport à l'effet Zeeman, les raies hyperfines peuvent coalescer si les raies sont trop larges. Une importante largeur de raie est due à des interactions entre centres magnétiques au sein de l'échantillon. C'est pourquoi en général le couplage hyperfin n'est pas résolu sur les échantillons sous forme de poudre.

3.4.4 Résonance ferromagnétique

Le principe de la résonance ferromagnétique (RFM) est similaire à celui de la RPE.⁹ Sous l'action d'un champ magnétique statique, la dégénérescence des niveaux M_s de l'état fondamental de spin total est levée. Une radiation électromagnétique engendre des transitions obéissant à la règle $\Delta M_s = \pm 1$, la condition de résonance s'exprimant de manière identique à celle de la RPE.

3.5 Spectroscopie de photo-électrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron est basée sur l'effet photo-électrique, c'est-à-dire l'éjection d'électrons par un atome ou une molécule bombardés par un rayonnement électromagnétique.² Initialement cet effet fut observé sur des surfaces de métaux aisément ionisables tels que des alcalins. Le bombardement de la surface par un rayonnement d'énergie accordable ne produit pas de photoélectron tant que l'énergie n'a pas atteint une certaine valeur approximativement égale en valeur absolue à l'énergie du niveau de Fermi.

$$h\nu = -E_F$$

Pour des énergies supérieures, l'excès d'énergie du photoélectron est converti en énergie cinétique.

$$h\nu = -E_F + 1/2 mv^2$$

Les seuils d'énergie sont déterminés en détectant les photoélectrons et en mesurant leur énergie cinétique.

La spectroscopie de photoélectron est une simple extension de cet effet, impliquant des rayonnements plus énergétiques et s'appliquant non seulement aux solides mais aussi aux atomes et molécules, pour lesquels la valeur absolue de l'énergie de Fermi est remplacée par l'énergie d'ionisation (I).

$$h\nu = I + \frac{1}{2}mv^2$$

Lorsque la radiation employée appartient à la gamme des rayons X, la technique porte le nom de spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Les électrons photo-éjectés proviennent alors d'orbitales atomiques ou moléculaires de cœur (Fig.3.8).

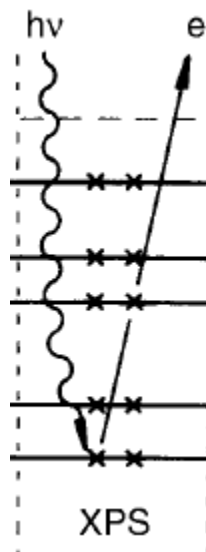


Figure 3.8 : Processus d'excitation lumineuse et de photo-éjection de l'électron en XPS.²

Les seuils de création des photoélectrons en XPS appliqué à l'étude des molécules sont faiblement influencés par l'environnement chimique. En effet, les photoélectrons proviennent d'orbitales de cœur. Or celles-ci sont constituées d'orbitales atomiques quasi pures des différents atomes présents dans la molécule. Les photoélectrons générés ressentent donc faiblement l'effet des liaisons chimiques. Les énergies de seuil des photoélectrons générés sont donc caractéristiques des atomes présents dans la molécule. Ce phénomène, associé à une très grande sensibilité de détection, fait de l'XPS une technique de choix d'investigation des atomes présents sur une surface fonctionnalisée. Nous utilisons cette technique au chapitre 5 afin de sonder les atomes présents dans nos échantillons de nanotubes, l'échelle de nos échantillons ne permettant pas d'en identifier la composition par microanalyse.

- (1) Erdogan, M. *Stage de L3, sous la direction de Juien Cambedouzou, Laboratoire de Physique des Solides* **2008**.
- (2) Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy, 4th edition* **2004**.
- (3) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza, A. G.; Saito, R. *Carbon* **2002**, *40*, 2043-2061.
- (4) Burghard, M. *Surface Science Reports* **2005**, *58*, 1-109.
- (5) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Hofmann, M. *Vibrational Spectroscopy* **2007**, *45*, 71-81.
- (6) Son, H.; Reina, A.; Samsonidze, G. G.; Saito, R.; Jorio, A.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. *Physical Review B* **2006**, *74*, -.
- (7) Bhowmick, R.; Clemens, B. M.; Cruden, B. A. *Carbon* **2008**, *46*, 907-922.
- (8) Miyata, Y.; Kawai, T.; Miyamoto, Y.; Yanagi, K.; Maniwa, Y.; Kataura, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9671-9677.
- (9) Kittel, C. *Introduction to solid state physics, 8th edition* **2005**.

Chapitre quatrième : Purification des nanotubes par oxydation sèche

Les différentes méthodes classiques de purification de nanotubes monoparoï ont été décrites au chapitre 2. Les purifications par oxydation par voie humide, fortement plébiscitées dans le cas des nanotubes laser, conduisent dans le cas des nanotubes HiPco à des taux de défauts de surface relativement importants, l'estimation de ces taux de défauts étant généralement basée sur l'analyse de spectres Raman. Les méthodes par oxydation en voie sèche étant réputées plus douces, elles devraient permettre une meilleure préservation des caractéristiques électroniques des nanotubes. Dans le but de créer des adduits à base de nanotubes pour la spintronique, nous nous sommes donc tournés vers la méthode de purification par recuit dans un four classique.

Rappelons ici le principe de cette méthode. Les nanotubes sont chauffés dans un four sous balayage d'un mélange argon-oxygène ou sous balayage d'air humide. Le carbone enrobant les catalyseurs est oxydé par le dioxygène au cours d'une réaction catalysée par les particules métalliques. L'oxydation est d'autant plus quantitative que la température est haute. Il a également été proposé que l'oxydation des particules métalliques en magnétite ou maghémite conduisent à la rupture de la coque de carbone sous l'effet de la dilatation de la particule (l'oxyde est moins dense que la phase métallique). Les nanoparticules peuvent également catalyser l'oxydation des nanotubes. Cette oxydation devient efficace lorsque les températures atteignent 400°C. C'est pourquoi on réalise usuellement un premier palier de chauffage à une température modérée, de l'ordre de 200°C, puis on lave l'échantillon en dispersant les nanotubes dans de l'acide chlorhydrique concentré, non oxydant, à l'aide d'un bain à ultrasons. Les nanoparticules sont alors dissoutes et après filtration, le filtrat prend une couleur jaune caractéristique du complexe $[\text{FeCl}_4]$. L'échantillon est neutralisé avec de l'eau millipore, séché puis réintroduit dans le four pour un nouveau chauffage à plus haute température. Le cycle chauffage-lavage est répété plusieurs fois, pour des températures de four croissantes. L'extraction du fer au fur et à mesure du chauffage permet de limiter les pertes en carbone dues à l'oxydation catalytique des nanotubes. Les puretés obtenues sont de l'ordre de 99,9% en masse de nanotubes (déterminé généralement par analyse thermo gravimétrique), après trois étapes à 225, 325 et 425°C.

On rencontre dans la littérature de très nombreux articles dédiés à l'amélioration des procédés de purification et à l'étude de la qualité des échantillons, selon l'angle du taux de catalyseurs résiduels ou du taux d'impuretés carbonées.¹⁻⁴ Il est en général assez difficile d'étendre les conclusions d'une étude à une autre. En effet, la composition des lots de nanotubes varie très largement selon la source de nanotubes. Il apparaît de plus en plus fréquemment dans la littérature que les taux de d'impuretés annoncés par les fabricants sont

fortement sous-estimés. De plus, ces études utilisent des techniques d'analyse différentes, une ou plusieurs parmi l'ATG, l'XPS, la RPE, le TEM, etc. Ces techniques ne sont pas sensibles aux mêmes espèces chimiques, et leurs limites de détection ne sont pas équivalentes. Afin de caractériser extensivement le matériau purifié, il apparaît donc crucial de croiser les informations émanant de plusieurs techniques complémentaires appliquées à l'étude d'un même échantillon de nanotubes. Récemment, une telle étude a été réalisée par Kolodiazhnyi et Pumera en parallèle sur deux lots de MWNTs de sources différentes.⁵ Nous nous proposons ici d'effectuer une étude comparable sur des SWNTs produits par le procédé HiPCO. L'efficacité des étapes de purification, la nature des impuretés résiduelles, leur comportement magnétique ainsi que l'impact du procédé sur l'intégrité des nanotubes et leur distribution seront étudiés en détail dans la première partie de ce chapitre.

A l'issue du procédé d'élimination des particules de catalyseur, qu'il soit basé sur l'oxydation par voie sèche ou par voie humide, on rencontre souvent dans la littérature une étape de recuit supplémentaire sous argon dite d'annellation, permettant l'élimination des défauts de surface.⁶ Alternativement, Salzmann et collaborateurs ont récemment proposé dans le même but une étape de reflux dans de la soude aqueuse concentrée.⁷ Nous avons réalisé chacune de ces étapes sur les nanotubes purifiés par recuit. Leur influence sur la qualité et sur la distribution des nanotubes sera étudiée dans la deuxième partie de ce chapitre.

4.1 Etude de la purification par recuit au four

Nous avons analysé par microscopie électronique, magnétisme, spectroscopie d'absorption visible, RPE, spectroscopie Raman et diffraction des rayons X différents lots d'échantillons de nanotubes purifiés selon des procédures comparables. L'analyse des résultats de ces différentes techniques nous permettra d'esquisser un mécanisme général de purification et de formuler des améliorations possibles au procédé.

4.1.1 *Détail des procédures*

Deux lots de nanotubes ont été purifiés suivant des procédures identiques afin de tester la reproductibilité des étapes par magnétisme (séries A et B). Du fait des faibles quantités de matière obtenues à l'issue de ces deux procédures, nous avons réuni les deux fractions pour poursuivre la purification à des températures supérieures (série C). Pour chacune des étapes, la montée en température du four a été effectuée avec une vitesse de 250°C par heure. Avant d'introduire les échantillons dans le four, un palier de stabilisation de température d'une heure est imposé. Durant le recuit, un balayage d'air comprimé humide est effectué.

Séries A et B :

Etape 1a,b : 1 heure à 150°C

Etape 2a,b : 1 heure à 200°C

Etape 3a,b : 1 heure à 250°C

Etape 4a,b : 1 heure à 250°C

Etape 5a,b : 1 heure à 300°C

Etape 6a,b : 1 heure à 300°C

Etape 7a,b : 1 heure à 350°C

Etape 8a,b : 1 heure à 350°C

Etape 9a,b : 1 heure à 400°C

Etape 10a,b : 1 heure à 450°C

Etape 11a,b : 30 min à 470°C

Série C :

Etape 1c : 12 minutes à 490°C

Etape 2c : 12 minutes à 500°C

Etape 3c : 12 minutes à 510°C

Etape 4c : 12 minutes à 510°C

Etape	Rendement de l'étape (%)	Rendement cumulé (%)
Etape 1a	92.7	-
Etape 2a	96.5	89.4
Etape 3a	93.4	83.5
Etape 4a	93.5	78.1
Etape 5a	89.6	70.0
Etape 6a	96.6	67.6
Etape 7a	81.0	54.8
Etape 8a	92.6	50.7
Etape 9a	65.0	32.9
Etape 10a	47.8	15.7
Etape 11a	95.5	15.0

Tableau 4.1 : rendements d'étapes de la série A.

Après chaque recuit, les échantillons sont mis en suspension dans de l'acide chlorhydrique 37% en masse pour lavage. La suspension est agitée pendant 100 minutes dans un bain à ultrasons maintenu à une température inférieure à 12°C puis filtrée sur une membrane nanoporeuse préalablement tarée. Le filtrat est conservé et transvasé dans une fiole jaugée pour analyse par spectroscopie d'absorption visible. Les nanotubes sont neutralisés sur la

membrane avec de l'eau millipore. Après un séchage grossier sur le système de filtration, la membrane est introduite dans un pilulier préalablement taré puis mise à sécher dans une étuve maintenue à 100°C toute une nuit. Les nanotubes sont pesés le lendemain matin. Les rendements des différentes étapes sont résumés dans le tableau 4.1. A l'issue des quatre dernières étapes (série C), le rendement cumulé chute à 5%. Cependant, il faut noter que la perte de matière recensée n'est probablement pas uniquement due à la combustion des nanotubes dans le four mais aussi aux pertes sur les différentes verreries, non négligeables du fait des très petites quantités de matière manipulées (de l'ordre de 7-8 mg).

4.1.2 Dosage par spectroscopie d'absorption visible du fer relargué.

Lors du lavage, les nanoparticules de catalyseur se dissolvent et forment dans le milieu acide chlorhydrique concentré des complexes $[\text{FeCl}_4]^-$ tétraédriques jaunes en solution présentant une bande d'absorption centrée à 364 nm. La quantité de fer relargué au cours de chacune des étapes « recuit + lavage » a été dosée à l'aide de cette bande, par comparaison avec des solutions étalons de FeCl_3 dans l'acide chlorhydrique 37% en masse. A partir des filtrats de lavage, on détermine ainsi les quantités de fer extraites au cours de chaque étape, sauf pour les étapes de la série C dont les filtrats absorbaient trop peu pour pouvoir évaluer leur titre massique en fer. A l'issue de la série A, environ 7 mg de Fer ont été extraits, soit 16% de la masse de nanotubes bruts engagés dans la purification. Cette fraction de Fer dans le matériau de départ est plus importante que celle indiquée par le fournisseur (13%). La microscopie électronique et le magnétisme démontreront en outre qu'il subsiste encore à ce stade des résidus de catalyseur.

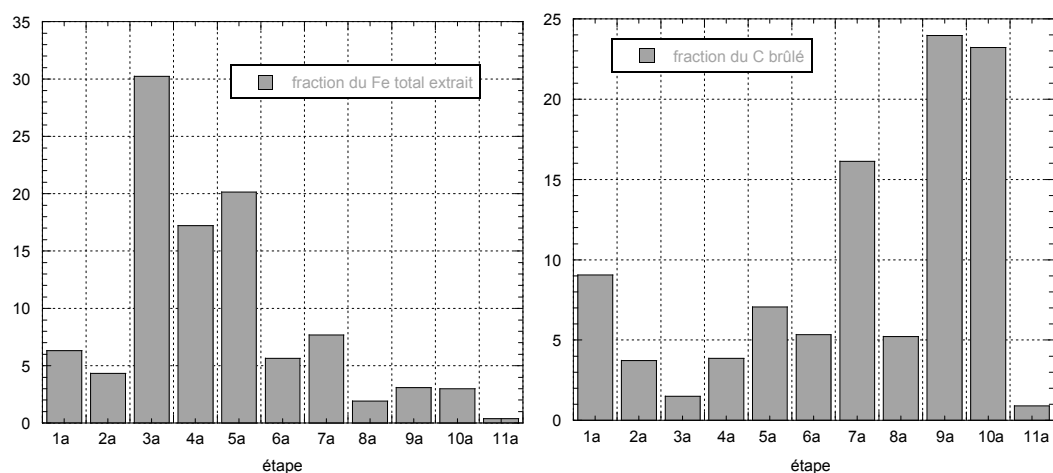


Figure 4.1 : répartition (%) du fer extrait et du carbone consommé au cours des différentes étapes de la série A

Connaissant la masse de fer extraite ainsi que le rendement de chaque étape, on en déduit la quantité de carbone brûlé au cours du recuit. Les répartitions du fer extrait total et du carbone brûlé total sont résumées en figure 4.1.

Analysons la répartition du fer extrait au cours des différentes étapes. Tous les paliers de température ne semblent pas aussi efficaces les uns que les autres pour extraire le fer, c'est-à-dire pour oxyder la couche de carbone qui l'encapsule et ainsi l'exposer à l'acide lors du lavage. Ainsi, bien qu'ayant subi deux traitements à 150°C et 200°C respectivement, l'échantillon de nanotubes ne relargue une proportion importante (30%) du fer qu'il contient qu'une fois traité à 250°C. Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer ce fait.

On pourrait penser que l'oxydation complète des couches carbonées en surface de la particule nécessite un certain temps, qui n'a pas atteint son terme lors des deux premières étapes. Lors de la première étape à 250°C, les couches carbonées, affaiblies au cours des étapes précédentes, finissent par céder complètement et une grande quantité de fer est libérée.

Une autre hypothèse consiste à différencier les types de couches carbonées. Certaines couches carbonées se consomment à basse température (au cours des étapes 1a et 2a) tandis que d'autres, plus solides, nécessitent des températures plus élevées.

La quantité de fer extrait au cours de la deuxième étape à 250°C favorise la seconde hypothèse. En effet, si la quantité de fer extrait n'était limitée que par le temps d'exposition dans le four, on devrait extraire lors de la deuxième étape à 250°C autant de fer que lors de la première étape (jusqu'ici, 40% du fer ont été extraits, il est donc encore possible d'en extraire 30%). Or, la deuxième étape à 250°C libère moins de fer que la première. Nous écartons donc la première hypothèse. Les topologies de nanotubes à l'issue de leur croissance proposées par Gavillet et collaborateurs mettent sur la voie d'un schéma réactionnel en accord avec les taux d'extraction de fer constatés (Fig. 4.2).⁸

Les enrobages de carbone amorphe des nanotubes de type **(h)** sont vraisemblablement plus facilement oxydables que des couches graphitiques organisées. Les particules au centre des topologies de type « soleil » **(i)** ou encore les particules encapsulées libres **(b)** comportent un nombre variable de coques graphitiques, présentant plus ou moins de défauts (chevauchement, lacunes, ...) qui peuvent moduler leur réactivité vis-à-vis de l'oxydation. Ainsi, la dernière coque carbonée d'une particule en comportant cinq ne sera probablement pas le siège d'une oxydation catalysée par le fer puisqu'elle est isolée du métal. Elle s'oxydera donc à une température proche de celle d'un fullerène pur. Cependant si les coques présentent des défauts importants, l'oxygène peut diffuser au cœur de la particule, une oxydation catalytique des couches les plus proches du noyau métallique peut démarrer et se

propager de proche en proche vers les couches externes à mesure que la particule se dilate du fait de son oxydation. Suivant le même principe, si les coques sont peu nombreuses mais continues et sans défaut, leur oxydation sera non catalysée et se produira donc à une température proche de celle d'un fullerène pur.

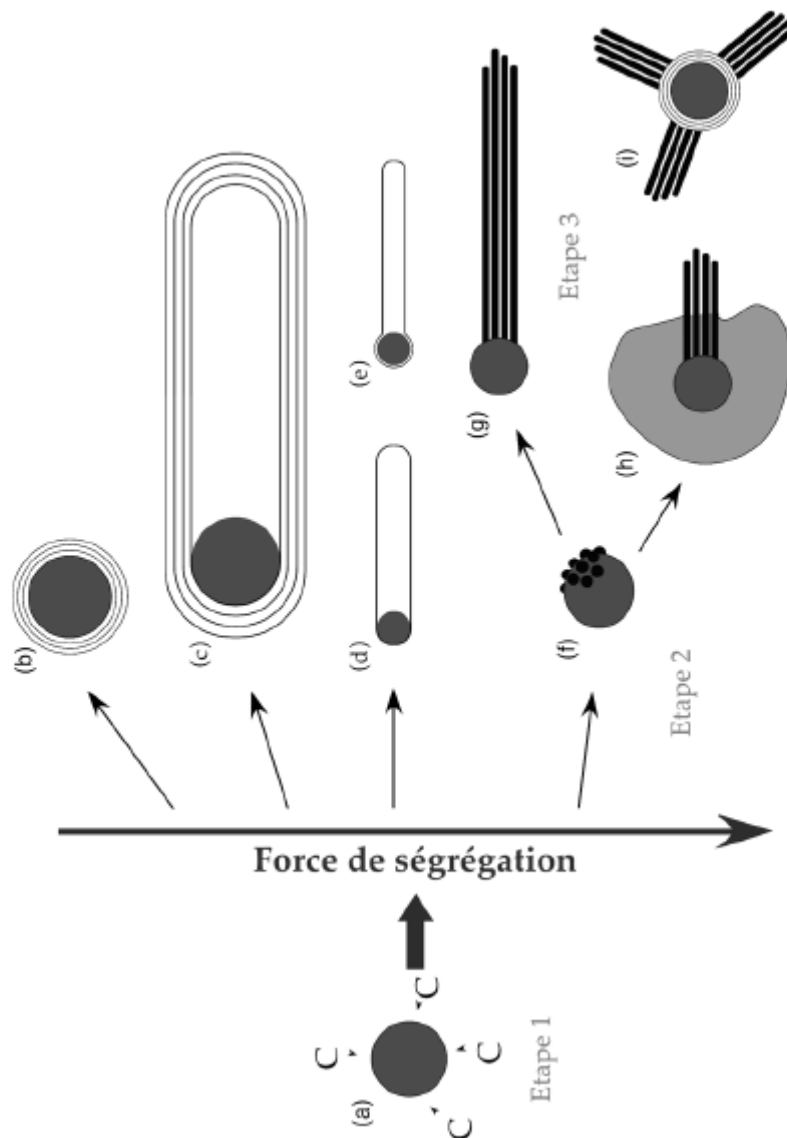


Figure 4.2 : Les différentes topologies possibles à l'issue de la nucléation et de la croissance des nanotubes sur catalyseur métallique (cf. chapitre 2).⁸

Admettons ce mécanisme et analysons de nouveau le diagramme de répartition du fer extrait en conséquence. Durant la première étape, l'oxydation de couches carbonées amorphes ou de coques monoparoi est envisageable. Comme nous le verrons lors de l'analyse des images TEM, ce type d'encapsulation des particules est minoritaire. Lors de la première étape

à 250°C, l'oxydation de particules à double coques a lieu, accompagnée de l'oxydation de particules comportant plus de coques mais aussi plus de défauts. Cette oxydation peut être incomplète du fait du temps accru de diffusion de l'oxygène vers les nanotubes les plus profondément ancrés dans les fagots. La population de ce type de particules a néanmoins diminué et libère moins de fer lors de la deuxième étape à 250°C. La première étape à 300°C conduit à l'attaque d'une nouvelle catégorie de particules comportant trois coques d'assez bonne qualité ou quatre coques présentant plus de défauts. La quantité de fer extraite réaugmente alors. Une fois encore, le temps d'exposition dans le four n'est pas suffisant pour permettre une diffusion homogène de l'oxygène dans la totalité de l'échantillon. Une deuxième étape à 300°C permet l'oxydation des particules résiduelles de ce type. Une nouvelle catégorie de particules est attaquée lors de l'étape suivante, effectuée à une température supérieure.

Pour résumer, ce mécanisme suppose que le nombre et la qualité des coques encapsulant les particules détermine la température à laquelle il est possible de libérer le métal après traitement à l'acide. Suivant cette hypothèse, un palier à basse température, même infiniment long, ne devrait pas permettre l'oxydation de tous les différents types de coques. Nous testerons par la suite la validité de ce mécanisme à l'aide des images de microscopie électronique.

Analysons à présent la répartition du carbone consommé au cours des différentes étapes. La perte importante de carbone observée lors de la première étape à 150°C pourrait correspondre à la combustion de nappes de carbone amorphe enrobant certaines particules. A l'étape suivante, la perte en carbone diminue, en accord avec l'hypothèse selon laquelle la majeure partie du carbone amorphe s'est consumée à l'étape précédente. La première étape à 250°C n'occasionne pas beaucoup de perte carbonée. De manière surprenante par rapport au mécanisme que nous avons supposé jusqu'ici, la deuxième étape à 250°C en occasionne deux fois plus. Nous attribuons cette combustion plus importante à un mauvais lavage au cours de la première étape à 250°C. En effet, l'oxydation des coques carbonées lors de la première étape à 250°C expose au milieu réactionnel des surfaces de particules oxydées nues. Si le lavage n'est pas soigneux, c'est-à-dire si les nanotubes sont mal dispersés en milieu acide, il subsiste au cœur de l'échantillon des catalyseurs non protégés et donc réactifs vis-à-vis des nanotubes.

La première étape à 300°C est responsable de 7% de la perte carbonée totale de la série. Comme nous l'avons supposé précédemment, à cette température, une catégorie de particules plus résistante que celle précédemment éliminée est attaquée. De nouveau des particules

d'oxyde nues sont exposées directement aux nanotubes et catalysent leur oxydation, engendrant une perte carbonée. La plus grande partie des coques oxydables à 300°C ayant déjà été oxydées, la deuxième étape à 300°C expose moins de particules nues et engendre donc moins de perte carbonée. Le même phénomène se répète pour les autres paliers de température doublés (350°C et 450°C).

Les étapes à plus haute température sont les plus destructrices de nanotubes, avec des pertes carbonées de l'ordre 25% de la perte totale. Ces combustions importantes semblent indiquer que la température de combustion spontanée des nanotube purs a été atteinte. Ainsi l'oxydation des coques les plus résistantes (coques de rang important ou continues et sans défaut) aurait lieu à la même température que l'oxydation des nanotubes eux-mêmes. Cependant, l'étape à 470°C n'engendre pas de perte carbonée du même ordre de grandeur et ne libère quasiment pas de fer. Il semblerait donc que l'oxydation des nanotubes soit catalysée par les particules d'oxyde nues et que cette oxydation devienne très rapide pour des températures de l'ordre de 400°C. Les étapes à 400, 450 et 470°C ont un impact très important en terme de rendement et ne libèrent que peu de fer. Il apparaît ainsi que l'élimination des dernières impuretés « coûte très cher ». Une optimisation est envisageable. En effectuant des recuits plus courts et plus nombreux à ces températures, les particules nues et donc réactives seraient lavées au fur et à mesure de leur exposition au milieu réactionnel. L'oxydation des nanotubes se produirait ainsi sur un temps beaucoup plus court, limitant de fait les pertes carbonées. Ce principe du fractionnement des paliers de température a été suivi dans la série C.

Jusqu'ici, la purification a été suivie sous l'angle de la quantité d'impuretés extraites des échantillons et son coût en terme d'oxydation des nanotubes. La microscopie électronique va permettre de suivre la quantité d'impuretés résiduelles contenues dans les échantillons ainsi que l'état de surface des nanotubes.

4.1.3 Etude par microscopie électronique

Quelques unes des étapes de la série A ont été analysées par microscopie électronique en transmission (TEM), en mode d'imagerie en champs clair et à haute résolution ; et par microscopie électronique en transmission et à balayage (STEM), en mode d'imagerie en champs sombre annulaire à grand angle (HAADF). En mode STEM, des spectres de pertes d'énergie des électrons (EELS) ont été acquis avec une résolution spatiale pouvant atteindre le nanomètre. Ces données spectroscopiques fournissent des informations sur la composition des échantillons. Dans chacun des cas, les échantillons ont été préparés en dispersant environ 0.5

mg de nanotubes dans 5 mL de dichlorobenzène. Les nanotubes sont ensuite déposés sur des membranes en carbone à trous.

4.1.3.1 Nanotubes bruts de départ

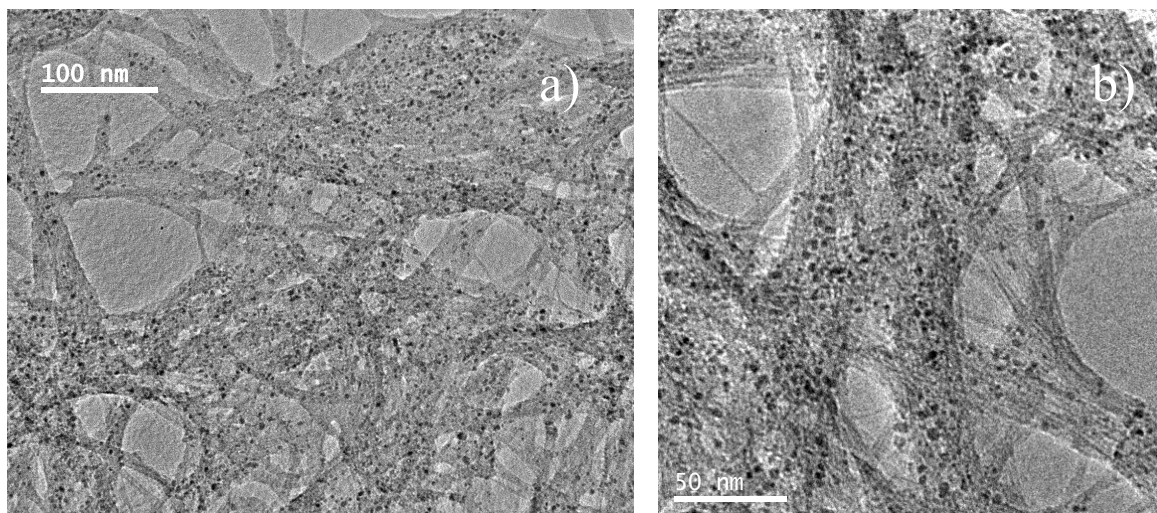


Figure 4.3 : images de champ clair à faible grandissement des nanotubes bruts.

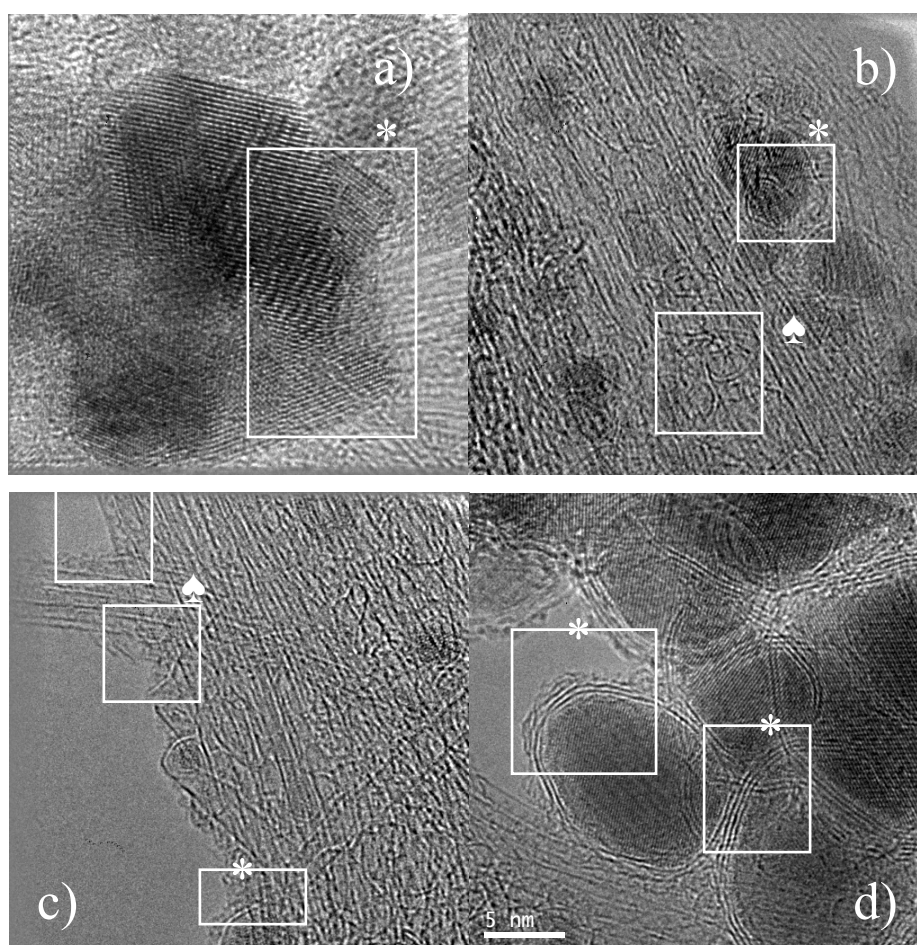


Figure 4.4 : images de champ clair à fort grandissement des nanotubes bruts

Les images à faible grandissement montrent des nanotubes de carbone constellés de taches sombres, comportant des atomes lourds diffusant efficacement le faisceau et présentant de ce fait un contraste fort (Fig. 4.3a et b). Ce sont des particules de catalyseurs de 3 à 6 nm en majorité, bien que l'on trouve aussi des particules de 10, 15 ou 20 nm. Ces particules peuvent être dépourvues de capsule carbonée (Fig. 4.4a*), encapsulées dans des coques multiples incomplètes (Fig. 4.4b*), encapsulées dans une monocouche (Fig. 4.4c*) ou encore encapsulées dans des coques multiples assez régulières (Fig. 4.4d*). Une quantité non négligeable de carbone amorphe est détectée en surface des fagots (Fig. 4.4c*), ainsi que des coques graphitiques vides, encore appelées « oignons » (Fig. 4.4b*). Les fagots ne semblent pas très organisés.

4.1.3.2 Etape 1a : après 1h à 150°C

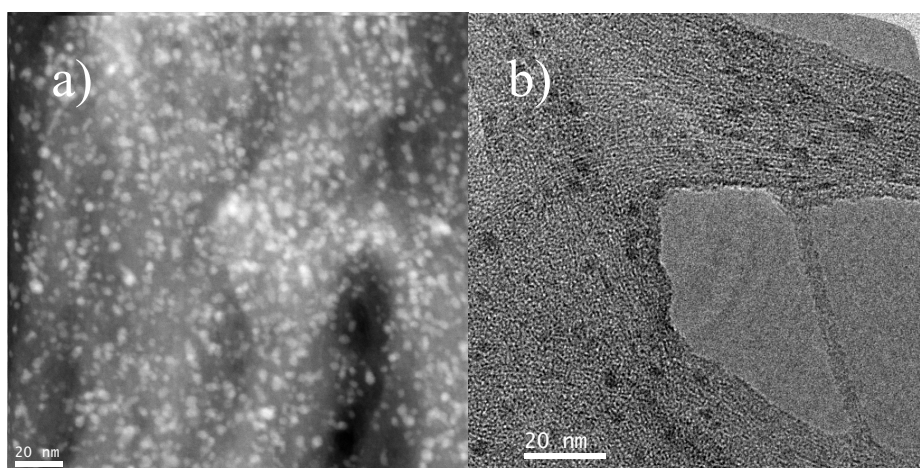


Figure 4.5 : images STEM-HAADF (a) et TEM (b) à grandissement moyen des nanotubes 1a.

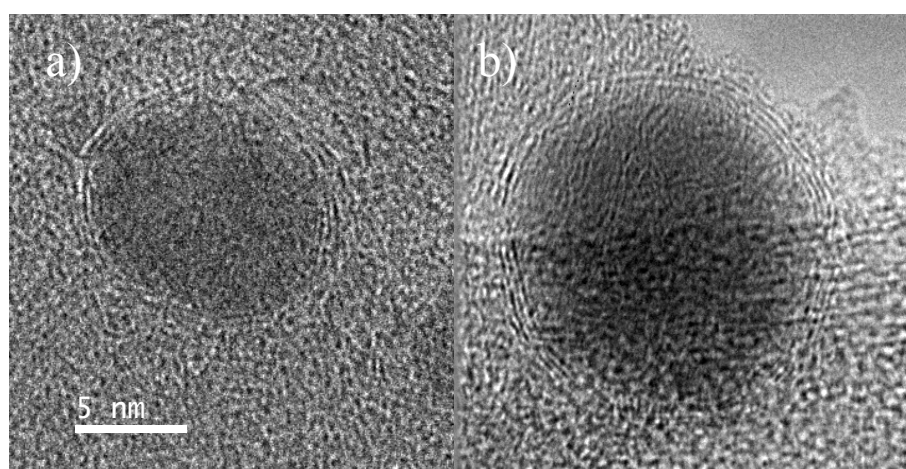


Figure 4.6 : images de champ clair à fort grandissement de particules de catalyseur (échantillon 1a).

Les images à grandissement moyen montrent encore une constellation de particules au sein des nanotubes (Fig. 4.5a et b). Les catalyseurs contenant des métaux apparaissent de manière plus nette (taches claires) sur les images de champ sombre car le contraste de ce type d'imagerie est très sensible au poids atomique des éléments imagés. Les particules sont ici encore encapsulées par des doubles coques ou des coques de rang supérieur (Fig. 4.6a et b). Aucune particule dépourvue de capsule carbonée n'a pu être retrouvée dans les images de champ clair.

Le STEM permet l'investigation locale de la composition chimique des échantillons par spectroscopie électronique de perte d'énergie (EELS). Analysons plus finement la nature des particules. On distingue sur les images de champ sombre à fort grandissement un fagot de nanotubes faiblement contrasté recouvert de grosses particules apparaissant avec un fort contraste (cadres bleus) et de plus petites particules apparaissant avec un contraste modéré (cadres roses), (Fig. 4.7).

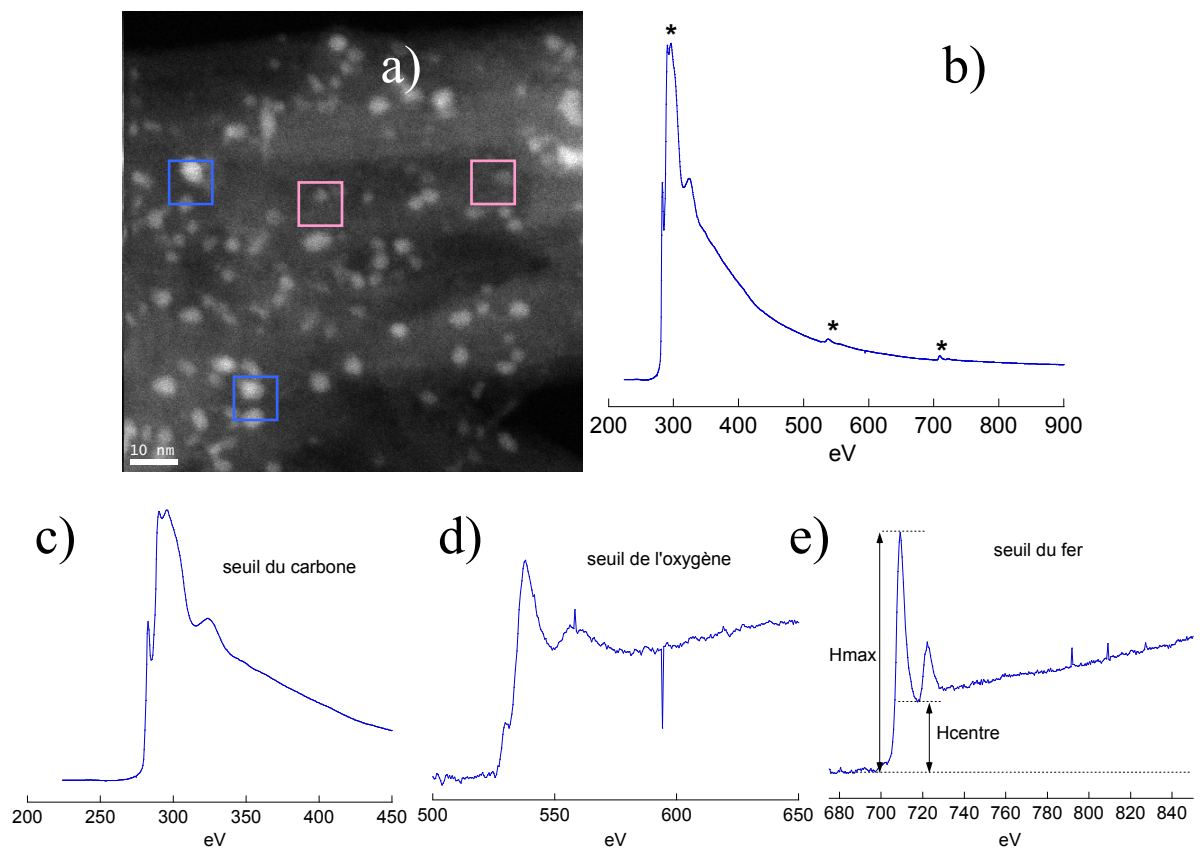


Figure 4.7 : a) image à grandissement moyen d'un fagot de nanotubes ; b) spectre EELS global correspondant ; c) seuil du carbone ; d) seuil de l'oxygène ; e) seuil du fer.

Le spectre EELS global de cette région présente trois zones intéressantes : le seuil du carbone situé à 285 eV (excitation du niveau C_{1s}), le seuil de l'oxygène à environ 530 eV (excitation

du niveau O_{1s}) et le seuil du fer situé à environ 700 eV (excitation du niveau Fe_{2p}). Les spectres EELS peuvent être sensibles à l'environnement chimique de l'élément considéré. Cette sensibilité est d'autant plus grande que la résolution énergétique des spectres est élevée. Nos spectres ont été acquis avec une dispersion en énergie de 0.5 eV par canal, ceci permettant d'avoir les seuils de C, O et Fe simultanément. Il en résulte une résolution en énergie trop faible pour voir certains détails des spectres comme par exemple les multiplets quasi-atomiques sur les seuils des fers. Néanmoins, cette résolution peut s'avérer suffisante pour différencier certains environnements chimiques d'après la forme des seuils.

Ainsi, lorsque les pics π^* (285.5 eV) et σ^* (290eV) des seuils 1s du carbone sont peu structurés (seuil large ou arrondi), le spectre est typique d'un matériau carboné amorphe. Si le maximum est structuré, c'est-à-dire s'il présente de petits pics, l'espèce sondée est de nature graphitique.⁹ Le seuil structuré de la figure 4.7c est caractéristique d'un nanotube de carbone. Le signal de l'oxygène est généralement constitué d'un doublet de pics assez larges centrés à 540eV et 560 eV environ. Lorsqu'il est lié à un métal de transition, il comporte un petit pré-pic centré à 530 eV, comme dans le spectre de la figure 4.7d. Ce pré-pic est issu de l'hybridation entre les orbitales d du fer et 2p de l'oxygène.¹⁰ Le fer se manifeste sous la forme d'un doublet de pics fins centrés à 709 eV et 722 eV, superposé sur un continuum de transitions. Les pics fins sont issus de la transition des niveaux 2p du fer vers les états très peu dispersés énergétiquement développés sur les orbitales 3d du fer. La séparation d'environ 13 eV est due au couplage spin-orbite des orbitales 2p du fer (les pics à 709 eV et 722 eV correspondent donc aux excitations des niveaux $Fe2p_{1/2}$ et $Fe2p_{3/2}$ vers les états 3d). Le continuum d'états (de 709 eV à plusieurs dizaines de volt au dessus du seuil) correspond aux excitations des niveaux 2p du fer vers des états très délocalisée essentiellement de type s et 4d. A haute résolution en énergie (<0.3 eV), les deux raies fines apparaissent subdivisées (par le champs cristallin ou la répulsion inter électronique, par exemple). Il est alors possible de quantifier la valence du fer par l'analyse de ces seuils.¹¹ Aux conditions où nous avons travaillé, la résolution est de l'ordre du volt. Ces sous-divisions ne sont pas visibles mais il est néanmoins possible de faire la différence entre un fer au caractère très ionique (Fe^{2+} et Fe^{3+} dans un oxyde) et un fer non oxydé. Un fer oxydé voit l'intensité de la raie $Fe2p_{3/2}$ (H_{max} , Fig. 4.7e) s'accroître fortement par rapport aux transitions vers le continuum d'états, notamment par rapport à l'intensité du continuum mesuré entre les raies (H_{centre} , Fig. 4.7e). A faible résolution en énergie (1 à 1.5 eV), le rapport H_{max}/H_{centre} moyen estimé pour une série d'oxydes de fer (hematite, goethite, siderite, $FeOOH$) de différentes épaisseurs est de 6.5 (valeur de 4 à 8), alors que pour une référence de fer métal, la valeur moyenne vaut 2.85

(valeur de 2.4 à 3). Ces rapports ne sont pas absolus et dépendent notamment de la résolution en énergie et de l'épaisseur. Néanmoins nous avons utilisé ce rapport pour analyser la composition des phases de fer présentes dans les échantillons de nanotubes purifiés. D'après le mécanisme de nucléation croissance proposé par Gavillet, le fer peut se retrouver dans les échantillons sous la forme de métal, de carbure ou d'oxyde. Des particules de carbure peuvent d'ailleurs être synthétisées avec un processus en tout point similaire au procédé HiPCO de synthèse des nanotubes, mais à une température inférieure (500-800°C).¹² Au sein de carbures, le degré de d'oxydation formel du fer dans le cadre du modèle ionique est +0.33. Cependant, le caractère covalent des Fe-C est important. Le degré d'oxydation du fer y est donc très proche du fer métallique et se distingue nettement d'un oxyde tel que la maghémite (Fe_2O_3) ou la magnétite (Fe_3O_4). Les spectres ont été analysés à l'aide du critère suivant : un rapport $H_{\text{max}}/H_{\text{centre}}$ inférieur à 3 correspond à du fer métallique ou du carbure, tandis qu'une valeur supérieure à 3 correspond à un oxyde. Au sein de la région analysée dans la figure 4.7, le doublet du fer caractérisé par un rapport $H_{\text{max}}/H_{\text{centre}}$ de 3.4, associé à la présence du pré-pic au seuil de l'oxygène, indique la présence d'oxyde de fer.

Des spectres locaux ont été enregistrés et révèlent la présence de particules majoritairement oxydées ainsi que de particules oxydées en surface, telles que les particules **1** et **2** présentées en figure 4.8. Le rapport $H_{\text{max}}/H_{\text{centre}}$ au seuil du fer vaut 2.6 pour la particule **1** contre 3.0 pour la particule **2**. La particule **2** semble donc plus oxydée que la particule **1**. De plus, rapport O : Fe de la particule **2** est quatre fois plus important que celui de la particule **1**. Au seuil de l'oxygène, le pic caractéristique de l'oxyde est clairement visible dans son spectre. Il apparaît moins clairement dans le cas de la particule **1**. La particule **2** étant la plus petite, il est vraisemblable que son exposition dans le four ait été suffisamment longue pour permettre la diffusion de l'oxygène jusqu'au cœur, tandis que la particule **1** n'a été oxydée qu'en surface. Bien qu'elle soit oxydée, c'est-à-dire que l'oxygène ait pu diffuser à travers sa coque carbonée, la particule **2** n'a pas été éliminée au cours du lavage à l'acide. A ce stade, deux hypothèses sont envisageables. La première consiste à penser que le lavage n'a pas été suffisamment minutieux, les fagots ont été mal dispersés et certaines particules libérées de leur enrobage de carbone n'ont pas été au contact de l'acide. La deuxième suppose que la réaction la plus favorable, thermodynamiquement ou cinétiquement, à cette température est l'oxydation du métal et non la combustion du carbone. L'apparition récurrente de particules partiellement oxydées favorise cette dernière hypothèse.

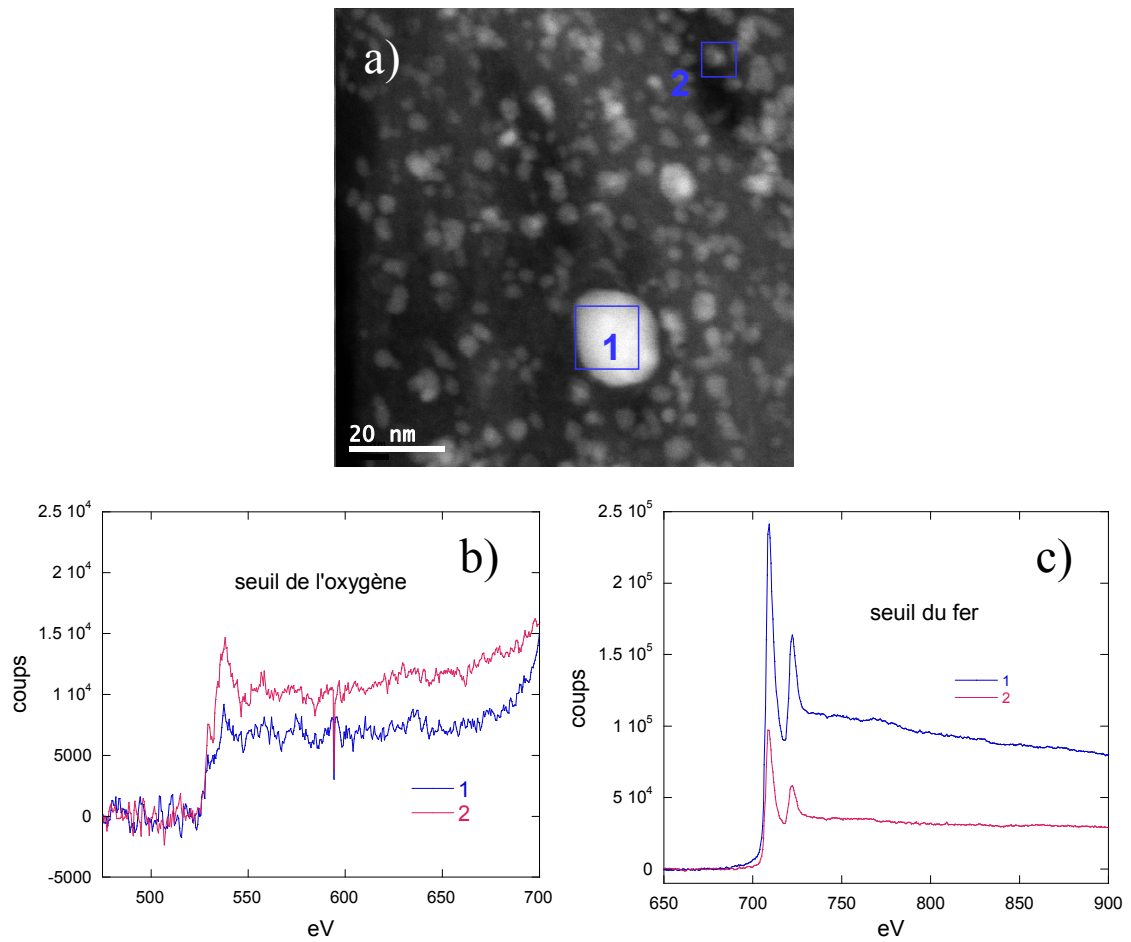


Figure 4.8 : a) image à grandissement moyen d'un fagot de nanotube faisant apparaître des nanoparticules majoritairement métalliques (**1**) et des nanoparticules majoritairement oxydées (**2**) ; b) spectres EELS des particules **1** et **2** au seuil de l'oxygène et c) au seuil du fer. (échantillon 1a).

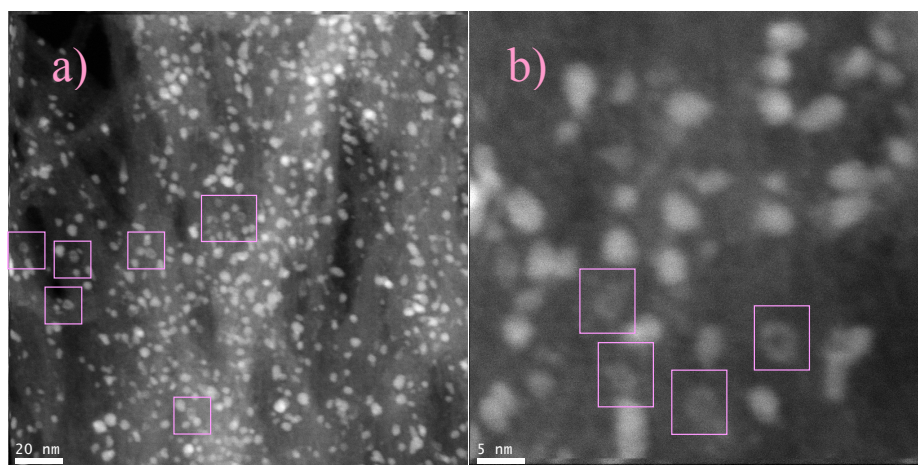


Figure 4.9 : images à grandissement moyen (a) et fort (b) faisant apparaître des tores d'oxyde de fer, (échantillon 1a).

On remarque au sein des échantillons des particules singulières en forme de tore (Fig. 4.9). Leurs spectres EELS indiquent qu'elles sont composées d'oxyde de fer. L'origine de ces particules, rencontrées dans les premières étapes de la purification, n'a pas été élucidée de manière univoque.

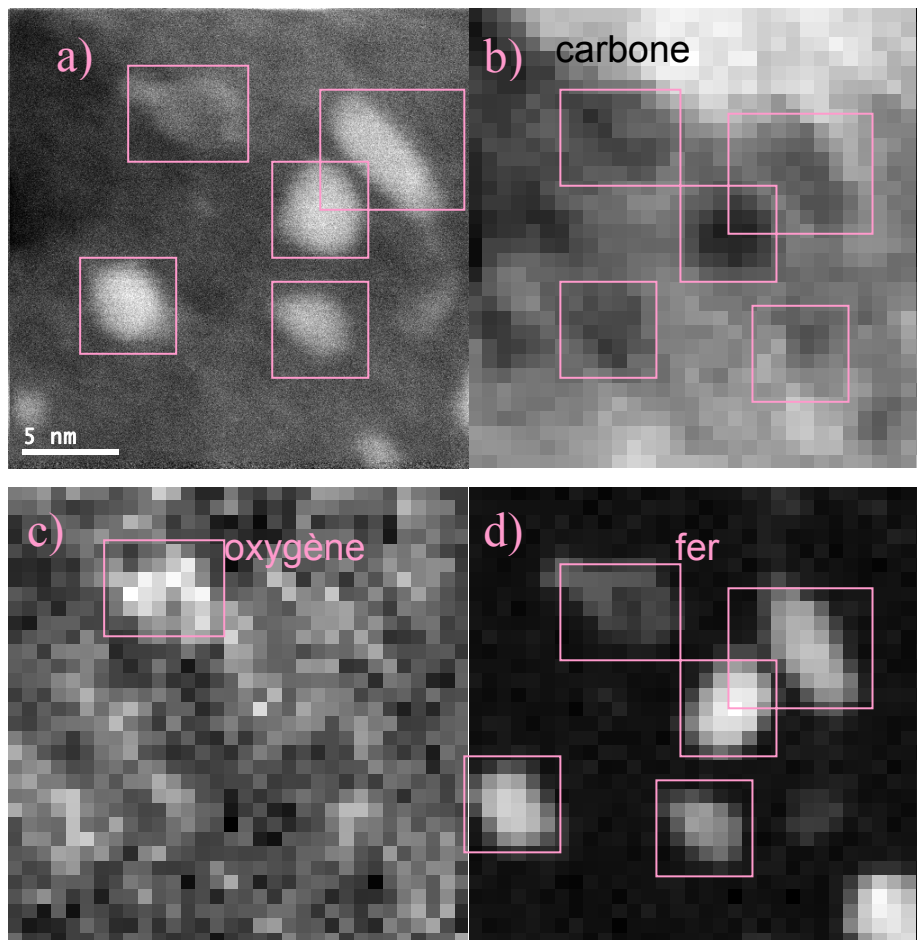


Figure 4.10 : cartographie chimique d'un ensemble de nanotubes ; a) image de champ noir ; b), c) et d) cartes associées de répartition du carbone, de l'oxygène et du fer respectivement. Les cadres roses matérialisent l'emplacement des particules dans l'image d'origine.

Analysons à présent l'état de surface des nanotubes. La spectroscopie électronique de perte d'énergie permet de tracer une carte de la répartition des éléments dans le matériau (Fig. 4.10). La répartition du carbone présente sans surprise des trous aux endroits où se trouvent les particules. La carte de répartition du fer est quasiment superposable à l'image elle-même et démontre que la particule en forme de tore située en haut à gauche est moins dense en fer que les autres, indiquant ainsi qu'elle est constituée d'oxyde. La carte de l'oxygène présente des maximums pour les positions des fers oxydés. Néanmoins, l'oxygène est détecté sur

l'ensemble de la zone sondée, sa présence n'est donc pas uniquement corrélée à la présence de fer. Les spectres EELS en surface des nanotubes confirment la présence d'oxygène sur les parois (Fig. 4.11). Au seuil de l'oxygène, le pré-pic à 530 eV caractéristique de la présence d'oxyde de fer est absent. L'oxygène impliqué ici provient donc d'une autre espèce chimique.

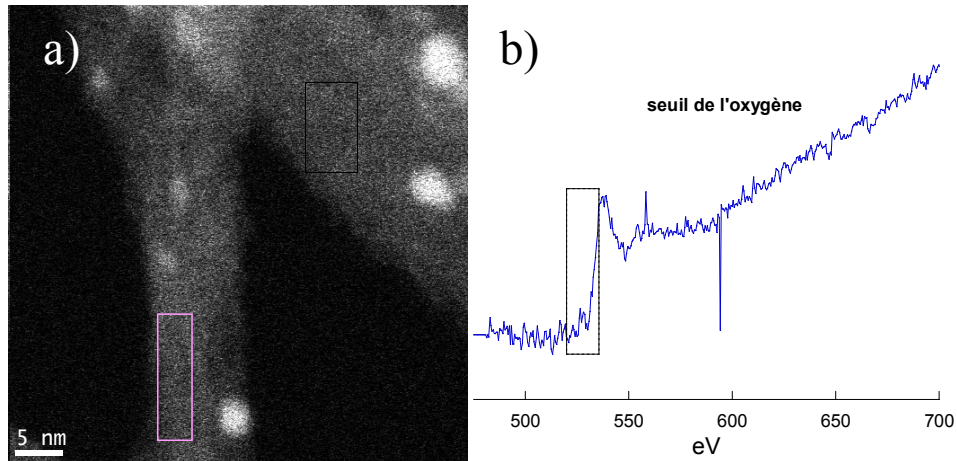


Figure 4.11 : a) image STEM à fort grandissement d'un fagot de nanotube (le contraste a été renforcé sur cette image par rapport aux images précédentes) ; b) spectre EELS en surface du fagot, au seuil de l'oxygène, (échantillon 1a).

Les images de champ clair révèlent quant à elles la présence d'une grande quantité de carbone amorphe en surface des fagots (Fig. 4.12). Il est envisageable que l'oxygène recouvrant la surface des nanotubes provienne de fragments aromatiques portant des résidus alcool, cétone ou acide carboxylique.

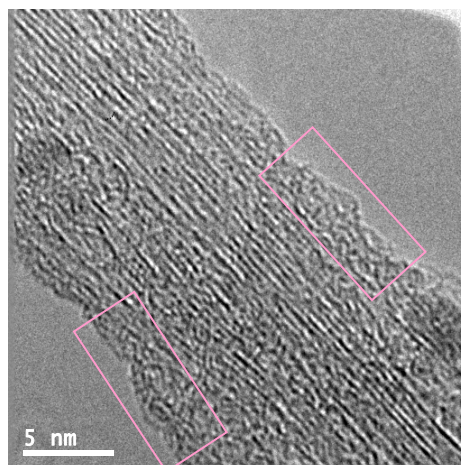


Figure 4.12 : image TEM à fort grandissement d'un fagot de nanotube, (échantillon 1a). Les cadres roses indiquent la présence de carbone amorphe.

4.1.3.3 Etape 3a : après 1 heure à 250°C

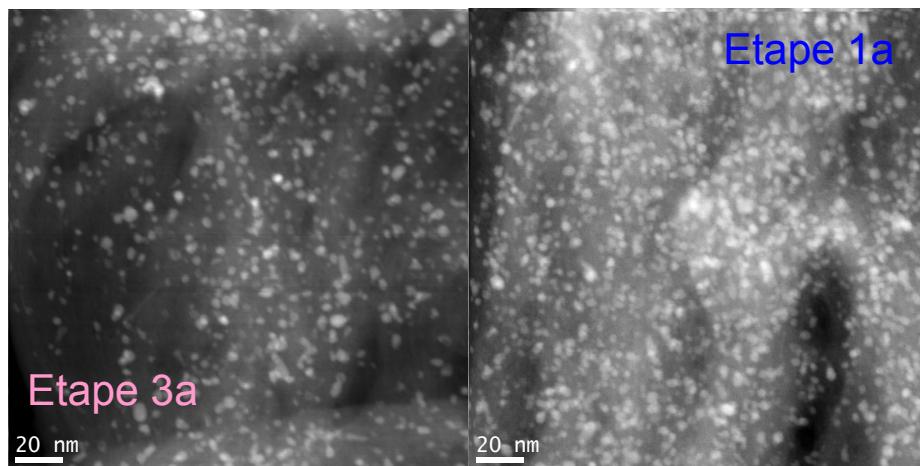


Figure 4.13 : comparaison des images STEM à grandissement moyen après les étapes 3a et 1a (les échelles sont identiques).

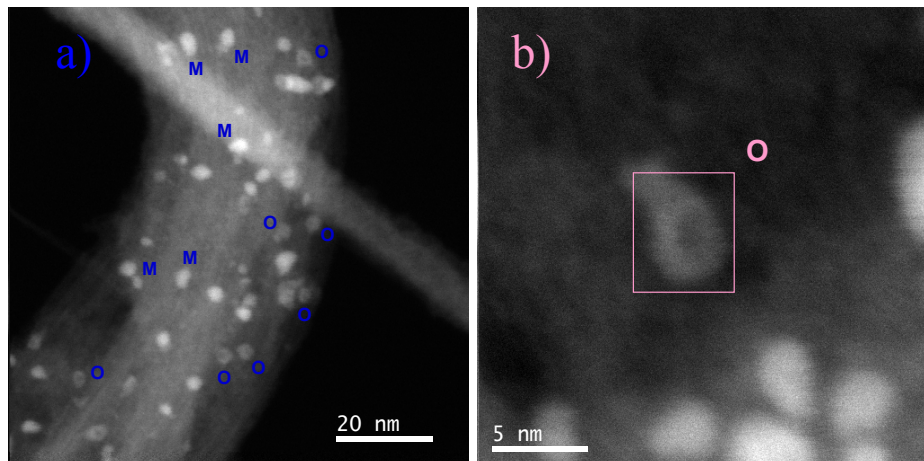


Figure 4.14 : a) Image STEM à grandissement moyen d'un fagot de nanotube issu de l'étape 3a et analyse par EELS de l'état d'oxydation des particules. M indique une particule essentiellement métallique ou de carbure, O une particule essentiellement oxydée ; b) particule toroïdale oxydée.

La comparaison attentive des images de champ sombre après les étapes 3a et 1a révèle l'élimination d'une part significative de la population de nanoparticules (Fig. 4.13). Les particules résiduelles majoritaires de l'échantillon issu de l'étape 3a sont de tailles similaires (de 3 à 6 nm) et de compositions similaires à celles observées à l'étape 1a, c'est-à-dire que l'on trouve dans l'échantillon des particules très oxydées et des particules oxydées uniquement en surface (Fig. 4.14a). On retrouve également de nombreuses particules toroïdales (Fig. 4.14b). Par rapport à l'échantillon issu de l'étape 1a, on détecte dans les images de STEM et de TEM un nombre plus important de « grosses » nanoparticules de 15

nm ou plus, leur proportion semble avoir augmenté (Fig. 4.15). Les coques encapsulant ces grosses nanoparticules ne sont pas très nombreuses mais présentent de faibles courbures (Fig. 4.15d). Elles sont donc vraisemblablement moins réactives vis-à-vis de l'oxydation que les coques très concaves des plus petites nanoparticules, ce qui pourrait expliquer que leur proportion relative augmente à l'issue de cette étape.

De même que pour l'étape 1a, l'analyse de l'état de surface des nanotubes révèle une couverture de carbone amorphe (sur les images de champ clair) et d'oxygène (EELS local en champ sombre).

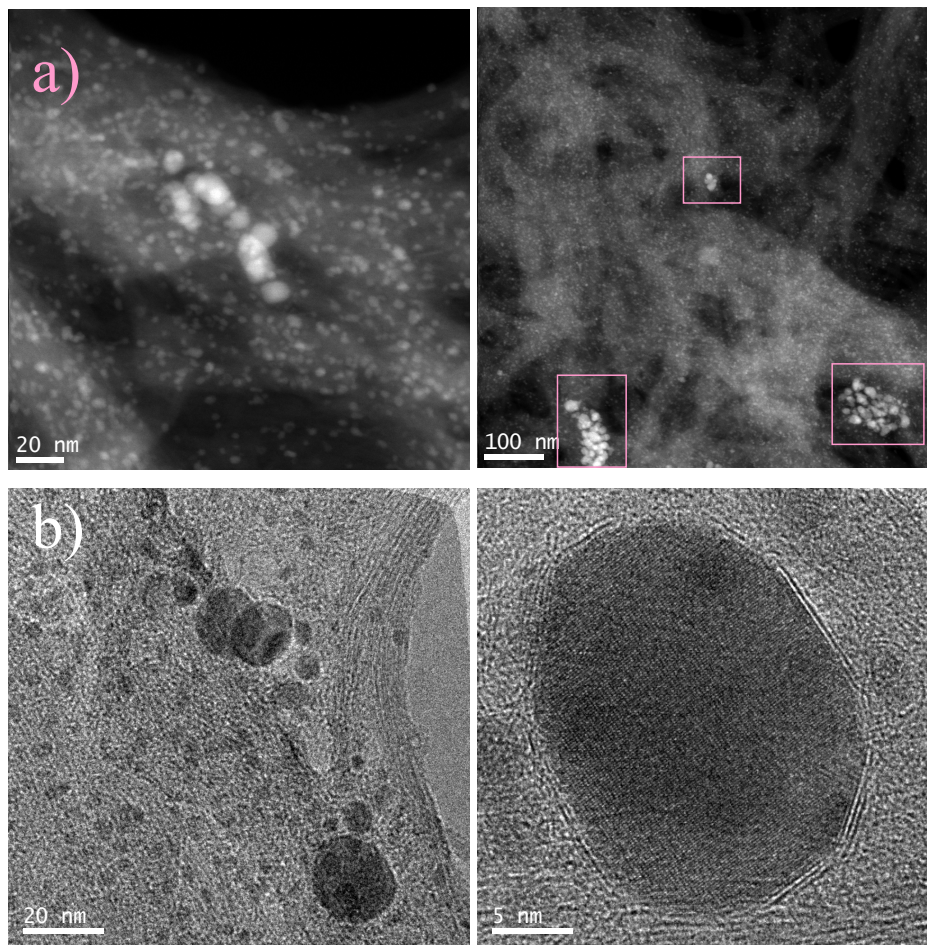


Figure 4.15 : images de champ sombre (a) et de champ clair (b) de nanoparticules de 20 nm et plus présentes dans l'échantillon issu de l'étape 3a.

4.1.3.4 Etape 8a : Après 1heure à 350°C

A l'issue de cette étape, l'élimination des particules les plus abondantes aux étapes précédentes (de 3 à 6 nm) est spectaculaire (Fig. 4.16a). Les images de champ noir révèlent des fagots de nanotubes quasiment débarrassés de toute nanoparticule. Les impuretés résiduelles majoritaires sont désormais constituées de grosses nanoparticules, de 9 à 15 nm en

majorité, se présentant sous forme de « grappes » de 100 à 200 nm de large (Fig. 4.16b). Les spectres EELS locaux indiquent que les grosses particules appartenant à des grappes sont constituées de carbure ou de métal ($H_{max}/H_{centre} = 1.56$, Fig. 4.16c et d). Les petites particules, de 3 à 7 nm, observées sur les parois de tubes ne sont pas ou peu oxydées ($H_{max}/H_{centre} = 2.02$ ou 2.67 , Fig. 4.16e et f). Aucune particule d'oxyde toroïdale n'a été détectée.

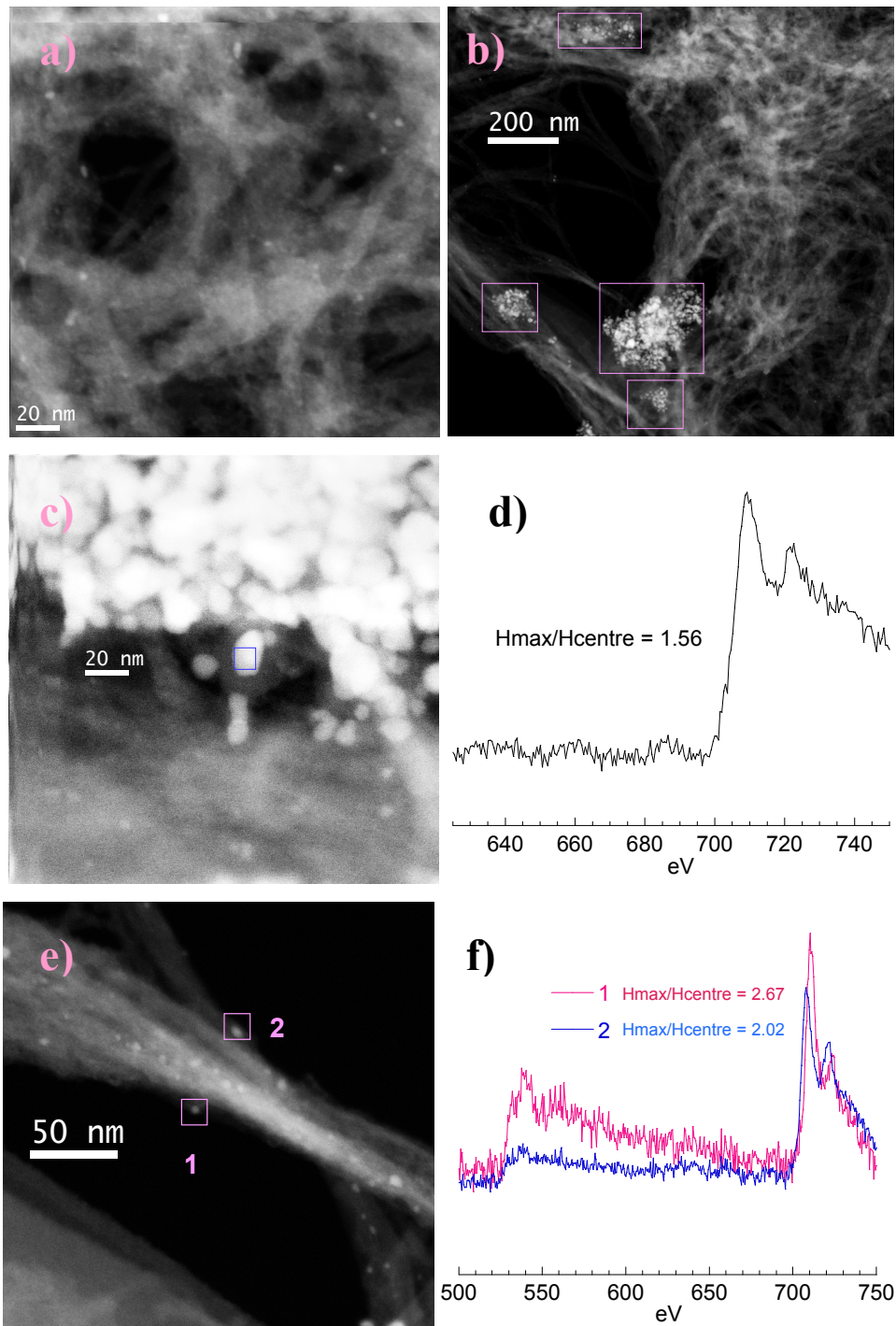


Figure 4.16 : images de champ sombre à moyen (a) et faible grandissement (b) des nanotubes issus de l'étape 8a ; les cadres roses indiquent la présence de grappes de nanoparticules. (c) et

(d) analyse EELS d'une particule de 13 nm appartenant à une grappe. (e) et (f) analyse EELS de particules de 5 et 7 nm en surface des nanotubes.

La structure des grappes de nanoparticules a été analysée en champ clair. Ces particules sont encapsulées dans des coques graphitiques épaisses, le nombre de coques superposées valant en moyenne sept, soit environ 2.4 nm de protection graphitique (Fig. 4.17a). Une particule présentant une coque multiple de 13 nm d'épaisseur a également été observée. L'épaisseur importante de ces couches carbonées explique leur résistance à l'oxydation. On remarque également que les particules présentant des nombres de coques modérés ont des faces planes ou faiblement courbées, qui renforcent également leur résistance à l'oxygène (Fig. 4.17b). Ces particules sont étroitement enchevêtrées via des rubans graphitiques, ce qui pourrait expliquer qu'elles soient observées sous formes de grappes (Fig. 4.17c).

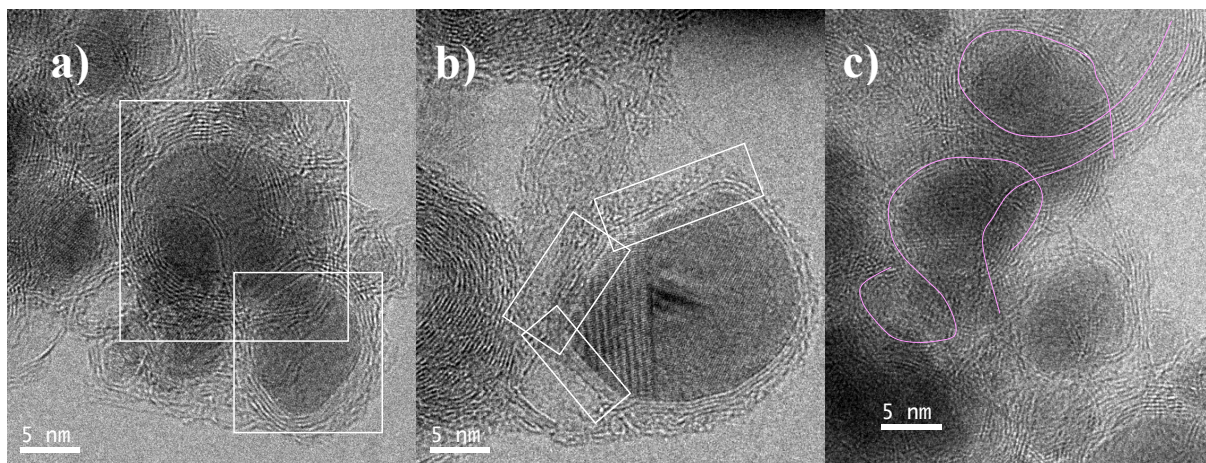


Figure 4.17 : images de champ clair à fort grandissement de particules appartenant à une grappe ; a) particules encapsulées par 8 et 6 coques graphitiques ; b) particule encapsulées par 3 coques graphitiques présentant des faces planes ; c) coques graphitiques enchevêtrées, les lignes courbes suivent des rubans graphitiques. (Echantillon 8a)

Afin de déterminer la nature de ces particules, le cliché de diffraction d'électrons en sélection d'aire d'une grappe de plusieurs centaines de particules a été acquis directement dans le microscope électronique en transmission (Fig. 4.18). Le premier anneau de diffraction présente un très grand nombre de tâches quasi dégénérées qui écartent immédiatement la possibilité d'une phase de fer bcc. Les principaux pics sont finalement indexés d'après la structure Pnma de la cémentite Fe_3C . Les grappes de particules sont donc constituées de carbure.

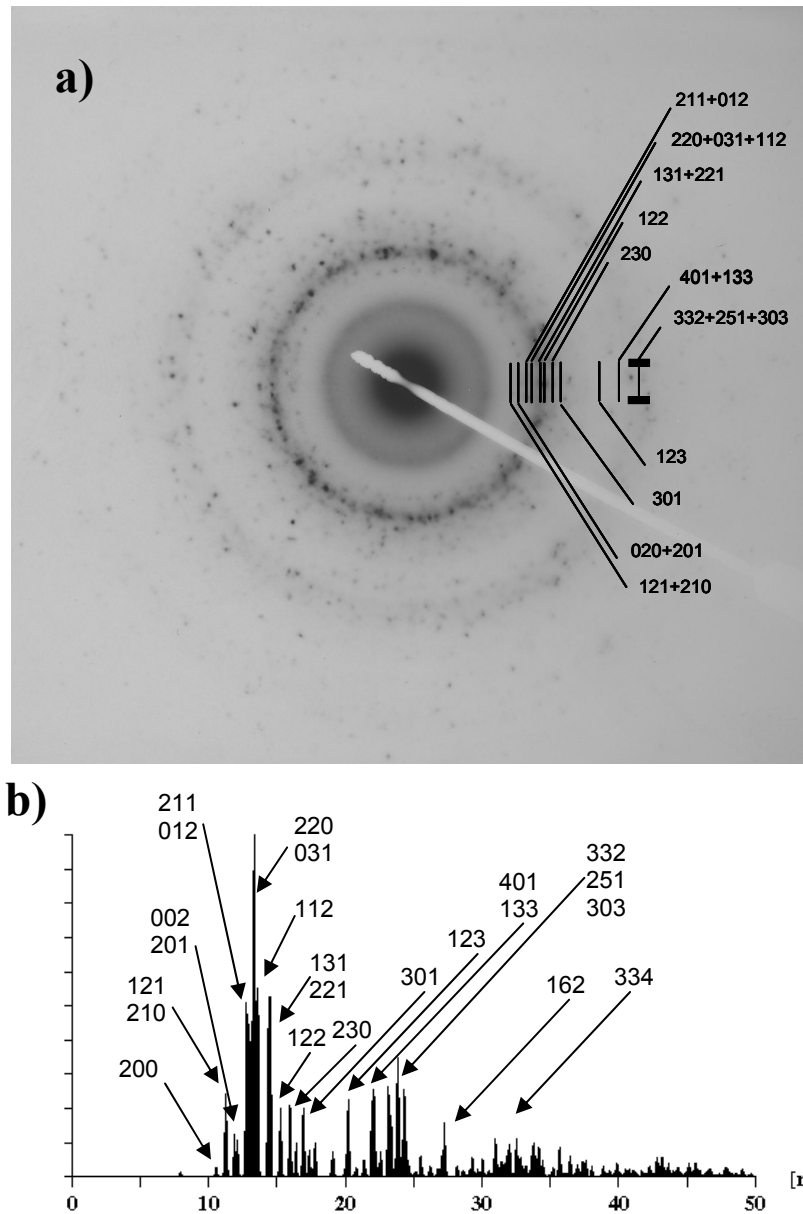


Figure 4.18 : a) cliché expérimental de diffraction électronique en sélection d'aire obtenu sur un amas de particules. b) cliché simulé pour une structure de type Fe_3C . Les principaux pics sont indexés d'après la structure $Pnma$ de la cementite.

Ici encore, les échantillons présentent des impuretés carbonées. De nombreuses coques graphitiques vides ou oignons sont observées (Fig 4.19a). Ces espèces présentent d'après la littérature un paramagnétisme dû à des lacunes,¹³ qui contribuent au comportement magnétique global des échantillons purifiés. Les nanotubes issus de cette étape apparaissent sous forme de fagots peu organisés et recouverts de carbone amorphe (Fig. 4.19b).

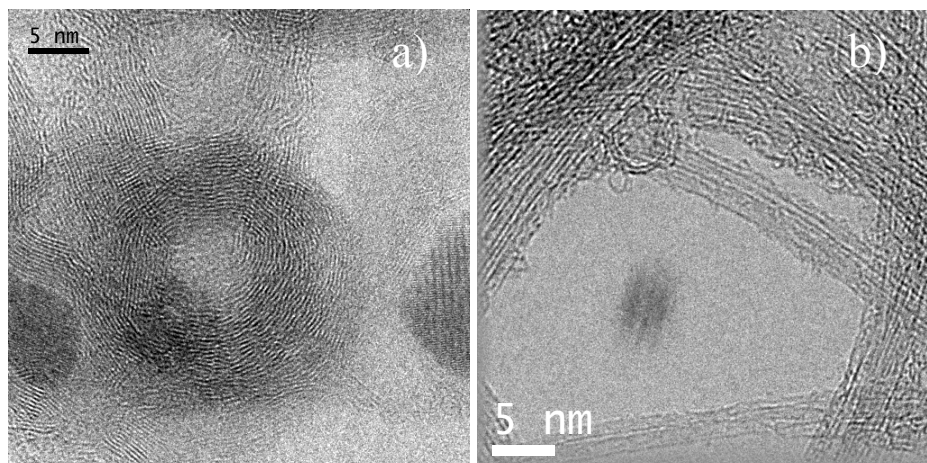


Figure 4.19 : images de champ clair à fort grandissement de a) oignon graphitique ; b) fagots de nanotubes issus de l'étape 8a.

La concentration en petites particules accrochées sur les parois des nanotubes étant considérablement plus faible qu'à l'issue des étapes précédentes, la probabilité d'en observer en surface des fagots est réduite. En champ clair, le contraste d'une particule de quelques nanomètres superposée au contraste d'un fagot de nanotube de carbone de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur est très faible et il n'est pas possible de résoudre les contours d'une particule ensevelie sous quelques nanomètres de nanotubes. La structure des coques de ces nanoparticules n'a donc pas pu être étudiée de manière statistique. Nous avons néanmoins observé à la surface d'un petit fagot de quelques tubes une particule de 3 nm encapsulée dans une coque triple incomplète présentant des contours rectilignes (Fig. 4.20). La détection dans les images de champ sombre de petites particules non oxydées suggère de plus une encapsulation solide des impuretés résiduelles.

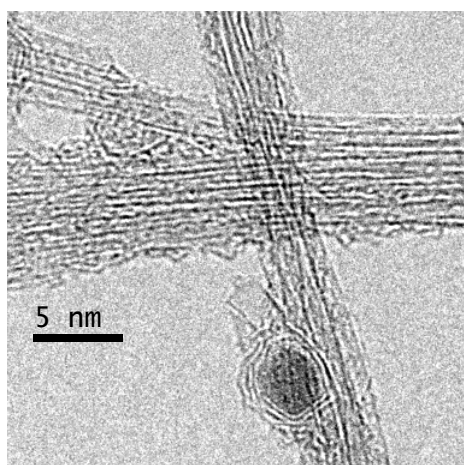


Figure 4.20 : image de champ clair à fort grandissement d'une particule de 3 nm encapsulée dans une coque multiple présentant des arêtes. (Echantillon 8a)

4.1.3.5 Etape 10a : après 1heure à 450°C

A l'issue de cette étape, les images de champ sombre et de champ clair sont très similaires à celle observées à l'étape 8a. A faible grandissement et en champ sombre, on observe des écheveaux de nanotubes débarrassés des petites particules de 3 à 6 nm. Les grappes de grosses particules de 100 nm sont toujours présentes, elles contiennent du fer à l'état de carbure. Les quelques petites particules décelées ne sont pas ou peu oxydées.

4.1.3.6 Etape 4c : après plusieurs recuits flash à 510°C

Les images de champ sombre à grandissement moyen indiquent une disparition quasi-totale des particules de catalyseur (Fig. 4.21). Des particules résiduelles sont tout de même visibles (cadres roses).

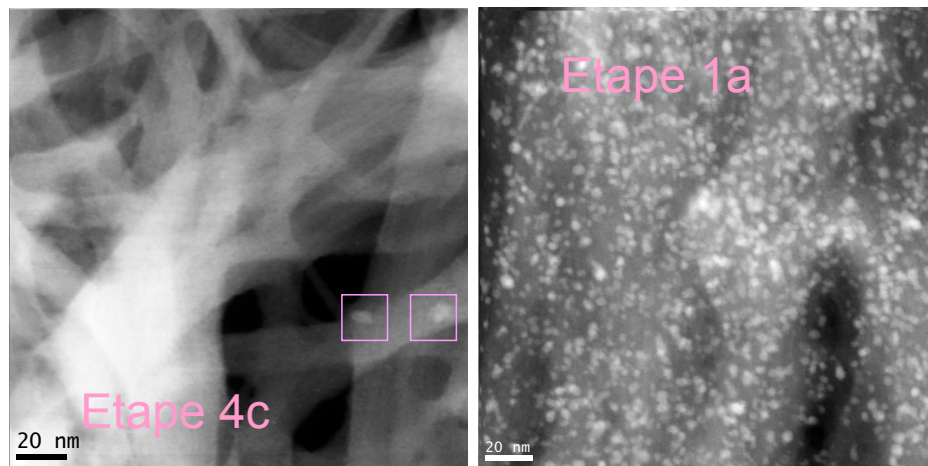


Figure 4.21 : comparaison des images de champ noir à grandissement moyen des nanotubes issus des étapes 4c et 1a.

Une fois encore, des grappes de grosses particules sont observées (Fig. 4.22c et d). La répartition de ces grappes était inhomogène dans les échantillons issus des étapes précédentes, il est donc difficile de tirer des conclusions statistiques quantitatives. Néanmoins, on détecte moins de grappes de grosses particules à l'issue de cette étape que précédemment. Bien que très résistantes aux conditions oxydantes, ces particules ont été attaquées à 510°C. Il subsiste également quelques particules résiduelles en surface des nanotubes, mesurant de 8 à 13 nm (Fig. 4.22a et b). Les petites particules de 3 à 6 nm ne sont plus décelées.

L'analyse EELS des particules regroupées en grappes montre qu'elles ont été fortement oxydées durant ces étapes, le seuil de l'oxygène présentant un pré-pic d'oxyde et le seuil du fer étant caractérisé par un rapport H_{max}/H_{centre} égal à 4.21 (Fig. 4.23a et b). Il subsiste

néanmoins encore quelques particules intactes dont le seuil du fer présente un profil de type métal ou carbure, caractérisé par un rapport $H_{\max}/H_{\text{centre}}$ égal à 1.7 (Fig. 4.24a et b).

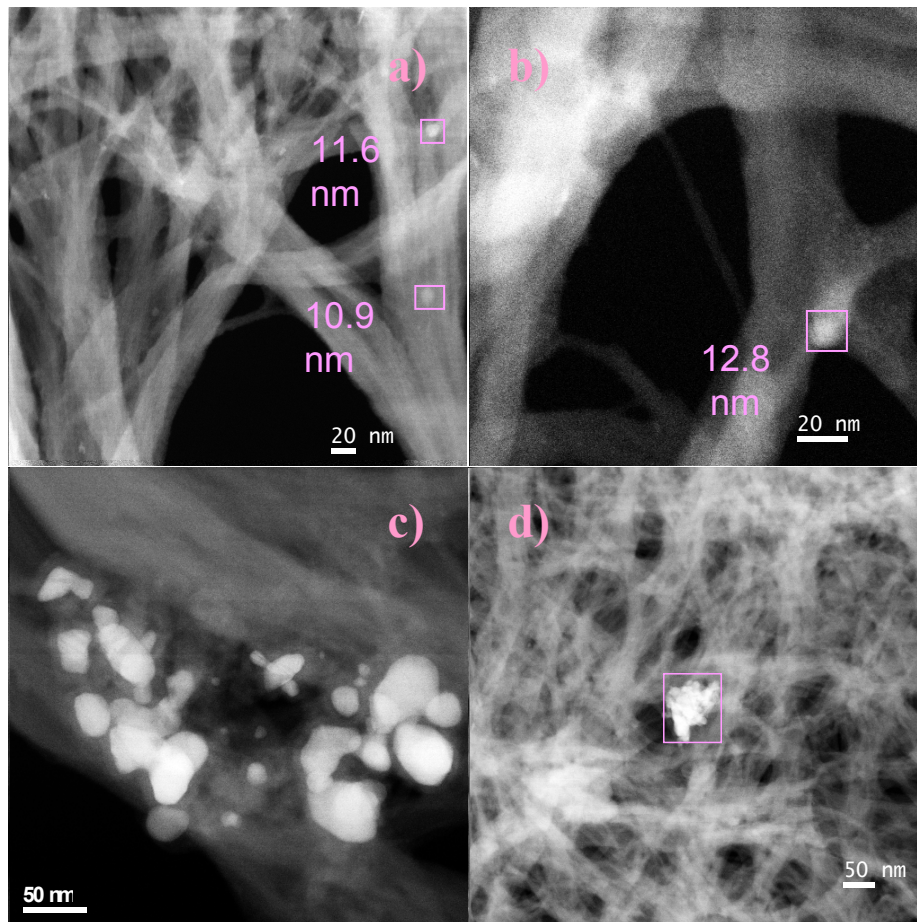


Figure 4.22 : détail de particules présentes dans l'échantillon à l'issue de l'étape 4c.

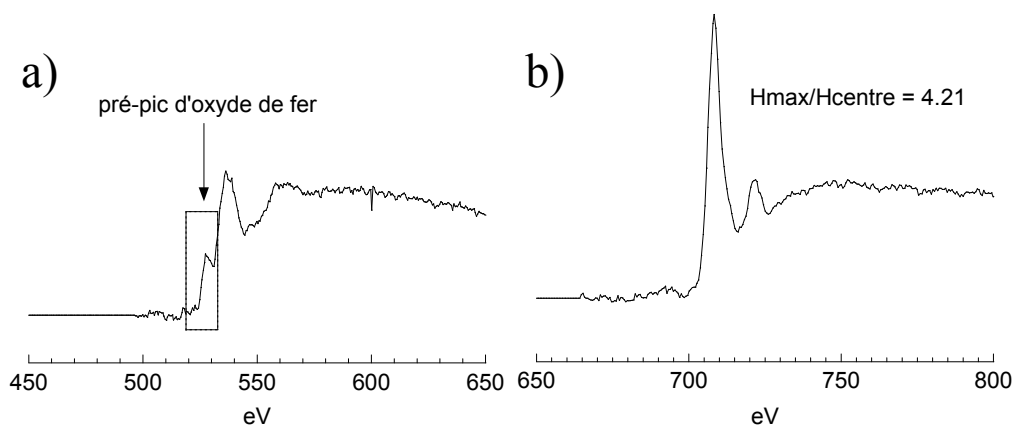


Figure 4.23 : spectres EELS de la grappe de particules de la figure 4.20d) aux seuils de (a) l'oxygène et (b) du fer. (Echantillon 4c)

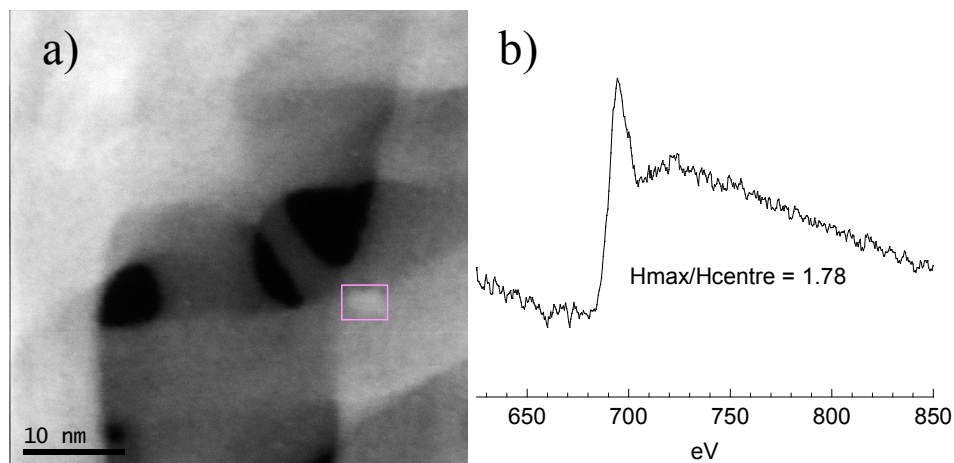


Figure 4.24 : a) image de champ noir d'une particule de 2.5 nm de large et 4.5 nm de long et b) spectre EELS au seuil du fer correspondant.

De manière surprenante, les particules représentées sur la figure 4.22c) sont constituées de cobalt, qui n'avait pas été détecté jusqu'ici, ainsi que d'une fraction minime de fer (Fig. 4.25). En dépit de ce qui était indiqué par le fournisseur, le catalyseur de départ contenait donc du cobalt en plus du fer. Il est étonnant que les deux catalyseurs en présence aient formé des gouttelettes puis des nanoparticules quasi pures, au lieu de conduire à une solution solide.

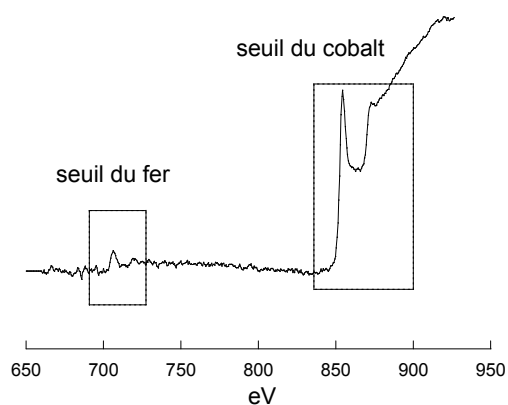


Figure 4.25 : spectres EELS aux seuils du fer et du cobalt des particules de la Fig. 4.22c).

Analysons à présent l'état de surface des nanotubes. Les images de champ clair révèlent des fagots de nanotubes beaucoup plus organisés qu'aux étapes précédentes (Fig. 4.26a et b). Le carbone amorphe semble avoir disparu de manière quasiment totale. Sur ces images, les fagots de nanotubes apparaissent donc relativement propres par rapport aux nanotubes bruts. Néanmoins les parois des nanotubes ne sortent pas sous forme de droites régulières et bien

définies comme dans le cas de nanotubes laser (Fig. 4.26c).¹³ Les spectres EELS acquis en champ sombre tempèrent la relative propreté des parois des nanotubes observée en champ clair. En effet, du carbone amorphe (sous la forme d'un pic peu structuré au seuil du carbone) et de l'oxygène sont détectés sur des spectres de surface (Fig. 4.27a). Un élément supplémentaire est détecté sur les parois. L'analyse EELS révèle la présence de silicium, qui pourrait provenir d'une contamination par le pilulier utilisé pour le recuit, ou de trace de graisse siliconée pour rodage dans le tube en quartz du four (Fig. 4.27b). Ces contaminations sont probablement converties en silice au cours du recuit, enrichissant encore la surface du nanotube en oxygène. Il est à prévoir que l'introduction d'une couche de silice sur la surface du nanotube, ainsi que la présence d'une couche de carbone amorphe, en modifie la réactivité. C'est pourquoi il faudra concevoir un moyen d'éliminer cette contamination et traiter les nanotubes en conséquence après la purification par recuit avant tout greffage basé sur une interaction non covalente. Ce point sera traité dans la deuxième partie de ce chapitre dédiée aux étapes de « finition ».

On remarque dans le spectre des nanotubes de la figure 4.27a) un pic centré à 690 eV correspondant au seuil du fluor. Cet élément provient probablement d'une pollution par la membrane PTFE ayant servi à la filtration des nanotubes, du fait d'un séchage rapide et donc un peu violent de l'échantillon avec un décapeur thermique au lieu de l'étuve habituellement utilisée.

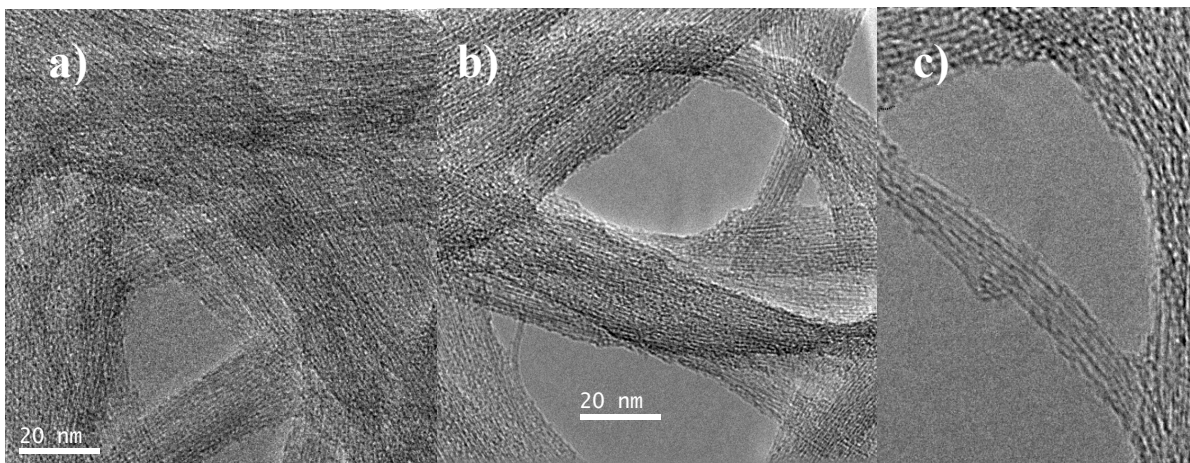


Figure 4.26 : images de champ clair à a), b) grandissement moyen et c) grandissement fort de nanotubes purifiés issus de l'étape 4c.

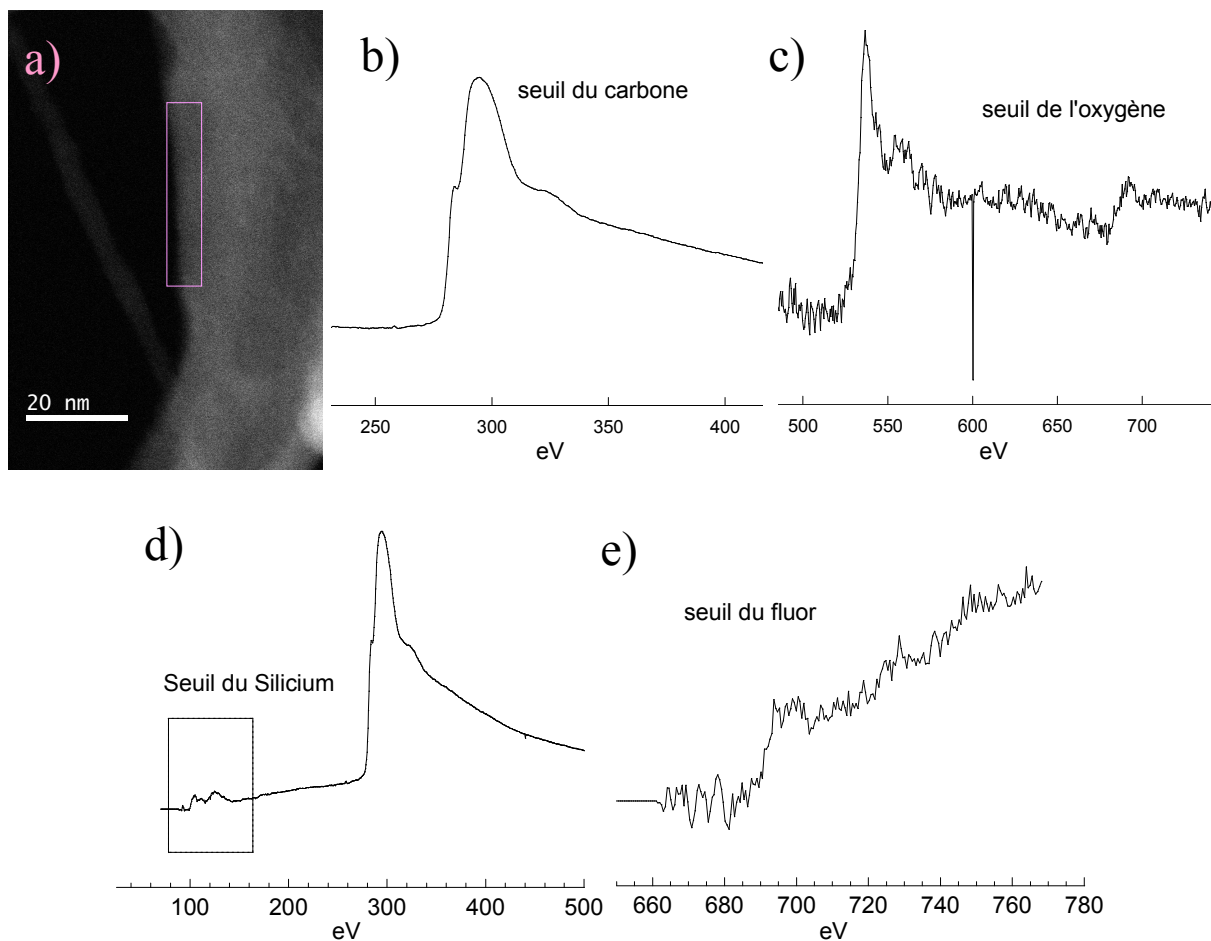


Figure 4.27 : image à grandissement moyen d'un fagot de nanotube (a) et spectres EELS de surface correspondants aux seuils du carbone (b), de l'oxygène (c), du silicium (d) et du fluor (e).

Conclusion de l'analyse par microscopie électronique :

Les observations de microscopie électronique effectuées ci-dessus, associées à des données de la littérature relatives à l'oxydation et à la combustion de fullerènes purs, permettent d'enrichir le mécanisme envisagé lors de l'analyse des rendements d'étape et des taux d'extraction en fer.

Résumons tout d'abord ces observations. Les nanotubes bruts contiennent des particules de catalyseur largement distribuées en taille (de 3 à 20 nm), encapsulées ou non dans des coques graphitiques plus ou moins épaisses. Les nanoparticules non encapsulées, encapsulées par des coques peu nombreuses ou incomplètes sont éliminées dès les basses températures. Les petites nanoparticules (3 à 6 nm) sont en général éliminées à plus basse température que les grosses nanoparticules. A l'issue de l'étape à 450°C, seules de grosses

particules (10 à 15 nm) non oxydées et encapsulées dans des couches épaisses subsistent. Ces mêmes particules sont partiellement oxydées après recuit à 510°C.

La combustion de fullerènes purs à l'air a lieu sur une plage de températures s'étendant de 400 à 600°C environ.¹⁴ Au sein de nos échantillons, certaines particules sont éliminées dès les premières étapes de recuit, ce qui suggère un mécanisme de combustion des coques graphitiques catalysés par les particules de carbure. De plus, des particules encapsulées partiellement oxydées sont retrouvées à l'issue de chaque étape. Il semblerait donc que la combustion des coques graphitiques démarre par le cœur de la particule. Le paramètre limitant l'oxydation et la combustion des coques est donc la vitesse de diffusion de l'oxygène jusqu'au cœur de la particule. La diffusion d'un gaz à travers une paroi poreuse est contrôlée par la dimension des pores par rapport au rayon de libre rotation de la molécule gazeuse,¹⁵⁻¹⁷ c'est-à-dire dans notre cas, par la présence de trous dans les coques carbonées. Wohlers et collaborateurs ont démontré par spectroscopie IR que la combustion de C₆₀ et C₇₀ sous atmosphère d'oxygène pur passait par la formation à 200°C d'époxydes ou de cages carbonées ouvertes portant des fonctions étheroxyde (Fig. 4.28).¹⁸ Dans des conditions modérément oxydantes (sous air ou sous atmosphère de CO₂), des espèces analogues et des espèces carbonylées nécessitant des ouverture de cage ont également été détectées.¹⁴ Cuesta et collaborateurs ont proposé que la formation de ces espèces constitue l'étape limitante de la réaction de combustion, cette étape se situant à 400°C environ à l'air et pour des fullerènes purs.

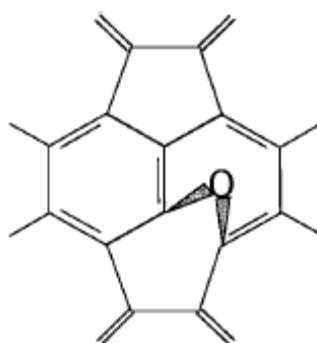


Figure 4.28 : Structure possible d'un intermédiaire étheroxyde issu de l'oxydation d'un C₆₀.

Nous suggérons que la diffusion de l'oxygène au cœur de la particule soit contrôlée par la formation de ces espèces oxydées intermédiaires. La présence de défauts cristallins et de chevauchement dans les coques graphitiques, constituant des sites plus réactifs vis-à-vis de l'oxydation, explique vraisemblablement que l'oxygène puisse diffuser au cœur de petites

particules à des températures inférieures à celles nécessaires pour former des fullerènes oxydés sous air.

Plus le nombre de coques est important, plus il faut former d'espèces oxydées intermédiaires et plus le temps et/ou la température de diffusion de l'O₂ jusqu'au cœur de la particule sont élevés. Ainsi les particules les plus fortement encapsulées sont éliminées à plus haute température que les particules mono ou bi-encapsulées.

Rojas et collaborateurs ont étudié la combustion de fullerènes de différentes tailles par des mesures calorimétriques.¹⁹ Cette étude a démontré que la stabilité des fullerènes augmente avec leur taille, confirmant l'idée générale selon laquelle la stabilité vis-à-vis de l'oxydation croît lorsque le degré graphitique augmente. Ces éléments permettent d'expliquer qu'au sein des échantillons de nanotubes, les particules les plus grosses (10 à 15 nm) soient considérablement plus résistantes à l'oxydation que les plus petites (3 à 6 nm).

La présence de tores d'oxyde de fer pourrait provenir du lavage incomplet d'une particule encapsulée trouée et totalement oxydée. Ces particules toroïdales sont présentes à l'issue des premières étapes de recuit à température modérée. Il est envisageable que l'oxydation catalytique de la capsule carbonée ne soit pas très efficace à ces températures et qu'elle n'ait pas atteint son terme pendant la durée du recuit. A plus haute température, la combustion catalysée de la coque carbonée est plus rapide et les particules oxydées sont totalement lavées car la coque est plus perméable.

Les dernières étapes de recuit attaquent principalement les grappes de grosses particules. Les parois des fagots sont déjà très propres après les paliers à 450°C. Étant donné la diminution du rendement global générée par les dernières étapes, il serait plus judicieux de se débarrasser de ces grappes de particules en utilisant une autre technique. Comme il s'agit de gros amas, ils doivent être facilement séparables par centrifugation. On pourrait donc envisager de purifier les nanotubes en les dispersant soigneusement dans un solvant tel que la N-méthylpyrrolidone ou le dichlorobenzène, en les centrifugeant et en rejetant les sédiments chargés d'amas de particules. À partir d'une dispersion du même type, on pourrait envisager de passer les nanotubes purifiés sur une colonne de billes magnétiques ou sur un système microfluidique accolé à un aimant en jouant sur la différence de moment magnétique entre les fagots de nanotubes propres et les amas de particules.²⁰

4.1.4 Etude par magnétisme

D'après Kolodiaznyi et Pumera, la technique la plus sensible d'analyse de la pureté des nanotubes est l'analyse par magnétomètre SQUID. L'objectif de ce chapitre est d'étudier

en détail un procédé de purification par voie sèche, conduisant à des nanotubes suffisamment « propres » pour l'étude par magnétisme d'adduits molécule magnétique-SWNTs. Nous avons donc également utilisé cette technique pour suivre l'efficacité des différentes étapes de la purification ainsi que la nature des impuretés résiduelles.

Le SQUID étant une technique très sensible, il permet de déterminer avec acuité si une étape est reproductible ou non. Nous avons donc analysé en double les étapes 3 (après 1 heure à 250°C), 8 (après 1 heure à 350°C), et 10 (après 1 heure à 450°C) des séries A et B. Après réunions des fractions des séries A et B, nous avons analysé les échantillons issus des étapes 2c et 4c. Les courbes d'aimantations des différents échantillons décrivent des hystérésis (Fig. 4.29), dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau 4.2.

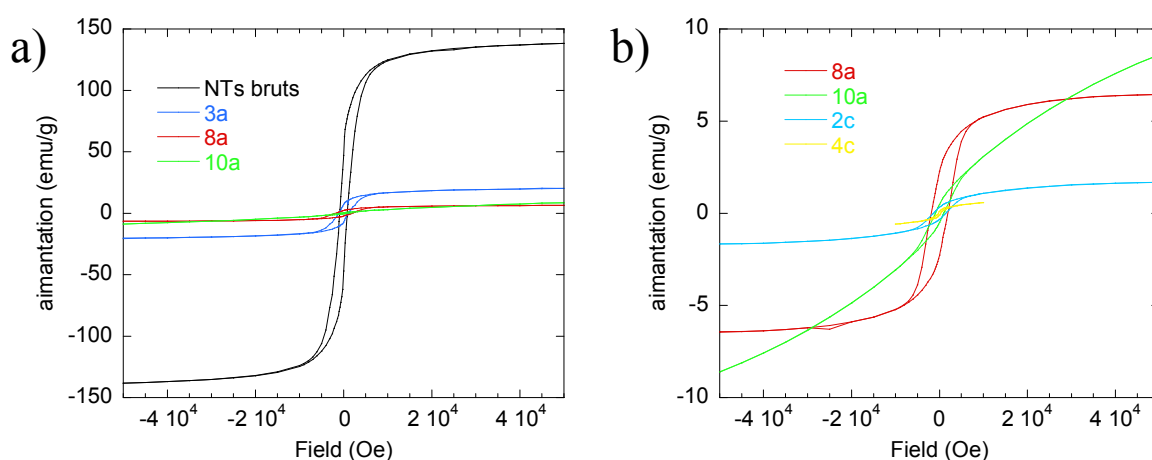


Figure 4.29 : Cycles d'hystérésis des nanotubes bruts, 3a, 8a et 10a (a) et des nanotubes 8a, 10a, 2c et 4c (b).

L'aimantation à saturation décroît au fur et à mesure des étapes, de manière cohérente avec l'élimination progressive constatée lors de l'étude par microscopie électronique de la population majoritaire d'impureté, c'est-à-dire l'élimination des particules de 3 à 6 nm. L'aimantation de l'échantillon issu de l'étape 10a présente une anomalie. Pour ce dernier, l'aimantation ne sature pas et évolue linéairement avec le champ à haut champ. Ceci suggère la présence dans les échantillons d'espèces super-paramagnétiques présentant une anisotropie magnétique importante, correspondant à un état d'oxydation intermédiaire des particules de catalyseur.

étape	Nanotubes bruts			
	M_{sat}^{5K} (emu/g)		H_C (Oe)	
	139		861	
	Série A		Série B	
	M_{sat}^{5K} (emu/g)	H_C (Oe)	M_{sat}^{5K} (emu/g)	H_C (Oe)
3	20.23	1083	15.35	1125
8	6.51	1916	7.73	1736
10	8.60 *	933	3.24	967
	Série C			
	M_{sat}^{5K} (emu/g)		H_C (Oe)	
2c	1.67		1406	
4c	0.7		238	

Tableau 4.2 : Récapitulatif des caractéristiques principales des courbes d'aimantation $M = f(H)$, $H \in [-55\ 000 ; 55\ 000]$ Gauss enregistrées à 5K d'échantillons de nanotubes bruts et purifiés. M_{sat}^{5K} est la valeur de l'aimantation à saturation de la branche positive et H_C est le champ coercitif de l'hystérésis. * L'aimantation de ce composé n'étant pas saturée, nous avons pris la valeur de l'aimantation pour $H = 55\ 000$ G.

Le résultat le plus important ressortant de cette étude par magnétisme est l'obtention de nanotubes suffisamment purs pour envisager le greffage de molécules magnétiques. En effet, à l'issue de l'étape 4c, l'aimantation à saturation vaut 0.7 emu/g ce qui correspond pour un nanotube de 1 nm de diamètre à environ un spin tous les 15 nm de tube. Si on parvient à greffer sur ces nanotubes une molécule magnétique d'environ 1 nm de longueur caractéristique tous les 10 nm de nanotube, cette pureté devrait être suffisante pour détecter le signal de la molécule en propre. Nous avons donc stoppé la purification à ce stade.

Ces résultats apportent également des informations sur la reproductibilité de la purification. Considérons les mesures réalisées en double. Par rapport à la valeur moyenne sur les deux séries pour les étapes 3 et 8, les aimantations varient de 14% et 9% respectivement. Sur les étapes 3, 8 et 10, les champs coercitifs varient de 19, 9 et 2% respectivement par

rapport aux valeurs moyennes. L'erreur expérimentale sur la masse des échantillons étudiés est d'environ 10%. L'erreur sur l'aimantation massique est donc aussi d'environ 10%. Les variations de l'aimantation d'une série à l'autre se rapprochent de cette incertitude. Les différences de composition chimique des échantillons correspondant à une même étape mais appartenant à deux séries différentes occasionnent des différences dans les aimantations massiques. Ainsi, c'est à l'étape 3, où les deux échantillons ont les champs coercitifs les plus différents et donc une distribution d'espèces magnétiques différente, que les aimantations sont les plus dissemblables. Les différences d'aimantation et de champ coercitif s'estompent rapidement au cours des étapes. Nous retiendrons que le procédé est globalement reproductible.

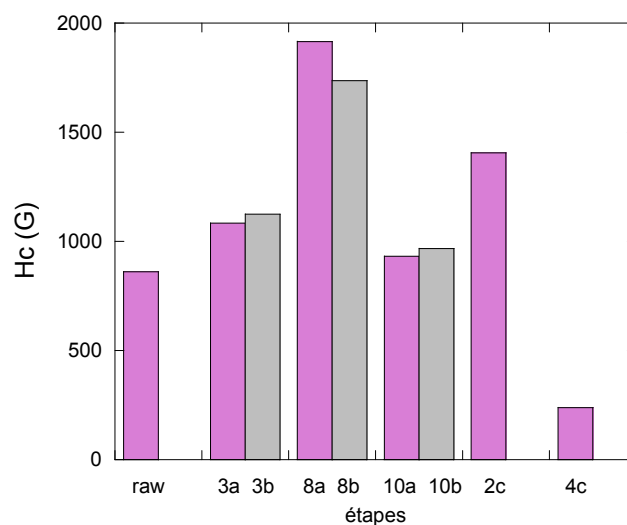


Figure 4.30 : évolution du champ coercitif au cours des différentes étapes de purification.

Le champ coercitif décrit une évolution complexe (Fig. 4.30). Il augmente jusqu'à l'étape 8 (correspondant à un palier à 350°C) puis diminue après l'étape 10 (palier à 450°C). Il réaugmente après l'étape 2c (recuit flash à 500°C) et diminue enfin après l'étape 4c (dernier recuit à 510°C). Nous avons essayé de corrélérer cette évolution aux images de microscopie électronique et à des données de la littérature relatives au comportement magnétique de phases de fer ou d'oxyde de fer à l'état massif ou sous forme de nanoparticules. Beaucoup de ces données concernent des études de magnétisme à température ambiante. Néanmoins, nous les utiliserons tout de même car les phases correspondantes (Fe_3C , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) sont caractérisées par des températures de Curie largement supérieures à 25°C.

Le fer métallique massif est ferromagnétique et caractérisé par un champ coercitif de 1 Oe environ à température ambiante.²¹ Le carbure de fer Fe_3C est quant à lui faiblement ferromagnétique ; la cémentite pure à 96% est caractérisée par un champ coercitif de 8 Oe à

température ambiante.²² La maghémite (Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4) sont toutes deux ferrimagnétiques et présentent des champs coercitifs à température ambiante de 75-150 Oe et 305-335 Oe respectivement.²³ Notons qu'il est difficile de dire avec certitude si un cristal de magnétite est constitué d'une unique phase. En effet, la magnétite s'oxyde facilement en maghémite et ces deux phases ont des diagrammes de poudre superposables.²⁴

On s'attend à ce que les nanoparticules d'impuretés présentent des champs coercitifs distincts de ceux des matériaux massifs du fait de la diminution de taille (Fig. 4.31). Soit H_c^0 le champ coercitif d'une particule monodomaine de grande dimension et R_c la taille du monodomaine magnétique. Si R , le rayon de la particule est inférieur à un rayon limite R_0 , il y a superparamagnétisme. La particule est tellement petite que le temps de relaxation de son aimantation est petit devant le temps de la mesure magnétique. Si R est supérieur à R_0 , H_c croît pour atteindre asymptotiquement H_c^0 . Au delà de R_c , il y a diminution du champ coercitif, qui tend vers la valeur du matériau massif pour les grandes valeurs de R .

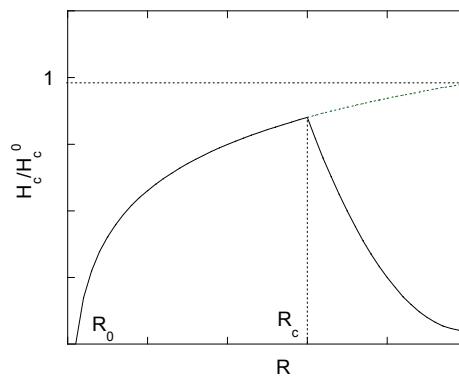


Figure 4.31 : Evolution du champ coercitif d'une particule en fonction de son rayon.

On recense dans la littérature des nanoparticules monodomaine (de 3 à 30 nm) de magnétite caractérisées par un champ coercitif de 200 à 400 Oe environ à 5 K et des particules de maghémite caractérisées par un champ coercitif de 300 Oe à 5 K.^{25,26} Etant donné l'indiscernabilité de la maghémite et de la magnétite en DRX, il convient de considérer l'attribution d'une phase pure ou d'une autre à ces nanoparticules avec précautions. On retiendra ici que le champ coercitif d'une nanoparticule monodomaine de fer oxydé est de l'ordre de quelques centaines d'Oe.

Des particules de Fe_3C peuvent être synthétisées dans des conditions se rapprochant de la synthèse même des nanotubes par les procédés CVD, laser ou arc électrique; elles sont alors recouvertes de coques de carbone graphitique.^{12,22,27,28} Elles sont similaires aux particules d'impuretés présentes dans les échantillons de nanotubes. Des champs coercitifs

très variables ont été rapportés pour ce type de particules. Wang *et al.* ont mesuré des champs coercitifs de 400 à 900 Oe pour des particules de carbure encapsulées de 30 à 50 nm de diamètre à température ambiante. David *et al.* ont détecté un champ coercitif de 32 Oe à température ambiante pour une distribution polydisperse de particules de 10 à 50 nm de diamètre. Sajitha *et al.* ont quand à eux mesuré des champs coercitifs de 270-400 Oe et 1250-2000 Oe à 300 K et 10 K respectivement.²⁸ Mais même dans ce type de synthèse, le métal peut être partiellement, corrodé.²⁷⁻²⁹ Le parti est souvent pris d'exposer de manière contrôlée les particules à l'oxygène afin de créer en surface du cœur métallique une couche de passivation d'épaisseur connue et reproductible.^{12,27} Il est probable que selon les conditions expérimentales, les coques des nanoparticules ainsi que les états d'oxydation de surface ne soient pas équivalents. Nous ne disposons donc pas de données certaines sur le champ coercitif de nanoparticules de carbure de fer pur.

Shavel *et al.* ont étudié les propriétés magnétiques de particules cristallines cœur-coquille de fer-oxyde de fer de 10 à 15 nm de diamètre, l'oxyde représentant environ 80% de la masse d'une particule.²⁴ Ces particules présentent des champs coercitifs de l'ordre de 2000 Oe à 5K. La très grande coercitivité observée est attribuée à un désordre de spin à l'interface entre le cœur ferromagnétique et la coquille ferrimagnétique. Ce phénomène de désordre de spin est très probablement à l'origine de la dispersion des valeurs des champs coercitifs mesurés pour les particules de carbure encapsulées. Selon l'épaisseur de la couche d'oxyde, le champ coercitif est modulé. Plus la particule est petite, plus le rapport surface/volume est important, et plus la proportion d'atomes à l'interface entre les deux phases est importante. On s'attend donc à ce que l'interaction entre le cœur et la coquille domine les propriétés magnétiques des petites particules.

Dans les nanotubes bruts, le champ coercitif vaut 861 Oe. Cette valeur résulte d'une distribution comprenant de grosses particules non encapsulées et donc oxydées en surface, de petites particules enrobées de capsules imparfaites et de grosses particules de carbure non oxydées encapsulées par une épaisse couche de coques graphitiques. Le champ coercitif augmente au cours des premières étapes de la purification. D'après les images de microscopie électronique, la population de particules majoritaires (3 à 6 nm) y est alors décimée. La présence de particules d'oxyde de fer toroïdales a conduit à supposer que l'élimination des particules au cours du procédé passe par leur conversion totale en oxyde. Le champ coercitif de l'ordre de 1900 Oe observé à l'issue de l'étape 8 se rapproche de celui mesuré dans le cas des particules cœur-coquille de Shavel. Cette augmentation du champ coercitif semble donc

cohérente avec la croissance d'une couche d'oxyde en surface des particules majoritaires (3-6 nm).

Après l'étape 10, le champ coercitif chute à environ 900 Oe. Ce champ pourrait correspondre à des particules de carbure encapsulées dans des coques multiples analogues à celles de Wang. C'est effectivement ce que nous avons observé lors de l'étude par microscopie électronique. Dans les images correspondant à cette étape, les petites particules oxydées de 3 à 6 nm n'étaient plus décelées, il ne subsistait que des particules de 10 à 15 nm fortement encapsulées et non oxydées.

Après l'étape 2c, le champ coercitif a de nouveau augmenté et vaut environ 1700 Oe, ce qui semble indiquer que de nouvelles particules cœur-coquille de fer – oxyde de fer sont apparues dans l'échantillon. Ceci correspond vraisemblablement à l'attaque des grappes de grosses nanoparticules. Les images de microscopie électronique de l'étape 4c révèlent en effet que la population des ces grappes a diminué. Les particules résiduelles sont très oxydées. Le champ coercitif vaut alors 200 Oe environ et peut être attribué à la présence de particules résiduelles d'oxyde pur ou de carbure pur.

L'évolution du champ coercitif au cours de la purification nous conduit à la même conclusion que l'étude par microscopie électronique. Il existe dans les échantillons deux types d'impuretés magnétiques : une population de particules qui peut être quantitativement éliminée en menant des recuits jusqu'à 450°C et une autre catégorie de particule nécessitant des recuits à des températures de l'ordre de 500°C.

4.1.5 Etude par diffraction des rayons X³⁰

La diffraction des rayons X permet l'analyse à l'échelle globale de la structure des faisceaux de nanotubes de carbone, notamment de leur organisation. Des informations sur la dispersion des échantillons peuvent ainsi être obtenues. Cette technique permet également de sonder les différentes phases de résidus de catalyseur présentes dans le matériau. Le principe des mesures et les conditions expérimentales ont été présentées au chapitre 3. Les échantillons étudiés par cette technique ont été purifiés suivant une procédure légèrement différente (série D, tableau 4.3) de celle utilisée pour les études par microscopie électronique, magnétisme et Raman. Néanmoins, le comportement magnétique au cours des étapes est similaire à celui observé pour les séries A, B et C. Les conclusions de cette étude seront donc étendues au procédé de purification employé plus haut.

Etape	Recuit	magnétisme
1d	30 min à 250°C	
2d	1 heure à 250°C	$M_{sat}^{5K} = 18.67$ emu/g, $H_c = 1084Oe$
3d	30 min à 350°C	
4d	1 heure à 350°C	$M_{sat}^{5K} = 9.47$ emu/g, $H_c = 1609Oe$
5d	15 min à 450°C	
6d	35 min à 450°C	$M_{5.5T}^{5K} = 10.71$ emu/g, $H_c = 1862Oe$
7d	15 min à 475°C	
8d	12 min à 500°C	$M_{sat}^{5K} = 3.27$ emu/g, $H_c = 1309Oe$

Tableau 4.3 : détail de la procédure de purification de la série D, propriétés magnétiques enregistrées pour des étapes similaires à celles analysées sur les séries A, B et C. Les étapes analysées par DRX apparaissent en grisé.

4.1.5.1 Analyse de la structure des fagots

Les diagrammes de poudre des échantillons analysés en enveloppe d'aluminium ont été enregistrés pendant des durées variables. De plus, la densité du matériau varie d'une étape à l'autre. Tous les diffractogrammes ont donc été normalisés de manière à ce que les pics de diffraction relatifs aux nanotubes soient d'intensité comparable.

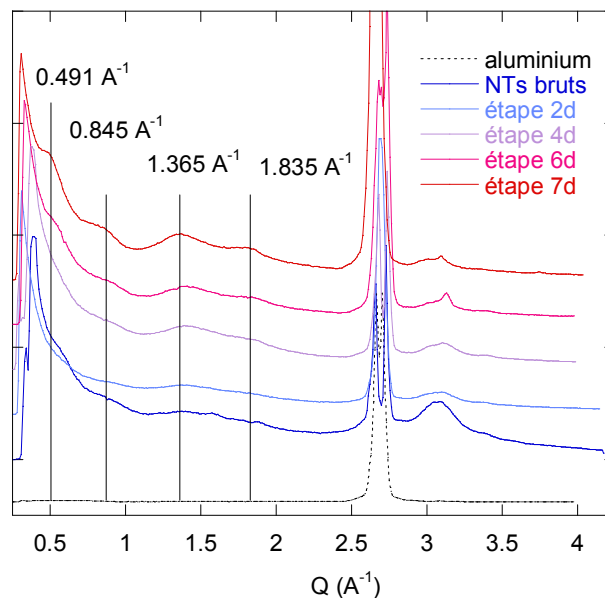


Figure 4.32 : évolution du diagramme de poudre des nanotubes au cours de la purification (échantillons conditionnés en enveloppe d'aluminium).

La zone d'intérêt des diagrammes de poudre pour les nanotubes se situe entre 0.5 et 2.0 \AA^{-1} (Fig. 4.32). Dans le cas des nanotubes bruts, cette zone est faiblement structurée. Au fur et à mesure de la purification, une structure apparaît de plus en plus nettement. On distingue ainsi dans l'échantillon 7d quatre « pics » de diffraction liés au réseau hexagonal des nanotubes dans les fagots, centrés sur les positions suivantes : $Q = 0.49 \text{ \AA}^{-1}$, 0.85 \AA^{-1} , 1.37 \AA^{-1} et 1.84 \AA^{-1} . La procédure de purification a pour effet de faire sortir de plus en plus clairement la réponse de diffraction des faisceaux de nanotubes. De plus, les images de microscopie électronique en champ clair de l'étape 4c ont montré que les fagots de nanotubes y étaient plus organisés que dans les nanotubes bruts de départ. Au fur et à mesure de la purification, la cristallinité des fagots s'améliore.

Le diagramme de poudre le mieux défini (celui de l'échantillon 7d) permet d'estimer le rayon moyen des nanotubes R_t . Il est interprété en attribuant la première raie clairement discernable à la première raie de diffraction du réseau hexagonal des nanotubes dans un fagot (Fig. 4.33).

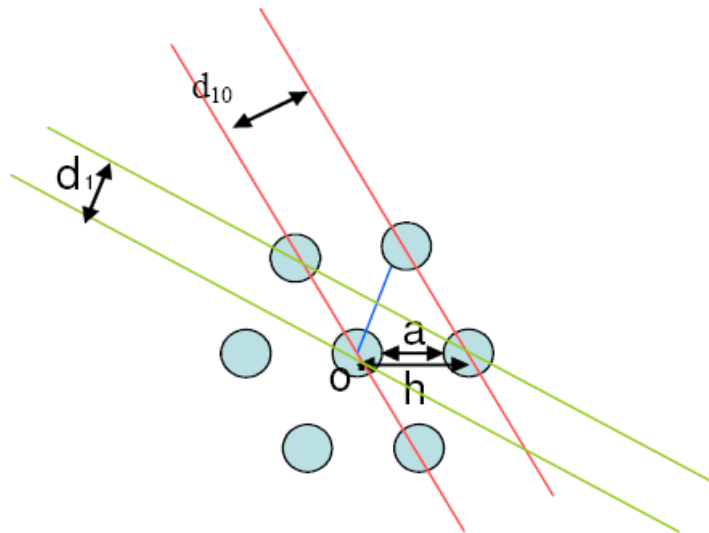


Figure 4.33 : Schéma des distances inter-réticulaires d_{10} et d_{11} du réseau hexagonal de nanotubes. h est le paramètre de maille et a la distance entre deux nanotubes.

Sachant que $h = a + 2R_t$, $d_{hk} = 2\pi / Q_{hk}$ et $h = d_{10} / \cos 30$, et en supposant a égal à 3.2 \AA , le pic à $Q = 0.491 \text{ \AA}^{-1}$ donne $R_t = 5.8 \text{ \AA}$, soit un diamètre de nanotube moyen de 1.16 nm . Cette valeur est en accord avec indications du fournisseur et avec les nanotubes observés par microscopie électronique. Elle confirme l'attribution de ce pic.

Par la suite, le diagrammes de poudre le mieux résolu (7d) a été simulé afin d'extraire des paramètres renseignant sur la structure de fagots et la distribution des nanotubes, à l'aide

d'un programme développé au Laboratoire de Physique des Solides (LPS) par Julien Cambedouzou et Mehmet Erdogan. Ce programme permet de calculer numériquement la transformée de Fourier de la configuration spatiale des diffuseurs dans des configurations paramétrées. Le calcul est basé sur les hypothèses suivantes. Le système est constitué d'une poudre de fagots de nanotubes dont la distribution en rayon R_t est supposée gaussienne. Les fagots comportent entre 7 et 23 nanotubes organisés en réseau hexagonal. Afin d'alléger les temps de calcul, les nanotubes ne sont pas modélisés avec une résolution atomique mais supposés formés d'une densité surfacique continue d'atomes de carbone σ . Cette hypothèse restreint la pertinence des simulations aux valeurs de Q inférieures à 2 \AA^{-1} , ce qui n'est pas gênant dans notre cas. Les trois paramètres considérés sont le rayon moyen des nanotubes R_t , la largeur de la distribution en rayon des nanotubes FWHM et le rayon des fagots de nanotubes R_f .

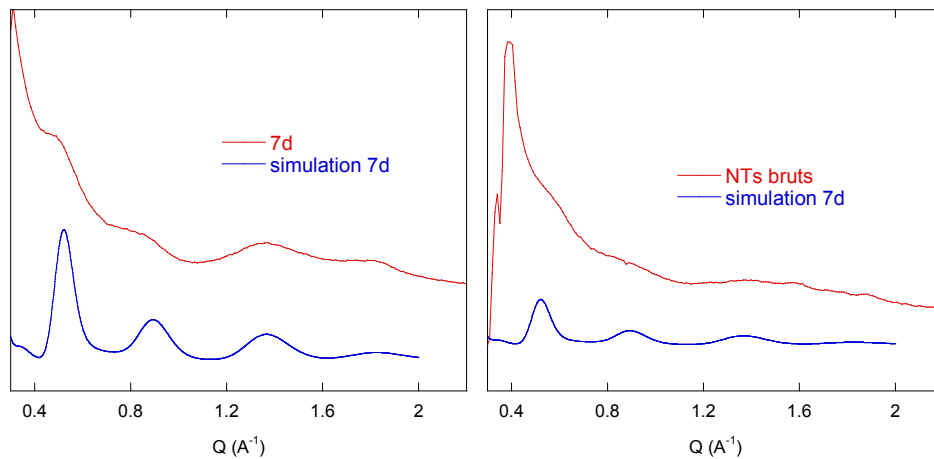


Figure 4.34 : a) comparaison entre le diagramme de poudre de l'échantillon purifié 7d et le diagramme de poudre simulé donnant le meilleur accord. b) comparaison entre ce même diagramme de poudre simulé et le diagramme de poudre des nanotubes bruts.

Le meilleur accord entre le diagramme simulé et le diagramme de l'échantillon 7d est obtenu pour les paramètres suivants : rayon moyen des tubes égal à 5.3 \AA , largeur de distribution gaussienne des tubes égale à 1 \AA , et rayon des fagots de nanotubes égal à 50 \AA (Fig. 4.34a). Ce diagramme de poudre simulé pour l'échantillon de nanotubes purifiés terminal est également en assez bon accord avec le diagramme de poudre des nanotubes bruts, bien que les pics de ce dernier apparaissent beaucoup moins nettement (Fig. 4.34b). Ceci semble indiquer que la purification n'a pas eu d'effet majeur sur le rayon moyen des tubes déjà organisés en fagots cristallins dans le matériau brut ou sur leur distribution. Le seul effet constaté est la meilleure cristallinité des fagots après purification. Nous avons constaté sur les

images de microscopie électronique de champ clair une nette diminution de la quantité de carbone amorphe entre les nanotubes bruts et les nanotubes de l'étape 4c. La diminution de la quantité de carbone amorphe pourrait être à l'origine d'une meilleure cohésion entre les nanotubes au sein des fagots et donc d'une meilleure cristallinité.

4.1.5.2 Suivi du taux d'impuretés magnétiques

Comme indiqué plus haut, la densité des nanotubes purifiés varie d'une étape de purification à l'autre. De ce fait, il n'est pas possible de suivre quantitativement la diminution du taux de fer dans les échantillons de manière directe. De plus, les phases à base de fer sont analysées à partir d'échantillons conditionnés dans des capillaires en verre. Le verre présentant un signal dans la gamme des signaux des nanotubes, il n'est pas possible d'enregistrer simultanément les pics relatifs aux nanotubes et ceux du fer, ce qui interdit une normalisation sur la base du premier pic de diffraction des nanotubes. Néanmoins, une analyse qualitative des phases présentes dans les échantillons a pu être réalisée.

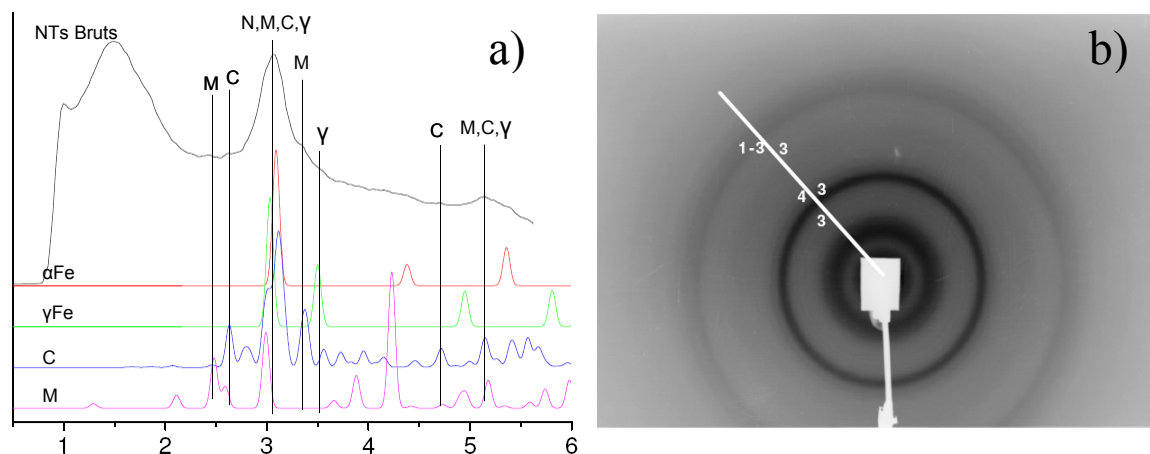


Figure 4.35 : a) diffractogramme de poudre des nanotubes bruts et comparaison avec quelques phases de fer courantes. M = magnétite Fe_3O_4 , C = carbure de fer Fe_3C , $\alpha = \alpha -Fe$, $\gamma = \gamma -Fe$, N = NTs. b) cliché de diffraction plat à partir duquel les pics ont été relevés.

Le profil de diffraction des nanotubes bruts présente des pics intenses et des pics à peine discernables (Fig. 4.35a). Afin de déterminer leurs positions réelles, les pics de diffraction ont été relevés directement sur le cliché plat car l'œil est plus sensible à des anneaux, même faiblement contrastés qu'à des pics peu intenses sur une ligne (Fig. 4.35b). Les diagrammes de diffraction de quelques phases de fer courantes ont été calculés à l'aide du logiciel Carine Cristallographie. Le pic du diffractogramme des nanotubes bruts le plus intense est commun à toutes les phases de fer. Les pics moins intenses sont en bon accord

avec les phases suivantes : Fe_3C (2.65 \AA^{-1} , 3.35 \AA^{-1} et 4.7 \AA^{-1}), Fe_3O_4 (2.4 \AA^{-1}) et $\gamma\text{-Fe}$ (3.5 \AA^{-1}). Les pics les plus intenses correspondent à la phase Fe_3C , qui constitue donc la phase majoritaire des impuretés avant purification.

L'évolution des phases de fer au cours de la purification a été suivie selon le même principe, c'est-à-dire que les profils de diffraction ont été relevés à partir des images plates. Les intensités ont été intégrées sur les anneaux correspondant aux phases précédemment repérées (Fig. 4.35). Il faut noter que l'on touche ici à la limite de sensibilité de l'image plate, au-delà de laquelle les inhomogénéités du cliché polluent le signal.

D'après les diffractogrammes, le $\gamma\text{-Fe}$ et la magnetite (ou maghémite) sont éliminés après recuit à 250°C . Or on sait d'après les spectres EELS qu'il subsiste à cette température des particules oxydées. Leur concentration est en dessous du seuil de détection du dispositif utilisé ici. La phase carbure persiste jusqu'au traitement à 475°C , ce qui est cohérent avec la présence sur les images des étapes 8a (350°C) et 10a (450°C) de grosses grappes de grosses particules de carbure fortement encapsulées.

4.1.6 Etude par RPE en bande X

Il existe dans la littérature plusieurs exemples d'estimation et de suivi de la purification des nanotubes par RPE, qu'ils soient mono ou multiparois.^{5,13,31-33} Les spectres renseignent sur les quantités de catalyseur et de carbone amorphe présentes dans les échantillons. Nous avons étudié par RPE en bande X à mode de détection perpendiculaire les nanotubes purifiés issus de l'étape 4c en phase solide.

Trois types de signaux peuvent être attendus pour des nanotubes et proviennent *i*) d'électrons (ou de trous) célibataires isolés non couplés localisés sur des défauts ponctuels de nanotube ou de coque graphitique ou de carbone amorphe (signal RPE « classique »); *ii*) d'électrons de conduction de nanotube ou de particule métallique ou graphitique (résonance liée à du paramagnétisme de Pauli (signal RPEP) ; *iii*) de résonance ferromagnétique résultant des particules de catalyseur résiduelles (signal RFM).³³

Les signaux FMR sont très larges et présentent un espacement inter pic de l'ordre de 1000 Gauss.

Les résonances liées à du paramagnétisme de Pauli ont été largement employées pour étudier des composés graphitiques macroscopiques car elles permettent de sonder la densité de porteurs de charge du matériau et ainsi la densité d'état au niveau de Fermi.³² Cependant, dans les nanotubes de carbone, il s'agit de la résonance la plus difficile à observer. Son absence est attribuée à un couplage des électrons de conduction avec les particules de

catalyseur. Ce couplage peut soit élargir la raie RPEP soit aboutir à une relaxation de spin complète et à une extinction du signal. D'après Shen et collaborateurs, ce couplage est très efficace dans les nanotubes du fait de leur très grande cohérence de spin. Le couplage avec les résonances de défauts paramagnétiques ponctuel peut également masquer ces résonances à basse température.^{13,32} Des résonances RPEP ont néanmoins été observées à l'état solide dans des MWNTs, qui contiennent beaucoup moins de catalyseurs que les SWNTs, et dans des solutions diluées de SWNTs annelés.³¹⁻³³ Lorsqu'elles sont observées, elles sont caractérisées par des facteurs g de l'ordre de 2.02 et des largeurs de raies de l'ordre de 30 G. Les susceptibilités correspondantes sont indépendantes de la température.

Enfin, les résonances liées à des défauts paramagnétiques ponctuels sont observées dans les nanotubes purifiés, pour lesquels la RFM ne domine plus le signal. Les facteurs g sont alors proches de celui de l'électron libre et les largeurs de raie de l'ordre de quelques Gauss.^{31,32} L'intensité de ces signaux suit une loi de Curie. A haute température (au sens du magnétisme, c'est-à-dire de l'ordre de la centaine de Kelvin), ils peuvent être dominés par des signaux RPEP.

Les spectres à 100K et à 300K que nous avons obtenus ont une forme complexe et sont bruités (Fig. 4.36a et b). Des difficultés ont en effet été rencontrées pour optimiser le signal. Des diminutions du facteur de qualité ont déjà été constatées dans la littérature et ont été attribuées à l'effet de l'introduction d'un matériau conducteur dans la cavité RPE.^{5,33}

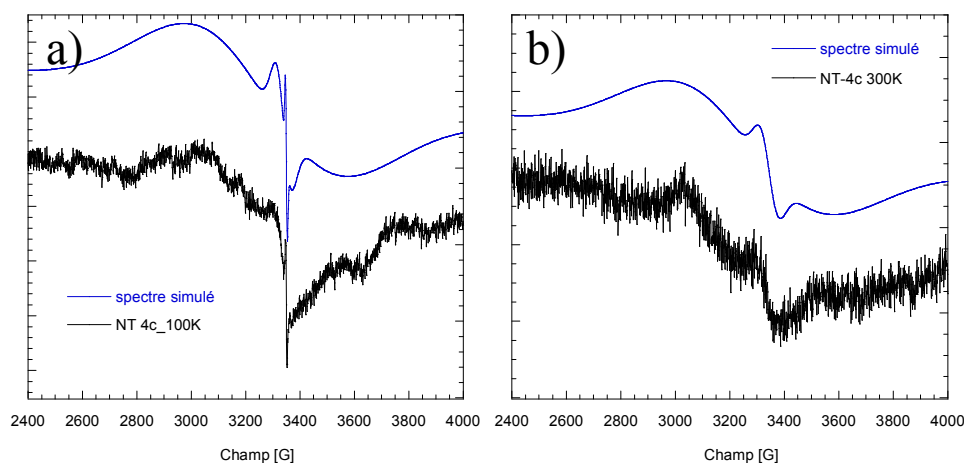


Figure 4.36 : Spectres RPE des nanotubes 4c en phase solide enregistrés à 100 K (a) et 300 K (b).

Le spectre à 100 K a pu être simulé par trois raies de type gaussienne : une raie centrée à $g = 2.033$ large de 400 G, une raie centrée à $g = 1.990$ large de 40 G et une raie centrée à $g = 1.987$ large de 5 G. Par comparaison avec les spectres de la littérature, la raie la plus large

correspond à une résonance ferromagnétique provenant de traces de catalyseurs. La raie la plus fine provient de défauts paramagnétiques isolés sur les nanotubes, les coquilles des nanoparticules, les oignons ou encore sur des fragments de carbone amorphe. Enfin, la raie large de 40 G est attribuée à une résonance liée à du paramagnétisme de Pauli, qui peut provenir des nanotubes métalliques, des oignons graphitiques ou des nanoparticules encapsulées. Le spectre à 300 K a été simulé avec le jeu de raies FMR et RPEP précédentes. L'accord est moins bon, principalement du fait de l'asymétrie des profils de raie et de la déviation de la ligne de base.

L'observation d'un signal RPEP dans chacun des deux spectres indique une faible probabilité de relaxation de spin via une interaction avec une particule magnétique et confirme ainsi l'efficacité de la purification. La résonance RPE disparaît à haute température, de manière cohérente avec un comportement suivant la loi de Curie. Ces deux signaux sont observés distinctement dans chacun des spectres et peuvent provenir à priori soit des particules encapsulées, soit des nanotubes, la RPE seule ne permettant pas de lever l'ambiguïté. Or, d'après les images de microscopie, les particules de catalyseurs sont rares et confinées dans les échantillons sous forme de grappes denses et localisées. Il est vraisemblable que dans ces zones denses en particules magnétiques la relaxation de spin soit très efficace. Les particules encapsulées et les oignons enchevêtrés dans les grappes ont donc peu de probabilité de générer un signal RPEP ou RPE. Le reste de l'échantillon est dépourvu de catalyseur et présente donc une grande cohérence de spin. Nous attribuons donc ces deux signaux aux nanotubes eux-mêmes. Le Raman montrera par la suite que les échantillons contiennent une part importante de nanotubes métalliques et semi-métalliques.

4.1.7 Etude par spectroscopie microRaman

Les principales caractéristiques de la spectroscopie micro-Raman appliquée aux nanotubes de carbone ont été décrites au chapitre 3. Notamment, une méthode d'estimation des distributions de nanotubes basée sur l'indexation des modes RBM à l'aide des courbes de Kataura a été proposée. Nous avons effectué une étude multifréquence 647.1, 568.2, 514.5 et 488.0 nm des nanotubes bruts et des nanotubes purifiés issus des étapes 1a, 4a, 7a, 9a et 11a. Cette étude a permis le suivi de l'évolution de la distribution en chiralité au cours de la purification. L'évolution du taux de défauts a également été examinée par le biais du mode D.

Suivi de la distribution en chiralité. Les distributions des intensités des modes RBM en fonction du diamètre et de l'angle chiral pour les différentes étapes sont représentées sur les diagrammes en bulles en figure 4.37.

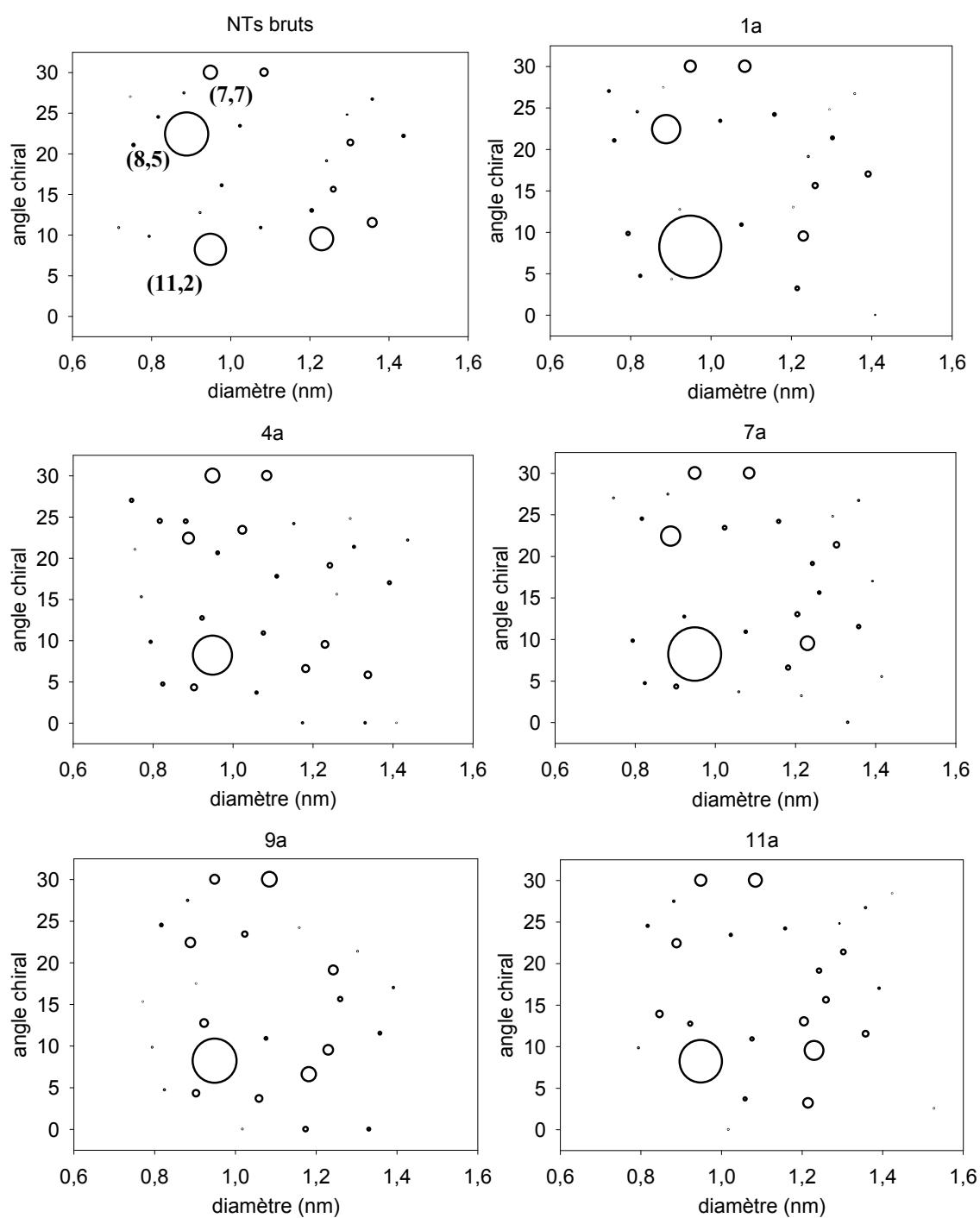


Figure 4.37 : distribution en chiralité des intensités des modes RBM, pour les nanotubes bruts, 1a, 4a, 7a, 9a et 11a.

Miyata *et al.* ont effectué une étude similaire de l'évolution de la distribution en chiralité au cours d'un procédé de purification par oxydation sèche, se basant sur des mesures de photoluminescence (PL). Au cours de cette étude, une diminution de l'intensité PL des nanotubes de petit diamètre et grand angle chiral a été constatée et corrélée à une diminution

de leurs concentrations relatives au sein des échantillons. L'élimination préférentielle des nanotubes de petit diamètre a été attribuée à une plus grande réactivité vis-à-vis de l'oxydation du fait de leurs fortes tensions de cycle.

Nous avons également constaté une diminution de l'intensité RBM des nanotubes de petit diamètre et grand angle chiral au sein de la famille de nanotubes issus de la série A (Fig. 4.37). Cependant, celle-ci peut-être le reflet d'une diminution de leurs concentrations relatives comme d'une diminution de leurs sections efficaces de diffusion Raman.

L'effet de diminution de l'intensité RBM est dominé par la diminution et l'augmentation des signaux correspondant aux nanotubes (8,5) et (11,2) respectivement. Examinons dans le détail l'amplitude des variations d'intensité de ces deux nanotubes après la première étape de recuit. Au sein de l'échantillon de nanotubes bruts, les nanotubes (8, 5) sont responsables de 24.5% de l'intensité RBM totale contre 17.88% pour les nanotubes (11,2), et 57.61% pour l'ensemble des autres nanotubes résonants. A l'issue de l'étape 1a, l'intensité RBM relative des nanotubes (8,5) chute à 15.89%. Si l'on considère qu'au cours de cette étape de recuit, les sections efficaces de chacun des nanotubes n'ont pas été modifiées, c'est-à-dire que la diminution de concentration relative des nanotubes (8,5) est seule responsable de la diminution de leur intensité, les intensités relatives des nanotubes (11,2) et de l'ensemble des autres nanotubes devraient être de 19.87% et 64.23% respectivement. Or, les intensités RBM relatives de l'échantillon 1a sont réparties de la manière suivante : 34.47% pour les nanotubes (11,2) et 49.64% l'ensemble des nanotubes restants. Pour atteindre 34.47% de l'intensité RBM totale, la section efficace de diffusion des nanotubes (11,2) doit avoir augmenté.

De plus, l'intensité du nanotube (7,7), qui présente un diamètre proche de celui du nanotube (8,5) (0.95 nm contre 0.89 nm resp.) et un angle chiral maximal, ne varie pas significativement au cours de la purification. Ceci va à l'encontre des résultats obtenus par Miyata *et al.*, qui montraient que les nanotubes de diamètre jusqu'à 0.95 nm étaient fortement décimés par l'oxydation à l'air.

Ces observations nous permettent de conclure que les changements d'intensité relative des modes RBM au cours de la purification ne sont pas uniquement corrélés à une oxydation préférentielle des nanotubes de petit diamètre et grand angle chiral mais également à des modifications de sections efficaces. Celles-ci mettent en évidence une modification de l'état de surface des nanotubes au cours de la purification, en accord avec l'apparition de carbone oxydé en surface des nanotubes et la pollution au silicium constatées lors de l'analyse par EELS et microscopie électronique.

Suivi qualitatif du taux de défauts. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, le mode D traduit la rupture de symétrie translationnelle des nanotubes et peut provenir de carbone amorphe, de résidus graphitiques et de défauts en surface des tubes. Le suivi de l'évolution de ce mode donne des informations qualitatives à la fois sur la nature de ces impuretés mais aussi sur leur concentration. Notamment, la forme du mode D renseigne sur sa contribution majoritaire : la largeur à mi-hauteur d'un mode D provenant de carbone amorphe vaut typiquement 57 cm^{-1} , celle du graphite 86 cm^{-1} . Les modes D de nanotubes isolés présentent quant à eux des largeurs de raies de l'ordre de 6 cm^{-1} .

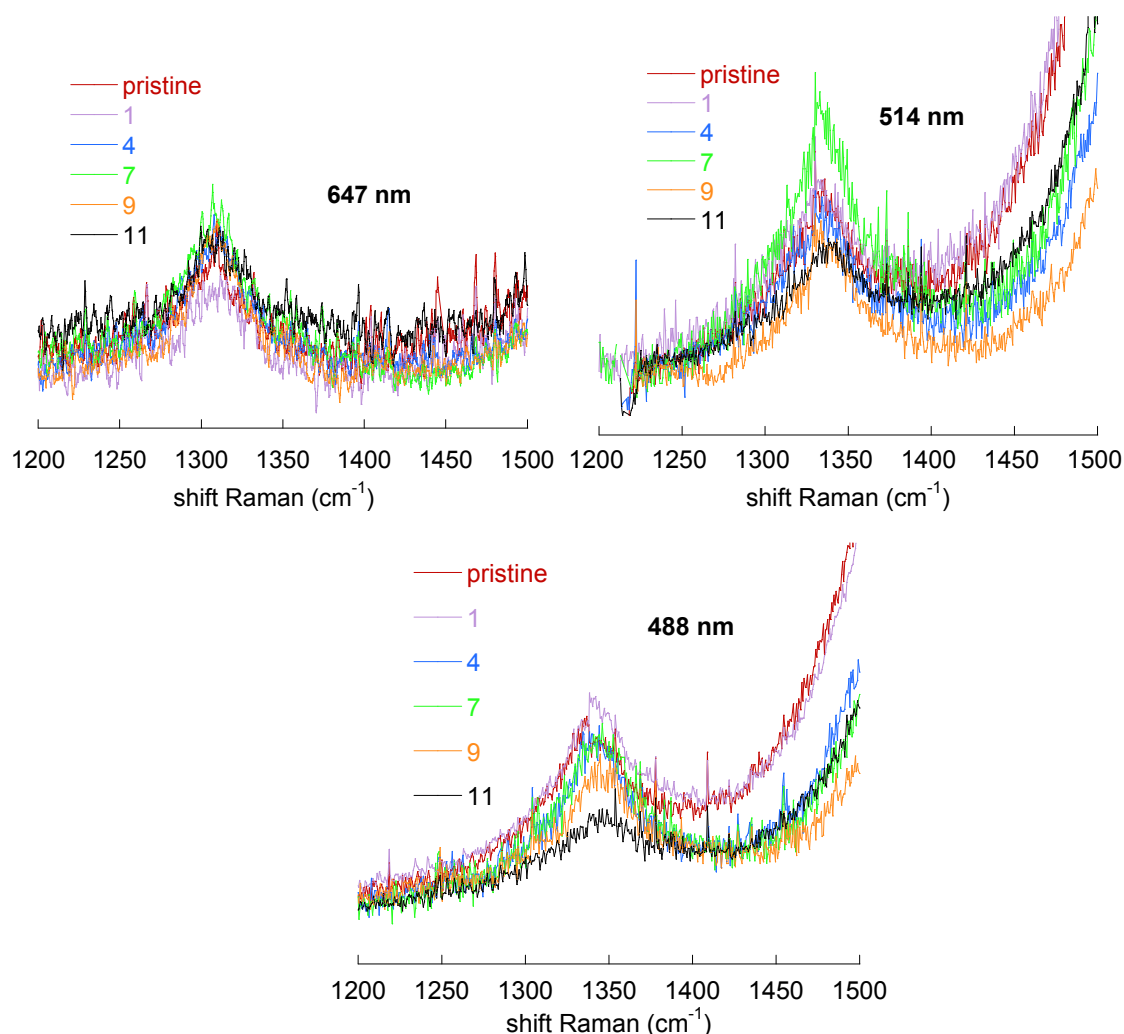


Figure 4.38 : Spectres Raman des nanotubes bruts, 1a, 4a, 7a, 9a et 11a centrés sur le mode D à 647, 514 et 488 nm.

Les spectres des échantillons de nanotubes bruts et purifiés issus des étapes 1a, 4a, 7a, 9a et 11a présentent tous des modes de défauts dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 45 à 65 cm^{-1} , que nous attribuons à des convolutions de modes de carbone amorphe et de défauts de nanotubes (Fig. 4.38). Au cours de la purification, la largeur de raie ne varie pas

significativement, contrairement avec les rétrécissements de largeur de raie précédemment observés dans le cas de purifications par oxydation sèche.^{34,35} Après l'étape 11, les nanotubes purifiés contiennent donc encore des impuretés carbonées graphitiques et amorphes. De plus, au cours de la purification, la position du mode D ne varie pas. Ceci indique que la nature des impuretés résonantes n'est pas modifiée par le traitement.

D'après Dillon et collaborateurs, il est possible d'estimer le taux de défauts et de carbone ne provenant pas des nanotubes par la valeur du rapport G/D.³⁴ Au cours de la purification, le rapport G/D à 647 nm reste pratiquement constant, tandis qu'il croît globalement de 33% et 150% à 514 et 488 nm respectivement. Plusieurs hypothèses peuvent être émises à ce stade. Tout d'abord, le procédé global n'introduit pas de défauts additionnels sur les nanotubes. Ceci contraste avec les importantes croissances relatives du mode D observées au cours de purifications par oxydation humide de nanotubes HiPCO^{36,37} De plus, une partie des impuretés carbonées amorphe a été éliminée, en accord avec les observations de microscopie électronique. Enfin, les impuretés résonant à 647 nm sont moins affectées par la purification que celles qui résonnent à 514 nm, et dans une plus forte mesure à 488 nm. Ceci indique qu'il existe des différences de réactivité vis-à-vis de l'oxydation au sein des impuretés carbonées et que la méthode de recuit à l'air n'est pas adaptée à l'élimination de tous les types d'impuretés.

4.2 Etapes de finition : annellation et reflux dans la soude

Dans la littérature, il est communément admis que les différentes purifications en conditions oxydantes introduisent des défauts dans le squelette des nanotubes sous la forme de fonctions acide carboxylique, ou encore sous forme de cétones ou d'alcools. La présence de tels défauts, soupçonnée de localiser la densité électronique, fait chuter les qualités électroniques des nanotubes et compromet leur utilisation dans des dispositifs. Deux méthodes ont été proposées pour éliminer ces groupements oxydés et restaurer le squelette du nanotube après purification en conditions oxydantes.

La méthode la plus répandue dans la littérature est l'annellation à 800°C sous argon. Il s'agit d'un recuit d'une ou quelques heures sous atmosphère inerte dont la température élevée est supposée engendrer des décarboxylations. Les effets bénéfiques de l'annellation sur la disparition des défauts ont été constatés en Raman, via une diminution du mode D relativement au mode G et également en microscopie électronique, les fagots de nanotubes apparaissant beaucoup plus organisés après annellation.^{6,37}

Si les effets de l'annellation sur la qualité des nanotubes sont indiscutables, leurs causes sont remises en question. Ainsi Salzmann et collaborateurs se sont intéressés à la nature et la provenance des résidus acides carboxyliques dans des échantillons de nanotube monoparoï synthétisés par arc électrique ou par le procédé HiPCO et purifiés par reflux dans l'acide nitrique.⁷ Ils ont suggéré que les fonctions acide carboxylique ne soient pas ancrées directement sur la surface des nanotubes mais portés par des fragments polyaromatiques de type pyrène ou pérylène par exemple. Ces fragments seraient liés à la surface par des interactions de π -stacking. En milieu acide concentré, les fragments sont sous forme neutre et sont insolubles du fait de leur partie aromatique étendue. Ils ne sont donc pas éliminés au cours de la purification à l'acide nitrique. En revanche, ils peuvent être extraits en milieu basique. Les nanotubes purifiés à l'acide nitrique sont aisément dispersés dans une solution aqueuse de soude 8M, sans l'aide d'un bain à ultrasons, du fait de leur surface couverte de carboxylates et donc négativement chargée. La dispersion est portée au reflux pendant 48 heures. Le milieu réactionnel prend alors une couleur orange-rouge et après filtration des nanotubes, un solide fortement fluorescent est isolé, puis identifié en infrarouge comme un mélange de polyaromatiques portant des fonctions acide carboxylique. Les nanotubes filtrés sont ensuite lavés abondamment avec de l'eau millipore, le filtrat prend alors une couleur noire très intense. Après évaporation de celui-ci, un solide noir est isolé ; son analyse par infrarouge indique qu'il est constitué de composés d'intercalation graphite-sodium. Le cycle « reflux dans la soude – lavage » est répété trois fois. Le spectre Raman des nanotubes résultants ne présente plus de bande de défaut.

L'étude de Salzmann et collaborateurs soulève trois points importants. Premièrement, les acides carboxyliques de surface ne sont pas directement portés par les nanotubes, mais par des fragments aromatiques liés de manière non covalente à leur paroï. Les méthodes de fonctionnalisation dites « covalentes » impliquant des couplages par estérification ou amidification pourraient ainsi être intrinsèquement « non covalentes ». Deuxièmement, il subsiste après purification à l'acide nitrique une quantité énorme de fragments aromatiques peu ou pas oxydés en surface des nanotubes. Enfin, le phénomène à l'origine de la présence du mode D de faible largeur de raie en Raman ne semble finalement pas être essentiellement lié à la présence de défauts directement dans le squelette du nanotube.

Les études de Monthieux et de Salzmann ont été réalisées sur des nanotubes purifiés par oxydation par voie humide. L'étude par microscopie électronique de nos nanotubes purifiés par oxydation sèche a révélé la présence en surface de silice et de fragments carbonés amorphes oxydés. Ces nanotubes ont donc été traités par annellation sous argon à 800°C

d'une part et par reflux à la soude d'autre part. Les effets de ces deux étapes de finition ont été analysés et comparés par microscopie électronique et Raman.

4.2.1 Etude de l'annellation

4.2.1.1 Détail de la procédure

Les nanotubes de l'étape 4c sont introduits dans une coupelle en alumine recouverte d'un couvercle non hermétique. L'ensemble est placé dans un tube en alumine propre au sein d'un four étanche. Le four est placé sous balayage d'argon. On applique une rampe de température de 250°C par heure jusqu'à 350°C. Un palier d'une heure assure une purge efficace de l'enceinte. La température réaugmente ensuite à une vitesse de 150°C par heure jusqu'à 800°C. L'échantillon est maintenu une heure à cette température puis refroidi à une vitesse de 150°C par heure. 0.5 mg des nanotubes résultants sont dispersés dans 5 mL de dichlorobenzène. Les grilles de microscopie électronique sont préparées à partir de quelques gouttes de cette dispersion. La solution est filtrée sur membrane PTFE pour l'analyse par Raman.

4.2.1.2 Analyse par microscopie électronique

Les images de champ clair présentent des fagots relativement bien organisés (Fig. 4.39a). Les parois de quelques nanotubes sont très bien résolues, indiquant une surface mise à nue (Fig. 4.39b). Néanmoins la majorité des fagots observés sont recouverts d'une couche amorphe (Fig. 4.39c, cadres blancs).

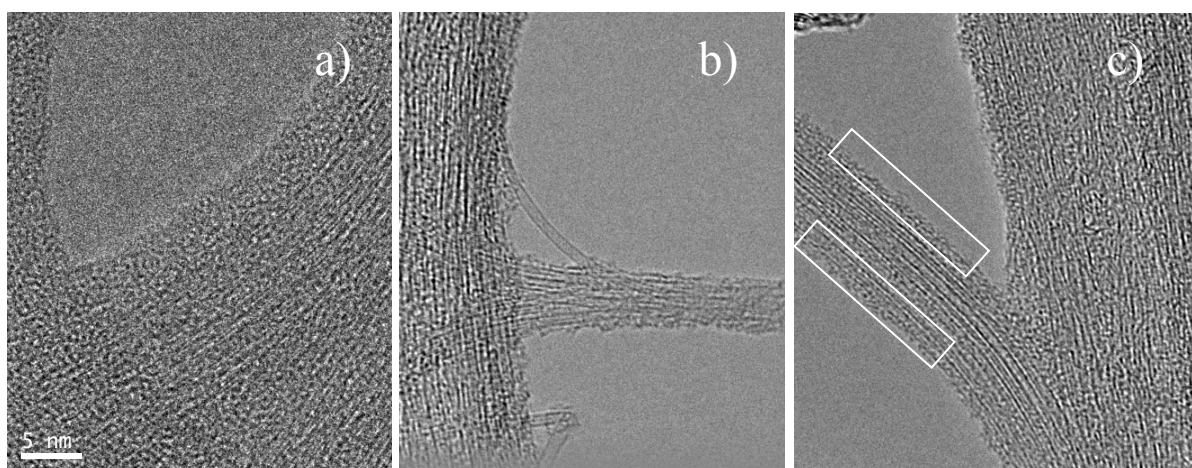


Figure 4.39 : images à fort grandissement de fagots de nanotubes annelés (le grandissement est identique sur chacune des images).

Les spectres EELS à faible et moyen grandissement dénotent la présence d'oxygène en surface des nanotubes dans tout l'échantillon (Fig. 4.40). L'absence de pré-pic au seuil de l'oxygène assure qu'il ne s'agit pas d'oxygène provenant d'une particule d'oxyde. Le seuil du carbone est assez structuré, l'oxygène ne provient donc pas non plus de fragments de carbone amorphe oxydés. Il doit donc provenir de silice, qui n'est pas éliminée durant l'annellation. Malheureusement, nous n'avons pas fait de spectre à basse énergie pour confirmer la présence de silicium.

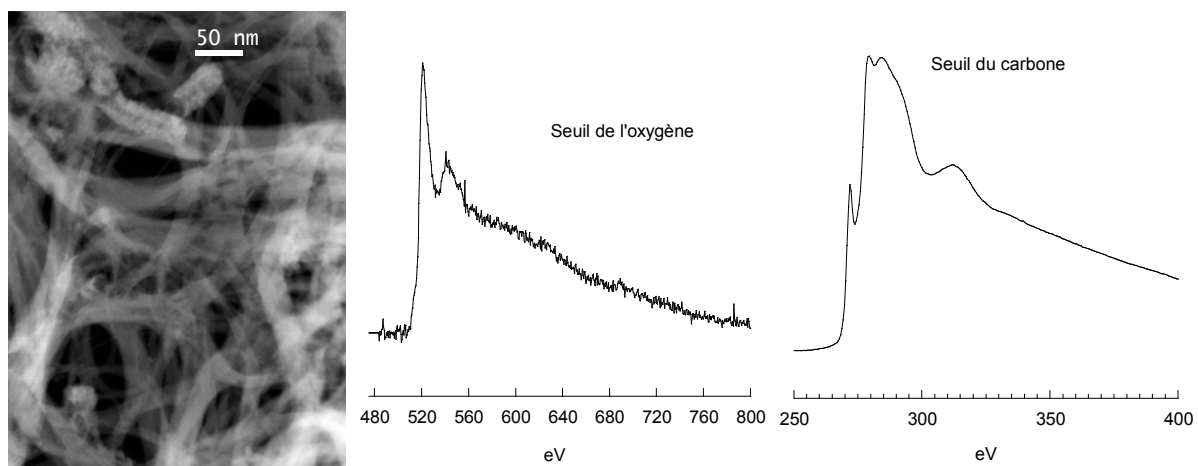


Figure 4.40 : image à faible grandissement des nanotubes annelés et spectres EELS aux seuils de l'oxygène et du carbone correspondants.

On retrouve dans les images de champs noirs des coques graphitiques vides (ou oignons, Fig. 4.41) ainsi que des grappes de particules (Fig. 4.42).

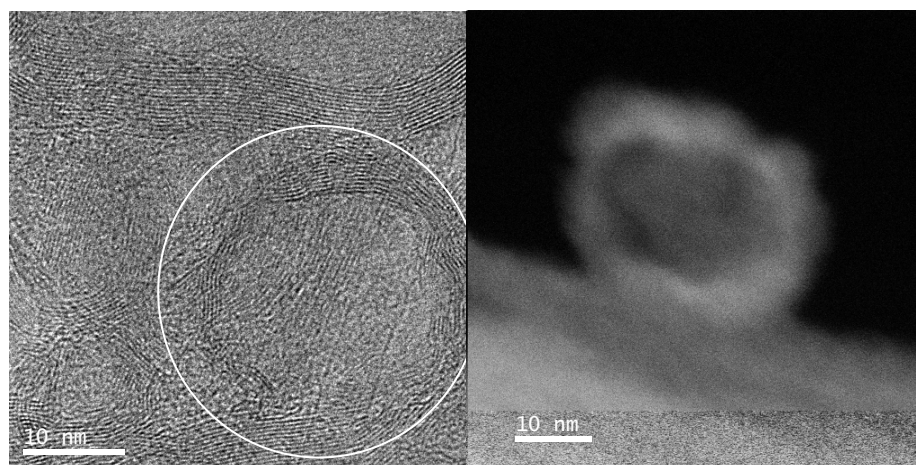


Figure 4.41 : images à fort grandissement de coques graphitiques vides au sein des nanotubes annelés.

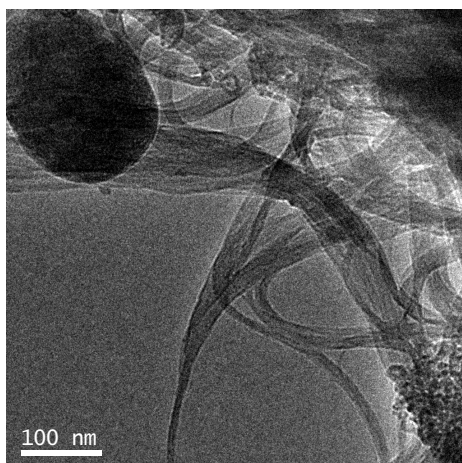


Figure 4.42 : image à faible grandissement de nanotubes annelés.

4.2.1.3 Analyse par spectroscopie micro-Raman

L'analyse de l'évolution de l'intensité relative du mode D donne des résultats similaires à ceux observés lors de l'étude de la purification par oxydation sèche : les modes D à 514 et 647 nm sont essentiellement inchangés tandis que le mode D à 488 est diminué de 30% à l'issue de l'annellation. Ceci suggère que les modes D aux différentes longueurs d'onde sont générés par différentes impuretés. Cela montre de plus que certaines espèces de fragments polyaromatiques ou de carbone amorphe sont non affectées par l'annellation à 800°C.

longueur d'onde excitatrice (nm)	NTs 11a	aNTs
647.1	0.093	0.104
514.5	0.097	0.094
488.0	0.053	0.038

Table 4.4 : Evolution des rapports D/G entre les nanotubes issus de l'étape 11a et de l'étape d'annellation, pour plusieurs longueurs d'onde excitatrices.

Le deuxième effet intéressant est la modification du profil de raie des modes G à 647.1, 568.2 et 514.5 nm (Fig. 4.43). Aucune modification du profil de raie n'est constatée sur le spectre à 488.0 nm. Sur le spectre à 647.1 nm des aNTs, un mode G⁻ métallique apparaît, qui n'existait pas dans les spectres des NTs bruts et des NTs 11a. Il en est de même pour le spectre à 568.2 nm. Sur le spectre à 514.5 nm, un mode G⁻ métallique existe dans le spectre des NTs bruts, disparaît partiellement dans le spectre des NTs 11a et réapparaît dans les aNTs décalé de 7 cm⁻¹ vers les bas nombres d'onde.

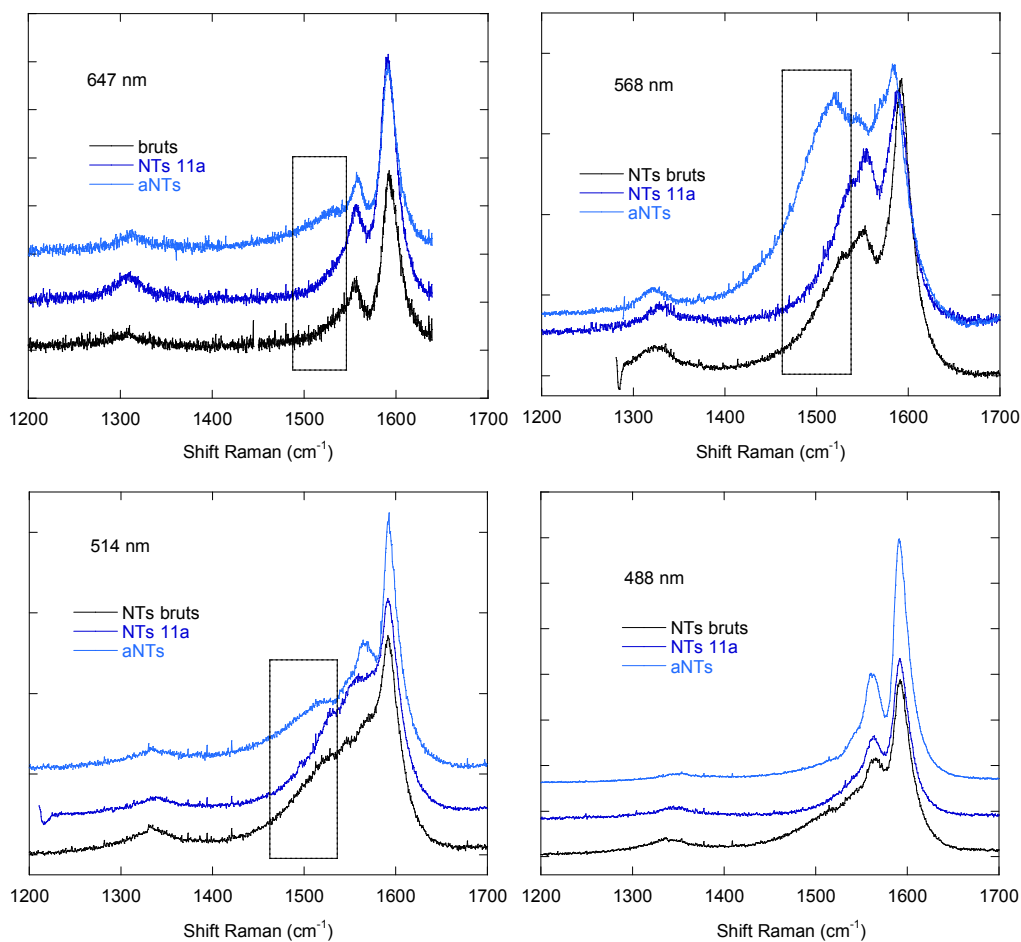


Figure 4.43 : Profils de raie des modes G des échantillons de nanotubes bruts, 11a et aNTs pour différentes longueurs d'onde excitatrices.

Le rendement de l'annellation est d'environ 80%. Il apparaît donc peut probable qu'un nanotube de poids très négligeable à l'issue de l'étape 11a donne, à l'issue de l'annellation, une intensité Raman comparable à celles des nanotubes dominant le signal auparavant par un simple effet d'augmentation de sa concentration relative. Plus simplement, les concentrations relatives des nanotubes ne sont pas dramatiquement bouleversées par l'annellation. Il apparaît plus vraisemblable que les nanotubes responsables de l'apparition d'un mode G⁻ métallique dans les spectres des aNTs à 647.1 et 568.2 nm aient une section efficace négligeable à l'issue de l'étape 11a, par la suite fortement amplifiée à l'issue de l'annellation. Un tel effet peut se produire si la fenêtre de résonance des nanotubes est modifiée au cours du traitement, suite à une modification de l'environnement chimique. Une cause possible de cette amplification de la section efficace de certains nanotubes métalliques pourrait être la présence dans les échantillons de NTs bruts et 11a de fragments polyaromatiques interagissant par π -stacking avec la paroi des nanotubes. La sublimation de ces fragments lors de l'annellation pourrait

modifier la structure électronique des nanotubes et les amener en résonance avec la radiation laser incidente. Un autre mécanisme d'extinction des résonances de ces nanotubes métalliques avant annellation implique les bandes d'absorption liées à des vibrations d'élongation C-C dans la gamme $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ des composés aromatiques. Nous envisageons qu'il existe dans les échantillons de NTs une impureté ou une distribution d'impuretés polyaromatiques absorbant dans la gamme de nombres d'onde du mode G^- métallique et empêchant de ce fait la détection du mode en Raman.

On remarque que d'après l'estimation du rapport D/G, les impuretés carbonées engendrant un mode D à 488 nm sont celles sur lesquelles l'annellation a eu le plus d'effet (le rapport D/G a diminué d'environ 30%). Cependant, l'annellation n'a pas eu d'effet sur les impuretés masquant le mode G^- des nanotubes métalliques. L'inverse est vrai pour les spectres à 647 nm et à 514 nm, pour lesquels le rapport D/G n'a pas diminué tandis que le mode G^- de nanotubes métalliques était rétabli. Ceci suggère que le mode D ne permet pas de sonder tous les types d'impuretés.

4.2.2 Etude de l'extraction à la soude

4.2.2.1 Détail de la procédure

Environ 10mg de nanotubes purifiés issus de l'étape 4c sont mis en suspension dans 15 mL d'une solution aqueuse de soude 8 M à l'aide d'un agitateur magnétique dans une cuve en téflon. La cuve est adaptée à un réfrigérant à air. Le mélange est porté au reflux pendant 48 heures sous vive agitation. On verse ensuite le milieu réactionnel avec précaution sur 15 mL au millipore sous agitation ; la concentration en soude chute à 4 M. La solution est filtrée sur membrane PTFE. Le filtrat est incolore ; il est mis de côté. On lave ensuite les nanotubes sur la membrane avec 45 mL d'eau millipore. Le filtrat reste incolore. Toute l'opération est répétée une deuxième fois mais avec 24 heures de reflux seulement.

Nous avons testé la reproductibilité de la manipulation de Salzman sur nos nanotubes bruts en les purifiant par reflux à l'acide nitrique dans des conditions similaires puis en effectuant une extraction à la soude par la même méthode. Le milieu réactionnel se colore bien en rouge et le filtrat de neutralisation à l'eau millipore prend une couleur noire intense. Nos nanotubes bruts contiennent donc bien du carbone amorphe.

Le filtrat basique des nanotubes 4c n'était pas coloré en rouge. Soit il ne s'est rien passé au cours au reflux, soit la quantité de fragments polyaromatiques carboxylatés est beaucoup plus faible dans notre cas que dans le cas reporté par Salzman. Le filtrat de

neutralisation à l'eau millipore ne s'est pas coloré en noir. Le traitement à la soude ne semble pas avoir libéré de fragments graphitiques. Or nous avons vu que les nanotubes bruts de départ contenaient une quantité comparable de carbone amorphe à celle du lot de nanotube HiPCO de Salzmann. Vraisemblablement, les nanotubes purifiés en phase vapeur 4c ne contiennent pas autant de carbone amorphe soluble en milieu basique ou susceptible de former des composés d'intercalation que les nanotubes purifiés par oxydation humide. Les images TEM des nanotubes 4c présentaient d'ailleurs peu de carbone amorphe. On peut dès lors supposer que le carbone amorphe est éliminé directement dans le four par combustion lors des étapes les plus consommatrices de carbone.

La soude dissout la silice ; ce traitement pourrait éventuellement présenter l'avantage par rapport à l'annellation d'éliminer la couche de silice présente en surface des nanotubes.

4.2.2.2 Analyse par microscopie électronique

Les images de champ clair révèlent des fagots de nanotubes dont les parois sont en moyenne bien mieux définies que dans les nanotubes issus de l'étape 4c (Fig. 4.44a et b). Une grande partie de la couche amorphe semble avoir été éliminée. Certains nanotubes individuels ont un aspect similaire aux nanotubes de très bonne qualité synthétisés par ablation laser (Fig. 4.44c). Le silicium n'est plus détecté dans les spectres EELS. Il subsiste néanmoins dans les échantillons des couvertures de surface, qui se manifestent dans les spectres EELS par un seuil du carbone faiblement structuré (Fig. 4.45). Sur cette zone, le seuil de l'oxygène n'est pas détecté. Il semblerait que ces fragments carbonés amorphes soient non oxydés, ce qui pourrait expliquer qu'ils n'aient pas été extraits en milieu basique. Pour améliorer le procédé, il faudrait peut-être effectuer un traitement en milieu acide nitrique dilué à température modérée afin d'oxyder ces fragments, sans oxyder les nanotubes, et de les extraire par la suite.

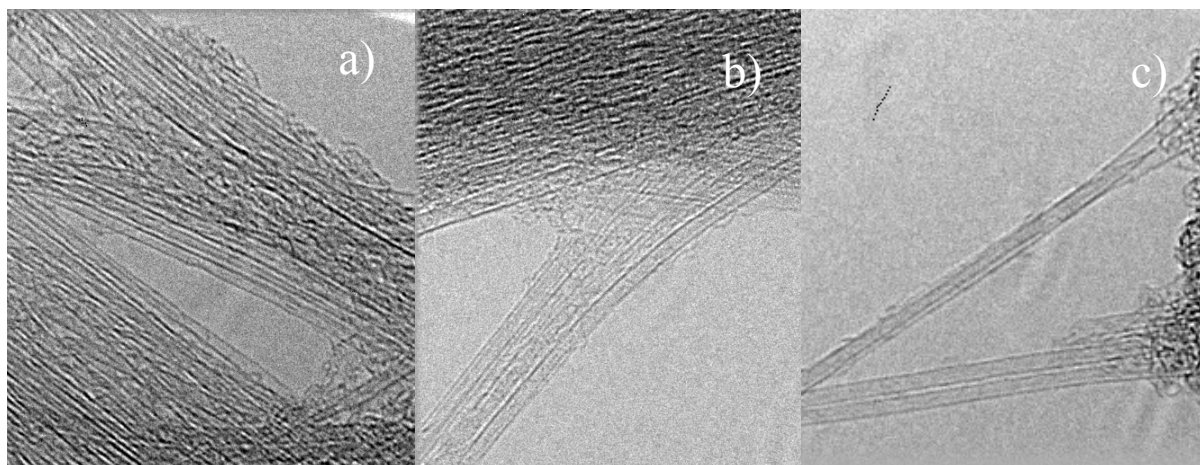


Figure 4.44 : images à fort grandissement de nanotubes traités par reflux à la soude.

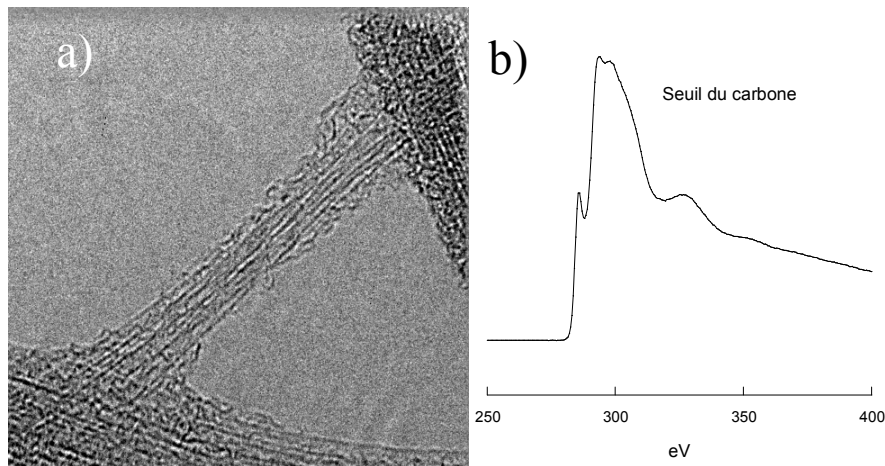


Figure 4.45 : a) image à fort grandissement d'un fagot de nanotube présentant une phase amorphe abondante et b) spectre EELS correspondant au seuil du carbone. (Echantillon de nanotubes extraits à la soude)

4.2.2.3 Analyse par spectroscopie micro-Raman

longueur d'onde excitatrice (nm)	NTs 11a	sNTs
647.1	0.093	0.073
514.5	0.097	0.090
488.0	0.053	0.043

Table 4.5 : Evolution des rapports D/G entre les nanotubes issus de l'étape 11a et de l'étape d'extraction à la soude, pour plusieurs longueurs d'onde excitatrices.

Les rapports D/G pour aux longueurs d'onde 488 et 514 nm sont comparables à ceux observés à l'issue de l'annellation (Table 4.5). Le rapport D/G à 647 nm a diminué de 20% environ à l'issue de l'extraction à la soude, alors que l'annellation ne l'avait pas modifié. Ceci indique que l'extraction à la soude et l'annellation n'affectent pas les mêmes natures d'impuretés.

De même que dans le cas de l'annellation, un mode G^- métallique apparaît dans le spectre à 647.1 nm, tandis que le profil du mode G à 488.0 nm reste inchangé (Fig. 4.46). Les profils des modes G des spectres à 514.5 et 568.2 nm sont également affectés mais dans une moindre mesure comparativement à l'annellation. A 514 nm, les mode G^+ et $G^-_{\text{semi-conducteur}}$ sont décalés de 6 cm^{-1} et 14 cm^{-1} respectivement après traitement à la soude. Robertson et collaborateurs ont associé des décalages de modes G^+ à des effets de transfert de charge vers

le nanotube résonant.³⁸ Il est vraisemblable qu'un tel transfert de charge soit induit par une molécule polyaromatique oxydée adsorbée à la surface d'un nanotube. Sa désorption pourrait être à l'origine du décalage du mode G^+ .

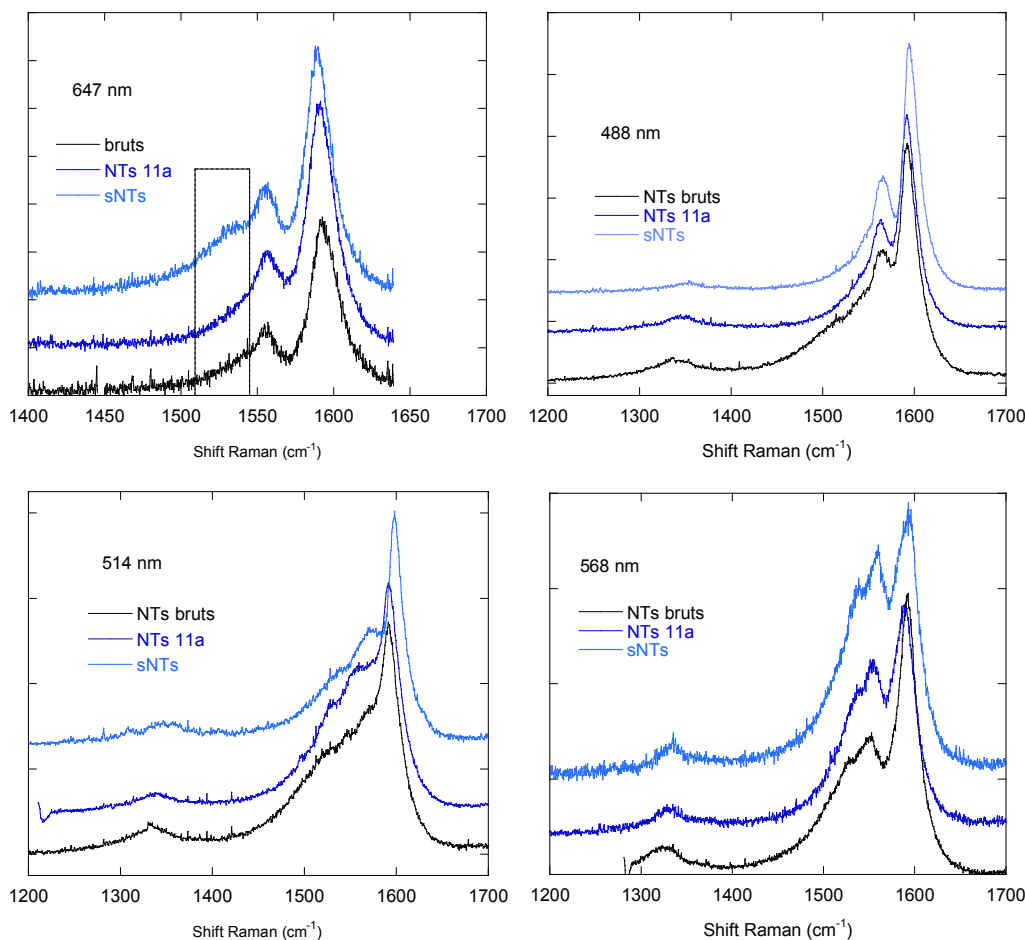


Figure 4.46 : Profils de raie des modes G des échantillons de nanotubes bruts, 11a et sNTs pour différentes longueurs d'onde excitatrices.

En outre, les intensités relatives des modes G^+ , $G^-_{\text{semiconducteur}}$ et $G^-_{\text{métallique}}$ sont modifiées (Table 4.6). Ces modifications des rapports d'intensités relatives indiquent que les sections efficaces de diffusion des modes G ont été bouleversées au cours du traitement. L'environnement chimique des nanotubes a changé. Des observations similaires sont faites à partir des spectres à 568 nm. On constate un décalage des modes G^+ et $G^-_{\text{semiconducteur}}$ de 4 et 6.5 cm^{-1} respectivement, significatif d'une modification de l'état de charge des nanotubes. Les intensités des modes G^- augmentent relativement au mode G^+ suite au traitement à la soude, indiquant ici encore une modification des sections efficaces des différents modes G due à une modification d'environnement chimique.

Rapports d'intensités	NTs bruts	NTs 11a	sNTs
$G_{\text{semiconducteur}}^- / G^+$	0.64	0.63	0.51
$G_{\text{métallique}}^- / G^+$	0.46	0.48	0.34

Table 4.6 : Effet du traitement à la soude sur les intensités relatives des différentes composantes du mode G.

4.2.3 Comparaison des deux techniques

Les nanotubes annelés présentent en général des seuils de carbone plus structurés, suggérant une plus grande efficacité de l'annellation vis-à-vis des impuretés carbonées. Les surfaces des nanotubes apparaissent néanmoins plus propres dans l'échantillon traité par la soude, du fait de l'élimination de la silice. Il apparaît qu'aucune de ces techniques ne suffit à elle seule à révéler des surfaces de nanotubes dénuées de toute impureté. Une solution consisterait à combiner les deux traitements, afin d'éliminer efficacement le carbone amorphe par l'annellation et la silice par le traitement à la soude. Une autre solution consisterait à oxyder en conditions douces les impuretés carbonées résiduelles et à les extraire ensuite à la soude.

Les deux techniques ont donné, d'après l'analyse par Raman du mode D, des résultats comparables en ce qui concerne l'élimination du carbone amorphe. Pourtant, d'après les spectres EELS, l'échantillon de nanotubes annelés contient moins de carbone amorphe que celui de nanotubes extraits à la soude. De plus, nous avons constaté d'après les profils des modes G que ces traitements, et en particulier l'annellation, avaient un effet important sur l'environnement chimique des nanotubes, qui n'est pas corrélé à une évolution du mode D. Nous soulevons ici une limitation de l'analyse du mode D. Il semblerait que toutes les impuretés carbonées ne contribuent pas à ce mode, ce qui rend l'interprétation même qualitative de son évolution ardue.

4.3 Conclusions : mécanisme général de la purification.

Nanotubes bruts: ils contiennent trois types d'impuretés provenant des catalyseurs. 0) des particules oxydées nues de 20 nm environ constituées de différentes phases de fer ou de carbure; 1,2,3) en surface des NTs, des particules de carbure oxydées ou non, encapsulées dans des coques graphitiques simples, doubles, triples ou de rang supérieur et mesurant de 3 à 6 nm (sur les particules, le noir symbolise une phase carbure, le gris une phase maghémite ou magnetite (oxyde)). 4) des grappes de particules de carbures de l'ordre de 10 à 15 nm non

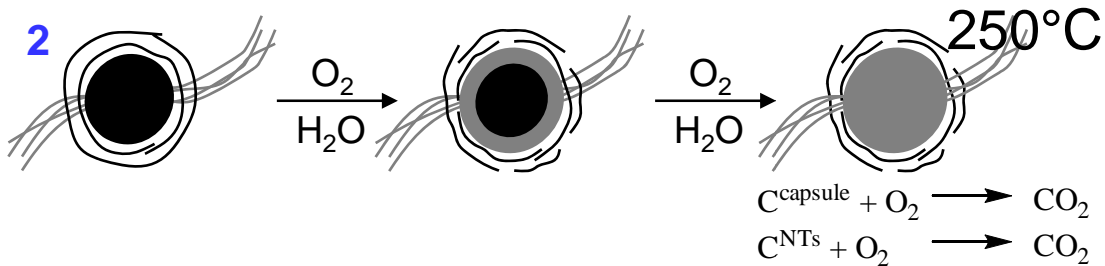
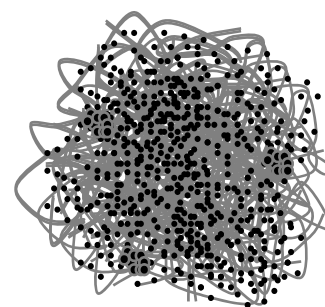
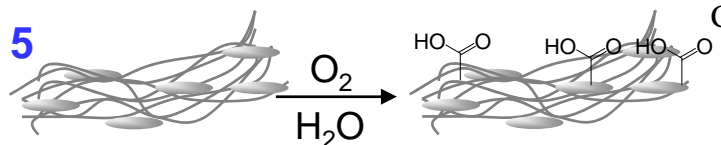
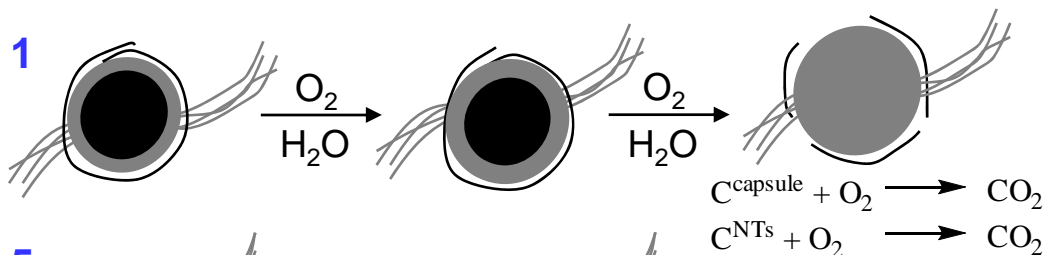
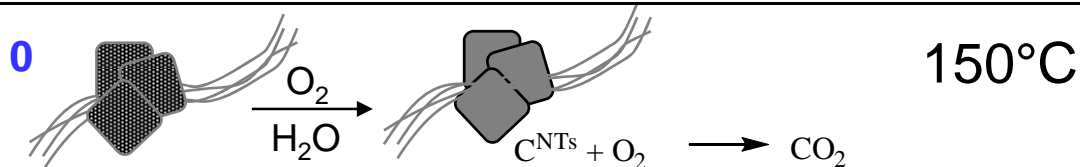
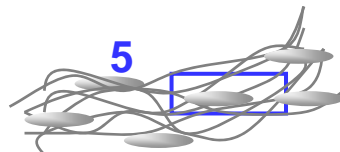
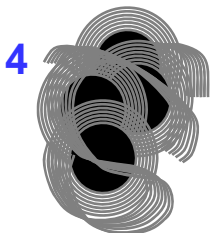
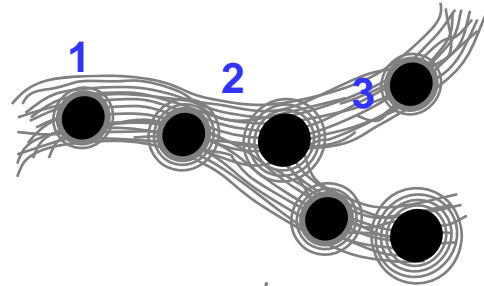
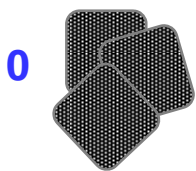
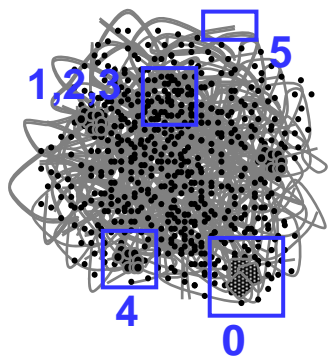
oxydées encapsulées dans des coques multiples épaisses de plusieurs nm; 5) Les fagots de NTs renferment du carbone amorphe (ellipses grisées).

Evolution du taux d'impuretés au cours de la purification: Les nanoparticules de carbure présentant les coques les moins résistantes sont complètement oxydées les premières. Lorsque l'oxydation du cœur carbure est totale, la combustion du carbone graphitique des capsules et des nanotubes à proximité commence. Au fur et à mesure de l'augmentation de température, l'oxygène diffuse dans des coques de plus en plus résistantes via des lacunes, des défauts et des chevauchements dans les coques graphitiques. L'élimination des particules encapsulées de 3 à 6 nm devient très efficace à 350°C et est quantitative à 450°C. Les impuretés magnétiques résiduelles sont constituées de carbure et confinées dans les grappes. A partir de 500°C, les particules de 10 à 15 nm appartenant à des grappes et encapsulées dans des coques multiples épaisses commencent à être oxydées. L'oxydation catalysée des nanotubes est très rapide à cette température, les pertes carbonées sont importantes. L'oxydation du carbone amorphe devient très efficace, les fagots résultants sont très organisés. A cette température apparaît une pollution de silice provenant vraisemblablement du pilulier ou du tube en quartz utilisés pour le recuit.

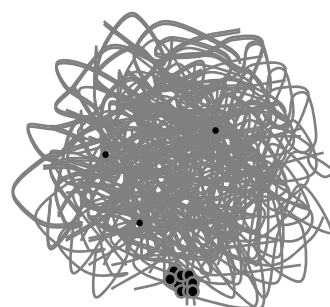
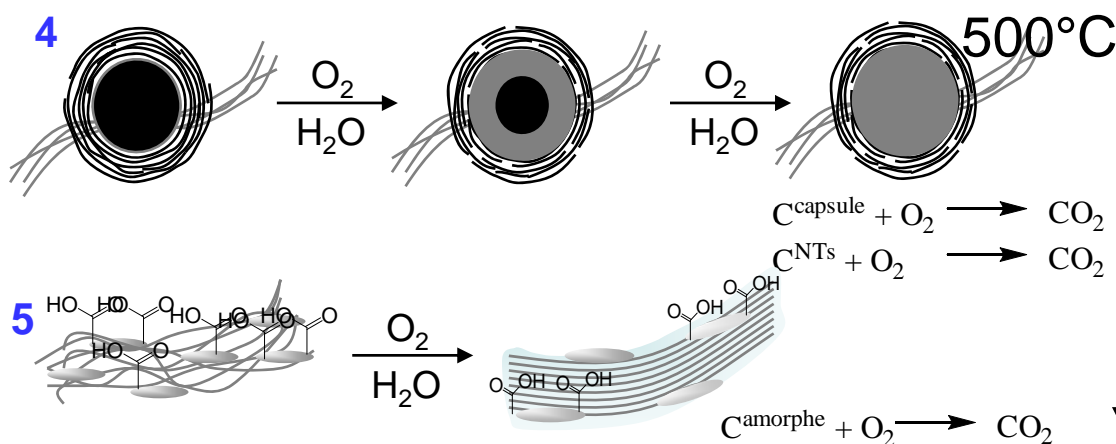
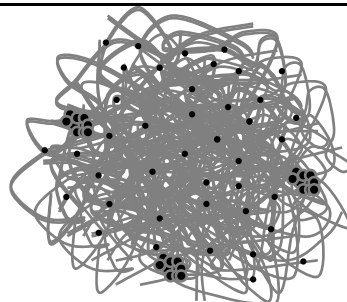
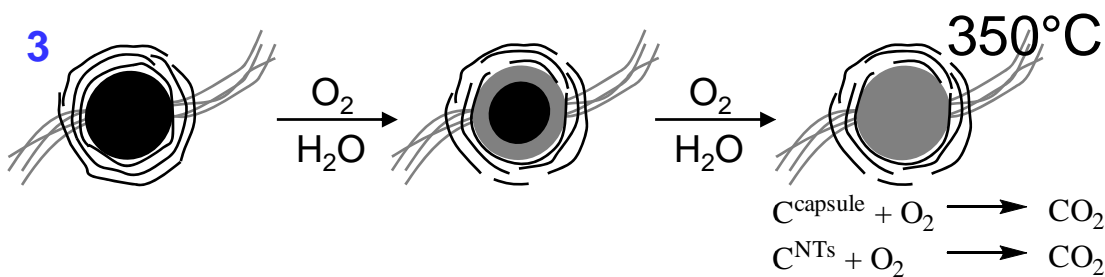
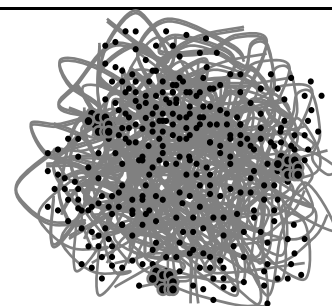
Les étapes à des températures de plus de 450°C ne s'attachent qu'à éliminer les grappes de particules très résistantes aux conditions oxydantes et font chuter le rendement en nanotubes. Pour améliorer les rendements, ces grappes de nanoparticules devraient être éliminées par une autre technique, telle que la centrifugation ou la ségrégation magnétique.

Etapas de finition: L'annellation et l'extraction à la soude conduisent toutes deux à une dépollution de la surface des nanotubes. L'annellation est plus efficace pour éliminer le carbone amorphe, tandis que l'extraction à la soude l'est moins mais permet d'éliminer la silice. Aucune des deux techniques n'est suffisante à elle seule. Une combinaison des deux étapes pourrait permettre d'améliorer encore le procédé. Une oxydation douce des résidus de carbone amorphe préalablement à l'extraction à la soude pourrait également conduire à un meilleur état de surface.

Nanotubes bruts



Températures croissantes



- (1) Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Smalley, R. E.; Margrave, J. L.; Hauge, R. H. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 1157-1161.
- (2) Harutyunyan, A. R.; Pradhan, B. K.; Chang, J. P.; Chen, G. G.; Eklund, P. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 8671-8675.
- (3) Vazquez, E.; Georgakilas, V.; Prato, M. *Chemical Communications* **2002**, 2308-2309.
- (4) Itkis, M. E.; Perea, D. E.; Jung, R.; Niyogi, S.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3439-3448.
- (5) Kolodiazhnyi, T.; Pumera, M. *Small* **2008**, *4*, 1476-84.
- (6) Monthieux, M.; Smith, B. W.; Burteaux, B.; Claye, A.; Fischer, J. E.; Luzzi, D. E. *Carbon* **2001**, *39*, 1251-1272.
- (7) Salzmann, C. G.; Llewellyn, S. A.; Tobias, G.; Ward, M. A. H.; Huh, Y.; Green, M. L. H. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 883-+.
- (8) Gavillet, J. *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie* **2001**.
- (9) Suenaga, K.; Sandre, E.; Colliex, C.; Pickard, C. J.; Kataura, H.; Iijima, S. *Physical Review B* **2001**, *63*.
- (10) de Groot, F. M. F.; Grioni, M.; Fuggle, J. C.; Ghijsen, J.; Sawatzky, G. A.; Petersen, H. *Physical Review B* **1989**, *40*, 5715.
- (11) Garvie, L. A. J.; Buseck, P. R. *Nature* **1998**, *396*, 667-670.
- (12) Lee, D. W.; Yu, J. H.; Kim, B. K.; Jang, T. S. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *449*, 60-64.
- (13) Capes, L.; Valentin, E.; Esnouf, S.; Ribayrol, A.; Jost, O.; Filoramo, A.; Patillon, J. N. *Proceedings of the 2002 2nd Ieee Conference on Nanotechnology* **2002**, 439-442.
- (14) Cuesta, A.; Jamond, M.; MartinezAlonso, A.; Tascon, J. M. D. *Carbon* **1996**, *34*, 1239-1248.
- (15) Travis, K. P. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 2317-2329.
- (16) Travis, K. P.; Gubbins, K. E. *Langmuir* **1999**, *15*, 6050-6059.
- (17) Karimi, M.; Vidali, G. *Surf. Sci.* **1989**, *208*, L73-L79.
- (18) Wohlers, M.; Werner, H.; Herein, D.; SchedelNiedrig, T.; Bauer, A. *Synthetic Metals* **1996**, *77*, 299-302.
- (19) Rojas, A.; Martinez, M.; Amador, P.; Torres, L. A. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 9031-9035.
- (20) Kang, J. H.; Park, J. K. *Small* **2007**, *3*, 1784-1791.
- (21) *Handbook of Chemistry and Physics*, 8th edition.
- (22) Sergiienko, R.; Shibata, E.; Akase, Z.; Suwa, H.; Nakamura, T.; Shindo, D. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *98*, 34-38.
- (23) Cao, H. Q.; Zhu, M. F.; Li, Y. G. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179*, 1208-1213.
- (24) Shavel, A.; Rodriguez-Gonzalez, B.; Spasova, M.; Farle, M.; Liz-Marzan, L. M. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 3870-3876.
- (25) Murbe, J.; Rechtenbach, A.; Topfer, J. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *110*, 426-433.
- (26) Chatterjee, J.; Haik, Y.; Chen, C. J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2003**, *257*, 113-118.
- (27) David, B.; Pizurova, N.; Schneeweiss, O.; Bezdicica, P.; Morjan, I.; Alexandrescu, R. *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, *378*, 112-116.

- (28) Sajitha, E. P.; Prasad, V.; Subramanyam, S. V.; Eto, S.; Takai, K.; Enoki, T. *Carbon* **2004**, *42*, 2815-2820.
- (29) Kouprine, A.; Gitzhofer, F.; Boulos, M.; Veres, T. *Carbon* **2006**, *44*, 2593-2601.
- (30) Erdogan, M. 2008.
- (31) Chen, Y.; Chen, J.; Hu, H.; Hamon, M. A.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Chemical Physics Letters* **1999**, *299*, 532-535.
- (32) Beuneu, F.; l'Huillier, C.; Salvétat, J. P.; Bonard, J. M.; Forro, L. *Physical Review B* **1999**, *59*, 5945-5949.
- (33) Shen, K.; Tierney, D. L.; Pietrass, T. *Physical Review B* **2003**, *68*, -.
- (34) Dillon, A. C.; Parilla, P. A.; Alleman, J. L.; Gennett, T.; Jones, K. M.; Heben, M. J. *Chemical Physics Letters* **2005**, *401*, 522-528.
- (35) Hurst, K. E.; Dillon, A. C.; Keenan, D. A.; Lehman, J. H. *Chemical Physics Letters* **2007**, *433*, 301-304.
- (36) Wiltshire, J. G.; Khlobystov, A. N.; Li, L. J.; Lyapin, S. G.; Briggs, G. A. D.; Nicholas, R. J. *Chemical Physics Letters* **2004**, *386*, 239-243.
- (37) Lafi, L.; Cossement, D.; Chahine, R. *Carbon* **2005**, *43*, 1347-1357.
- (38) Gupta, S.; Robertson, J. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 9.

Chapitre cinquième : Greffage de polyoxométalates

Nous avons vu au chapitre 2 que le greffage de polyoxométalate diamagnétique avait déjà été décrit sur MWNTs.^{1,2} Comme pour tout greffage non covalent, on s'attend à ce que cette fonctionnalisation soit plus favorable sur une surface de faible courbure, et donc plus aisée sur un MWNT de 30 nm de diamètre que sur un SWNT de 1 nm de diamètre.³ Dans ce chapitre, nous démontrons la faisabilité du greffage d'un polyoxométalate magnétique chimiquement robuste sur SWNTs. L'adduit est caractérisé par XPS, HRTEM, STEM et EELS, SQUID et Raman. L'existence d'une communication électronique entre le nanotube et le POM est mise en évidence. Le greffage sur SWNTs est ensuite étendu à un polyoxométalate magnétique plus fragile et de plus grande dimension, contenant sept ions Co^{II} et présentant des propriétés catalytiques intéressantes. Nous avons également greffé ce complexe sur MWNTs afin de créer une électrode modifiée de haute surface spécifique.

5.1 Greffage d'un polyoxométalate mononucléaire de Cobalt (II) (CoPOM)

Le choix du POM que nous avons greffé est fondé sur plusieurs critères.

Le mode de fonctionnalisation proposé par Fei et collaborateurs consiste simplement à agiter une solution aqueuse de POM ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) à 10^{-3} M en présence des MWNTs dans un bain à ultrasons pendant 15 heures.¹ Le polyoxométalate magnétique cible doit donc présenter une bonne robustesse chimique afin de résister à des temps de sonication de plusieurs heures et à des températures locales élevées.

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, les polyoxométalates s'adsorbent fortement sur graphite et sur charbon actif, l'interaction étant supposée relever d'une attraction électrostatique entre des protons adsorbés en surface du carbone et les polyanions.⁴ Fei et collaborateurs ont quant à eux greffé l'acide phosphotungstique, totalement dissocié dans l'eau, suggérant un mécanisme de chimisorption analogue sur MWNTs et sur carbone graphitique. Par analogie avec ces travaux, on peut sélectionner un POM magnétique fortement acide. On peut également envisager de greffer un POM faiblement acide en apportant les protons par un milieu tamponné acide. Dans ce dernier cas, le POM doit être stable à bas pH.

Les nanotubes purifiés présentent un signal magnétique résultant des impuretés catalytiques résiduelles, du paramagnétisme de Pauli des nanotubes ou des coques graphitiques, ainsi que du paramagnétisme de type Curie provenant de défauts isolés. Nous sommes parvenus à l'issue de la purification à des nanotubes dont l'aimantation à saturation doit permettre la détection du signal de molécules magnétiques greffées en surface.

Néanmoins, si le greffage n'est pas très compact, le signal magnétique de fond et celui de la molécule peuvent être du même ordre de grandeur. Pour pouvoir détecter le signal de la molécule en propre, il faut alors que la molécule possède un signal magnétique caractéristique.

En accord avec ces critères, nous avons sélectionné le polyanion de type Keggin $\text{Rb}_8[(\text{AsW}_9\text{O}_{18})_2(\text{WO})_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]$ (CoPOM) (Fig. 5.1).⁵ Il s'agit d'un acide faible synthétisé à $\text{pH} = 2$ et très stable sur la plage de $\text{pH} 2-4$. Cette molécule présente une grande robustesse chimique et supporte notamment des températures de l'ordre de 100°C en solution. Ses dimensions sont de l'ordre du nanomètre, ce qui permet de les imager en microscopie électronique à haute résolution. Elle contient un centre paramagnétique Co^{II} en environnement de type pyramide à base carrée. L'état fondamental est $S = 3/2$ et présente une anisotropie magnétique de l'ordre de plusieurs cm^{-1} , ce qui confère aux courbes d'aimantations des formes caractéristiques. Enfin, il est possible de substituer l'ion Co^{II} par un ion Zn^{II} , on obtient alors un POM isostructural diamagnétique (ZnPOM), que nous avons également greffé. La comparaison des courbes d'aimantations des NTs fonctionnalisés par les POMs CoPOM et ZnPOM permet ainsi de déconvoluer la contribution des nanotubes et de la molécule magnétique et de doser la quantité de molécules greffées.

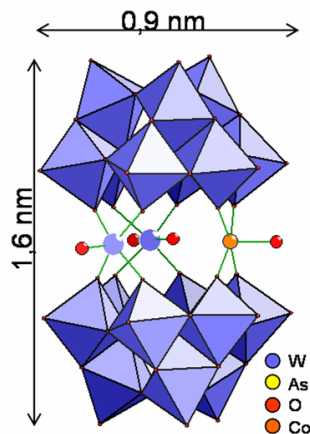


Figure 5.1 : Structure du CoPOM

5.1.1 Protocole de greffage

Mode opératoire : Une solution tampon d'acide dichloroacétique à 10^{-2} M est préparée à partir d'eau millipore ; son pH est ajusté à 2 à l'aide d'une solution de soude concentrée. Environ 1 mg de nanotubes purifiés par oxydation par voie sèche sont introduits dans 7.5 mL de solution de CoPOM à $5 \cdot 10^{-3}$ M dans le tampon précédemment préparé. Le milieu est agité pendant 20 heures dans un bain à ultrasons dont la température est maintenue au dessous de

12°C et dont la puissance est réglée sur la valeur minimale. Une dispersion gris foncée est obtenue, en équilibre avec des sédiments noirs.

Le milieu réactionnel est alors centrifugé 20 minutes à 14000 g. Le surnageant est prélevé avec précaution et réintroduit dans une cuve de centrifugation propre ; les sédiments sont réservés. Le surnageant est de nouveau centrifugé 20 minutes sous 14000 g. Le surnageant est prélevé avec précautions et filtré sur une membrane nanoporeuse polycarbonate ou PTFE. La membrane est lavée par 30 mL d'eau millipore ; on obtient alors une première fraction d'adduit CoPOM-NT.

Les fractions de sédiments sont réunies et introduites dans 7.5 mL d'eau millipore. La suspension est agitée pendant 1h30 dans un bain à ultrasons. Les nanotubes se redispersent facilement, le milieu réactionnel est gris foncé. Un cycle de centrifugations identique à celui décrit plus haut est réalisé. Le deuxième surnageant permet de préparer un nouvel échantillon.

A nouveau, les fractions de sédiments sont réunies, dispersées dans de l'eau millipore puis centrifugées afin de préparer un troisième échantillon.

La même procédure a été suivie pour le greffage du ZnPOM. Les observations expérimentales sont identiques.

Manipulations-témoins : i) Les nanotubes sont agités dans le tampon seul à l'aide du bain à ultrasons. La dispersion obtenue sédimente très rapidement. Après centrifugation, aucune quantité mesurable de nanotube n'est détectée dans le surnageant.

ii) Les nanotubes sont mis à réagir avec le CoPOM dans de l'eau millipore seule. La réaction est beaucoup plus lente. Au bout de 20 h, la dispersion en équilibre avec les sédiments dans le milieu réactionnel est beaucoup moins foncée qu'avec le milieu acide tamponné.

iii) La solution de CoPOM dans le tampon acide est agitée seule dans le bain à ultrasons pendant 20 heures. Quelques gouttes sont déposées sur un wafer de silicium pour analyse XPS. Les spectres XPS du CoPOM agité dans le tampon et du CoPOM pur aux seuils du cobalt, de l'arsenic et du tungstène sont superposables. Du chlorure de césium est additionné au milieu réactionnel jusqu'à précipitation d'une poudre vert pâle. Le spectre infrarouge de cette poudre est superposable au spectre infrarouge du CoPOM pur.

Commentaires : Initialement, Fei et collaborateurs ont fonctionnalisé des MWNTs par un polyanion afin de les solubiliser en milieu aqueux. En effet, le greffage de POMs sur les parois introduit des charges en surface des MWNTs, qui en se repoussant permettent

l'exfoliation des fagots et la solubilisation en milieu polaire. Les dispersions obtenues sont stables et de couleur noire. Suivant le même principe, nous avons suivi l'avancement de la réaction de greffage des SWNTs par le CoPOM en contrôlant la couleur de la dispersion. A l'issue des 20 heures d'agitation, le milieu réactionnel comporte des sédiments noirs et une suspension gris foncé significative du passage en solution des nanotubes.

La manipulation-témoin **i)** démontre que la solubilisation des nanotubes observée est bien due au CoPOM. La manipulation-témoin **ii)** suggère un mécanisme de greffage assisté par les protons du milieu tampon, appuyant ainsi les propositions mécanistiques avancées dans le cas de POMs sur carbone graphitique.

La centrifugation permet de ne sélectionner en solution que les nanotubes les mieux fonctionnalisés, c'est-à-dire les nanotubes individuels et sous forme de petits fagots, en éliminant les nanotubes faiblement fonctionnalisés et ceux portant des grappes de particules de catalyseur denses dans les sédiments. Il est délicat de prélever le surnageant sans entraîner de sédiments dans la pipette, c'est pourquoi les centrifugations ont été répétées deux fois itérativement.

La redispersion dans l'eau millipore des fractions de sédiments permet de faire passer en solution des nanotubes ayant bien été fonctionnalisés mais ayant précipité. En effet, Fei et collaborateurs ont montré que l'augmentation de la force ionique pouvait faire précipiter les adduits POM-MWNT mis en solution, du fait d'un écrantage des répulsions électrostatiques.¹ Le milieu réactionnel que nous avons utilisé présente une force ionique environ 33 fois plus importante que celle de la publication originale (en négligeant les coefficients d'activité), qui conduit à la précipitation de la majeure partie des nanotubes fonctionnalisés. Ceux-ci sont séparés des nanotubes faiblement fonctionnalisés ou attachés à des grappes de particules de catalyseur par extraction multiple des sédiments à l'eau millipore, par répétition de cycles dispersion + centrifugation.

La manipulation-témoin **iii)** permet de s'assurer que la molécule de CoPOM ne s'est pas dégradée au cours de l'agitation en milieu acide dans le bain à ultrasons.

5.1.2 XPS

Les spectres XPS des adduits CoPOM-NT et ZnPOM-NT ont été enregistrés directement sur les membranes polycarbonate, qui ne perturbent pas les mesures par des effets de charge. Ils présentent chacun des doublets caractéristiques des seuils $4f_{5/2-7/2}$ du tungstène et $3d_{1/2-3/2}$ de l'arsenic, qui constituent une première preuve de l'efficacité de la réaction de fonctionnalisation (Fig. 5.2).

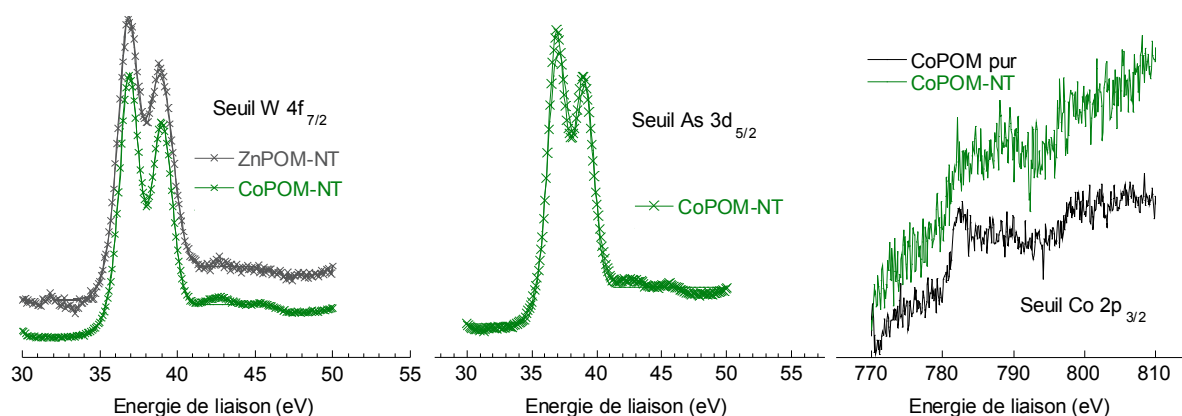


Figure 5.2 : spectres XPS au seuils $4f_{7/2}$ du tungstène des adduits CoPOM-NT et ZnPOM-NT (gauche); spectre au seuil $3d_{5/2}$ de l'arsenic de l'adduit CoPOM-NT (milieu) ; spectres au seuils $2p_{3/2}$ du cobalt de l'adduit CoPOM-NT et de la molécule CoPOM pure (droite). Pour ces derniers spectres, les intensités ont été normalisées par rapport aux intensités des spectres de l'adduit et de la molécule pure au seuil du tungstène.

Les doublets $2p_{3/2}$ du zinc et du cobalt sont à peine perceptibles Ceci est dû aux faibles concentrations relatives en cobalt et en zinc. En effet, le rapport atomique Co(ou Zn) :W vaut 1 : 20. Les facteurs de Scofield pour le cobalt et le zinc sont tels que l'on s'attend à des rapports d'intensité entre les signaux de 1 pour 10 et 1 pour 7 respectivement. Ainsi, même dans le cas de la molécule de CoPOM pure, le doublet du cobalt se distingue à peine du bruit de fond (Fig. 5.2, droite). Dans les échantillons de nanotubes fonctionnalisés, les quantités de matière sont très faibles et les POM sont dilués par les nanotubes. La quantité de cobalt se trouve alors proche de la limite de détection de l'appareil. Néanmoins, en imposant des intensités égales aux spectres au seuil du tungstène de l'adduit CoPOM-NT et de la molécule CoPOM pure, on peut comparer des spectres au seuil du cobalt normalisés. On constate que les intensités des signaux au seuil du cobalt sont comparables. Bien que les spectres soient de mauvaise qualité, ceci permet de s'assurer que la molécule ne s'est pas dégradée au cours du greffage.

5.1.3 Microscopie électronique

Les polyoxométalates s'adsorbent spontanément sur le carbone. Afin de ne pas polluer la grille de microscopie avec des molécules de POM libres, les grilles de microscopies des adduits CoPOM-NT et ZnPOM-NT ont été préparées de la façon suivante. Le surnageant du milieu réactionnel centrifugé est filtré sur une membrane polycarbonate en prenant soin de ne pas sécher complètement la membrane. Les NTs filtrés sont redispersés dans 1mL de solution

tampon à l'aide du bain à ultrasons. Quelques gouttes de cette dispersion sont déposées sur deux grilles de microscopie destinées à l'imagerie en champ clair et en champ sombre.

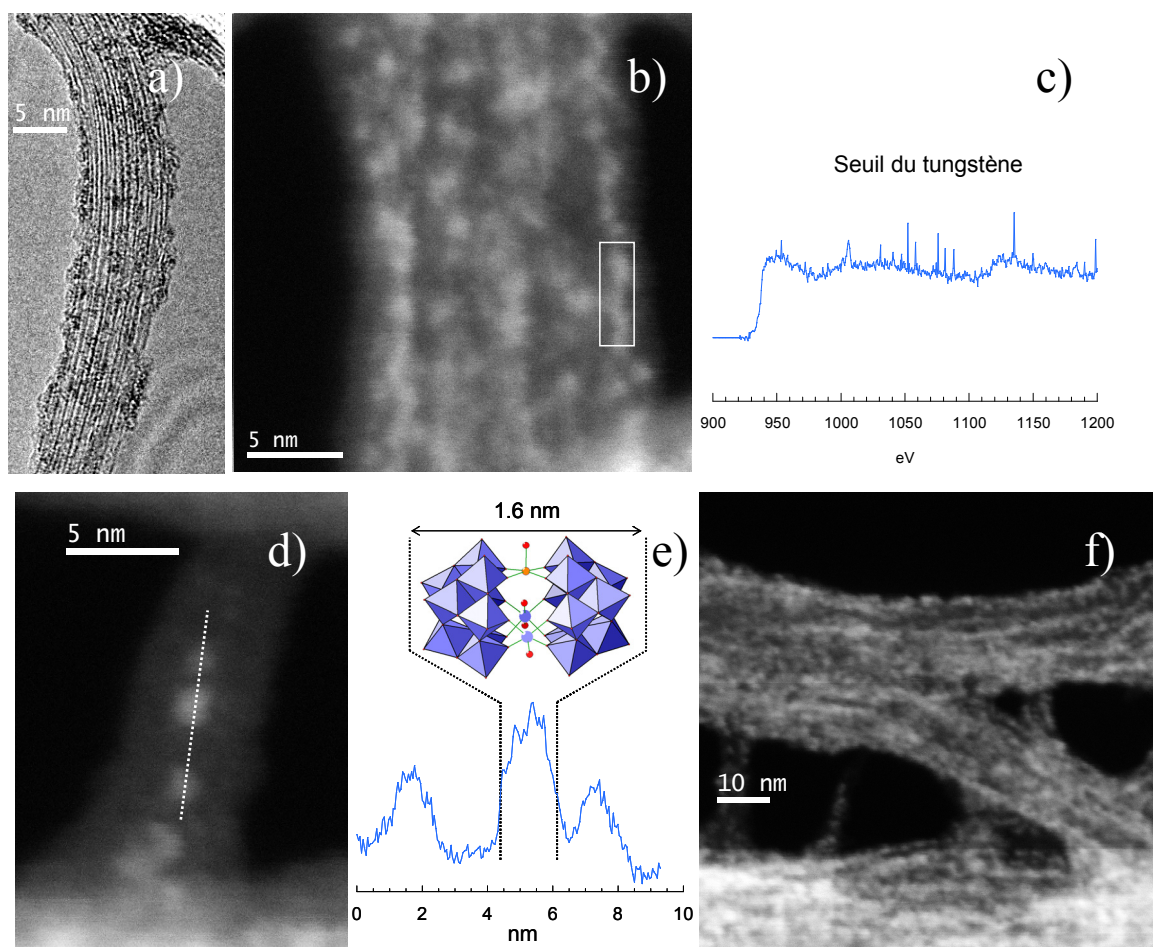


Figure 5.3 : a) image TEM de champ clair à fort grandissement d'un fagot de ZnPOM-NT ; b) image STEM de champ noir à fort grandissement d'un fagot de CoPOM-NT et c) spectre EELS local correspondant au seuil du tungstène ; d) image STEM d'un nanotube isolé au sein d'un échantillon de CoPOM-NT et e) profil correspondant ; f) image STEM à grandissement moyen de CoPOM-NTs.

Les images de champ clair montrent des fagots de nanotubes décorés par des taches sombres de 1 nm d'épaisseur environ (Fig. 5.3a). En champ sombre, des images similaires sont obtenues, qui présentent des fagots de nanotubes faiblement contrastés régulièrement décorés par des taches brillantes correspondant à des éléments lourds (Fig. 5.3b). Les spectres EELS locaux démontrent la présence de tungstène au sein de ces taches brillantes, que nous identifions donc avec les molécules de polyoxométalate (Fig. 5.3c). Les dimensions de ces taches brillantes confirment cette attribution. Le long de nanotubes individuels, les profils de

densité électronique révèlent des colliers d'objets d'environ 1.7 nm de long, qui pourraient correspondre à des molécules de POM couchées sur la paroi des nanotubes (Fig. 5.3 d et e). Toutes ces informations indiquent que les molécules de POM sont bien greffées directement sur les parois des nanotubes. Les images à plus faible grandissement certifient que le greffage est homogène (Fig. 5.3f).

5.1.4 Magnétisme

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique des adduits CoPOM-NT et ZnPOM-NT ont été enregistrées à 2 K à partir des échantillons filtrés sur membrane polycarbonate (Fig. 5.4a). L'aimantation à saturation de l'adduit ZnPOM-NT (0.3 emu/g) est plus faible que celle des nanotubes purifiés de départ (0.7 emu/g), ce qui indique que la procédure de fonctionnalisation conduit à une amélioration de la pureté magnétique des nanotubes. Ceci est dû à deux effets conjugués. D'une part, à l'issue de la centrifugation, seuls les nanotubes individuels et les petits fagots bien fonctionnalisés restent en solution dans le surnageant. La majeure partie des fagots de nanotubes liés à des grappes de particules de carbure ou d'oxyde denses, peu fonctionnalisés, est éliminée dans les sédiments. D'autre part, la fonctionnalisation par le ZnPOM dilue les nanotubes dans une matrice diamagnétique.

L'aimantation à saturation de l'adduit CoPOM-NT vaut 0.9 emu/g. Les deux échantillons ayant été préparés dans des conditions strictement identiques, on peut raisonnablement supposer que la contribution magnétique liée aux nanotubes et à leurs impuretés résiduelles est de poids similaire dans les deux cas. L'excédent d'aimantation détecté dans le cas de l'adduit au cobalt provient donc de la molécule CoPOM elle-même. La soustraction de la courbe d'aimantation de l'adduit ZnPOM-NT de celle de l'adduit CoPOM-NT donne une courbe d'aimantation homothétique à celle de la molécule CoPOM pure (Fig. 5.4b). A partir de cette courbe, il est possible de doser la quantité de CoPOM par gramme de composé et donc de déterminer le taux de greffage moyen. La courbe d'aimantation obtenue par soustraction de celles des deux adduits en emu/g est superposable à celle de 0.28 g de CoPOM. 1 g d'adduit CoPOM-NT contient donc 0.72 g de nanotubes et 0.28 g de CoPOM, soit un ratio molaire de $1 : 8.10^{-4}$. Ce rapport correspond à environ une molécule tous les tronçons de 5 nm d'un nanotube de 1 nm de diamètre. D'après les images de microscopie électronique, on pouvait s'attendre à un greffage plus compact. Ce taux de greffage correspond en réalité à une valeur moyenne sur l'ensemble de l'échantillon, qui contient vraisemblablement des fagots de nanotubes fonctionnalisés uniquement en surface.

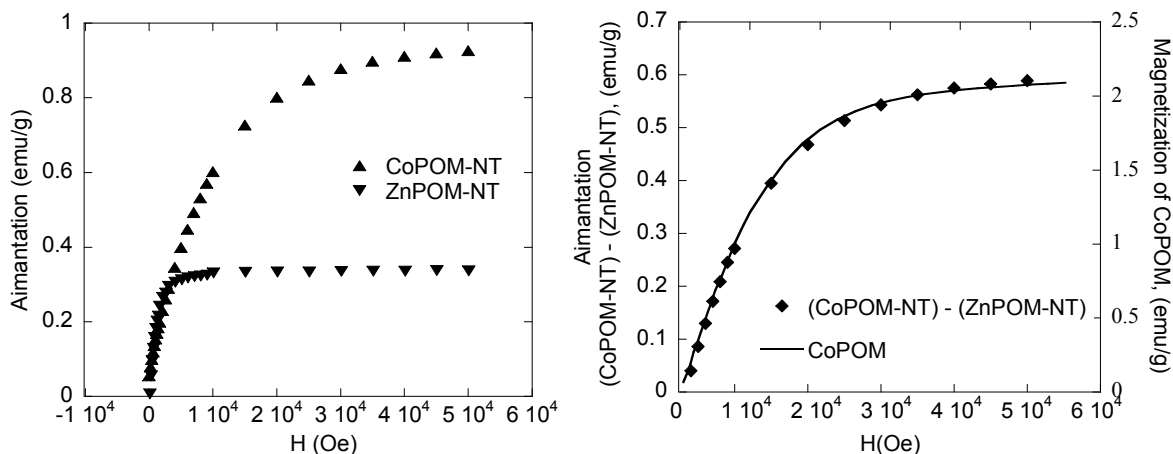


Figure 5.4 : a) aimantations en fonction du champ des adduits CoPOM et ZnPOM ; b) comparaison du signal {CoPOM-NT – ZnPOM-NT} avec le signal de la molécule CoPOM pure.

5.1.5 Raman

L'échantillon utilisé pour l'analyse par Raman est préparé par filtration sur membrane PTFE de l'une des fractions surnageantes du milieu réactionnel centrifugé correspondant au greffage du ZnPOM. Cet échantillon ne contient que les nanotubes les mieux fonctionnalisés, c'est-à-dire les nanotubes individuels et en petits fagots, les nanotubes les moins fonctionnalisés ayant été éliminés dans les sédiments.

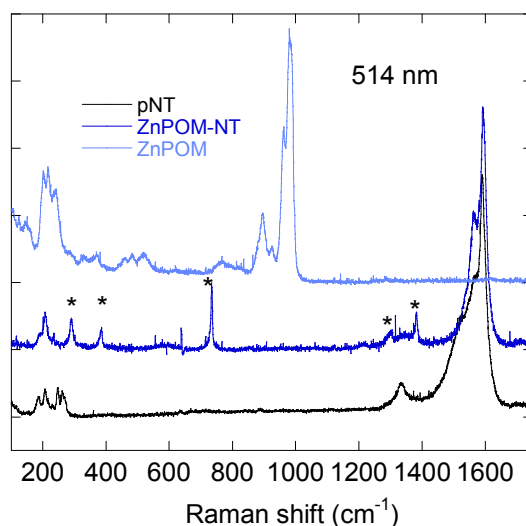


Figure 5.5 : Spectres Raman sous irradiation à 514 nm des nanotubes purifiés de départ (pNTs), de la molécule ZnPOM pure et de l'adduit ZnPOM-NT.

Les spectres à 488, 514, 568 et 647 nm obtenus présentent les trois modes caractéristiques des nanotubes. Aucun mode lié à des vibrations de la molécule ZnPOM n'est

déecté. Ceci est probablement dû à deux effets conjugués. D'une part, les molécules présentent des sections efficaces de diffusion Raman inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles des nanotubes, dont l'importante réponse est liée à la présence des singularités de Van Hoves. D'autre part la molécule ZnPOM absorbe principalement dans l'UV. Sa condition de résonance optimale n'est pas atteinte dans les conditions auxquelles nous avons travaillé. Néanmoins, le greffage est mis en évidence de manière indirecte en comparant les modes propres des nanotubes purifiés et ceux des nanotubes traités avec le POM.

Les profils des modes G à 647, 568 et 515 nm sont modifiés par la réaction de greffage (Fig. 5.6). Le spectre des nanotubes purifiés présente dans cette zone trois pics correspondant aux modes G^- métallique, G^- semiconducteur et G^+ . Dans les spectres de l'adduit ZnPOM-NT, le mode G-métallique disparaît. Ceci peut être attribué à une modification de section efficace de diffusion Raman, c'est-à-dire à une modification d'environnement chimique due à la fonctionalisation. Ceci peut également être dû à une sélection par la réaction de greffage défavorable aux nanotubes semi-métalliques.

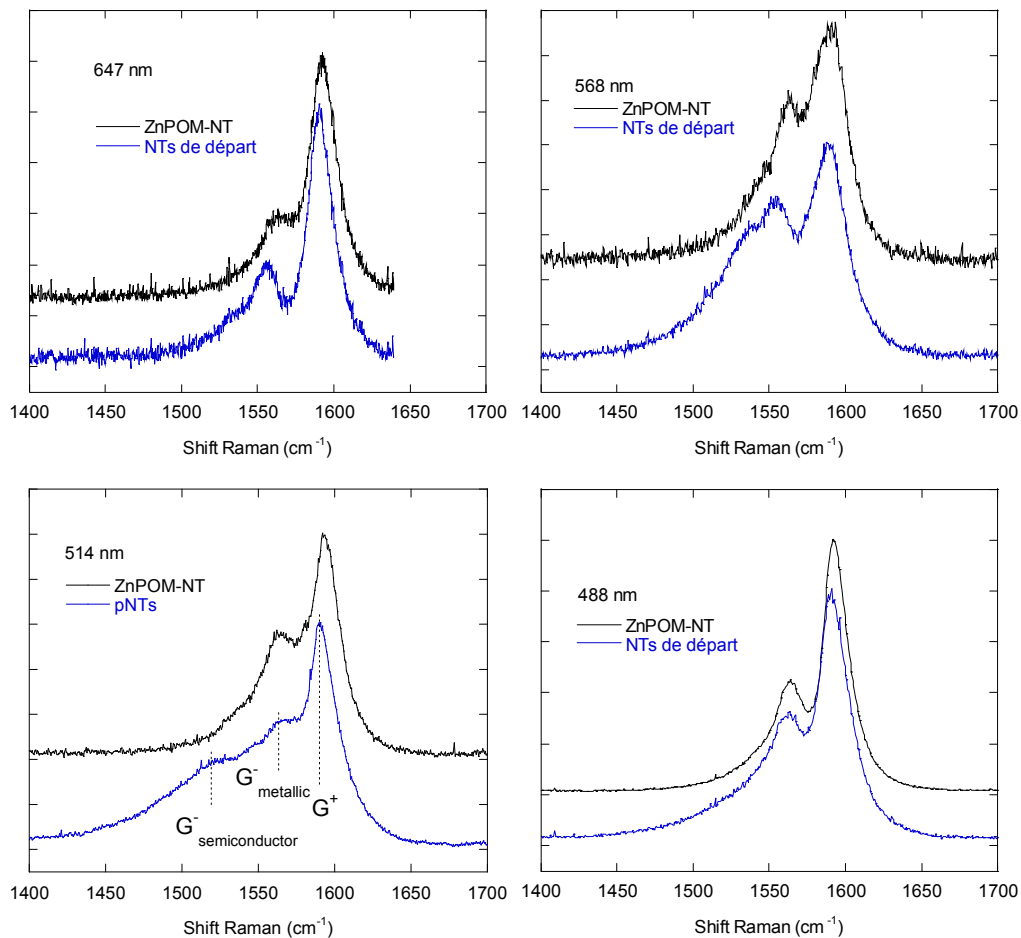


Figure 5.6 : Evolution des profils des modes G au cours du greffage de ZnPOM.

De plus, à 647, 514 et 488 nm, le mode G^+ est décalé de 2-3 cm^{-1} vers le bleu. Des décalages de modes G^+ de quelques cm^{-1} ont été décrits dans la littérature et attribués à des interactions avec des espèces chargées et/ou à un dopage des nanotubes, un décalage vers le bleu correspondant à un dopage positif et/ou une interaction avec un cation.⁶ Ceci met en évidence une modification de l'état de surface des nanotubes par le greffage. Le mécanisme supposé décrivant l'interaction d'un polyoxométalate avec une surface graphitique implique des protons adsorbés en surface du carbone. Le transfert de charge positive constaté pourrait correspondre à des protons adsorbés sur les parois des nanotubes, en accord avec ce mécanisme et avec la plus grande facilité de réaction constatée en présence de tampon acide.

Les distributions en chiralités des nanotubes purifiés et de l'adduit ZnPOM-NT ont été estimées à partir de l'analyse du mode RBM à chaque fréquence (cf. chap. 3). La réaction de greffage ne bouleverse pas la distribution en chiralité (Fig. 5.7). Cependant, on peut remarquer que chaque nanotube dont l'intensité croît ou décroît appartient au type métallique ou semi-métallique. Cette observation, associée à la disparition des modes G^- métalliques décrite plus haut, démontre l'existence d'une communication électronique entre les nanotubes et les molécules greffées, cette communication affectant plus particulièrement les nanotubes métalliques et semi-métalliques.

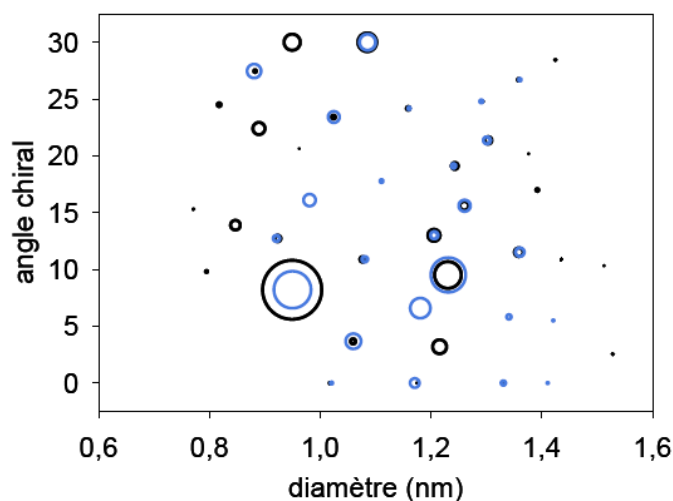


Figure 5.7 : Distribution en chiralité des nanotubes purifiés de départ (cercles noirs) et de l'adduit ZnPOM-NT (cercles bleus).

5.1.6 Conclusions

Nous avons démontré par SQUID, HRTEM et STEM la faisabilité du greffage non-covalent de POM sur SWNTs, en utilisant un polyanion magnétique contenant un centre

Cobalt (II). A notre connaissance, il s'agit de la première détection du signal magnétique d'une molécule sur SWNTs. L'existence d'une communication électronique entre les POMs et les nanotubes a pu être mise en évidence par Raman.

5.2 Greffage d'un polyoxométalate heptanucléaire de cobalt

Nous avons étendu la fonctionnalisation développée ci-dessus à un polyoxométalate heptanucléaire de cobalt présentant des propriétés magnétiques et catalytiques intéressantes.⁷ Il s'agit du cluster $K_{20}[\{(B-\beta-SiW_9O_{33}(OH))(\beta-SiW_8O_{29}(OH)_2)Co_3(H_2O)\}_2Co(H_2O)_2]$ (Co₇POM, Fig. 5.8).

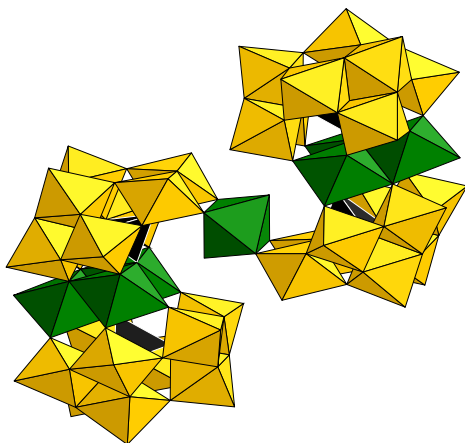


Figure 5.8 : représentation en polyèdre du POM $K_{20}[\{(B-\beta-SiW_9O_{33}(OH))(\beta-SiW_8O_{29}(OH)_2)Co_3(H_2O)\}_2Co(H_2O)_2]$. Les octaèdres jaunes représentent les entités $\{WO_6\}$, les octaèdres verts les entités $\{CoO_6\}$ et les tétraèdres noirs les entités $\{SiO_4\}$.

. Les dimensions de cette molécule sont de l'ordre de 2.5 nm de longueur, 1.5 nm de hauteur et 1 nm de largeur. En volume, cette structure est approximativement équivalente à deux molécules de CoPOM. On s'attend à ce que cette structure soit fragile et à ce que le cobalt situé au centre d'inversion puisse être facilement éjecté. En fait, d'après une analyse par électrochimie et chromatographie, cette molécule est stable pendant au moins 24 heures dans le domaine de pH 0-7 et pendant plus d'un mois à pH 2. Elle se prête donc bien au protocole que nous avons suivi précédemment.

5.2.1 Greffage sur SWNTs – Caractérisations

5.2.1.1 Protocole de greffage

Nous avons suivi un mode opératoire en tout point identique à celui exposé précédemment, sauf pour la concentration en POM. Nous avons considéré qu'une molécule de Co₇POM équivaut en volume à deux molécules de CoPOM. Nous avons donc divisé la concentration en POM par deux.

5.2.1.2 XPS

Le spectre XPS a été enregistré à partir de l'une des fractions centrifugées filtrée sur membrane polycarbonate. Le seuil du tungstène et également celui du cobalt y sont détectés (Fig. 5.9). En effet, en considérant que la molécule de Co₇POM équivaut en volume à deux molécules de CoPOM, la concentration en cobalt est 3.5 fois plus importante que dans le cas de l'adduit CoPOM-NT.

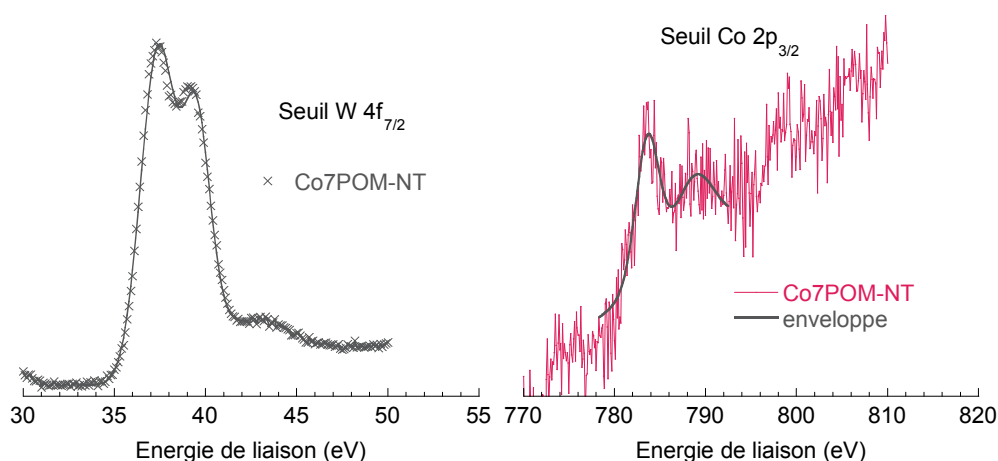


Figure 5.9 : spectre XPS de l'adduit Co₇POM-NT aux seuils du tungstène et du cobalt.

5.2.1.3 Microscopie électronique

L'adduit Co₇POM-NT a été étudié par microscopie électronique à haute résolution en champ clair (Fig. 5.10). Bien que le contraste des images ne soit pas très bon, on distingue sur les parois des nanotubes une couverture d'objets de taille nanométrique. Les spectres EELS moyens révèlent la présence de tungstène et d'oxygène lié à un métal de coordination, confirmant ainsi la présence de polyoxométalate dans les échantillons. Par manque de temps, nous n'avons pas pu acquérir d'images de champ noir, qui auraient donné une idée plus précise de la structuration de surface des fagots de nanotubes.

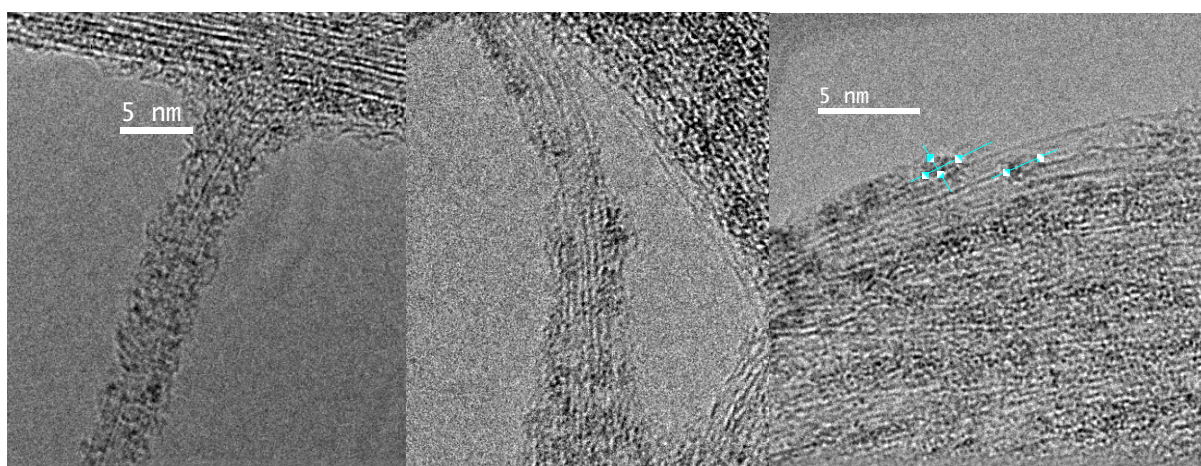


Figure 5.10 : images TEM en champ clair à fort grandissement de nanotubes fonctionnalisés par le Co₇POM.

5.2.1.4 AFM

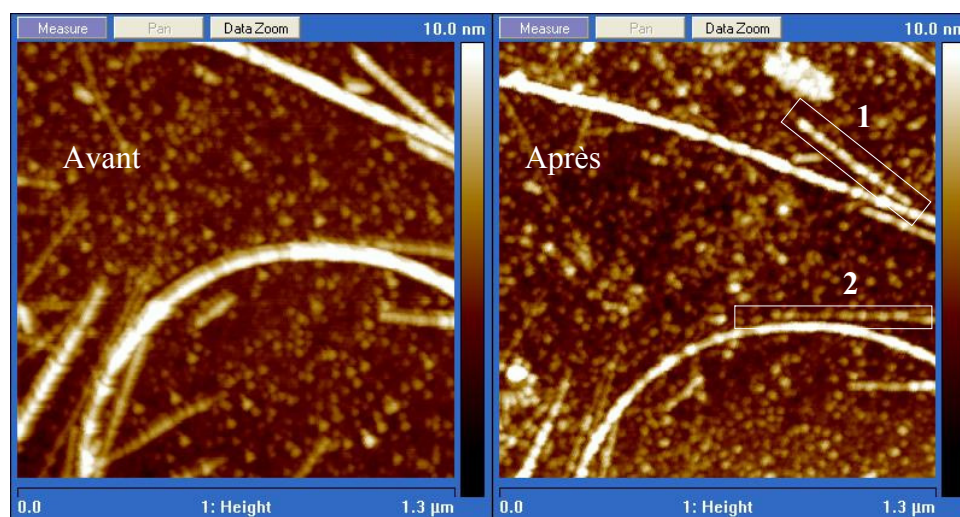


Figure 5.11 : Images AFM enregistrées en mode tapping avant et après greffage par le Co₇POM.

Dans le but d'étudier les propriétés de l'adduit Co₇POM-NT sur nanoSQUID, le greffage de Co₇POM sur SWNTs laser a été étudié en AFM par Lapo Bogani, au sein de l'équipe de Wolfgang Wernsdorfer (Laboratoire Louis Néel, Grenoble). Le mode opératoire suivi est le suivant. Une surface de silicium (recouverte d'une couche de silice) est tapissée de nanotubes à partir d'une dispersion dans une solution aqueuse de sodium dodécylsulfate, puis analysée en AFM sur une zone Z. La surface est ensuite immergée dans une solution de concentration connue en Co₇POM dans le tampon dichloroacétique (10^{-2} M) pendant un temps connu, puis lavée à l'eau distillée. A l'aide de repères lithographiés, on repositionne le microscope sur la zone Z et on enregistre son image après greffage. En comparant les images

avant et après greffage, on constate que les nanotubes n'ont pas bougé sur la surface au cours de la fonctionnalisation (Fig. 5.11). Sur certains d'entre eux, des taches brillantes apparaissent après immersion dans la solution de POM.

A partir de ces images, il est possible d'extraire le profil de hauteur le long d'un nanotube ou d'un petit fagot de nanotubes donné avant et après greffage (Fig.5.12a). Avant greffage, la surface du nanotube présente une hauteur quasi-constante. Après greffage, la surface a une allure de collier d'objets de 1 à 2 nm de haut et d'environ 50 nm de largeur apparente. La variation de hauteur vaut en moyenne 1.25 nm et suggère une orientation préférentielle de la molécule « à plat » sur la surface des nanotubes (Fig. 5.12b). Notons que c'est justement l'orientation qui maximise la surface de contact entre les entités polyoxométalate et le nanotube. La largeur apparente des objets semble sans relation avec la largeur des molécules. Il faut garder à l'esprit qu'en AFM, la résolution dans le plan de la surface est limitée par les dimensions de la pointe. En effet, si l'objet qui fait obstacle à la pointe est plus petit qu'elle, la largeur apparente de l'obstacle sera du même ordre de grandeur que celle de la pointe. La largeur des objets observés est donc le résultat de la largeur de la pointe elle-même (30 nm). Les plots en surface des nanotubes peuvent ainsi contenir indifféremment une, deux ou trois molécules. Afin d'estimer la densité de greffage, nous considérons qu'un plot équivaut à une molécule de Co_7POM . Cette hypothèse est raisonnable puisque deux molécules négativement chargées auront tendance à se repousser.

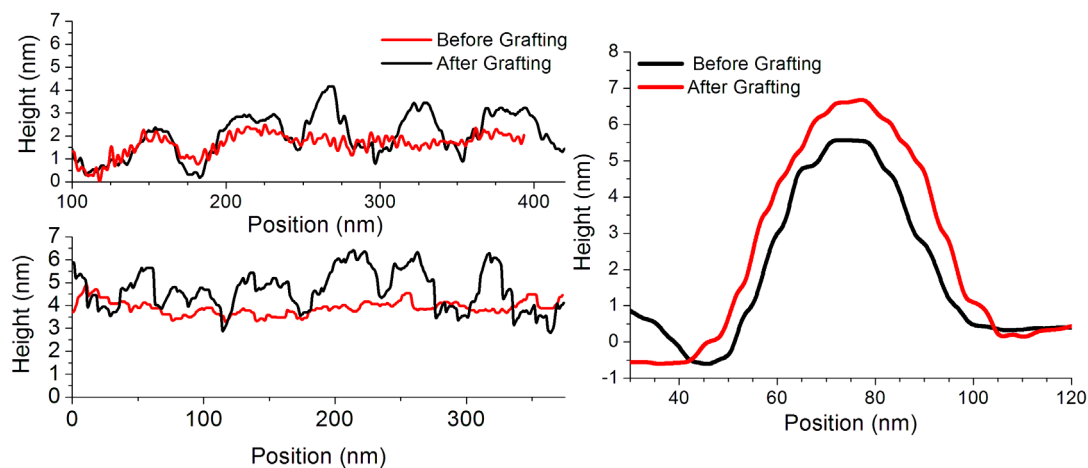


Figure 5.12 : a) variations de profil de hauteur avant et après greffage des fagots de nanotubes **1** et **2** de la figure 5.11 ; b) variation de hauteur avant et après greffage en moyenne sur le fagot **1**.

L'étude des profils de hauteur avant et après greffage a été reproduite pour plusieurs concentrations en Co₇POM et plusieurs temps d'exposition différents. La densité de molécule le long d'un nanotube par unité de longueur semble suivre une cinétique du premier ordre en Co₇POM.

5.2.1.5 Magnétisme

Nous avons cherché à caractériser les propriétés magnétiques de l'adduit Co₇POM-NT et à doser la quantité de POM greffé à l'aide des courbes d'aimantation en fonction du champ, comme cela a été fait dans le cas du CoPOM. Cependant par manque de temps, nous n'avons pas pu mener cette étude à son terme. Nous présentons ici les résultats préliminaires. La variation de l'aimantation à 2 K en fonction du champ magnétique a été enregistrée. Il n'existe pas d'analogie isostructural diamagnétique au complexe Co₇POM. Nous avons envisagé d'utiliser l'adduit ZnPOM-NT comme référence pour soustraire la contribution des nanotubes et quantifier le taux de greffage. Cependant, les greffages du Co₇POM et du ZnPOM ont été effectués sur des lots de nanotubes purifiés différents, ne présentant pas la même pureté magnétique. Dans l'attente qu'un nouvel échantillon de ZnPOM-NT soit préparé sur le même lot de nanotubes que celui utilisé pour greffer le Co₇POM, nous avons comparé l'aimantation de l'adduit Co₇POM-NT à celle des nanotubes de départ (Fig. 5.12). L'adduit Co₇POM-NT présente une aimantation à saturation de 1.0 emu/g. Les nanotubes de départ présentent quant à eux une aimantation à saturation de 0.4 emu/g. Il y a donc ici encore détection d'un moment magnétique net à l'issue du greffage.

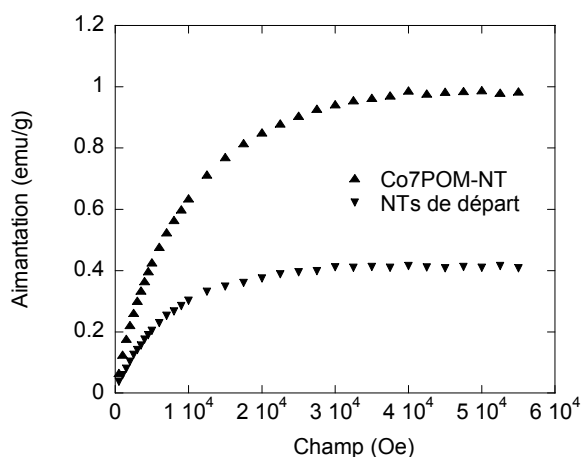


Figure 5.13 : Aimantation en fonction du champ magnétique de l'adduit Co₇POM-NT et des nanotubes purifiés de départ.

Nous avons vu que la centrifugation occasionnait une diminution de la quantité d'impuretés catalytiques dans le cas du ZnPOM-NT, vraisemblablement du fait d'une ségrégation des grappes de particules denses dans les sédiments. L'amplitude du signal magnétique intrinsèque de la molécule Co₇POM chimisorbée sur les nanotubes, obtenue par soustraction du signal des nanotubes de départ, conduit donc à une borne inférieure du taux de greffage. Il est probable, que le greffage soit en réalité plus compact.

5.2.1.6 Raman

Les spectres Raman de l'adduit Co₇POM-NT présentent les trois modes RBM, D et G caractéristiques des nanotubes. De même que précédemment, aucun signal propre à la molécule Co₇POM n'est détecté, vraisemblablement du fait d'une section efficace de transition électronique trop faible. Ici encore, nous avons effectué une analyse multifréquence de l'adduit Co₇POM-NT et des nanotubes de départ sNTs afin d'observer une éventuelle influence de la molécule sur les propriétés électroniques des nanotubes.

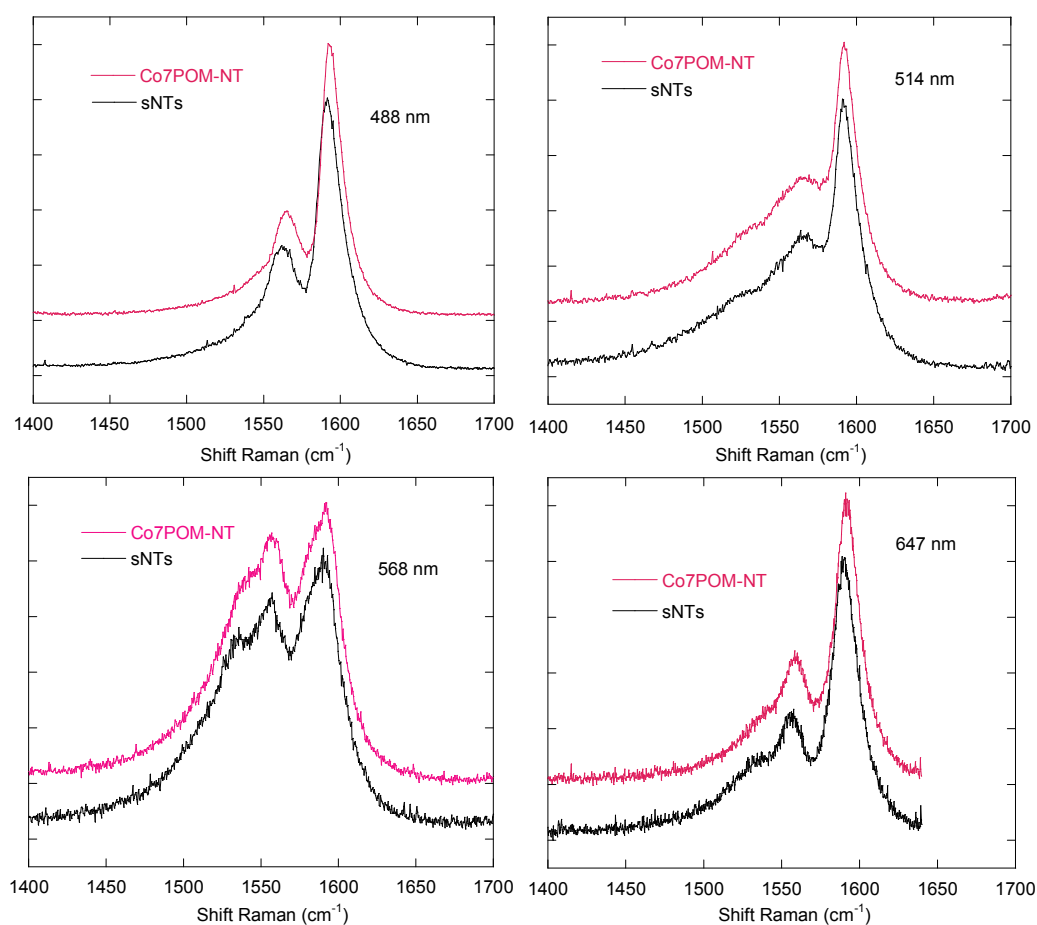


Figure 5.14 : Evolution des profils des modes G au cours du greffage de Co₇POM sur sNTs.

L'analyse des spectres Raman de l'adduit Co₇POM-NT comparativement aux nanotubes de départ conduit à des observations similaires à celles concernant l'adduit ZnPOM-NT. De même que précédemment, le signal propre de la molécule Co₇POM n'est pas détecté dans les spectres de l'adduit Co₇POM-NT, du fait d'une section efficace de diffusion Raman de la molécule inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des NTs (Fig. 5.14). Ici encore, des décalages du mode G⁺ de 2-3 cm⁻¹ vers le bleu sont observés, à 488 et 647 nm, qui indiquent un transfert de charges positives vers les nanotubes. Enfin, la distribution en chiralité est modulée par le greffage (Fig. 5.15). Ici encore, on constate que les plus fortes modifications d'intensité affectent principalement des nanotubes semi-métalliques (nanotubes (12, 0), (15,0), (11,2) et (13, 4)).

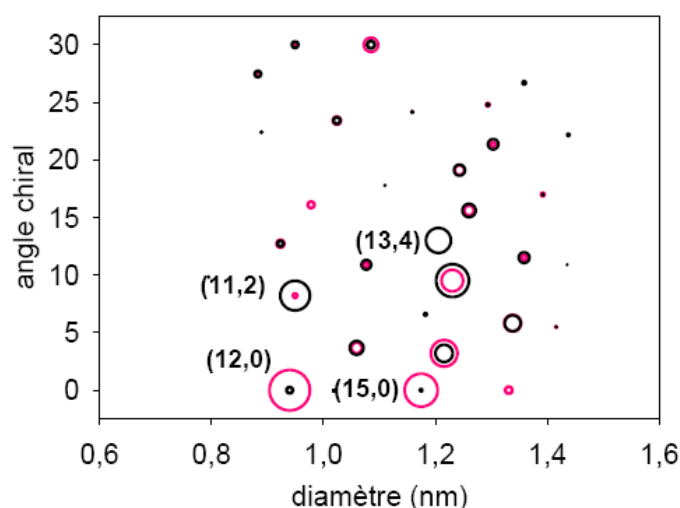


Figure 5.15 : Distribution en chiralité des nanotubes purifiés de départ (sNTs, cercles noirs) et de l'adduit Co₇POM-NT (cercles roses).

5.2.1.7 Conclusions

Nous avons démontré par microscopie électronique, AFM et SQUID l'efficacité du greffage de la molécule Co₇POM sur SWNTs. Il existe une orientation relative préférentielle de la molécule, qui amène les centres cobalt à proximité de la surface du nanotube. Des études RPE pourraient permettre de déterminer l'influence de l'interaction avec le nanotube sur les propriétés magnétiques de la molécule.

La faisabilité du greffage des molécules CoPOM et ZnPOM, associée à celle du greffage d'une molécule deux fois plus volumineuse, le Co₇POM, conduit à penser que l'interaction entre les SWNTs et les POMs est une caractéristique générale des POMs. On peut ainsi envisager de synthétiser d'autres adduits qui pourraient associer les propriétés des nanotubes et des propriétés de bistabilité, de luminescence ou de catalyse des POMs.

La molécule de Co₇POM présente des propriétés d'électrocatalyse de la réduction des ions nitrite et du monoxyde d'azote.⁷ Il existe de nombreux exemples dans la littérature d'électrodes modifiées de haute surface spécifique obtenues par dépôt de nanotubes de carbone sur électrode de carbone vitreux. L'équipe de Bineta Keita et de Louis Nadjio (Laboratoire de Chimie Physique, Orsay) s'est attachée à créer une telle électrode modifiée à partir de l'adduit Co₇POM-NTs que nous avons développé. Bien que les SWNTs que nous avons utilisés soient très propres, les traces de catalyseurs résiduels présentent un risque d'électroactivité. Les électrodes ont donc été modifiées par l'adduit Co₇POM-MWNTs, obtenu à partir de MWNTs synthétisés sans catalyseur. Nous présentons ici le protocole de greffage et les résultats préliminaires d'électrochimie.

5.2.2 Greffage sur MWNTs – Caractérisations

5.2.2.1 Protocole de greffage

Nous avons utilisé pour le greffage des MWNTs de marque Nanoledge synthétisés sans catalyseur magnétique. Bien que ces nanotubes ne contiennent pas de particules magnétiques, il est nécessaire de les purifier car ils sont enrobés d'une grande quantité de carbone amorphe qui interdit toute solubilisation en milieu aqueux.

La purification a été effectuée par recuit au four sous balayage d'air humide, de manière analogue au procédé que nous avons employé pour les SWNTs. Cependant, comme l'échantillon ne contient pas de catalyseur, l'oxydation du carbone amorphe est non catalysée et se produit donc à plus haute température que dans le cas des SWNTs. Après un recuit de 3 heures à 575°C, l'échantillon de nanotubes introduit dans le four a perdu 10% de sa masse. Les nanotubes sont alors dispersés dans le dichlorobenzène puis filtrés sur membrane PTFE pour éliminer les résidus de carbone amorphe solubles en milieu organique éventuellement présents. Par manque de temps, nous n'avons pas pu caractériser complètement ces nanotubes purifiés. Néanmoins, une partie de l'échantillon a été investie dans la fabrication de transistors par Vincent Derycke (Laboratoire d'Electronique Moléculaire, CEA, Saclay). Les nanotubes semblent d'après les mesures de transport d'excellente qualité. En effet, 100 % des dispositifs testés présentent une résistance inférieure à 100 kOhms et plus de 50% une résistance inférieure à 20 kOhms, ce qui est significatif d'une résistance dominée par le contact entre le nanotube et l'électrode et pas par de la diffusion par des défauts ou des charges en surface du nanotube connecté.

Avec ces nanotubes, le greffage a été conduit à partir d'une solution identique à celle utilisée pour le greffage du Co₇ sur SWNTs (solution 2.5 10⁻³ M en Co₇POM dans le tampon dichloroacétique à 10⁻²M). La solubilisation des nanotubes est quasi instantanée.

5.2.2.2 Préparation de l'électrode modifiée

Les électrodes modifiées sont préparées en déposant quelques microlitres d'une suspension aqueuse de l'adduit Co₇POM-MWNT sur la surface préalablement polie d'une électrode en carbone vitreux et on laisse sécher à l'air à la température ambiante. Le nombre de microlitres à déposer dépend de l'épaisseur de film souhaitée. Puis, on ajoute 3 µL d'une solution à 5% en poids de Nafion (Aldrich) et on laisse à nouveau sécher à l'air.

5.2.2.3 Caractérisations électrochimiques

L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux soigneusement poli ; l'électrode auxiliaire est en platine et possède une grande surface ; la référence est une électrode au calomel saturé en KCl (ECS). Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées à pH = 5 (tampon acide acétique, 0.4 M CH₃COONa + CH₃COOH dans l'eau millipore).

5.2.2.3.1 Caractérisation du Co₇POM en solution

L'électrochimie du Co₇POM ayant été déjà décrite dans la littérature, nous rappellerons très brièvement ses principales caractéristiques.⁷

L'étude par spectrophotométrie UV-visible du Co₇POM montre que ce composé est stable dans des milieux de pH 0 à 7 sur une durée d'au moins 24 heures.

La figure 5.16a montre, à pH 5, le voltammogramme cyclique associé à la réduction des centres W du Co₇POM. Nous avons vérifié que cette vague était proche du mur de réduction de l'électrolyte-support. Cette vague est chimiquement réversible, ce qui constitue une observation habituelle dans l'électrochimie de la plupart des POMs. Les produits réduits du Co₇POM catalysent la réduction du proton ce qui empêche de déterminer par coulométrie le nombre d'électrons correspondant à la vague de réduction des centres W dans ce milieu.

A pH 5, on observe deux couples chimiquement réversibles dans le domaine de potentiel positif par rapport à l'ECS (Fig 5.16b). Les potentiels de pic anodiques (E_{pa}) et cathodiques (E_{pc}) pour ces deux couples sont situés respectivement à : $E_{pa1} = + 0.852$ V ; $E_{pc1} = + 0.758$ V ; $E_{pa2} = + 1.028$ V ; $E_{pc2} = + 0.948$ V. Ces deux vagues sont attribuées aux processus des centres Co²⁺ du Co₇POM. La coulométrie à potentiel contrôlé couplée à la spectroscopie UV-visible permet de confirmer que ces vagues sont effectivement associées à

l'oxydo-réduction des centres Co^{2+} . Les nombres d'électrons associés à ces vagues sont respectivement 2 et 4 électrons ; l'activité du septième Co^{2+} n'est pas détectée.

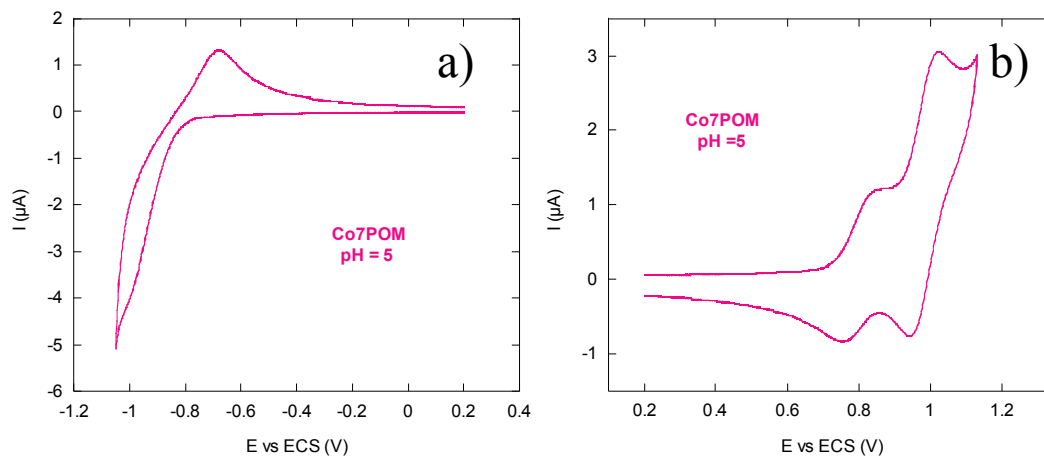


Figure 5.16 : a) Voltammogrammes cycliques de 2×10^{-4} M Co_7POM restreints aux processus redox des centres W, à pH 5. La vitesse de balayage est de 10 mV s^{-1} ; l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé ; b) Voltammogrammes cycliques de 2×10^{-4} M Co_7POM restreints aux processus redox des centres Co^{2+} , à pH 5. La vitesse de balayage est de 10 mV s^{-1} ; l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé.

5.2.2.3.2 Caractérisation de l'électrode modifiée par l'adduit $\text{Co}_7\text{POM-MWNT}$

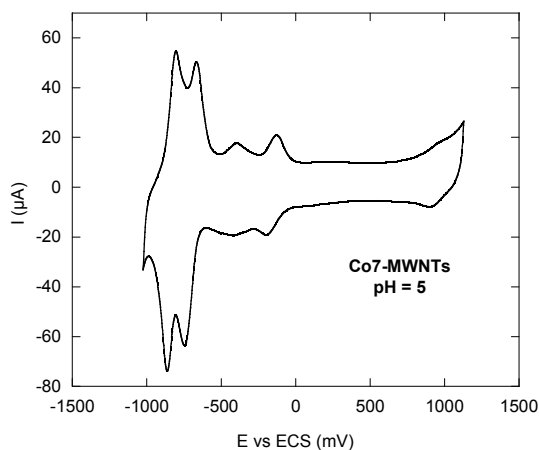


Figure 5.17 : Voltammogrammes cycliques, à pH 5, de $\text{Co}_7\text{POM-MWNT}$ montrant tous les couples redox. La vitesse de balayage vaut 100 mV s^{-1} ; l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé.

La figure 5.17 montre, à pH 5, tous les couples redox associés à l'adduit $\text{Co}_7\text{POM-MWNT}$. Dans le domaine des potentiels négatifs, on observe des vagues de réduction chimiquement réversibles associées aux centres W qui sont les seuls éléments réductibles du Co_7POM . La vague chimiquement réversible observée dans le domaine des potentiels positifs

est attribuée à l'oxydation des centres cobalt. Les électrodes modifiées sont très stables dans ce milieu. Cependant les caractéristiques du voltammogramme de Co₇POM-MWNT sont nettement différentes de celles du Co₇POM en solution dans le même milieu : i) quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel la réduction des centres W s'effectue en quatre étapes avec Co₇POM-MWNT (Fig. 5.17) au lieu d'une dans le cas du Co₇POM en solution (Fig. 5.16a) ; ii) la réduction des centres W est nettement plus facile dans le cas de Co₇POM-MWNT ; iii) les centres Co sont plus difficiles à oxyder dans le cas de Co₇POM-MWNT. Ces phénomènes peuvent être dus à une décomposition de Co₇POM au cours de la synthèse de Co₇POM-MWNT. Les modifications observées peuvent également être expliquées par deux phénomènes simultanés déjà observés avec certains POMs : i) l'augmentation de la basicité de Co₇POM due au confinement dans la matrice MWCNT facilite la protonation du POM ce qui explique que sa réduction et son oxydation deviennent respectivement plus facile et plus difficile⁸ ; ii) l'inversion de pK_a de certaines formes réduites de Co₇POM, c'est-à-dire le fait que les formes réduites intermédiaires soient plus basiques que les formes les plus réduites ; ce phénomène a déjà été observé avec divers POMs,⁹⁻¹¹ y compris Co₇POM en solution lorsque le pH du milieu varie (Fig. 5.18).⁷ En effet, en faisant varier le pH de 5 à 0.33, la vague unique observée à pH 5 se déplace vers les potentiels positifs et commence à se dédoubler dès pH 3 pour donner le voltammogramme constitué de quatre vagues chimiquement réversibles à pH 0.33.

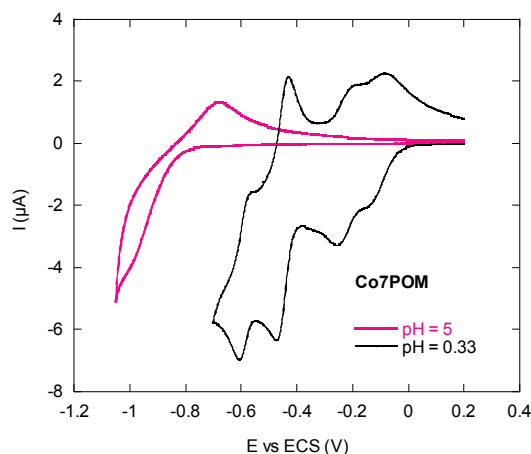


Figure 5.18 : Voltammogrammes cycliques de 2×10^{-4} M Co₇POM restreints aux processus redox des centres W, dans deux milieux de pH différents (pH 0.33 et pH 5). La vitesse de balayage vaut 10 mV s^{-1} ; l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé.

Le paradoxe réside dans le fait qu'il est plus fréquent d'obtenir une fusion et non un dédoublement des vagues du W lorsque le pH de l'électrolyte-support diminue. En effet,

considérons par exemple une espèce présentant deux vagues de réduction à 2 électrons. La forme réduite à 4 électrons est généralement plus basique que la forme réduite intermédiaire à 2 électrons. A mesure que le pH imposé diminue, la deuxième vague de réduction se décale vers les hauts potentiels plus vite que la première, ce qui conduit à partir d'un certain pH à une coalescence des deux vagues. Le phénomène observé dans le cas du Co₇POM-MWNT s'explique par des inversions de pK_a de certaines formes réduites du POM, c'est-à-dire par le fait que les formes réduites intermédiaires sont plus basiques que les formes les plus réduites. Dans ce cas, lorsque le pH diminue, la vague de réduction intermédiaire se déplace vers les hauts potentiels plus vite que la vague de réduction suivante, occasionnant un dédoublement lorsque les vagues étaient initialement confondues. L'inversion d'acidité de certaines espèces réduites a été démontrée dans le cas du 18-molybdo-2-arsenate.¹¹ L'inversion des pK_a constitue probablement une explication générale pour de tels comportements observés en électrochimie.

Le fait remarquable est l'observation de ce phénomène dès pH 5 avec le composite Co₇POM-MWNT grâce à l'immobilisation de Co₇POM dans la matrice MWCNT. Ce résultat devrait ouvrir des perspectives en électrocatalyse. Cependant, il serait important de déterminer l'intégrité du Co₇POM dans l'adduit Co₇POM-MWNT pour écarter définitivement l'hypothèse de sa décomposition. A cet effet des études RPE vont être menées et permettront de déterminer si les sept centres cobalt(II) sont bien présents dans la molécule au sein de l'adduit. Nous envisageons également de désorber le Co₇POM des MWNTs par électrophorèse afin de le caractériser par spectroscopie ou électrochimie.

- (1) Fei, B.; Lu, H. F.; Hu, Z. G.; Xin, J. H. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1589-1593.
- (2) Pan, D. W.; Chen, J. H.; Tao, W. Y.; Nie, L. H.; Yao, S. Z. *Langmuir* **2006**, *22*, 5872-5876.
- (3) Britz, D. A.; Khlobystov, A. N. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 637-659.
- (4) Gall, R. D.; Hill, C. L.; Walker, J. E. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 2523-2527.
- (5) Lefebvre, F.; Leyrie, M.; Herve, G.; Sanchez, C.; Livage, J. *Inorganica Chimica Acta-Articles* **1983**, *73*, 173-178.
- (6) Gupta, S.; Robertson, J. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 9.
- (7) Lisnard, L.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Keita, B.; de Oliveira, P.; Nadjo, L.; Secheresse, F. *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13*, 3525-3536.
- (8) Keita, B.; Kortz, U.; Holzle, L. R. B.; Brown, S.; Nadjo, L. *Langmuir* **2007**, *23*, 9531-9534.
- (9) Bassil, B. S.; Nellutla, S.; Kortz, U.; Stowe, A. C.; van Tol, J.; Dalal, N. S.; Keita, B.; Nadjo, L. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 2659-2665.

- (10) Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R. *Electrochemistry Communications* **2000**, *2*, 720-726.
- (11) Constant, R. F., J.M.; *Revue Chim. Minérale* **1974**, *11*, 123.

Chapitre sixième : Greffage de nanoparticules d'un analogue du Bleu de Prusse

Nous avons vu au chapitre 2 que la fonctionnalisation de nanotubes de carbone multi paroi ou mono paroi par des nanoparticules de Bleu de Prusse (BP) avait déjà été décrite par plusieurs groupes, principalement pour des applications en électrocatalyse.¹⁻⁶ Les particules sont généralement électrodéposées sur des électrodes modifiées par des nanotubes de carbone, préalablement fonctionnalisés par un polymère ou non. Zhu et collaborateurs ont quant à eux simplement trempé l'électrode modifiée par les nanotubes de carbone dans une solution de particules.

Nous nous sommes proposés de greffer des nanoparticules d'analogue Césium-Nickel-Chrome (CsNiCr) du BP développées au Laboratoire (Fig. 6.1).⁷ Il s'agit de nanoparticules de coordination super-paramagnétiques, de formule $Cs_xNi[Cr(CN)_6]_y$ (ou $Cs_{0.4}Ni[Cr(CN)_6](CTA)_{0.6}(H_2O)_5$ lorsqu'elles sont précipitées avec le surfactant CTA) et de dimension caractéristique 6.5 nm. Elles présentent en dessous de 12 K le phénomène de blocage de l'aimantation. Ces particules sont négativement chargées, ce qui induit leur stabilisation spontanée en solution aqueuse. Les propriétés magnétiques de ces particules sont largement dépendantes des interactions inter-particules. Leur compréhension complète nécessiterait idéalement de pouvoir mesurer des particules isolées. Le nanoSQUID pourrait à ce titre constituer un outil de choix pour l'étude de leurs propriétés magnétiques, si l'on parvient d'une part à greffer ces nanoparticules en surface des nanotubes, et d'autre part à contrôler le taux de greffage.

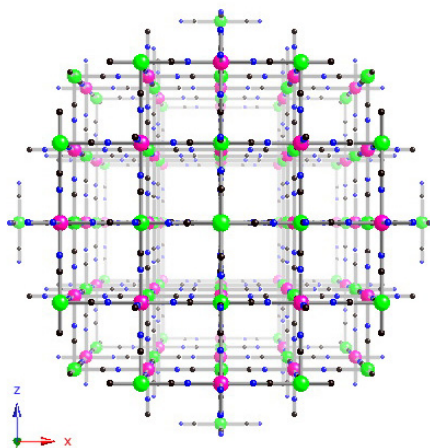


Figure 6.1 : Structure du réseau de l'analogue Nickel-Chrome du BP (Ni^{II} en vert, Cr^{III} en rose, N en noir et C en bleu).

Dans ce chapitre, nous présentons dans une première partie les différents protocoles envisagés pour fonctionnaliser les nanotubes par les nanoparticules CsNiCr et les caractérisations par microscopie électronique et EELS. Ces protocoles n'ont pas conduit au

résultat escompté. Néanmoins les adduits à base de nanotubes obtenus sont intéressants. Nous présentons leurs caractérisations par SQUID et Raman dans la deuxième partie de ce chapitre.

6.1 Protocoles de greffage et résultats en microscopie électronique

6.1.1 Interaction électrostatique avec un cation greffé en surface des nanotubes

Nous avons en premier lieu envisagé de greffer les nanoparticules de CsNiCr par interaction électrostatique. Dans ce but, nous avons introduit des charges positives en surface des nanotubes en les fonctionnalisant par un cation portant un groupement pyrène (Py^+), connu pour interagir fortement avec la paroi par π -stacking (Fig. 6.2).⁸

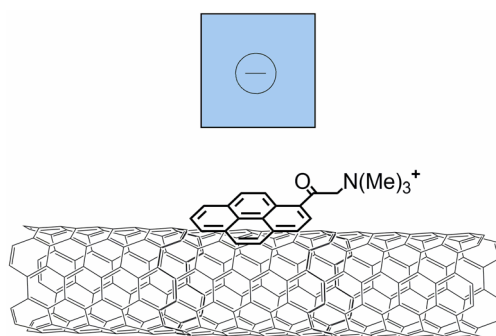


Fig. 6.2 : Schéma de fonctionnalisation basé sur une interaction électrostatique entre le nanotube et les particules.

6.1.1.1 Mode opératoire

1 mg de NTs purifiés sont introduits dans 5 mL d'une solution de Py^+ à 5.10^{-3} M dans l'eau millipore. La suspension est agitée pendant 5 heures à l'aide d'un bain à ultrasons maintenu à une température inférieure à 12°C . Une suspension vert foncé est obtenue.

Par diffusion dynamique de la lumière, nous avons déterminé que le cation Py^+ fait s'agréger les particules CsNiCr entre elles. Avant d'ajouter les nanotubes positivement chargés à la solution de particules, il est nécessaire d'éliminer le Py^+ libre. La dispersion de nanotubes dans le Py^+ est donc dialysée par 3 fractions de 500 mL d'eau millipore pendant 3 fois 2 heures. Le cation Py^+ étant fortement fluorescent, l'élimination du Py^+ est contrôlée en observant l'absence de fluorescence de la dernière fraction d'extraction.

La synthèse des particules s'effectue de la manière suivante : une solution de 38.02 mg de $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ($160 \mu\text{mol}$) et 53.87 mg de CsCl ($320 \mu\text{mol}$) dans 80 mL d'eau millipore est additionnée brusquement à une solution de 52.06 mg de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$ ($160 \mu\text{mol}$) sous vive

agitation. Le milieu réactionnel est agité dans un bain de glace pendant une heure. La solution de particules est contrôlée en diffusion dynamique de la lumière. La taille moyenne des particules solvatées indiquée vaut 8 nm, la dispersion en taille est étroite.

La suspension dialysée de Py^+ -NTs est alors additionnée à 10 mL de la solution de nanoparticules CsNiCr. Le milieu réactionnel est très vigoureusement agité sur plaque magnétique dans un bain de glace régulièrement renouvelé pendant 4 heures. On obtient alors une solution gris clair limpide sans sédiments apparents, indicatrice du passage en solution des nanotubes.

La solution est centrifugée sous 14 000 g pendant 20 minutes. Le surnageant est prélevé puis divisé en trois fractions, que l'on filtre sur membranes polycarbonate et PTFE pour les analyses par SQUID, XPS et Raman. Les filtrations se déroulent de manière inhabituelle. Elles sont très lentes ; les membranes semblent se boucher très rapidement. Les sédiments sont dilués par 2 mL d'eau millipore et se redispersent très facilement. A l'aide de quelques gouttes de cette dispersion, une grille de microscopie est préparée.

L'origine des difficultés rencontrées lors des filtrations sur membrane a été déterminée. En effet, lorsqu'on filtre la solution de particules seule, on observe le même phénomène d'obstruction. L'analyse par diffusion dynamique de la lumière du filtrat indique que la taille des particules a été multipliée par dix. Il semblerait donc que les particules s'agrègent au passage des pores de la membrane, qu'elle soit constituée de PTFE comme de polycarbonate, vraisemblablement par un effet de confinement mécanique. Nous avons donc éliminé tous les échantillons de surnageant filtrés sur membrane car ils sont pollués par des particules obstruant les pores.

6.1.1.2 Microscopie électronique et EELS

Les sédiments obtenus précédemment (CsNiCr- Py^+ -NTs) ont été analysés en champ clair (Fig. 6.3). Les fagots de nanotubes apparaissent recouverts d'une couverture amorphe irrégulière d'environ 2 à 4 nm d'épaisseur. Aucune particule de dimension proche de 6 nm n'est observée. Les spectres EELS enregistrés sur des zones dénuées de particules de catalyseurs résiduelles révèlent la présence de chrome, de césium et de nickel (Fig. 6.4). Le seuil de l'oxygène est également détecté et présente un pré-pic caractéristique d'une coordination à un métal de transition, dont nous attribuons la provenance aux molécules d'eau du réseau coordonnées à des ions Ni^{II} .

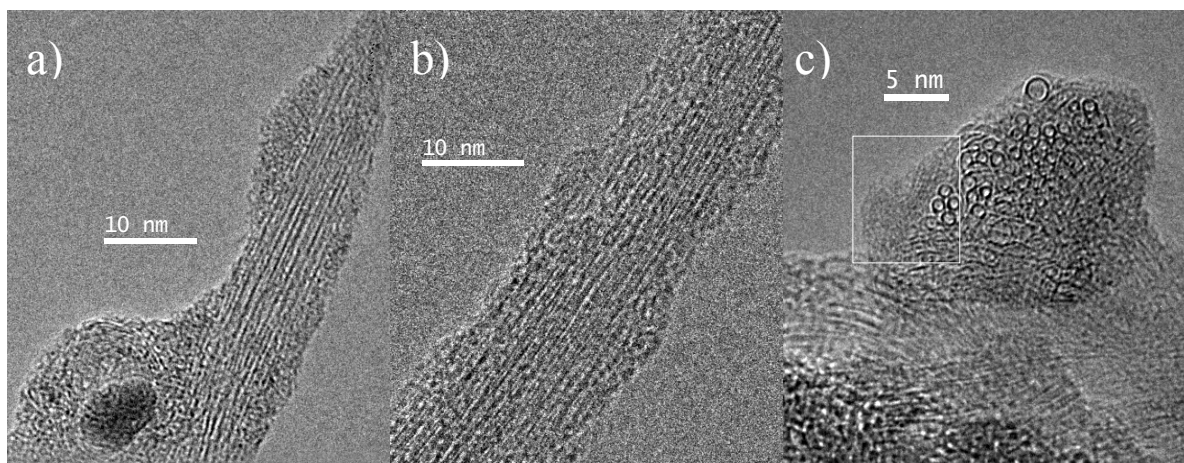


Figure 6.3 : images de champ clair à fort grandissement de l'adduit CsNiCr-Py⁺-NTs (sur l'image (c), le fagots de nanotubes est perpendiculaire au plan de l'image).

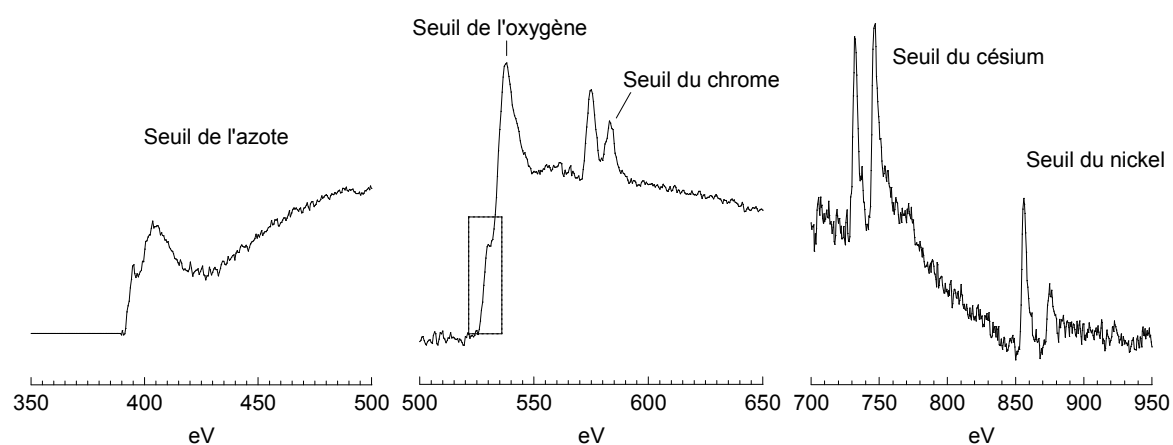


Figure 6.4 : Spectre EELS au seuil de l'azote, de l'oxygène, du chrome, du césium et du nickel enregistrés sur l'image b) de la figure 6.3.

Les spectres EELS démontrent la présence du réseau de coordination CsNiCr en surface des nanotubes bien qu'aucune particule ne soit détectée dans les images de haute résolution. Il semblerait donc que les espèces interagissant le plus fortement avec les nanotubes soient les complexes libres en équilibre en solution avec les particules CsNiCr et que le réseau de coordination se reconstruise en surface. Ce résultat contraste avec celui récemment obtenu par Forment et collaborateurs, démontrant la faisabilité du greffage de nanoparticules de BP sur SWNTs.

6.1.2 Interaction de π -stacking

Dans l'article de Zhu et collaborateurs, le greffage ne faisait pas intervenir d'intermédiaire entre le réseau de coordination et la paroi du nanotube. Il a été proposé que la

chimisorption du BP en surface des nanotubes résulte d'une interaction de π -stacking entre les groupements cyanure et le squelette conjugué du nanotube. Nous avons donc tenté de greffer les particules de CsNiCr directement sur les nanotubes.

6.1.2.1 Mode opératoire

1 mg de nanotubes purifiés sont grossièrement dispersés à l'aide du bain à ultrasons dans 1 mL d'éthanol puis introduits sous vigoureuse agitation dans 10 mL d'une solution de particules CsNiCr identique à celle utilisée précédemment et contrôlée en diffusion dynamique de la lumière. Le milieu réactionnel est agité pendant 4 heures dans un bain de glace régulièrement renouvelé. On obtient en fin de réaction une solution gris clair limpide, sans sédiments apparents. La solution est centrifugée 20 minutes sous 14 000 g. Le surnageant est éliminé et les sédiments dilués dans 2 mL d'eau millipore. A partir de cette dispersion, une grille de microscopie électronique est préparée.

6.1.2.2 Microscopie électronique et EELS

Les images de champ clair révèlent des adduits CsNiCr-NTs de structure analogue à celle obtenue par greffage via le cation Py^+ , c'est-à-dire des fagots de nanotubes recouverts d'une couche amorphe irrégulière de 2 à 4 nm d'épaisseur. Les spectres EELS enregistrés sur les zones correspondant à ces images confirment la présence de césium, de chrome et de nickel. De même que dans la manipulation de greffage précédente, les particules ne sont pas observées en surface, il semblerait que le réseau de coordination se reconstruise sur les parois des nanotubes.

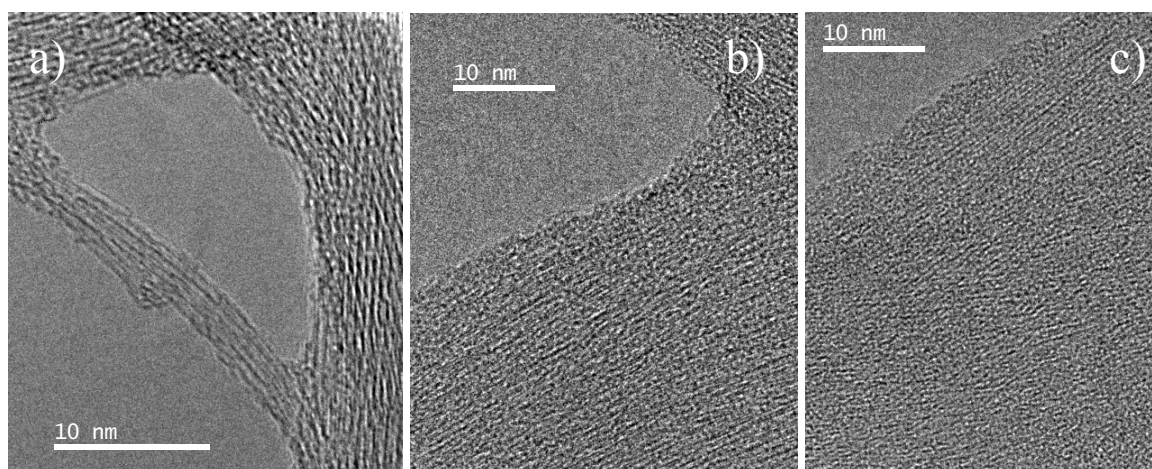


Figure 6.5 : Images à fort grandissement a) des nanotubes purifiés de départ, b) et c) des nanotubes fonctionnalisés par le réseau CsNiCr.

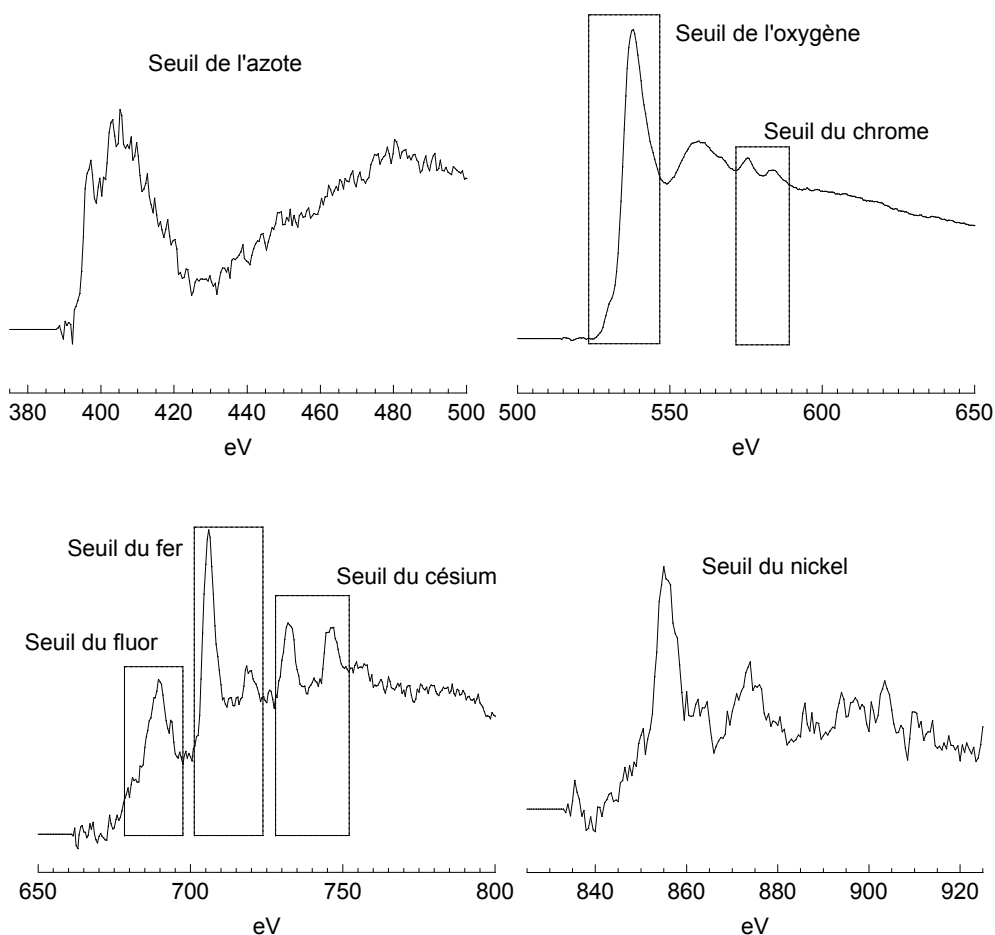


Figure 6.6 : Spectres EELS aux seuils de l'azote, de l'oxygène, du chrome, du fer, du césium et du nickel de l'adduit CsNiCr-NTs. Une pollution de fluor est détectée dans les spectres. Elle provient probablement d'une réaction du matériau PTFE des tubes de centrifugation et des membranes de filtration avec la silice présente surface des nanotubes de l'échantillon de nanotubes purifiés de départ. Du fer est également détecté, qui provient de particules de catalyseur résiduelles.

6.1.3 Conclusion

Les deux protocoles que nous avons envisagés n'ont pas conduit au greffage des particules de CsNiCr de 6.5 nm sur les SWNTs purifiés (topologie « collier », Fig. 6.7a). A la place, des fagots de nanotubes recouverts d'une couche amorphe de réseau de coordination CsNiCr épaisse de quelques nanomètres ont été observés (topologie « manchon », Fig. 6.7b).

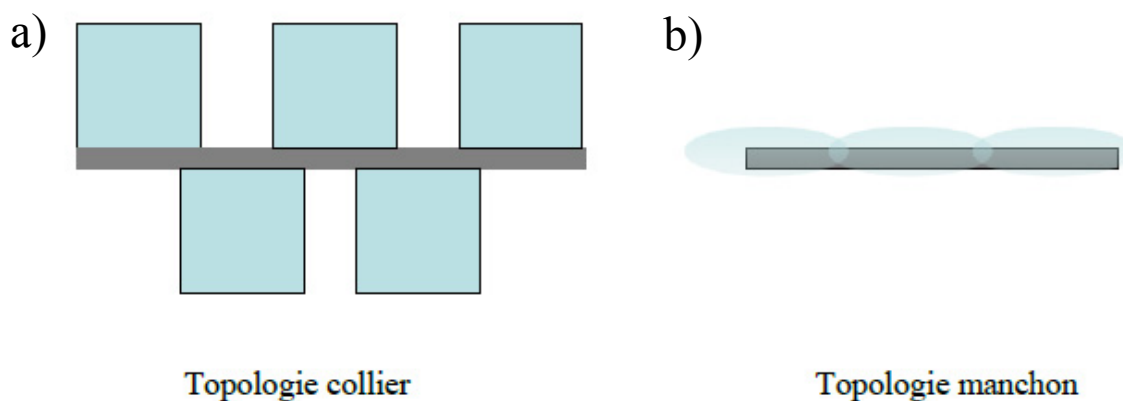


Figure 6.7 : Schéma des topologies collier et manchon envisageables à l'issue du greffage de particules d'analogue du BP.

Nous comparons ici ces résultats à ceux obtenus par d'autres groupes sur des systèmes analogues à base de BP ou d'hexacyanoferrate de nickel (NiHCF).

Auteurs	Zhang, 2004	Lin , 2005	Zhu, 2006	Li, 2007	Forment, 2008
nanotubes	SWNTs	MWNTs	MWNTs	MWNTs	SWNTs
réseau utilisé	PB	NiHCF	PB	PB	PB
mode de greffage	mélange du PB et des nanotubes	électrodéposition à partir d'une solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	mélange du PB et des nanotubes	électrodéposition sur MWNTs enrobés de PVP, à partir d'une solution de FeCl_3 et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Electrodéposition à partir d'une solution de FeCl_3 et $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
topologie de greffage	sujette à caution	collier (images non montrées)	collier	collier	collier
Type d'image	TEM	TEM	TEM	AFM	AFM

Bien que Zhang et collaborateurs rapportent l'obtention d'une topologie collier par greffage du Bleu de Prusse sur des SWNTs, nous pensons que l'adduit qu'ils ont obtenu présente une topologie manchon. Sur l'image TEM proposée dans cet article, on peut voir des fagots de nanotubes constellés de particules sphériques présentant un très fort contraste et enrobés irrégulièrement d'un matériau amorphe de contraste plus faible (Fig. 6.8). Les auteurs identifient ces particules aux particules de BP, bien que leur contraste semble très élevé pour un réseau de coordination poreux. Cette constellation de particules d'éléments lourds rappelle

celles que nous avons observées sur les images des SWNTs issus des premières étapes de purification décrites au chapitre 4. De plus, la purification des SWNTs bruts décrite n'implique qu'un traitement d'une heure à température ambiante dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés. Il apparaît donc possible que ces particules de fort contraste soient en fait des particules de catalyseur résiduelles. En revanche, la couche amorphe de contraste intermédiaire entre les nanotubes et les particules de catalyseur pourrait être constituée de Bleu de Prusse.

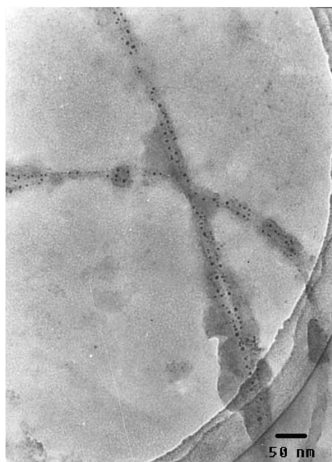


Figure 6.8 : Image TEM de l'adduit BP-SWNTs synthétisé par Zhang et collaborateurs.

D'après les données de ce tableau, nous pouvons retenir que des topologies collier sont généralement obtenues avec les MWNTs. Dans le cas des SWNTs, une topologie collier a été obtenue par électrodéposition du BP, tandis qu'une topologie manchon a été obtenue par simple réaction en solution de SWNTs et de particules de BP, dans des conditions tout à fait analogues à celle que nous avons utilisées pour greffer les particules de CsNiCr.

Nous proposons ici une ébauche mécanistique permettant d'expliquer les résultats obtenus lors de nos propres expériences de greffage. Nous relierons par la suite les résultats obtenus par les autres groupes à ce mécanisme.

Il nous faut considérer quatre équilibres : la formation de l'adduit en topologie collier, la formation de l'adduit en topologie manchon, l'équilibre entre l'adduit collier et l'adduit manchon et enfin l'équilibre de formation des particules (Fig. 6.9).

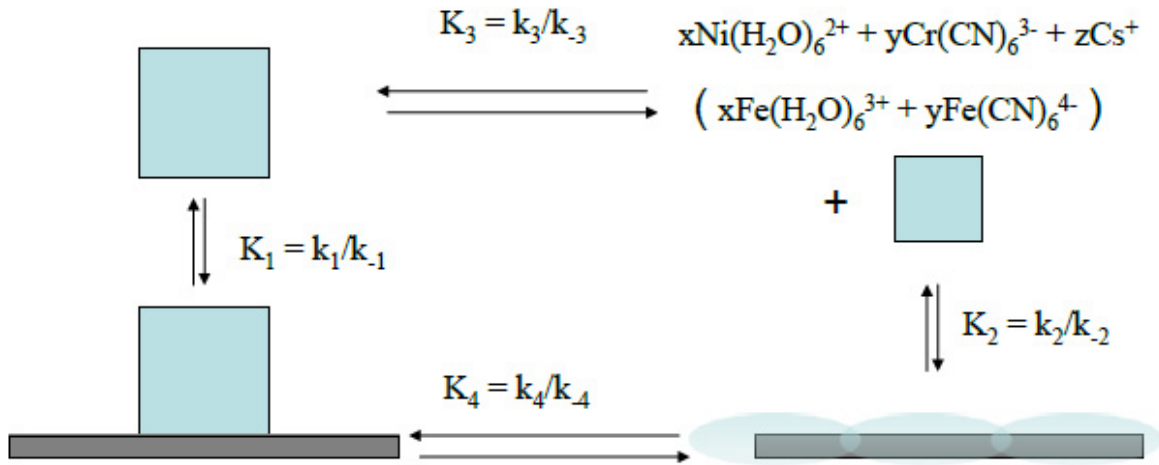


Fig. 6.9 : Equilibres chimiques considérés dans le mécanisme de greffage de CsNiCr (ou de BP) sur nanotubes. Les K majuscule désignent les constantes d'équilibre thermodynamique, les k minuscule les constantes de vitesse.

Un mécanisme possible décrivant l'équilibre entre l'adduit collier et l'adduit manchon implique l'effondrement de la particule en surface du nanotube (Fig. 6.10).

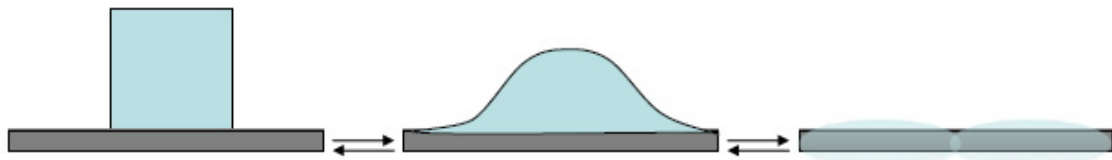


Figure 6.10 : Etalement de la particule en surface du nanotube conduisant à une topologie manchon.

Le deuxième protocole de greffage que nous avons suivi (sans cation intermédiaire) indique que l'interaction directe entre le nanotube et le réseau de coordination est assez stabilisante. En effet, sans agitation brutale avec un bain à ultrasons et en seulement 4 heures de réaction, une solution limpide a pu être obtenue dans notre cas. La topologie de greffage la plus favorable est celle qui maximise la surface de contact entre le réseau et le nanotube. Dans le cas de nanotubes multiparois de 50 nm de diamètre, un pavage régulier de la surface peut être envisagé avec les particules aussi bien qu'avec le réseau amorphe, les deux topologies sont favorables. Dans le cas de SWNTs, du fait des différences de dimensions entre les nanoparticules (environ 6 nm) et les nanotubes (environ 1 nm), la topologie en collier est la moins favorable ($K_1^{\text{CsNiCr}} < K_2^{\text{CsNiCr}}$).

Aux concentrations de sels précurseurs auxquelles nous avons travaillé, les nanoparticules sont largement majoritaires par rapport aux complexes monomères. La topologie collier n'est pourtant pas observée malgré ces conditions initiales. L'équilibre de dissolution des particules en solution est donc vraisemblablement déplacé vers les complexes monomères par la réaction de greffage les consommant. Ceci n'est possible que si la cinétique de dissolution des particules est d'un ordre de grandeur comparable ou supérieur à celle de la réaction de greffage. De même, l'étalement de la particule en surface du nanotube suppose que la cinétique de rupture de liaison au sein de la particule ne soit pas limitante par rapport à la cinétique d'association de fragments de particules sur le nanotube.

Afin de simplifier les comparaisons avec les systèmes déjà rapportés dans la littérature, nous allons supposer que l'interaction entre le réseau de coordination et la paroi du nanotube est de même amplitude quelque soit l'analogie du BP utilisé. Cette hypothèse est équivalente à dire que l'interaction responsable du greffage est dominée par l'interaction entre le nuage du nanotube et celui des cyanures.

Ci-dessus, nous sommes parvenus à la conclusion que dans le cas de MWNTs, les deux topologies manchon et collier étaient favorables. Pourtant, Zhu et collaborateurs, qui ont opéré dans des conditions de greffage comparables aux nôtres, ont obtenu des adduits BP-MWNTs structurés régulièrement à grande distance suivant la topologie collier. Le greffage de complexes monomères n'est pas détecté sur les images de microscopie électronique. Ce peut être dû à un blocage cinétique de la réaction de dissolution des particules de BP. En effet, l'ion Fe^{III} est environ 100 fois moins labile que le Ni^{II} (son analogue dans le réseau CsNiCr). Il est donc possible que la dissolution des particules de BP ne soit pas suffisamment rapide pour alimenter la réaction de greffage en topologie manchon. Cette dernière est de ce fait très vite équilibrée et ses produits sont peu abondants.

Bien que la topologie manchon soit, selon le mécanisme proposé, la plus favorable dans le cas de SWNTs, Forment et collaborateurs ont obtenu une topologie collier sur des nanotubes mono parois. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce fait. D'une part, les particules de BP sont générées à l'électrode sur laquelle sont déposés les nanotubes. La concentration locale en particules par rapport à celle des nanotubes est vraisemblablement bien plus importante que celle que nous avons utilisé dans nos protocoles de greffage. D'autre part, les nanotubes étant directement déposés sur l'électrode, ils peuvent servir de relais électronique entre l'électrode et la solution lors de la réduction des précurseurs du BP. On peut donc envisager que les nanotubes semi-conducteur portent une charge partielle positive favorisant l'interaction avec les particules négativement chargées.

Selon le mécanisme que nous avons proposé, une possibilité pour pouvoir greffer les particules de CsNiCr sur les nanotubes en conservant leur cohésion consisterait à isoler le réseau labile de la solution. En gardant la même stratégie de fonctionnalisation, on peut envisager de construire une coquille silicate autour du cœur CsNiCr, les nanotubes présentant une forte affinité pour le silicium, comme nous l'avons constaté au chapitre 4.

Enfin, bien que les adduits CsNiCr-NTs et CsNiCr-py⁺-NTs n'aient pas la structure escomptée, il s'agit d'objets magnétiques intéressants car présentant une forte anisotropie structurale. Nous présentons ici les caractérisations SQUID et Raman de l'adduit synthétisé sans cation intermédiaire.

6.2 Caractérisations de l'adduit CsNiCr-NTs

6.2.1 Préparation des échantillons

Nous avons testé et mis au point les différents protocoles expérimentaux sur des nanotubes purifiés par oxydation sèche de bonne qualité mais de valeur ajoutée modérée. Afin d'avoir des caractérisations d'interprétation la plus simple possible, nous avons recommencé un greffage direct (sans cation intermédiaire) sur les nanotubes les plus propres que nous ayons obtenus, c'est-à-dire purifiés par oxydation sèche et extraits à la soude.

Afin de ne pas polluer les membranes des échantillons pour les études par SQUID et par Raman par des particules agrégées, il est nécessaire d'éliminer le large excès de particules et de laver les nanotubes fonctionnalisés avant de les filtrer. Pour cela, le milieu réactionnel est centrifugé et le surnageant rejeté. Les sédiments sont redispersés dans 5 mL l'eau millipore sous agitation magnétique pendant une dizaine de minutes. La suspension est centrifugée et à nouveau le surnageant est rejeté. Cette opération de lavage est répétée une fois. Une partie des sédiments en suspension est filtrée sur membrane polycarbonate pour le SQUID et l'autre sur PTFE pour le Raman.

6.2.2 Magnétisme

Les particules CsNiCr contiennent environ 2000 entités Ni^{II}Cr^{III}(CN)₆ (soit 5000 spins). On peut raisonnablement envisager que leur signal magnétique domine celui des nanotubes purifiés. C'est pourquoi nous avons pu analyser par SQUID les sédiments, bien qu'ils contiennent des particules de catalyseur résiduelles.

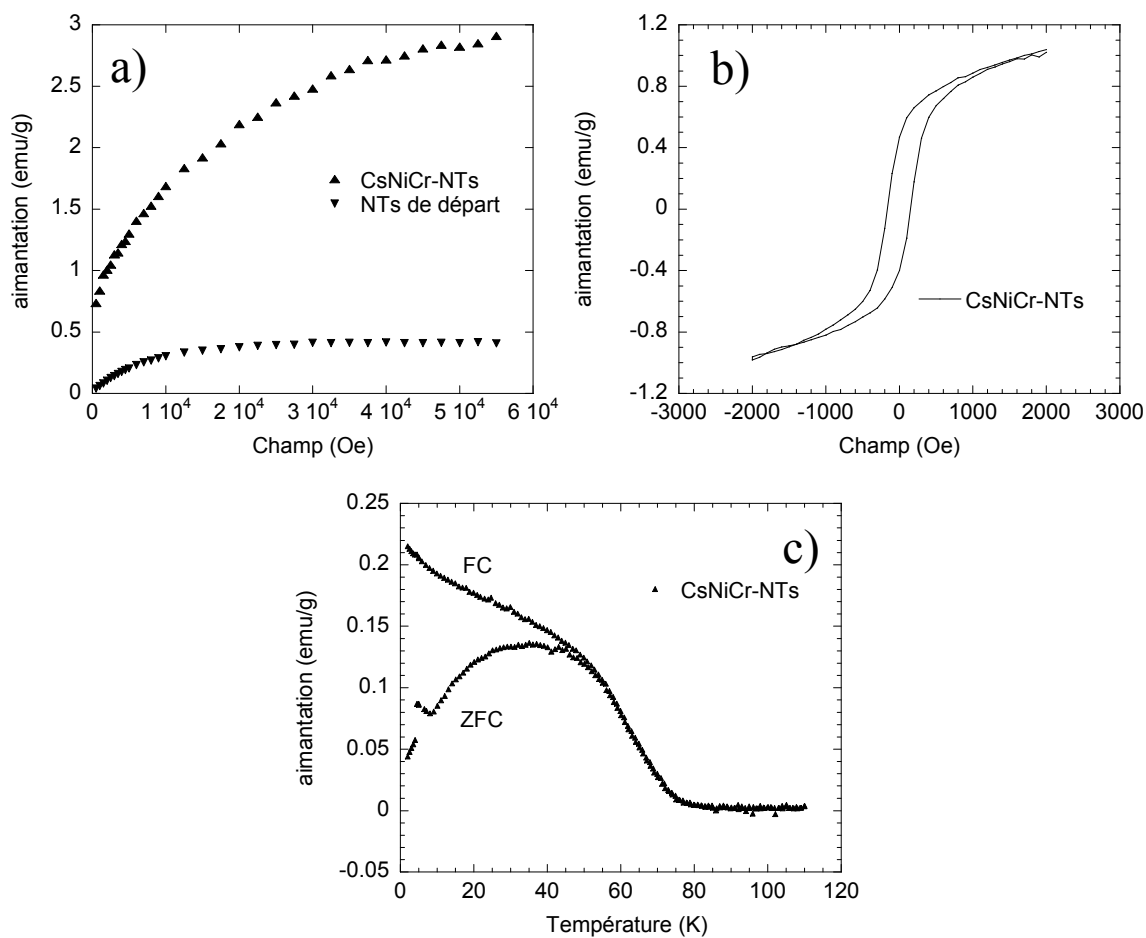


Figure 6.11 : a) aimantation de l'adduit CsNiCr en fonction du champ, comparée à celle des nanotubes de départ ; b) cycle hystérésis de l'aimantation en fonction du champ ; courbes FC ZFC de l'aimantation en fonction de la température.

La courbe d'aimantation en fonction du champ a été enregistrée à 2K (Fig. 6.11a). Par comparaison avec l'aimantation des nanotubes de départ, elle démontre que la contribution du réseau CsNiCr domine largement le signal. Le cycle d'hystérésis sur la plage [-2000 - 2000] Oe est caractérisé par un champ coercitif de 155 Oe, du même ordre de grandeur que le composé CsNiCr massif (Fig. 6.11b). Les courbes d'aimantation FC (Field Cooled) et ZFC (Zero Field Cooled) ont également été enregistrées sur la plage de température [2-100] K (Fig. 6.11c). Les deux branches divergent à environ 55 K ; la courbe ZFC présente un maximum à environ 36 K. Ce comportement peut-être significatif soit d'un blocage de l'aimantation, soit d'un ordre magnétique en dessous de 35 K. D'après les images de microscopie électronique, le réseau CsNiCr est sous forme d'une couche amorphe de quelques nanomètres d'épaisseur. De plus, le maximum de la courbe ZFC est plus proche de la température d'ordre magnétique d'un réseau massif (T_c (CsNi[Cr(CN)₆] massif) = 90 K, T_c (Ni₃[Cr(CN)₆]₂ massif) = 40K)

que de la température de blocage des particules superparamagnétiques $Cs_{0.7}Ni[Cr(CN)_6]_{0.9}$ de 6.5 nm isolées par la polyvinylpyrrolidone ($T_c = 9$ K). Nous attribuons donc ce comportement à un phénomène d'ordre magnétique au dessous de 35 K. Il apparaît donc que les propriétés de l'adduit CsNiCr-NT sont très proches de celles du composé massif.

6.2.3 Raman

De même que dans le cas des adduits POM-NTs, les vibrations propres du réseau CsNiCr ne sont pas détectées dans les spectres Raman de l'adduit CsNiCr-NT. Les profils des modes G sont globalement inchangés néanmoins, les modes G^+ à 488, 514 et 647 nm sont décalés de 2-3 cm^{-1} vers le bleu après le greffage (Fig. 6.12). Une interaction électronique entre les nanotubes et le réseau CsNiCr est mise en évidence par la modification de la distribution en chiralité de l'intensité des modes RBM (Fig. 6.13). Cette interaction affecte indifféremment les nanotubes métalliques, semi-métalliques et semi-conducteurs.

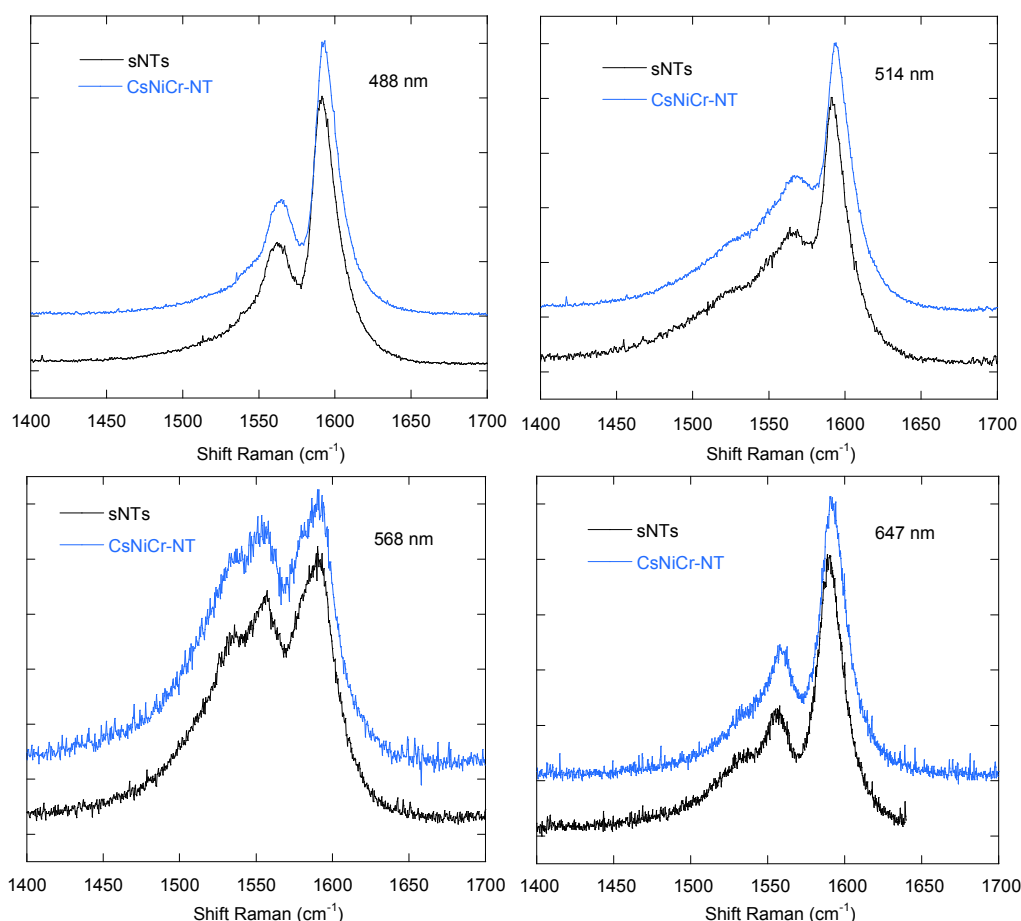


Figure 6.12 : Profil des modes G à 488, 514, 568 et 647 nm de l'adduit CsNiCr-NT et des nanotubes de départ sNTs.

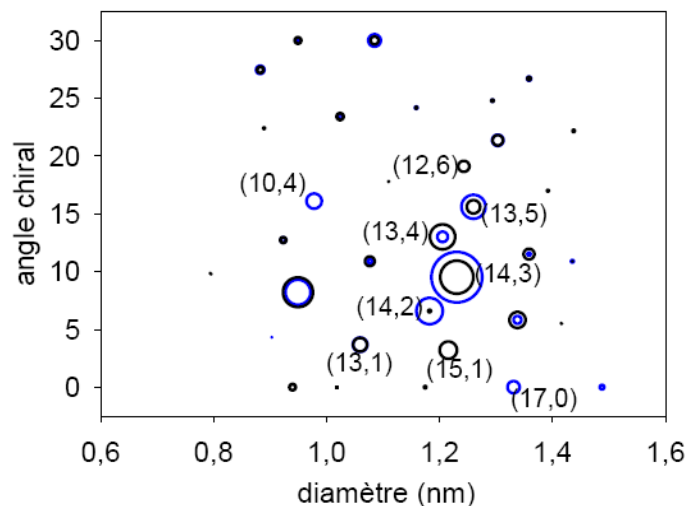


Figure 6.13 : Distribution en chiralité des intensités RBM de l'adduit CsNiCr-NT (cercles bleus) et des nanotubes de départ (sNTs, cercles noirs).

6.3 Conclusions

Les particules CsNiCr n'ont pas pu être greffées sur les nanotubes purifiés, contrastant ainsi avec le greffage de particules de Bleu de Prusse rapporté par Forment et collaborateur. Les deux protocoles que nous avons testés conduisent à des adduits dans lesquels les nanotubes sont recouverts d'une couche de réseau CsNiCr amorphe de quelques nanomètres d'épaisseur. Un mécanisme rendant compte de la formation préférentielle de cette couche a été proposé.

L'adduit CsNiCr-NTs présente une température d'ordre magnétique de 35 K. Généralement, la mise en forme à l'échelle nanométrique de composés magnétiques bistables, pour des applications de stockage de l'information, conduit à des objets présentant des températures d'ordre magnétique beaucoup plus basses. Nous avons donc obtenu un objet magnétique intéressant, alliant des dimensions nanométriques à des propriétés proches du massif.

Nous avons vu en microscopie électronique que la couverture des nanotubes par le réseau CsNiCr est irrégulière. Nous envisageons d'améliorer la fonctionnalisation des nanotubes en construisant le réseau de manière contrôlée, couche par couche, par réaction successive des nanotubes avec des solutions de chromicyanure et de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Les propriétés magnétiques pourraient ainsi être optimisées.

La chimisorption du réseau CsNiCr étant due à une interaction entre les cyanures et le nanotube, il est envisageable de mettre en forme sur nanotubes d'autres réseaux à base de cyanure.

- (1) Zhang, Y. J.; Wen, Y.; Liu, Y.; Li, D.; Li, J. H. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6*, 1180-1184.
- (2) Zhu, L. D.; Zhai, J. L.; Guo, Y. N.; Tian, C. Y.; Yang, R. L. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1842-1846.
- (3) Li, J.; Qiu, J. D.; Xu, J. J.; Chen, H. Y.; Xia, X. H. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1574-1580.
- (4) Li, Z. F.; Chen, J. H.; Li, W.; Chen, K.; Nie, L. H.; Yao, S. Z. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *603*, 59-66.
- (5) Alicia Forment-Aliaga, R. T. W. A. S. S. E. J. H. L. M. K. M. B. K. K. *Small* **2008**, 9999, NA.
- (6) Lin, Y. H.; Cui, X. L. *Chemical Communications* **2005**, 2226-2228.
- (7) Brinzei, D.; Catala, L.; Louvain, N.; Rogez, G.; Stephan, O.; Gloter, A.; Mallah, T. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2593-2599.
- (8) Nakashima, N.; Tomonari, Y.; Murakami, H. *Chemistry Letters* **2002**, 638-639.

Chapitre septième : Greffage de complexes portant un groupement pyrène

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, des études théoriques prévoient qu'un centre métallique puisse être directement coordonné par un nanotube, le nuage π jouant le rôle de ligand.¹ Les propriétés magnétiques du centre métallique ressentent alors l'effet du nanotube. Cette topologie, qui amène le centre magnétique au plus près des électrons de conduction du nanotube serait idéale pour étudier le couplage entre un courant polarisé en spin traversant le nanotube et les centres magnétiques greffés à sa surface. En effet, si les orbitales cristallines proches du niveau de Fermi du nanotube se délocalisent sur les métaux greffés, alors les orbitales responsables de la conduction et les orbitales magnétiques de l'adduit se confondent. On peut ainsi envisager de coupler tous les centres magnétiques ensemble lorsqu'un courant polarisé en spin traverse le nanotube.

Afin d'assurer une cohésion solide entre les centres magnétiques et les nanotubes, nous nous sommes proposés d'introduire dans la sphère de coordination du métal un groupement pyrène, connu pour interagir très fortement par π -stacking avec les nanotubes.²⁻⁸ Au laboratoire, Yann Pellegrin (Dr.) a développé au cours de sa thèse des complexes portant un ligand de type sal-o-phen, dans lequel le pont phényle est substitué par un pont dibenzophénazine (DBPZtBuSalH₂) (Fig. 7.1a et b).⁹⁻¹¹ Nous avons effectué quelques tests de greffage sur nanotubes purifiés du complexe du Mn^{III}. Il nous est apparu que le complexe se désorbe facilement de la surface des nanotubes. Ce peut être dû à deux phénomènes. L'entité phénanthrène ne se lie peut-être pas de manière suffisamment forte à la paroi des nanotubes. Les quatre groupements tertio-butyl, qui permettent une bonne solubilité en milieu organique, peuvent également occasionner un encombrement stérique trop important pour permettre au complexe de se poser « à plat » sur la surface. Nous avons adapté les synthèses conduisant à ces composés pour obtenir les complexes Ni^{II}L, Cu^{II}L et Zn^{II}L, dans lesquels un groupement pyrène se substitue à l'entité phénanthrène et qui ne portent que deux groupements tertio-butyl afin de limiter l'encombrement stérique (Fig. 7.1c). De la même manière que le complexe ZnPOM dans le cadre du greffage de polyoxométalate, le complexe du Zn^{II} sert d'analogie diamagnétique aux complexes du Cu^{II} et du Ni^{II} et permet d'estimer la contribution à l'aimantation de l'adduit ML-NTs du complexe greffé.

La première partie de ce chapitre est dédiée aux synthèses des composés ML (M = Cu^{II}, Ni^{II} et Zn^{II}). La deuxième partie présente les caractérisations par Raman et SQUID des trois adduits ML-NTs.

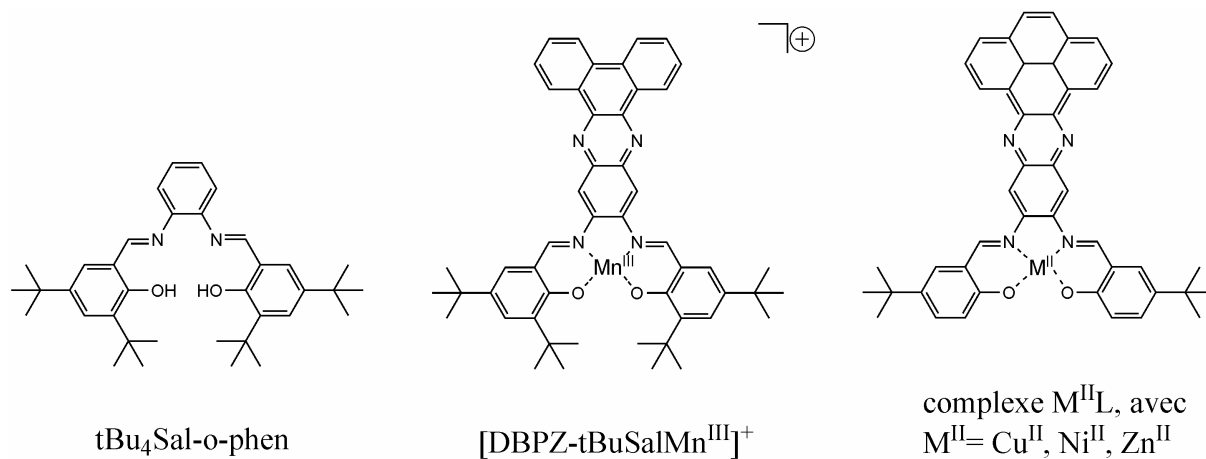


Fig. 7.1 : Structure du ligand $t\text{Bu}_4\text{Sal-o-phen}$ (a) et du complexe de Mn^{III} du ligand DBPZ- $t\text{BuSalH}_2$ (b) dont nous nous sommes inspirés pour concevoir les complexes $\text{M}^{\text{II}}\text{L}$ à greffer.

7.1 Synthèse des complexes

7.1.1 Schéma général de synthèse

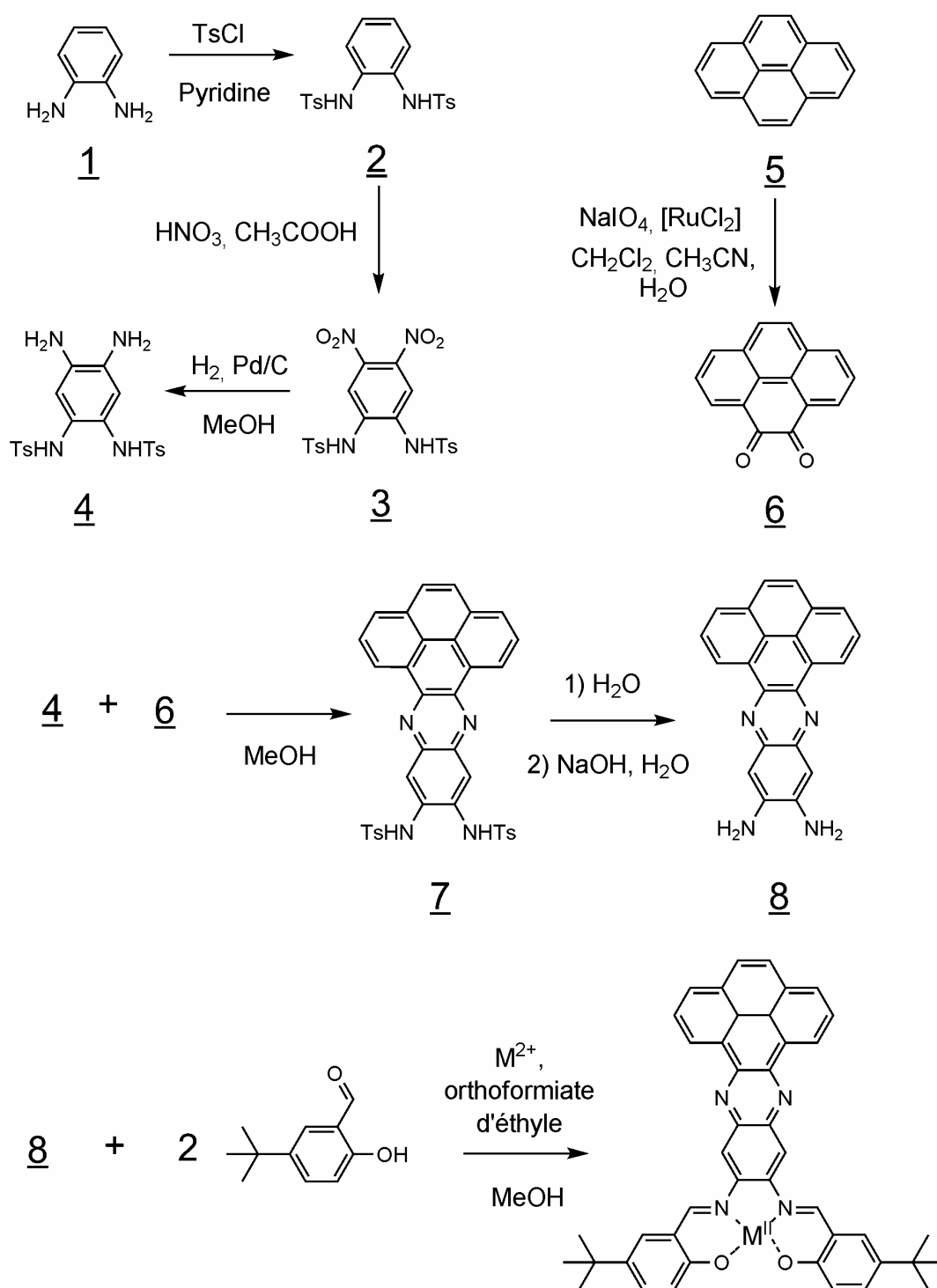


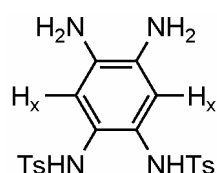
Figure 7.2 : Schéma général de synthèse des complexes ML.

Le schéma général de synthèse est résumé ci-dessus (Fig. 7.2). Il est adapté de la synthèse du ligand DBPZtBuSalH₂ proposé par Y. Pellegrin. Nous ne détaillons par la suite que les étapes que nous avons effectivement modifiées. Le ligand LH₂ n'a pas pu être isolé seul. Lors de la condensation du tBuSalicylaldéhyde sur la diamine **8**, le produit de mono condensation est systématiquement obtenu, l'équilibre étant déplacé par sa précipitation à chaud dans le milieu réactionnel. Les complexes ML sont finalement obtenus en condensant la diamine sur le tBuSalicylaldéhyde en conditions template en présence du sel métallique de Cu^{II}, Ni^{II} ou Zn^{II}.

7.1.2 Protocoles expérimentaux

Nous n'avons adaptée les synthèses qu'à partir du produit **4**. Les modes opératoires conduisant au produit **3** sont détaillés dans la thèse de Y. Pellegrin.

4: 1 g de **3** (1.98 mmol) et 0.1 g de palladium sur charbon (10%) sont mis en suspension dans 25 mL de méthanol. Le mélange est placé sous 20 bars de dihydrogène pendant une nuit. Le milieu réactionnel est introduit dans un schlenk sous argon. Il est transvasé sous argon dans le doigt d'un extracteur de Soxhlet pour solide. Le solide est extrait pendant une journée. Un solide gris clair précipite dans le ballon de récupération. Après filtration, la poudre est lavée au méthanol puis à l'éther et séchée sous vide.

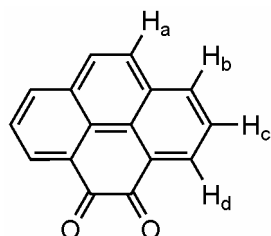


RMN (DMSO-d⁶), δ (ppm) : 2.34 (s, 6H, CH₃), 4.55 (s large, 4H, NH₂), 6.14 (s, 2H, H_x), 7.32 (d, 4H, H aromatiques tosylye), 7.51 (d, 4H, H aromatiques tosylye), 8.55 (s large, 2H, HN-S).

Rendement : 43%

6:¹² 2.023 g de pyrene (10 mmol) sont dissous dans un mélange de 40 mL de dichlorométhane et 40 mL d'acétonitrile. A cette solution est additionnée une solution de 10 g de NaIO₄ (46.8 mmol) et 0.20 g (0.96 mmol) de RuCl₃.xH₂O dans 50 mL d'eau. La suspension brune obtenue est agitée à température ambiante pendant une nuit. Le milieu réactionnel est versé sur 500 mL d'eau. La phase organique est séparée et réservée. La phase aqueuse est extraite par 5 fois 50 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies et lavée par 3 fois 200 mL d'eau. On obtient une phase organique orange foncée. Le solvant est évaporé. Un solide marron est obtenu, qui contient un mélange des produits d'oxydation. Le produit n'étant pas très soluble, il ne nous a pas été possible de le déposer en solution en

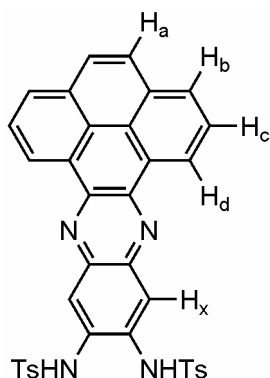
tête d'une colonne de chromatographie sur silice. 50 mL de dichlorométhane et 10 g de silice sont ajoutés dans le ballon. Le mélange est agité puis évaporé à sec. La purification sur colonne dans le dichlorométhane est opérée en déposant cette poudre en tête de colonne. Le produit est récupéré sous forme d'une poudre orange vif.



Rendement : 53 %

RMN (chloroforme, d^3), δ (ppm) : 7.77 (t, 2H, H_c), 7.87 (s, 2H, H_a), 8.19 (d, 2H, H_b), 8.51 (d, 2H, H_d)

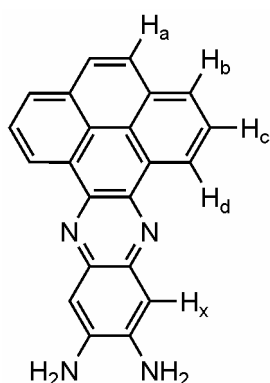
7 : 100 mg de **4** (0.223 mmol), 52 mg de **6** et 5 mL d'orthoformiate d'éthyle sont porté au reflux dans 30 mL de méthanol sous agitation pendant 20 h. Un solide vert précipite à chaud dans le milieu réactionnel. Il est essoré puis lavé au méthanol et à l'éther diéthylique.



Rendement : 75 %

RMN (DMSO, d^6), δ (ppm) : 2.34 (s, intégration impossible, CH₃)
7.39 (d, 4H, H aromatiques tosylo), 7.81 (d, 4H, H aromatiques tosylo), 7.93 (s, 2H, H_x), 8.15 (t, 2H, H_c), 8.20 (s, 2H, H_a), 8.43 (d, 2H, H_b ou H_d), 9.37 (d, 2H, H_b ou H_d)

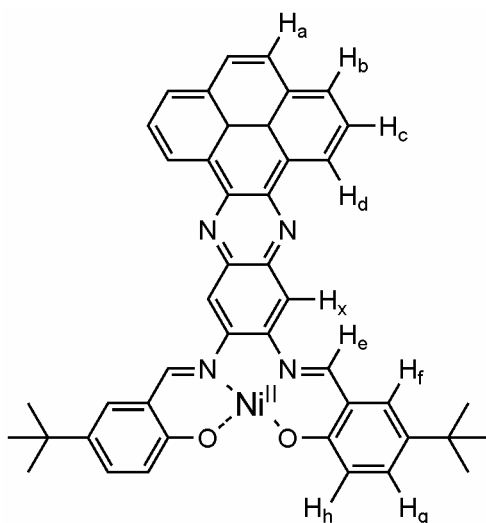
8 : 50 mg de **7** (78 μ mol) sont introduits dans un erlenmeyer. On additionne 1 mL d'acide sulfurique concentré goutte à goutte sous agitation vigoureuse. On obtient une solution vert émeraude. Le milieu réactionnel est agité 4 h à température ambiante. On verse alors la solution sur 10 mL d'eau glacée sous agitation vigoureuse. Une poudre bordeaux très fine précipite. Elle est essorée sur filtre n° 5 puis mise en suspension dans 3 mL d'une solution de soude aqueuse 4 M et agitée pendant 1 h. Une poudre ocre très fine précipite. Elle est essorée sur filtre n° 5 puis lavée à l'eau et au méthanol froid et enfin séchée sous vide. Les résidus (abondants) de produit sur la verrerie sont dissous dans de l'éther diéthylique. Une poudre blanche précipite, ce sont les tosylates. La solution est filtrée puis évaporée à sec. Les RMN des deux fractions de produit étant identiques, les fractions sont réunies. Le produit est fortement fluorescent en solution dans l'éther diéthylique, le DMSO, l'acétone et le méthanol à la lumière du jour.



Le rendement calculé n'a pas de sens physique. Il semblerait que le produit soit très hygroscopique.

RMN (DMSO, d^6), δ (ppm) : 6.21 (s, large, NH_2), 7.20 (s, 2H, H_x), 8.14 (t, 2H, H_c), 8.18 (s, 2H, H_a), 8.35 (dd, 2H, H_b ou H_d), 9.39 (dd, 2H, H_b ou H_d)

NiL : 0.6 mmol de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 1.2 mmol de 5-tBusalicyaldéhyde sont dissous dans un mélange de 20 mL de méthanol et 15 mL d'orthoformiate d'éthyle. Une solution de 0.3 mmol de **8** dans 25 mL de méthanol est additionnée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome. Le mélange est porté au reflux et agité pendant 8 h. Un précipité rouge se forme au cours de la réaction. La poudre est filtrée, lavée au méthanol puis séchée sous vide. Le Ni^{II} étant dans un environnement plan carré dans ce complexe, il est diamagnétique et peut donc être analysé en RMN classique.



RMN (DMSO, d^6), δ (ppm) : 1.34 (s, 18H, H_{tBu}), 6.92 (s, 3.6H, H_g ou H_h), 7.56 (massif non résolu, intégration impossible, H_g ou H_h), 7.43 (d, 2.4H, H_f), 8.22 (massif, 6.1H, H_a et H_c), 8.47 (d, 2.9H, H_d), 9.02 (s, 1.8H, H_e ou H_f), 9.31 (s, 1.8H, H_e ou H_f), 9.44 (dd, 2.6H, H_b).

RMN (DMSO-benzène, 2 : 1, d^6), δ (ppm) : 1.47 (s, 18H, H_{tBu}), 7.93 (d, 2H, H_g ou H_h), 8.24 (massif, 4.6H, H_a et H_c), 8.44 (d, 2H, H_d), 9.01 (s, 2H, H_e ou H_f), 9.27 (s, 2H, H_e ou H_f), 9.65 (dd, 2H, H_b).

Les RMN ont été enregistrées dans deux solvants différents : dans le DMSO, les déplacements chimiques de chacun des protons sont résolus mais les intégrations sont mauvaises car la ligne de base est bruitée. Dans le mélange DMSO-benzène 2 : 1, la meilleure solubilité facilite l'intégration mais certains H aromatiques sont masqués par le massif du benzène. Les deux spectres réunis assurent qu'on a le bon produit.

Analyse élémentaire : C 55.10%, H 3.98%, N 5.73%, Ni 6.65%, correspondant à la formule NiL, 2.5HCCl₃ (le produit n'était pas bien sec).

CuL et ZnL: des protocoles identiques sont suivis à partir de CuCl₂ et Zn(NO₃)₂ respectivement.

Les produits sont très faiblement solubles dans les solvants organiques classiques. Pour les complexes NiL et CuL, les meilleures solubilités sont obtenues dans le THF. Pour le complexe ZnL, c'est le mélange DMSO-THF 1 : 2 qui a donné le meilleur résultat.

7.2 Synthèse et caractérisations des adduits

7.2.1 Protocoles de greffage

Greffage des complexes NiL et CuL : 1 mg de nanotubes purifiés sont mis en suspension dans 7.5 mL d'une solution à $5 \cdot 10^{-4}$ de complexe dans le THF. Le milieu réactionnel est agité pendant 20 h à l'aide d'un bain à ultrasons réglé sur la puissance minimale et maintenu à une température inférieure à 12°C. Une solution marron en équilibre avec une poudre marron très fine est obtenue. Cette suspension est centrifugée 40 minutes sous 14 000 g. Le surnageant est prélevé avec précaution et filtré sur une membrane PTFE. Les nanotubes filtrés sont lavés par 60 mL de THF (jusqu'à ce que le filtrat soit incolore). Ceci assure l'élimination des complexes qui ne se trouvent pas en forte interaction avec les nanotubes.

Greffage du complexe ZnL : un protocole identique est suivi en partant d'une solution de ZnL à $5 \cdot 10^{-4}$ M dans un mélange THF/DMSO 2 :1.

7.2.2 Raman

Nous avons effectué une analyse Raman des trois complexes ainsi que des trois adduits à base de nanotubes, aux longueurs d'onde 647, 568, 514 et 488 nm.

Considérons tout d'abord les adduits synthétisés à partir des complexes du cuivre et du nickel, dont les réponses en Raman sont similaires. Les spectres des complexes présentent une structure vibrationnelle riche de 500 à 1700 cm⁻¹ (Fig. 7.3), d'intensité maximale dans la zone centrée à 1420 cm⁻¹. En plus des modes RBM et G propres aux nanotubes, on retrouve une partie de cette structure vibrationnelle dans la partie haute énergie des spectres à 568, 514 et 488 nm des adduits (Fig. 7.4).

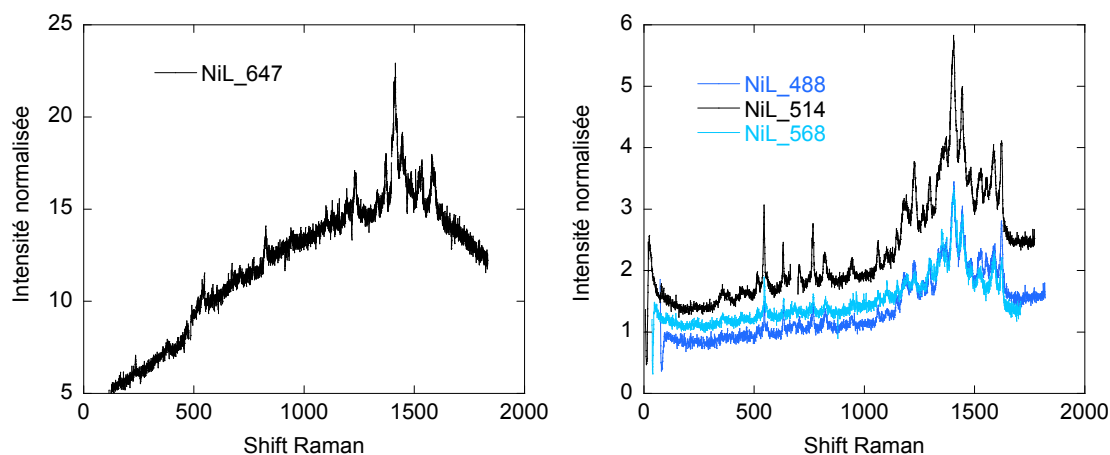


Figure 7.3 : Spectres Raman du complexe NiL à 647, 568, 514 et 488 nm. Les intensités sont normalisées (temps d'accumulation et puissance identiques). Les spectres du complexe CuL sont similaires.

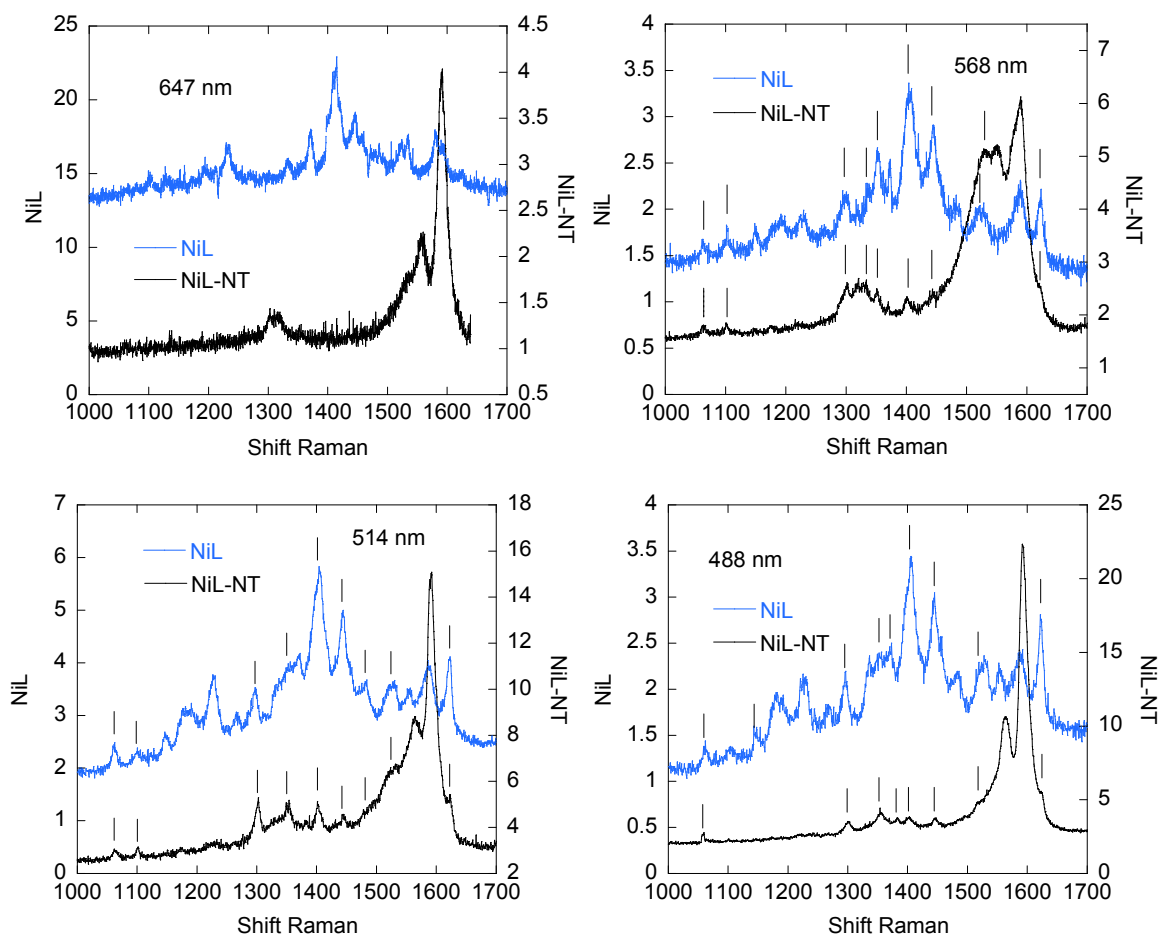


Figure 7.4 : Spectres Raman à 647, 568, 514 et 488 nm de l'adduit NiL-NTs comparés aux spectres correspondants du complexe NiL. Les spectres de l'adduit CuL-NTs et du complexe CuL sont similaires.

La présence de pics vibrationnels des complexes dans les spectres des adduits indique que les molécules sont bien présentes dans les échantillons de nanotubes. De plus, les intensités relatives des pics vibrationnels sont modifiées dans les adduits comparativement aux complexes, témoignant d'un changement de symétrie dans l'environnement des complexes. Certains pics sont en outre décalés de 5 cm^{-1} au sein des adduits. Ces modifications spectrales indiquent que l'environnement chimique des molécules a changé, ce qui constitue une preuve du succès du greffage.

Les pics vibrationnels des complexes ne sont pas détectés dans les spectres à 647 nm des adduits. Une possibilité expliquant l'absence de ces pics dans l'adduit invoque un décalage vers le vert de la bande d'absorption du complexe, résultant de l'interaction avec le nanotube, et donc une diminution de la section efficace de diffusion Raman à 647 nm .

Considérons à présent le complexe ZnL et l'adduit ZnL-NTs correspondant. Les spectres du complexe à 647 et 568 sont dominés par la fluorescence, dont l'intensité normalisée est environ 12 fois plus grande que celle des complexes NiL et CuL (Fig. 7.5). Le synthon **8** à partir duquel les complexes sont obtenus est fortement fluorescent en solution. On s'attend à ce que la coordination avec un métal paramagnétique fasse chuter le rendement quantique de fluorescence, sous l'action d'une conversion intersystème avec un état excité de spin différent de celui de l'état fondamental. Ainsi, la fluorescence est fortement atténuée avec les centres paramagnétiques Ni^{II} et Cu^{II} mais reste importante dans le complexe du Zn^{II} . Elle masque totalement la structure vibrationnelle dans les spectres à 647 et 568 nm , et partiellement dans les spectres à 514 et 488 nm .

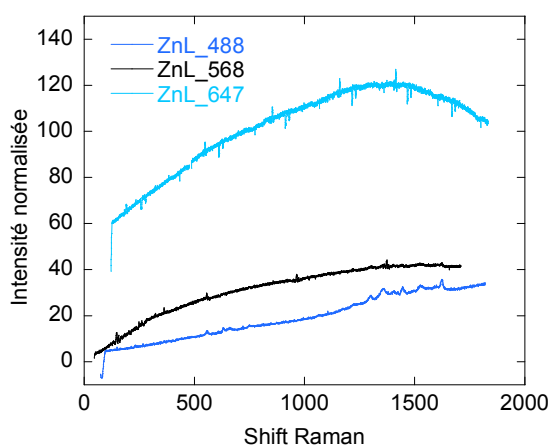


Figure 7.5 : Spectres Raman du complexe ZnL à 647 , 568 et 488 nm .

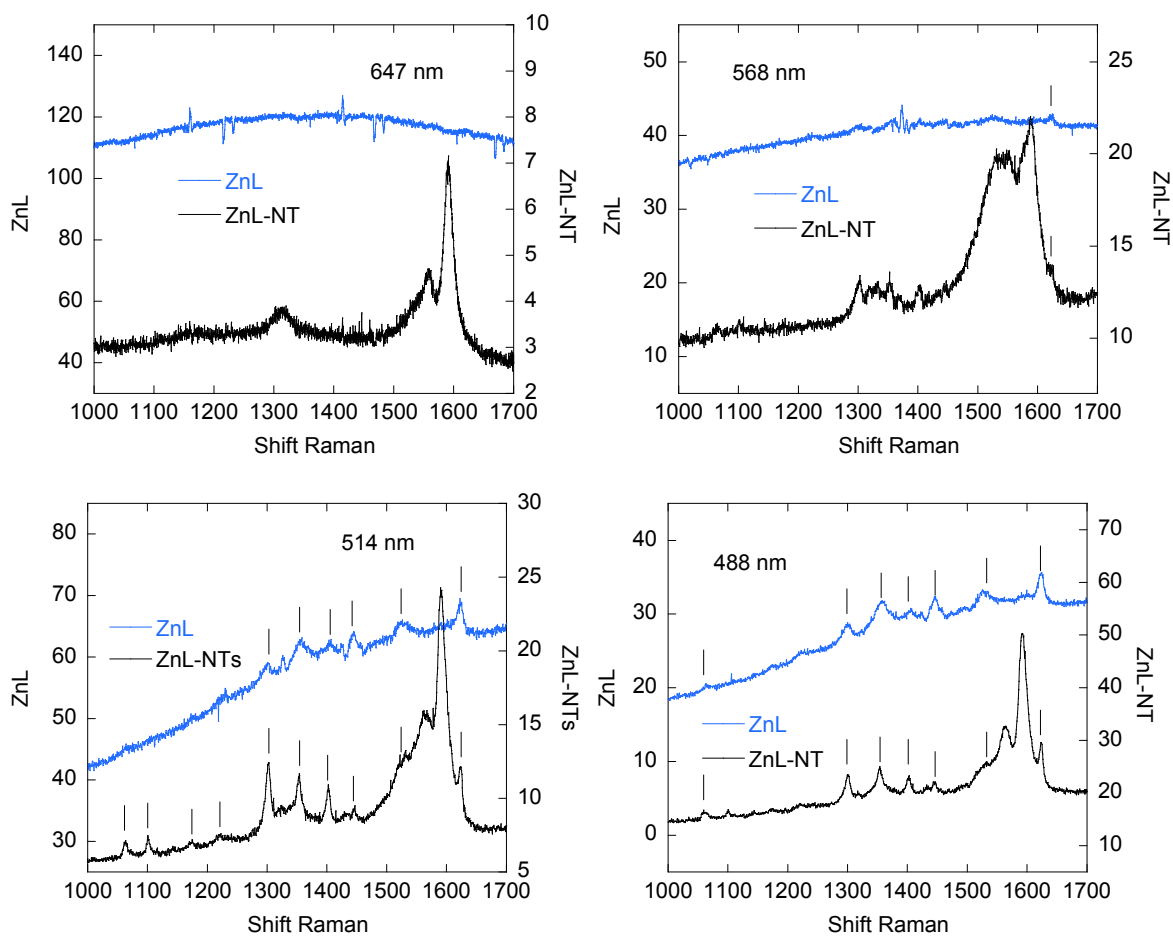


Figure 7.6 : Spectres Raman à 647, 568, 514 et 488 nm de l'adduit ZnL-NTs comparés aux spectres correspondants du complexe ZnL.

On constate que la fluorescence chute très fortement après greffage du complexe sur les nanotubes. Des extinctions de fluorescence similaires par interaction avec les nanotubes ont déjà été décrites de nombreuses fois et ont été attribuées à un phénomène de quenching par un complexe de transfert de charge entre la molécule luminescente et le nanotube.¹³⁻¹⁶ Ce phénomène confirme le succès du greffage en démontrant l'existence d'une interaction entre le complexe et les nanotubes.

Aux longueurs d'onde excitatrices où la structure vibrationnelle est détectée dans les complexes, elle apparaît également dans les adduits. Ici encore, les intensités relatives des pics sont modifiées, témoignant d'une interaction entre le complexe et le nanotube.

7.2.3 SQUID

Les courbes d'aimantation en fonction du champ des adduits ZnL-NTs, CuL-NTs et NiL-NTs ont été enregistrées à 2K (Fig. 7.7). Chacun de ces trois échantillons, y compris

l'adduit issu du greffage du complexe diamagnétique du zinc, présente une aimantation supérieure à celle des nanotubes de départ. Ceci est vraisemblablement dû aux membranes PTFE que nous avons utilisées pour supporter les nanotubes fonctionnalisés. En effet, le procédé de synthèse de ces membranes incorpore des catalyseurs métalliques, ce qui leur confère un faible signal paramagnétique. Dans le cas des nanotubes purifiés, nous avons utilisé des membranes polycarbonate, qui sont elles aussi synthétisées à partir de catalyseurs métalliques mais dont la masse est environ 7.5 fois plus faible que celle des membranes PTFE. Leur signal paramagnétique ne nous avait alors pas gênés.

La courbe d'aimantation de l'adduit ZnL-NTs supporté sur membrane PTFE tient lieu de signal de référence pour estimer la contribution à l'aimantation totale des complexes CuL et NiL greffés.

L'adduit CuL-NTs présente à 55 000 Oe une aimantation supérieure à celle de l'adduit ZnL-NTs (6.1 emu/g et 2.1 emu/g respectivement), cohérente avec le greffage d'une espèce paramagnétique dans le cas du complexe du cuivre. La courbe d'aimantation du complexe CuL pur devrait être enregistrée sous peu, et permettre ainsi une détermination du taux de greffage des nanotubes.

L'adduit NiL-NTs présente une aimantation encore supérieure à celle de l'adduit CuL-NTs de 8.1 emu/g, bien que le complexe NiL de départ soit diamagnétique. Il apparaît donc que, par interaction avec les nanotubes, une partie des complexes soit passé dans un état paramagnétique.

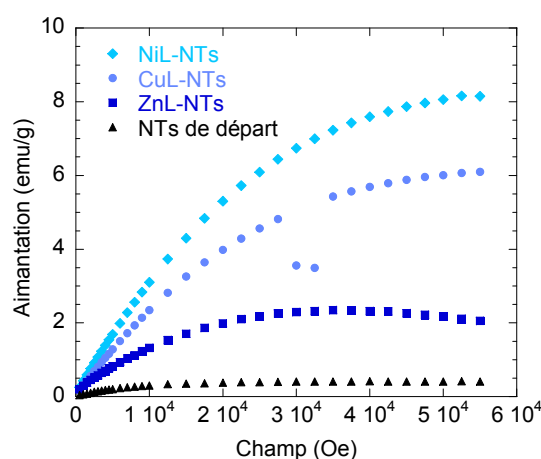


Figure 7.7 : Courbes d'aimantation en fonction du champ à 2 K des adduits ZnL-NTs, CuL-NTs et NiL-NTs et des nanotubes purifiés de départ.

Dans le complexe NiL de départ, les ions Ni^{II} sont en environnement plan carré. L'orbitale dz^2 est basse en énergie, l'état de spin fondamental est $S = 0$ (Fig. 7.8).

L'interaction entre le groupement pyrène et la paroi des nanotubes fait reposer le complexe à plat sur la paroi. Le Ni^{II} se retrouve alors dans un environnement de type pyramide à base carrée, le nanotube jouant le rôle de ligand apical. La coordination de ce cinquième ligand destabilise l'orbitale dz^2 , l'état de spin fondamental bascule alors de 0 à 1.

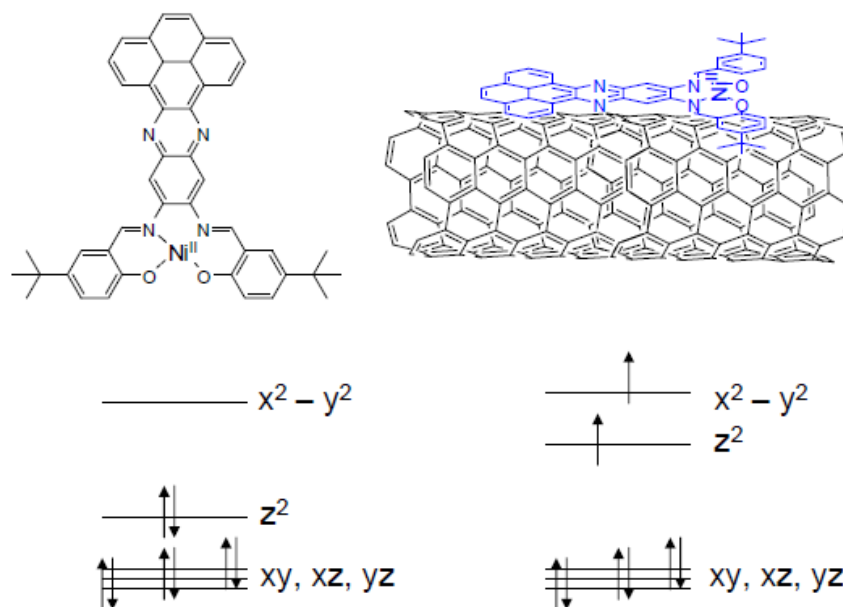


Figure 7.8 : levées de dégénérescence du bloc d dans le complexe NiL et dans l'adduit NiL-NTs.

Le changement d'état de spin du complexe NiL par coordination du nanotube met en évidence une communication orbitalaire directe entre le centre magnétique et le nanotube. On peut donc envisager que ce centre magnétique se couple à un courant polarisé en spin. Le Ni^{II} en environnement de type pyramide à base carrée présente une anisotropie magnétique de type planaire assez importante, de l'ordre de 5 cm^{-1} . Dans ces systèmes, l'orientation la plus favorable du moment de spin se situe dans le plan de la base de la pyramide, c'est-à-dire, au sein de l'adduit, dans un plan parallèle à l'axe du nanotube. On peut donc de plus envisager que le spin résultant du couplage entre les centres magnétiques soit anisotrope.

7.2.4 RPE en bande X

Les spectres RPE en bande X à mode de détection perpendiculaire du complexe CuL et de l'adduit CuL-NT ont été enregistrés à 5 K.

7.2.4.1 Etude du complexe CuL

Le complexe CuL n'est soluble que dans le THF. Ce solvant absorbant les micro-ondes, les spectres ont été enregistrés en solution diluée (environ 10^{-6} M) dans le toluène. Pour un Cu^{II} en environnement plan carré en solution gelée diluée, on s'attend à un spectre composé de 4 raies hyperfines parallèles caractérisées par un éclatement de l'ordre de 200 G et d'une raie perpendiculaire, avec $g_{\parallel} > g_{\perp}$.

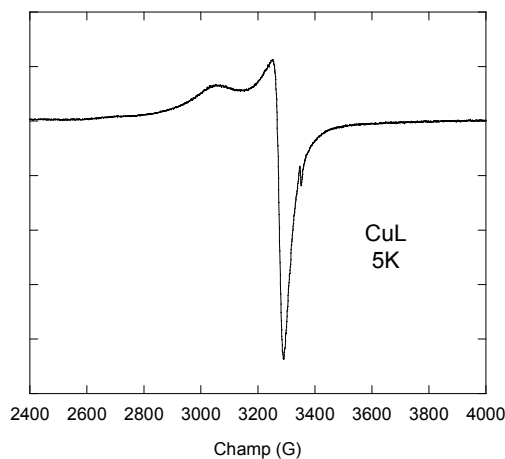


Figure 7.9 : spectre RPE bande X du complexe CuL en solution dans le toluène à 5 K.

Le spectre obtenu est caractéristique d'une espèce de spin $\frac{1}{2}$ et présente une unique raie parallèle à $g = 2.20$ et une raie perpendiculaire à $g = 2.05$ environ. La meilleure simulation obtenue a conduit aux paramètres suivants : $g_{\parallel} = 2.20$, avec une largeur de raie de 80 G ; $g_{\perp} = 2.05$, avec une largeur de raie de 30 G.

La largeur plus importante de la raie parallèle est due à la présence d'un éclatement hyperfin non résolu. La non résolution des raies hyperfines sur la composante parallèle du spectre peut être due à la présence en solution d'agrégats de molécules de spin total $\frac{1}{2}$ et non de molécules parfaitement isolées. En effet, l'amplitude de l'éclatement hyperfin des raies est proportionnelle à la densité de spin électronique sur l'atome de spin nucléaire non nul. Dans le cas d'un système de spin $\frac{1}{2}$ couplé totalement délocalisé, la densité de spin est répartie sur chacun des centres cuivre du complexe. L'éclatement hyperfin est alors divisé par le nombre de centres cuivre dans l'agrégat. S'il est du même ordre de grandeur ou inférieur à la largeur des raies parallèles, celles-ci se confondent en une unique raie parallèle.

Le complexe CuL est plan carré et possède une entité aromatique étendue, il est donc très enclin à former des agrégats sous forme de chaînes de complexes empilés, dont la cohésion est assurée par π -stacking. La chaîne linéaire de centres cuivre est le lieu d'un couplage antiferromagnétique, qui conduit si le nombre de chaînons est impair à un spin

fondamental $\frac{1}{2}$. L'utilisation du toluène comme solvant favorise de plus la formation de ces chaînes, par intercalation de molécules de solvant entre les complexes.

Ce spectre n'est donc pas représentatif de l'espèce CuL libre en solution. Pour déterminer les facteurs g du complexe isolé et résoudre les raies hyperfines, il faudrait réenregistrer ce spectre soit en solution plus diluée dans le toluène, soit dans un mélange toluène/THF qui permettrait une meilleure solubilité du complexe.

7.2.4.2 Etude de l'adduit CuL-NT

Préparation de l'échantillon : Une suspension de nanotubes greffés par le complexe CuL est centrifugée à 14000 g. Le surnageant est filtré sur membrane PTFE puis lavé avec du THF jusqu'à obtention d'un filtrat clair. Les nanotubes encore humides sont redispersés dans un minimum de toluène et introduits dans un pilulier. Le solvant est évaporé à température et pression ambiante. Après complète évaporation, les nanotubes sont décollés des parois du pilulier en grattant avec une pointe de spatule de KBr. La poudre grise obtenue est finement broyée puis introduite dans un tube RPE.

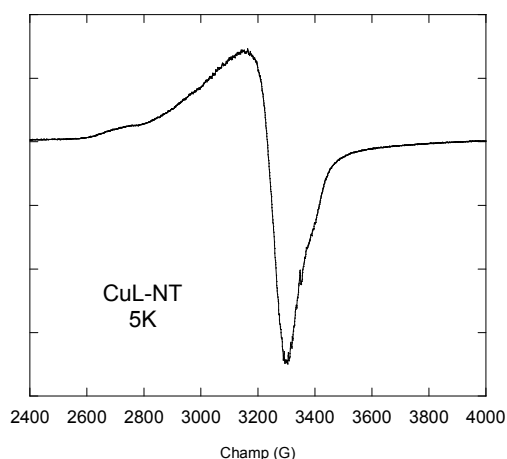


Figure 7.10 : spectre RPE bande X du complexe CuL-NT dilué en matrice de KBr à 5 K.

Ce spectre présente un profil typique d'une espèce de spin $\frac{1}{2}$, avec une résonance principale centrée à $g = 2.07$, dont le profil correspond à une composante perpendiculaire. Son intensité est environ 10 000 fois supérieure à celle du spectre des nanotubes seuls à la même température. Il constitue donc une caractérisation spectroscopique de la présence de Cu^{II} en surface des nanotubes.

Analysons le profil de ce spectre afin d'extraire les paramètres de l'Hamiltonien de spin des complexes greffés sur les nanotubes. Du côté des bas champs, on distingue une raie de profil parallèle centrée à $g = 2.47$ ($B = 2720$ G). La raie perpendiculaire est large et

présente un épaulement du côté des hauts champs (à 3393 G). Cette raie est suffisamment large pour envisager la présence de plusieurs raies hyperfines axiales en son sein. Nous avons donc attribué la raie de profil parallèle à la raie hyperfine parallèle de plus bas champ résonant. L'épaulement de la raie « perpendiculaire » peut refléter deux situations différentes. Il peut provenir de la raie hyperfine parallèle de plus fort champ résonant. En admettant cette attribution, on peut estimer la constante de couplage hyperfine parallèle A_{\parallel} et la valeur de g_{\parallel} à partir de l'écart entre les raies hyperfines parallèles extrêmes : $A_{\parallel} = 223$ G et $g_{\parallel} = 2.18$. Cet épaulement peut également provenir d'une anisotropie dans le plan xy, c'est-à-dire à des paramètres g_x et g_y inégaux. Dans ce cas les 4 raies hyperfines parallèles se trouvent dans le pied de la raie perpendiculaire du côté des bas champs. Cette attribution conduit aux paramètres suivants : $A_{\parallel} = 110$ G et $g_{\parallel} = 2.3$. Nous avons tenté de simuler le spectre en testant chacune de ces deux hypothèses. Le meilleur accord est obtenu à partir de la deuxième hypothèse, avec les paramètres suivants : $g_x = 2.083$ et $g_y = 2.028$ avec une largeur de raie de 60 G ; $g_z = 2.300$ et $A_{\parallel} = 115$ G avec une largeur de raie de 70 G.

Il ne nous a pas été possible de reproduire parfaitement le spectre avec un seul jeu de tenseurs $[g]$ et $[A]$, ce qui se manifeste par l'utilisation de largeurs de raies légèrement différentes dans les différentes orientations de l'espace. Il est possible que plusieurs complexes CuL dans des environnements légèrement différents participent à ce spectre. On peut notamment envisager deux cas limites : i) le complexe est adsorbé sur la paroi d'une manière telle que le centre Cu^{II} est coordonné par le nanotube ; ii) le complexe est adsorbé sur le nanotube uniquement par l'entité aromatique, le Cu^{II} étant suspendu vers la solution. La largeur importante des raies et la résolution partielle du couplage hyperfin limitent l'acuité de nos simulations. Il est probable que ces caractéristiques soient le fait d'un couplage magnétique entre les complexes en surface des nanotubes. Afin de déterminer les paramètres électroniques des espèces greffées, des spectres RPE vont être enregistrés sur des nanotubes fonctionnalisés par le complexe CuL dilué dans le complexe ZnL. La comparaison de ce spectre avec celui du complexe CuL isolé en solution permettra de conclure quant à la présence d'une communication électronique entre l'ion Cu^{II} et le nanotube.

Conclusion

L'efficacité du greffage des complexes CuL, NiL et ZnL, comportant une entité pyrène au sein du ligand, a été démontrée par Raman et par des mesures magnétiques. Nous avons pu mettre en évidence une interaction orbitale directe entre le centre magnétique et le nanotube dans le cas du complexe du Ni^{II} , conduisant au passage du complexe d'un état

diamagnétique ($S = 0$) à un état paramagnétique ($S = 1$). La RPE aurait été d'un grand secours pour confirmer les données magnétiques. Malheureusement, le spin entier du complexe et la présence d'une anisotropie magnétique relativement forte empêchent l'observation d'un spectre RPE en bande X. Afin d'acquérir un spectre, il faudrait disposer d'un spectromètre RPE à hauts champs et hautes fréquences équipé d'une cavité résonante. Des spectres RPE en bande X ont été enregistrés à partir du complexe du Cu^{II} pur et de l'adduit CuL-NTs. Les interprétations préliminaires indiquent que le complexe du Cu^{II} a été greffé avec succès sur les nanotubes. Ces observations permettent d'envisager raisonnablement l'existence d'un couplage entre le courant parcourant un transistor à nanotube et des complexes ML greffés à sa surface.

- (1) Yagi, Y.; Briere, T. M.; Sluiter, M. H. F.; Kumar, V.; Farajian, A. A.; Kawazoe, Y. *Physical Review B* **2004**, *69*, -.
- (2) Chen, R. J.; Zhang, Y. G.; Wang, D. W.; Dai, H. J. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 3838-3839.
- (3) Nakashima, N.; Tomonari, Y.; Murakami, H. *Chemistry Letters* **2002**, 638-639.
- (4) Gomez, F. J.; Chen, R. J.; Wang, D. W.; Waymouth, R. M.; Dai, H. J. *Chemical Communications* **2003**, 190-191.
- (5) Liu, L.; Wang, T. X.; Li, J. X.; Guo, Z. X.; Dai, L. M.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Chemical Physics Letters* **2003**, *367*, 747-752.
- (6) Fernando, K. A. S.; Lin, Y.; Wang, W.; Kumar, S.; Zhou, B.; Xie, S. Y.; Cureton, L. T.; Sun, Y. P. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10234-10235.
- (7) Britz, D. A.; Khlobystov, A. N. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 637-659.
- (8) Guldi, D. M.; Menna, E.; Maggini, M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Campidelli, S.; Prato, M.; Rahman, G. M. A.; Schergna, S. *Chemistry-a European Journal* **2006**, *12*, 3975-3983.
- (9) Pellegrin, Y. *Thèse de l'Université Paris-Sud* **2004**.
- (10) Fabien Lachaud, A. Q. Y. P. P. D. M.-F. C. S. U. W. L. A. A. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 1536-1540.
- (11) Yann Pellegrin, A. Q. P. D. M. F. C. W. L. A. A. *Chemistry - A European Journal* **2005**, *11*, 3698-3710.
- (12) Hu, J.; Zhang, D.; Harris, F. W. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707-708.
- (13) Guldi, D. M.; Rahman, G. N. A.; Ramey, J.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Qin, S. H.; Ford, W. T.; Balbinot, D.; Jux, N.; Tagmatarchis, N.; Prato, M. *Chemical Communications* **2004**, 2034-2035.
- (14) Biju, V.; Itoh, T.; Baba, Y.; Ishikawa, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 26068-26074.
- (15) Ballesteros, B.; Campidelli, S.; de la Torre, G.; Ehli, C.; Guldi, D. M.; Prato, M.; Torres, T. *Chemical Communications* **2007**, 2950-2952.
- (16) Ballesteros, B.; de la Torre, G.; Ehli, C.; Rahman, G. M. A.; Agullo-Rueda, F.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 5061-5068.

Conclusions et perspectives

Ce travail a porté sur la conception d'adduits SWNTs – objets magnétiques pour des applications en spintronique. Il s'est articulé autour de deux principaux points : la purification des nanotubes et le greffage.

Une étude complète par TEM, SQUID, RPE, Raman et diffusion des rayons X d'un procédé de purification conduisant à des nanotubes de qualité satisfaisante pour des études par magnétisme a été réalisée. L'ensemble des informations issues de ces techniques a permis de caractériser extensivement le matériau final, notamment la pureté magnétique, l'état de surface des nanotubes et l'influence de la purification sur la distribution en chiralité des échantillons. Un mécanisme général de purification a été proposé, permettant de formuler des améliorations possibles au protocole.

Trois voies de greffage basées sur des interactions non-covalentes préservant la structure électronique des nanotubes ont été explorées.

Le greffage de nanoparticules superparamagnétiques d'analogue césium-nickel-chrome du Bleu de Prusse n'a pas pu être mené à bien. L'interaction entre le réseau de coordination et le nanotube favorise une couverture du nanotube par une couche amorphe de CsNiCr par rapport à l'obtention d'un « collier » de particules nanométriques. Néanmoins, l'adduit CsNiCr-NTs obtenu constitue un objet magnétique intéressant. En effet, bien qu'il s'agisse d'un objet nanométrique, il présente une température d'ordre magnétique proche de celle du réseau massif. Nous projetons de contrôler la croissance de la couche de CsNiCr en réalisant un greffage couche par couche des monomères de chrome et de nickel, qui pourrait éventuellement conduire à une optimisation des propriétés magnétiques de l'adduit.

Deux POMs magnétiques ont été greffés sur SWNTs purifiés. Dans chaque cas, un moment magnétique net propre à la molécule magnétique a pu être détecté dans l'adduit. Une interaction électronique entre les nanotubes et les molécules de POMs a été détectée par Raman. Des études RPE de l'adduit Co₇POM-NTs et du complexe Co₇POM pur sont à venir, qui permettront de mettre en évidence une éventuelle communication électronique entre les nanotubes et les centres magnétiques.

Deux complexes plans carrés du Ni^{II} et du Cu^{II} portant une entité pyrène au sein du ligand ont également été greffés. Le greffage a été démontré par Raman et par des mesures magnétiques SQUID et, dans le cas du complexe du cuivre, par RPE. Dans le cas du Ni^{II}, un changement d'état de spin du complexe par interaction avec le nanotube a été observé par SQUID. Il met en évidence l'existence d'une interaction directe entre les orbitales du centre magnétique et celles du nanotube. Des études RPE sont en cours sur l'adduit basé sur le

complexe du cuivre qui permettront d'analyser l'influence des nanotubes sur les paramètres électroniques du Cu^{II} .

Les systèmes basés sur le CoPOM et les complexes comportant une entité pyrène ont été caractérisés à l'état massif. La perspective principale de ce travail réside dans l'intégration de ces systèmes à des transistors à nanotube, et dans l'étude de leurs propriétés de transport sous courant polarisé en spin ou non et avec ou sans champ magnétique.