



HAL
open science

Nanotubes de Carbone : Systèmes pour la limitation optique

Nicolas Izard

► **To cite this version:**

Nicolas Izard. Nanotubes de Carbone : Systèmes pour la limitation optique. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004. Français. NNT: . tel-00007769

HAL Id: tel-00007769

<https://theses.hal.science/tel-00007769>

Submitted on 20 Dec 2004

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.

ACADÉMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITÉ MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'Université Montpellier II
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Discipline : Milieux denses et matériaux
Formation Doctorales : Matériaux
Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

NANOTUBES DE CARBONE : SYSTÈMES POUR LA LIMITATION OPTIQUE

par

NICOLAS IZARD

Soutenue le 30 septembre 2004 devant le jury composé de :

A. LOISEAU	Directeur de Recherche, ONERA, Chatillon	Président du jury
F. HACHE	Directeur de Recherche, Ecole Polytechnique	Rapporteur
S. LEFRANT	Professeur, Université de Nantes	Rapporteur
R. HOLLINS	Ingénieur de recherche, DSTL, Royaume-Uni	Examineur
D. RIEHL	Ingénieur de recherche, DGA, Arcueil	Examineur
E. ANGLARET	Professeur, Université Montpellier II	Directeur de thèse

Invités

B. DESRUELLE Ingénieur, DGA, Paris

ACADÉMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITÉ MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'Université Montpellier II
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Discipline : Milieux denses et matériaux
Formation Doctorales : Matériaux
Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

NANOTUBES DE CARBONE : SYSTÈMES POUR LA LIMITATION OPTIQUE

par

NICOLAS IZARD

Soutenue le 30 septembre 2004 devant le jury composé de :

A. LOISEAU	Directeur de Recherche, ONERA, Chatillon	Président du jury
F. HACHE	Directeur de Recherche, Ecole Polytechnique	Rapporteur
S. LEFRANT	Professeur, Université de Nantes	Rapporteur
R. HOLLINS	Ingénieur de recherche, DSTL, Royaume-Uni	Examineur
D. RIEHL	Ingénieur de recherche, DGA, Arcueil	Examineur
E. ANGLARET	Professeur, Université Montpellier II	Directeur de thèse

Invités

B. DESRUELLE Ingénieur, DGA, Paris

Remerciements

Les trois années de préparation de cette thèse se sont déroulées au sein de deux laboratoires. Le premier est universitaire, le Groupe de Dynamique des Phases Condensées (GDPC) de l'Université Montpellier II, tandis que le second est plus "industriel", le Centre Technique d'Arcueil (CTA), de la Délégation Générale pour l'Armement.

Travailler dans ces deux environnements distincts, soumis à des contraintes et des objectifs différents, a été une chance, et s'est révélé très intéressant tant du point de vue scientifique qu'humain. L'environnement humain, en particulier, fut très riche, et je voudrais remercier ici les nombreuses personnes qui ont contribué à mon encadrement et à la bonne ambiance de la thèse.

En premier lieu, je voudrais remercier Jacqueline Appell et Grégoire Porte, directeurs successifs du GDPC, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire, ainsi que Daniel Gerbet, pour son accueil dans le département Laser, Optique et Thermo-optique du CTA. Je remercie Jean-Louis Sauvajol pour son accueil amical au sein de l'axe. Un grand merci également aux deux chefs successifs du groupe Optique Physique Laser, Frédéric Cros, parti construire des frégates, et Thibault Marrel, pour avoir réglé efficacement les diverses tracasseries administratives et avoir su égayer la salle café de leur bonne humeur.

Je remercie François Hache et Serge Lefrant d'avoir bien voulu être les rapporteurs de ce travail et d'y avoir accordé un réel intérêt.

Je remercie également Richard Hollins, qui s'est déplacé depuis l'Angleterre, et Bruno Desruelle pour leur participation active à mon jury de thèse.

Je voudrais remercier les nombreuses personnes ayant contribué à l'environnement scientifique. Tout d'abord, je remercie profondément mon directeur de thèse, Eric Anglaret, pour m'avoir fait confiance depuis l'ISIM et avoir bien voulu se lancer avec moi dans la limitation optique. Merci pour ta disponibilité et tes conseils avisés, sans lesquels ce travail ne serait pas arrivé là où il en est aujourd'hui. De sincères remerciements également à Didier Riehl, qui m'a encadré et apporté son savoir scientifique au CTA. Merci pour ta disponibilité, ta bonne humeur, et les jolies manip "Arc-en-ciel" que l'on a faites à l'OPO. . .

De nos jours, aucun travail de thèse ne peut être mené sans de nombreuses collaborations, surtout sur un sujet aussi pluridisciplinaire que la limitation optique par les nanotubes de carbone.

Je voudrais remercier Jacques Delaire, de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, pour son accueil au sein de son laboratoire et ses conseils avisés.

Je remercie collectivement les équipes de chimistes de Chantal Andraud, à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, et de Mireille Blanchard-Desce, à l'Université Rennes I, pour la richesse et la variété des molécules Absorbants à Deux Photons qu'ils ont synthétisés, parfois en grande quantité : les besoins du physicien expérimentateur peuvent donner beaucoup de travail de synthèse à un chimiste organicien !

Je voudrais particulièrement remercier l'équipe du CEA de Saclay, dirigé par Charles Mios-

kowski, pour leur franche et amicale collaboration. Merci à Eric Doris et Cécilia Ménard, pour votre bonne humeur, vos fréquentes visites (qui a dit balades ?), et le super boulot de greffage des nanotubes. Cécilia, je te souhaite bonne chance pour ta fin de thèse. Tu as déjà fait le plus dur, il ne te reste "plus qu'à" rédiger. . .

Je remercie doublement Annick Loiseau, du Laboratoire d'Etude Microscopique (LEM) à l'ONERA Chatillon, tout d'abords pour son accueil, et sa formation aux techniques de microscopie électronique, mais aussi pour avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie également François Brisset, qui maintient les microscopes du LEM dans un état irréprochable. Enfin, je remercie spécialement Hakim Amara, compagnon thésard du LEM, qui n'a pas hésité à stopper ses simulations de travail pour que nous observions ensemble mes échantillons de nanotubes, ou pour partir en conférence (alors, Kirchberg ?). Bonne chance pour la fin des simulations, et la fin de la rédaction : ça approche !

Une thèse ne serait rien sans une équipe de techniciens compétente. Merci à Robert (Bob) "le bricoleur" Vidalenc, le roi de l'automatisation des bancs de mesure optique, Christian "Mc Guyver" Garrioux, toujours prêt à dépanner une manip avec un bout de scotch, Christophe "Chauffeur" Pottier et Alexandre "Olympus" Simoneau, équipe de choc à la bonne humeur communicative, Frédéric Blandin, pilier de la salle café, et Bernard Toupance, maître incontesté du spectromètre.

Profitons de cet instant pour remercier Joel Chablat, qui s'est occupé de mon ordinateur au CTA, Jean-Luc Paradis, qui m'a éclairé de sa connaissance de l'optique, et Jacques Vesque, dont l'exemple m'a permis de philosopher sur la dualité profonde entre l'homme et le travail.

Je remercie également toute l'équipe technique du GDPC, grâce à qui les manipulations ont toujours été en parfaite état de marche lors de mes séjours. Merci donc à David Maurin pour son aide avec le Raman, mais également à Eric, Jérôme. . .

Je voudrais également remercier Nathalie Neveu et Christianne Jonneaux, du CTA, ainsi que Geneviève Liautard, Doris Ménard et Chantal Kindou, du GDPC, pour leur accueil et leur aide précieuse avec l'administration.

Je n'oublie pas non plus de remercier Laurent Vivien, qui a défloré le sujet lors de sa thèse au CTA, et qui désormais s'occupe d'autres problèmes à l'Institut d'Electronique Fondamentale.

Enfin, je remercie Fernande Lafonta, qui a supporté sur ses épaules la chape de plomb administrative de la DGA, mais qui était toujours présente pour commenter de manière pertinente les résultats scientifiques.

Durant ces trois ans de thèse, j'ai également rencontré de nombreuses personnes qui ont beaucoup contribué à l'ambiance "non-scientifique".

Je pense en particulier à Philippe Sigaud, qui maîtrise HeroWars de façon mémorable, et avec qui nos discussions de politique, jeu de rôle, films, livres se sont révélées passionnantes. Je n'oublie pas non plus Laurent Barraco, qui m'a beaucoup parlé de Tahiti, et de D&D.

Je pense également à Sébastien Saudé, l'autre thésard de LOT, qui a beaucoup égayé les trois ans passés au CTA. Ca y est Seb, la thèse est finie maintenant, il va falloir bosser !

N'oublions pas les thésards du GDPC, dont certains ont soutenu avant moi, alors que d'autres sont encore en plein travail ou viennent juste de commencer : Julien Cambedouzou, Mathieu Paillet, Vincent Jourdain, Nedjma Bendiad, Marie Castignole et Thierry Michel. Vous avez tous été inoubliables lors de mes séjours au GDPC.

Une dédicace spéciale pour Patrick Hermet, également thésard au GDPC, actuellement en pleine rédaction. Tu as été un compagnon de bureau fantastique, toujours prompt à m'accueillir lors de mes séjours au labo, et âpre à défendre mon bureau au GDPC lors de mes absences. Bon

courage pour la fin de ta thèse !

Je veux également remercier les VHN du CTA, espèce sous-payée endémique de la DGA, pour leur bonne humeur et la vie qu'ils ont apporté au centre.

Un merci également pour mes deux voisins de bureaux au CTA, Pierre Billaud et Yann Ferrec. Tour à tour apprentis-ouvriers, stagiaires de DEA, et maintenant thésards (mais sous d'autres cieux...), ils ont grandement contribué à l'ambiance quotidienne. Un merci également pour la "jeune génération", Pauline Colas et Thierry Ibach, que je n'aurais cotoyé que quelques mois, mais dont j'ai apprécié la bonne humeur.

Je remercie pour leur camaraderie et leur bonne humeur les "travailleurs de l'ombre", les divers stagiaires qui sont passés par le labo et qui contribuent beaucoup à faire avancer les choses : Benjamin, Lisa, Alexandre, Dorothée, etc...

Enfin, je remercie toutes les personnes que j'ai rencontré pendant ces 3 ans mais que je n'ai pas pu citer ici. Je ne vous oublie pas...

Table des matières

Introduction / Problématique	1
I Où le lecteur découvre la Bibliographie	5
1 Nanotubes de carbone	7
1.1 Bestiaire des structures carbonées	7
1.1.1 Formes "traditionnelles" du carbone	7
1.1.1.1 Graphites	7
1.1.1.2 Diamants	8
1.1.1.3 Carbones "mal organisés"	8
1.1.1.4 Carbynes	9
1.1.2 Nouvelles formes du carbone	10
1.1.2.1 Fullerènes et dérivés	10
1.1.2.2 Nanotubes Multifeuillets	11
1.1.2.3 Nanotubes Monofeuillets	12
1.1.2.4 Petit-pois (peapods)	14
1.2 Synthèse de nanotubes monofeuillets	16
1.2.1 Méthodes de production	16
1.2.1.1 Arc électrique	16
1.2.1.2 Ablation Laser	18
1.2.1.3 Décomposition catalytique : HiPCO	18
1.2.2 Fonctionnalisation	19
1.3 Propriétés électroniques	21
1.3.1 Structure électronique	21
1.3.2 Transport - Nanoélectronique	23
1.4 Propriétés thermiques	24
1.5 Propriétés optiques	24
1.5.1 Propriétés optiques linéaires	25
1.5.1.1 Tubes en fagots	25
1.5.1.2 Tubes individuels	25
1.5.2 Propriétés optiques non linéaires	28
2 Limitation optique	31
2.1 Le risque laser	31
2.2 Vulnérabilité des capteurs optroniques	34

2.3	Protection	34
2.3.1	Protections passives	35
2.3.2	Protections actives (déclenchées)	35
2.3.3	Protections autodéclenchées	35
2.4	Mécanismes de limitation optique	37
2.4.1	Absorption saturable inverse (ASI)	37
2.4.2	Absorption multiphotonique	37
2.4.3	Diffusion non linéaire	39
II	Où le lecteur découvre la partie expérimentale	45
3	Techniques expérimentales	47
3.1	Techniques d'analyse structurale	47
3.1.1	Microscopie électronique à balayage	47
3.1.2	Microscopie électronique à transmission	51
3.1.3	Diffraction de poudres des rayons X	57
3.1.4	Absorption optique	60
3.1.5	Diffusion Raman	63
3.2	Dispositifs expérimentaux de limitation optique	67
3.2.1	Banc OTAN	67
3.2.2	Bancs petite ouverture	69
3.2.3	Comparaison entre bancs	69
3.2.4	Dispositif expérimental pompe-sonde	70
4	Préparation et caractérisation des échantillons	73
4.1	Présentation des échantillons bruts	73
4.2	Caractérisation structurale des poudres de nanotubes	75
4.2.1	Microscopie	75
4.2.2	Diffraction X	80
4.2.3	Absorption Optique	82
4.2.4	Diffusion Raman	84
4.2.5	Conclusion / Discussion	86
4.3	Suspensions de nanotubes en fagots	89
4.4	Suspensions de nanotubes individuels	90
4.5	Fonctionnalisation	92
III	Où le lecteur découvre les résultats et les interprétations	95
5	Analyse structurale des nanotubes en suspension	97
5.1	Mise en évidence de l'exfoliation	97
5.2	Etude Raman	102
5.2.1	Effet de l'environnement	102
5.2.2	Effet de l'exfoliation	106
5.2.3	Mise en évidence d'un transfert de charge	111
5.3	Conclusion / Discussion	114

6	Limitation Optique	117
6.1	Résultats préliminaires	117
6.1.1	Echantillons de référence	117
6.1.2	Effet du solvant	119
6.1.3	Effet de la concentration	120
6.1.4	Conclusion	121
6.2	Corrélation structure des NTs / Propriétés de limitation	121
6.2.1	Section efficace d'absorption linéaire	122
6.2.2	Limitation optique	123
6.2.3	Expériences Pompe-sonde	127
6.2.4	Discussion	129
6.2.5	Conclusion et perspectives	130
6.3	Effet de la longueur d'onde	130
6.4	Combinaison NT / A2P	136
6.4.1	Résultats préliminaires	137
6.4.2	Absorbants à deux Photons solubles dans le chloroforme	139
6.4.3	Combinaison NT / A2P	140
6.4.3.1	Résultats	140
6.4.3.2	Pompe-Sonde	142
6.4.3.3	Tubes greffés	143
6.4.3.4	Efficacité large bande spectrale	146
6.4.4	Conclusion	146
6.5	Vers un système opérationnel	147
6.6	Conclusion	150
	Conclusion	151
A	Table des Acronymes	155
B	Stéréoscopie	157

TABLE DES MATIÈRES

Introduction / Problématique

Bienvenue dans le nanomonde !

Après l'informatique dans les années 80, l'interconnexion des réseaux et l'avènement d'Internet dans les années 90, les nanotechnologies et l'avènement du nanomonde sont la nouvelle révolution de demain.

Nano est un mot d'origine grec, signifiant "tout petit". Les scientifiques de la Grèce antique possédaient déjà l'intuition que la matière était constituée de grains indivisibles "tout petits". Depuis ce temps, la science a progressé. Nous savons désormais que la matière est constituée d'atomes (que l'on peut d'ailleurs "fragmenter" avec les progrès de la physique nucléaire), mais notre maîtrise des atomes a beaucoup évolué. Les nanotechnologies permettent de manipuler la matière à l'échelle nanométrique. De manière ultime, les nanotechnologies permettent d'assembler la matière atome par atome, ouvrant des possibilités insoupçonnées. Ce genre de considérations a de quoi faire fantasmer les écrivains de science-fiction les plus fous [1] !

Les nanotechnologies ont pris leur essor avec les recherches initiées par les nanotubes de carbone. Comme son nom l'indique, un nanotube est constitué de carbone, élément connu pour la diversité de ses formes allotropiques, et la variété de liaisons chimiques qu'il peut créer avec ses voisins. Les nanotubes sont des objets nanométriques unidimensionnels dont les propriétés physiques originales en font des objets d'étude extraordinaires, et un des fleurons du nanomonde.

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone ont cristallisé l'intérêt de la communauté scientifique et les efforts de recherche. De nombreuses applications potentielles ont été imaginées, et l'on a en particulier beaucoup parlé de deux applications très médiatiques.

Les nanotubes de carbone possèdent intrinsèquement des propriétés de résistance mécanique exceptionnelles [2]. Ces propriétés ont fait espérer le développement de matériaux macroscopiques légers et très résistants. Cependant, les propriétés mécaniques des nanomatériaux à l'échelle macroscopique sont différentes des propriétés des nanotubes à l'échelle nanoscopique, conduisant à des propriétés mécaniques moins bonnes qu'espérées. Les fagots de nanotubes sont capables d'adsorber et de fixer l'hydrogène de manière réversible. Un immense espoir était né des résultats préliminaires [3, 4]. Les nanotubes de carbone pourraient servir de matrices de stockage de l'hydrogène pour la réalisation de piles à combustible. Néanmoins, le seuil de stockage de l'hydrogène dans les nanotubes n'atteint pas les standards requis pour les applications.

Cependant, d'autres applications potentielles existent, mais elles sont moins médiatiques et moins immédiates. Ces applications potentielles reposent sur les propriétés électroniques des nanotubes. L'émission de champ, pour la réalisation d'écrans plats, est l'application la plus aboutie [5]. Du fait de leur fort rayon de courbure, les nanotubes sont des pointes pouvant émettre un rayonnement électronique intense sous une faible tension d'accélération. Ces propriétés peuvent être mises à profit pour la réalisation d'écrans plats à effet de champ, de forte brillance et de faible consommation d'énergie. La société sud-coréenne Samsung maîtrise cette

technologie, et a commercialisé certains modèles à hautes performances pour des applications industrielles exigeantes. L'étude et le développement de modèles d'écrans plats grand public est en cours.

Les nanotubes de carbone individuels possèdent des propriétés électroniques originales. Ils présentent notamment la particularité d'être métalliques ou semi-conducteurs, suivant leur structure. Ces propriétés peuvent être mises à profit pour la réalisation de nano-composants nano-optroniques, éléments de base pour la conception de nano-ordinateurs, reléguant nos engins actuels à l'état de dinosaures. Des composants électroniques ont été réalisés en laboratoire, mais la fabrication industrielle de composants en nanotubes se heurte pour l'instant à des problèmes d'échelle et de technologie. Ces technologies nécessitent de mûrir avant de déboucher sur des applications.

L'intérêt porté sur les propriétés optiques des nanotubes est relativement récent. La spectroscopie optique des nanotubes, par les méthodes de diffusion Raman et d'absorption optique, est utilisée depuis leur découverte. Par contre, depuis deux ans, les études sur les propriétés optiques ou de photoluminescence fleurissent [6, 7]. Parmi ces propriétés optiques, il existe une propriété méconnue, mais originale, reposant sur des principes d'optique non linéaire, la limitation optique, où le système limiteur est une suspension de nanotubes de carbone.

Un système limiteur optique, initialement transparent, est capable de stopper une impulsion laser en réduisant sa transmission. La transparence du système autorise l'observation à travers lui lorsque l'environnement lumineux est inoffensif. Au contraire, la transmission du système chute lorsque l'environnement lumineux devient plus intense, comme dans le cas d'une impulsion laser. Le système limiteur optique devient opaque, bloquant le faisceau laser, et protégeant le capteur ou l'œil situé en aval. Aujourd'hui, la sécurité d'emploi des systèmes lasers pose un véritable problème, que ce soit dans les domaines civil ou militaire. La limitation optique est un moyen de réponse à ce risque laser, protégeant l'œil ou le capteur optronique d'un accident laser sans entraver sa capacité de perception.

Il se trouve que les suspensions de nanotubes de carbone présentent de bonnes performances en limitation optique. Ce sont donc des candidats sérieux pour la réalisation de protections contre le risque laser, répondant à un besoin réel. Cette thèse est consacrée à l'étude des nanotubes de carbone en tant que systèmes limiteurs optiques. Deux objectifs ont été fixés. Le premier objectif est académique, et vise à étudier les corrélations entre les propriétés des nanotubes, en particulier leur structure et leurs propriétés électroniques, et les propriétés de limitation optique des suspensions. Le second objectif répond à un besoin plus opérationnel, et vise à améliorer les propriétés de limitation optique des nanotubes, de façon à obtenir des matériaux efficaces pour la protection de l'œil et des instruments optiques sur de larges gammes temporelles et spectrales.

Ce manuscrit est composé de trois parties. La première partie fait le point sur la bibliographie. Le chapitre 1 est consacré aux nanotubes de carbone. La structure des nanotubes est comparée à la structure des autres formes de carbone, que ce soit les formes traditionnelles, ou les nouvelles formes récemment apparues. Les différentes techniques de synthèse sont brièvement passées en revue, avant d'évoquer les principales méthodes de fonctionnalisation des nanotubes. Nous discuterons également des propriétés électroniques, thermiques et optiques, des nanotubes de carbone monofeuillets. Ensuite, le second chapitre est consacré à la limitation optique. Un point est fait sur le risque laser, avant de poser la problématique de la vulnérabilité des capteurs. Les diverses protections existantes sont ensuite présentées, ainsi que les différents mécanismes de limitation optique. Une attention particulière est portée à l'explication du

mécanisme de diffusion non linéaire par les suspensions de nanotubes de carbone.

La seconde partie de ce manuscrit présente les techniques et les matériaux utilisés au cours de ce travail. Nous avons attaché beaucoup d'importance à la caractérisation détaillée des échantillons utilisés afin de pouvoir corrélérer les propriétés des nanotubes et leurs performances en limitation optique. Le chapitre 3 présente les techniques expérimentales mises en œuvre lors de ce travail de thèse. Les techniques d'analyse structurale sont présentées en premier, en insistant sur l'intérêt de chaque technique pour l'étude des nanotubes de carbone. La présentation des dispositifs expérimentaux optiques vient ensuite. Les informations apportées par chaque montage optique sont soulignées. Nous insistons sur les comparaisons qu'il est possible de faire, ou de ne pas faire, entre les mesures réalisées sur ces divers dispositifs. Le chapitre 4 présente de manière détaillée les échantillons de nanotubes de carbone utilisés tout au long de la thèse. Une caractérisation structurale complète, corrélant les diverses techniques entre elles, est menée sur les poudres. Enfin, un point est fait sur les techniques de mise en suspension des nanotubes, sous forme de fagots ou de nanotubes individualisés.

La troisième partie de ce manuscrit présente l'ensemble des résultats expérimentaux et leurs interprétations. Le chapitre 5 expose les études réalisées sur les suspensions de nanotubes, et notamment celles contenant des nanotubes individualisés. Les résultats des études de photoluminescence et de microscopie électronique permettent de mettre en évidence l'exfoliation. Une étude Raman complète est ensuite menée sur ces suspensions, où l'on s'intéressera en particulier à l'effet de l'environnement et de l'exfoliation sur les spectres. Le chapitre 6 regroupe tous les résultats de limitation optique. Une sélection de résultats préliminaires est présentée en début de chapitre. La corrélation entre la structure des nanotubes et les propriétés de limitation optique fait l'objet d'une seconde partie. La troisième partie présente les effets de la structure électronique des nanotubes sur les propriétés de limitation optique. L'amélioration des performances en combinant les nanotubes et un autre limiteur optique, les absorbeurs à deux photons (A2P), fait l'objet d'une quatrième partie. Enfin, nous démontrerons en fin de chapitre l'efficacité opérationnelle du concept de combinaison nanotube / A2P pour la protection de l'œil contre le risque laser dans le domaine nanoseconde.

Première partie

Où le lecteur découvre la Bibliographie

Chapitre 1

Nanotubes de carbone

1.1 Bestiaire des structures carbonées

Élément fondamental de la vie, le carbone est un atome surprenant, capable de se lier d'une manière variée à un grand nombre d'atomes différents, ce qui lui permet d'offrir des possibilités de synthèse fascinantes. Il doit cette versatilité à sa structure électronique particulière [$1s^2 2s^2 2p^2$]. Ses orbitales atomiques sont capables de s'hybrider avec d'autres atomes, de carbone ou des hétéroatomes, pour former des orbitales moléculaires de type sp^1 , sp^2 ou sp^3 , ce qui confère au carbone un caractère bi-, tri- ou tétra-valent. Il est donc possible de rencontrer des structures carbonées monodimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. La seule forme thermodynamiquement stable du carbone est le graphite hexagonal. Les autres formes allotropiques du carbone sont métastables dans les conditions normales de température et de pression.

Ce bestiaire s'ouvre par la présentation des formes traditionnelles du carbone, telles que les graphites, diamants, carbones mal organisés et les carbynes. Il continue par la présentation des *nouvelles* formes du carbone, récemment découvertes. Nous rencontrerons la famille des fullerènes, les nanotubes multifeuillets, les nanotubes monofeuillets ainsi que les "petit-pois".

1.1.1 Formes "traditionnelles" du carbone

1.1.1.1 Graphites

Le graphite présente une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet, ou plan de graphène, est constitué d'atomes de carbone en état d'hybridation sp^2 , formant un réseau hexagonal de paramètre de maille 0,246 nm, la longueur de la liaison C-C étant de 0,142 nm. Il existe deux façons d'empiler les plans de graphène sur eux-mêmes, résultant en deux formes cristallines différentes de graphite.

La forme cristalline stable est le graphite hexagonal [8]. Les plans de graphène sont empilés selon la séquence ABAB, les plans A et B étant décalés d'une longueur de liaison. La distance inter-feuillets est de 0,335 nm (cf. Fig. 1.1).

L'autre forme cristalline possible du graphite est le graphite rhomboédrique, phase métastable du graphite hexagonal. Les plans de graphène sont empilés selon la séquence ABCABC, chaque plan étant décalé d'une longueur de liaison par rapport au plan précédent. La distance inter-feuillets est toujours de 0,335 nm.

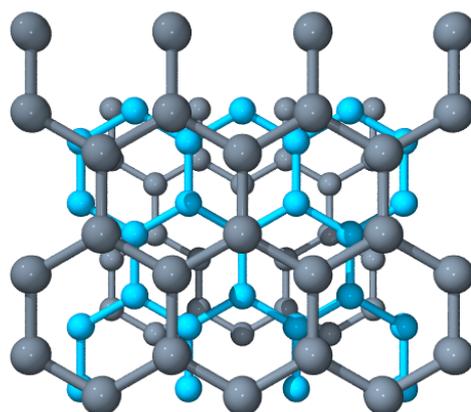


FIG. 1.1: Graphite hexagonal : Empilement ABAB

Le graphite se rencontre rarement sous la forme d'un monocristal, bien que la croissance de monocristaux macroscopiques soit possible. Le graphite courant, celui des mines de crayon, est un polycristal, constitué de cristallites de graphite hexagonal aléatoirement orientés. Certaines fibres de carbone possèdent une structure plus proche d'un monocristal de graphite hexagonal. C'est le cas du carbone HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), obtenu par pyrolyse des fibres de carbone VGCF (Vapor Growth Carbon Fiber). Dans ce cas, les cristallites de graphite hexagonal s'orientent de manière à ce que tous les plans de graphène soient dans l'axe de la fibre.

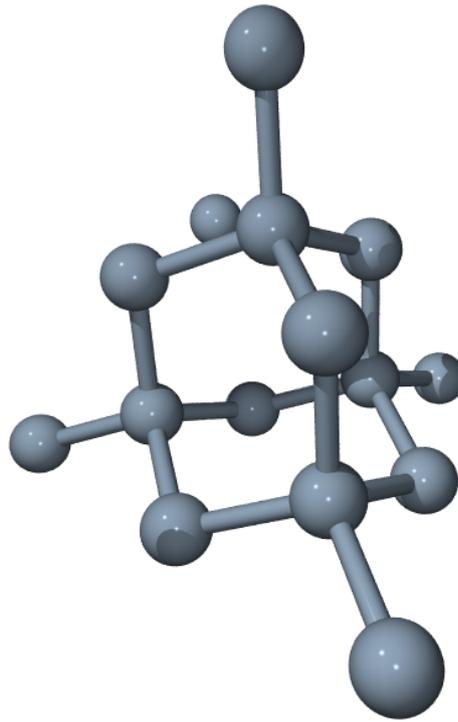
1.1.1.2 Diamants

Le diamant, bien connu des joailliers, est une forme allotropique tridimensionnelle du carbone. Dans le diamant, les atomes de carbone sont en état d'hybridation sp^3 , et donc tétravalents. Il existe plusieurs structures cristallines de diamant [9], comme le diamant hexagonal ou la Lonsdaléite, mais la structure la plus courante est de loin le diamant cubique. La maille de cette structure est de type cubique faces centrées, avec un paramètre de maille de 0,356 nm, et une distance interatomique de 0,154 nm (cf. Fig. 1.2).

Il est intéressant de noter que, n'en déplaise à Ian Fleming [10], les diamants ne sont pas éternels : le diamant cubique est une phase métastable du graphite, et n'est donc pas un placement d'avenir ! Il suffit d'attendre un certain temps, certes long, pour voir se transformer ses bijoux en vulgaires mines de crayon...

1.1.1.3 Carbones "mal organisés"

Le carbone ne présente pas toujours une organisation cristalline. Des formes de carbone mal organisées peuvent exister. C'est notamment le cas du carbone amorphe. Il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone, présentant des états d'hybridation sp^2 et sp^3 . A l'état naturel, le carbone amorphe est rare. Il faut aller le chercher dans les particules présentes dans les couches extérieures de l'atmosphère des étoiles froides, appelées *poussières d'étoiles*. Et encore, le carbone amorphe n'est présent que dans les poussières d'étoiles carbonées, étoiles particulières à la composition chimique anormale, où le carbone est en quantité supérieure

FIG. 1.2: *Structure du diamant cubique*

à l'oxygène. Plus proche de nous, le carbone amorphe est synthétisé sous forme de couches minces, obtenues généralement par dépôt plasma. Il sert de revêtement apportant une tenue mécanique supplémentaire à des pièces industrielles. Dans ce cas, le carbone amorphe n'est jamais pur, mais légèrement hydrogéné. Notons qu'il est facile de synthétiser du carbone amorphe en laboratoire, en pyrolysant du sucre purifié à 900 °C, en l'absence d'air.

Le graphite peut également se rencontrer sous une forme partiellement organisée. Le désordre structural est créé par des défauts d'empilement des plans de graphène, ce qui éloigne la structure de ce graphite des formes ordonnées vues précédemment, en perdant l'ordre orientational et en augmentant la distance inter-feuillets. Pour le différencier des graphites hexagonal et rhomboédrique, on parle de graphite turbostratique.

Le noir de carbone, utilisé notamment dans l'encre de chine, ou dans les suspensions de noir de carbone (*Carbon Black Suspensions* : CBS), est une autre forme de carbone mal organisée. Il est constitué de nanoparticules sphériques carbonées. Ces particules sont constituées de cristallites, de deux à trois plans réticulaires d'épaisseur, d'une structure similaire à celle du graphite. Les cristallites sont liées entre eux par des atomes de carbone non engagés dans les plans cristallins, et formant une phase amorphe. Notons que le carbone amorphe est souvent majoritaire.

1.1.1.4 Carbynes

Les carbynes sont des formes monodimensionnelles de carbone, présentant des analogies avec la structure d'une chaîne de polymère. Dans les carbynes, tous les atomes de carbone sont dans un état d'hybridation sp^1 , et liés à deux voisins [11]. Il existe deux structures différentes

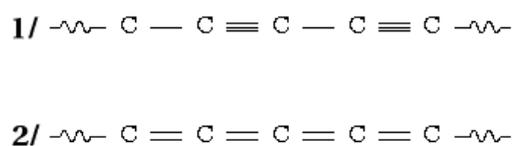


FIG. 1.3: Carbynes. 1 : Type polyynes. 2 : Type cumulène

de carbynes (cf. Fig. 1.3) :

1. Structure de type polyynes, alternant entre les liaisons triples et les liaisons simples.
2. Structure de type cumulène, possédant une succession de doubles liaisons d'égale longueur.

Ces deux carbynes cristallisent dans une structure de type hexagonal. Les carbynes sont des phases délicates à synthétiser, du fait de leur métastabilité importante.

1.1.2 Nouvelles formes du carbone

1.1.2.1 Fullerènes et dérivés

L'élément principal du graphite, et également point de départ pour la construction *par l'esprit* de nouvelles nanostructures carbonées, est le plan de graphène, que l'on peut se représenter comme une feuille plane pavée d'hexagones. Il est possible de briser virtuellement la planéité de la feuille de graphène en insérant des défauts dans la structure, de type pentagone ou heptagone [12]. L'ajout d'un pentagone dans un plan d'hexagones crée une courbure positive. L'ajout d'un heptagone créera, dans le même plan, une courbure négative. La courbure créée par chaque type de défaut s'annule, et une feuille de graphène dans laquelle on aurait inséré un pentagone et un heptagone resterait globalement plane.

Au 18^e siècle, Leonhard Euler s'intéressa aux polyèdres d'Archimède (287-212 av J.C.). Il compléta et généralisa ces travaux sous la forme d'un théorème, le théorème de Descartes-Euler, plus connu sous le nom de *règles d'Euler*. Les règles d'Euler démontrent qu'il est possible de fermer géométriquement n'importe quelle structure contenant des pentagones et des hexagones avec uniquement douze pentagones, pour un nombre quelconque d'hexagones. Ces assemblages géométriques sont longtemps restés des vues de l'esprit, jusqu'à ce que l'on identifie une forme de matière obéissant aux règles du mathématicien Euler.

En voulant identifier les espèces carbonées présentes dans l'espace interstellaire, Curl, Kroto et Smalley vaporisaient des cibles en graphite avec un laser pulsé, dans un plasma chaud. En 1985, ils réussirent à isoler une forme majoritaire constituée de 60 atomes de carbone [13]. Cette molécule, refermée sur elle-même comme une cage, a la forme d'un icosaèdre tronqué dont tous les sommets sont occupés par des atomes de carbone. Sa structure obéit à la règle d'Euler, étant constituée de 12 pentagones et 20 hexagones (cf. Fig. 1.4). Cette nouvelle molécule de 60 atomes de carbone, ou C_{60} , a été appelée buckminsterfullerène, par analogie avec les dômes géodésiques de l'architecte R. Buckminster Fuller. Depuis, le nom a évolué, et on se réfère à cette molécule en tant que fullerène, ou plus simplement, C_{60} .

Le fullerène C_{60} est le représentant le plus connu de la famille des fullerènes, molécules "cages" de plus de 60 atomes de carbone. Les fullerènes doivent tous obéir à la règle de stabilité

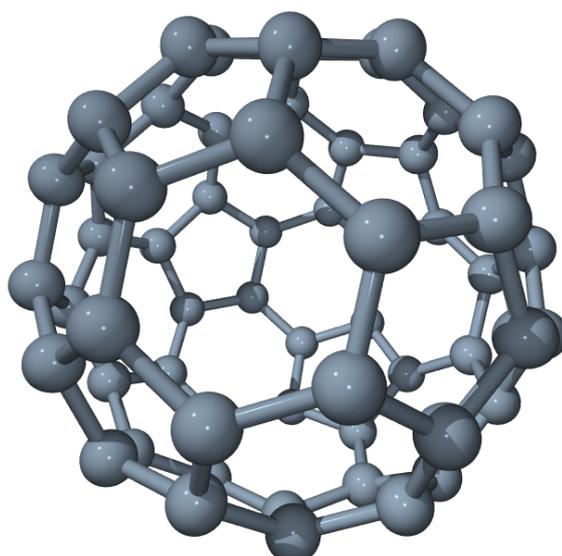


FIG. 1.4: Fullerène C_{60} . Notons la présence des 12 pentagones servant à fermer la structure.

d'Euler, mais des conditions de stabilité chimique supplémentaires font que toutes les structures géométriquement possibles n'existent pas. Les fullerènes les plus connus sont les C_{60} et C_{70} , mais il existe également les C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} ...

Dans le plan de graphène initial, les atomes de carbone sont dans un état d'hybridation sp^2 . La forte courbure nécessaire pour fermer le plan de graphène et obtenir un fullerène provoque un phénomène de ré-hybridation, c'est à dire que le caractère s dans les orbitales π croit proportionnellement à la courbure [14]. Les atomes de carbone des fullerènes sont donc dans un état hybride sp^2 / sp^3 .

Depuis leur synthèse initiale par ablation laser, les moyens de production de fullerènes ont progressé. En 1990, Krätschmer réussit la première synthèse à grande échelle de fullerènes par la sublimation d'une électrode en graphite par arc électrique [15]. Aujourd'hui, des méthodes de synthèse du C_{60} par voie organique existent, ouvrant la voie à une production de masse des fullerènes [16].

1.1.2.2 Nanotubes Multifeuillets

La découverte des fullerènes en 1985 créa un véritable engouement pour la recherche et la caractérisation de nouvelles nanostructures carbonées. C'est ainsi que l'attention du monde scientifique s'est (re)tournée vers les fibres graphitiques, synthétisées depuis plusieurs dizaines d'années [17]. Entretemps, les techniques de caractérisation, et notamment la microscopie électronique, avaient beaucoup progressé. Ces nouvelles techniques permirent à Sumio Iijima de mettre en évidence en 1991 [18], dans le produit d'évaporation du graphite par arc électrique, des nanostructures graphitiques unidimensionnelles, baptisées nanotubes multifeuillets (Multi Wall NanoTube, MWNT).

Ces nanotubes multifeuillets sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres (cf. Fig. 1.5). Cette structure est appelée communément *poupée russe*, par analogie avec le jeu de poupées qui s'em-

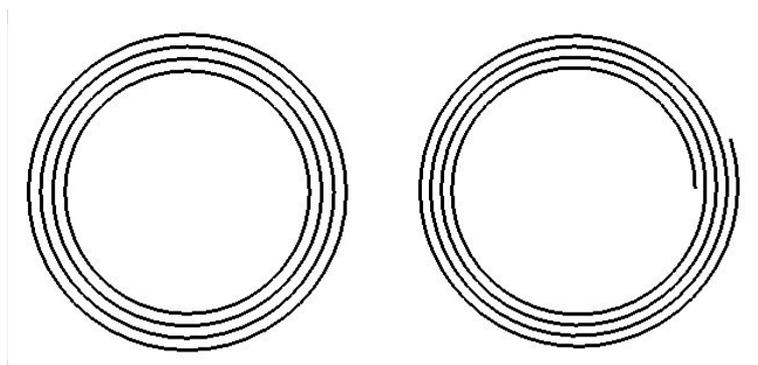


FIG. 1.5: Structures possibles des MWNT. Gauche : type poupée russe. Droite : type rouleau de parchemin

boîtent les unes dans les autres. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multifeuillet est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multifeuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre.

La façon dont les différentes couches graphitiques des nanotubes multifeuillets s'empilent est *a priori* aléatoire. Il n'a pas été mis en évidence un empilement selon des règles préférentielles entre les différents feuillets. La distance moyenne inter-feuillets est de 0,344 nm, ce qui rapproche sa structure de celle du graphite turbostratique (cf. page 9). Il est à noter que la distance inter-feuillets pour les premières couches est supérieure à la valeur moyenne [19].

La structure des nanotubes multifeuillets de type *poupée russe* décrite précédemment est communément admise, mais ce n'est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales [20] laissent envisager que les nanotubes multifeuillets aient une structure de type *rouleau de parchemin* (cf. Fig. 1.5). D'autres études [21] suggèrent, surtout dans le cas des gros nanotubes, que les deux types de structure coexistent au sein des tubes multifeuillets, les tubes de petit diamètre, au centre, présentant une structure de type *poupée russe*, tandis que les tubes extérieurs présentent une structure plus défectueuse de type *rouleau de parchemin*. Enfin, une étude récente [22] montre que la structure de type *poupée russe* est la plus fréquemment rencontrée, les nanotubes ne croissant selon le type *parchemin* que dans des conditions particulières.

1.1.2.3 Nanotubes Monofeuillets

Les nanotubes de carbone monofeuillets (Single Wall NanoTube, SWNT) ont été découverts en parallèle par Béthune [23] et Iijima [24] en 1993. Intéressons-nous donc à la structure de ces fascinants objets, sujets principaux de ce travail de thèse.

Un nanotube monofeuillet se construit par la pensée en enroulant une feuille de graphène sur elle-même, de manière à former un cylindre unique. Nous obtenons alors un nano-objet unidimensionnel. Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation sp^2 (du moins pour les nanotubes classiques, le cas des tubes de petits diamètres étant particulier). Le nanotube idéal ainsi formé présente deux extrémités, qui peuvent être fermées par deux dômes, comme des demi-fullerènes, mais pouvant comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel.

L'enroulement de la feuille de graphène va définir une fois pour toutes la structure et les pro-

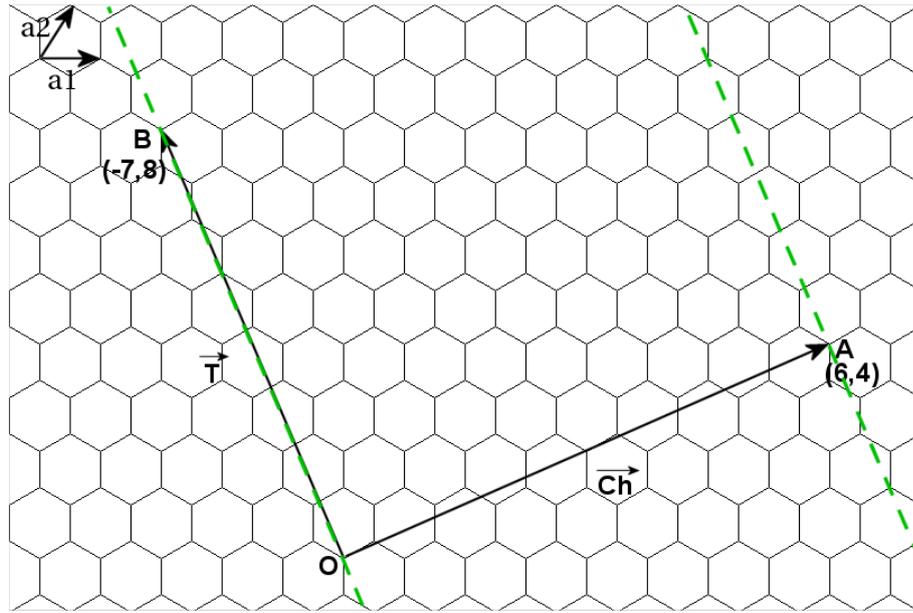


FIG. 1.6: Plan de graphène : création d'un tube (6,4)

priétés du nanotube formé. Imaginons un instant une feuille de graphène (cf. Fig. 1.6). Repérons un atome de carbone sur cette feuille, et notons-le O. Il est possible de former un nanotube monofeuillet en faisant correspondre l'atome O avec un autre atome A en enroulant la feuille de graphène, de manière à former un cylindre. La surface déroulée de ce cylindre est délimitée par les deux lignes pointillées. Notons que l'axe du cylindre est perpendiculaire au vecteur \overrightarrow{OA} . Le vecteur \overrightarrow{OA} est appelé vecteur chiral, et noté \overrightarrow{Ch} . Un autre vecteur important pour la structure du nanotube est le vecteur de translation \overrightarrow{T} , colinéaire à l'axe du nanotube, qui joint deux atomes de carbone équivalents. Les vecteurs \overrightarrow{Ch} et \overrightarrow{T} définissent la maille du nanotube de carbone monofeuillet.

Le vecteur \overrightarrow{Ch} est une combinaison linéaire des vecteurs de base du graphène \vec{a}_1 et \vec{a}_2 :

$$\overrightarrow{Ch} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2,$$

où (n,m) est un couple de nombres entiers. Ce couple (n,m) définit entièrement la structure du nanotube.

Il existe deux bases possibles pour définir des coordonnées sur un plan hexagonal comme le graphène. L'angle entre les vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 peut être de 60° ou de 120° . Hamada [25] a utilisé une base de 120° pour définir les coordonnées des nanotubes, tandis que Dunlap [26] a utilisé une base de 60° . La notation à deux indices retenue aujourd'hui utilise la base de 60° de Dunlap, mais est appelée, abusivement, *relation de Hamada*.

L'angle θ entre \overrightarrow{Ch} et le vecteur de base \vec{a}_1 est appelé angle chiral. Les nanotubes se divisent en deux familles : les nanotubes chiraux, et les nanotubes non chiraux. Les nanotubes non chiraux possèdent une symétrie miroir, ce qui n'est pas le cas des nanotubes chiraux. Les hexagones dessinent une hélice sur la surface du nanotube (cf. Fig. 1.7). Certains auteurs ont proposé de classer les nanotubes suivant leur hélicité.

Il existe trois hélicités différentes :

- $\theta = 0^\circ$ (n=0 ou m=0), le nanotube est non chiral, de type zigzag,

- $\theta = 30^\circ$ ($n=m$), le nanotube est non chiral, de type chaise,
- $\theta \neq 0^\circ$ et 30° , le nanotube est chiral.

Le nom des deux types de nanotubes non chiraux (chaise et zigzag) provient de la forme dessinée par une couronne d'atomes du nanotube (cf. Fig. 1.7 et Fig. 1.8).

Il existe un certain nombre de relations permettant de calculer diamètre, hélicité, etc... à partir de la seule connaissance du couple (n,m) [27] :

- Vecteur \vec{Ch} :

$$\|\vec{Ch}\| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}.$$

- Diamètre du nanotube :

$$d_t = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} = a_{C-C} \frac{\sqrt{3}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}.$$

- Angle chiral :

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} = \arccos \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}.$$

- Longueur de la maille élémentaire :

$$L = a_{C-C} \frac{3\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{d_R} / d_R = PGCD(2m + n, 2n + m).$$

- Nombre d'atomes par maille :

$$N = 4 \frac{n^2 + m^2 + nm}{d_R},$$

où a est le paramètre de maille de la feuille de graphène (2,49 Å) et a_{C-C} la longueur de la liaison carbone carbone (1,42 Å).

La structure des nanotubes monofeuillets précédemment décrite ne s'intéresse au nanotube que sous forme isolée. Les techniques de synthèse actuelles ne permettent généralement pas d'obtenir de tels nanotubes isolés. Les nanotubes monofeuillets produits présentent un arrangement bidimensionnel hexagonal compact sous forme de nanocristaux couramment appelés faisceaux (cf. Fig. 1.9). La maille est de type hexagonal, la distance séparant deux nanotubes étant légèrement inférieure à la distance inter-feuillets dans le graphite qui est de 0,335 nm. La taille de ces faisceaux (ou fagots) est variable : ils peuvent contenir d'une dizaine à quelques centaines de tubes, pour des diamètres variant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Généralement, la dispersion de diamètre des nanotubes à l'intérieur d'un même fagot est faible ; tous les nanotubes composant le fagot croissent dans les mêmes conditions de synthèse.

1.1.2.4 Petit-pois (peapods)

La synthèse de nanotubes monofeuillets nécessitant l'usage de catalyseurs (cf. Synthèse page 16), il est assez fréquent de trouver des nanotubes dont le canal interne est rempli par divers composés métalliques ou carbures. Une revue [28] récente s'intéresse au remplissage des nanotubes monofeuillets.

L'insertion de fullerènes, notamment le C_{60} , à l'intérieur des nanotubes monofeuillets est également possible [29]. Cette nouvelle classe de nanostructures a pris le nom de *peapods* (ou

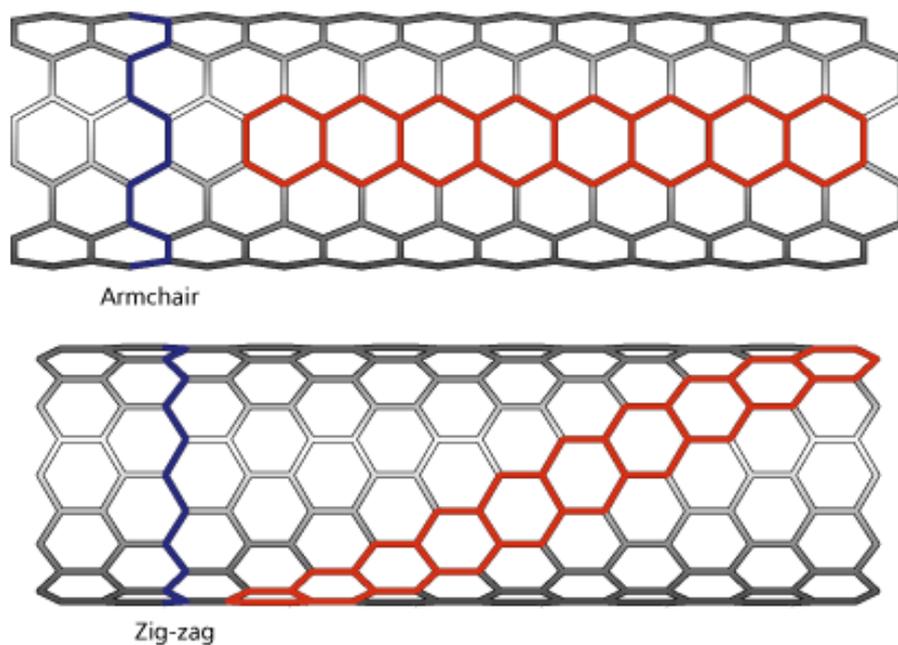


FIG. 1.7: Exemple d'hélices dessinées à la surface des nanotubes.

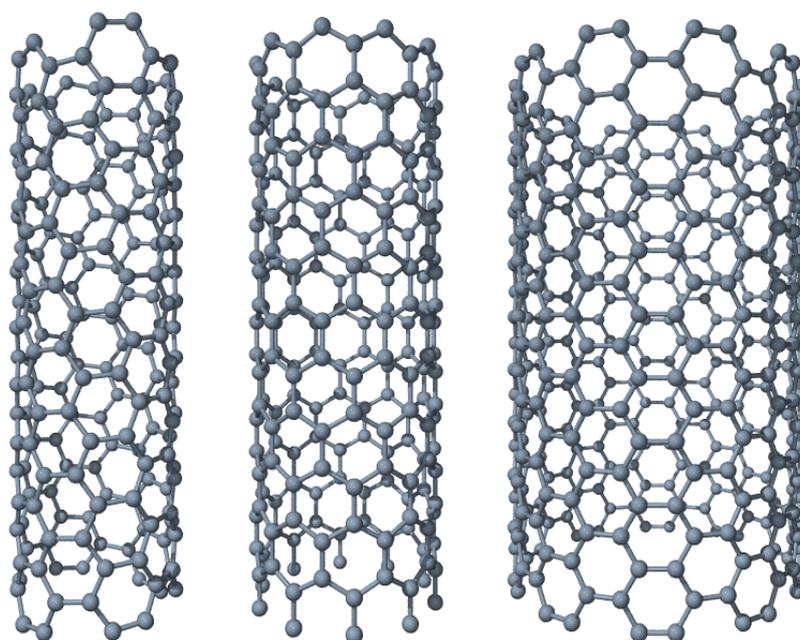


FIG. 1.8: Nanotubes de carbone monofeuillet. Gauche : Nanotube chiral (6,4). Centre : Nanotube (10,0) zig-zag (notez la découpe transversale du tube en forme de zig-zag). Droite : Nanotube (10,10) chaise (notez la découpe transversale du tube en forme de chaise). Tous les nanotubes sont représentés à l'échelle (1 nm = 3,2 cm).

petit-pois, dans la langue de Molière). L'analogie est simple : les C_{60} représentent les pois, tandis que l'enveloppe du nanotube joue le rôle de la cosse. Une représentation de la structure est présentée sur la figure 1.10.

Bien que les premiers échantillons disponibles ne furent que très partiellement remplis en fullerènes, les techniques d'obtention ont évolué, et il est désormais possible de préparer des peapods avec de très bons taux de remplissage.

1.2 Synthèse de nanotubes monofeuillets

Les premiers nanotubes furent sans conteste synthétisés il y a 400 000 ans, lors de la maîtrise du feu par *Homo Erectus*. En effet, le silex utilisé à cette époque pour produire des étincelles servant à allumer un feu produisait également des particules carbonées, contenant entre autres des nanotubes en quantités infinitésimales. Malheureusement pour l'avancée de la science, notre ancêtre ne possédait pas les moyens de caractérisation lui permettant de prendre conscience de sa découverte. Depuis cette époque, les techniques de production de nanotubes ont beaucoup évolué, et il est désormais possible de synthétiser en quantité des nanotubes de grande pureté. Nous ne présenterons dans ce manuscrit que les techniques utilisées pour produire les nanotubes que nous avons étudiés. Il existe beaucoup d'autres techniques, plus ou moins exotiques, comme la synthèse par énergie solaire [30, 31], la décomposition catalytique d'hydrocarbures [32], l'électrolyse [33], la pyrolyse [34], la synthèse sous flamme [35], la sublimation du graphite [36], etc. . .

1.2.1 Méthodes de production

1.2.1.1 Arc électrique

La technique de l'arc électrique est un procédé de synthèse *haute température*. C'est cette technique qui permis de synthétiser les fullerènes en grande quantité [15], et de produire les premiers nanotubes multifeuillets identifiés par S. Iijima [18].

Cette technique est basée sur l'évaporation du graphite par un arc électrique, amorcé entre deux électrodes en graphite. Un plasma chaud (environ 6000 K) est formé et maintenu entre ces deux électrodes, l'anode étant progressivement sublimée. Les espèces carbonées sublimées dans le plasma vont se recombinaer à l'extérieur, et les produits formés vont se déposer sur les parois du réacteur. Les conditions de température à l'intérieur de l'enceinte sont très importantes pour la qualité et la quantité des nanotubes formés. La température est contrôlée en utilisant un gaz inerte (He, Ar. . .) à une certaine pression. Un collecteur refroidi par eau peut également être utilisé, suivant la géométrie du réacteur employé.

La synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets nécessite l'emploi d'une anode en graphite contenant également des catalyseurs métalliques. Ces catalyseurs vont être sublimés avec le graphite lors de la création du plasma, et ils vont permettre aux fagots de nanotubes de croître [23, 24]. Les catalyseurs les plus employés sont Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Rh, Y, La, Lu. . . A l'issue de la synthèse, la proportion la plus importante de nanotubes monofeuillets se retrouve dans une zone appelée *collerette*, autour de la cathode, qui présente un aspect spongieux.

Notons qu'en 1997, C. Journet *et al.* améliorèrent la technique de l'arc électrique en employant un mélange de catalyseur Ni/Y [37, 38]. Ceci permit d'obtenir des rendements de synthèse élevés, ce qui ouvrit la voie à la production *de masse* des nanotubes monofeuillets. Au-

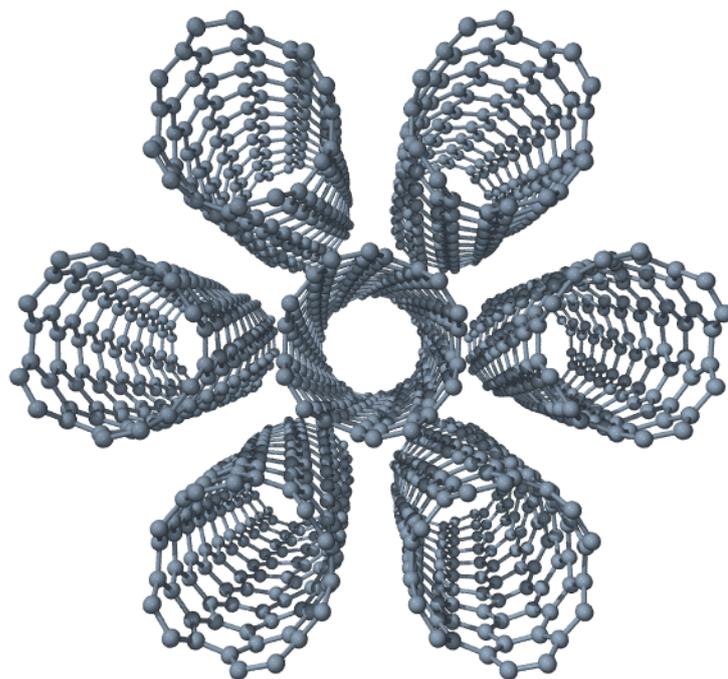


FIG. 1.9: Schéma d'un nanocristal de 7 nanotubes (6,4). On remarque l'arrangement bidimensionnel hexagonal compact des nanotubes.

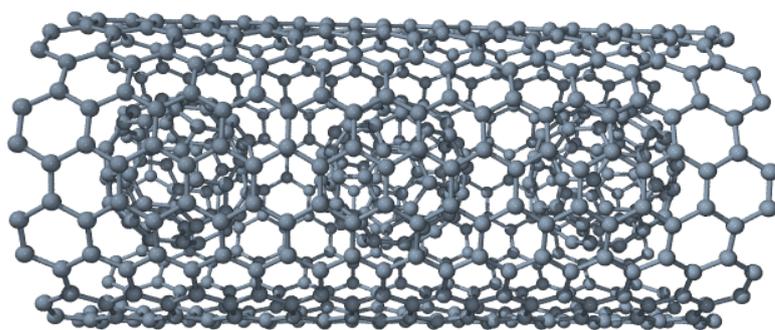


FIG. 1.10: Représentation d'un peapod (10,10)@C₆₀ avec 3 fullerènes insérés.

aujourd'hui, un certain nombre de sociétés (Nanoledge [39] et MER Inc. [40], entre autres) commercialisent des nanotubes produits par cette technique.

1.2.1.2 Ablation Laser

La technique de synthèse par ablation laser est la méthode qui a permis à Kroto et Smalley de découvrir les fullerènes en 1985 [13]. Cette technique repose sur l'évaporation d'un disque de graphite par irradiation laser, la cible étant placée dans un four à 1200 °C [41]. Le laser employé est un laser Nd :YAG impulsionnel nanoseconde. Sous l'effet de l'irradiation, la température de la cible atteint localement 4000 K. Pour assurer une sublimation homogène, la cible est en rotation à l'intérieur de l'enceinte, afin que le faisceau laser balaye sa surface. Deux impulsions lasers successives sont employées pour améliorer le rendement de synthèse. La première impulsion utilise l'harmonique deux du Nd :YAG (532 nm), tandis que la seconde utilise le fondamental (1064 nm). La seconde impulsion permet d'augmenter la dissociation des agrégats de carbone formés par la première impulsion. Un flux de gaz inerte (Ar) permet d'évacuer les produits formés, qui sont récoltés sur un collecteur en cuivre refroidi à l'eau. Comme dans le cas de la synthèse par arc électrique, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur métallique mélangé à la cible en graphite pour former des nanotubes monofeuillets.

Cette technique est complexe dans sa mise en œuvre, car elle repose sur l'utilisation de deux impulsions lasers successives de fréquences différentes. Une méthode de synthèse par ablation laser plus simple, a également été développée [42]. Cette méthode utilise un laser CO_2 continu émettant à 10,6 μm , à température ambiante.

1.2.1.3 Décomposition catalytique : HiPCO

Le procédé HiPCO (High Pressure dismutation of CO : décomposition sous haute pression de CO) a été développé par le groupe de R. Smalley [43]. Ce procédé fait partie de la famille des procédés de décomposition catalytique à moyenne température.

Un flux continu de pentacarbonyle de fer ($Fe(CO)_5$) et de monoxyde de carbone (CO) est introduit sous une pression de 10 atm dans une enceinte chauffée à 1200 °C. L'originalité du procédé tient au fait que le catalyseur, nécessaire à la croissance des tubes monofeuillets, est formé *in situ* par la décomposition du gaz précurseur. De surcroît, le monoxyde de carbone utilisé comme source de carbone pour la croissance des tubes ne se pyrolyse pas à 1200 °C, ce qui permet d'obtenir des nanotubes de carbone monofeuillets exempts de toute impureté graphitique.

Les nanotubes formés par cette technique sont assez originaux. Ils présentent une large distribution de diamètres (dont des nanotubes très petits), mais contiennent beaucoup de catalyseur résiduel. Un point est fait sur la caractérisation des tubes HiPCO (ainsi que les autres...) au chapitre 4.2 page 75. Notons enfin que cette technique permet la synthèse à grande échelle de nanotubes monofeuillets. Le procédé de fabrication est à flux continu, ce qui est très positif pour une industrialisation. D'ailleurs, une société commerciale (Carbon Nanotech Inc [44]) propose des nanotubes synthétisés par cette technique.

1.2.2 Fonctionnalisation

A l'issue de la synthèse, le produit *brut* formé comporte généralement un mélange de plusieurs nanotubes de diamètres et d'hélicités différentes, ainsi que diverses impuretés carbonées ou métalliques. Il est nécessaire de disposer, pour les éventuelles applications futures, de nanotubes les plus purs et les plus uniformes possibles. La fonctionnalisation des nanotubes fait partie des réponses du chimiste à cette question. La chimie des SWNTs est riche : elle permet d'*exfolier* les nanotubes, de les rendre solubles dans les solvants organiques ou encore de les doter de fonctionnalités nouvelles pour réaliser des matériaux hybrides. Nous allons présenter dans cette section un panorama, loin d'être exhaustif, des principales méthodes de fonctionnalisation existantes (voir par exemple [45] pour une revue sur la fonctionnalisation des nanotubes).

Les nanotubes synthétisés par les techniques actuelles sont très loins du nanotube idéal représenté sur toutes les images de synthèse. Les nanotubes comportent de nombreux défauts, à la fois aux extrémités des tubes et sur leurs parois. Ces défauts peuvent être de plusieurs types. Nous pouvons tout d'abord rencontrer l'inclusion d'un pentagone ou d'un heptagone dans le réseau hexagonal. Ces inclusions vont induire des courbures dans la structure du nanotube, ce qui peut se traduire par une modification des propriétés électroniques, un changement de diamètre, voire une jonction avec un autre tube. Il est également fréquent de rencontrer des défauts ponctuels à la surface du nanotube, où un atome de carbone est en état d'hybridation sp^3 . La quatrième liaison porte généralement un atome d'hydrogène ou une fonction alcool (-OH). Le nanotube peut également être endommagé par un traitement oxydant, ce qui laisse un trou dans sa paroi. Le trou peut être plus ou moins gros, les atomes de carbone environnants étant généralement porteurs d'une fonction carboxylique (-COOH). Enfin, les extrémités des nanotubes ne sont pas non plus exemptes de défauts. Il est illusoire de se représenter la terminaison des tubes par des calottes sphériques en forme de demi-fullerènes parfaits. Le plus souvent les extrémités des tubes sont fermées par des particules de catalyseurs, le moindre traitement de purification conduisant à l'ouverture des extrémités. Dans ce cas, les extrémités sont porteuses de nombreuses fonctions carboxyliques, qui peuvent servir de point de greffage pour des molécules fonctionnalisantes.

Fonctionnalisation des défauts ponctuels

Ce type de fonctionnalisation utilise les groupes -COOH déjà présents sur la surface et les extrémités des nanotubes. Il est possible de faire subir au préalable une oxydation supplémentaire au nanotube pour générer plus de fonctions -COOH.

Les acides carboxyliques sont des groupements réactifs qui peuvent subir des réactions d'estérification ou d'amidation. De longues chaînes alkyles ont été greffées à la surface des nanotubes via cette méthode, afin de les rendre solubles dans des solvants organiques.

Il est envisageable d'utiliser les fonctions carboxyliques comme point d'ancrage pour des molécules d'intérêt afin de doter les tubes de nouvelles propriétés. [46, 47]. Il est important de préciser que les propriétés électroniques des nanotubes fonctionnalisés par ces méthodes demeurent intactes, mais que les tubes sont généralement légèrement raccourcis [48]. Notons que cette méthode a été retenue pour fonctionnaliser nos propres échantillons (cf. Section 4.5).

Fonctionnalisation covalente des parois

Il est également possible de greffer de manière covalente des entités chimiques à la surface des nanotubes, sans recourir aux défauts préexistants. Les nanotubes sont beaucoup plus faiblement réactifs aux réactions d'addition que les fullerènes, du fait de leur plus faible courbure. Pour réaliser un greffage de manière covalente, il est donc nécessaire d'utiliser des espèces très réactives.

Notons que ces méthodes de fonctionnalisation directes sont plus efficaces sur des nanotubes de petits diamètres, comme les tubes HiPCO, du fait de la courbure plus importante de leur plan de graphène [45].

En outre, les nanotubes réagissent notamment bien avec le fluor. Les atomes de fluor ancrés à la surface des tubes peuvent être substitués par des radicaux alkyles. Cette technique possède l'inconvénient de fortement réduire la longueur des nanotubes, surtout lorsqu'ils sont de petit diamètre [49].

Récemment, plusieurs techniques de fonctionnalisation directes, moins agressives, ont été décrites, avec des espèces hautement réactives comme des nitrènes, carbènes, et des radicaux [45, 50]. Les nanotubes ainsi fonctionnalisés sont rendus solubles dans les solvants organiques. Cependant, ce type de fonctionnalisation peut modifier les propriétés électroniques des nanotubes, par exemple dans le cas du carbène, par transfert de charge de la molécule vers le nanotube. Cette possibilité peut se révéler extrêmement intéressante pour les applications des nanotubes.

Enfin, notons que d'une manière générale, la fonctionnalisation covalente des nanotubes entraîne une perturbation relativement importante du réseau de graphène, se traduisant par une disparition des bandes d'absorption liées aux singularités de Van Hove.

Fonctionnalisation non-covalente

A l'opposé de la fonctionnalisation covalente, la fonctionnalisation non-covalente est une méthode beaucoup plus douce permettant d'obtenir des nanotubes fonctionnalisés. Cette méthode consiste à physisorber diverses entités chimiques à la surface des nanotubes.

Il est possible d'utiliser des molécules amphiphiles, comme le sodium dodécylsulfate (SDS) ou le Triton-X 100, aussi appelées surfactants, qui se lient au nanotube par des interactions de Van der Waals. Le nanotube de carbone se retrouve alors à l'intérieur d'une micelle de surfactant, ce qui permet de le disperser dans une phase aqueuse, par exemple.

Une forte interaction se crée entre le nanotube et le surfactant lorsque la partie hydrophobe de la molécule amphiphile contient un groupe aromatique, du fait des interactions de type π -stacking qui se forment avec les parois du nanotube [51]. Dans ce cas, les molécules ne s'organisent plus en micelles, mais s'ancrent fortement à la surface du nanotube. Il est ensuite possible d'utiliser ces *attaches* pour fixer des protéines via des entités qui ont des affinités sélectives pour certaines protéines. Cet effet peut être intéressant pour le développement de bio-capteurs, combinant les propriétés électroniques des nanotubes avec les propriétés de reconnaissance des protéines greffées.

Des interactions non-covalentes très fortes existent également entre les nanotubes et les anilines [52] ou les amines [53], augmentant ainsi la solubilité des nanotubes dans les solvants organiques. La nature exacte de ces interactions est inconnue, mais la formation de complexes de type donneur-accepteur est soupçonnée, puisque la conductivité électrique des tubes est modifiée.

Enfin, notons qu'il est possible de former des complexes supramoléculaires en enroulant des polymères autour des nanotubes. Les propriétés de l'assemblage ainsi formé diffèrent de celles des composants individuels. Ainsi, la fonctionnalisation de tubes monofeuillets avec le poly(*m*-phénylène-*co*-2,5-dioctoxy-*p*-phénylènevinylène) (PmPV) conduit à une amélioration par huit de la conductivité du composite par rapport au polymère seul, sans diminution de ses propriétés de luminescence. Les propriétés optoélectroniques de ce genre de complexe ont été utilisées pour la fabrication de cellules photovoltaïques [54].

1.3 Propriétés électroniques

1.3.1 Structure électronique

Du fait de leur unidimensionnalité, la structure électronique des nanotubes monofeuillets présente plusieurs particularités que nous allons détailler.

La structure de bandes d'un tube monofeuillet, dans le modèle des liaisons fortes, est directement dérivée de la structure de bandes du graphène [27, 55, 56]. Les propriétés électroniques du nanotube sont calculées à partir de celles d'un feuillet de graphène bidimensionnel, mais en rajoutant des conditions périodiques selon $\vec{C}h$, qui vont introduire une quantification selon cet axe. Chaque courbe de dispersion résulte d'une coupe dans la zone de Brillouin du graphite. Notons que cette approche selon le modèle liaisons fortes néglige la courbure du plan de graphène, et donc que cette approche est d'autant plus valable que le diamètre du nanotube considéré est grand.

Les propriétés électroniques des nanotubes monofeuillets dépendent de la façon dont est effectué l'échantillonnage des points \mathbf{K} dans la zone de Brillouin du graphène (cf. Fig. 1.11). Si l'une des lignes de coupe passe par un des points \mathbf{K} , juste à l'endroit où les bandes d'énergie π et π^* du graphite sont dégénérées par symétrie, la courbe de dispersion correspondante passe par zéro. La densité d'états est donc non nulle au niveau de Fermi ; le nanotube monofeuillet possédera alors un caractère métallique. Si au contraire aucune ligne de coupe ne passe par ces points \mathbf{K} , un gap s'ouvre autour du niveau de Fermi, ce qui lui conférera un caractère semi-conducteur. Ainsi, la structure des nanotubes monofeuillets détermine leurs propriétés électroniques, les nanotubes pouvant présenter un caractère métallique ou semi-conducteur.

La condition d'obtention d'une structure de bande métallique est déterminée par le rapport de \vec{YK} sur \vec{K}_1 , \vec{K}_1 étant le vecteur réciproque de $\vec{C}h$, et \vec{YK} le vecteur réciproque du graphite (cf. Fig. 1.11).

\vec{YK} est donné par la relation :

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

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

La figure 1.11 présente un exemple de densité d'états pour un nanotube métallique et semi-conducteur. Nous observons des singularités dans la densité d'états, caractéristiques de la monodimensionnalité des nanotubes, et appelées singularités de Van Hove. La différence d'énergie entre la première paire de singularités est de l'ordre de 0,6 eV pour des nanotubes semi-conducteurs, et de 1,8 eV pour des nanotubes métalliques de 1,4 Å de diamètre [57]. Le modèle

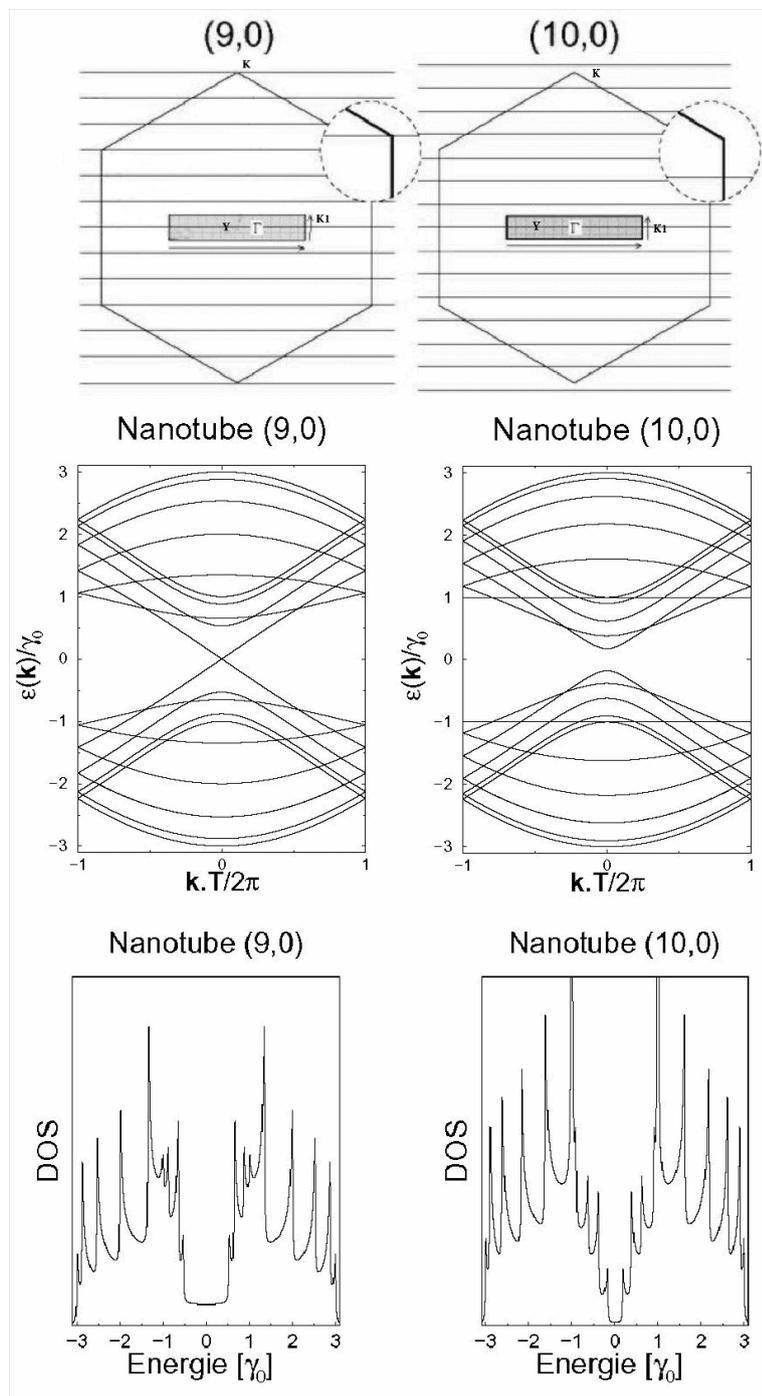


FIG. 1.11: Haut : Lignes de coupe dans la première zone de Brillouin du graphène pour un tube semiconducteur (droite) et métallique (gauche). Milieu : Structure de bande et Bas : Densité d'états de ces mêmes nanotubes. (D'après [56])

liaisons fortes permet de calculer la dépendance du gap des nanotubes semiconducteurs en fonction du diamètre des tubes [27, 55, 56]. L'énergie du gap est donnée en première approximation par la relation :

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

où a_{C-C} est le diamètre du nanotube et γ_0 l'énergie de recouvrement des orbitales (environ 2,9 eV).

Il est possible de calculer de la même manière les énergies de transitions entre toutes les singularités de Van Hove, qui dépendent également du diamètre d_t du nanotube.

Le modèle liaisons fortes ne prend pas en compte la courbure du plan de graphène. Cependant, cette courbure va influencer sur les propriétés électroniques des nanotubes, en provoquant l'ouverture d'un gap secondaire (ou pseudo-gap) dans la structure de tous les nanotubes métalliques et un dédoublement des singularités de van Hove, à l'exception des nanotubes chaises [58]. Pour les puristes, seuls les tubes de type chaise méritent l'appellation *nanotube métallique*. Notons que la valeur de ce pseudo-gap varie en fonction du carré de l'inverse de la courbure, et est inférieure à 0,1 eV.

La courbure du plan de graphène va également diminuer la valeur de l'énergie de recouvrement γ_0 par rapport à sa valeur pour le graphite [59]. Ceci va provoquer une déviation de la loi de dépendance de l'énergie du gap en fonction du diamètre, pour les nanotubes de petit diamètre (< 0,9 nm). Ceci a des conséquences, notamment sur les propriétés vibrationnelles des nanotubes, où le diamètre des petits nanotubes est délicat à déterminer en spectroscopie Raman (cf. section 3.1.5 page 63).

Enfin, l'organisation des nanotubes en fagots peut également provoquer des changements dans leur structure électronique. Ainsi, les interactions tube-tube dans un fagot de *vrais* tubes métalliques (comme des tubes (10,10)) vont induire un pseudo-gap d'environ 0,1 eV au niveau de Fermi [60].

1.3.2 Transport - Nanoélectronique

Nous avons vu précédemment que l'unidimensionalité des nanotubes implique une structure électronique originale. Ceci est également vrai pour leurs propriétés de transport électrique, ce qui a des répercussions importantes dans le domaine de la nano-électronique.

Les états électroniques des nanotubes sont quantifiés. La conséquence de ceci implique que le transport dans un nanotube sera essentiellement celui d'un fil quantique [27, 61], c'est-à-dire que la conduction électrique n'intervient qu'à travers des états électroniques discrets. Un autre aspect intéressant des fils quantiques est la nature balistique du transport dans un nanotube. Ceci signifie que les électrons sont capables de passer le long du nanotube sans être diffusés par des impuretés ou des phonons.

Ces propriétés, couplées avec le caractère métallique et semiconducteur des nanotubes, créent une potentialité immense dans le domaine de la nanoélectronique. En utilisant des nanotubes, il est possible de créer virtuellement des nanocalculateurs ultra-rapides [62]. Malheureusement, il manque encore, pour l'instant, des nanomachines capables de manipuler et d'assembler à volonté les nanotubes... Effectivement, les difficultés techniques de la nanoélectronique sont nombreuses. La difficulté de connexion des nanotubes, la difficulté d'assemblage des nanostructures, la difficulté de séparation des tubes métalliques et semiconducteurs (bien que des

progrès soient enregistrés dans le domaine de la purification [63]), l'influence du milieu extérieur sont autant de barrières technologiques qu'il faudra franchir.

Cependant, des progrès sont enregistrés chaque année. Ainsi, des connexions entre tubes métalliques et semiconducteurs ont été réalisées, permettant de créer des nanodiodes, élément de base de toute nanopuce qui se respecte [64]. Des nanotubes ont également été utilisés pour construire des nanotransistors à effet de champ [65], et il a été récemment montré que des transistors ambipolaires pouvaient être préparés [66]. Ces systèmes présentent des propriétés d'électroluminescence, qui en font de bons candidats pour de futures applications en optoélectronique.

La nanoélectronique en tant que telle est pour l'instant limitée par l'immense saut d'échelle à effectuer pour passer de la création de composants en laboratoire sous microscope à force atomique à la production en série dans une usine.

L'âge de diamant [1] est certainement devant nous ; la route est droite, mais la pente est forte.

1.4 Propriétés thermiques

De même que pour les propriétés électroniques, l'unidimensionnalité des nanotubes laisse espérer des propriétés thermiques originales.

Le diamant présente la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux connus à ce jour (environ $10^3 W m^{-1} K^{-1}$ à 300 K). Le plan de graphène possède une conductivité comparable, mais le graphite présente des propriétés moindres dues à l'anisotropie. La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être grande le long de l'axe du nanotube.

La mesure des propriétés thermiques d'un nano-objet comme les nanotubes est délicate. Cependant, quelques études expérimentales ont permis de mesurer la conductivité thermique de nanotubes multifeuillets. Leur conductivité est grande, mais significativement plus faible que celle du graphite. Ces résultats sont a priori décevants, mais ils peuvent s'expliquer en considérant le fait que tous les feuillets ont participé à la conduction thermique alors que seul le feuillet externe a été utilisé pour les mesures. Ces considérations permettent d'estimer la magnitude de la conduction d'un tube monofeuillet au même ordre de grandeur que celle du graphite.

L'étude des propriétés thermiques des nanotubes est un domaine assez peu exploré, en partie à cause des difficultés expérimentales. Des études sont encore nécessaires pour mieux comprendre les phénomènes, en particulier dans le domaine des hautes températures, où les données expérimentales sont quasiment inexistantes.

1.5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont moins mises en avant que leurs propriétés électroniques, ou mécaniques, mais se révèlent tout aussi intéressantes. Dans cette partie, nous nous intéresserons dans un premier temps aux propriétés optiques linéaires des nanotubes, en fagots ou individualisés, avant de décrire leurs propriétés optiques non-linéaires.

1.5.1 Propriétés optiques linéaires

1.5.1.1 Tubes en fagots

Les propriétés électroniques originales des tubes induisent des propriétés optiques également originales. La densité d'états des nanotubes monofeuillets est caractérisée par l'existence de singularités de Van Hove. Les transitions électroniques possibles entre singularités du même ordre déterminent le spectre d'absorption. Ces transitions dépendent évidemment du type de nanotube, métallique ou semiconducteur, mais également du diamètre d_t du nanotube considéré, avec une dépendance en $1/d_t$ en première approximation.

Il est possible de représenter sur une même figure l'énergie de toutes les transitions entre singularités de Van Hove en fonction du diamètre pour tous les types de nanotubes (cf. Fig. 1.12). Ce type de figure est appelé *diagramme de Kataura*, le groupe de Kataura étant le premier à avoir introduit ce type de représentation [67]. Il existe différents diagrammes de Kataura dans la littérature, en fonction de la valeur de l'énergie de recouvrement choisie dans le calcul par le modèle liaisons fortes de la structure électronique des nanotubes [68, 69].

Les diagrammes de Kataura calculés par un modèle liaisons fortes ne sont valables que dans le cas de nanotubes de diamètre classique (environ 1,4 nm). Ces diagrammes révèlent leurs limites avec les nanotubes de petit diamètre. Les approximations utilisées dans le modèle, notamment le fait de négliger la courbure des nanotubes, induisent une erreur assez prononcée. Il est alors nécessaire de faire des calculs plus précis, tenant compte de la courbure de la feuille de graphène.

Les spectres d'absorption peuvent être déduits de ces diagrammes de Kataura. Un spectre expérimental d'absorption optique, comme celui de la figure 1.13, présente plusieurs bandes d'absorption marquées, ainsi qu'un fond continu d'absorption. Connaissant le diamètre moyen des nanotubes, il est possible de reporter ces bandes d'absorption sur le diagramme de Kataura, et ainsi d'attribuer ces bandes à des transitions particulières. Notons que l'élargissement de ces bandes est dû à la distribution de diamètres et d'angles chiraux existant dans un échantillon réel de nanotubes. Le fond continu d'absorption sur lequel sont superposées les bandes d'absorption est attribué à l'absorption par la raie plasmon des nanotubes, qui est une raie d'absorption très large, centrée autour de 4,7 eV.

Les poudres de nanotubes en fagots peuvent également être mises en suspension dans un solvant. Les spectres de transmission de ces suspensions présentent un comportement similaire aux poudres de nanotubes. Notons que les suspensions de nanotubes de carbone présentent une colorimétrie neutre. L'incidence est importante pour l'application de limitation optique, les suspensions de nanotubes préservant la vision des couleurs, et donc une bonne ergonomie de l'observation.

1.5.1.2 Tubes individuels

La photoluminescence, ou fluorescence, des nanotubes monofeuillets est un sujet d'actualité. Elle a été observée pour la première fois de façon intense par O'Connell *et al.* [6], en 2002. Il s'agit d'un processus en trois étapes, qui met en jeu des transitions entre singularités de Van Hove. Ce processus est schématisé sur la figure 1.14.

Un photon d'énergie E_{22}^{sc} est absorbé. L'électron ainsi passé dans la "bande de conduction" va se désexciter de manière non radiative pour se retrouver sur la singularité d'ordre inférieur.

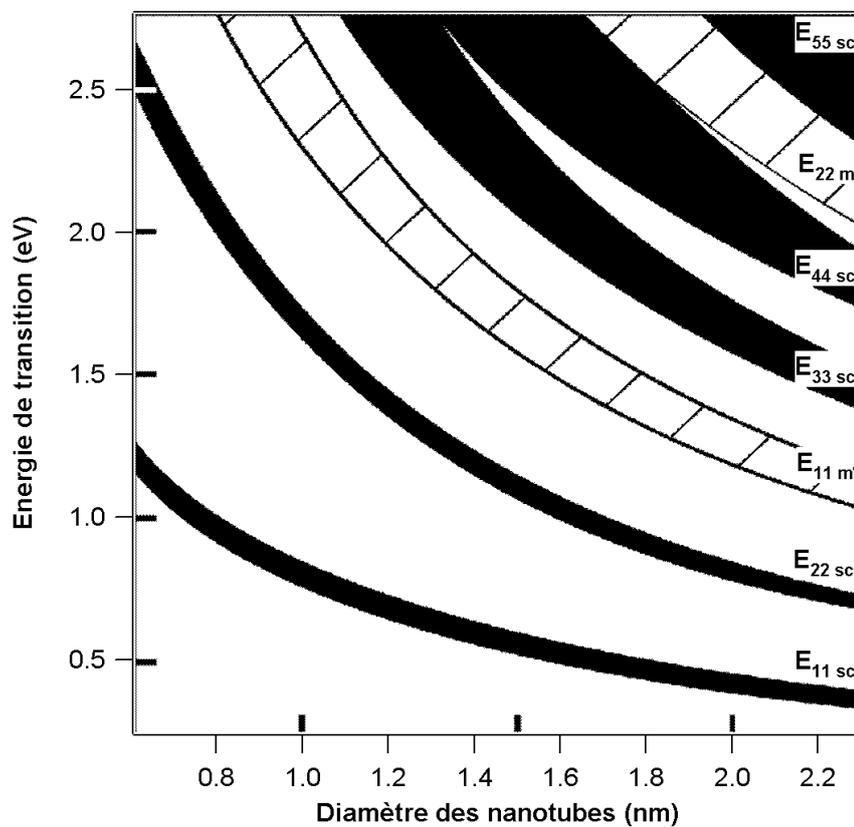


FIG. 1.12: Diagramme de Kataura. Zones noires : Transitions des nanotubes semi-conducteurs. Zones hachurées : Transitions des nanotubes métalliques. Calculs effectués avec $\gamma_0 = 2,9$ eV [70].

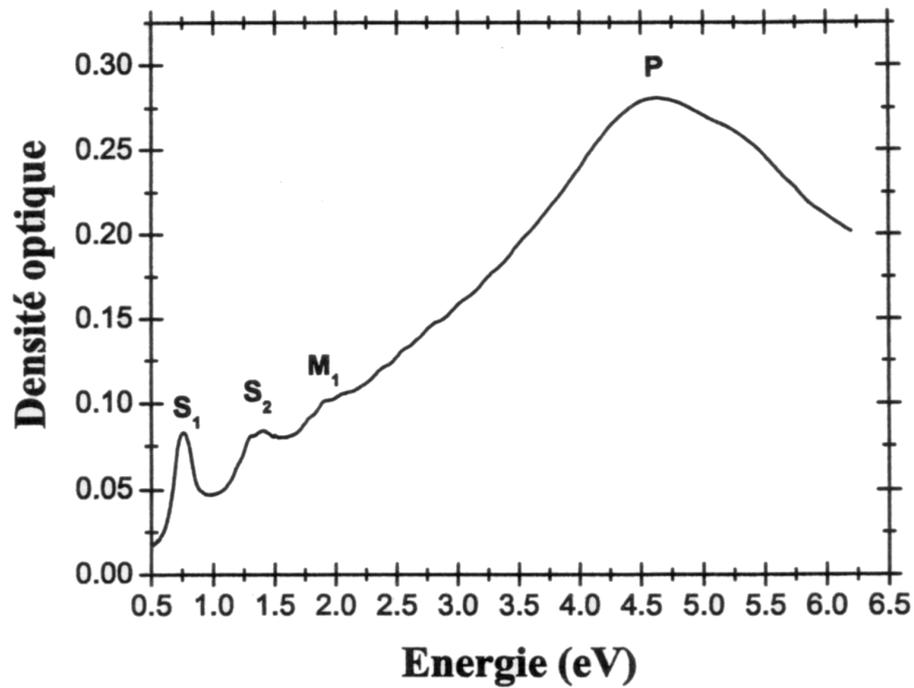


FIG. 1.13: Spectre d'absorption optique de dépôt de nanotubes. S_1 et S_2 : bandes semiconductrices ; M_1 : bande métallique ; P : raie plasmon

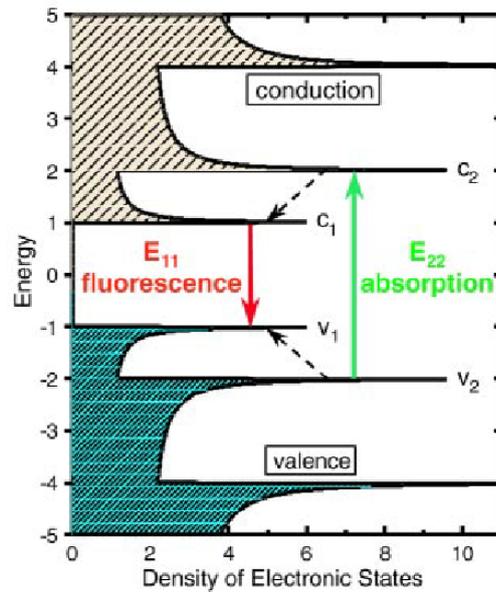


FIG. 1.14: Représentation schématique de la densité d'états électroniques, et illustration du processus de fluorescence [7].

A ce stade, l'électron va se désexciter de manière radiative, en se recombinant avec un trou, et en émettant un photon d'énergie E_{11}^{sc} .

Bien entendu, les valeurs des énergies de transitions entre les singularités de Van Hove dépendent de la structure des nanotubes. L'étude complète de la photo-émission des nanotubes est donc un outil très puissant pour la caractérisation de la structure des nanotubes. C'est en utilisant cette méthode que Bachilo *et al.* sont parvenus à déterminer la composition détaillée d'un échantillon de nanotubes HiPCO, en termes de distribution de diamètre des nanotubes et d'angle chiral [7].

L'observation de la photoluminescence des nanotubes nécessite une préparation préalable des échantillons. A l'issue de la synthèse, les tubes monofeuillets se présentent sous la forme de fagots, comportant à la fois des tubes métalliques et semi-conducteurs. Pour obtenir une émission de photoluminescence des nanotubes, il est nécessaire de dissocier les fagots en "sonicant", et de stabiliser les tubes individuels par l'action d'un surfactant. Les détails du procédé d'individualisation sont disponibles dans la référence [6] ainsi que dans la partie expérimentale à la section 4.4.

Des raisons sont avancées pour expliquer l'absence de photoluminescence des nanotubes lorsqu'ils se trouvent sous forme de fagots. Un fagot est composé de plusieurs dizaines de nanotubes. Un tiers de ces nanotubes sont métalliques, ce qui fait qu'il se trouve pratiquement toujours au moins un nanotube métallique par fagot. O'Connell *et al.* proposent que ces nanotubes métalliques *écrantent* la fluorescence des tubes semiconducteurs. Cette intuition se trouve confirmée par Lauret *et al.* [71, 72]. Ce groupe a étudié la dynamique des porteurs de charge dans les fagots et les nanotubes individualisés. Le temps de recombinaison des porteurs de charge est significativement plus long pour les tubes individualisés que pour les tubes en fagots (250 ps contre 70 ps). Ce court temps de recombinaison dans les fagots peut être expliqué par l'existence d'un couplage tunnel entre les tubes semiconducteurs et les tubes métalliques coexistant au sein d'un même fagot. La probabilité qu'un électron passe d'un tube à un autre par effet tunnel a été calculée : le temps caractéristique est de l'ordre de 10 ps. Ce temps calculé est du même ordre de grandeur que le temps mesuré expérimentalement, ce qui corrobore l'hypothèse du couplage tunnel.

Ainsi, les électrons excités dans les tubes semiconducteurs peuvent être transférés par effet tunnel dans les tubes métalliques, où ils relaxent très rapidement ce qui explique l'absence de photoluminescence observable dans les fagots de nanotubes.

1.5.2 Propriétés optiques non linéaires

Les nanotubes de carbone présentent également des propriétés optiques non linéaires intéressantes, bien que relativement peu d'études aient été menées sur le sujet.

D'une manière générale, la polarisation de la matière est liée au champ électrique par la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E}.$$

Les nanotubes de carbones individuels chaises et zig-zag sont centro-symétriques. Leur susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, est nulle. Quand les nanotubes ne possèdent pas d'organisation à l'échelle macroscopique, leur $\chi^{(2)}$ est nul de toute façon. En revanche, la délocalisation des électrons π le long de l'axe du nanotube laisse espérer d'importantes susceptibilités non linéaires d'ordre 3 ($\chi^{(3)}$). En effet, les études théoriques ont très tôt prédit des susceptibilités du

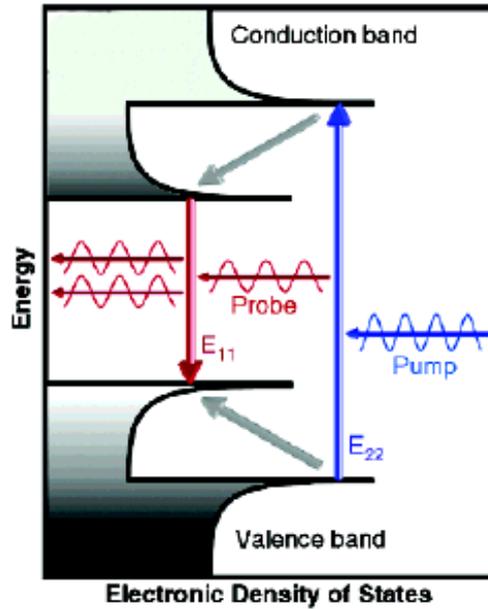


FIG. 1.15: Schéma de la structure de bande illustrant le processus d'émission stimulée. D'après [77].

troisième ordre très importantes pour les tubes individuels, de l'ordre de 10^{-7} esu [73, 74]. Il faut comparer cette valeur avec d'autres matériaux couramment utilisés en optique non linéaire, comme le GaAs (10^{-11} esu) ou les polydiacétylènes (10^{-10} esu).

Les études expérimentales des effets non linéaires dans les nanotubes ont suivi les calculs des théoriciens. Nous pouvons notamment citer l'étude des effets Kerr optiques [75] ou la génération de troisième harmonique [76] menées sur des suspensions. Ces études confirment l'existence de non linéarités très fortes dans les nanotubes de carbone, autour de 10^{-8} esu. Plus récemment, nous pouvons citer les mesures de Lauret *et al.* [72]. Les auteurs ont mesuré les susceptibilités des nanotubes en suspensions, et des mêmes nanotubes déposés sur un substrat. Le $\chi^{(3)}$ des nanotubes en suspension est environ 30 fois plus important que pour des nanotubes déposés. Ceci est à relier à la durée de vie des porteurs, supérieure lorsque les nanotubes sont en suspension. Enfin, ces auteurs ont comparé les propriétés non linéaires des nanotubes par rapport à leurs propriétés d'absorption linéaire et leur temps de réponse grâce à l'attribution d'un facteur de mérite $F = \chi^{(3)}/\alpha\tau$. Les nanotubes de carbone possèdent un facteur de mérite de 10^{-13} esu, à comparer avec un autre matériau connu pour ses propriétés non linéaires, les nanocristaux de CdSe inclus dans une matrice de verre, qui possèdent un facteur de mérite F de l'ordre de $3 \cdot 10^{-13}$ esu. Malgré leur absorption importante, les nanotubes possèdent un bon facteur de mérite, ils se révèlent donc être des matériaux utilisables pour des applications d'optique non linéaire.

Les nanotubes de carbone se distinguent également par d'autres propriétés optiques non linéaires que le $\chi^{(3)}$. Récemment, Arnold *et al.* [77] ont prouvé l'existence d'un photoblanchiment résonnant à l'énergie du gap des nanotubes de carbone individualisés en suspension. Les auteurs ont envoyé un faisceau pompe en résonance avec la bande E_{22}^{sc} , tandis que la sonde était en résonance avec la bande E_{11}^{sc} (cf. Fig. 1.15). Les auteurs ont mis en évidence un photoblanchi-

ment, c'est-à-dire une augmentation de l'intensité de la sonde. Ce photoblanchiment est attribué à la relaxation des paires excitées électron - trou vers la première paire de singularités, résultant en une diminution du taux d'absorption optique et une augmentation de l'émission stimulée des SWNT individualisés.

Notons enfin que les nanotubes de carbone sont également connus pour leurs propriétés de limitation optique. Cet aspect des propriétés optiques non linéaires des nanotubes de carbone sera traité en détail dans le chapitre 2.

Chapitre 2

Limitation optique

2.1 Le risque laser

De nos jours, les sources de lumière cohérente sont de plus en plus banalisées. Le domaine d'application des lasers est immense, et ils se révèlent un élément indispensable du monde moderne. Nous trouvons des diodes laser dans les lecteurs / graveurs de DVD ainsi que dans les pointeurs laser. Nous trouvons des lasers plus puissants pour des applications de télémétrie, de génie civil, d'usinage, de soudure, de spectroscopie, de météorologie, voire même en tant qu'effaroucheur aviaire sur les pistes d'aéroport¹ ! Les lasers sont également très présents dans le milieu militaire. Les télémètres laser sont embarqués à bord des véhicules et sont également incorporés dans des paires de jumelles, des lasers puissants sont utilisés pour des applications LIDAR (LIght Detection And Ranging), de DOP (Détection d'Optiques Pointées : permet de repérer un système optique éventuellement pointé vers l'utilisateur du DOP) ou encore de désigner laser.

Bien sûr, cette généralisation des lasers, de plus en plus fiables et de plus en plus puissants, pose inévitablement le problème du risque laser, et des moyens de s'en protéger. En effet, les lasers sont des sources lumineuses cohérentes de forte puissance, qui peuvent éblouir, voire même aveugler de manière permanente une personne. Ce risque est renforcé si la personne observe à travers un système optique, comme une paire de jumelles, l'instrument collectant davantage de lumière et amplifiant le risque.

Le risque est très présent dans les domaines scientifiques et techniques, où de nombreux lasers sont utilisés, à des fins industrielles ou d'expérimentations. La nature du risque est multiple. Cela peut tout d'abord être un risque d'accident, pour le civil comme pour le militaire. Sur un chantier de construction, un civil regardant dans une lunette de visée peut être aveuglé par un télémètre mal utilisé, accidentellement pointé dans sa direction. De la même manière, sur un champ de bataille ou lors de manœuvres, un fantassin observant à travers une paire de jumelles peut être accidentellement aveuglé par les lasers de télémétrie ou de DOP d'un véhicule blindé en progression.

Cependant, le risque peut également prendre la forme d'une agression délibérée, généralement au moyen de lasers utilisés à des fins détournées. Dans ce cas, les conséquences peuvent être beaucoup plus graves. Ainsi, des pilotes d'hélicoptères américains en opération au dessus

¹Un tel dispositif a été testé par la Direction Générale de l'Aviation Civile sur l'aéroport de Montpellier en avril 2004.

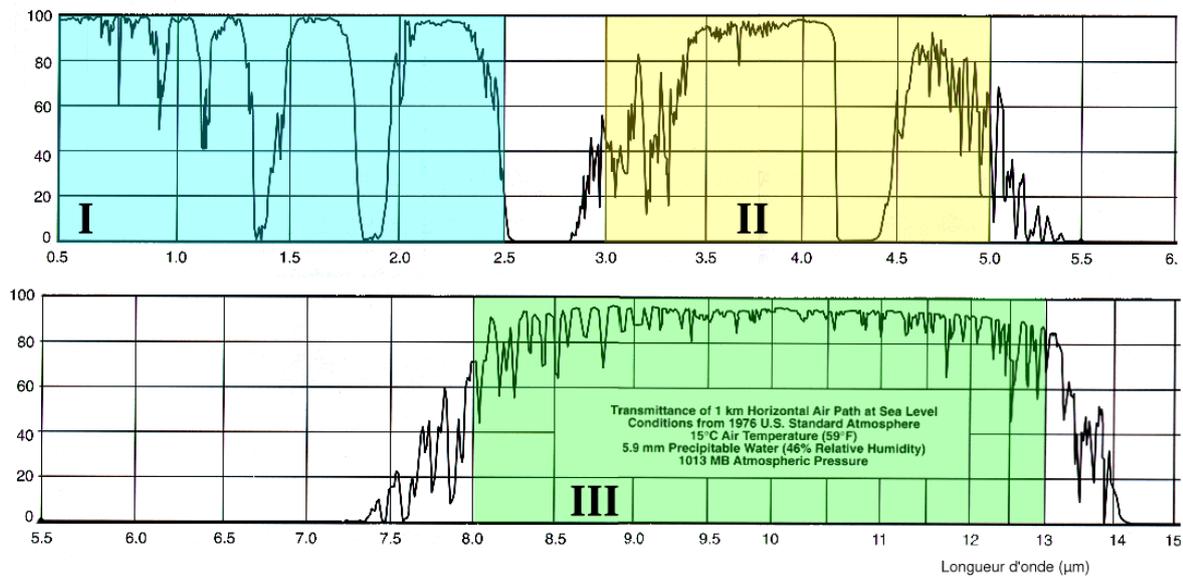


FIG. 2.1: Spectre de transmission d'une tranche d'air de 1 km, au niveau de la mer. Atmosphère standard, norme américaine de 1976. Les fenêtres spectrales de propagation sont représentées en bleu, jaune et vert pour les bandes I, II et III respectivement.

de la Bosnie ont essayé des tirs laser, ayant pour but de les éblouir [78]. Lors de l'opération Tempête du Désert en 1991, 13 % des blessures des combattants dans les forces alliées étaient des blessures oculaires [79]. Notons que malgré l'existence de la convention de Vienne d'octobre 1995, interdisant l'emploi de lasers à des fins d'aveuglement, des armes laser ont été fabriquées dans le but spécifique d'aveugler le combattant adverse. Ce genre d'armes faisait partie du catalogue de l'armée chinoise jusqu'à ce que la Chine ratifie le protocole de Vienne. Toutes ces considérations permettent de prendre conscience que le risque causé par les sources laser est bien réel, et qu'il est nécessaire de développer des systèmes de protection efficaces.

Les sources laser disponibles actuellement sont nombreuses et présentent des caractéristiques variées, en terme de longueur d'onde d'émission, de puissance, de durée d'impulsion, de cadence de tir...

Examinons les différentes caractéristiques de ces sources laser, pour retenir celles susceptibles de présenter les plus grands risques.

L'atmosphère, où se propagent les rayons laser, présente trois bandes spectrales de transparence comme nous pouvons le voir sur la figure 2.1. Les sources laser émettant en dehors de ces fenêtres spectrales ne présentent aucun risque (pour une distance supérieure à une centaine de mètres), car le faisceau émis ne se propagera que très peu.

Ces trois bandes spectrales sont :

- La bande I : de 400 nm à 2,5 µm
- La bande II : de 3 µm à 5 µm
- La bande III : de 8 µm à 13 µm

Notons que ces trois bandes spectrales diffèrent des bandes spectrales traditionnellement utilisées en spectroscopie IR. Il s'agit ici de numéroter les bandes spectrales de transparence de l'atmosphère, et non de diviser le spectre électromagnétique infrarouge en IR proche, moyen et lointain.

L'œil humain n'est concerné que par les sources émettant en bande I, c'est à dire dans le spectre visible et proche infrarouge. Les bandes II et III concernent les capteurs optroniques de type caméra thermique. Dans la suite nous ne nous intéresserons qu'aux sources laser émettant en bande I, ainsi qu'aux moyens de s'en protéger.

La source de bande I la plus répandue est le laser solide de type Nd :YAG. Ce laser émet à 1064 nm, en régime impulsionnel nanoseconde ou picoseconde, ainsi qu'en continu. Il peut lui être associé un cristal doubleur de fréquence, permettant d'obtenir une émission dans le vert à 532 nm avec de très bons rendements. Ces lasers sont notamment utilisés pour la télémétrie. Le cristal de YAG est généralement pompé par des lampes flash, mais il est possible de le pomper par diodes, permettant d'obtenir des sources dites *tout solide*, compactes, fiables, de forte puissance et à faible consommation d'énergie. Une autre source elle aussi très répandue est le laser à Rubis, hérité de la démonstration expérimentale de l'effet laser en 1960 [80]. Ce laser émet à 694 nm, en régime impulsionnel nanoseconde. Ces lasers sont encore utilisés en tant que télémètres dans les pays de l'Est. Il existe bien d'autres lasers, comme les lasers à gaz argon-krypton, mais les sources précédemment présentées sont les plus répandues.

Il ne faut pas oublier d'ajouter les sources accordables, ou *agiles en longueur d'onde*, qui représentent un risque à moyen terme. Il s'agit des Oscillateurs Paramétriques Optiques (OPO) et des lasers titane-saphir. Dans le premier cas, un cristal, l'oxyde de borate de béryllium, est pompé par un laser Nd :YAG. L'orientation du cristal dans la cavité permet de sélectionner une longueur d'onde d'émission. Le milieu amplificateur d'un laser titane-saphir est un cristal de saphir dopé au titane. L'ajustement de la cavité permet de sélectionner une longueur d'onde d'émission. Un OPO est accordable dans tout le spectre visible (typiquement de 420 à 680 nm), mais également dans l'infrarouge, tandis qu'un titane-saphir est accordable de 670 à 1020 nm. Les OPO sont particulièrement développés. Il existe en laboratoire des OPO nanoseconde tout solide, de forte puissance, et très rapidement ajustables sur tout le spectre visible.

Bien entendu, ces lasers accordables sont ceux qui présentent le plus grand risque, de par leur puissance et leur agilité en longueur d'onde.

Examinons maintenant ces sources laser d'un point de vue temporel.

Les lasers couvrent un domaine temporel très large, allant du régime femtoseconde au continu. Les sources les plus répandues (surtout des télémètres) émettent généralement en régime nanoseconde. Des sources émettant en régime picoseconde sont également courantes, mais leur puissance est généralement limitée par rapport à leur équivalent nanoseconde pour des raisons de tenue au flux laser des éléments optiques constituant le laser. Des sources sub-picoseconde existent, mais sont plus rares et généralement assez délicates dans leur mise en œuvre. En pratique, les impulsions sub-picoseconde subissent un élargissement temporel résultant de leur propagation dans l'atmosphère pour être ramenées à des impulsions picoseconde. Il existe également des sources lasers émettant en continu, généralement des lasers à gaz. Les sources capables d'émettre des impulsions temporelles de l'ordre de la microseconde à la milliseconde sont quant à elles plutôt rares.

Ainsi, les sources laser actuelles présentant le plus grand risque sont les sources tout solide accordables en fréquence, émettant des impulsions nanoseconde.

2.2 Vulnérabilité des capteurs optroniques

Intéressons-nous maintenant à la vulnérabilité des capteurs face au risque laser. En particulier, nous étudierons la vulnérabilité du plus fragile et du plus précieux des capteurs : l'œil.

L'œil humain est un capteur très performant, bien que très fragile. Il dispose notamment d'une lentille à focale variable, le cristallin, que l'on commence juste à savoir imiter [81, 82].

Le système cornée-cristallin joue le rôle d'une loupe, et va focaliser sur la rétine une impulsion laser arrivant sur la cornée. Cette impulsion laser va déposer une densité d'énergie élevée sur la rétine, provoquant un échauffement local pouvant se traduire par une lésion. Afin d'appréhender la vulnérabilité de l'œil, il est nécessaire de connaître les seuils d'exposition laser induisant des lésions rétinienne, c'est-à-dire de définir des seuils de lésion. Ces seuils de lésion doivent être déterminés en fonction des divers paramètres des lasers, comme la durée d'impulsion, la longueur d'onde, etc. . .

La détermination de ces divers seuils de lésion n'est pas simple. Les mécanismes d'endommagement de l'œil ne sont pas facilement modélisables. Il est donc nécessaire de déterminer les seuils de lésion par l'expérience, en utilisant des "réacteurs biologiques" ².

La détermination expérimentale des seuils de lésion a conduit à la création d'une norme en 1993, amendée en 2001 (norme IEC 60 825-1 [83]). Cette norme donne les valeurs des Expositions Maximum Permissibles (EMP), énergie maximale que peut recevoir l'œil sans subir de dommages permanents. Les EMP sont déterminées à partir des seuils de lésions sur la rétine, couplés à un facteur de sécurité. L'expérimentation a permis de déterminer l'ED50 (Exposure Damage 50 %), qui correspond à la probabilité 0,5 de créer une lésion rétinienne permanente. La valeur de l'EMP, pour les impulsions nanoseconde, est environ dix fois plus faible que la valeur de l'ED50. Notons que la valeur de l'EMP est définie au niveau de la cornée.

Ainsi, pour les lasers impulsions nanoseconde dans le domaine visible, l'EMP vaut $0,5 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'ouverture maximale de la pupille chez l'adulte en vision nocturne valant 7 mm, nous en déduisons qu'il suffit de quelques dixièmes de μJ arrivant sur la cornée pour générer un risque de lésion rétinienne permanente. Dans ce cas, l'ED50 vaut $2 \mu\text{J}$. Notons que le facteur de sécurité de l'ordre de 10 pris entre l'ED50 et l'EMP est protecteur, la probabilité de lésion chutant rapidement lorsque l'énergie déposée chute en deçà du microjoule.

2.3 Protection

Nous avons vu précédemment que l'œil est un capteur optique fragile, qui doit être protégé du risque laser. Une protection idéale doit être capable de répondre à l'étendue du risque, en étant efficace vis-à-vis de toutes les sources laser existantes.

Ainsi, une protection idéale doit :

- être efficace sur une large bande spectrale, sur tout le spectre visible et proche infrarouge, dans le domaine de transparence des milieux oculaires (400 à 1400 nm) ;
- être efficace sur une large bande temporelle, du laser impulsions picoseconde au laser continu ;
- posséder une colorimétrie neutre, i.e. préservant la vision des couleurs, et posséder une transmission photopique élevée ;

²Il s'agit de lapins, des *fauves de Bourgogne*, pour la France. Les anglais préfèrent utiliser des singes.

- posséder un seuil de dommage élevé, pour pouvoir jouer son rôle de protection même face à une impulsion laser de forte puissance ;
- être efficace même face à une cadence de tir élevée.

Dans cette section, nous allons présenter les grandes classes de protection, en gardant en mémoire que la protection idéale présentée ici n'est (pour l'instant !) qu'un mythe.

2.3.1 Protections passives

Une protection passive est une protection paradoxalement toujours active, pour un certain nombre de raies laser de longueurs d'onde connues. Il s'agit d'un filtre permanent, présentant une ou plusieurs bandes de réjection. Plusieurs sortes de filtres existent :

- *Filtres absorbants* : ces filtres sont principalement constitués de colorants organiques en matrice solide (verre, polycarbonate). Le principe de fonctionnement repose sur l'absorption à un photon. Les bandes de réjection de ce type de filtre sont généralement assez larges.
- *Filtres interférentiels* : ces filtres sont composés d'un empilement de couches d'indices de réfraction alternativement haut et bas. Dans ce cas la largeur du pic de réjection est étroite, de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres suivant l'angle d'incidence.
- *Filtres holographiques* : ces filtres possèdent un pic de réjection plus étroit que les filtres interférentiels.

Les protection passives sont très efficaces pour se protéger d'un laser dont la longueur d'onde est connue. Malheureusement, ces filtres possèdent plusieurs défauts, dont le premier est d'offrir une protection uniquement contre des lasers dont la longueur d'onde est connue. . . Ce type de protection est inefficace contre les lasers agiles en longueur d'onde. De plus, ces protections sont placées en permanence devant le senseur à protéger, altérant son domaine de sensibilité spectrale, ainsi que la vision des couleurs.

2.3.2 Protections actives (déclenchées)

Afin de résoudre le problème de la protection toujours en place devant le senseur, et donc altérant ses performances, il est nécessaire de recourir à des protections dites actives, ne s'établissant qu'en cas de besoin. Un capteur assure la détection de l'impulsion laser. Ce détecteur déclenche la protection à l'arrivée de l'impulsion, et l'enlève une fois que l'impulsion est passée. La protection en elle-même peut être par exemple un obturateur, ou une cellule à cristaux liquides plus ou moins complexe.

Le principal problème de ce type de protection est le temps de réponse. La chaîne de détection et de traitement de l'information prend un temps non négligeable. L'activation de la protection dans le système optique prend également du temps, même avec des valves optiques ultra-rapides. Le temps d'activation classique de la protection est de l'ordre de la milliseconde, mais des modèles plus rapides sont en développement. C'est suffisant pour se protéger d'un laser continu, mais inefficace face à un laser impulsionnel nanoseconde.

2.3.3 Protections autodéclenchées

Pour résoudre le problème du temps de réponse de la protection, il est possible d'utiliser des protections autodéclenchées. Dans ce cas, le laser lui-même déclenche la protection, mettant

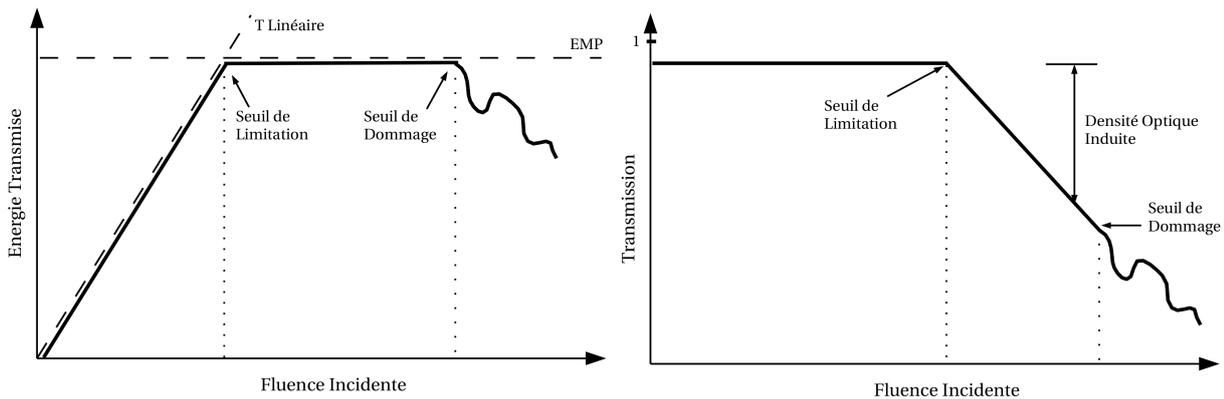


FIG. 2.2: Schéma de principe du comportement d'un limiteur optique. Gauche : Energie transmise en fonction de la fluence incidente. Droite : Transmission en fonction de la fluence incidente.

en œuvre l'instrument de sa propre extinction. L'absence de chaîne de détection dans ce type de dispositif permet d'obtenir des systèmes plus simples, et possédant des temps de réponse beaucoup plus courts.

Les protections autodéclenchées reposent sur des mécanismes d'optique non linéaire, présents dans des matériaux photoactivables. Ces dispositifs sont appelés limiteurs optiques, car ils présentent des propriétés de limitation optique, c'est-à-dire la propriété de limiter le flux optique transmis lorsque la fluence incidente augmente.

La figure 2.2 représente de façon schématique le comportement d'un système limiteur optique. Cette figure présente les deux types de *courbe de limitation* que nous allons rencontrer. La figure de gauche représente l'énergie transmise par le limiteur en fonction de la fluence incidente, tandis que la figure de droite représente la transmission du limiteur en fonction de la fluence incidente.

En phase d'observation, le limiteur doit présenter la transmission photopique la plus élevée possible. Lorsque la fluence incidente atteint une certaine valeur, appelée *seuil de limitation*, les effets non linéaires deviennent efficaces, la transmission du limiteur chute ; il joue son rôle de protection. La transmission du limiteur va continuer de baisser tant que la fluence incidente augmentera. L'efficacité du limiteur est quantifiée par la *densité optique induite* et l'*énergie maximale transmise*. Idéalement, l'énergie maximale transmise par le limiteur doit être en dessous du seuil de dommage du capteur situé derrière, quelle que soit la fluence incidente. Dans le cas de l'œil, l'énergie transmise doit idéalement rester en dessous de l'EMP. La densité optique induite représente la valeur de protection d'un filtre passif équivalent induit par l'impulsion laser. Un autre paramètre important est le *seuil de dommage* du limiteur, point à partir duquel le laser incident modifie de façon irréversible les propriétés optiques du limiteur. Lorsque ce seuil est atteint, deux cas de figures sont possibles : le limiteur peut devenir complètement transparent, ou complètement opaque (on parle alors de limiteur "sacrificiel"). Bien entendu, le deuxième cas est préférable pour protéger le capteur se trouvant derrière.

Actuellement, le seuil de limitation des protections autodéclenchées est trop élevé pour pouvoir placer les matériaux directement devant le flux laser incident. Il est nécessaire de placer les matériaux au plan focal intermédiaire (PFI) d'un système d'observation, ce qui permet d'aug-

menter la fluence incidente.

L'efficacité spectrale et temporelle des protections autodéclenchées dépend fortement des mécanismes de limitation optique mis en œuvre. Cette classe de protection s'approche le plus de la protection idéale que nous avons présenté précédemment.

2.4 Mécanismes de limitation optique

Nous allons présenter dans cette section les différents principes d'optique non linéaire impliqués dans la limitation optique. Nous présenterons l'absorption et la diffusion non linéaire, principes utilisés dans les matériaux que nous étudions. Il existe d'autres mécanismes d'optique non linéaire responsables de propriétés de limitation optique, comme la réfraction non linéaire [84], la photoréfractivité [85, 86] ou la diffusion par désadaptation d'indice [87], qui ne seront pas abordés ici.

2.4.1 Absorption saturable inverse (ASI)

L'absorption saturable inverse est un mécanisme d'absorption non linéaire. La figure 2.3 représente la structure électronique classique d'un absorbeur saturable inverse. Le niveau fondamental de la molécule est S_0 , de section efficace d'absorption σ_0 . Les niveaux excités sont l'état singulet S_1 et l'état triplet T_1 , de sections efficaces d'absorption respectives σ_S et σ_T , et de durées de vie τ_{S0} et τ_{T0} . Le temps de passage des électrons de l'état S_1 à l'état T_1 est représenté par τ_{isc} (inter-system crossing).

Un absorbant saturable inverse est caractérisé par des sections efficaces d'absorption beaucoup plus faibles au niveau fondamental qu'aux niveaux excités. Classiquement, $\frac{\sigma_S}{\sigma_0} = 10$ et $\frac{\sigma_T}{\sigma_0} = 30$. Ainsi, une impulsion intense va peupler les niveaux S_1 et T_1 qui sont fortement absorbants, et de ce fait vont limiter l'impulsion laser. Le temps de relaxation de ces niveaux excités vers le fondamental est de l'ordre de la nanoseconde pour τ_{S0} , et jusqu'à quelques dizaines de microsecondes pour τ_{T0} . L'absorption saturable inverse est donc un mécanisme efficace pour se protéger des lasers impulsions picoseconde jusqu'à la microseconde.

Les matériaux ASI sont des molécules organiques. Les familles les plus efficaces sont les phthalocyanines [88], les naphthalocyanines [89], les porphyrines [90] et les fullerènes [91].

Ces matériaux peuvent être mis en œuvre en solution [92], ou dans une matrice comme un polymère [93], un sol-gel [94], ou des cristaux liquides [95].

Les absorbeurs saturables inverses sont intéressants car ils possèdent une large efficacité temporelle et des seuils de limitation bas. Cependant, l'absorption linéaire indispensable pour déclencher les effets se révèle préjudiciable pour la neutralité colorimétrique. De plus, le domaine d'efficacité spectral de l'ASI est étroit. Il est possible d'utiliser un mélange de plusieurs molécules ASI, permettant d'obtenir la neutralité colorimétrique et d'étendre l'efficacité spectrale. Cependant, la transmission photopique du système devient faible, inférieure à ce qu'il serait souhaité.

2.4.2 Absorption multiphotonique

L'absorption multiphotonique est également un mécanisme d'absorption non linéaire. Ce mécanisme est représenté schématiquement sur la figure 2.4.

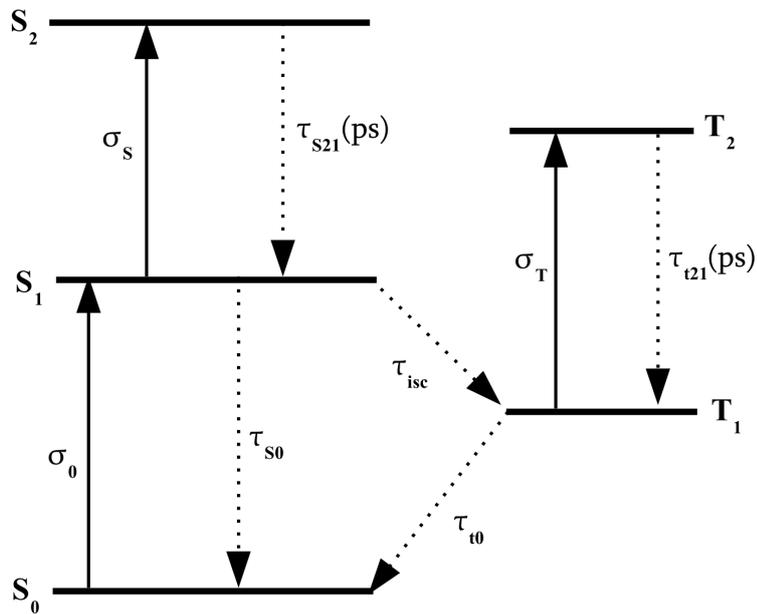


FIG. 2.3: Structure électronique d'un absorbeur saturable inverse

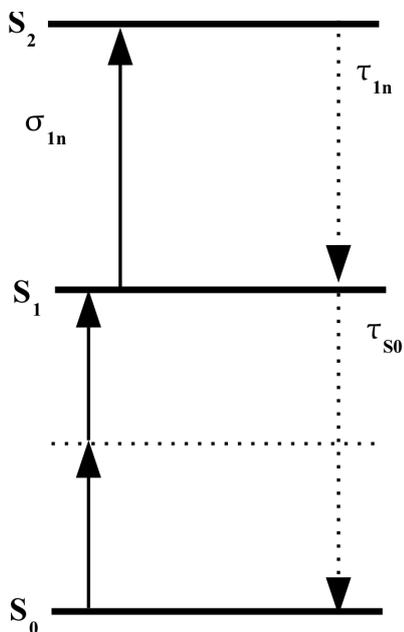


FIG. 2.4: Structure électronique d'un absorbeur à deux photons

Une transition électronique entre le niveau fondamental S_0 et le niveau excité S_1 est responsable de l'absorption d'un photon, d'énergie E . Un processus d'absorption multiphotonique va absorber simultanément n photons, d'énergie $\frac{E}{n}$. La probabilité d'absorber n photons est proportionnelle à la puissance n -ième de l'intensité du laser :

$$\frac{dI_z}{dz} = -\alpha_1 I_z - \alpha_2 I_z^2 - \dots - \alpha_n I_z^n$$

où I_z est l'intensité du laser se propageant dans le milieu absorbant selon l'axe z , α_n est le coefficient d'absorption à n photons.

En pratique, l'absorption multiphotonique pour la limitation optique est une absorption à deux photons (avec une section efficace σ_{TPA}), l'absorption à 3 photons et plus nécessitant des fluences vraiment énormes. La durée de vie de l'état excité τ_{01} est longue, de l'ordre de la nanoseconde. Cela signifie qu'en régimes impulsions picoseconde et nanoseconde, l'absorption à deux photons va être suivie par l'absorption d'un troisième photon entre les niveaux S_1 et S_n , avec une section efficace d'absorption σ_{1n} . Ainsi, l'absorption à deux photons est en réalité un processus à deux étapes, gouverné par l'absorption à deux photons. On parle d'absorption à 2+1 photons.

Il existe différents types de matériaux présentant des propriétés d'absorption à deux photons. Plusieurs semiconducteurs à gap direct sont efficaces en bande I comme ZnTe, ZnSe, CdTe, GaAs, etc... Les absorbeurs à deux photons peuvent également être des composés organiques [96], dont l'exemple le plus connu est le stilbène-3 [97]. D'autres familles de molécules, comme les fluorènes et les biphényles, présentent d'intéressantes propriétés d'absorption à deux photons, et font l'objet de nombreuses recherches, surtout sur les approches oligomères bidimensionnels [98] et dendrimères tridimensionnels [99, 100, 101]. En effet, une véritable démarche d'ingénierie moléculaire est menée pour comprendre la relation structure-propriétés optiques des absorbeurs à deux photons et exalter les propriétés recherchées. Citons notamment les groupes de C. Andraud à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon [102] et de M. Blanchard-Desce à l'Université Rennes I [103], qui mènent une recherche active sur ce sujet, et avec lesquels nous avons collaboré durant ce travail de thèse.

Les absorbeurs à deux photons (A2P) sont très prometteurs pour les applications de limitation optique. Leur efficacité dans le domaine visible implique une absorption linéaire dans l'ultraviolet, induisant une bonne transparence des matériaux en régime linéaire et une excellente neutralité colorimétrique (avec une coloration légèrement jaunâtre pour certaines molécules). Les A2P possèdent également une large bande spectrale d'efficacité. Ils sont très efficaces pour les impulsions subnanoseconde et moins efficaces pour les impulsions de quelques ns.

Les A2P organiques peuvent être mis en œuvre en solution, ou incorporés dans des matrices solides. Il est également possible de synthétiser des cristaux organiques, mais leur mise en œuvre se révèle délicate, à cause de leur anisotropie optique.

2.4.3 Diffusion non linéaire

La diffusion non linéaire est un autre mécanisme d'optique non linéaire qui peut être utilisé pour la limitation optique. Il existe différentes méthodes pour obtenir de la diffusion non linéaire, comme par exemple la diffusion par désadaptation d'indice, mais nous nous intéresserons uniquement à la diffusion non linéaire par *changement de phase*.

Un milieu hétérogène contient des particules absorbantes de petite taille devant la longueur d'onde. De ce fait, ce milieu hétérogène diffuse faiblement le rayonnement incident : il est transparent. Quand l'intensité du rayonnement incident augmente, un changement de phase intervient, au niveau des particules et / ou du milieu environnant. Il en résulte une augmentation de la section efficace de diffusion du milieu, réduisant fortement la transmission.

Cet effet de limitation optique a été mis en évidence il y a une quinzaine d'années dans les suspensions de noir de carbone (Carbon Black Suspension : CBS) [104], et plus récemment dans les suspensions de nanotubes de carbone monofeuillets [105] et multifeuillets [106]. Ces systèmes ont été intensément étudiés au Centre Technique d'Arcueil ces dernières années où deux thèses sur le sujet ont été soutenues [107, 108]. Nous renvoyons le lecteur curieux à ces ouvrages.

La diffusion non linéaire par changement de phase est très prometteuse pour les applications de limitation optique. Il est possible d'ajuster la concentration en particules absorbantes pour obtenir une transmission photopique élevée. La neutralité colorimétrique des suspensions réalisées peut être excellente. Le mécanisme de changement de phase induit une bande spectrale d'efficacité très large, couvrant le domaine visible et proche infrarouge. Les suspensions sont efficaces pour les impulsions nanoseconde et microseconde. Cependant, les suspensions se révèlent totalement inefficaces en régime sub-nanoseconde.

Intéressons-nous maintenant plus en détail à la limitation optique des suspensions de nanotubes de carbone monofeuillets.

Nous rappelons que les nanotubes sont mis en œuvre par une mise en suspension dans un "solvant"³. Ce solvant peut être, entre autres, le chloroforme ou l'eau. Dans le cas d'une mise en suspension dans l'eau, un surfactant doit être employé, les nanotubes ayant tendance à former des agrégats. Les surfactants classiquement utilisés sont le SDS et le Triton X-100.

Les propriétés de limitation optique des suspensions de nanotubes de carbone sont dues à de la diffusion non linéaire par changement de phase. Mais quelle est l'origine de ce changement de phase, et quels sont les objets à l'origine de la diffusion ?

Des expériences pompe-sonde menées au Centre Technique d'Arcueil [109] ont permis de mettre en évidence l'origine de cette diffusion. L'absorption d'une impulsion laser incidente par les nanotubes provoque leur échauffement. Les nanotubes vont restituer leur chaleur au solvant environnant par transfert thermique. De petites bulles vont nucléer dans le solvant, et croître jusqu'à atteindre une taille suffisante pour diffuser l'impulsion laser, réduisant la transmission. Le temps caractéristique de croissance des bulles de solvant est de quelques nanosecondes. Un autre mécanisme est mis en jeu lorsque l'impulsion laser incidente est de forte puissance. Les nanotubes s'échauffent jusqu'à se sublimer. Une bulle de vapeur de carbone est alors formée, qui va croître de manière explosive avec un temps de croissance de l'ordre de la nanoseconde, et diffuser l'impulsion laser de la même manière que les bulles de vapeur de solvant.

Le mécanisme complet de création des bulles est résumé sur la figure 2.5.

Dans ce mécanisme, le solvant joue un rôle primordial.

Nous constatons expérimentalement que les performances en limitation optique des nanotubes de carbone sont meilleures lorsqu'ils sont en suspension dans le chloroforme que dans l'eau. Cette constatation expérimentale s'explique par les propriétés thermodynamiques du solvant, et le rôle qu'il joue dans le processus de nucléation et de croissance des bulles. Nous avons inscrit dans le tableau 2.1 les propriétés thermodynamiques d'intérêt de l'eau et du chloroforme.

³Nous devrions employer le terme *liquide* plutôt que *solvant*, mais le mot solvant est rentré dans l'usage. (cf. Section 4.5 page 92)

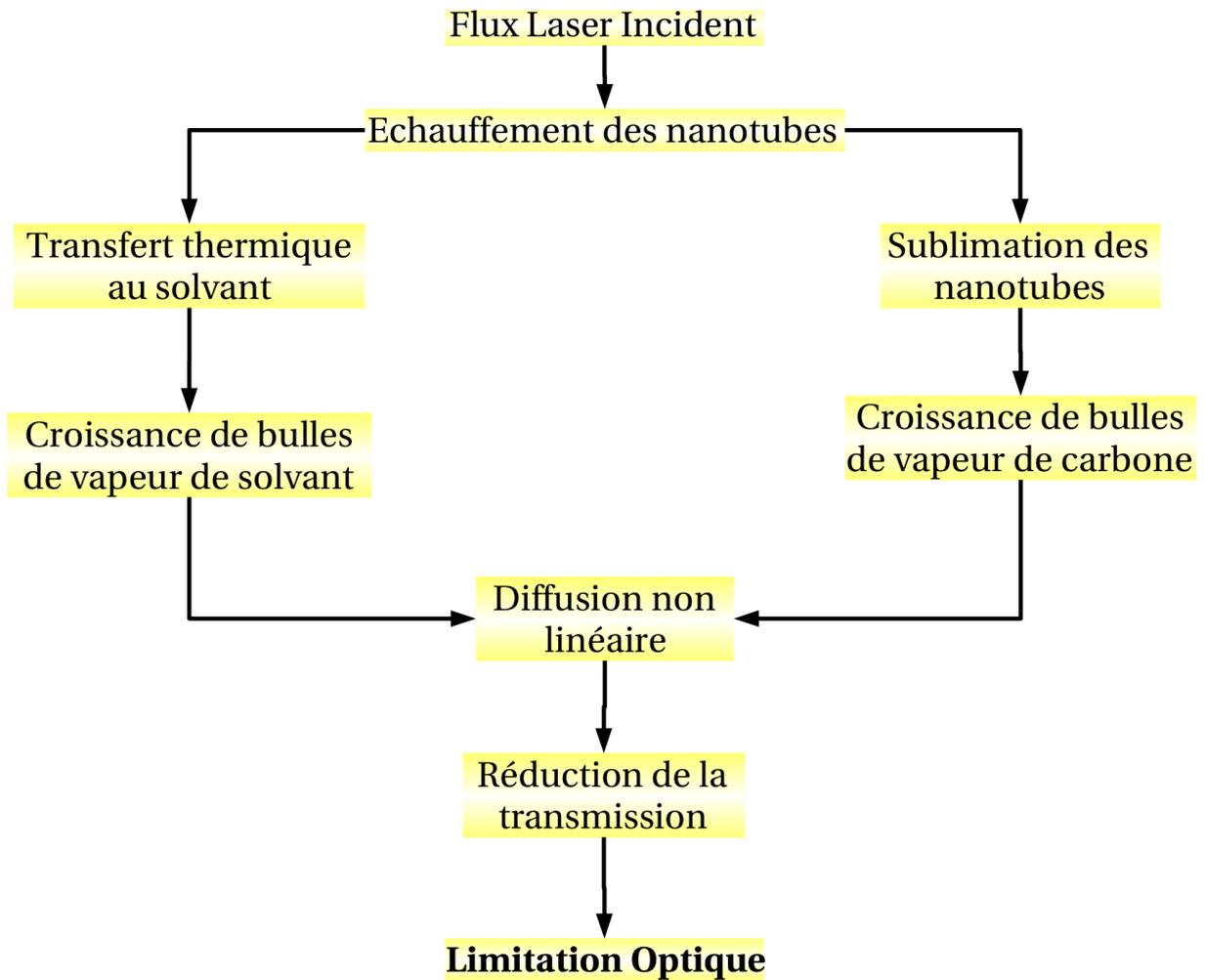


FIG. 2.5: Mécanismes de diffusion non linéaire dans les suspensions de nanotubes de carbone. Voie de gauche : faible fluence incidente ; voie de droite : forte fluence incidente

La conductivité thermique κ et la chaleur spécifique C_p sont plus faibles pour le chloroforme. Ceci va induire un échauffement plus important et plus localisé du solvant autour des nanotubes. De même, la température d'ébullition et la chaleur latente de vaporisation ΔH_{vap} sont plus faibles pour le chloroforme. Il est nécessaire d'apporter moins d'énergie pour nucléer une bulle dans le chloroforme. Cet effet, combiné avec la meilleure répartition spatiale de la chaleur autour des nanotubes, explique que les bulles de vapeur de solvant apparaissent à des énergies plus faibles lorsque le solvant est le chloroforme et non l'eau. De plus, la tension de surface σ et la viscosité μ du chloroforme sont plus faibles que celles de l'eau. La croissance des cavités gazeuses dans le chloroforme sera plus rapide que la croissance des cavités gazeuses dans l'eau. Les bulles de vapeur de chloroforme atteignent une taille suffisante pour diffuser l'impulsion laser plus rapidement que les bulles de vapeur d'eau, ce qui se traduit par une meilleure efficacité en limitation optique. Il existe d'autres solvants qui possèdent des propriétés thermodynamiques comparables ou légèrement plus favorables que le chloroforme, comme le disulfure de carbone (CS_2) ou certains éthers organiques. Cependant, ces solvants présentent des inconvénients, comme une toxicité élevée pour le CS_2 ou des températures d'ébullition trop faibles pour les éthers. Le faible gain en performances qu'apporte l'utilisation de ces solvants ne justifie pas les précautions nécessaires à leur utilisation. Le chloroforme est donc le solvant présentant le meilleur rapport efficacité / facilité d'utilisation.

Solvant	ρ $kg \cdot m^{-3}$	C_p $J \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1}$	κ $W \cdot m^{-1} \cdot K$	$T_{ébul}$ K	ΔH_{vap} $kJ \cdot g^{-1}$	σ $N \cdot m^{-1}$	μ $Pa \cdot s$
Eau	997	4,18	0,608	373,2	2,425	$73 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
Chloroforme	1048	0,95	0,119	334,3	0,262	$27 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}
CS_2	1260	1	0,160	319,3	0,352	-	-

TAB. 2.1: Propriétés thermodynamiques de l'eau, du chloroforme et du disulfure de carbone (CS_2). ρ : masse volumique. C_p : chaleur spécifique. κ : conductivité thermique. $T_{ébul}$: température d'ébullition. ΔH_{vap} : chaleur latente de vaporisation. σ : tension de surface. μ : viscosité.

Des expériences d'ombroscopie [110] ont permis de visualiser les bulles créées par les nanotubes. Lorsque le solvant est le chloroforme, les bulles sont nombreuses et de petite taille. Dans l'eau, nous observons uniquement de grosses bulles. D'un point de vue diffusion non linéaire, un nuage de petites bulles diffusantes est préférable à quelques grosses bulles éparses.

Tout ceci explique que le chloroforme soit un meilleur solvant que l'eau pour les propriétés de limitation optique des nanotubes. Toutefois, il n'est pas toujours possible de mettre les nanotubes en suspension dans le chloroforme. . .

Ces expériences de pompe-sonde et d'ombroscopie ont également mis en évidence un phénomène de cavitation, que nous pouvons observer sur la figure 2.6. Les micro-bulles créées par l'impulsion laser incidente continuent à évoluer dans la cuve. Leur volume croît jusqu'à une valeur supérieure au volume d'équilibre. A ce stade, la pression du gaz dans la bulle est inférieure à la pression du liquide environnant. La bulle se met donc à imploser. A la fin de l'implosion, la pression augmente brutalement à l'intérieur de la bulle, induisant un nouveau cycle de croissance. Cette détente du gaz de la bulle est accompagnée d'une onde de choc. Les

bulles générées par l'impulsion laser sont ainsi capables de faire plusieurs cycles d'implosion-explosion. Ce mécanisme de cavitation implique que la transmission des suspensions soit faible jusqu'à plusieurs dizaines de microsecondes après le passage de l'impulsion laser nanoseconde, ce qui laisse augurer d'excellentes propriétés de limitation optique pour des impulsions longues.

Discutons, pour finir cet état de l'art de la limitation optique par les suspensions de nanotubes de carbone, de l'influence de la longueur d'onde et de la durée de l'impulsion laser.

Les nanotubes de carbone sont des limiteurs optiques à large bande spectrale d'efficacité. Ceci est dû à l'origine de la diffusion nonlinéaire, la croissance de centres diffusants, et à l'absorption linéaire large bande des nanotubes. Les spectres de transmission linéaire de suspensions de nanotubes de carbone montrent que la section efficace d'absorption des nanotubes croît lorsque la longueur d'onde décroît. La théorie de Mie prévoit que la section efficace de diffusion d'un centre diffusant croît également lorsque la longueur d'onde décroît. Ainsi, il n'est pas étonnant de constater, comme nous le montre la figure 2.7, que l'efficacité des suspensions de nanotube croît lorsque la longueur d'onde diminue.

De la même manière, le mécanisme de croissance des bulles diffusantes implique une meilleure efficacité pour des impulsions longues. Rappelons que la cinétique de croissance des bulles de vapeur de carbone est plus rapide que celle des bulles de vapeur de solvant. Ainsi, sous l'effet d'impulsions laser courtes (par exemple 3 ns), ne participeront à la limitation optique que les bulles de vapeur de carbone, tandis que nous trouverons également des bulles de vapeur de solvant pour des impulsions légèrement plus longues (par exemple 7 ns).

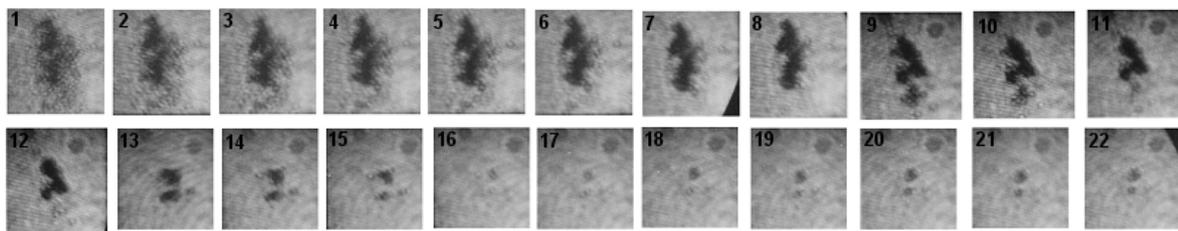


FIG. 2.6: Mise en évidence des phénomènes de cavitation et de coalescence dans une suspension de SWNTs dans le chloroforme. L'impulsion laser incidente arrive par le bord supérieur de chaque imagerie, numérotée de 1 à 22. Le temps Δt entre deux images est de 500 ns, l'image N° 1 ayant été prise 150 ns après le passage de l'impulsion laser. La coalescence est visible des imagerie N° 1 à 12. La cavitation est visible des imagerie N° 15 à 22 [110].

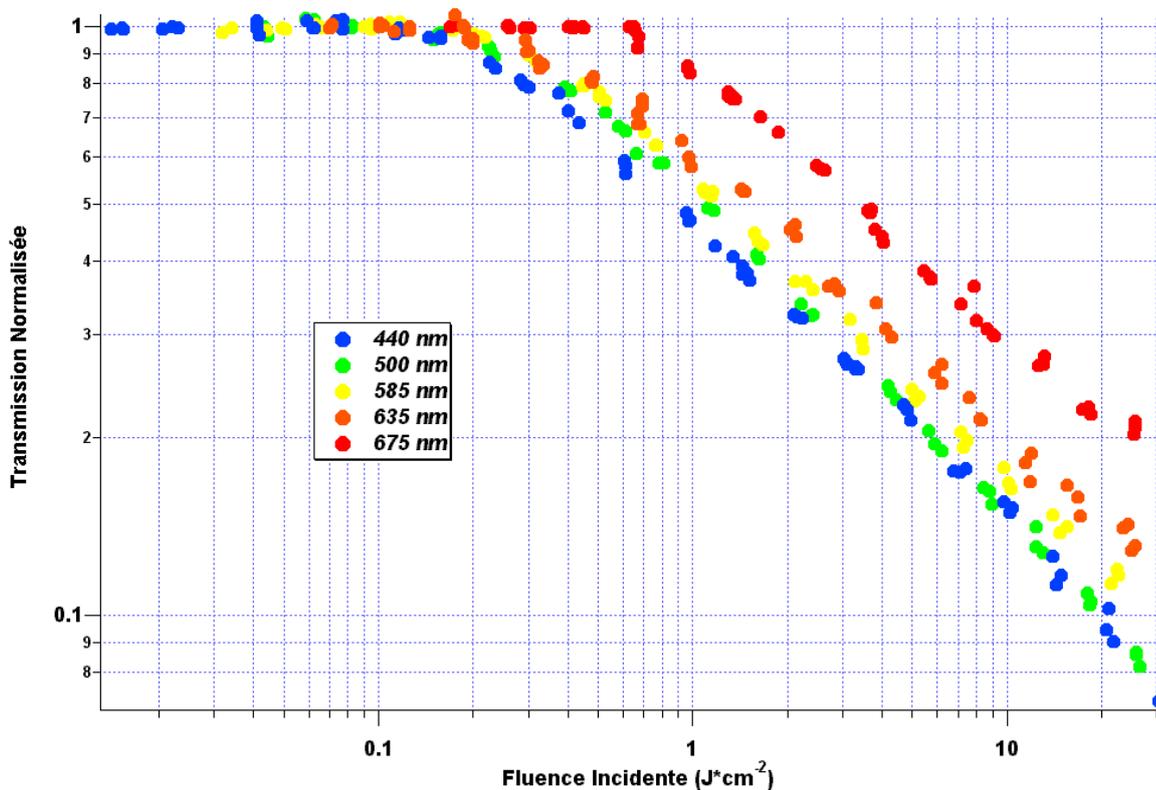


FIG. 2.7: Démonstration de l'efficacité large bande des suspensions de nanotubes. Durée d'impulsion : $\tau=3,5$ ns

Deuxième partie

**Où le lecteur découvre la partie
expérimentale**

Chapitre 3

Techniques expérimentales

De nombreuses techniques expérimentales ont été mises en œuvre au cours de ce travail de thèse, que ce soit pour l'analyse structurale des nanotubes sous forme de poudres et de suspensions, ou pour les expérimentations de limitation optique.

Le but de ce chapitre est de présenter toutes les techniques utilisées, en insistant sur leurs performances et les informations qu'elles peuvent nous apporter. Les techniques d'analyse structurale seront présentées en premier. Nous parlerons de microscopie électronique, de diffraction des rayons X, de diffusion Raman et d'absorption optique. Le principe général de chaque technique sera exposé, avant de décrire l'appareillage et les performances. Nous insisterons également sur l'application de chaque technique à la caractérisation des nanotubes. Nous présenterons dans un second temps les divers dispositifs expérimentaux optiques, comme les bancs OTAN et à petite ouverture, et nous expliciterons les différences fondamentales existant entre les deux.

3.1 Techniques d'analyse structurale

Le lecteur intéressé par les techniques d'analyse structurale pourra se reporter avec bonheur au livre de la référence [111] de J.-P. Eberhart, Analyse structurale et chimie des matériaux, qui explique en détail un certain nombre de techniques de diffraction, de spectroscopie et de microscopie.

3.1.1 Microscopie électronique à balayage

Principe

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) n'a pas beaucoup de rapports avec un microscope optique conventionnel, où l'on forme une image par l'intermédiaire d'une lentille objectif. Le MEB est une technique plus proche dans la philosophie de la télévision cathodique, où l'on forme une image séquentielle.

Le principe est simple. Un fin faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon. De nombreux phénomènes physiques se produisent lorsque les électrons rencontrent la matière. Les électrons peuvent être diffusés ou diffractés. Des électrons secondaires, ainsi que des photons X ou UV peuvent être émis, etc. . . Tous ces effets peuvent être mesurés par un détecteur approprié. Le détecteur permet d'associer une valeur représentant l'intensité du phénomène, à un point

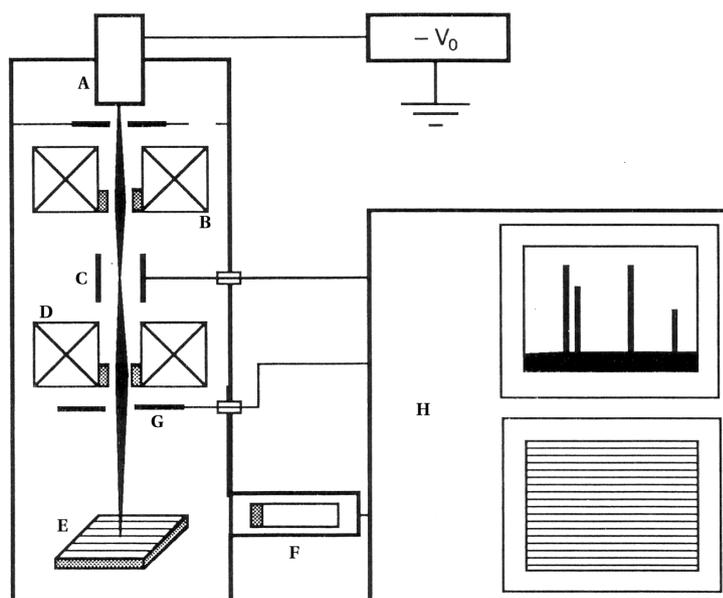


FIG. 3.1: Schéma de principe d'un Microscopie Electronique à Balayage. A : Canon à électrons. B : Condenseur. C : Système de déflection-balayage. D : Objectif. E : Echantillon. F : Détecteur d'électrons à scintillation. G : Détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi-conducteur. H : Système de commande et de traitement des informations. (D'après [111])

donné sur la surface de l'échantillon. Le balayage de l'échantillon par le faisceau d'électrons permet d'enregistrer une suite de valeurs, et de reconstruire point par point la cartographie de l'effet mesuré à la surface de l'échantillon. C'est donc l'amplitude de l'effet physique mesuré qui est utilisée pour former une image. Notons que, contrairement à un microscope optique, le type d'image fabriqué par le MEB n'est pas limité par les possibilités de focalisation des lentilles ni par leurs aberrations. Il est ainsi possible de former des images avec le rayonnement X émis par l'échantillon.

Appareillage et performances

Nous avons utilisé un microscope à effet de champ Jeol JSM 6300F au département Matériaux Surface Protection du Centre Technique d'Arcueil ainsi qu'un microscope JEOL JSM 6300 au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Montpellier II. Ces deux microscopes présentent des performances équivalentes. Le schéma de principe d'un tel microscope est disponible sur la figure 3.1.

Un MEB comprend principalement les éléments suivants, dans l'ordre de parcours des électrons : un système de production de la sonde électronique, un système de balayage, un échantillon, des détecteurs et enfin un système d'acquisition et de traitement de l'image.

Le canon à électrons est essentiel pour la résolution du microscope. Plus la taille du faisceau électronique balayant l'échantillon sera petite, plus la résolution sera élevée. Les microscopes que nous avons utilisés possèdent un canon à effet de champ, qui est une source électronique de grande brillance. Le condenseur, deux lentilles électromagnétiques, peut concentrer cette source pour obtenir une sonde de 5 Å de diamètre. Le système de balayage, constitué de bobines élec-

tromagnétiques comme pour un téléviseur, va dévier le faisceau d'électrons, pour que la sonde balaye la zone de l'échantillon que l'on souhaite observer. C'est la vitesse de balayage de la sonde sur l'échantillon qui détermine le grandissement. Dans le cas d'un microscope à effet de champ, le grandissement peut dépasser 100000. L'échantillon proprement dit est monté sur une platine goniométrique permettant d'effectuer des mouvements de translation, de rotation et d'inclinaison, pour observer l'échantillon sous tous les angles. La surface de l'échantillon doit impérativement être conductrice. Dans le cas contraire, les électrons apportés par la sonde ne pourront pas être évacués de la surface de l'échantillon. Il s'ensuivrait un phénomène local de *charge*, déviant la sonde, et détériorant sa résolution. Il est donc nécessaire de légèrement métalliser la surface d'un échantillon isolant que l'on souhaiterait imager. Un MEB est équipé de plusieurs types de détecteurs, suivant ce que l'on souhaite observer. Un détecteur d'électrons à scintillateur ainsi qu'un détecteur d'électrons rétrodiffusés sont toujours présents. Il est fréquent de rencontrer un spectromètre à rayons X, pour analyser l'énergie des rayons X émis par l'échantillon. Tous les détecteurs, ainsi que le système de balayage, sont reliés à un système d'acquisition, qui réalisera la formation de l'image proprement dite. Les images étant numériques, il est possible d'effectuer tous les traitements d'image que l'on souhaite, comme l'amélioration du contraste et de la luminosité, etc. . .

Le rayonnement électronique incident excite les électrons profonds des atomes de l'échantillon qui sont alors éjectés. Ces électrons émis, appelés électrons secondaires (é.s.), possèdent une énergie faible et proviennent de la surface de l'échantillon. Ces électrons vont être utilisés pour former une image présentant un contraste de topographie.

Le contraste de topographie a trois origines :

– *Contraste d'inclinaison*

L'émission des é.s. augmente lorsque l'angle de la surface émettrice avec le plan échantillon augmente. Cet effet se comprend en considérant que les électrons primaires en incidence rasante restent plus longtemps au voisinage de la surface, ce qui favorise l'émission d'é.s. Ainsi, les bords d'un objet cylindrique apparaissent plus brillants que son centre.

– *Contraste d'ombrage*

Les é.s. sont attirés par le collecteur. Cela veut dire que des électrons sont détectés même si leur point d'émission est masqué du détecteur. Le détecteur peut donc "voir" dans les trous, ou derrière les arêtes, avec une intensité plus faible. La zone non directement visible par le détecteur est plus sombre que les zones visibles.

– *Contraste d'arête et de pointe*

Les é.s. sont plus facilement émis par les arêtes et les pointes du matériau. Ces zones apparaissent donc plus brillantes que le reste du matériau observé.

Application aux nanotubes et interprétation

Pour pouvoir observer les nanotubes de carbone en MEB, nous les avons disposés sur un Scotch double-face graphitique, lui même collé sur un plot en cuivre. Pour améliorer la conductivité de l'ensemble, et s'affranchir des phénomènes de charge, nous avons réalisé un faible dépôt de platine d'environ 1 nm par pulvérisation cathodique.

La figure 3.2 illustre le contraste de topographie sur un échantillon de nanotubes. Le contraste d'arêtes et de pointes ainsi que le contraste d'ombrages sont bien marqués et indiqués sur l'image. Le contraste d'inclinaison, présent sur les bords des fagots, est plus délicat à apercevoir à cette échelle.

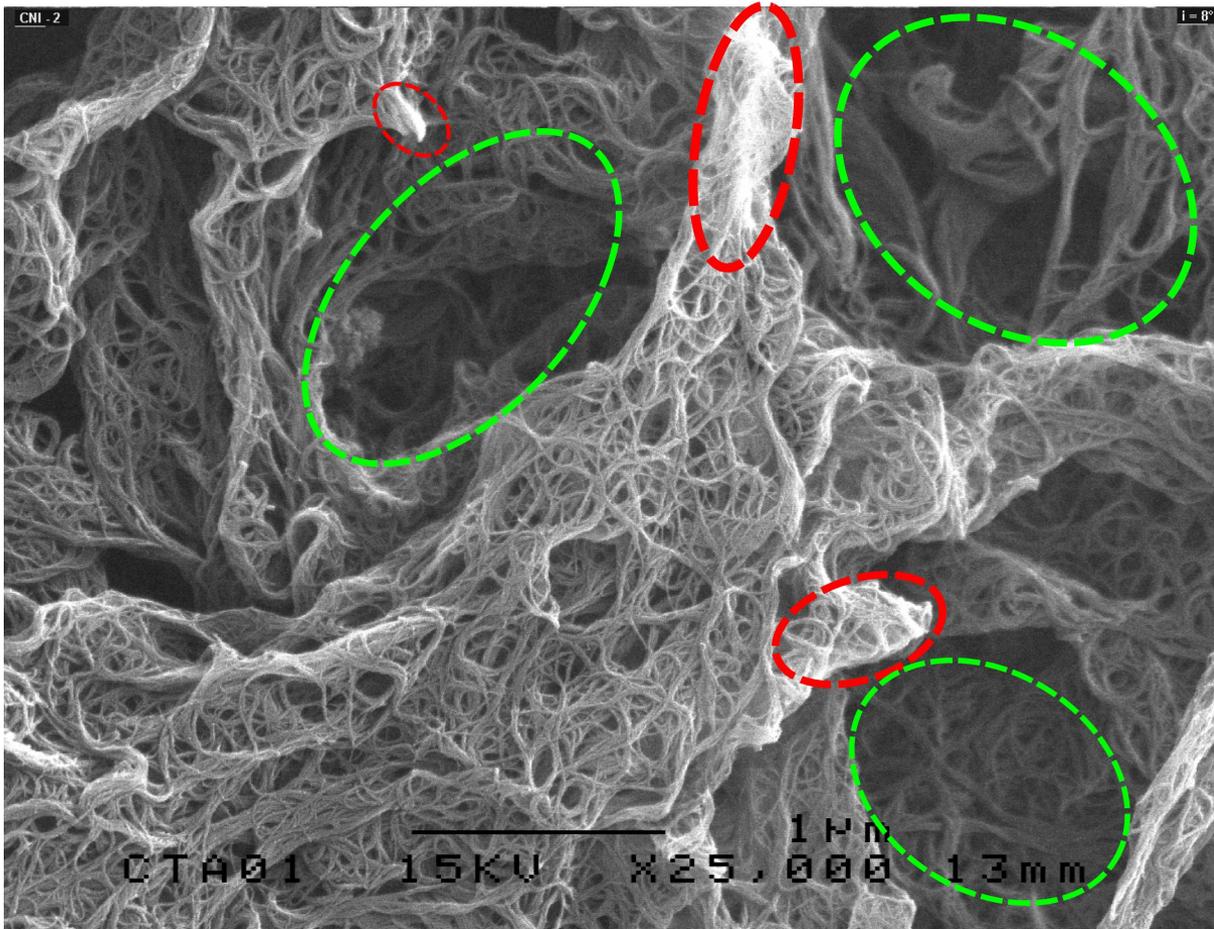


FIG. 3.2: Image MEB de nanotubes. En rouge : contraste d'arête et de pointe ; en vert : contraste d'ombrage.

L'observation des poudres de nanotubes en MEB est intéressante à plus d'un titre. C'est une technique d'analyse globale permettant de sonder un volume d'échantillon relativement grand (à l'échelle du nanotube). Les images de MEB permettent de se faire une bonne idée de la nature des échantillons de nanotubes. En premier lieu, nous pouvons estimer la pureté des échantillons, en observant la quantité d'impuretés et leur topologie. Cette technique permet d'estimer la densité de fagots dans un échantillon de nanotubes. Il est également possible d'estimer la taille des fagots, par observation directe. Enfin, les clichés de MEB donnent une bonne idée des connexions pouvant exister entre les fagots, c'est à dire de l'enchevêtrement des fagots de nanotubes les uns dans les autres. Il est impossible de mesurer la longueur des nanotubes monofeuillets par cette technique. L'enchevêtrement des fagots les uns aux autres rend toute mesure de longueur hasardeuse. De plus, il n'est pas possible de dissocier les nanotubes des fagots, un même nanotube pouvant faire partie de deux fagots différents, ce qui rend toute observation des extrémités d'un nanotube impossible.

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant d'obtenir de belles images de ses échantillons, ce qui est déjà en soi satisfaisant, mais qui apporte également des informations structurales importantes. Le MEB permet d'apprécier qualitativement l'échantillon d'une manière plus globale que d'autres techniques de microscopie, cependant, il faut rester prudent et ne pas tirer d'informations hâtives sur la structure des échantillons au vu de quelques clichés. Il est nécessaire d'observer plusieurs zones des échantillons de nanotubes, afin d'accumuler une statistique suffisante pour avoir des informations structurales fiables.

3.1.2 Microscopie électronique à transmission

Principe

Le Microscope Electronique à Transmission (MET) forme des images stigmatiques, de la même manière qu'un microscope optique. La résolution d'un microscope optique classique est limité par la longueur d'onde de la lumière. Dans les meilleures conditions, avec un objectif à immersion, nous ne pouvons pas descendre en dessous de $d \simeq 0,15 \mu\text{m}$. En effet, la résolution d'un microscope est déterminée par la relation d'Airy :

$$d = \frac{0,61 \lambda}{n \cdot \sin \alpha}$$

où d est la distance de résolution, λ est la longueur d'onde, n est l'indice de réfraction du milieu, α est l'ouverture de l'objectif.

Le MET utilise l'onde associée à un corpuscule, l'électron, pour former une image stigmatique et diminuer la distance de résolution. La longueur d'onde λ associée à l'électron est faible, ce qui permet d'augmenter la résolution. Cependant, les lentilles électromagnétiques ne sont pas corrigées des phénomènes d'aberration sphérique. L'ouverture α de l'objectif d'un MET est nécessairement faible, de l'ordre de 10^{-2} radians, pour limiter ces aberrations. D'autres part, un vide poussé est réalisé dans le microscope pour permettre la propagation des électrons ce qui pose l'indice à un. Ainsi, la résolution théorique d'un MET est déterminée uniquement par la longueur d'onde associée aux électrons, qui ne dépend que de la tension d'accélération. Dans le cas d'un microscope "classique" possédant une tension d'accélération des électrons de 200 kV, la longueur d'onde des électrons est de $0,025 \text{ \AA}$, ce qui fait que la résolution maximale théorique de ce microscope est de $1,5 \text{ \AA}$, bien en dessous de la limite imposée aux microscopes

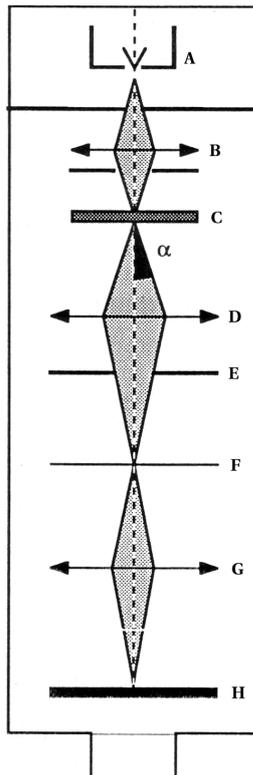


FIG. 3.3: Schéma de principe d'un Microscopie Electronique à Transmission. A : Canon à électrons. B : Système de condenseurs. C : Objet mince. D : Objectif. E : Plan focal de l'objectif, et diaphragme délimitant l'ouverture α . F : Plan image de l'objectif. G : Système de lentilles de projection. H : Ecran d'observation ou film photographique. (D'après [111]).

conventionnels. Notons que ce principe n'est pas limité aux ondes associées aux électrons, nous pouvons utiliser d'autres corpuscules, comme les protons ou les ions.

Appareillage et performances

Nous avons utilisé un Philips CM20 de 200 kV, au Laboratoire d'Etude des Microstructures, à l'ONERA Chatillon en collaboration avec Hakim Amara et Annick Loiseau. Ce microscope présente une résolution ponctuelle de $2,7 \text{ \AA}$, inférieure à la résolution théorique à cause des phénomènes d'aberrations. Le schéma de principe d'un tel microscope est présenté sur la figure 3.3.

Un MET comprend principalement les éléments suivants, dans le sens de parcours des électrons : un canon à électrons, un système condenseur, un échantillon mince, une lentille objectif, un diaphragme objectif, un système de lentilles de projection, et enfin, un système d'observation et d'acquisition.

Le canon à électrons est un canon à émission thermo-ionique, constitué d'une pointe en LaB_6 . Cette source est moins brillante et plus dispersive énergétiquement qu'une source à émission de champ. Les électrons émis par la source sont collectés par un système de condenseurs, composés de lentilles électromagnétiques focalisant les électrons sur un point, le plus petit possible, appelé *cross-over*. L'échantillon doit être mince, pour pouvoir transmettre les électrons. Il

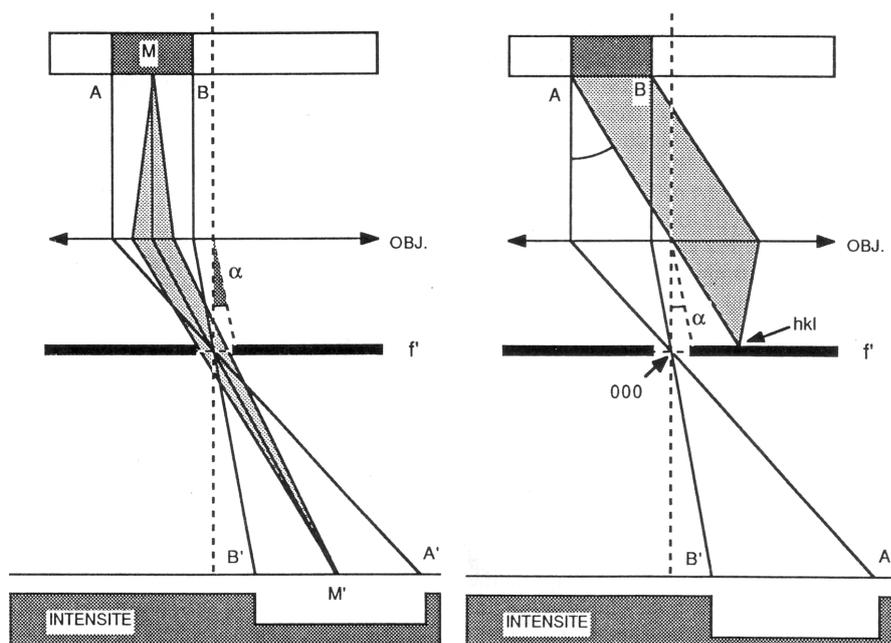


FIG. 3.4: *Interprétation géométrique du contraste de l'image en champ clair. Gauche : Cas d'une particule amorphe diffusante. Droite : Cas d'une particule diffractante cristalline. (D'après [111])*

est monté sur une platine porte-objet permettant de le positionner précisément sous le faisceau électronique. Le porte-objet est une platine goniométrique eucentrique, permettant d'orienter l'échantillon de diverses façons tout en conservant la partie observée dans le champ. Une lentille objectif est placée derrière l'échantillon, suivie par un système de lentilles de projection, permettant d'agrandir l'image comme pour un microscope optique classique. L'observation de l'image proprement dite a lieu sur un écran fluorescent, émettant un rayonnement visible sous l'effet de l'excitation électronique. Pour la prise d'image, l'écran fluorescent est remplacé par un film photographique, sensible aux électrons.

L'épaisseur de l'échantillon est nécessairement faible pour transmettre les électrons. Dans ces conditions, le phénomène d'extinction dominant est la diffusion par les particules se trouvant au sein de l'échantillon. Ainsi, le contraste est créé par la diffusion des électrons et par le diaphragme, seuls les rayons diffusés dans l'angle d'ouverture participant à la formation de l'image, les autres étant stoppés dans le microscope.

Pour comprendre le mécanisme de formation d'image dans un MET, considérons une particule diffusante AB amorphe au sein d'un échantillon complètement transparent aux électrons, comme illustré sur la figure 3.4. Le faisceau électronique est diffusé par la particule. Seule une partie des faisceaux diffusés, avec un angle de diffusion inférieur à α , sera transmise par le microscope. Les autres faisceaux seront arrêtés. Ainsi, au niveau du plan objectif, l'intensité lumineuse est uniforme, sauf entre les points A'B', image de la particule AB, où l'éclairement est plus faible. Considérons maintenant un objet diffractant AB cristallisé. Supposons que cette particule soit en condition de diffraction pour une famille de plan (hkl). Les distances réticulaires entre les plans d'une particule cristalline sont faibles, de l'ordre de quelques angstroms. Les rayons diffractés vont sortir de l'échantillon avec un angle de diffraction 2θ de l'ordre de

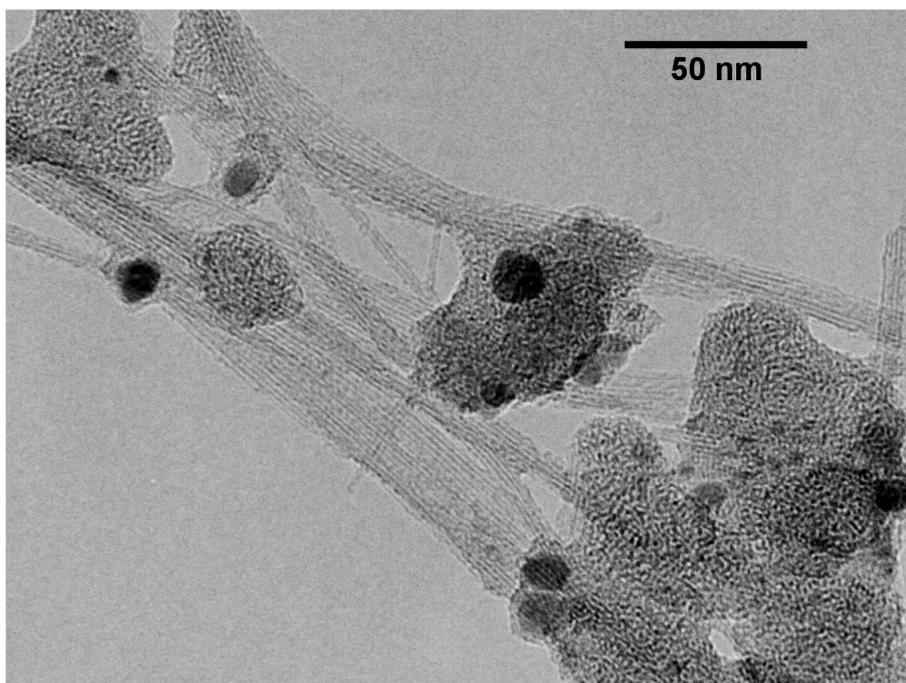


FIG. 3.5: Image MET de nanotubes, présentant tous les cas observables : carbone amorphe, particules de catalyseur, fagot de nanotubes.

quelques centièmes de radians, supérieur à l'ouverture α du microscope, typiquement fixé à $5 \cdot 10^{-3}$ radians pour limiter les aberrations. Les rayons diffractés ne participent pas à la formation de l'image, et l'image A'B' de l'objet diffractant AB apparaît sombre, de la même manière que pour une particule diffusante. L'image formée est dite *image en champ clair* ; les objets diffusants ou diffractants apparaissent sombres sur fond clair. Il est également possible de former des images en champ sombre, en déplaçant le diaphragme objectif sous un faisceau diffracté. Cependant, nous n'avons pas utilisé ce mode de fonctionnement, et nous ne le décrivons pas plus en détail.

Application aux nanotubes et interprétations

Pour pouvoir être observés, les nanotubes de carbone ont été déposés sur des grilles de microscopie spécifiques. Les grilles sont en cuivre, avec un maillage fin. Une mince membrane de carbone est déposée sur la grille. Cette membrane est elle-même percée de petits trous. Les nanotubes sont dispersés par ultrasons dans l'éthanol. Plusieurs gouttes de cette dispersion sont déposées sur la grille de microscopie. L'éthanol s'évapore, laissant les nanotubes déposés sur la membrane de carbone. Lors de l'observation de ces préparations, nous devons rechercher les nanotubes "à cheval" sur les trous de la membrane, ce qui permet d'obtenir un bon contraste.

La figure 3.5 présente une image de nanotubes caractéristique des images observées en MET. Tous les cas d'observations possibles sont représentés, avec les fagots de nanotubes, mais également les particules de catalyseur et le carbone amorphe. La formation d'*image en champ clair* est bien mise en évidence. Les objets observés sont plus sombres que le fond de l'image. Nous constatons également l'influence de la nature de la particule, diffusante ou diffractante, sur le contraste, la diffusion augmentant avec le numéro atomique. Les particules de carbone

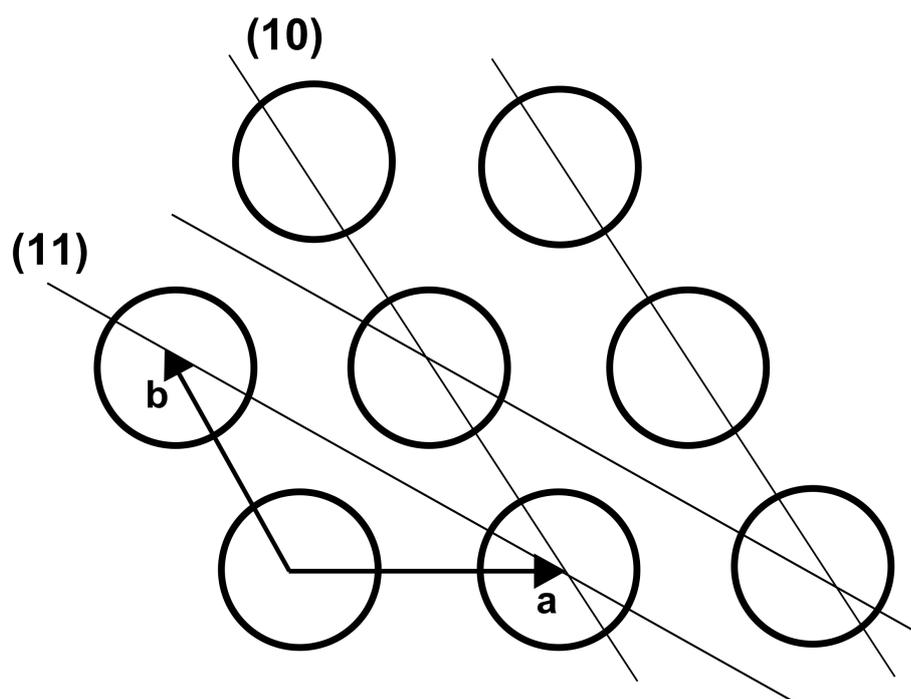


FIG. 3.6: Plans réticulaires (10) et (11) dans un fagot de nanotubes monofeuillets.

amorphe, ou mal graphitisé, sont des objets diffusants. Ces objets apparaissent plus sombres que le fond clair de l'image, mais pas complètement noirs. Par contre, les particules de catalyseurs sont des objets pouvant diffracter le faisceau électronique, si la particule est convenablement orientée pour se retrouver en conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl). Dans ce cas, l'image de la particule apparaît sombre avec un contraste très marqué, plus sombre que le carbone amorphe, comme nous pouvons l'observer sur cette image.

Le cas des fagots de nanotubes est particulier. Sur cette image, prise à forte résolution, nous observons des franges, caractéristiques d'une figure d'interférence, orientées le long de l'axe des nanotubes. L'interprétation en champ clair précédente, en terme de particules diffusantes et diffractantes, ne suffit pas pour interpréter cette image.

Les nanotubes de carbone monofeuillets sont organisés en nanocrystallites, appelés fagots ou faisceaux, présentant un arrangement bidimensionnel hexagonal. Si le fagot est bien cristallisé, les nanotubes présentent un ordre périodique, l'alignement des nanotubes formant alors des plans réticulaires, comme présenté sur la figure 3.6. Ces plans peuvent diffracter le faisceau électronique incident s'ils lui sont tangentiels. L'espacement entre les plans réticulaires des fagots est variable, il dépend notamment du diamètre des nanotubes et de la famille de plans réticulaires que l'on considère. Cependant, les plans réticulaires des fagots de nanotubes sont plus espacés que les plans d'un cristal classique. Typiquement, la distance réticulaire pour les plans (10) d'un fagot de nanotubes de diamètre 1,4 nm est de 15 Å. Dans ces conditions, les faisceaux sont diffractés avec un angle de $8,3 \cdot 10^{-4}$ radians, inférieur à l'ouverture α du microscope. Ces faisceaux diffractés vont être transmis par le microscope, et former une figure d'interférences sur le plan d'observation.

Lorsque le faisceau arrive perpendiculairement à l'axe du fagot, l'image d'interférences formée présente des franges, dont l'espacement correspond à la distance réticulaire des plans

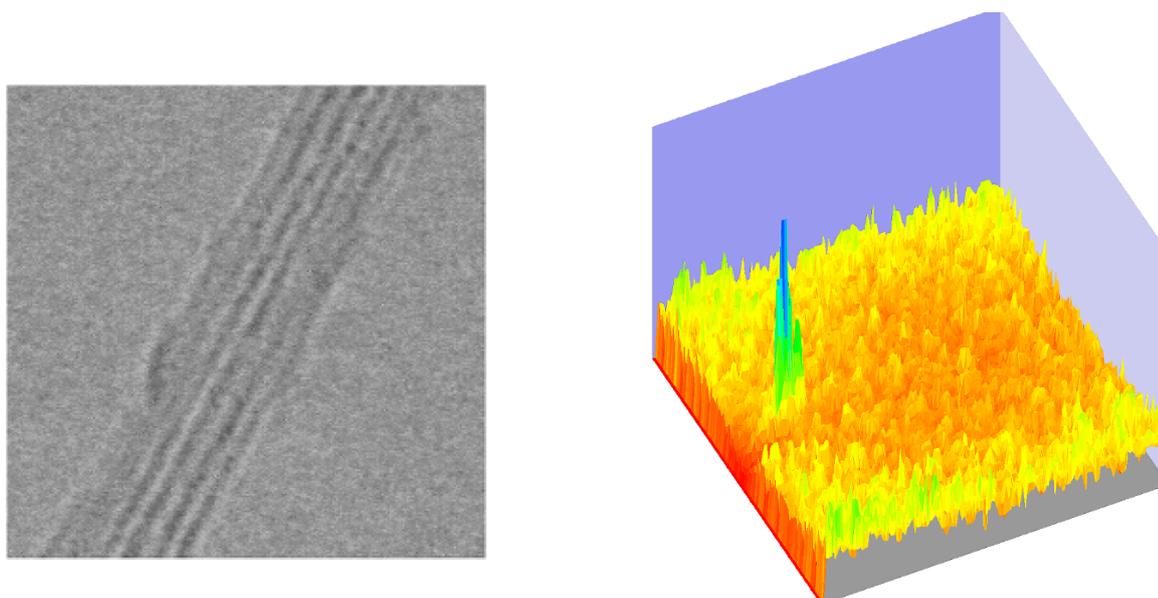


FIG. 3.7: *Gauche : image MET d'un fagot de nanotubes de carbone. Droite : composante spectrale des plans réticulaires du fagot obtenue après traitement FFT.*

du réseau correspondant. En connaissant la distance inter-plans, il est possible d'estimer le diamètre moyen des nanotubes dans le fagot si la distance inter-tubes est connue. Nous avons considéré que la distance intertube était identique à la distance entre les feuilletts du graphite, soit $3,4 \text{ \AA}$.

La mesure de la distance inter-plans à partir des images MET peut être plus ou moins facile suivant la cristallinité des fagots. Un fagot bien cristallisé produira une figure d'interférence avec des franges bien marquées, et à l'inverse, un fagot mal cristallisé produira des franges peu marquées, difficiles à mesurer précisément. Pour s'affranchir de ces difficultés, nous avons développé une méthodologie d'analyse des images MET, qui nous permet de filtrer les images de fagots possédant des franges peu marquées, afin de mesurer la distance inter-réticulaire. Les franges d'interférences d'un fagot de nanotubes sont des lignes périodiques orientées le long d'un axe. Nous effectuons une transformée de Fourier de l'image d'un fagot de nanotubes. Cette opération nous permet d'isoler la composante spectrale correspondant aux plans réticulaires périodiques, et d'éliminer les parasites présents sur l'image. Un exemple d'image MET analysée par cette méthode est présentée sur la figure 3.7.

A ce stade, nous ne connaissons pas encore la famille de plans qui était en condition de diffraction sous le faisceau. Nous calculons systématiquement les diamètres pour les différentes familles de plans. Nous obtenons donc plusieurs valeurs de diamètres possibles. Ensuite, nous devons rejeter successivement les valeurs de diamètre aberrantes, pour ne conserver qu'un résultat cohérent unique. Cependant, il se peut parfois que nous ne puissions rejeter suffisamment de résultats, ce qui nous empêche d'obtenir un résultat unique. Dans ce cas, nous ne pouvons conclure quant aux diamètres des nanotubes, et nous devons remettre en œuvre la méthode sur une autre image de fagot du même échantillon.

La microscopie électronique à transmission est une technique de caractérisation bien adaptée aux nanotubes de carbone. Les images de MET permettent d'observer de plus près les impuretés, et de voir si les particules de catalyseurs sont encapsulées dans des coques graphitiques, si les fagots de nanotubes sont entourés par les impuretés, etc. . Cette technique d'imagerie permet également d'observer les fagots et de mesurer leurs tailles. Il est également possible d'apprécier la cristallinité des fagots, ainsi que la qualité des parois des nanotubes. Enfin, cette méthode permet de mesurer localement le diamètre des nanotubes. Cependant, il faut justement garder à l'esprit que cette méthode est *très* locale. Les informations apportées localement sont très importantes, mais il faut prendre beaucoup de précautions avant de généraliser les conclusions à l'ensemble de l'échantillon. Un soin particulier devra être accordé à la réalisation d'une bonne statistique, les résultats de microscopie électronique gagnant à être corrélés avec des résultats obtenus par d'autres techniques.

3.1.3 Diffraction de poudres des rayons X

Principe

La diffraction du rayonnement X est une technique puissante d'analyse structurale. Le rayonnement X est une onde électromagnétique dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques dans la matière. Le rayonnement X incident sur un cristal sera diffusé par les atomes constituant le cristal. La périodicité des atomes dans le cristal va induire une diffusion cohérente, ou *diffraction*, des rayons X dans certaines directions privilégiées de l'espace.

La condition de diffraction par les plans réticulaires est donnée par la relation de Bragg.

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda$$

où $d_{(hkl)}$ est la distance entre les plans réticulaires, θ l'angle de diffraction, n l'ordre de diffraction, et λ la longueur d'onde du rayonnement.

Nous avons mis en œuvre la méthode des poudres, qui consiste à envoyer un rayonnement X de longueur d'onde fixe sur une poudre, un ensemble de cristallites orientés de manière aléatoire, et à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle θ .

Appareillage et performances

L'étude par diffraction des rayons X des poudres de nanotube de carbone a été réalisée au GDPC en collaboration avec Robert Almairac. L'appareillage utilisé est un diffractomètre de poudre INEL, équipé d'un détecteur "banane" CPS 120. La source de photons X est une anticathode de cuivre. Le schéma de principe du diffractomètre est présenté sur la figure 3.8.

La source de rayons X est produite par une anticathode au cuivre. Cette anticathode est bombardée par un rayonnement électronique de plusieurs kV. Les électrons profonds du cuivre sont excités, et se dés excitent en émettant un rayonnement X constitué d'un fond continu et de raies d'émission. La raie très intense K_{α} du cuivre, à 1,542 Å, est sélectionnée par l'usage d'un monochromateur en Ge à la sortie du tube à rayons X.

La poudre de l'échantillon à analyser est déposée sur une plaque en silicium de manière à former une couche mince et plane. Le faisceau de rayons X arrive en incidence rasante sur

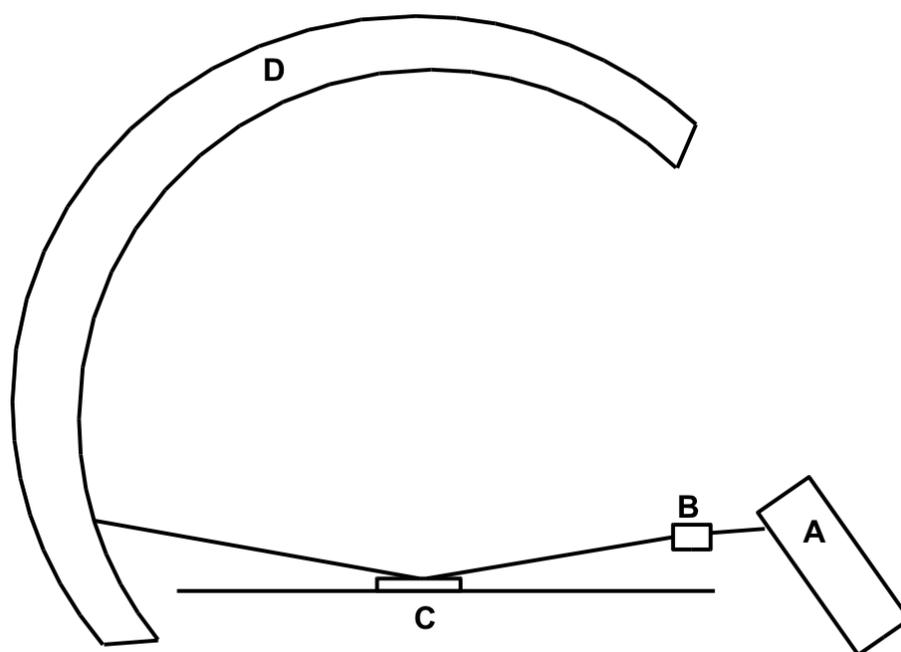


FIG. 3.8: Schéma de principe du diffractomètre de poudre. A : Tube à rayons X à anticathode Cu. B : Monochromateur Ge. C : Echantillon. D : Détecteur "banane".

l'échantillon. Ce dispositif expérimental présente l'avantage d'enregistrer la réponse de l'échantillon aux petits angles de diffraction.

Application aux nanotubes et interprétations

Les échantillons de nanotubes se présentent déjà sous forme de poudre. Aucune préparation particulière n'est nécessaire pour leur étude en diffraction X. Nous devons juste déposer une couche mince et plane de nanotubes sur un substrat en silicium.

Un diffractogramme typique d'une poudre de nanotubes est présenté sur la figure 3.9. Nous pouvons noter plusieurs points d'intérêt sur ce diffractogramme. Tout d'abord, nous remarquons une forte remontée de l'intensité à petit Q. Cette remontée est attribuée à la diffusion aux petits angles des rayons X causée par le facteur de forme des nanotubes [112]. Ensuite, une série de pics est observée entre $0,4$ et $1,8 \text{ \AA}^{-1}$. Ce sont les pics de diffraction du réseau cristallin des fagots de nanotubes. Le pic le plus intense est attribué aux plans (10) (cf. Fig. 3.6). Nous mesurons ce pic autour de $0,42 \text{ \AA}^{-1}$ pour des échantillons de nanotubes de carbone classiques. Le pic à $1,86 \text{ \AA}^{-1}$ correspond aux plans (002) du graphite. Ce pic présente un épaulement aux petits Q. Les impuretés carbonées, du type coque graphitique, sont des formes de carbone mal graphitisées. Leur réseau est distordu le long des plans l , diffractant les rayons à plus petit Q. Notons qu'il n'est pas possible d'utiliser les rapports d'intensité des pics (002) du graphite et (10) des fagots pour estimer la quantité d'impuretés graphitiques présentes dans l'échantillon. La structure lamellaire du graphite induit une orientation préférentielle des cristallites parallèlement au support. Le même phénomène se produit pour les nanotubes. Ainsi, les réflexions (001) deviennent prépondérantes, et il n'est plus possible de relier leur intensité à la quantité de graphite présente dans l'échantillon.

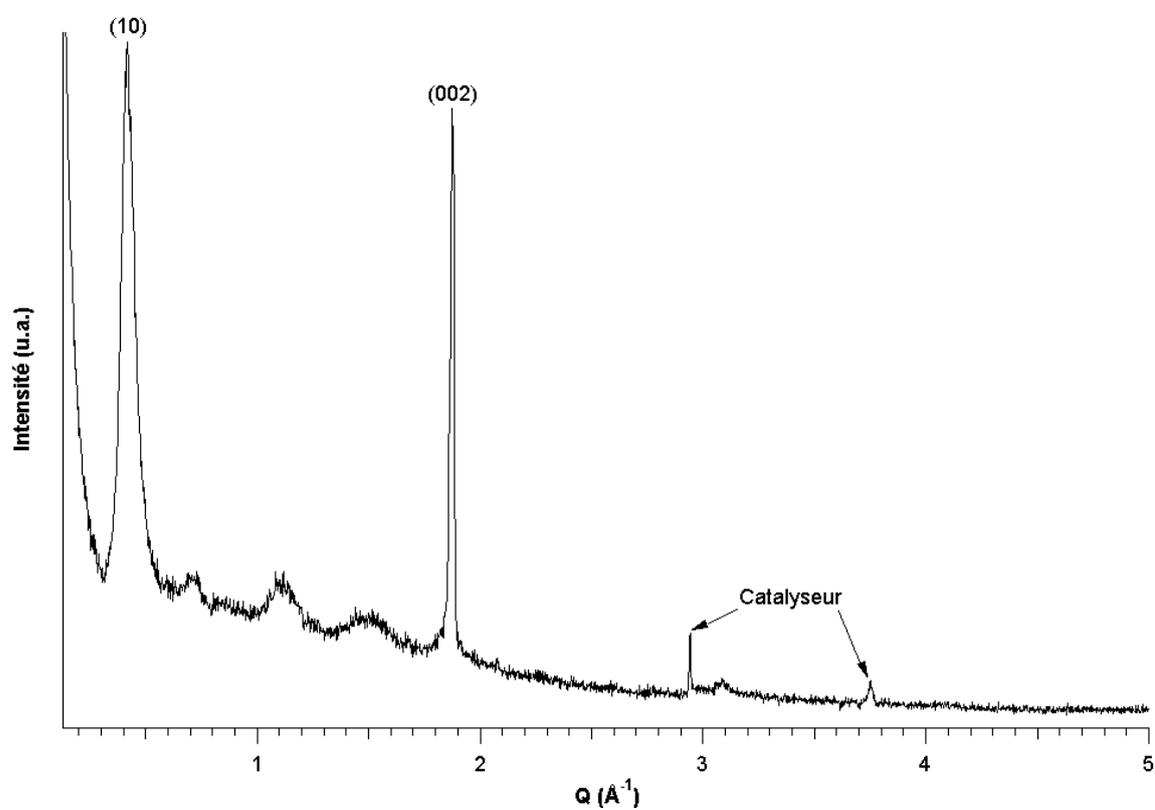


FIG. 3.9: Exemple d'un diffractogramme d'une poudre de nanotubes de carbone.

Les pics de diffraction des fagots permettent de remonter à la distribution de diamètres des nanotubes dans l'échantillon. Nous avons utilisé le modèle de diffraction développé au GDPC par S.Rols *et al.* [113, 112]. Ce modèle permet d'ajuster le pic (10) des fagots, ainsi que les pics secondaires à plus grand Q. Il permet de déterminer le diamètre moyen et la largeur de la distribution de diamètre des nanotubes présents dans l'échantillon. L'utilisation de ce modèle pour l'interprétation des résultats de diffraction X est indispensable : une lecture directe de la position du pic (10) entraîne une surestimation du diamètre moyen des nanotubes, du fait de la distribution de diamètre [114].

3.1.4 Absorption optique

Principe

Le rayonnement électromagnétique est absorbé de manière quantifiée, et donne lieu à l'absorption d'un électron d'énergie $h\nu$, faisant passer un atome du niveau d'énergie électronique 1 au niveau d'énergie électronique 2 tel que :

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Ces transitions entre états électroniques mettent en jeu des énergies relativement importantes. Les photons absorbés appartiennent aux régions X, UV, visible du spectre électromagnétique.

Un faisceau lumineux monochromatique traversant un corps homogène absorbant cède une partie de son intensité par absorption. L'intensité absorbée se détermine en mesurant l'intensité lumineuse avant, I_0 , et après, I , traversée du milieu. Si le milieu absorbant est une solution diluée, l'absorption obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

où A est l'absorbance, ou densité optique, ε le coefficient d'extinction de la solution, c la concentration en produit absorbant et l le trajet optique.

Appareillage et performances

Nous avons utilisé un spectrophotomètre Cary 500. Il est équipé de plusieurs sources lumineuses, permettant de travailler des domaines UV (300 nm), jusqu'à l'infrarouge proche (2500 nm).

Ce spectrophotomètre est à double faisceau. C'est-à-dire qu'il possède deux voies en parallèle, une utilisée pour la mesure, et une pour la référence. L'usage d'une cuve de solvant seule sur la voie de référence permet d'enregistrer le spectre d'une molécule en solution en un seul passage en s'affranchissant du spectre du solvant.

Application aux nanotubes et interprétations

Pour la réalisation des spectres d'absorption optique, les nanotubes sont généralement mis en œuvre sous forme d'un dépôt sur une lame de verre. Plusieurs techniques de dépôt peuvent être utilisées, la plus employée étant la méthode du vaporisateur. Les nanotubes sont mis en suspension dans un liquide volatil comme l'éthanol, et pulvérisés au moyen d'un vaporisateur sur

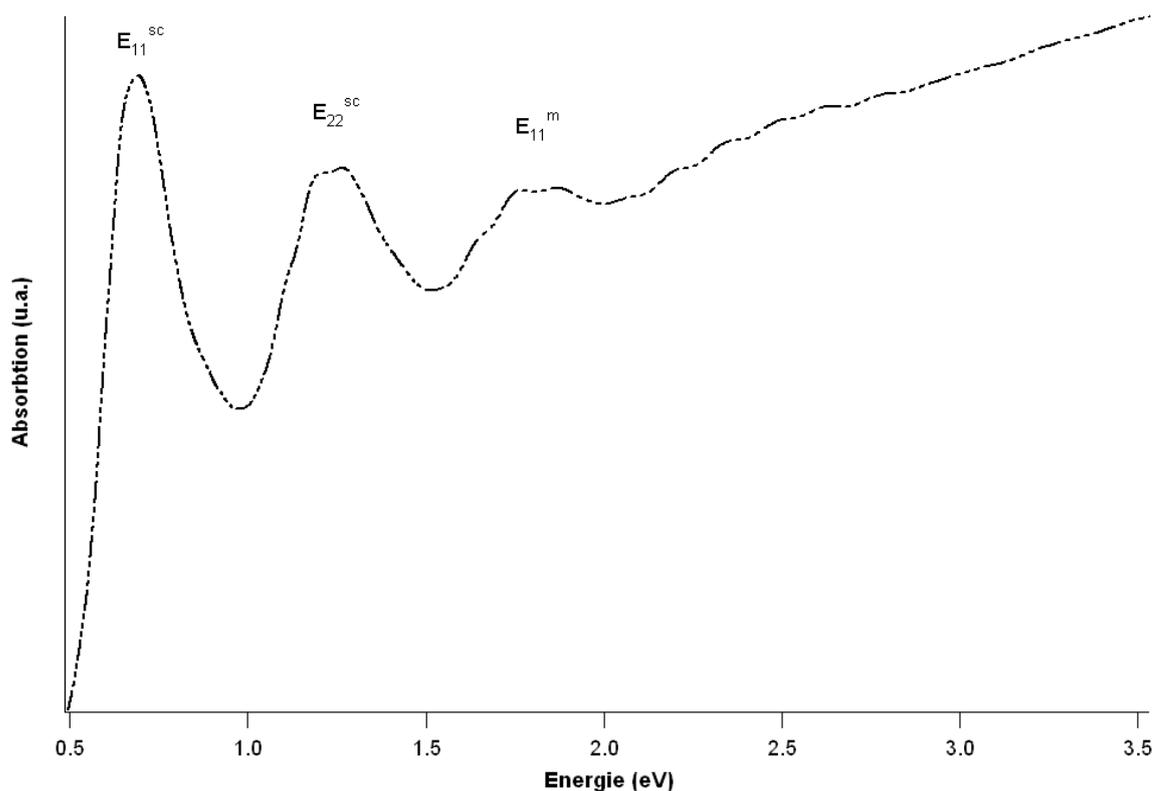


FIG. 3.10: Exemple de spectre expérimental d'absorption optique de nanotubes de carbone. Les bandes d'absorption E_{11}^{sc} , E_{22}^{sc} et E_{11}^m sont indexées.

une lame de verre chauffée par un sèche-cheveux. L'éthanol va s'évaporer immédiatement après contact avec la lame de verre chaude, laissant un dépôt de nanotubes plus ou moins uniforme.

Les nanotubes présentent un diagramme de densité d'états original, marqué par la présence de singularités de Van Hove (cf. Section 1.3.1). L'énergie des transitions entre singularités de Van Hove correspond aux énergies des domaines visible et proche infrarouge.

Les transitions entre les singularités dépendent de la structure des nanotubes. Le diagramme de Kataura représente l'énergie de transition en fonction du diamètre des nanotubes. Plusieurs transitions sont identifiées, comme E_{ii}^{sc} ou E_{ii}^m , correspondant respectivement à la i -ème transition entre singularités des tubes semi-conducteurs et métalliques. Un spectre expérimental d'absorption optique d'une poudre de nanotubes est présenté sur la figure 3.10. Les bandes d'absorption optique visibles sont les bandes E_{11}^{sc} , E_{22}^{sc} et E_{11}^m . Nous pouvons superposer ces bandes d'absorption sur le diagramme de Kataura pour estimer la distribution de diamètre des nanotubes présents dans l'échantillon (cf. Fig. 3.11). Nous remarquons également la présence d'un fond d'absorption continu. Ce fond est causé par le pied de la bande d'absorption du plasmon à 4,7 eV.

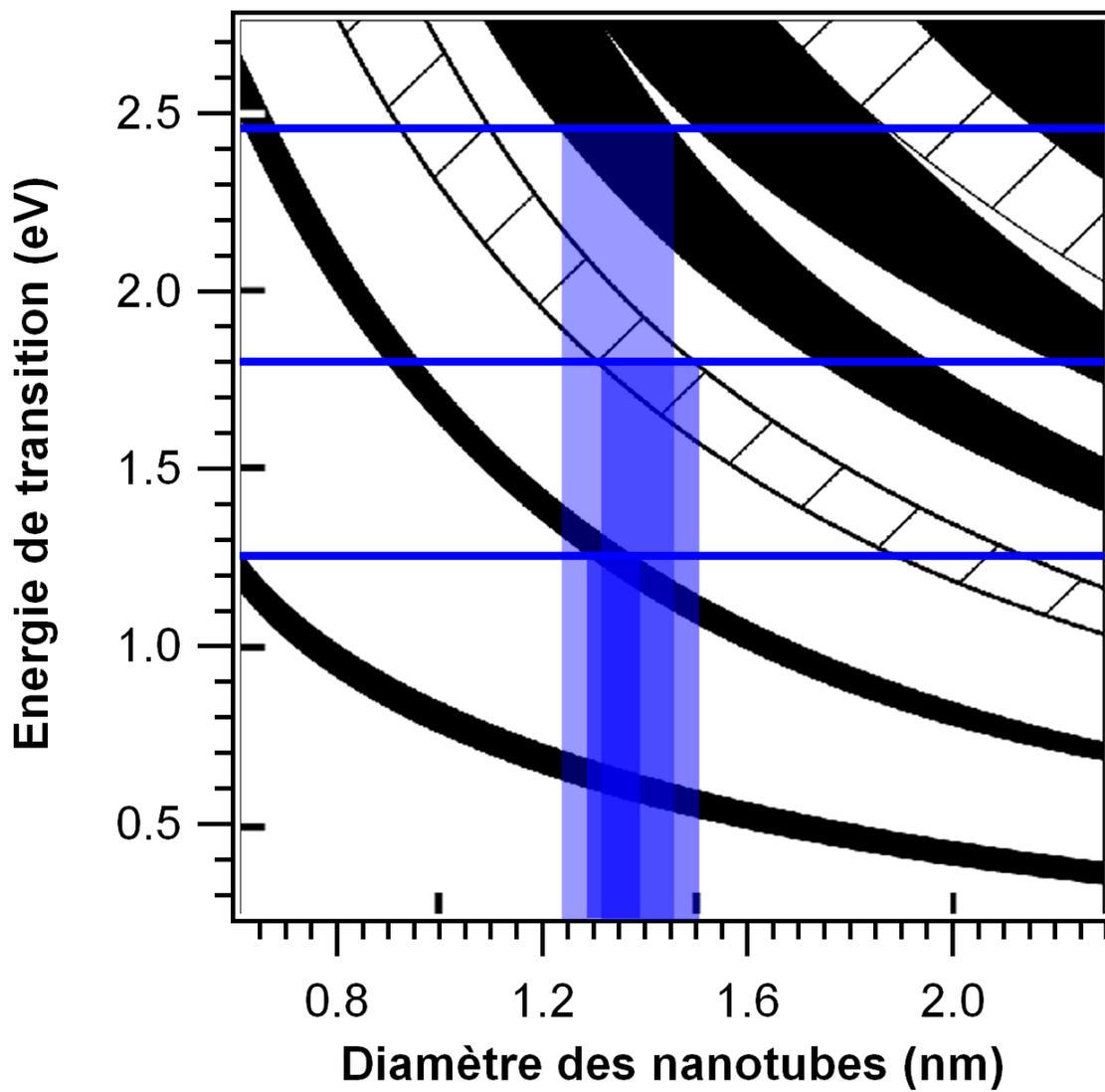


FIG. 3.11: *Diagramme de Kataura montrant les transitions énergétiques en fonction du diamètre des nanotubes. Superposition des bandes d'absorption expérimentales pour la détermination des diamètres.*

3.1.5 Diffusion Raman

Principe

L'interaction onde / nuage électronique du système génère des dipôles induits oscillants qui constituent des sources secondaires d'ondes électromagnétiques sphériques. Le faisceau peut être diffusé de manière élastique (processus de diffusion Rayleigh) ou de manière inélastique en échangeant de l'énergie avec la matière (processus de diffusion Raman). Si le photon perd de l'énergie pour créer un phonon, on parle de diffusion Stokes. Si au contraire le photon gagne de l'énergie en annihilant un phonon, on parle de diffusion Anti-Stokes.

Il est possible de traiter la diffusion Raman en utilisant un modèle classique pour les radiations et les molécules [115].

Soit \vec{P} , le dipole électrique induit et \vec{E} l'intensité du champ électrique incident.

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots$$

avec,

$$\vec{P}^{(1)} = \bar{\alpha} \cdot \vec{E}$$

$$\vec{P}^{(2)} = \frac{1}{2} \bar{\beta} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E}$$

$$\vec{P}^{(3)} = \frac{1}{6} \bar{\gamma} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E}$$

où, α est le tenseur de polarisabilité, β est le tenseur d'hyperpolarisabilité et γ est le second tenseur d'hyperpolarisabilité.

La diffusion Raman est due aux fluctuations du tenseur de polarisabilité, et la diffusion hyper-Raman à celles du tenseur d'hyperpolarisabilité. Notons également que l'effet hyper-Raman est beaucoup plus faible que l'effet Raman, et que nous pouvons le négliger par la suite.

Considérons la radiation incidente \vec{E} tel que $E = E_0 \cos(2\pi\omega_0 t)$. La variation du tenseur de polarisabilité induite par cette radiation peut s'écrire :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \cdot Q$$

où Q représente les coordonnées normales d'un mode de vibration.

La variation du moment dipolaire \vec{P} induit devient donc égal à :

$$P = \alpha E = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos(2\pi\omega_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \cdot Q_0 E_0 \cos(2\pi(\omega_0 - \omega_1)t)}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \cdot Q_0 E_0 \cos(2\pi(\omega_0 + \omega_1)t)}_{\text{Antistokes}}$$

Le premier terme de cette expression correspond à la diffusion Rayleigh de fréquence ω_0 , le seconde terme correspond à la diffusion Raman Stokes de fréquence $\omega_0 - \omega_1$, et le dernier terme correspond à la diffusion Raman Anti-Stokes $\omega_0 + \omega_1$.

Nous constatons que si,

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 \neq 0$$

le mode de vibration considéré sera actif en diffusion Raman, sinon il sera inactif. Il s'agit des règles de sélection classique.

Le modèle classique de diffusion Raman permet de rendre compte du schéma des fréquences, ainsi que des règles de sélection. En revanche, ce modèle ne dit rien sur l'intensité de la lumière diffusée. Il est nécessaire d'utiliser un traitement semi-quantique de la diffusion Raman, où la molécule est traitée quantiquement, mais la radiation classiquement [115]. Ce traitement semi-quantique n'est valable que lorsque la radiation excitatrice n'est pas en conditions de résonance avec les niveaux électroniques ou rotationnels du système.

Dans ce cas, l'intensité du rayonnement Stokes est :

$$I^{Stokes} = k \frac{(\nu_0 - \nu_1)^4}{\nu_1 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}\right)} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)$$

tandis que l'intensité du rayonnement anti-Stokes est :

$$I^{anti-Stokes} = k \frac{(\nu_0 + \nu_1)^4}{\nu_1 \left(e^{\frac{h\nu_1}{kT}} + 1\right)} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)$$

Nous constatons que l'intensité d'une raie Raman dépend de la température, de la fréquence du rayonnement incident, et de la fréquence de la raie considérée.

Appareillage et performances

Nous avons utilisé deux spectromètres Raman au GDPC. Le premier est un spectromètre dispersif Jobin Yvon T64000, utilisant les raies lasers à 488, 514,5 et 647,1 nm d'un laser continu Ar/Kr. Le second est un spectromètre à transformée de Fourier FT Bruker RFS100, utilisant la ligne fondamentale d'un laser Nd :YAG continu à 1064 nm.

Le spectromètre dispersif T64000 est équipé de deux étages. Un premier étage monochromateur avec un réseau de 1800 trait / mm filtre la radiation incidente, tandis qu'un second étage, avec un réseau de 600 ou 1800 traits / mm, disperse la lumière sur le détecteur. Il est possible de n'utiliser qu'un seul étage, sans prémonochromateur, afin d'améliorer la luminosité. Dans ce cas, il faut utiliser un filtre Notch pour filtrer la raie élastique du laser. Le spectromètre à transformée de Fourier FT RFS100 utilise l'interférométrie des rayons incidents et diffusés pour reconstituer le signal Raman.

Les deux spectromètres permettent de travailler en micro-Raman, c'est-à-dire d'utiliser un microscope pour n'observer qu'une toute partie d'un échantillon. Ceci permet de travailler sur des quantités très faibles d'échantillon, et ne nécessite pas de préparations particulières.

Application aux nanotubes et interprétations

Les échantillons de nanotubes de carbone ne nécessitent pas une préparation particulière pour être observés en diffusion Raman. La poudre de nanotubes est simplement déposée dans un support en aluminium (ne présentant pas de raies Raman sur le domaine des nanotubes) avant d'être observée. Les suspensions sont dans une cuve de spectroscopie en verre, placée

directement sous le faisceau. Ce montage expérimental permet également d'observer la photoluminescence des nanotubes, sous l'effet de l'excitation laser. Notons qu'il est nécessaire de limiter la puissance du laser sur les échantillons, pour ne pas chauffer voire brûler les nanotubes ou adoucir les modes et provoquer des décalages de pics.

La diffusion Raman des nanotubes de carbone est un phénomène résonnant. Nous avons déjà vu que les SWNT présentent des singularités de van Hove, responsables de transitions optiques dans le visible. Ces transitions optiques visibles vont absorber le faisceau laser incident. La diffusion Raman des SWNTs s'effectuera donc dans des conditions de résonance, et le traitement semi-quantique du Raman ne réussira pas à rendre compte des intensités de diffusion obtenues expérimentalement.

L'intensité diffusée en Raman sera exaltée lorsque l'énergie excitatrice du laser sera proche d'une énergie de transition. L'intensité diffusée sera proportionnelle à [116] :

$$I(E_{laser}) \sim \frac{\frac{1}{\sigma\sqrt{4\pi}} \exp\left(-\frac{(d_t - d_{moy})^2}{4\sigma^2}\right)}{\left((E_{laser} - E_{(n,m)}) - \frac{\Gamma^2}{4}\right) \left((E_{laser} - E_{phonon} - E_{(n,m)}) - \frac{\Gamma^2}{4}\right)}$$

où E_{laser} est l'énergie du laser, E_{phonon} l'énergie du phonon, $E_{(n,m)}$ l'énergie de transition du nanotube, d_t le diamètre du nanotube, d_{moy} le diamètre moyen de la distribution, σ l'écart type de la distribution, et Γ un paramètre rendant compte de la durée de vie des états intermédiaires.

L'effet de cette résonance est de photosélectionner les nanotubes dans un échantillon donné. Prenons l'exemple de nanotubes possédant une distribution de diamètre "classique" centrée autour de 1,4 nm (cf. Fig 3.12). Pour une excitation de 2,41 eV (514,5 nm), les tubes semi-conducteurs de l'échantillon verront leur intensité amplifiée. Le spectre Raman obtenu sera caractéristique des nanotubes semi-conducteurs. De la même manière, pour une excitation de 1,92 eV (647,1 nm), les nanotubes métalliques seront en résonance, et le spectre Raman sera caractéristique des tubes métalliques.

La figure 3.13 présente les spectres Raman obtenus à 514,5 nm et 647 nm sur des échantillons de nanotubes possédant une distribution de diamètre "classique". Deux régions principales d'intérêt sont présentées. La région basse fréquence, entre 100 et 300 cm^{-1} , où sont situés les modes de respiration (Radial Breathing Modes : RBM) des nanotubes, et la région haute fréquence, entre 1400 et 1800 cm^{-1} , où sont situés les modes tangentiels (Tangential Modes : TM).

Les modes RBM sont des modes de vibration où les atomes de carbone se déplacent en phase perpendiculairement à l'axe du tube. La fréquence des RBM dépend du diamètre des nanotubes, mais est également sensible à leur environnement, en particulier à l'organisation en faisceau. Il est possible d'utiliser la position des pics RBM pour déterminer le diamètre des échantillons. Nous avons utilisé une loi empirique, validée par l'expérience [117] :

$$\nu_{cm^{-1}} = \frac{224}{d_{nm}} + 14$$

Les modes TM sont des modes de vibration correspondant à des élongations carbone - carbone à la surface des nanotubes. Ces modes sont très sensibles aux propriétés électroniques des nanotubes. En particulier, les modes TM de la circonférence des tubes métalliques (donc observables à 1,92 eV) peuvent se coupler avec le continuum électronique dû aux modes plasmons [118]. Le profil obtenu est particulier, large et asymétrique, autour de 1540 cm^{-1} , et

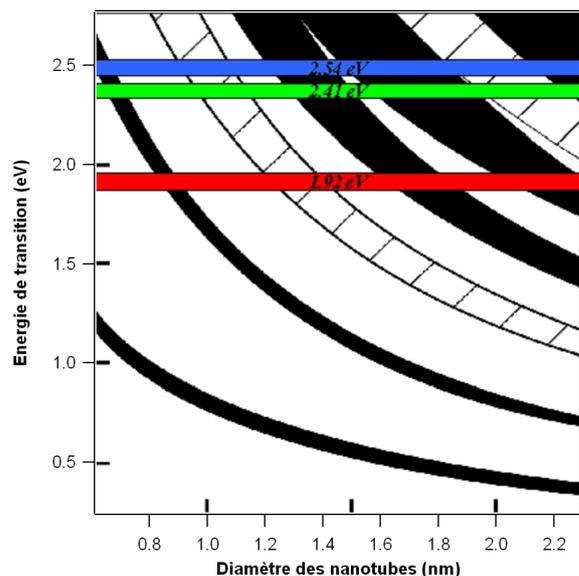


FIG. 3.12: Diagramme de Kataura présentant les transitions optiques permises en fonction du diamètre des nanotubes. Noir : nanotubes semiconducteurs. Hachurés : nanotubes métalliques. Les raies lasers à 1,92, 2,41 et 2,54 eV sont superposés au diagramme.

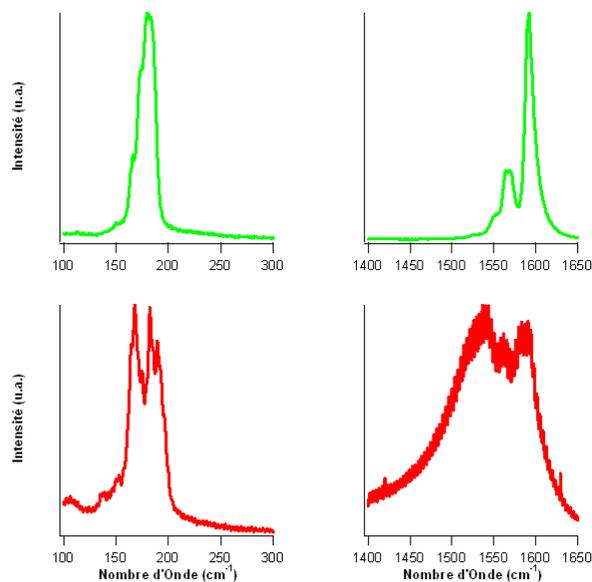


FIG. 3.13: Exemples de spectres Raman obtenus sur une poudre de nanotubes présentant une distribution de diamètre classique. Gauche : Région RBM. Droite : Région TM. Haut : 514,5 nm. Bas : 647,1 nm.

nommé Breit-Wigner-Fano (BWF).

Notons enfin la présence sur les spectres Raman haute fréquence d'une bande vers 1340 cm^{-1} , appelée bande D. Cette bande est également observée dans le graphite, et son intensité croît d'autant plus que le désordre organisationnel du graphite augmente [119]. Dans le cas des nanotubes, cette bande D est présente à cause de la courbure mais peut également rendre compte d'un certain désordre organisationnel des atomes de carbone à la surface des nanotubes.

3.2 Dispositifs expérimentaux de limitation optique

Afin de mettre en évidence les propriétés de limitation optique des suspensions de nanotubes, nous avons mis en œuvre divers dispositifs expérimentaux optiques. Nous allons présenter dans cette section ces différents dispositifs, banc OTAN, banc à petite ouverture et dispositif pompe-sonde, afin d'expliciter les informations apportées par chaque montage et dans quelle mesure ces informations seront comparables entre elles.

3.2.1 Banc OTAN

Les résultats des expérimentations de limitation optique dépendent très fortement de la configuration du banc optique employé. Afin de permettre les comparaisons entre différents laboratoires travaillant sur les mêmes objets, une norme, le protocole RSG19, définissant un banc expérimental spécifique, a été créée par l'OTAN. Ce dispositif expérimental est appelé *Banc RSG19*, ou *Banc OTAN*.

Le banc OTAN reproduit schématiquement les conditions d'une agression laser, ce qui permet de comparer les limiteurs testés aux valeurs des EMP (cf. section 2.2 page 34), et de juger de l'efficacité de ces limiteurs pour la protection de l'œil.

Les diamètres et les distances focales de tous les éléments optiques du banc sont définis par la norme. La figure 3.14 présente le montage expérimental.

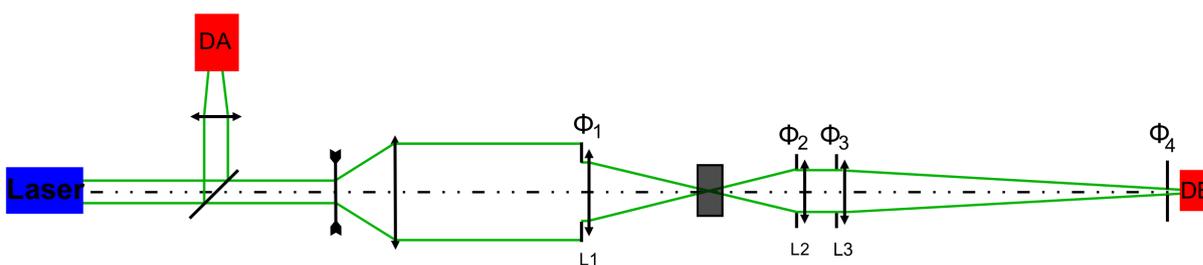


FIG. 3.14: Montage expérimental RSG19, Banc OTAN. L_1 : Doublet de distance focale $F_1 = 100\text{ mm}$. L_2 : Doublet $F_2 = 40\text{ mm}$. L_3 : Lentille $F_3 = 1000\text{ mm}$. Diaphragmes ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 et ϕ_4 de diamètres 20 mm , 11 mm , 8 mm et $1,5\text{ mm}$. D_A et D_B : détecteurs silicium.

En amont de la lentille L_1 , une partie du faisceau laser incident est prélevée par une lame séparatrice et envoyée sur le détecteur D_A . Les détecteur D_A et D_B sont des détecteurs silicium LaserProbe RJP 735, permettant des mesures d'énergie dans la gamme $30\text{ pJ} - 3\text{ }\mu\text{J}$. Le prélèvement d'une partie de l'impulsion laser permet la mesure de l'énergie incidente sur le banc.

Le faisceau transmis par la lame est agrandi au moyen d'un expanseur afocal, constitué d'une lentille divergente et d'une autre convergente. L'expanseur choisi dépend du diamètre du faisceau laser incident. L'expanseur doit suffisamment étaler le faisceau pour que le diaphragme ϕ_1 de 20 mm de diamètre placé devant le doublet L_1 ne laisse passer que l'énergie supérieure à $1/e$ du maximum de l'impulsion incidente. Par exemple, dans le cas d'un faisceau laser de diamètre 5 mm, il sera nécessaire d'obtenir un grossissement de 6, pour augmenter le diamètre du faisceau à 30 mm, et ne prélever que la partie centrale de 20 mm de diamètre. Le faisceau laser est ensuite focalisé dans l'échantillon par le doublet achromatique L_1 de distance focale F_1 100 mm. L'ouverture du système optique est donc de F/5. Le doublet L_2 de distance focale F_2 40 mm collimate le faisceau transmis par l'échantillon. La lentille L_3 de focale F_3 1000 mm va refocaliser le faisceau laser sur le détecteur D_B , à travers le diaphragme ϕ_4 de 1,5 mm de diamètre.

Le rôle de l'expanseur de faisceau en entrée de banc est de simuler la propagation du faisceau laser sur une grande distance, qui étale spatialement le faisceau gaussien. Ainsi, la pupille d'entrée du système optique est éclairée de manière homogène par l'impulsion laser, comme le ferait une source laser lointaine.

Le système optique proprement dit est composé de l'objectif L_1 et de l'oculaire L_2 . L'ouverture F/5 de ce système optique est proche des valeurs rencontrées dans les systèmes d'observation (viseurs, jumelles, etc. . .). L'ouverture du diaphragme de sortie ϕ_2 (8 mm de diamètre) est proche de la valeur maximale de l'ouverture de la pupille chez un observateur jeune, en vision nocturne. Le limiteur optique est disposé au plan focal intermédiaire du système. Dans un système de ce type, le rayon de col (waist) ω_0 au PFI est de l'ordre de $3 \mu\text{m}$. La longueur de Rayleigh Z_R est donnée par :

$$Z_R = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$$

soit $Z_R = 53 \mu\text{m}$. La longueur de la zone confocale est donc bien inférieure à l'épaisseur d'une cuve (2 mm). Nous pouvons également noter que le volume focal est de l'ordre du μm^3 ; le volume détruit par chaque impulsion laser est très petit comparé au volume de la cuve. La concentration en entités non linéaires au sein d'une cuve ne varie pas entre deux impulsions successives.

La lentille L_3 et le détecteur D_B constituent un "*pseudo-œil*". La pupille est matérialisée par le diaphragme ϕ_3 , coïncidant avec la pupille de sortie du système optique. La lentille L_3 joue le rôle du cristallin, focalisant le laser sur le détecteur D_B assimilé à la rétine. Ce système ne simule pas l'œil, mais mesure l'énergie transmise dans un cône d'ouverture 1,5 mrad délimité par le diaphragme ϕ_4 , qui correspond à l'énergie focalisable sur la rétine. Ce dispositif permet donc de mesurer l'énergie transmise *focalisable*, et de comparer ces valeurs d'énergie avec les valeurs définies par les Expositions Maximums Permissibles.

Nous avons employé deux lasers différents pour des expérimentations sur banc OTAN. Le premier laser était un Nd :YAG doublé émettant à 532 nm avec une durée d'impulsion de 7 ns. Le second laser était un OPO pompé par un Nd :YAG, émettant de 440 à 690 nm avec une durée d'impulsion de 3 ns.

3.2.2 Bancs petite ouverture

Pour étudier de manière systématique les propriétés de limitation optique des échantillons utilisés au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé un autre type de banc optique, plus simple à mettre en œuvre que le banc OTAN. Le montage expérimental employé est présenté sur la figure 3.15.

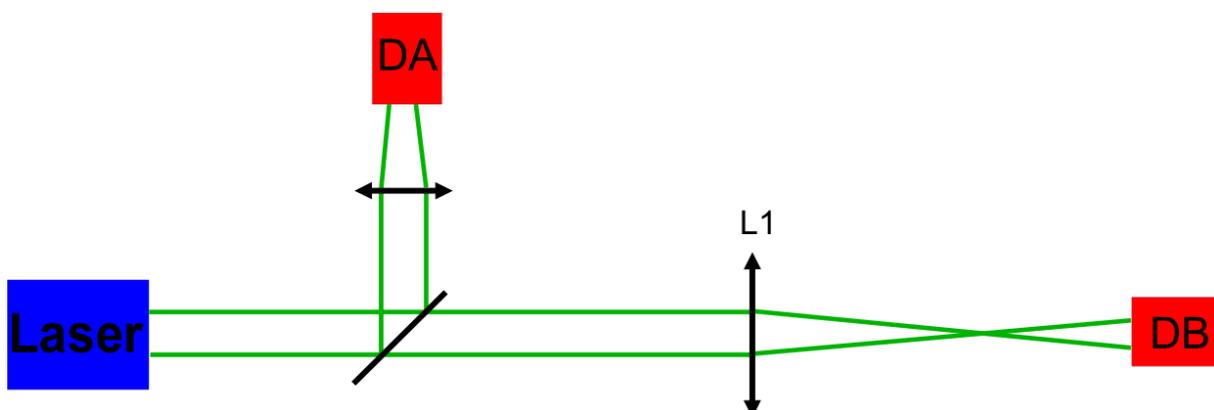


FIG. 3.15: Montage expérimental petite ouverture. L_1 : Doublet de focale F_1 250 ou 350 mm. D_A et D_B : détecteurs silicium.

Une partie de l'impulsion laser incidente est prélevée en amont du banc par une lame séparatrice, et envoyée sur le détecteur D_A . Nous avons retiré l'expandeur de faisceau ainsi que toutes les lentilles surnuméraires pour n'utiliser qu'un seul doublet achromatique L_1 dont la distance focale dépend du diamètre du faisceau laser incident de façon à ce que la longueur de Rayleigh soit très supérieure à l'épaisseur de l'échantillon. Dans ces conditions, l'ouverture numérique du montage était environ $F/50$. Le doublet focalise le faisceau laser sur l'échantillon, et l'énergie transmise est collectée par le détecteur D_B .

Nous avons utilisé deux bancs de ce type avec deux lasers différents. Le premier est le même OPO que pour le banc OTAN, émettant entre 440 et 690 nm avec une durée d'impulsion de 3 ns. Le diamètre du faisceau à 532 nm est d'environ 4,4 mm, le doublet L_1 possède une distance focale de 250 mm. Dans ces conditions, le rayon du col mesure environ $56 \mu\text{m}$, pour une longueur de Rayleigh de 19 mm. Le second laser est un Nd :YAG doublé, émettant à 532 nm, avec des impulsions assez longues de 15 ns. La cavité de ce laser n'étant pas injectée par un Nd :YAG continu, une compétition entre plusieurs modes a lieu, élargissant la durée d'impulsion. Le diamètre du faisceau de ce laser est de 7 mm. Le doublet L_1 utilisé possède une distance focale de 350 mm. Le rayon du col est de $30 \mu\text{m}$, pour une longueur de Rayleigh de 5,3 mm.

Nous constatons dans les deux cas que la longueur de Rayleigh est supérieure à l'épaisseur de la cuve. Ainsi, la taille du faisceau ne change pas dans l'échantillon. Ce dispositif permet de mesurer les propriétés de limitation optique intrinsèques aux matériaux étudiés, et de s'affranchir des effets de limitation liés à la géométrie du dispositif.

3.2.3 Comparaison entre bancs

Les deux types de bancs de limitation optique présentés précédemment permettent de mettre en évidence des effets différents ; les résultats obtenus sur ces deux bancs ne sont donc pas

directement comparables entre eux.

Le banc OTAN est un dispositif répondant à une norme bien précise. Les résultats obtenus sur ce banc sont comparables avec les résultats obtenus par d'autres équipes dans le monde, utilisant la même norme. Le banc OTAN permet ainsi de caractériser l'efficacité d'un limiteur optique en termes d'EMP. Cependant, les effets de limitation optique observés sont dûs d'une part aux propriétés du matériau non linéaire mis en œuvre au PFI du système, mais également à la géométrie du dispositif. L'ouverture numérique du système est élevée, la taille du point de focalisation change au sein de l'échantillon, de même que l'efficacité du limiteur vis à vis de l'impulsion laser. De plus, plusieurs diaphragmes jouant un rôle dans la diminution de la transmission sont disposés le long du trajet optique. Enfin, la forte focalisation du faisceau laser dans l'échantillon permet d'atteindre localement de très grandes densités d'énergie, induisant un claquage du volume focal et la création d'un plasma. Tout ceci fait que les propriétés de limitation optique mesurées ne sont plus seulement intrinsèques au matériau, mais permettent de caractériser l'efficacité du limiteur "en situation".

Les deux bancs à petite ouverture que nous avons utilisés ont un but différent. Il n'y a pas de diaphragmes sur le trajet optique, et le rayon du waist ne change pas au sein de l'échantillon. Ces conditions permettent d'étudier les propriétés intrinsèques au matériau. De plus, le faisceau laser étant généralement moins focalisé dans l'échantillon, les densités d'énergie atteintes sont plus faibles, ce qui permet de bien observer les phénomènes ayant lieu au seuil d'activation des effets non linéaires.

Les résultats obtenus sur les deux bancs ne sont bien sûr pas comparables. Les seuils de déclenchement et les performances d'un même échantillon sur les deux bancs seront différents.

En résumé, les bancs à petite ouverture permettent de caractériser les propriétés de limitation optique intrinsèques au matériau non linéaire étudié, tandis que le banc OTAN permet de caractériser l'efficacité d'un limiteur optique donné, et d'évaluer si ce limiteur permet d'atteindre la protection de l'œil.

3.2.4 Dispositif expérimental pompe-sonde

Nous avons également mené au CTA des expériences de pompe-sonde nanoseconde, permettant d'étudier la dynamique des effets non linéaires mis en jeu. Les expériences de pompe-sonde ont été réalisées en collaboration avec Pierre Billaud, en apprentissage à l'Ecole Supérieure d'Optique. Le schéma du dispositif expérimental employé est présenté sur la figure 3.16.

Le laser de pompe est un Nd :YAG doublé émettant à 532 nm des impulsions de 4 ns. La polarisation en sortie du laser est verticale. En amont du dispositif pompe-sonde, une lame à retard demi-onde à 532 nm (lame $\lambda / 2$) tourne la polarisation du laser de 90° pour permettre la superposition de la pompe et de la sonde. Le polarisateur de Glan épure la polarisation du faisceau pompe en ne transmettant que la polarisation horizontale. Une lame séparatrice S_1 permet de sélectionner une partie du faisceau pour l'envoyer sur un phototube rapide PT Hamamatsu modèle R1193. Ce phototube permet de mesurer le profil temporel de l'impulsion pompe, avec un temps de montée de 270 ps et un temps de descente de 100 ps. Une seconde lame séparatrice S_2 prélève une partie du faisceau pour l'envoyer sur le détecteur silicium D_A , permettant de mesurer l'énergie de l'impulsion incidente. La pompe traverse le cube C_1 , servant à superposer la pompe et la sonde, pour être focalisée par le doublet L_1 de focale 250 mm au plan focal intermédiaire du système. Le diamètre de col de la pompe mesure environ $50 \mu\text{m}$, et la longueur de Rayleigh est supérieure à l'épaisseur de la cuve. Le laser de sonde est un He-Ne continu,

3.2. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX DE LIMITATION OPTIQUE

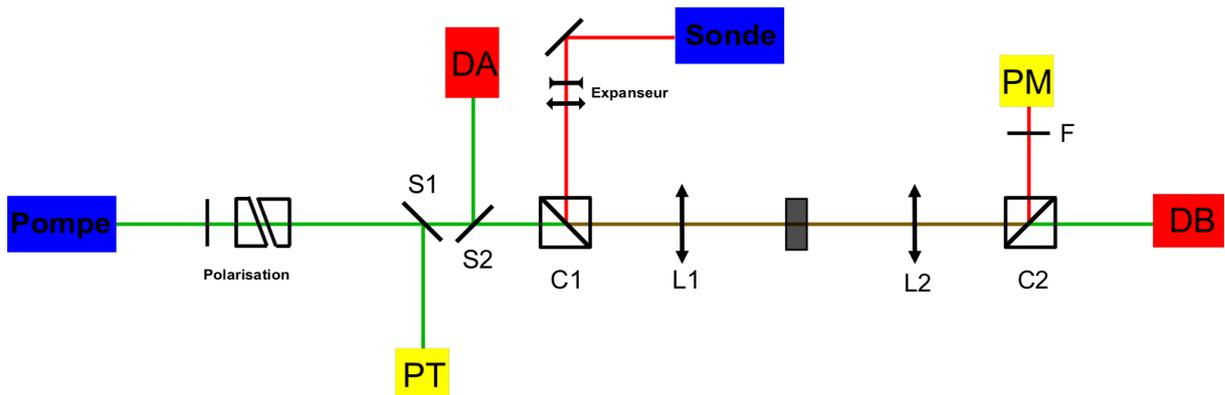


FIG. 3.16: Montage expérimental pompe-sonde. Pompe : Laser Nd :YAG 532 nm, 4 ns. Sonde : Laser He-Ne 633 nm, continu. S_1 et S_2 : Lames séparatrices. C_1 et C_2 : Cubes séparateurs. L_1 : Doublet de focale F_1 250 mm. L_2 : Doublet de focale F_2 100 mm. F : Filtre interférentiel à 633 nm. PT : Phototube. PM : Photomultiplicateur. D_A et D_B : détecteurs silicium.

de polarisation verticale, émettant à 633 nm. Un expasseur de faisceau permet d'augmenter le diamètre de la sonde pour obtenir, après focalisation par L_1 un diamètre de col au PFI inférieur au diamètre de col de la pompe. Typiquement, le diamètre de col de la sonde est inférieur à 20 μm . Un doublet L_2 de focale 100 mm recollimate les faisceaux pompe et sonde. Le cube C_2 sépare la pompe et la sonde. La pompe à 532 nm arrive sur le détecteur au silicium D_B pour enregistrer l'énergie transmise. La sonde à 633 nm traverse le filtre interférentiel F qui élimine la lumière parasite et arrive sur le photomultiplicateur PM Hamamatsu modèle H5783, permettant d'enregistrer le profil temporel de la sonde.

Chapitre 4

Préparation et caractérisation des échantillons

4.1 Présentation des échantillons bruts

Dès le début de ce travail, nous avons décidé de nous intéresser à des échantillons de nanotubes variés, afin de pouvoir étudier les corrélations entre la structure des nanotubes, leurs propriétés électroniques et leurs propriétés de limitation optique. Les nanotubes monofeuillets ont été synthétisés par les trois grandes techniques de synthèse : arc électrique, ablation laser, et procédé HiPCO, nous permettant d'obtenir des nanotubes de diamètres et de puretés variés. Nous avons également travaillé avec quelques échantillons de nanotubes multifeuillets synthétisés par CVD, de diamètres et de longueurs contrôlés.

Nous nous sommes fournis en nanotubes auprès de sources commerciales. Ce choix a été fait pour nous permettre de disposer d'échantillons de nanotubes disponibles en quantités relativement importantes. Les échantillons ont au départ été choisis à partir des informations des sociétés productrices. Nous avons bien sûr caractérisé en détail tous ces échantillons pour vérifier et compléter les informations que nous possédions sur leur structure.

SWNT : arc électrique

Nous nous sommes procurés des nanotubes monofeuillets produits par la méthode de l'arc électrique auprès de deux sources commerciales.

Le premier échantillon vient de Nanoledge [39], une "jeune pousse" de Montpellier. Les nanotubes viennent directement de la collerette produite par la sublimation d'un barreau de graphite contenant un mélange de catalyseur Ni/Y. Les échantillons n'ont pas été purifiés après la synthèse. D'après le fournisseur, la pureté des nanotubes est de 70 %, les impuretés étant constituées de coques graphitiques et de carbone amorphe. Le diamètre moyen des nanotubes est de 1,4 nm, le diamètre des fagots n'est pas précisé.

Cet échantillon de nanotubes monofeuillets brut sera référencé **AEB**, pour **Arc Electrique Brut**.

Le second échantillon de nanotubes provient de la société MER Corporation [40]. Les nanotubes ont également été formés par la sublimation d'un barreau de graphite en présence d'un catalyseur métallique. Le produit brut contient entre 10 et 30 % de nanotubes en masse, le reste étant constitué de nanoparticules de métal enrobé de carbone, de carbone amorphe et de coques

graphitiques. Les nanotubes produits ont un diamètre compris entre 0,9 et 1,6 nm, et une longueur comprise entre 20 et 30 μm . Ce produit brut a été purifié pour obtenir des échantillons contenant plus de 90 % de nanotubes en masse. Le traitement de purification est tenu confidentiel, et nous n'avons pas pu avoir beaucoup de détails, hormis qu'il implique plusieurs cycles de purification par attaque acide.

Cet échantillon de nanotubes monofeuillets purifiés sera référencé **AEP**, pour Arc Electrique Purifié.

SWNT : ablation laser

Les nanotubes produits par la méthode de l'ablation laser ont été obtenus auprès de Carbon Nanotechnologies Incorporated (CNI) [44], la jeune pousse du Pr. Smalley de la Rice University, à Houston. Les nanotubes ont été produits par la vaporisation d'une cible en graphite sous l'effet de deux impulsions laser selon la méthode décrite dans la section 1.2.1.2. Les nanotubes formés sont purs à 70 %, les impuretés étant toujours constituées de particules de catalyseur, de coques graphitiques et de carbone amorphe. Le diamètre moyen des nanotubes est de 1,4 nm.

Cet échantillon de nanotubes monofeuillets sera référencé **AL**, pour Ablation Laser.

SWNT : HiPCO

Le choix du fournisseur de nanotubes HiPCO ne fut pas difficile. Le procédé, développé à la Rice University, a été breveté par CNI, en faisant la seule société à commercialiser ce type de nanotubes. Les nanotubes synthétisés par le procédé HiPCO possèdent une distribution de diamètres originale assez large. Les nanotubes présents dans les échantillons HiPCO ont un diamètre compris entre moins de 0,8 nm et 1,4 nm. Ces échantillons se caractérisent donc par la présence de nanotubes de petit diamètre. De plus, les nanotubes synthétisés par cette technique ne sont pas mélangés avec des impuretés carbonées. Par contre, le catalyseur ayant servi à la synthèse est retrouvé sous forme de nanoparticules sur la surface des fagots. Le catalyseur résiduel représente environ 50 % en masse des nanotubes formés. La société CNI propose également des nanotubes HiPCO purifiés, où une partie du catalyseur résiduel a été enlevée par un traitement chimique. Dans ce cas, le catalyseur ne représente plus que de 10 à 20 % en masse des nanotubes.

L'échantillon de nanotubes HiPCO Brut sera référencé **HiPCO-B**, et l'échantillon de nanotubes HiPCO purifié, **HiPCO-P**.

MWNT : CVD

Des nanotubes multifeuillets ont été obtenus auprès de NanoLab Inc [120]. Ces tubes multifeuillets ont été synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur supports. Les conditions expérimentales de croissance des tubes ont été ajustées de manière à obtenir des nanotubes possédant des diamètres et des longueurs contrôlés.

Les 5 échantillons de tubes multifeuillets en notre possession possèdent des caractéristiques différentes, et sont référencés respectivement : **MWNT-1**, **MWNT-2**, **MWNT-3**, **MWNT-4** et **MWNT-5**. Les longueurs et les diamètres des nanotubes, spécifiés par NanoLab, sont regroupés dans le tableau suivant.

4.2. CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES POUDRES DE NANOTUBES

	MWNT-1	MWNT-2	MWNT-3	MWNT-4	MWNT-5
Diamètre	20 - 50 nm	20 - 50 nm	10 - 20 nm	10 - 20 nm	10 - 20 nm
Longueur	5 - 20 μm	1 - 5 μm	5 - 20 μm	1 - 5 μm	< 1 μm

TAB. 4.1: *Distribution de diamètres et de longueurs des nanotubes multifeuillets.*

Notons enfin que nous nous sommes procurés des nanotubes monofeuillets et multifeuillets auprès d'autres sociétés, ainsi qu'auprès de laboratoires universitaires. Ces nanotubes ne nous ayant pas donné satisfaction, soit en termes de pureté, soit en termes de quantités d'échantillons disponibles, ils n'ont pas été utilisés dans cette étude et ne seront donc pas présentés.

4.2 Caractérisation structurale des poudres de nanotubes

Les différentes techniques utilisées pour synthétiser des nanotubes permettent d'obtenir des nanotubes de diverses qualités, avec des distributions de taille variées. L'un des objectifs de ce travail de thèse est de réaliser une corrélation entre les propriétés de limitation optique des nanotubes en suspension et leur structure. Pour cela, il est nécessaire de bien connaître la structure des échantillons de nanotubes à notre disposition. Les informations structurales initiales que nous possédions étant fragmentaires, nous avons décidé d'effectuer la caractérisation la plus complète possible de la structure de nos échantillons de nanotubes. Nous avons utilisé des techniques de microscopie électronique, diffraction X, absorption optique et diffusion Raman. Nous avons corrélé et recoupé les informations fournies par toutes ces techniques pour aboutir à une connaissance détaillée de la structure de nos échantillons sous forme de poudre [121].

4.2.1 Microscopie

SWNT

De nombreux clichés de microscopie électronique à balayage ont été pris sur les échantillons de SWNT à notre disposition. Un cliché représentatif de chaque échantillon est disponible sur la figure 4.1. Les clichés sont tous présentés à la même échelle pour faciliter les comparaisons entre les échantillons.

L'observation des poudres de nanotubes à cette échelle permet de déduire plusieurs informations structurales. Dans un premier temps, nous pouvons juger la pureté des échantillons, et estimer la proportion d'impuretés graphitiques. L'échantillon AEB (image A) est visiblement le plus impur de tous. Nous observons la présence de particules sphériques, de diamètre inférieur à 100 nm. Ces sphères constituent la majeure partie des impuretés de l'échantillon, et sont vraisemblablement des coques graphitiques. Nous estimons la proportion de nanotubes dans l'échantillon AEB entre 30 et 50 % en volume. L'échantillon AL (image B) possède également des impuretés. Nous retrouvons la présence de sphères carbonées d'une centaine de nanomètres de diamètre. La proportion de nanotubes est bien plus importante dans le cas de l'échantillon AL que dans le cas de l'échantillon AEB. Nous estimons la proportion de nanotubes à environ 70 % en volume. Les trois échantillons suivants, AEP, HiPCO-B et HiPCO-P sont quasiment exempts d'impuretés, du moins ne sont-elles pas observables à cette échelle.

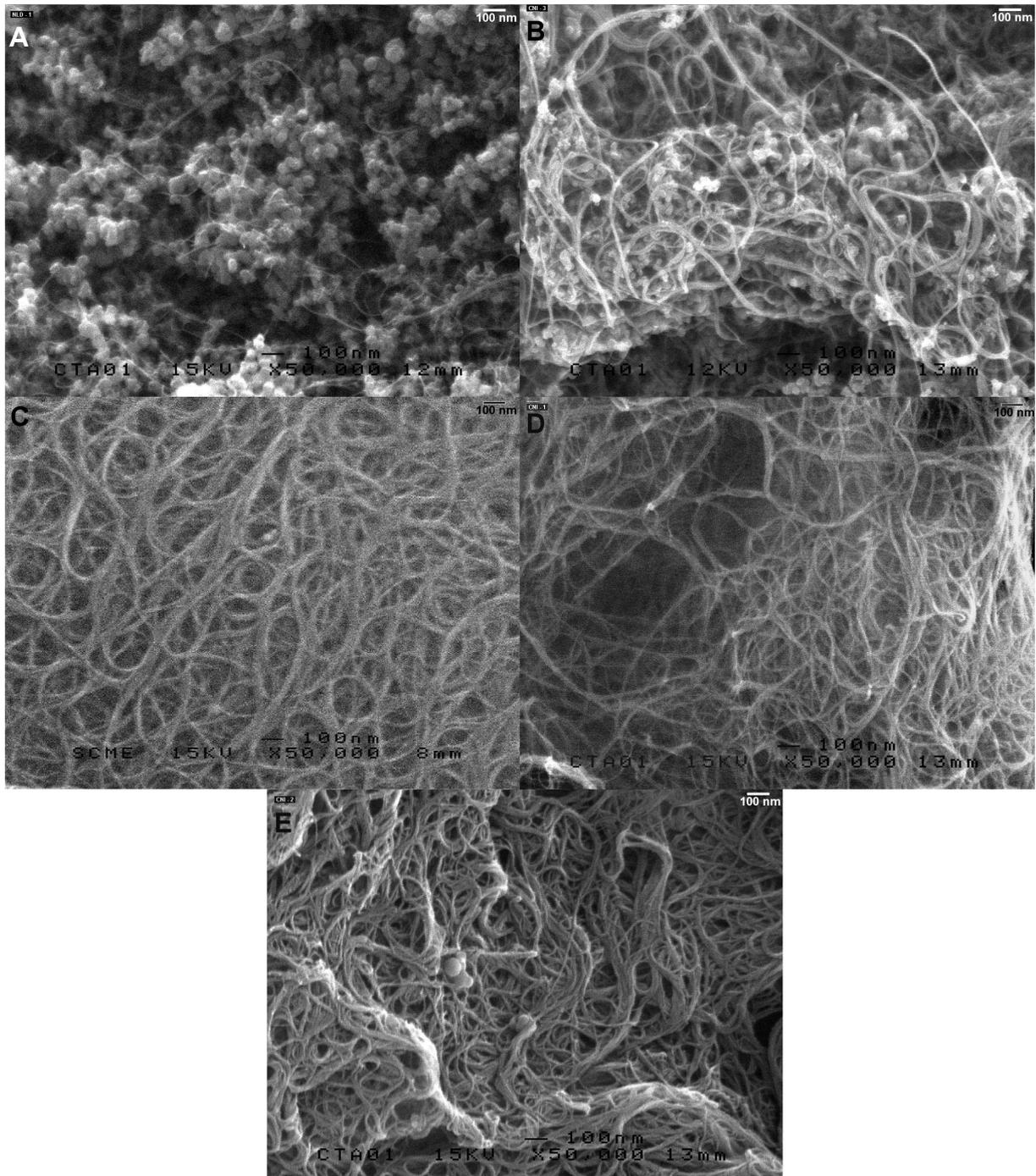


FIG. 4.1: Images de MEB des échantillons de SWNT. Grandissement 50000. **A** : Arc Electric Brut. **B** : Ablation Laser. **C** : Arc Electric Purifié. **D** : HiPCO Brut. **E** : HiPCO Purifié.

L'échantillon AEP en particulier se démarque par sa grande pureté et une très grande densité de fagots. La poudre de nanotubes HiPCO-B est très volatile et peu dense à l'échelle macroscopique. Cette caractéristique s'observe également avec le microscope. Les fagots de nanotubes HiPCO-B sont très peu denses et collés les uns aux autres, donnant une sensation "aérienne". En comparaison, les tubes HiPCO-P, qui ont subi un traitement de purification, se présentent sous la forme de galettes très denses. Nous retrouvons cet aspect sur les clichés MEB, les fagots étant tassés les uns sur les autres.

La microscopie électronique à balayage permet également d'estimer la taille des fagots de nanotubes par mesure directe. Il est nécessaire d'observer plusieurs fagots pour obtenir une bonne statistique. Nous pouvons constater, avec cette technique, que les nanotubes AEB possèdent des fagots assez petits, d'une dizaine de nanomètres de diamètre environ. La faible proportion de nanotubes dans les échantillons ne permet pas d'avoir des informations plus précises au vu des seuls clichés MEB. L'estimation du diamètre des fagots de nanotubes AL est plus précise ; les fagots sont plus gros, avec un diamètre plutôt centré autour de 20 nm et compris entre 10 et 25 nm. Les tubes AEP possèdent les fagots les plus gros, de diamètres compris entre 20 et 30 nm. Nous constatons que ces fagots se regroupent fréquemment en *fagots de fagots* pour former des objets pouvant atteindre jusqu'à une centaine de nanomètres. Les tubes HiPCO, bruts et purifiés, s'assemblent en fagots petits, d'une dizaine de nanomètres de diamètre. Nous constatons dans le cas de l'échantillon HiPCO-P que les fagots ont tendance à se rassembler pour former des fagots de fagots plus gros.

Notons enfin qu'il ne nous est pas possible d'estimer la longueur des fagots à partir des observations effectués en MEB. Les extrémités des fagots sont rarement visibles. De plus, quand nous observons une extrémité d'un fagot, par exemple en observant le bord d'un échantillon, il ne nous est pas possible de suivre le fagot pour remonter jusqu'à l'autre extrémité. Les fagots sont trop enchevêtrés les uns dans les autres pour cela. Nous pouvons seulement dire que, pour tous les échantillons que nous avons observés, les fagots de nanotubes mesurent au moins 1 micromètre de long, et plus vraisemblablement plusieurs micromètres.

Nous avons réalisé quelques images stéréoscopiques de nos échantillons. La stéréoscopie est une technique se basant sur deux images prises d'un angle légèrement différent, et permettant la vision du relief. Les images stéréoscopiques sont présentées à l'annexe B page 157.

Nous avons également pris des clichés de microscopie électronique à transmission, pour observer de plus près les impuretés graphitiques et le catalyseur, juger de la cristallinité des fagots, et déterminer les diamètres des nanotubes et des fagots.

Un exemple représentatif de cliché obtenu sur l'échantillon AEB est présenté sur la figure 4.2.

Comme nous l'avons déjà observé sur les clichés MEB, de nombreuses impuretés sont présentes dans l'échantillon AEB. Nous distinguons trois types d'impuretés. Premièrement, nous observons des petites particules creuses d'environ 10 nm de diamètre, étant vraisemblablement des coques graphitiques. De grandes particules carbonnées sont également présentes, d'une forme plus ou moins sphérique et mesurant de moins de 50 nm à 100 nm. Il s'agit des particules que nous avons observées sur les clichés MEB. Nous remarquons enfin la présence de petites particules sphériques pleines, d'une dizaine de nanomètres de diamètre. Ce sont les particules de catalyseurs utilisées lors de la synthèse par arc électrique de l'échantillon. Nous n'avons pas effectué de mesures en spectroscopie de perte d'énergie des électrons pour déterminer la composition de ces particules catalytiques, mais nous pouvons raisonnablement penser qu'il s'agit de Ni/Y sachant que c'était le catalyseur employé lors de la synthèse.

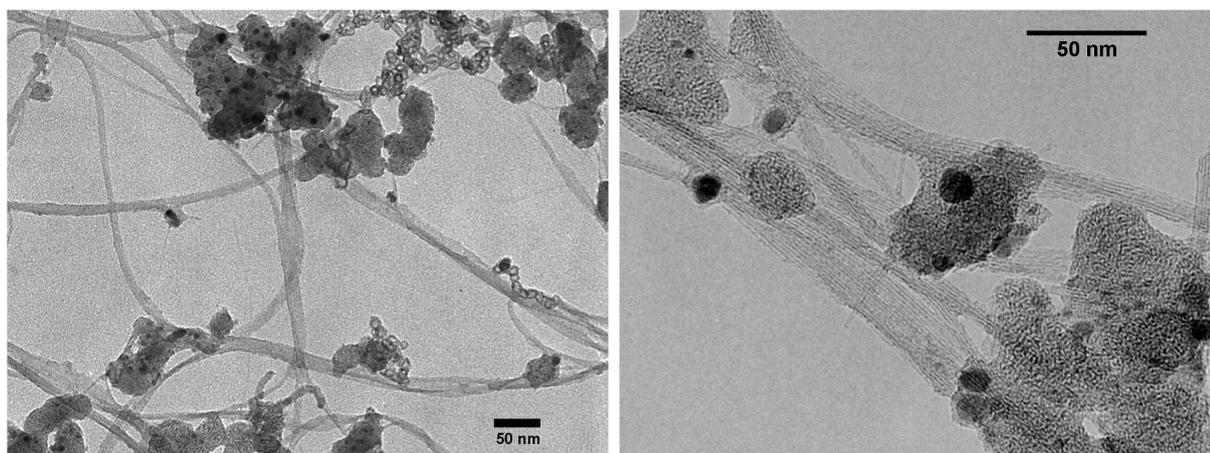


FIG. 4.2: Microscopies MET de l'échantillon Arc Electric Brut. Gauche : image à faible grandissement. Droite : image à plus fort grandissement.

Nous observons à fort grandissement la présence de franges d'interférences bien marquées dans les fagots. Ceci dénote la bonne cristallinité des nanocristallites de nanotubes. Nous observons également que les bords externes des fagots sont nets et bien définis. Nous avons estimé le diamètre des fagots de nanotubes AEB d'après plusieurs clichés. La majorité des fagots mesure entre 10 et 15 nm de diamètre, des spécimens plus gros jusqu'à 20 nm ou plus petits jusqu'à 5 nm pouvant exister. Nous nous sommes également servis de ces clichés pour estimer le diamètre des nanotubes monofeuillets au moyen de la méthode décrite à la section 3.1.2. La majeure partie des nanotubes de cet échantillon possèdent un diamètre compris entre 1,3 et 1,4 nm. Rappelons qu'il n'est pas possible d'estimer la longueur des nanotubes monofeuillets d'après des techniques de microscopie lorsque ceux-ci se présentent sous la forme de fagots. Il nous a été impossible d'observer les deux extrémités d'un même fagot, mais nous estimons leur longueur à plusieurs micromètres.

Nous avons de la même manière observé l'échantillon AL. Il présente des caractéristiques très similaires à l'échantillon AEB, au niveau de la qualité des fagots et des impuretés. Le diamètre des fagots est estimé entre 15 et 22 nm. Le diamètre des nanotubes est quand à lui majoritairement compris entre 1,3 et 1,4 nm.

L'échantillon AEP présente une grande pureté. Quasiment aucune impureté (graphitique ou particule de catalyseur résiduel) n'a été observée sur les nombreux clichés que nous avons pris de cet échantillon. La figure 4.3 présente en détail un fagot de nanotubes AEP. Nous observons clairement que les franges d'interférences du fagot sont peu marquées. Nous constatons également que les bords du nanocristallite sont irréguliers et mal définis. Ces observations dénotent une faible cristallinité du fagot, typique des nanotubes purifiés par attaque acide. Les fagots des nanotubes AEP sont significativement plus gros que ceux des autres échantillons. Nous estimons leur taille moyenne entre 20 et 30 nm. Le diamètre des nanotubes que nous avons observés est quant à lui compris entre 1,23 et 1,42 nm.

La figure 4.4 présente deux clichés de nanotubes HiPCO, bruts et purifiés, à faible grandissement. Ces clichés confirment l'observation réalisée en MEB quand à la présence d'impuretés graphitiques. Aucune impureté graphitique n'est visible sur les clichés ; les échantillons HiPCO présentent une pureté équivalente à celle des nanotubes AEP. Par contre, nous observons de

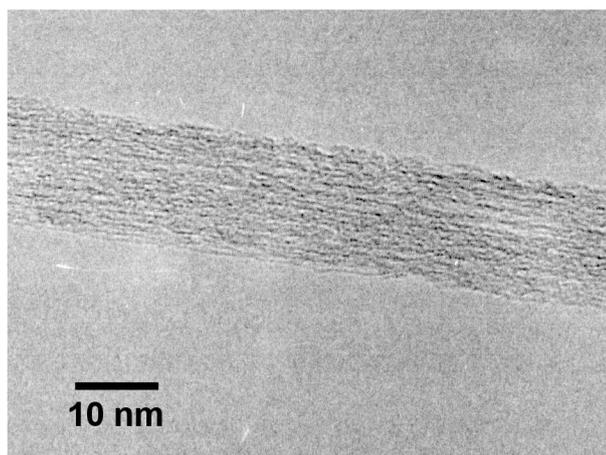


FIG. 4.3: *Détail d'un fagot de nanotubes Arc Electrique Purifié.*

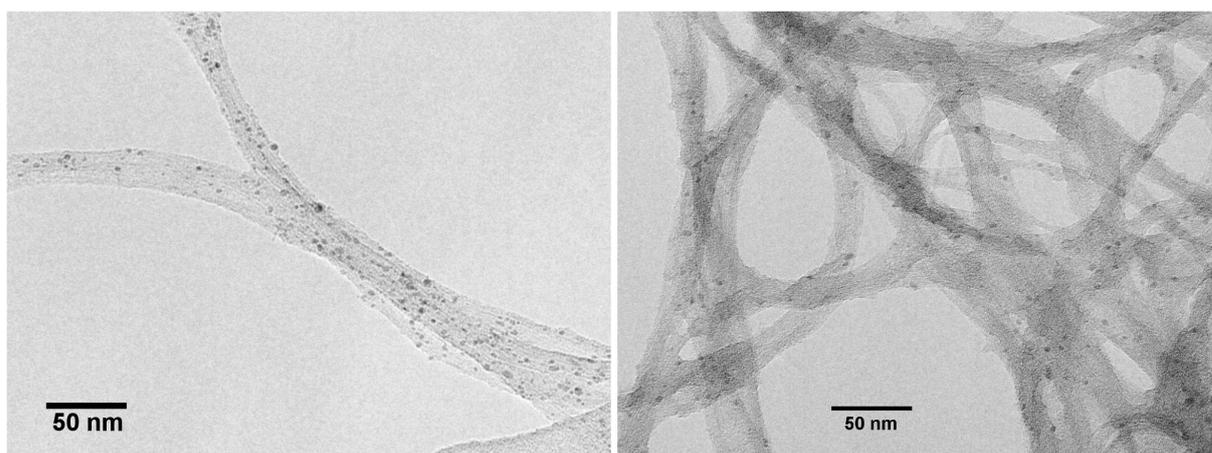


FIG. 4.4: *Gauche : Echantillon HiPCO-B. Droite : Echantillon HiPCO-P.*

nombreuses nanoparticules de catalyseur sur l'échantillon HiPCO-B. Ces particules sont sphériques, et de petite taille, entre 1 et 4 nm de diamètre. Le catalyseur est réparti de manière homogène le long des fagots. Il ne semble pas être encapsulé à l'intérieur des fagots, mais plutôt réparti sur leur surface extérieure [122]. L'échantillon HiPCO-B contient environ 50 % en masse de catalyseur. L'échantillon HiPCO-P a subi un traitement permettant de retirer ce catalyseur. Il contient visiblement beaucoup moins de catalyseur que les nanotubes HiPCO bruts. L'évaluation de la quantité de catalyseur résiduel est difficile, nous estimons qu'il reste entre 10 et 20 % en masse de nanoparticules métalliques. Les fagots des nanotubes HiPCO sont assez petits, mais ils ont tendance à se regrouper pour former des fagots de fagots. Le diamètre des fagots est estimé entre 7 nm pour les plus petits, et 15 nm pour les plus gros. Le diamètre des nanotubes monofeuillets est assez dispersé. Les échantillons HiPCO se distinguent par la présence de nanotubes de petits diamètres. Les nanotubes les plus petits que nous ayons observés mesuraient 0,9 nm de diamètre, les plus grands mesurant 1,3 nm. La statistique que nous avons effectuée sur ces échantillons est insuffisante pour préciser si cette large distribution est

homogène ou centrée sur une population particulière de diamètres.

MWNT

Nous avons également pris de nombreux clichés des échantillons de nanotubes multifeuillets de longueurs et de diamètres contrôlés. La figure 4.5 présente de manière synthétique les clichés représentatifs des échantillons.

Tous les échantillons ne contiennent que peu d'impuretés. Le taux de pureté est estimé supérieur à 90 %. Les 5 échantillons contiennent bien des nanotubes de longueurs et de diamètres contrôlés. Les échantillons 1 et 3 (imassettes A et C) sont constitués de long tubes multifeuillets, d'une longueur supérieure à 5 μm . Les échantillons 2, 4 et 5 (imassettes B, D et E) présentent un aspect plus dense, avec des tubes plus courts, de longueur estimée inférieure à 5 μm . La différence de diamètre est marquée entre les échantillons 1 et 3. La distribution de diamètres semble bien être comprise entre 20 et 50 nm pour l'échantillon 1 et entre 10 et 20 nm pour l'échantillon 3.

Les images MEB ne permettent pas de bien visualiser la différence de longueur entre les nanotubes MWNT-1,3 et 5, ni la différence de diamètre entre les nanotubes MWNT-2 et MWNT-4. Les clichés en MET réalisés sur ces échantillons (non présentés) permettent de valider les informations initiales que nous avons sur ces échantillons.

4.2.2 Diffraction X

Nous avons enregistré les diffractogrammes de rayons X des échantillons de nanotubes monofeuillets en notre possession. Ces diffractogrammes ont été ajustés au moyen du modèle présenté section 3.1.3 page 57, pour déterminer la distribution de diamètre des nanotubes. Le diffractogramme de l'échantillon AEP est présenté sur la figure 4.6.

Nous constatons que la zone entre 0,4 et 1,8 \AA^{-1} est riche en pics, et que le pic de diffraction des plans (10) des fagots, à 0,42 \AA^{-1} est très bien défini. Ceci démontre la bonne cristallinité des fagots. Le pic (002) du graphite à 1,89 \AA^{-1} ne montre pas la présence de formes de carbone mal organisées comme des coques graphitiques. Notre modèle permet un ajustement quasi parfait du pic (10) et ajuste assez bien les pics secondaires. La distribution de diamètre des nanotubes utilisée pour le modèle est une gaussienne centrée sur 1,38 nm, avec une largeur à mi-hauteur de 0,3 nm.

Le diffractogramme des nanotubes HiPCO brut est présenté sur la figure 4.7. Il diffère grandement des diffractogrammes enregistrés sur les échantillons synthétisés par ablation laser ou arc électrique. Le pic (10) des fagots est centré autour de 0,5 \AA^{-1} . Nous n'observons pas le pic du graphite, ce qui traduit l'absence totale d'impureté graphitique dans l'échantillon. Par contre, les diffractogrammes sont bruités par la fluorescence des particules de catalyseurs résiduels. Il existe un débat dans la littérature concernant la distribution exacte de diamètre des nanotubes HiPCO. Tout le monde s'accorde à dire que la distribution est large, contenant des nanotubes de petits diamètres ainsi que des nanotubes de diamètres classiques. Cependant, la forme de cette distribution est sujette à débat. Certains auteurs proposent une distribution gaussienne monomodale, tandis que d'autres proposent une distribution gaussienne bimodale [123]. Nous avons essayé d'apporter des éléments de réponse en ajustant nos données de diffraction X par des distributions gaussiennes monomodale et bimodale. Nous n'avons pas réussi à obtenir un bon accord avec l'expérience en utilisant une distribution monomodale, à moins que la

4.2. CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES POUDRES DE NANOTUBES

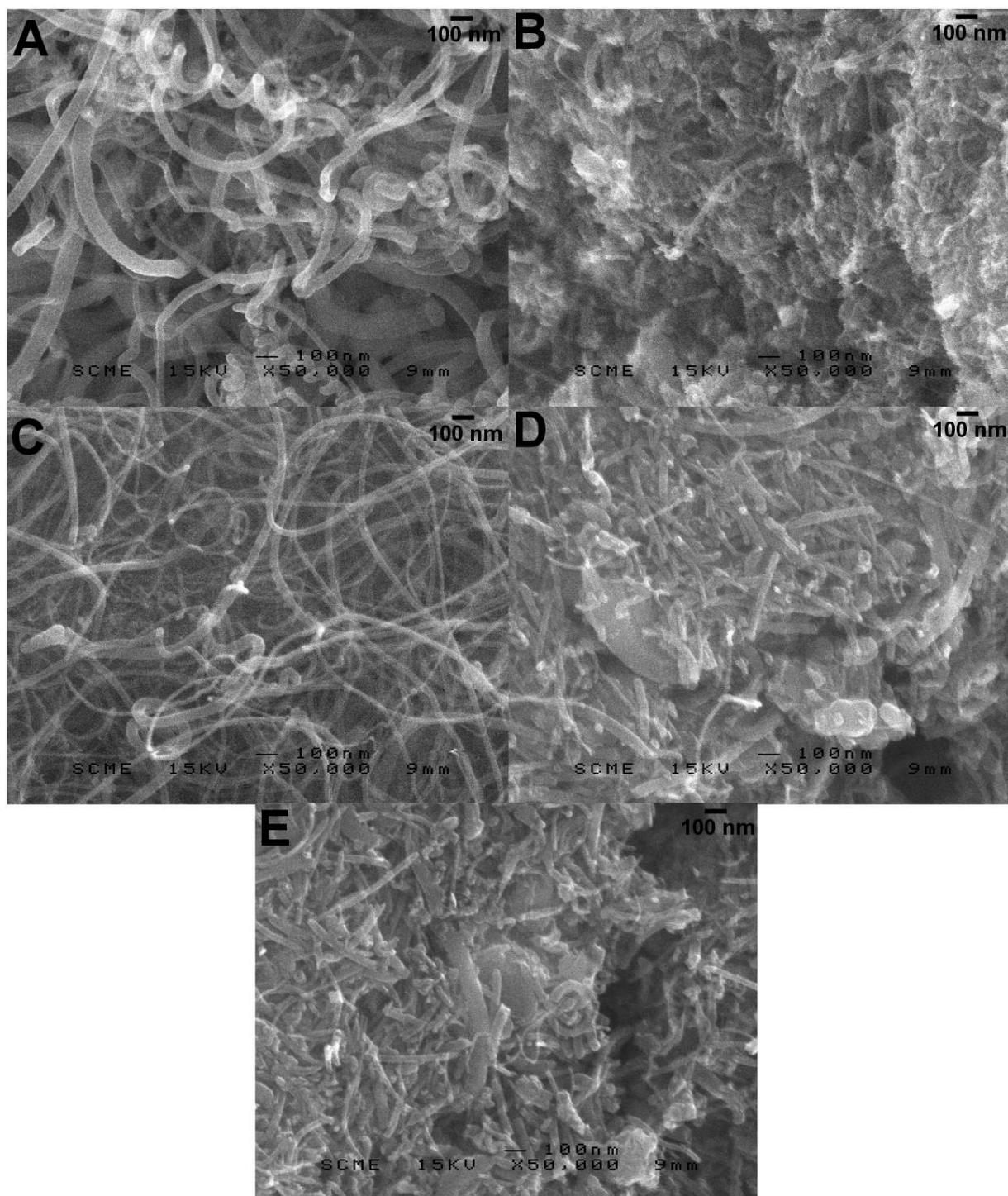


FIG. 4.5: Images de MEB des échantillons de MWNT. Grandissement 50000. **A** : MWNT-1. **B** : MWNT-2. **C** : MWNT-3. **D** : MWNT-4. **E** : MWNT-5.

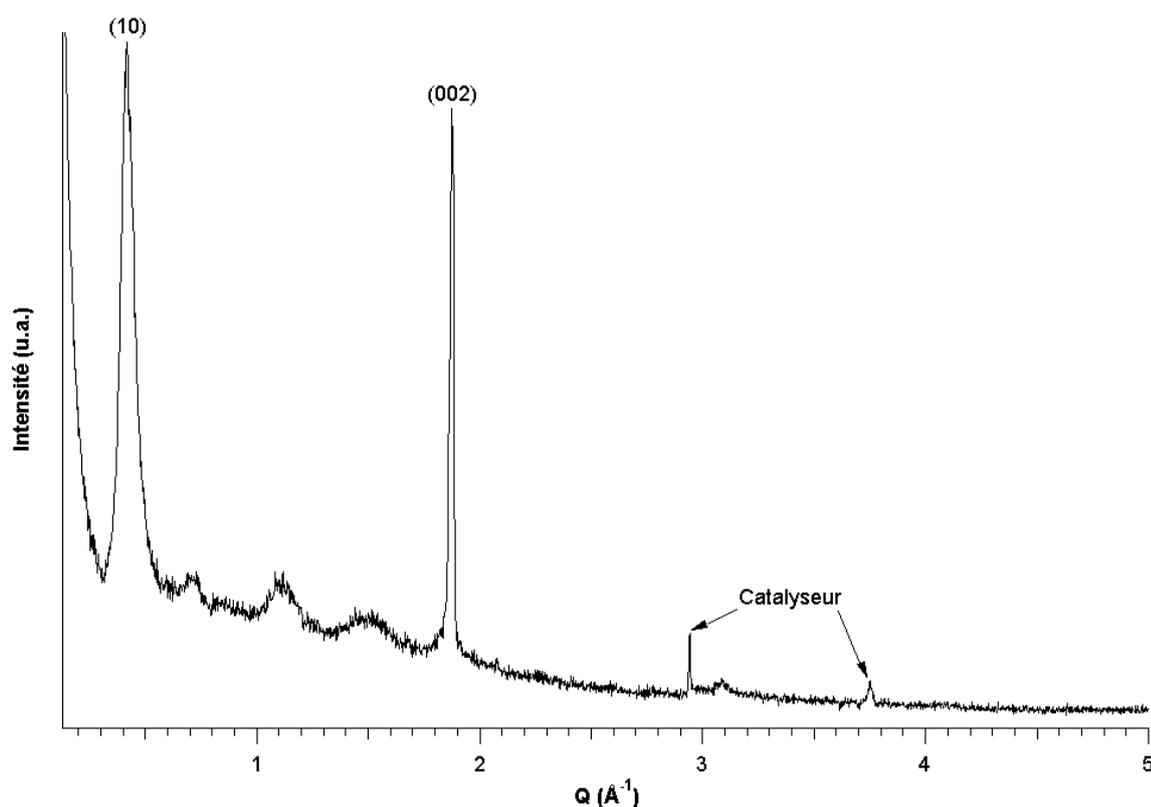


FIG. 4.6: *Diffractogramme de rayon X de l'échantillon Arc Electric Purifié.*

distribution ne soit centrée sur 6 \AA^{-1} (cf. Fig 4.7 haut). La distribution gaussienne bimodale proposée dans la référence [123] n'ajuste pas nos données. La meilleure distribution gaussienne bimodale ajustant nos données est présentée sur la partie basse de la figure 4.7. Notons que les deux modes de la distribution bimodale utilisée sont très proches l'un de l'autre, formant plutôt une distribution gaussienne asymétrique élargie qu'une distribution bimodale proprement dite. Les ajustements réalisés sur les diffractogrammes de nanotubes HiPCO ne sont pas suffisamment sélectifs pour conclure à eux seuls sur la distribution de diamètre, mais l'hypothèse d'un "trou" dans la distribution est peu crédible.

4.2.3 Absorption Optique

La figure 4.8 présente les spectres d'absorption optique enregistrés sur les échantillons de nanotubes monofeuillets. Ces spectres d'absorption présentent plusieurs bandes d'absorption marquées dans le visible et le proche infrarouge, correspondant aux transitions optiques entre les paires de singularités de Van Hove. Les spectres d'échantillons synthétisés par arc électrique sont très similaires, les bandes étant plus marquées dans le cas des nanotubes AEP, certainement du fait de leur plus grande pureté. Les bandes d'absorption des nanotubes HiPCO rendent compte de la distribution différente de diamètre des nanotubes. Nous avons reporté les bandes d'absorption sur le diagramme de Kataura pour estimer la répartition en diamètre des nanotubes. Les échantillons AEB et AEP présentent des tailles de nanotubes similaires, comprises entre 1,1 et 1,5 nm. La distribution des nanotubes HiPCO est plus large, comprise entre 0,7 et 1,4 nm.

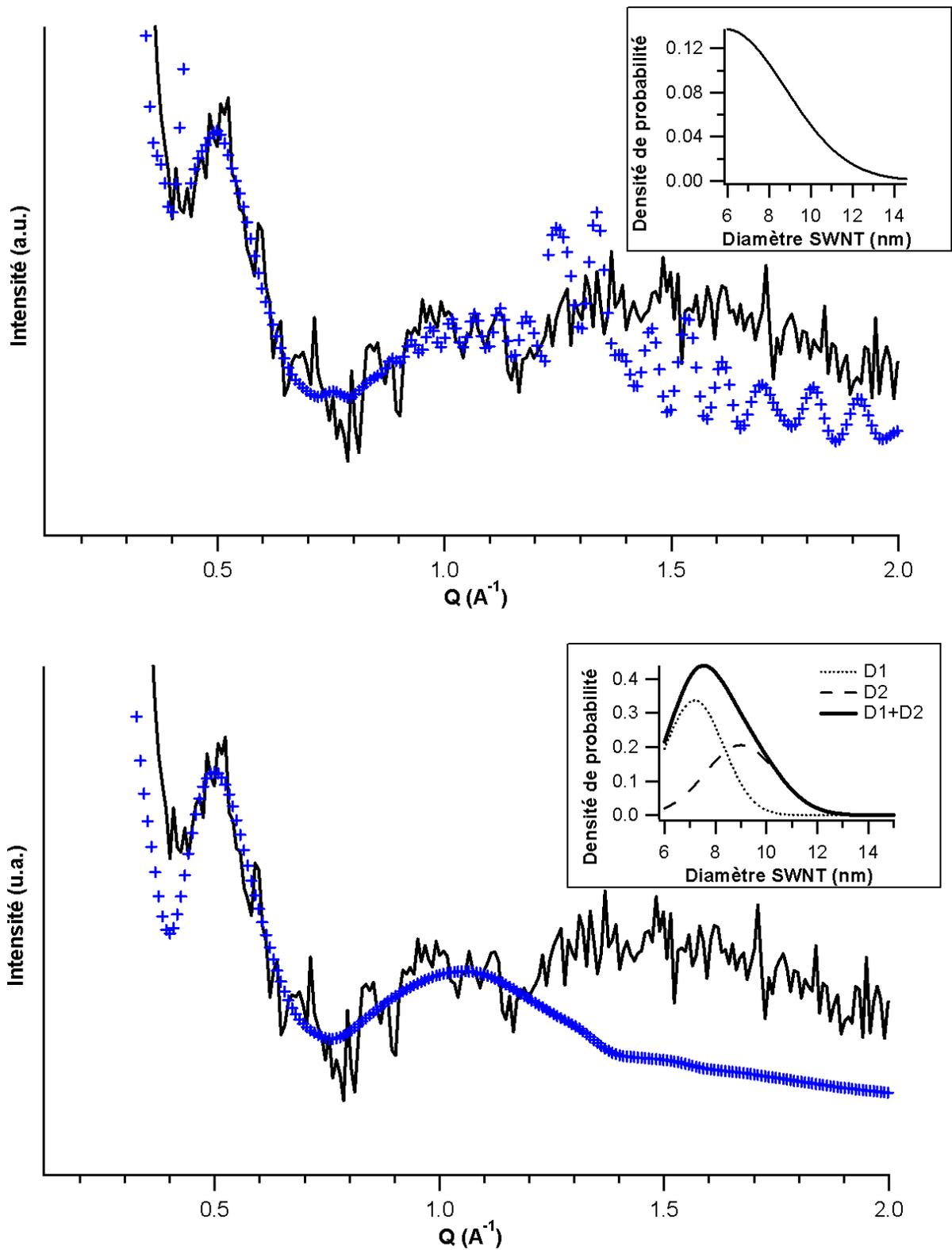


FIG. 4.7: Diffractogramme de rayon X de l'échantillon HiPCO-P, ajusté par une distribution gaussienne monomodale (haut) et bimodale (bas).

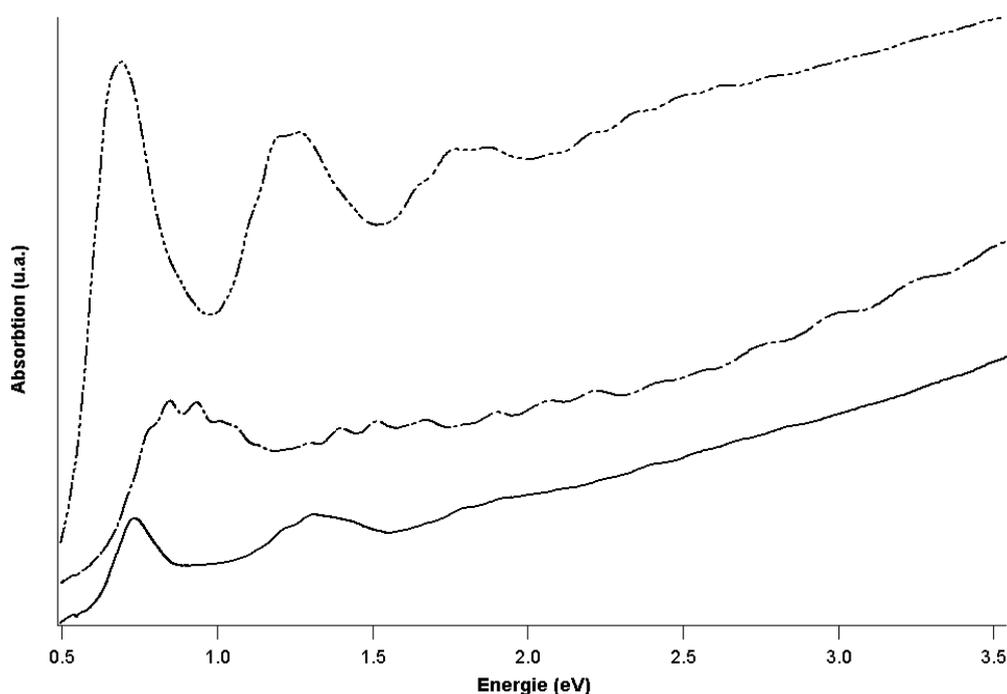


FIG. 4.8: Spectres d'absorption optique. Nanotubes déposés sur lame de verre. Haut : nanotubes Arc Electrique Purifié ; milieu : nanotubes HiPCO-B ; bas : nanotubes Arc Electrique Brut.

Remarquons que les spectres d'absorption optique ne permettent pas de mettre en évidence un "trou" dans la distribution de diamètre des tubes HiPCO, signature d'une distribution bimodale.

4.2.4 Diffusion Raman

Les échantillons de nanotubes monofeuillets ont également été étudiés au moyen de la diffusion Raman. Nous avons utilisés les raies laser à notre disposition, à 488, 514, 647 et 1064 nm. La figure 4.9 présente de manière synthétique les résultats obtenus. Les spectres de chaque ligne de cette figure appartiennent à un échantillon différent, et correspondent, dans l'ordre de haut en bas, à l'Arc Electrique Brut (AEB), l'Arc Electrique Purifié (AEP), l'Ablation Laser (AL), l'HiPCO brut (HiPCO-B), l'HiPCO purifié (HiPCO-P). La colonne de gauche contient les spectres RBM anti-Stokes, la colonne centrale les spectres RBM Stokes, et les spectres de la colonne de droite sont construits en sommant les spectres obtenus à chaque longueur d'onde en Stokes et en anti-Stokes. Tous les spectres ont été normalisés à une aire de un.

Ces spectres RBM nous permettent d'estimer le diamètre des nanotubes présents dans les échantillons en utilisant la loi de puissance phénoménologique suivante, validée par le calcul et l'expérience pour les nanotubes de taille supérieure à 1 nm [117] :

$$\nu_{cm^{-1}} = \frac{224}{d_{nm}} + 14$$

Nous trouvons que les nanotubes AEP présentent des diamètres centrés autour de 1,39 nm, tandis que les tubes AEB sont centrés autour de 1,35 nm et les tubes AL autour de 1,34 nm.

4.2. CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES POUDRES DE NANOTUBES

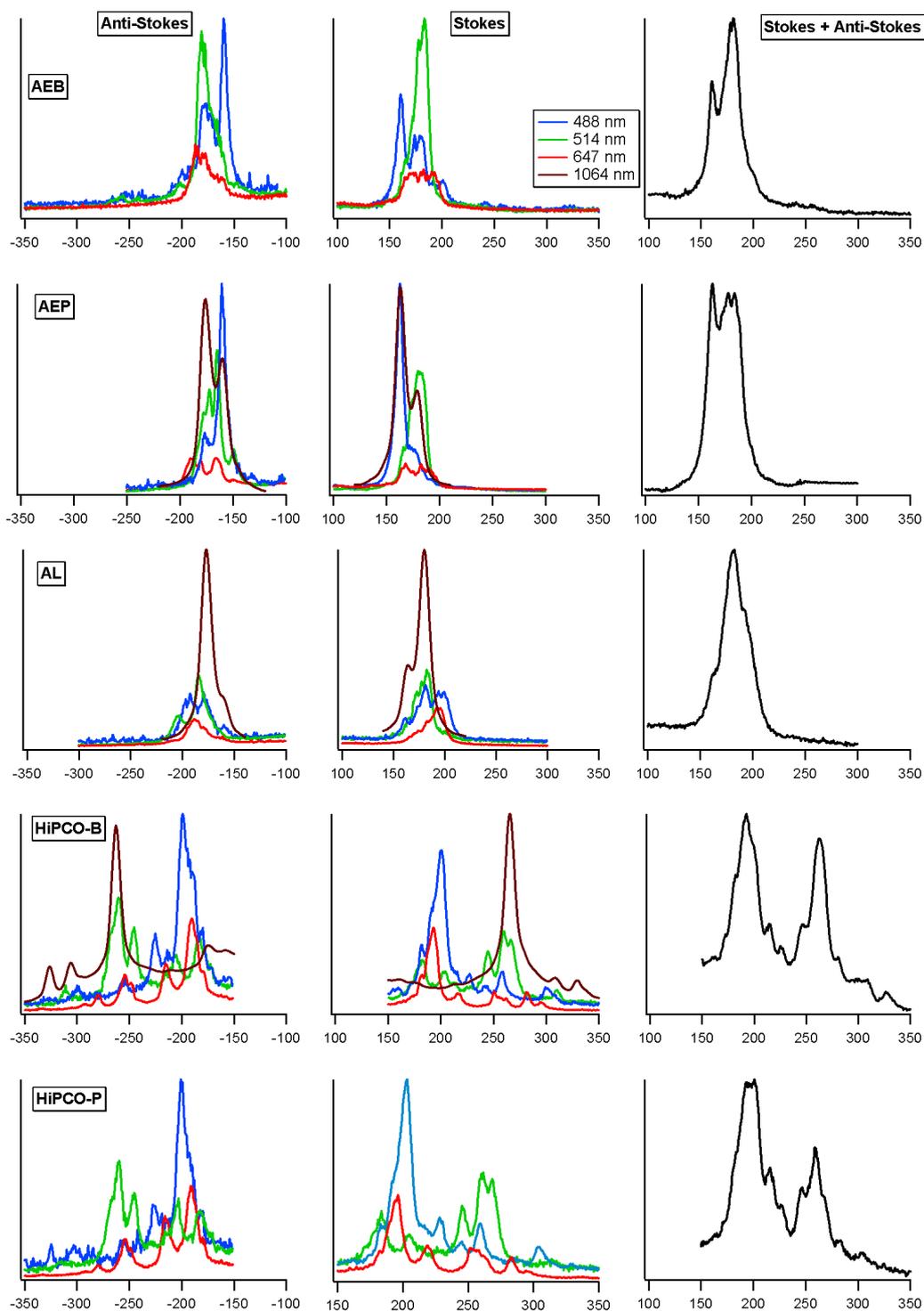


FIG. 4.9: Spectres de diffusion Raman. Modes RBM. De haut en bas : Echantillon Arc Electrique Brut, Arc Electrique Purifié, Ablation Laser, HiPCO-B, HiPCO-P. De gauche à droite : Modes RBM anti-Stokes, modes RBM Stokes, somme des modes Stokes et anti-Stokes. Tous les spectres ont été normalisés à une aire de un.

La distribution de diamètre des nanotubes HiPCO est très large, et identique d'un échantillon à l'autre. Les nanotubes HiPCO possèdent des diamètres compris entre 0,85 et 1,36 nm. Nous remarquons un creux de population pour les nanotubes HiPCO-B et HiPCO-P, bien visible sur les spectres sommés, situé aux environs de 230 cm^{-1} . Nous pourrions être tentés de dire que les échantillons HiPCO possèdent un déficit en nanotubes d'environ 1 nm de diamètre, et ainsi apporter des arguments en faveur de la distribution bimodale [123]. Cependant, nous possédons un trou dans le nombre de raies laser nous permettant de balayer le diagramme de Kataura. Les nanotubes de 1 nm de diamètre doivent être excités avec une raie laser autour de 775 nm pour pouvoir être observés en diffusion Raman. Or, nous ne disposons pas d'une telle raie. Ainsi, le trou apparent dans la distribution de diamètre des tubes HiPCO doit être attribué au manque de ligne laser pour couvrir cette région plutôt qu'à un déficit de nanotubes de 1 nm de diamètre dans les échantillons.

Le diagramme de Kataura dépend de la valeur de l'énergie de recouvrement γ_0 utilisée dans le modèle liaisons fortes. Ce modèle utilise plusieurs simplifications de la réalité physique. Il néglige notamment la courbure des nanotubes. L'effet de la courbure est négligeable sur les nanotubes de diamètres moyens (1,4 nm), mais peut devenir important dans le cas des tubes de petits diamètres comme les nanotubes HiPCO.

Nous avons vérifié le domaine d'exactitude du diagramme de Kataura. Les pics Raman de nos échantillons de nanotubes ont été reportés sur le diagramme de Kataura en fonction de leurs positions en fréquence et de leurs énergies de diffusion. La taille de chaque point dépend de l'intensité relative du pic Raman correspondant. Le résultat est présenté sur la figure 4.10.

Nous constatons que le diagramme de Kataura s'accorde bien avec l'expérience pour les nanotubes de diamètres classiques, entre 1,2 et 1,6 nm. Les points expérimentaux redessinent les bandes de résonances métalliques et semi-conducteurs. Les points obtenus avec le laser à 1064 nm (1,16 eV) s'accordent légèrement moins bien que les autres avec le diagramme de Kataura. La bande E_{22}^{sc} devrait être un peu élargie. Nous remarquons également que les nanotubes de petits diamètres, inférieurs à 1 nm, ne s'accordent pas avec le diagramme de Kataura. Le résultat est visible pour la bande E_{11}^m et très marqué pour la bande E_{11}^{sc} .

Le modèle des liaisons fortes, utilisé pour établir le diagramme de Kataura, n'est pas valable pour les nanotubes de petits diamètres, présents dans les échantillons HiPCO. Il est nécessaire de calculer des diagrammes de Kataura plus complexes, prenant en compte l'effet de la courbure sur les énergies des transition.

4.2.5 Conclusion / Discussion

La structure des échantillons de nanotubes de carbone a été étudiée par les techniques de microscopie électronique, à balayage et à transmission, de diffraction des rayons X et de spectroscopie visible et Raman. Les diamètres des nanotubes et des fagots, tels que déterminés par ces différentes techniques, sont résumés dans le tableau 4.2.

Nous constatons que les échantillons présentent des structures variées, tant au niveau du diamètre des nanotubes que du diamètre des fagots. Les nanotubes AEP se distinguent par les fagots les plus gros, tandis que les nanotubes HiPCO possèdent les fagots les plus petits.

La répartition de diamètre des nanotubes AEB, AEP et AL est assez classique, comprise entre 1,2 et 1,5 nm. Les diamètres des tubes HiPCO sont plus petits, mais la distribution de

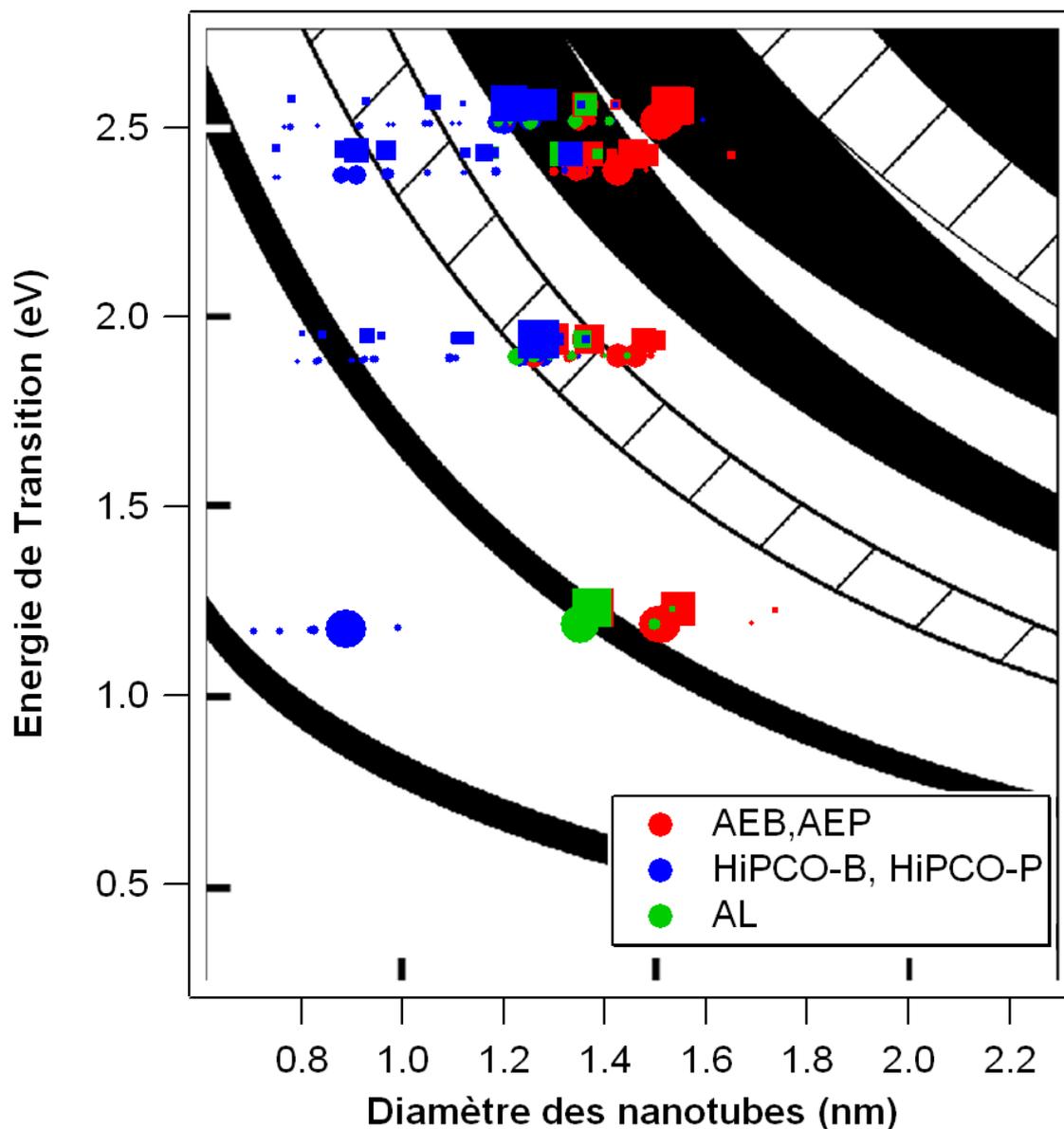


FIG. 4.10: Superposition de la positions des pics RBM expérimentaux sur un diagramme de Kataura, calculée pour une énergie de recouvrement de 2,9 eV. Les ronds représentent les RBM Stokes, et les carrés, les RBM anti-Stokes.

CHAPITRE 4. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

Diamètre des fagots (nm)	AEB	AEP	AL	HiPCO-B	HiPCO-P
Microscopie à balayage	≈ 10	20 - 30	10 - 25	≈ 10	≈ 10
Microscopie à transmission	10 - 15	20 - 30	15 - 22	7 - 15	7 - 15
Diamètre des nanotubes (nm)	AEB	AEP	AL	HiPCO-B	HiPCO-P
Microscopie à transmission	1,3 - 1,4	1,2 - 1,4	1,3 - 1,4	0,9 - 1,3	0,9 - 1,3
Diffraction X	-	1,38 ± 0,3	-	0,6 - 1,3	0,6 - 1,3
Absorption optique	1,1 - 1,5	1,1 - 1,5	-	0,7 - 1,4	0,7 - 1,4
Diffusion Raman	1,29 - 1,55	1,25 - 1,55	1,21 - 1,43	0,87 - 1,34	0,87 - 1,33

TAB. 4.2: *Diamètres des fagots et des nanotubes monofeuillets, tels qu'estimés par différentes techniques.*

diamètre est plus large, entre 0,7 et 1,3 nm environ. Nous proposons la distribution de diamètre présentée sur la figure 4.11. Cette distribution, en particulier dans le cas des tubes HiPCO, n'a pas de prétentions à l'exactitude, mais permet de fixer visuellement les ordres de grandeurs.

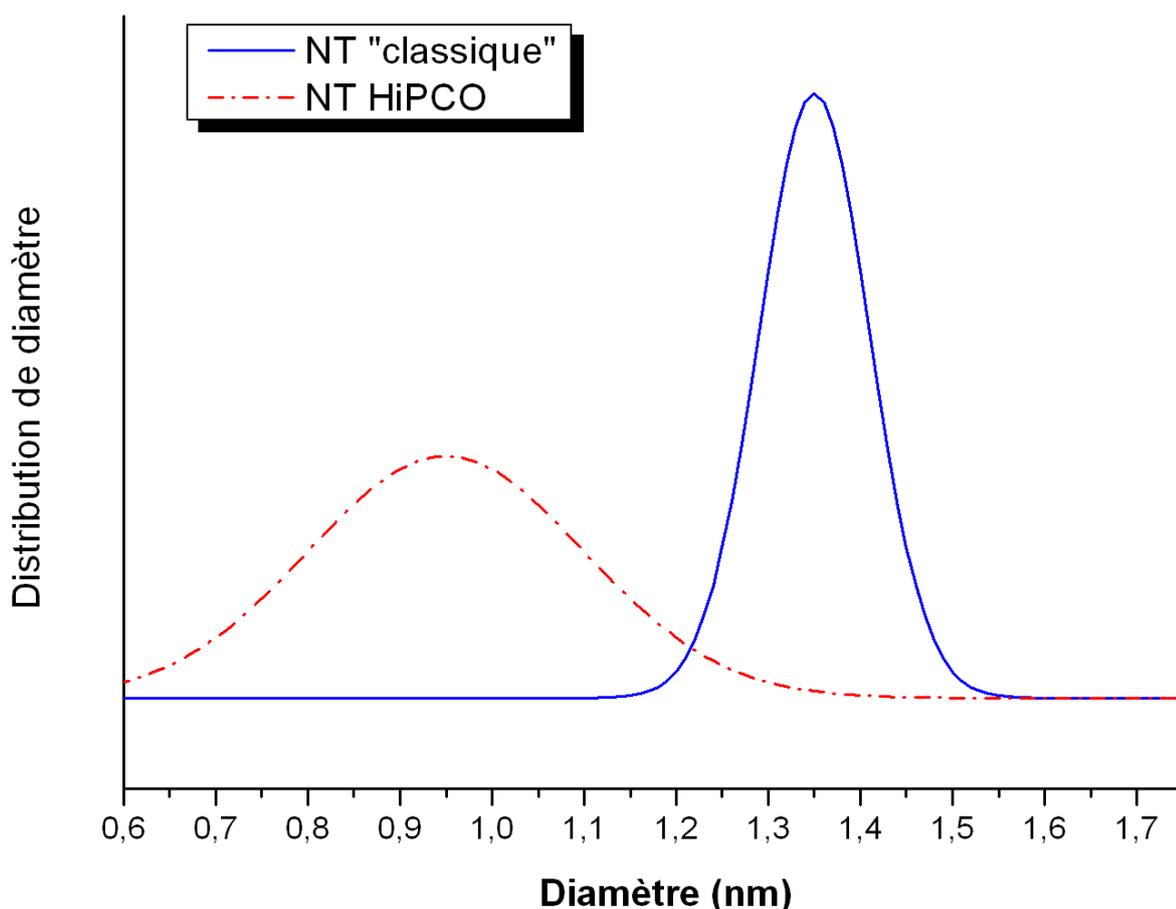


FIG. 4.11: *Proposition de distribution de diamètre pour les nanotubes "classiques" (AEB, AEP, AL) et HiPCO (brut et purifiés).*

4.3 Suspensions de nanotubes en fagots

Une fois synthétisés, les nanotubes de carbone se présentent sous forme de poudre, plus ou moins dense. Il est nécessaire de mettre les nanotubes en suspension dans un solvant, pour pouvoir ensuite réaliser des expériences de limitation optique. Le choix du solvant n'est pas anodin, car il influe beaucoup sur les performances en limitation optique de la suspension. Nous avons choisi d'utiliser l'eau et le chloroforme. L'eau est un solvant simple, et il est facile de réaliser des suspensions aqueuses à l'aide d'un surfactant. Le chloroforme est un liquide possédant des propriétés thermodynamiques très favorables pour la limitation optique. Il est possible de trouver des solvants organiques possédant des caractéristiques légèrement plus favorables que le chloroforme, mais cela se fait au prix d'une toxicité plus élevée, ou une facilité d'utilisation plus faible, comme expliqué dans la section 2.4.3 page 42.

Le surfactant utilisé pour la mise en suspension des nanotubes dans l'eau est une molécule tensioactive amphiphile, c'est à dire qu'une partie de la molécule est hydrophile, tandis que l'autre est hydrophobe. Nous avons employé deux types de surfactants. Le sodium dodecyl sulfate (SDS), qui est un surfactant ionique possédant une tête polaire, et le triton X-100, qui est un surfactant non-ionique. La formule chimique de ces deux surfactants est présentée sur la figure 4.12. Les molécules de surfactant vont s'organiser autour des nanotubes de carbone, la partie hydrophobe étant en contact avec le nanotube, et la partie hydrophile avec l'eau. Ainsi, les nanotubes vont se retrouver en suspension dans l'eau, entourés par les molécules tensioactives (c.f. Schéma de principe sur la figure 4.13). Le passage d'une poudre de nanotubes, où les fagots sont enchevêtrés les uns dans les autres pour former une véritable toile d'araignée, à une suspension, où les fagots sont éloignés les uns des autres par l'action du surfactant, ne se fait pas spontanément. Il est nécessaire de fournir de l'énergie mécanique en agitant le milieu, pour désenchevêtrer les fagots et permettre au surfactant de les maintenir en suspension. L'agitation mécanique est réalisée au moyen d'ultrasons. Pour ce faire, nous avons employé un bain à ultrasons, ainsi qu'un sonificateur Bioblock Vibracell 75042 de 500 W, utilisé à puissance minimale. Il est nécessaire de soniquer les échantillons pendant quelques heures pour obtenir une suspension homogène. Il est possible de réaliser des suspensions contenant jusqu'à 1 % en masse de nanotubes, pour 1 % en masse de surfactant [124]. Ces suspensions sont bien trop concentrées en nanotubes pour nos besoins. Nos suspensions ont été réalisées avec 1 % en masse de surfactant, et pas plus de 100 ppm de nanotubes.

Nous avons également réalisé des suspensions de nanotubes de carbone dans le chloroforme. La mise en suspension se réalise sans l'intervention d'un surfactant. Il n'a été possible de réaliser une suspension suffisamment concentrée en nanotubes que pour un seul échantillon,

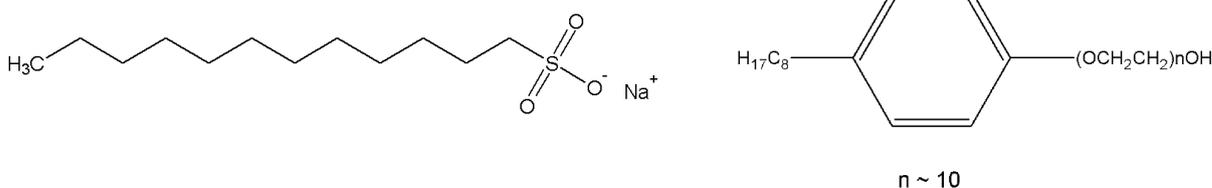


FIG. 4.12: Formule des surfactants employés. Gauche : Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). Droite : Triton X-100.

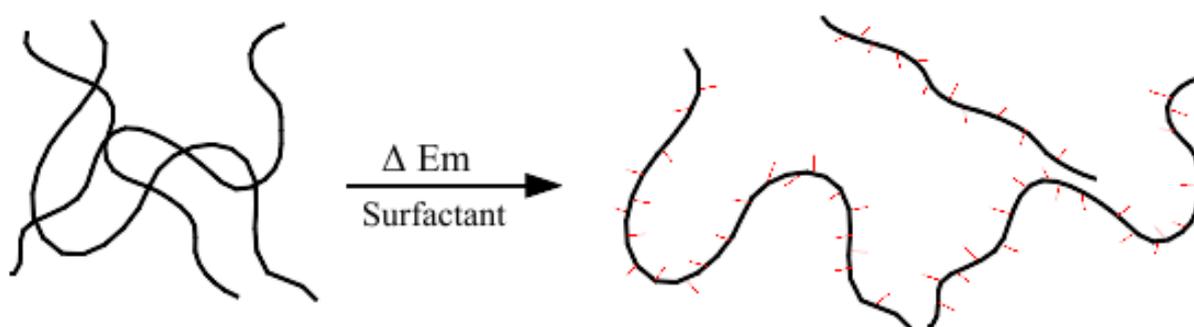


FIG. 4.13: Schéma de principe de la mise en suspension de fagots de nanotubes par l'intermédiaire d'un surfactant. Les courbes noires représentent les fagots de nanotubes, tandis que les petits traits rouges représentent les molécules de surfactant organisées autour des fagots.

l'échantillon de nanotubes synthétisés par arc électrique brut, AEB. Soit les autres échantillons ne tiennent pas du tout en suspension (notamment l'échantillon AEP), soit la concentration de nanotubes dans les suspensions est trop faible pour nos besoins, qui sont d'environ $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Nous ne savons pas exactement pourquoi certains échantillons se mettent plus facilement en suspension que d'autres dans le chloroforme. Les échantillons ayant subi un traitement de purification, comme les nanotubes AEP, sont décorés de fonctions acides, empêchant la bonne mise en suspension dans un liquide organique comme le chloroforme. En revanche, nous ne pouvons que supputer pour les autres échantillons. Peut-être que la grande "suspensabilité" des tubes AEB est due à la présence des nombreuses impuretés carbonées, que ne présentent pas les autres échantillons, ou à une texture particulière.

Une fois les suspensions réalisées, il est nécessaire de transférer ces suspensions dans des cuves de spectroscopie, que nous utiliserons pour les expériences de limitation optique. Les cuves de spectroscopie que nous avons utilisées sont en verre optique spécial, transparent de 350 à 1200 nm. Le trajet optique à l'intérieur des cuves est de 2 mm. La transmission de toutes les cuves a été ajustée à 70 % de transmission à 532 nm en diluant les suspensions. Cette valeur de transmission de 70 % n'est pas innocente. Elle résulte d'un compromis entre l'efficacité des suspensions de nanotubes (plus les solutions sont concentrées et meilleures sont les performances en limitation optique), et le maintien d'une bonne ergonomie de l'observation par une transmission photopique élevée. La concentration en nanotubes nécessaire pour obtenir une transmission de 70 % à 532 nm a été calculée pour chaque échantillon. Cette concentration est de l'ordre de $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

4.4 Suspensions de nanotubes individuels

Ce n'est que récemment que O'Connell *et al.* [6] ont montré qu'il était possible de réaliser des suspensions de nanotubes monofeuillets individualisés. Nous avons individualisé les nanotubes présents dans nos suspensions en utilisant la méthode présentée par ces auteurs.

La technique d'individualisation est simple. Elle repose sur un mécanisme en deux étapes. Il faut partir d'une suspension de fagots de nanotubes dans l'eau. La première étape de l'individualisation va consister à soniquer fortement la suspension. Nous avons utilisé le sonificateur

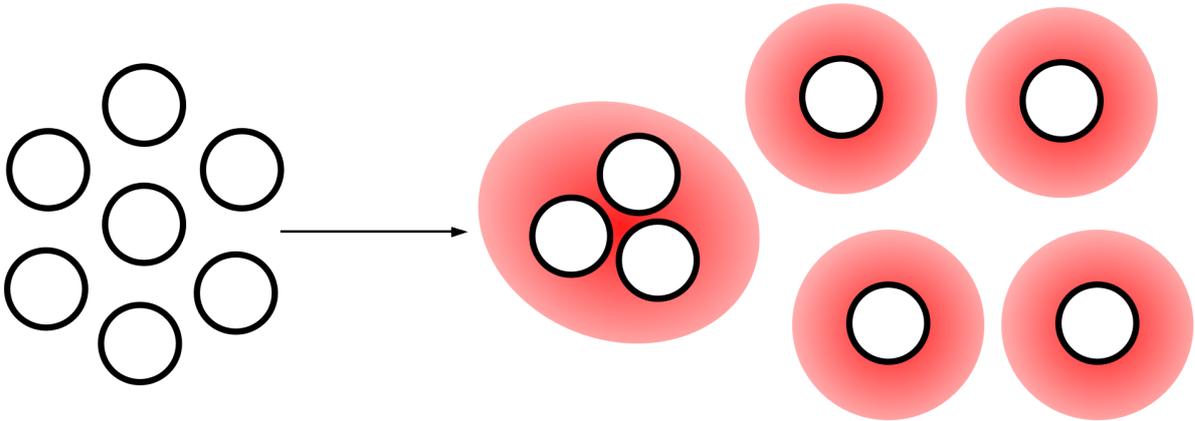


FIG. 4.14: Schéma de principe de l'individualisation des nanotubes. Gauche : Fagot de nanotube. Droite : Petit fagot et nanotubes individuels, entourés de leurs couronnes de surfactant.

Bioblock Vibracell à la pleine puissance de 500 W pendant 15 minutes. Cette étape de sonication est très brutale. L'énergie mécanique dégagée dans la suspension est suffisante pour vaincre les forces de cohésion des fagots et détacher des nanotubes individuels. Le surfactant présent en excès dans la suspension va former une couche autour de ces nanotubes. Cette couche va prévenir la ré-agrégation des nanotubes en fagots. A l'issue de cette étape de sonication, la suspension comporte des nanotubes individuels et des petits fagots, tous les deux étant entourés de surfactant (c.f. Figure 4.14). Notons qu'il peut également y avoir dans la suspension des particules de catalyseur résiduel, et des impuretés métalliques provenant de la sonde à ultrasons. De plus, la sonication à forte puissance des nanotubes n'est pas sans influence sur leur longueur [125].

La densité de tous ces nano-objets est différente. La densité d'un nanotube individualisé dans une micelle de surfactant est d'environ $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La densité d'un petit fagot de 7 nanotubes est d'environ $1,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [6]. La densité des particules métalliques est quant à elle bien supérieure. La seconde étape du procédé d'individualisation va consister à séparer les nanotubes individualisés des nanotubes restant sous forme de fagots et des particules métalliques. Cette séparation est réalisée au moyen d'une étape d'ultracentrifugation à 120000 g pendant 4 heures, qui doit avoir lieu immédiatement après l'étape de sonication. La centrifugation va trier les nano-objets en fonction de leurs densités, faisant tomber les fagots et les particules métalliques au fond du tube à centrifuger, et laissant un surnageant enrichi en nanotubes individuels. La récupération de ce surnageant permet d'obtenir des suspensions de nanotubes monofeuillets individualisés.

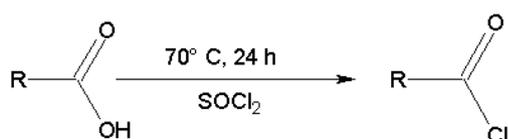
Concluons cette section par un petit point de terminologie. Beaucoup d'auteurs appellent les nanotubes individualisés par cette méthode, des nanotubes *isolés*. Cette appellation est abusive. Il s'agit de nanotubes *individualisés*. La distinction est importante car les nanotubes individualisés ne sont *pas* isolés, c'est à dire libres de toute interaction avec le milieu extérieur. En effet, la couronne de surfactant entourant les nanotubes et le fluide exercent des contraintes sur le nanotube, comme nous allons le voir dans la section 5.2 page 102.

4.5 Fonctionnalisation

Il est impossible de préparer des suspensions satisfaisantes dans le chloroforme avec la majorité des nanotubes à notre disposition. Les nanotubes AEP, en particulier, ne tiennent pas du tout en suspension. Les tubes AEP ont été hautement purifiés par un traitement acide oxydant, connu pour créer des défauts ponctuels à la surface des nanotubes portant des fonctions $-\text{COOH}$. Ces fonctions acides sont incompatibles avec la mise en suspension des nanotubes dans un solvant organique comme le chloroforme. Il se révèle nécessaire de fonctionnaliser ces nanotubes pour obtenir des suspensions stables dans le chloroforme. Les nanotubes AEP présentent une structure de fagot bien définie, favorable à une bonne fonctionnalisation.

La fonctionnalisation des nanotubes AEP a été réalisée par C. Ménard, E. Doris et C. Mioskowski du Service des Molécules Marquées du CEA de Saclay. La mise en suspension des nanotubes dans le chloroforme repose sur le greffage de longues chaînes alkyles. Les chaînes d'octadécylamine (ODA) vont être greffées sur les nanotubes par une réaction d'amidation sur les fonctions carboxyliques présentes à la surface des nanotubes [48]. Le schéma réactionnel est présenté sur la figure 4.15.

1/ Etape de Chloration



2/ Etape de Greffage

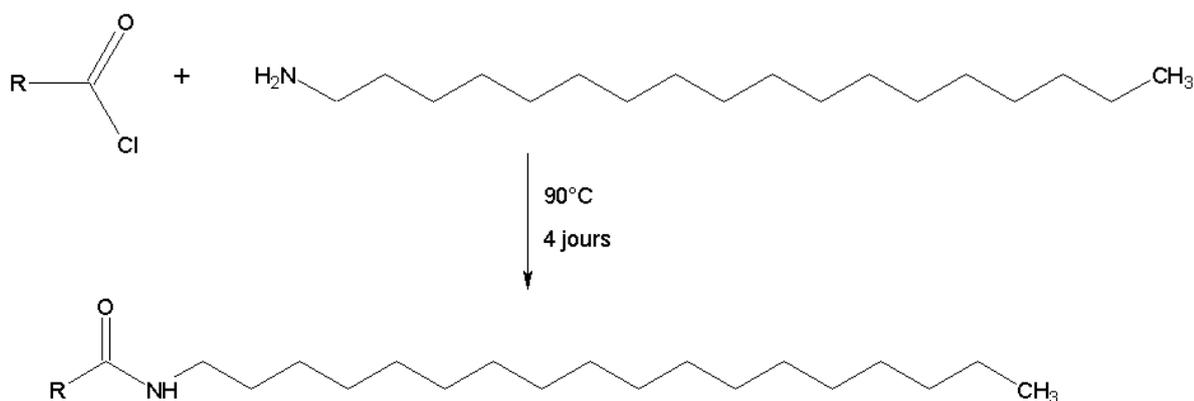


FIG. 4.15: Schéma réactionnel de greffage de l'ODA sur un nanotube.

Les nanotubes ont tout d'abord subi un traitement acide H_2SO_4 (95 %) / HNO_3 (69 %) en étant soniqués dans un bain à ultrasons pendant 8 heures. Ce traitement conduit à la formation de groupes carboxyliques aux extrémités et à la surface des nanotubes. Une seconde étape active ces groupes par un reflux de 24 heures dans le chlorure de thionyle (SOCl_2), permettant de substituer les fonctions $-\text{COOH}$ par des fonctions chlorures d'acides $-\text{COCl}$. Ces groupes $-\text{COCl}$ sont employés pour le greffage covalent de l'ODA.

Les échantillons de nanotubes AEP greffés par l'ODA seront désignés **AEP-ODA**.

Le greffage des fonctions ODA à la surface des nanotubes permet d'augmenter très fortement l'affinité des nanotubes pour le chloroforme. Pour simplifier, il est fréquent de dire que les nanotubes ont été rendus *solubles* dans le solvant *chloroforme*. Cette façon de dire les choses est certes bien pratique, mais il faut garder à l'esprit que c'est une appellation abusive. Le chloroforme ne solvate en aucune manière les nanotubes, qui sont des nano-objets bien trop gros pour se solubiliser dans un solvant. Nous devrions dire que les chaînes alkyles *améliorent la compatibilité* des nanotubes avec le chloroforme, ce qui permet *d'améliorer la mise en suspension* des nanotubes. Ainsi, les suspensions de tubes AEP-ODA, comme les autres suspensions de nanotubes non greffés, sont des suspensions colloïdales.

Quoi qu'il en soit, cette étape de fonctionnalisation permet de concentrer suffisamment les nanotubes AEP-ODA pour atteindre la barre des 70 % de transmission à 532 nm, et faire des expériences de limitation optique sur ces nanotubes.

Troisième partie

**Où le lecteur découvre les résultats et les
interprétations**

Chapitre 5

Analyse structurale des nanotubes en suspension

La structure des poudres a été largement étudiée dans la littérature. Nous même avons caractérisé avec soin la structure de nos échantillons sous forme de poudre dans la section 4.2. Par contre, la structure des nanotubes en suspension est moins connue. La question récurrente que l'on se pose est : fagots ou tubes individualisés ?

Nous avons effectué une caractérisation détaillée des suspensions et nous avons en particulier mis en évidence l'exfoliation. Nous avons également mené une étude Raman sur ces suspensions pour contribuer à la littérature sur le sujet et compléter l'étude des propriétés structurales et électroniques.

5.1 Mise en évidence de l'exfoliation

Les suspensions de nanotubes de carbone en fagots ont servi de point de départ à la réalisation de suspensions de nanotubes individualisés. Nous avons utilisé la méthode décrite par O'Connell *et al.* [6], dont nous avons fait une description détaillée dans la section 4.4.

Le premier objectif, après la réalisation de suspensions de nanotubes individualisés proprement dites, a été la vérification expérimentale de la présence de nanotubes individualisés dans les suspensions, et l'absence de tout fagot résiduel. Pour cela, nous avons étudié les nanotubes, provenant des suspensions, par microscopie électronique à transmission et photoluminescence.

Afin d'éviter la présence de surfactant dans nos préparations microscopiques, qui auraient entouré les nanotubes d'une "gangue" rendant toute interprétation difficile, nous avons effectué une dialyse des suspensions de nanotubes dans le SDS avec une solution tampon à pH 8,5 de tris(hydroxyméthyle)aminométhane. Cette opération permet de retirer le surfactant des solutions sans perturber l'organisation des nanotubes en faisceaux ou tubes individuels. Les grilles de microscopie sont ensuite préparées par la méthode classique de dilution dans l'éthanol (cf. Section 3.1.2).

La figure 5.1 compare des nanotubes AEB en fagots et des nanotubes AEB individualisés. Les images de nanotubes en fagots sont faciles à obtenir, la présence de fagots bien cristallisés étant attestée par les franges d'interférences marquées. Il est autrement plus difficile d'imager des nanotubes individuels. Nous n'avons pas observé la présence de fagots, ou de particules de carbone amorphe, ce qui prouve l'absence de fagots résiduels dans les suspensions après le trai-

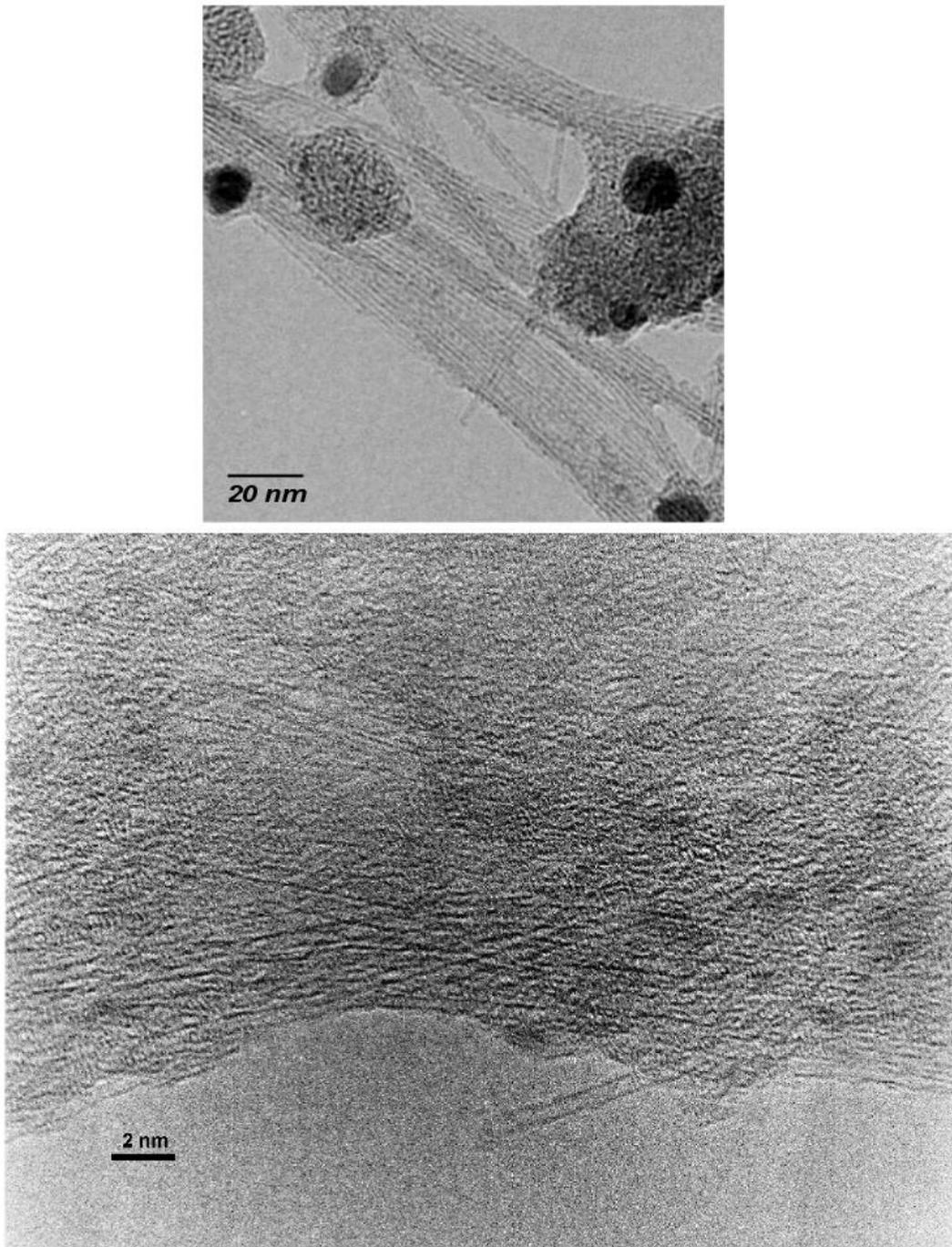


FIG. 5.1: Haut : Image MET montrant la présence de fagots dans un échantillon de nanotubes AEB. Bas : Image MET de nanotubes individuels de l'échantillon AEB. Notez la présence de nanotubes individuels sur la peau de carbone, et le nanotube qui dépasse.

tement d'individualisation. Il est nécessaire de recourir à des forts grossissements pour réussir à imager les tubes individuels. Les nanotubes sont déposés sur la peau de carbone de la grille, et leur petite taille en fait des objets difficiles à observer. De temps en temps, il arrive qu'un nanotube dépasse de la peau de carbone et sorte par dessus un trou. Dans ce cas, il est possible de l'imager, ainsi que son extrémité. Les nanotubes individuels que nous avons observés semblent avoir été significativement raccourcis par les traitements de sonication brutale et de centrifugation. Certains auteurs affirment avoir déjà observé cet effet [59, 6]. Nos données semblent confirmer cette hypothèse, mais il est délicat d'essayer d'estimer la distribution de longueur des nanotubes individualisés à partir de nos seules observation MET, l'observation des nanotubes en entier étant impossible.

La mise en évidence de l'exfoliation des nanotubes a été confirmée par d'autres techniques. Les spectres Raman des suspensions de nanotubes individualisés présentent une forte photoluminescence pour une excitation dans l'infrarouge (1,16 eV), comme présenté sur les figures 5.2 et 5.3. La photoluminescence des pics à faible énergie de transfert, en dessous de 1000 cm^{-1} (émission entre 1064 et 1200 nm), est différente pour les nanotubes AEB et HiPCO-B. Par contre, l'émission de ces deux échantillons est très proche entre 1000 et 2500 cm^{-1} . Nous remarquons trois pics supplémentaires de photoluminescence, observés au delà de 2500 cm^{-1} , pour les nanotubes AEB.

Cette photoluminescence des suspensions de tubes individualisés est la signature de nanotubes individualisés. En effet, le contact entre les tubes semi-conducteurs et métalliques dans les fagots écrante la fluorescence [6]. Nous remarquons cependant que les suspensions de nanotubes HiPCO-B en fagots présentent également un signal de photoluminescence, mais avec une intensité plus faible. Ceci est une indication que les nanotubes HiPCO contiennent à l'origine des tubes individualisés, ou des petits fagots. La présence de petits fagots dans ces échantillons a été attestée (cf. section 4.2). Ces petits fagots, constitués de quelques tubes seulement, peuvent ne contenir que des tubes semiconducteurs, et donc présenter un signal de photoluminescence.

Il est possible d'interpréter les pics de photoluminescence en considérant un diagramme de Kataura. D'une manière générale, la photoluminescence est créée par une transition entre les $(i-1)^{\text{emes}}$ paires de singularités, après absorption entre les i^{emes} paires [59]. De cette manière, nous attribuons les deux pics de photoluminescence entre 2000 et 2500 cm^{-1} à des transitions entre la première paire de singularités de tubes de 1,2 à 1,3 nm de diamètre, présents dans les échantillons AEB et HiPCO-B, tandis que les trois pics au dessus de 2500 cm^{-1} , visibles uniquement pour l'échantillon AEB, sont attribués à des transitions entre la première paire de singularités de nanotubes de diamètres compris entre 1,4 et 1,5 nm, uniquement présents dans les échantillons AEB.

La microscopie à transmission et la photoluminescence ont permis de mettre en évidence l'exfoliation des nanotubes et l'obtention de suspensions de nanotubes individualisés. D'autres méthodes, plus indirectes, ont permis cette mise en évidence, comme la spectroscopie par corrélation de photons [125], ou la limitation optique (cf. chapitre 6).

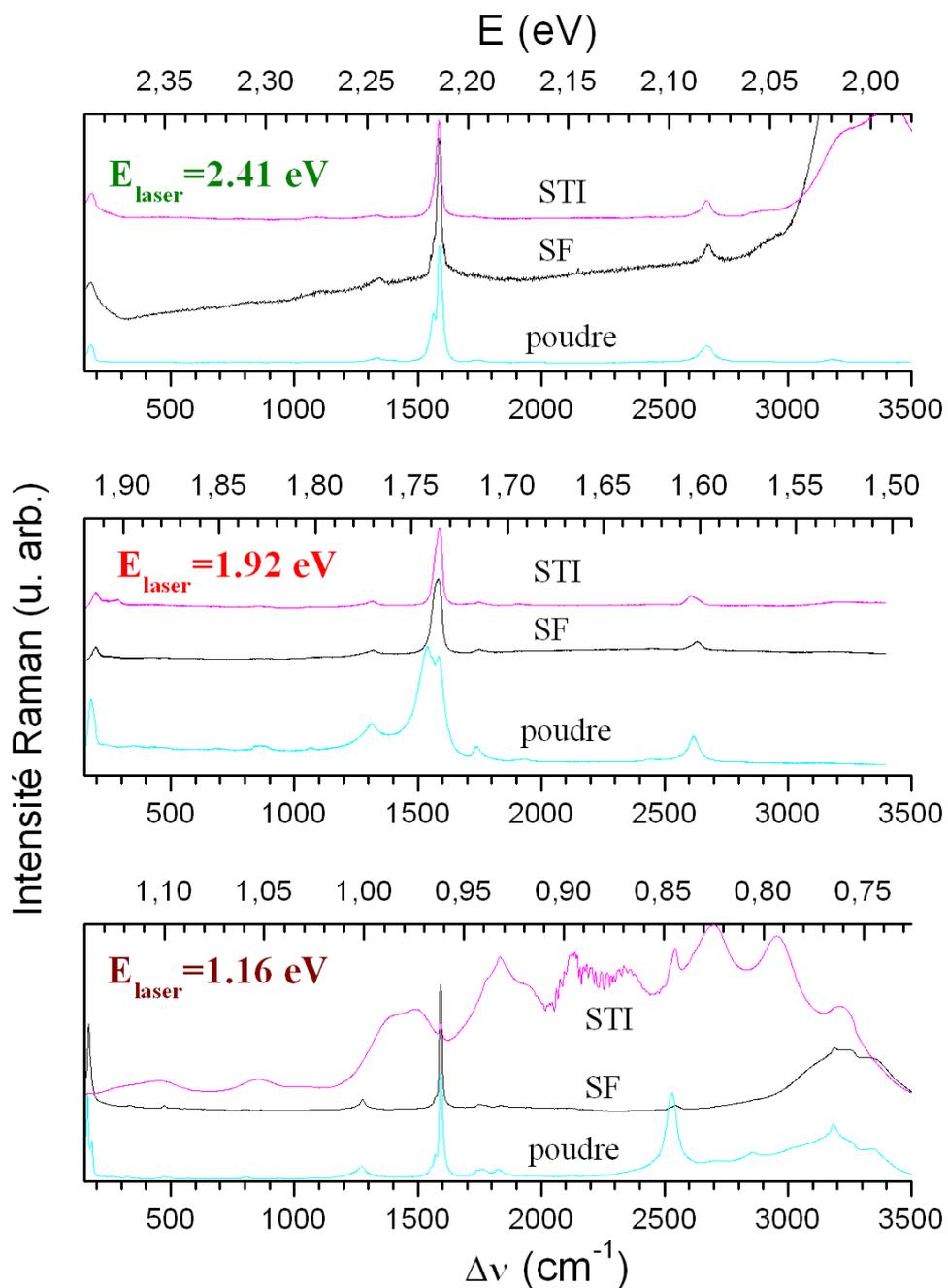


FIG. 5.2: Spectres Raman pour les poudres, les suspensions de fagots (SF) et les suspensions de tubes individualisés (STI) de nanotubes AEB. Le "bruit" apparent mesuré entre 2000 et 2400 cm^{-1} à 1.16 eV est dû à l'absorption de l'air. Les spectres sont normalisés et déplacés selon l'axe vertical pour plus de clarté.

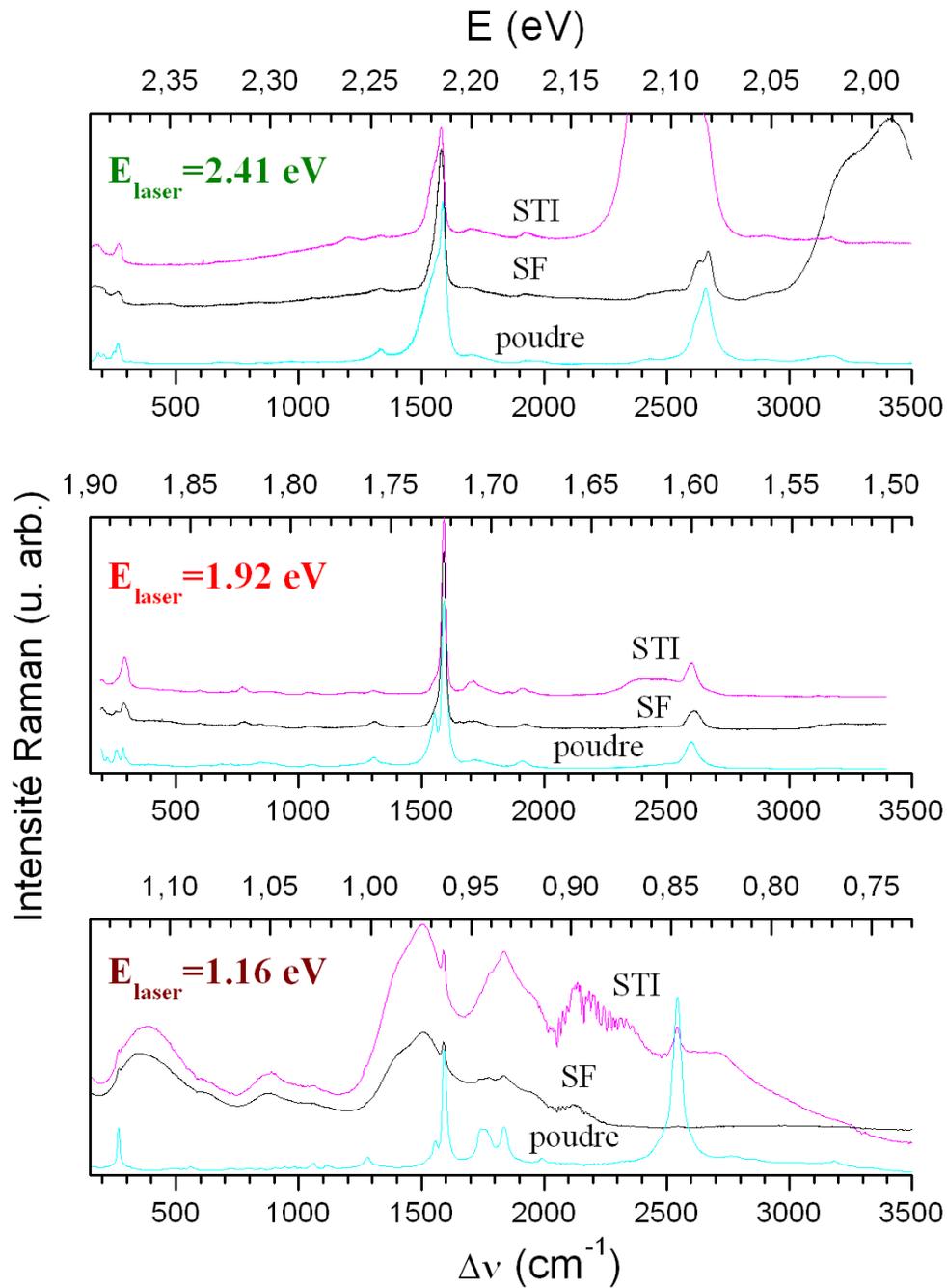


FIG. 5.3: Spectres Raman pour les poudres, les suspensions de fagots (SF) et les suspensions de tubes individualisés (STI) de nanotubes HiPCOB. Le "bruit" apparent mesuré entre 2000 et 2400 cm^{-1} à 1.16 eV est dû à l'absorption de l'air. Les spectres sont normalisés et déplacés selon l'axe vertical pour plus de clarté.

5.2 Etude Raman

5.2.1 Effet de l'environnement

Nous avons mené une étude Raman complète sur les suspensions de nanotubes en fagots et individualisés. Intéressons-nous aux spectres à basse fréquence des échantillons. La figure 5.4 présente les résultats obtenus avec l'échantillon AEB, pour les énergies laser de 1,16, 1,92 et 2,41 eV, sur les poudres, les suspensions de fagots (SF) et les suspensions de tubes individualisés (STI). La figure 5.5 présente les mêmes résultats obtenus pour les nanotubes HiPCO-B. Notons que dans les deux cas, les profils des RBM sont similaires pour les suspensions de fagots avec le SDS et le Triton X-100 (résultats non présentés).

La position des pics RBM des nanotubes s'explique parfaitement en utilisant le diagramme de Kataura et la loi phénoménologique liant position des RBM et diamètre des nanotubes [117].

L'aspect le plus frappant des figures 5.4 et 5.5 est le décalage systématique vers les hautes fréquences des massifs RBM quand les nanotubes sont en suspension. Ce décalage est de l'ordre de 5 cm^{-1} pour les échantillons AEB. Les décalages sont du même ordre de grandeur pour les RBM des nanotubes HiPCO en dessous de 200 cm^{-1} , correspondant aux nanotubes de plus grands diamètres. En revanche, les décalages sont plus faibles pour des nanotubes de plus petit diamètre, de l'ordre de 2 cm^{-1} pour les pics de plus haute fréquence.

Afin de mieux mettre en évidence ce décalage systématique, nous avons ajusté les RBM par une somme de lorentziennes. La procédure d'ajustement était la suivante. Le nombre de lorentziennes des spectres de poudre a été choisi de manière à bien ajuster chaque maximum secondaire. Une ligne a été ajoutée lorsque la largeur de pic à mi-hauteur était supérieure à 15 cm^{-1} , et une ligne a été enlevée lorsque son intensité intégrée était en dessous de 2 % de l'intensité du massif. Les spectres des suspensions ont été ajustés avec le même nombre de lorentziennes, et les mêmes paramètres initiaux, que pour les spectres de poudre. Une ligne n'a été enlevée que lorsque son intensité intégrée était inférieure à 2 % de celle du massif. Nous avons tracé sur la figure 5.6 la position de chaque pic RBM pour les suspensions de nanotubes en fagots et individualisés, en fonction de leur position pour les poudres de nanotubes. Nous avons représenté sur ce graphique les pics RBM des échantillons AEB et HiPCO-B pour les énergies de 2,41, 1,92 et 1,16 eV. Nous constatons l'existence d'un décalage systématique vers les hautes fréquences, pour les suspensions de nanotubes, qu'il s'agisse de nanotubes en fagots ou individualisés.

Nous pouvons également tracer le décalage en fonction de la position des pics RBM sur les poudres (cf. Fig. 5.7). Nous constatons clairement sur ce graphique le plus grand décalage de pics pour les nanotubes de plus grand diamètre. Finalement, le meilleur ajustement de ces données est représenté par la ligne noire, d'équation :

$$\delta\mu_{cm^{-1}} = 12,2 - 3,7 \cdot 10^{-2} \mu_{cm^{-1}}$$

La littérature fait état de tels décalages en fréquence de pics. Rao *et al.* interprètent ces décalages comme un effet dû à l'exfoliation de nanotubes raccourcis et fonctionnalisés dans des solutions de CS_2 [126]. Lebedkin *et al.* ont également observé de tels décalages, sans les interpréter [127]. Nous prétendons que ce décalage vers les hautes fréquences *n'est pas* dû à l'exfoliation des nanotubes. En effet, nous observons un décalage identique pour les suspensions de fagots et les suspensions de nanotubes individualisés. Pour ces mêmes raisons, ces

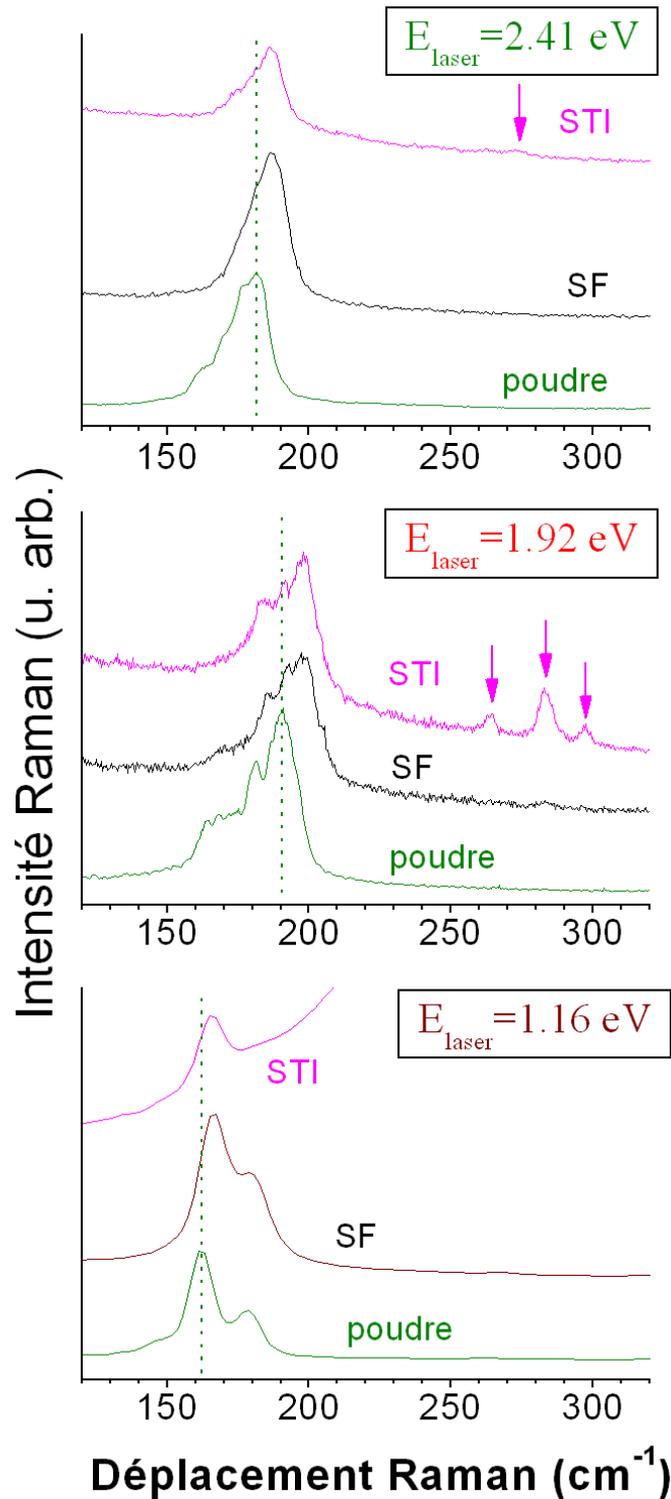


FIG. 5.4: Spectres Raman pour différentes énergies excitatrices des RBM des nanotubes AEB pour les poudres, suspensions de fagots (SF) et suspensions de tubes individualisés (STI). Les spectres sont normalisés et déplacés selon l'axe vertical pour plus de clarté.

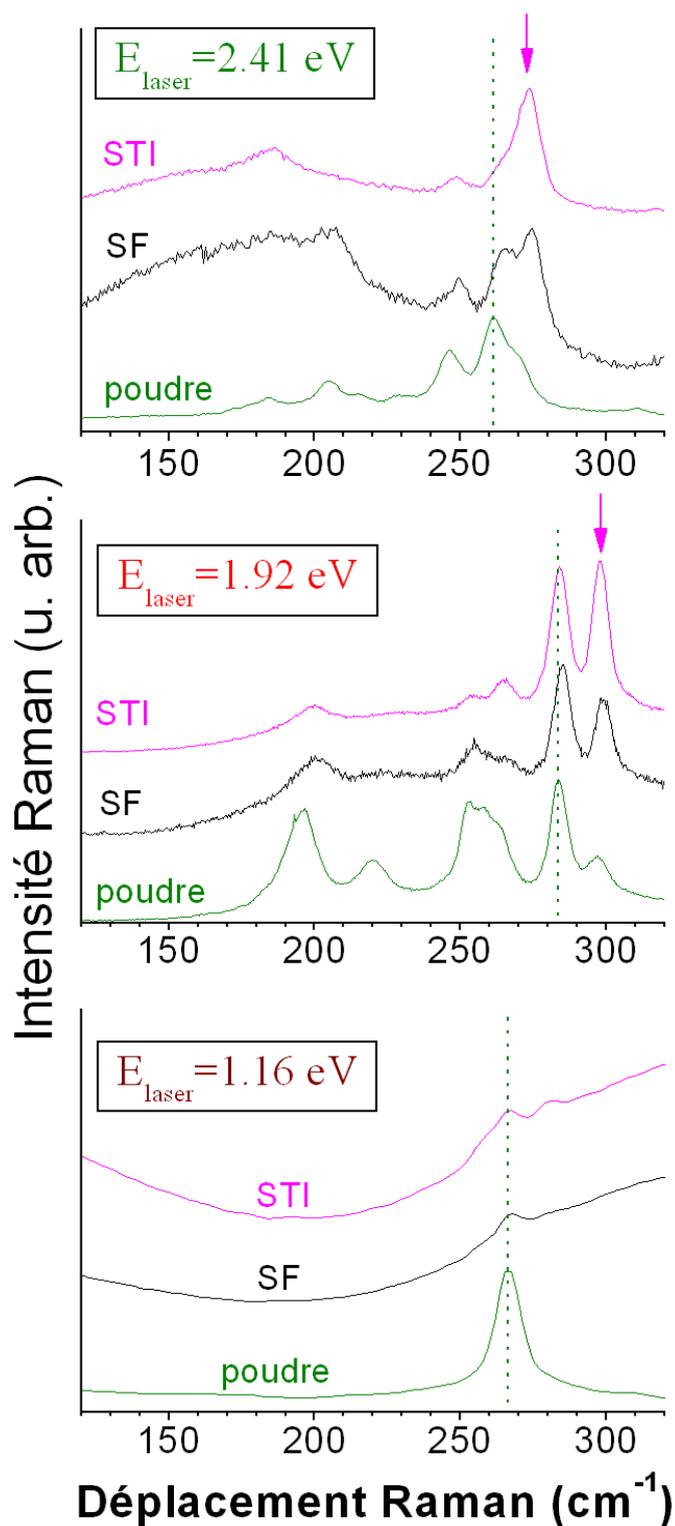


FIG. 5.5: Spectres Raman pour différentes énergies excitatrices des RBM des nanotubes HiPCO-B pour les poudres, suspensions de fagots (SF) et suspensions de tubes individualisés (STI). Les spectres sont normalisés et déplacés selon l'axe vertical pour plus de clarté.

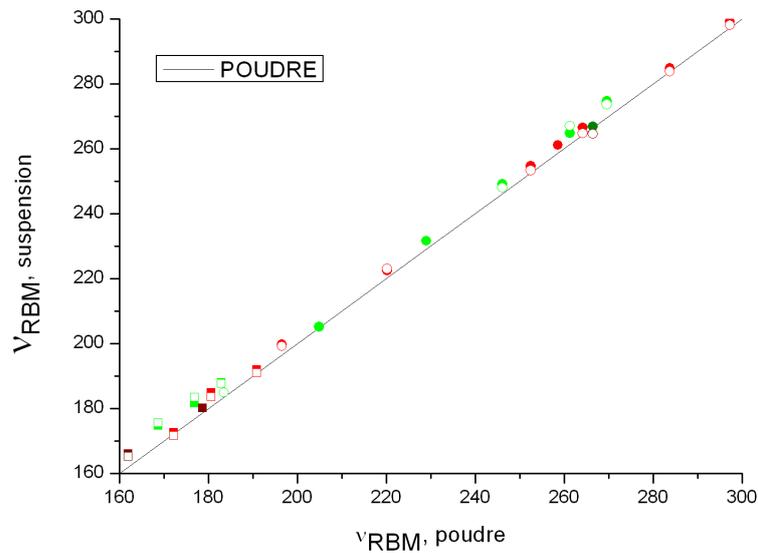


FIG. 5.6: Position des pics RBM des suspensions en fonction de la position de ces mêmes pics RBM dans les poudres. Carré : Echantillon AEB. Rond : Echantillon HiPCO-B. Symbole plein : Suspensions de fagots. Symbole creux : Suspensions de nanotubes individualisés. Données pour 1,16, 1,92 et 2,41 eV.

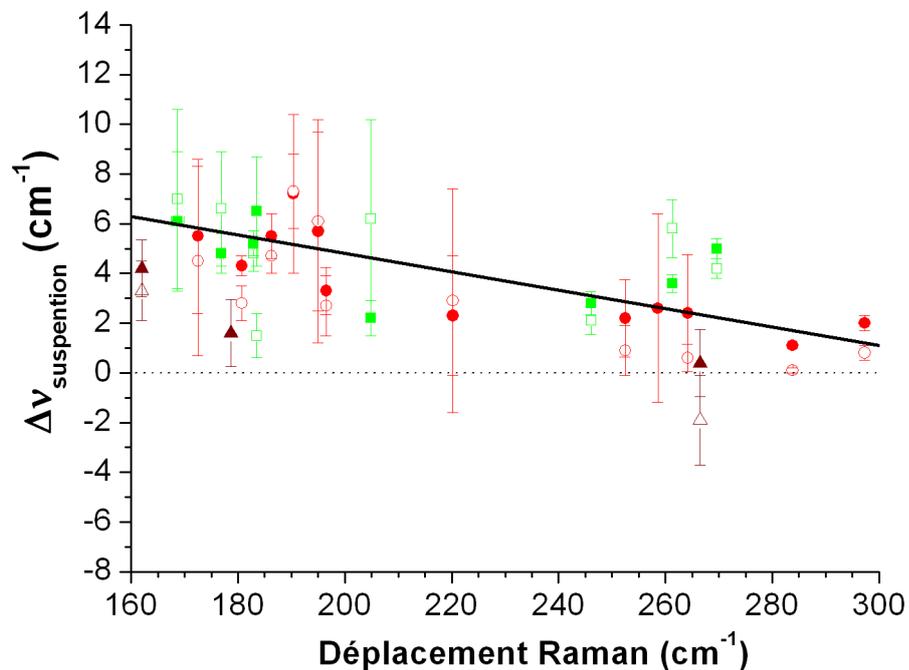


FIG. 5.7: Décalage de la position des pics RBM dans les suspensions en fonction de leur position dans les poudres. Carré : 2,41 eV. Rond : 1,92 eV. Triangle : 1,16 eV. Symboles pleins : Suspensions de fagots. Symboles creux : Suspensions de nanotubes individualisés. La ligne ajuste les données.

observations invalident la proposition de Kukovecz *et al.*, attribuant le décalage des RBM à un accroissement de la taille des fagots [128].

Au vu de nos résultats, nous attribuons le décalage des RBM aux interactions entre les nanotubes et leur environnement : molécules de surfactant et solvant dans les suspensions. La comparaison des décalages des RBM mesurés sur les figures 5.4 et 5.5 avec les décalages mesurés sous pression hydrostatique [129, 130] est instructive. Un décalage de quelques cm^{-1} a été observé lorsque les échantillons étaient immergés dans le fluide de transmission de pression. Cependant, les auteurs n'ont pas discuté plus avant la nature de ce décalage. Par contre, le phénomène a été documenté par Wood *et al.* pour la raie D^* par l'étude de nanotubes immergés dans divers liquides [131, 132]. Les auteurs ont trouvé que le décalage dépend de la nature du fluide, et augmente avec sa densité d'énergie de cohésion. Ainsi, ces décalages seraient dus à la pression interne de van der Waals des liquides moléculaires, les vibrations radiales des atomes de carbone étant particulièrement sensibles à cette pression. Cette interprétation se prête également à nos résultats sur les RBM.

En conclusion, nous attribuons le décalage systématique vers les hautes fréquences aux interactions moléculaires entre les molécules de surfactants et les nanotubes. Comme la nature chimique des parties hydrophobes du SDS et du triton X100 est proche de celle des alcanes, nous nous attendons à une pression moléculaire de l'ordre de grandeur de la densité d'énergie de cohésion des alcanes, qui est de quelques centaines de MPa. Le décalage de quelques cm^{-1} observé sur les échantillons AEB (figure 5.4) est du même ordre de grandeur que le décalage attendu pour une pression hydrostatique de quelques centaines de MPa [129]. Cette constatation donne un crédit additionnel à notre analyse. En utilisant cette analyse, nous pouvons expliquer les résultats expérimentaux de Rao *et al.* (et par la même occasion infirmer leur interprétation en terme d'exfoliation de nanotubes), aussi bien que les résultats expérimentaux de Lebedkin *et al.*.

5.2.2 Effet de l'exfoliation

Aucun décalage des pics RBM n'est observé lorsque les nanotubes sont exfoliés en suspension (cf. Fig. 5.4 et 5.5). C'est un résultat plutôt surprenant, car les calculs prédisent un décalage vers les basses fréquences de 10 à 15 cm^{-1} entre les tubes en fagots et les tubes isolés [117, 133]. Cependant, nous devons noter que bien que nos échantillons contiennent des tubes *individualisés*, c'est-à-dire libres de toutes interactions intertubes, nous ne pouvons pas les considérer comme des nanotubes *isolés*, car ils sont décorés de surfactant et immergés dans un fluide. A notre avis, les interactions nanotube-surfactant expliquent pourquoi nous n'observons pas de décalage des pics RBM entre les suspensions de tubes en fagots et les suspensions de tubes individualisés.

L'effet le plus spectaculaire sur les spectres des RBM, après l'exfoliation, est l'observation de nouveaux pics à haute fréquence pour les suspensions de nanotubes individualisés préparés avec des nanotubes AEB (flèches sur la figure 5.4). Ces pics correspondent à des nanotubes de petits diamètres (0,8 à 0,9 nm). Leur signature n'est pas décelée dans les poudres à cause de la faible quantité de tubes présents. De la même manière, l'intensité des RBM correspondant aux petits tubes est significativement augmentée dans les spectres des tubes HiPCO-B (flèches sur la figure 5.5).

Une première hypothèse pour expliquer ces résultats serait une sélectivité en diamètre des nanotubes, due à la méthode utilisée pour préparer les nanotubes individuels. En effet, l'étape de

sonication exfolie certainement plus efficacement les nanotubes de petits diamètres, à cause de leur plus petit rayon de courbure et donc des plus faibles énergies de cohésion de van der Waals. D'un autre côté, la centrifugation sépare les objets de différentes densités, et peut également contribuer à la sélection en diamètre.

Cependant, nous ne pouvons pas exclure que les propriétés électroniques, et donc les conditions de résonance, soient différentes pour les tubes en fagots et pour les tubes individuels. Cet effet pourrait entraîner un décalage vers les hautes fréquences des RBM, en compétition avec le décalage vers les basses fréquences attendu pour l'exfoliation [126]. Des expériences complémentaires, réalisés sur des nanotubes secs *isolés* sont nécessaires pour conclure.

En effet, les études théoriques s'accordent pour que les énergies des transitions optiques changent lorsque les nanotubes s'agrègent en fagots. Rao *et al.* [126] prévoient, grâce à des calculs type liaisons fortes, une ouverture du gap au niveau de Fermi et un dédoublement des singularités lors de la mise en fagots. Les auteurs ont appuyé leurs calculs par des expériences, montrant un décalage systématiques des RBM vers les hautes fréquences. Ils interprètent ceci par un décalage vers le bleu, c'est à dire une augmentation des énergies de transition, lorsque les nanotubes forment des fagots, quelque soit le type de nanotube concerné. Typiquement, cette augmentation est de 100 à 200 meV. Nous avons démontré dans la section précédente que les expériences proposées par ces auteurs n'étaient pas pertinentes pour mettre en évidence un changement dans les conditions de résonance, et pouvaient s'expliquer en faisant intervenir l'effet de l'environnement des nanotubes.

Des calculs *ab initio* plus récents et plus complets de Reich *et al.* [134] montrent que la courbure des nanotubes induit une diminution de l'énergie de gap vers le rouge de 100 meV par rapport à des calculs effectués avec un modèle liaisons fortes. Ces résultats sont plus marqués pour les nanotubes zig-zag. Un élargissement systématique des transitions a également été mis en évidence. L'étude de Reich *et al.* critique quelque peu l'étude de Rao, qui a considéré des transitions optiques indirectes pour expliquer ses résultats. Les nouveaux calculs montrent que la mise en fagots a un effet sur les énergies des transitions optiques, mais la variation d'énergie peut être positive ou négative selon les tubes et les transitions considérés.

Une étude expérimentale récente de Strano *et al.* [116] a mis en évidence un changement d'intensité relative des RBM de nanotubes HiPCO dans différents états d'agrégation (fagots, floculés, précipités, etc...). Ces variations d'intensités relatives ont été corrélées avec le changement d'énergie de résonance quand l'état d'agrégation varie, en considérant systématiquement une diminution des énergies de transitions avec l'agrégation. L'étude expérimentale de Strano semble contredire les calculs de Rao, et s'accorder en partie aux calculs de Reich. Cependant l'état d'agrégation des nanotubes étudiés par ces auteurs n'est pas clairement défini. En particulier, la présence de tubes individuels n'est pas démontrée.

Est-ce que cet effet peut expliquer nos résultats ? Nous avons décidé d'utiliser l'analyse de Strano *et al.* sur nos propres échantillons, mieux caractérisés, où la distinction entre nanotubes en fagots et nanotubes individualisés est clairement établie. Nous rappelons que l'intensité de diffusion Raman est donnée par (cf. Section 3.1.5) :

$$I(E_{laser}) \sim \frac{\frac{1}{\sigma\sqrt{4\pi}} \exp\left(-\frac{(d_t - d_{moy})^2}{4\sigma^2}\right)}{\left((E_{laser} - E_{(n,m)}) - \frac{\Gamma^2}{4}\right) \left((E_{laser} - E_{phonon} - E_{(n,m)}) - \frac{\Gamma^2}{4}\right)}$$

où, E_{laser} est l'énergie du laser, E_{phonon} l'énergie du phonon, $E_{(n,m)}$ l'énergie de transition du

nanotube, d_t le diamètre du nanotube, d_{moy} le diamètre moyen de la distribution, σ l'écart type de la distribution, et Γ un paramètre rendant compte de la durée de vie des états intermédiaires.

Nous avons décidé de modéliser les RBM des nanotubes HiPCO-B à 1,92 eV en utilisant cette approche. Pour modéliser un changement des énergies de transition, nous avons calculé les spectres avec différentes valeurs de γ_0 . La transition à 1,92 eV correspond à E_{22}^{sc} et E_{11}^m , où le nombre de tubes en conditions de résonance est relativement faible. Ceci est particulièrement vrai pour les RBM de haute fréquence observés pour les tubes HiPCO.

La partie haute de la figure 5.8 présente le diagramme de Kataura "classique", pour une valeur de γ_0 de 2,9 eV. Nous nous attendons à ce que les nanotubes (11,1), (12,6) et (11,8) soient en résonance, ainsi que, dans une moindre mesure (16,5), (13,4), (7,6) et (11,8). Il est impossible de reproduire les spectres expérimentaux des échantillons HiPCO avec ces conditions de résonance. En particulier, nous ne nous attendons pas à trouver un pic à 300 cm^{-1} . Nous nous attendrions à trouver un pic à 260 cm^{-1} ainsi qu'un massif à 185 cm^{-1} . Ceci reproduit la forme générale des poudres de nanotubes, mais pas des suspensions de tubes individualisés.

Quelle hypothèse faut-il faire sur les énergies de transition pour avoir un spectre voisin du spectre expérimental ?

La seule possibilité est de considérer que les énergies de transition reportées sur ce graphe ont été surestimées. Nous avons recalculé le diagramme de Kataura en diminuant la valeur de γ_0 . Nous constatons qualitativement que les nanotubes en conditions de résonance changent lorsque l'on change γ_0 . Les nanotubes résonants sont plus petits, ce qui se traduit par un décalage apparent vers les hautes fréquences des RBM. Nous avons essayé un grand nombre de valeurs de γ_0 , et nous avons trouvé que les valeurs de 2,83 et 2,76 eV permettraient de reproduire l'expérience. La partie centrale et basse de la figure 5.8 présente les diagrammes calculés pour ces deux énergies. Notons que ces résultats impliquent une diminution des énergies de transition lors de l'individualisation, en accord avec les calculs de Rao *et al.*

Le haut de la figure 5.9 présente des spectres calculés pour différentes valeurs d'énergie de l'intégrale de recouvrement γ_0 , 2,76, 2,83 et 2,90 eV. Le meilleur accord pour la modélisation a été obtenu avec une distribution de diamètre gaussienne centrée à 0,9 nm, et un écart type de 0,1 nm.

Nous constatons que les spectres RBM calculés changent fortement lorsque la valeur de γ_0 change. Les meilleurs accords avec l'expérience (cf. bas de la figure 5.9) sont obtenus pour les énergies de 2,83 eV (nanotubes en fagots) et 2,76 eV (nanotubes individualisés), où nous obtenons la présence de deux pics intenses à 280 et 300 cm^{-1} pour les suspensions de tubes individualisés, et des signaux d'intensités comparables à 200 , 260 et 280 cm^{-1} pour les poudres.

Il est cependant impossible de simuler correctement les spectres, même en augmentant γ_0 . Soulignons que malgré le grand nombre de paramètres ajustables, il est impossible de simuler correctement les spectres des nanotubes AEB sans faire des hypothèses déraisonnables sur leur distribution de diamètres ou le décalage des énergies de transition.

De plus, nous constatons qu'il est difficile d'attribuer les décalages à un seul tube bien précis. Par exemple, le pic vers 280 cm^{-1} est attribué au nanotube (7,5) dans le spectre calculé pour $\gamma_0 = 2,83\text{ eV}$, tandis qu'il est attribué au nanotube (8,4) dans le spectre calculé pour $\gamma_0 = 2,76\text{ eV}$.

Finalement, il existe trois interprétations possibles de nos résultats expérimentaux.

Soit le décalage des énergies de transition lors de l'exfoliation est négligeable. Dans ce cas, notre interprétation en termes d'interaction avec le liquide et de sélectivité en diamètre est incontestable.

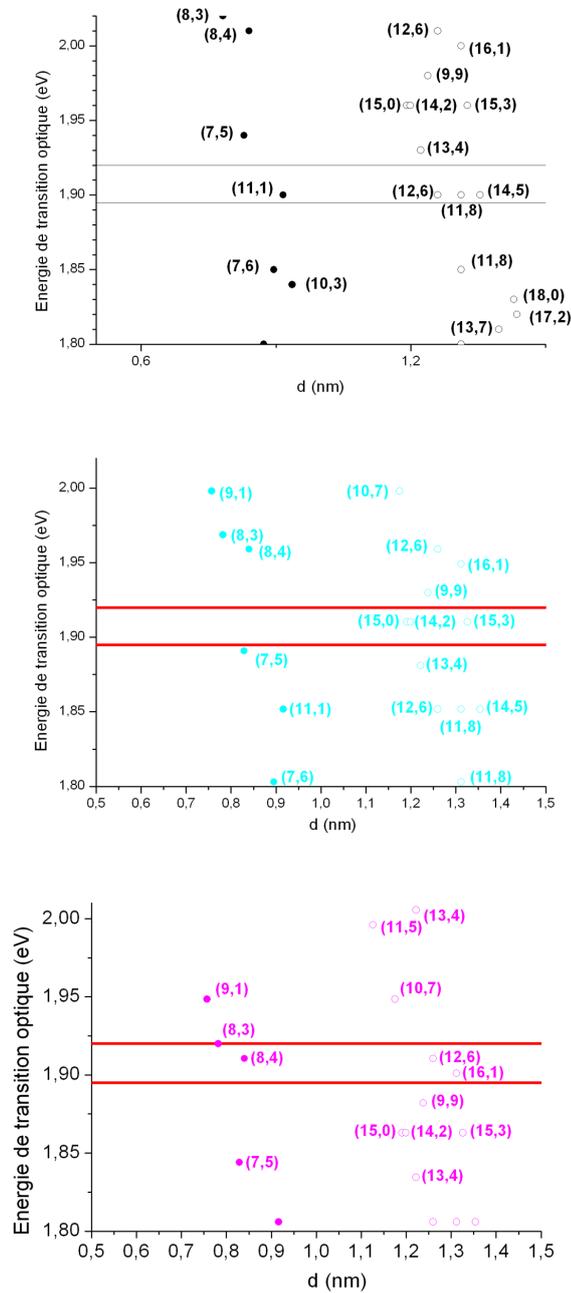


FIG. 5.8: Diagramme de Kataura calculé pour une intégrale de recouvrement γ_0 de 2,90 (haut), 2,83 (milieu) et 2,76 eV (bas). Ronds pleins, nanotubes semiconducteurs. Cercles, nanotubes métalliques. La ligne horizontale à 1,92 eV correspond à l'énergie du laser. La ligne du dessous correspond à l'énergie des photons diffusés en Stokes à 200 cm^{-1} .

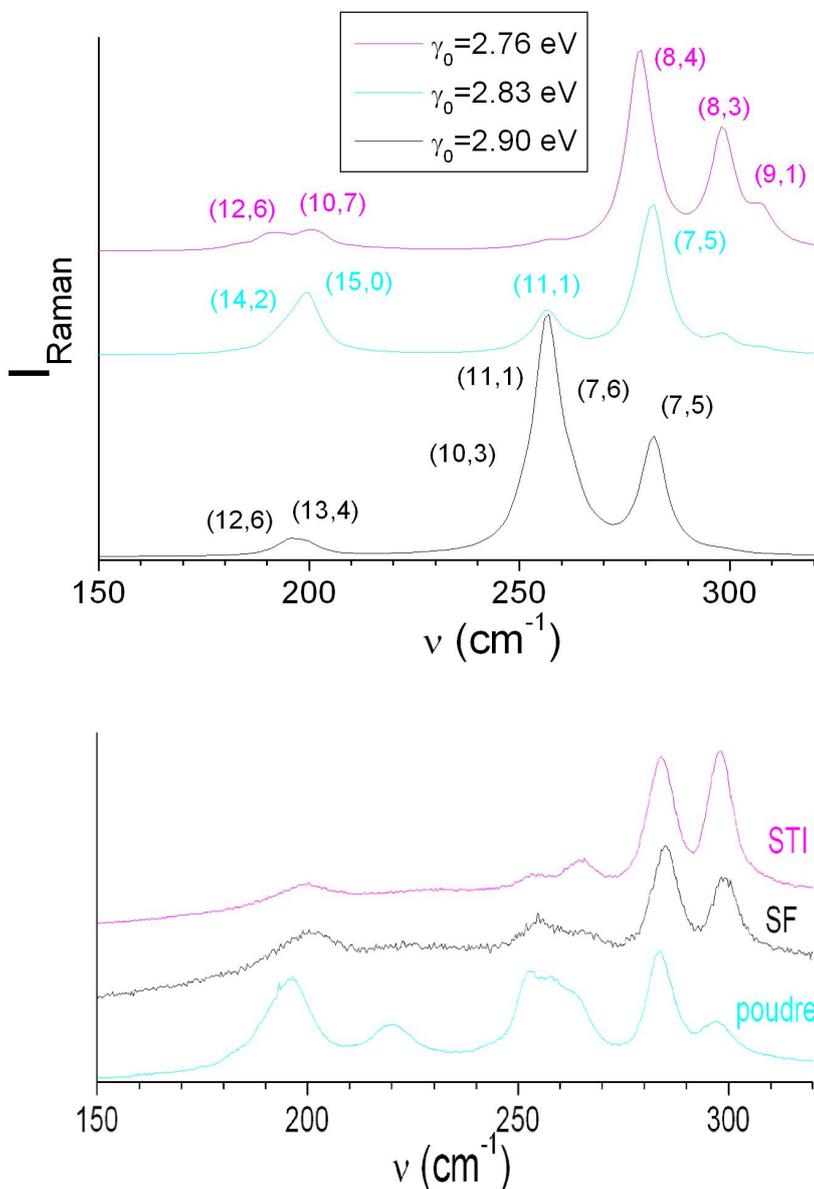


FIG. 5.9: Haut : Spectre Raman calculé pour des nanotubes HiPCO, avec une énergie laser de 1,92 eV. La valeur de l'intégrale de recouvrement γ_0 est égale à 2,76 (haut), 2,83 (milieu) et 2,90 eV (bas). Chaque pic RBM est modélisé par une lorentzienne de 7 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur. Bas : Spectres Raman expérimentaux des nanotubes HiPCO, sous forme de poudre, de suspensions de fagots (SF) ou de suspensions de tubes individualisés (STI). 1,92 eV.

Soit le décalage des énergies de transition se fait vers le bleu lorsque les tubes sont individualisés, comme le prévoit Strano *et al.*. Dans ce cas, la résonance devrait favoriser les grands nanotubes, et décaler les RBM vers les basses fréquences. Pour rendre compte de nos résultats expérimentaux, il faudrait que les interactions avec le liquide compensent le décalage, et la sélectivité en diamètre lors de l'individualisation compense la baisse d'intensité. Les deux hypothèses que nous avons proposées, effet du solvant et sélectivité en diamètre, se trouveraient renforcées. Les décalages induits par le solvant seraient d'ailleurs plus importants par rapport aux figures 5.6 et 5.7.

Soit, enfin, le décalage des énergies de transition se fait vers le rouge lors de l'individualisation, contrairement à ce qu'observe Strano *et al.*, mais en accord avec les calculs de Rao *et al.* Dans ce cas, le diagramme de Kataura et les simulations de RBM que nous avons exposés peuvent expliquer semi-quantitativement nos résultats. Cependant, il n'est pas possible d'expliquer l'apparition de petits tubes sur les spectres des nanotubes AEB sans faire d'hypothèses déraisonnables sur la distribution de diamètre des échantillons et les décalages des énergies de transition. Nous ne pouvons expliquer pleinement nos résultats qu'en ayant recours aux hypothèses d'effet du solvant et de sélectivité en diamètre.

Ainsi, quel que soit l'effet de l'individualisation sur les énergies de transitions optiques, nos résultats mettent en évidence l'influence des interactions avec le solvant, et la sélectivité en diamètre de la méthode d'individualisation.

5.2.3 Mise en évidence d'un transfert de charge

La région haute fréquence des spectres Raman des suspensions de nanotubes recèle également quelques points d'intérêt. Nous avons mis en suspension des fagots de nanotubes AEB à l'aide d'un surfactant ionique, le SDS, mais également avec un surfactant non ionique, le triton X-100. Les suspensions de nanotubes AEB individualisés sont toujours réalisées avec le SDS.

La figure 5.10 présente le profil TM des tubes métalliques (1,92 eV) AEB, pour les suspensions de fagots dans le SDS et le triton X-100, ainsi que les suspensions de tubes individualisés dans le SDS. Nous ne nous attendons pas à ce que la simple mise en suspension des nanotubes dans un solvant avec un surfactant modifie la structure des nanotubes. Or, nous constatons que les spectres Raman des suspensions de fagots dans le SDS présentent un profil différent de ceux des poudres de nanotubes. Par contre, la mise en suspension dans le triton X-100 ne provoque pas de changements significatifs dans le profil des modes TM. Nous attribuons le changement de profil de la raie Breit-Wigner-Fano (BWF) à une modification des propriétés électroniques des nanotubes lors de leur mise en suspension avec le SDS. De plus, nous constatons que le profil TM des tubes individualisés ne présente pas un profil BWF, ce qui est une preuve supplémentaire de l'exfoliation [135].

Afin de préciser la nature de ces changements, nous avons étudié des suspensions préparées avec les nanotubes AEP. Nous savons que ces nanotubes AEP ont été purifiés par un traitement acide, créant des défauts à la surface des nanotubes, et ayant peut-être ouvert les nanotubes aux extrémités. La figure 5.11 présente les modes TM et RBM des suspensions de nanotubes AEP à 1,92 et 2,41 eV. Nous constatons que les changements dans les spectres sont beaucoup plus prononcés que pour les nanotubes AEB. Nous constatons sur le spectre à 2,41 eV, que l'intensité de l'épaule à 1565 cm^{-1} décroît pour les nanotubes individuels. Cet effet est amplifié pour les suspensions de tubes en fagots dans le SDS, où l'épaule disparaît presque complètement.

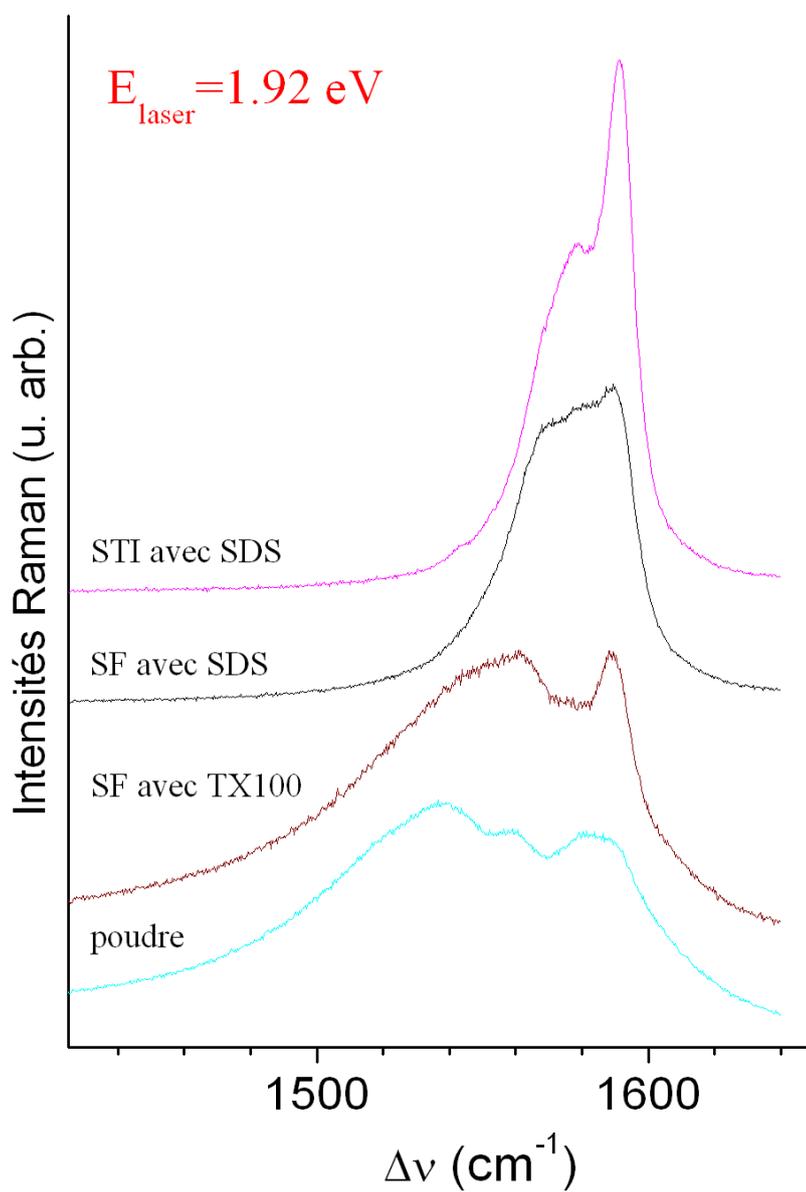


FIG. 5.10: Modes *TM* de la poudre, des suspensions de fagots (*SF*) avec le SDS et le triton X-100, et des suspensions de tubes individualisés (*STI*) pour l'échantillon AEB. Les spectres sont normalisés et déplacés le long de l'axe vertical.

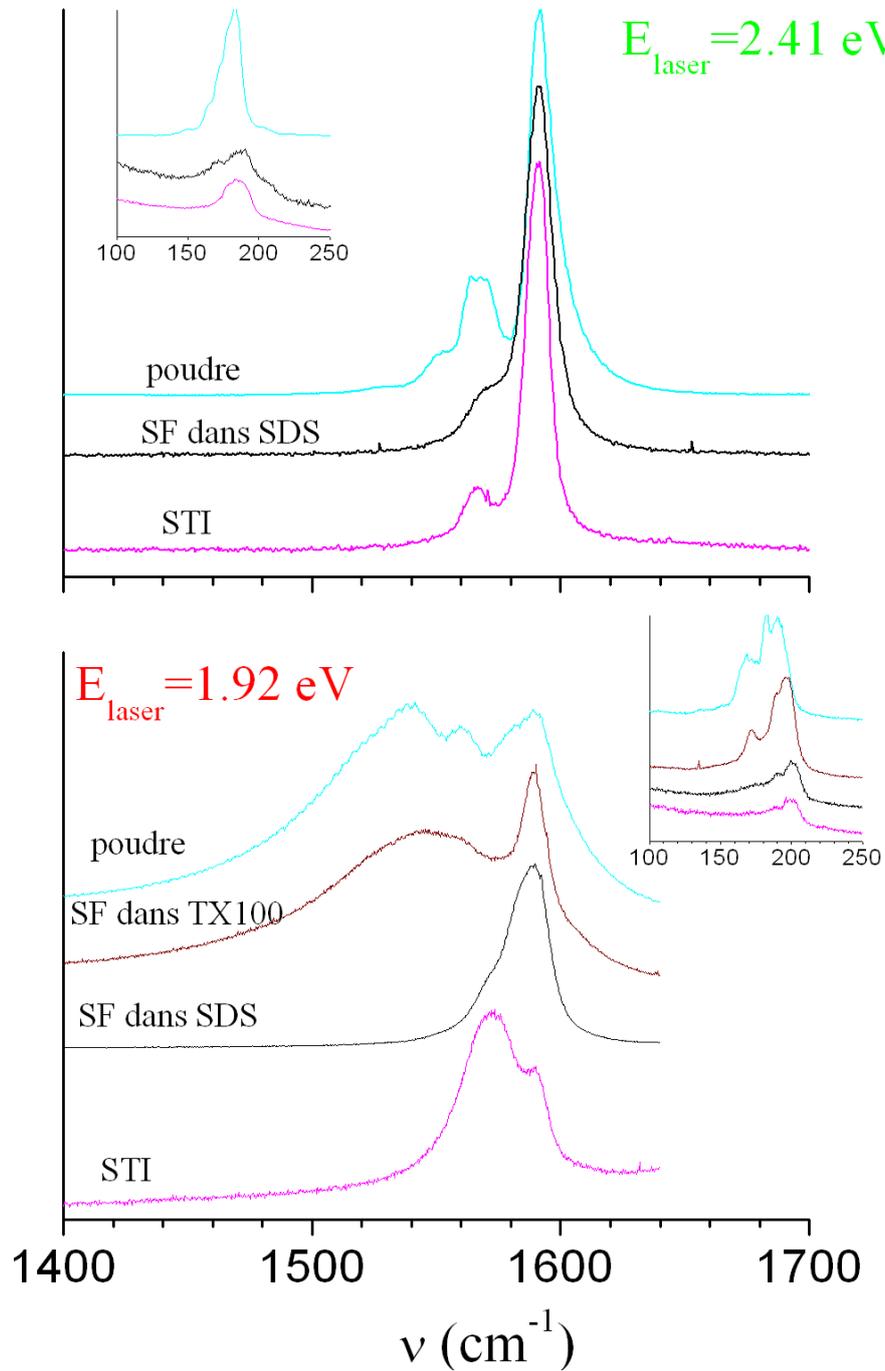


FIG. 5.11: Modes TM de la poudre, des suspensions de fagots (SF) avec le SDS et le triton $X-100$, et des suspensions de tubes individualisés (STI) pour l'échantillon AEP à 1,92 et 2,41 eV. Les spectres sont normalisés et déplacés le long de l'axe vertical. Les spectres RBM correspondants sont représentés en insert.

Les spectres à 1,92 eV présentent des changements encore plus frappants. Le profil de la raie BWF disparaît complètement lorsque les nanotubes AEP sont mis en suspension dans le SDS. Le profil du spectre devient très proche du profil des nanotubes semi-conducteurs. L'intensité des RBM diminue également sensiblement. Toutes ces caractéristiques peuvent être interprétées comme une perte de résonance.

Un tel effet a été observé lorsque les fagots de nanotubes sont dopés, c'est-à-dire intercalés avec des espèces réductrices ou oxydantes [136, 135] (respectivement dopage p- et n-). Les modifications des spectres Raman par le dopage ont été largement étudiées dans la littérature, spécialement pour les atomes alcalins (voir [137] pour une revue). Nous attribuons les résultats particuliers obtenus sur les spectres Raman des échantillons AEP, et dans une moindre mesure pour les nanotubes AEB, à un phénomène de dopage. La figure 5.12 reproduit la figure 3 de la référence [135] pour des fagots de nanotubes dopés au Lithium. Nous notons une similitude frappante entre les spectres de la figure 5.11 et ceux de cette référence. Le spectre de la poudre de nanotubes AEP est très similaire aux spectres des nanotubes bruts de la figure 5.12, tandis que les spectres des suspensions de fagots dans le SDS rappellent ceux des matériaux dopés LiC_7 ou LiC_6 . Nous pouvons remarquer que ce phénomène de dopage n'est pas observé quand les suspensions de fagots sont réalisées avec le triton X-100. Nous proposons donc que la partie ionique du SDS est responsable du dopage. Les ions Na^+ sont de mauvais candidats pour le transfert de charge. Cependant, les ions SO_4^{2-} sont impliqués dans plusieurs couples à fort potentiel redox. Parce que le dopage des suspensions de fagots n'apparaît qu'en présence de SDS, et que ce dopage est renforcé pour des nanotubes purifiés et endommagés, nous proposons que les nanotubes sont oxydés (dopés p-) par les ions SO_4^{2-} . Ces ions peuvent diffuser en phase liquide à la surface des nanotubes ou à l'intérieur des canaux entre les nanotubes, aidés par la sonication, les défauts et éventuellement les extrémités ouvertes des nanotubes, et oxyder les nanotubes.

5.3 Conclusion / Discussion

Nous nous sommes intéressés à la structure des nanotubes de carbone monofeuillets en suspensions. L'exfoliation des nanotubes monofeuillets a été mise en évidence dans les suspensions de nanotubes individualisés, grâce à des techniques de photoluminescence et de microscopie électronique à transmission. Nous avons mené une étude Raman complète des suspensions de nanotubes de carbone. Les spectres basse fréquence mettent en évidence un décalage systématique des pics RBM des suspensions vers les hautes fréquences, qu'il s'agisse de fagots ou de tubes individualisés. Le décalage est plus marqué pour les nanotubes de grand diamètre. La littérature fait mention de tels décalages de pics, mais mal interprétés. En particulier, Rao *et al.* propose que ces décalages soient dûs à l'exfoliation des tubes, tandis que Kukovecz *et al.* attribué ces décalages à un accroissement de la taille des fagots lors de la mise en suspension. Notre étude révèle que les décalages des pics RBM sont dûs à l'interaction entre les nanotubes et leur environnement, invalidant les propositions de Rao et de Kukovecz.

Nous avons également observé un effet spectaculaire sur les spectres RBM après exfoliation. De nouveaux pics apparaissent à haute fréquence pour les échantillons AEB et l'intensité des pics des petits tubes HiPCO augmente sensiblement. Ces modifications sont en partie dues aux modifications des énergies d'absorption optique entre les fagots et les tubes isolés. Cependant, ces résultats attestent également d'un enrichissement en petits tubes après individualisation,

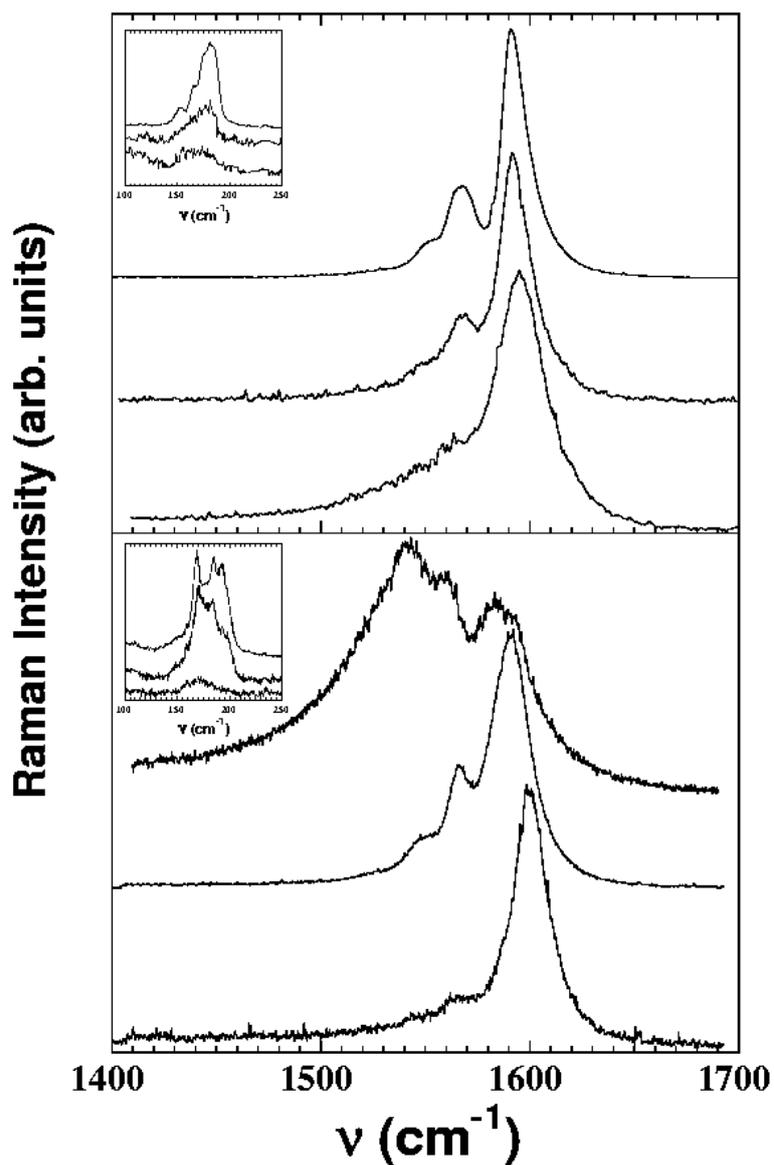


FIG. 5.12: Spectres Raman à 2,41 (haut) et 1,92 eV (bas) pour des échantillons de SWNT dopés au Li, à différentes stoechiométries. De haut en bas : $\text{Li}_0,04\text{C}$, $\text{Li}_0,14\text{C}$ et $\text{Li}_0,17\text{C}$. D'après la référence [135].

dont l'origine peut être une meilleure exfoliation des petits tubes lors de la sonication ou une sélection de diamètre lors de la centrifugation.

Nous avons enfin mis en évidence un phénomène de transfert de charge lors de la mise en suspension de fagots de nanotubes AEB avec un surfactant ionique comme le SDS. Nous pensons que la partie SO_4^{2-} du SDS se fragmente et oxyde les nanotubes, en diffusant sur leur surface ou à l'intérieur des fagots de nanotubes. Ce phénomène serait facilité par l'ouverture des nanotubes, et la présence du milieu acide.

Chapitre 6

Limitation Optique

Nous allons dans ce chapitre étudier les propriétés de limitation optique des suspensions de nanotubes de carbone. Nous allons d'abord caractériser des échantillons de référence, et expliciter les effets du solvant et de la concentration. Nous allons ensuite étudier les corrélations entre la structure des nanotubes de carbone et leurs propriétés de limitation optique, afin de dégager les paramètres structuraux importants influant sur les propriétés de limitation optique. Dans une troisième partie, nous nous intéresserons à l'influence de la structure électronique des nanotubes sur la limitation optique. Nous explorerons ensuite une voie originale pour améliorer les performances des suspensions de nanotubes de carbone : la combinaison entre les nanotubes et une autre classe de limiteurs optiques, les absorbeurs à deux photons, et nous insisterons sur les effets cumulatifs apportés par l'usage de deux matériaux au sein d'un même limiteur optique. Enfin, nous nous placerons d'un point de vue plus opérationnel en caractérisant l'efficacité du meilleur système obtenu sur un banc RSG-19.

6.1 Résultats préliminaires

6.1.1 Echantillons de référence

Nous avons tout d'abord sélectionné et étudié avec soin des échantillons de référence, directement comparables avec les échantillons déjà étudiés dans la littérature. Nous avons ainsi étudié une suspension de particules de noir de carbone (CBS), une suspension de nanotubes monofeuillets AEB, et une suspension de nanotubes multifeuillets (nous avons utilisé MWNT-1). Ces suspensions ont d'abord été réalisées dans l'eau, en fixant une transmission linéaire de 70 % à 532 nm. La figure 6.1 présente les spectres de transmission visible - proche infrarouge de ces échantillons.

La figure 6.2 présente les courbes de limitation optique des échantillons de référence, réalisées sur un banc à petite ouverture à 532 nm et 15 ns de durée d'impulsion. Ces trois échantillons sont efficaces en limitation optique, avec des seuils de déclenchement des effets non linéaires relativement bas. Nous avons utilisé une méthode de détermination du seuil semi-graphique, en interceptant la partie non linéaire des courbes de limitation avec la ligne de transmission un. Les seuils des CBS et des nanotubes multifeuillets sont identiques, légèrement plus bas que pour les nanotubes monofeuillets ($120 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ au lieu de $190 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$). Rappelons que l'intérêt principal des nanotubes de carbone monofeuillets est leur possibilité de mise en suspension dans divers solvants, et les possibilités de fonctionnalisation.

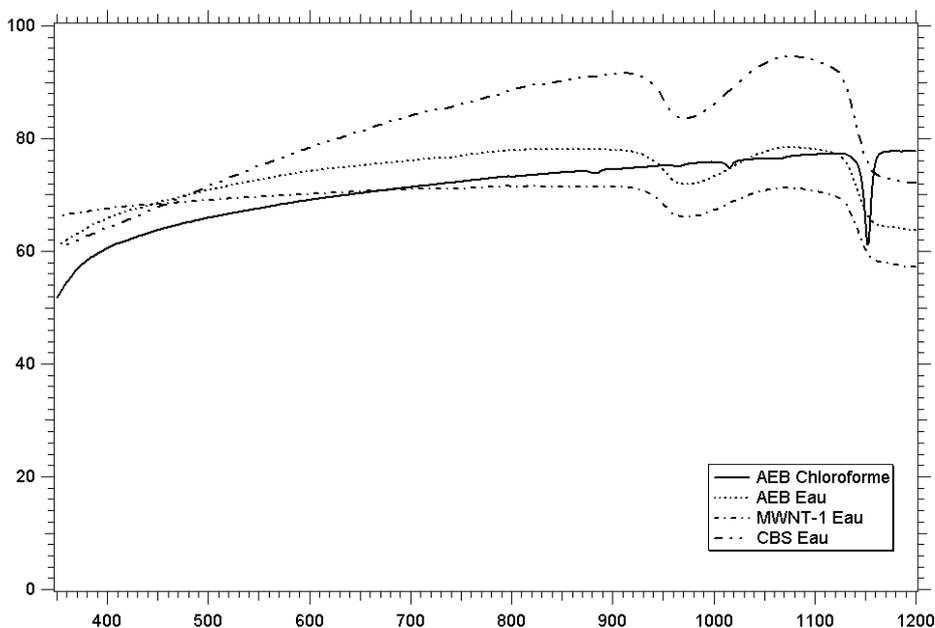


FIG. 6.1: Spectres de transmission linéaire des suspensions de nanotubes monofeuillets Arc Electrique Brut (AEB), de nanotubes multifeuillets (MWNT-1) et de noir de carbone (CBS) dans l'eau, ainsi que des nanotubes AEB dans le chloroforme.

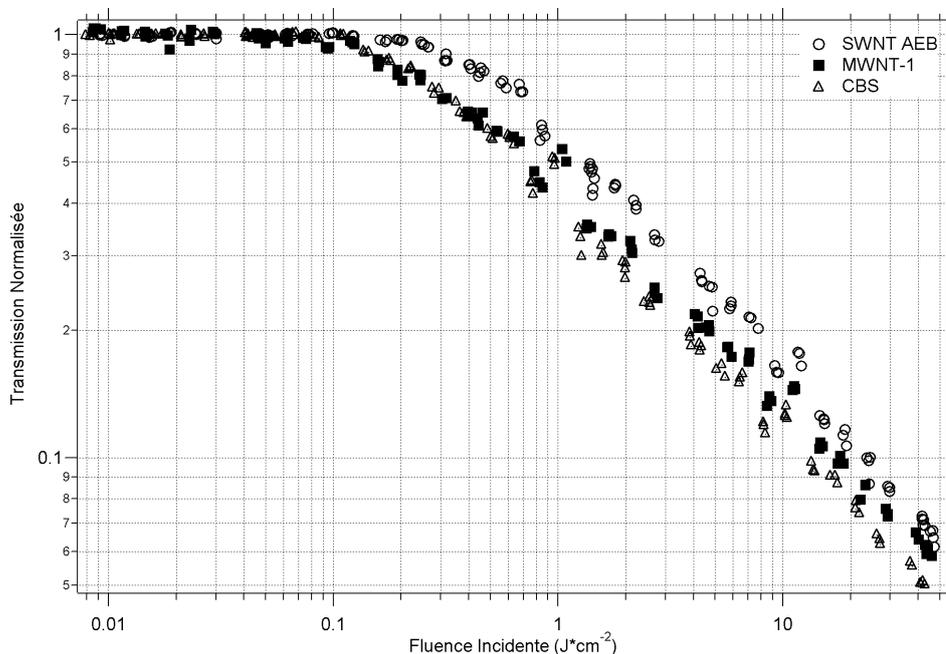


FIG. 6.2: Courbes de limitation optique des suspensions de nanotubes monofeuillets Arc Electrique Brut (SWNT AEB), de nanotubes multifeuillets (MWNT-1) et de noir de carbone (CBS), dans l'eau. Banc petite ouverture $F/50$, $\lambda = 532 \text{ nm}$ et $\tau = 15 \text{ ns}$. La transmission linéaire des échantillons est de 70 % à 532 nm.

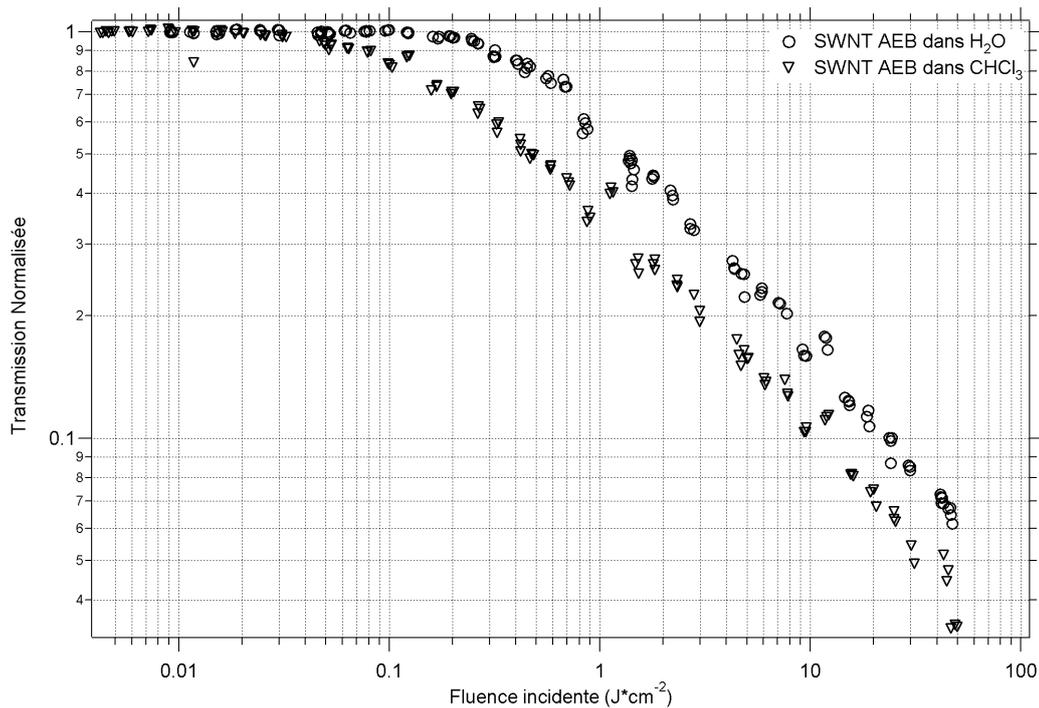


FIG. 6.3: Courbes de limitation optique d'une suspension de nanotubes de carbone mono-feuillets Arc Electrique Brut (SWNT AEB) dans l'eau et le chloroforme. La transmission linéaire des échantillons est ajustée à 70 % pour 532 nm. Banc petite ouverture $F/50$, $\lambda = 532$ nm et $\tau = 15$ ns.

6.1.2 Effet du solvant

Le solvant influe beaucoup sur les performances en limitation optique des systèmes diffusant par changement de phase comme les nanotubes de carbone, mais la préparation de suspensions dans le chloroforme est délicate. Nous avons mis en évidence l'importance du solvant en réalisant une suspension de nanotubes de carbone AEB dans le chloroforme.

La figure 6.3 présente les courbes de limitation optique des suspensions de nanotubes AEB dans l'eau et dans le chloroforme sur le banc optique précédemment utilisé. Nous constatons que la suspension de nanotubes dans le chloroforme se révèle beaucoup plus efficace que cette même suspension dans l'eau. Le seuil de limitation de la suspension dans le chloroforme est très bas, $40 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, c'est-à-dire près de cinq fois plus bas que pour la suspension dans l'eau. Cette expérience met bien en évidence les propriétés thermodynamiques très favorables du chloroforme. La température d'ébullition du liquide est basse, de même que sa chaleur latente, il faut donc peu d'énergie pour former des bulles de vapeur. De plus, sa conductivité thermique est faible, résultant en un échauffement localisé du liquide autour des nanotubes, et donc la formation de bulles, diffusant l'impulsion laser incidente, à des fluences faibles.

Le tableau 6.1 récapitule le seuil de limitation optique, ainsi que la transmission à 1 et $10 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, pour les échantillons de référence.

Echantillon	Seuil de limitation ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Transmission à $1 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$	Transmission à $10 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$
AEB Eau	190	52	15
AEB Chloroforme	40	34	10
MWNT-1	120	40	13
CBS	120	40	12

TAB. 6.1: Tableau récapitulatif des propriétés de limitation optique des échantillons de référence.

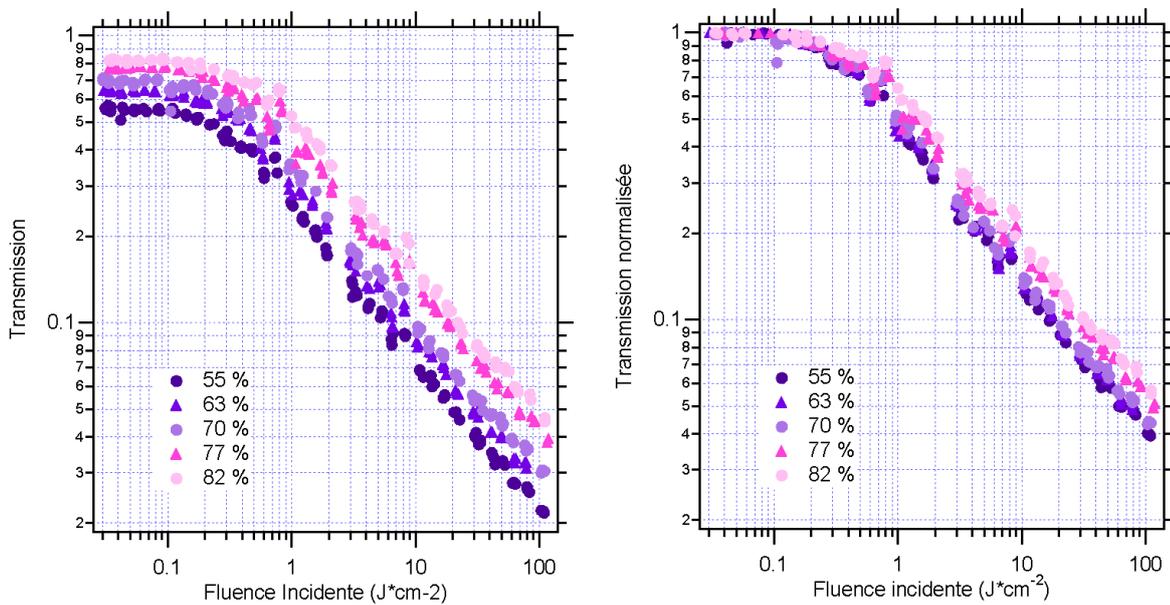


FIG. 6.4: Courbes de limitation optique montrant l'influence de la concentration. Echantillon Ablation Laser dans l'eau, à 55, 63, 70, 77 et 82 % de transmission à 532 nm. Banc petite ouverture, durée d'impulsion 15 ns.

6.1.3 Effet de la concentration

La concentration en nanotubes de carbone dans les suspensions joue également un rôle important sur les performances en limitation optique. La figure 6.4 présente les courbes de limitation optique obtenues avec une suspension de nanotubes AL dans l'eau. La concentration des suspensions a été ajustée de manière à obtenir des transmissions linéaires de 55, 63, 70, 77 et 82 % à 532 nm. Les courbes de gauche présentent la transmission en fonction de la fluence incidente, tandis que les courbes de droite présentent la transmission normalisée à la transmission linéaire, en fonction de la fluence incidente.

Les courbes de transmission montrent clairement la meilleure efficacité des suspensions les plus concentrées. Il existe un décalage continu des courbes en fonction de la transmission linéaire. Nous notons également que la concentration en nanotubes n'a pas d'influence notable sur le seuil de limitation, ce qui est logique pour un mécanisme de diffusion non linéaire. Cet effet est mieux mis en évidence sur les courbes de transmission normalisées à la transmis-

sion linéaire. La partie linéaire des courbes se superpose, le seuil de limitation étant autour de $150 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. La figure de droite montre bien l'influence de la concentration sur l'efficacité : la transmission à $100 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ étant de 4 % pour la suspension la plus concentrée contre 6 % pour la suspension la moins concentrée. Ceci est dû au nombre de centres diffusants plus élevé par unité de volume dans les suspensions plus concentrées.

Nous constatons que le gain en efficacité est supérieur lorsque l'on passe d'une concentration de 82 à 70 % de transmission au lieu de 70 à 55 % de transmission. Le choix de la transmission linéaire des suspensions résulte d'un compromis entre l'ergonomie de l'observation, où l'on a besoin d'un maximum de transmission de l'instrument d'optique, et l'efficacité de la protection, où une faible transmission linéaire améliore les performances. Une transmission linéaire de 70 % apparaît être un bon compromis. Ces résultats nous montrent qu'en choisissant cette valeur de transmission, nous obtenons une protection efficace tout en conservant une ergonomie très acceptable.

6.1.4 Conclusion

Nous avons présenté dans cette section les résultats obtenus sur des échantillons de référence, c'est à dire des nanotubes de carbone synthétisés par arc électrique, des nanotubes multifeuillets et des suspensions de noir de carbone. Nous avons illustré l'importance du solvant pour les performances en limitation optique. Le chloroforme possède des propriétés thermodynamiques beaucoup plus favorables que l'eau. Les nanotubes en suspension dans le chloroforme se révèlent donc être de bien meilleurs limiteurs optiques que les mêmes nanotubes en suspension dans l'eau, grâce à un transfert de chaleur plus efficace vers le solvant, et donc une genèse de bulles plus précoce.

Nous avons également mis en lumière dans cette section l'influence de la transmission linéaire initiale des suspensions de nanotubes sur leurs propriétés de limitation. Plus la transmission de la cuve baisse, plus la concentration en nanotubes est élevée, meilleures sont les performances en limitation optique. Le choix de la valeur de transmission résulte d'un compromis entre efficacité et ergonomie de l'observation. Une transmission linéaire de 70 % est une valeur médiane, permettant d'obtenir de bonnes performances en limitation optique, tout en conservant une bonne ergonomie de l'observation.

6.2 Corrélation structure des NTs / Propriétés de limitation

Le mécanisme de limitation optique des suspensions de nanotubes de carbone est la diffusion non linéaire par changement de phase. Plusieurs types de matériaux présentent ce mécanisme. L'avantage des nanotubes est de pouvoir faire varier la structure, les propriétés électroniques et de pouvoir effectuer des modifications chimiques sur les nanotubes. L'origine de la diffusion non linéaire est connue ; les nanotubes absorbent le flux laser incident, s'échauffent, et transmettent leur chaleur au liquide environnant, générant des bulles de vapeur diffusantes, ou des bulles de vapeur de carbone pour les plus fortes fluences. Les relations existant entre la structure des nanotubes et leurs propriétés de limitation optique sont quant à elles encore inconnues.

Dans cette section, nous allons étudier l'effet de la structure des nanotubes sur leurs propriétés de limitation optique, afin de dégager les paramètres structuraux importants.

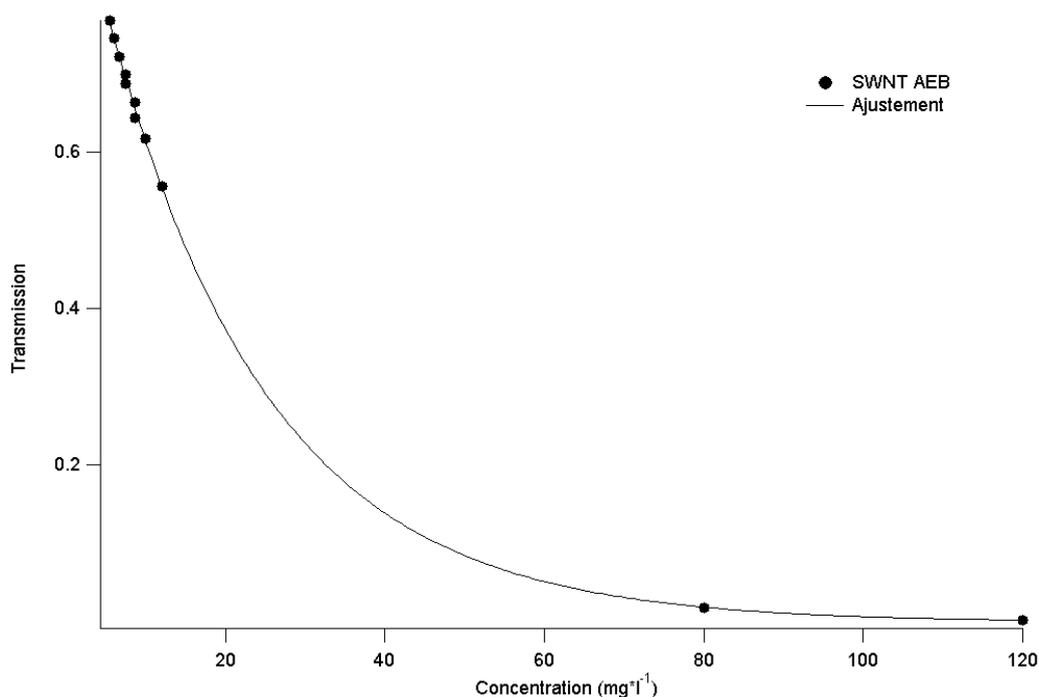


FIG. 6.5: Transmission à 532 nm d'une suspension de nanotubes AEB en fonction de la concentration, et ajustement par la loi de Beer-Lambert.

6.2.1 Section efficace d'absorption linéaire

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux propriétés d'absorption optique des nanotubes en régime linéaire. Nous avons étudié nos échantillons de nanotubes mono-feuillets en suspension dans l'eau avec du SDS.

Nous avons mesuré pour chaque échantillon la transmission à 532 nm en fonction de la concentration en nanotubes. La figure 6.5 montre l'exemple d'une suspension de nanotubes AEB. La transmission de l'échantillon a été corrigée de la transmission linéaire de la cuve et du liquide seul. En régime linéaire, la transmission des suspensions de nanotubes décroît avec la concentration, selon une forme exponentielle décroissante. Nous avons ajusté ces données expérimentales avec la loi de Beer-Lambert :

$$T = e^{-N \cdot \sigma \cdot h}$$

où T est la transmission de la suspension, N la concentration en nanotubes, σ le coefficient d'extinction massique et h l'épaisseur de la cellule optique.

Connaissant la concentration en nanotubes et l'épaisseur de la cellule employée, nous déduisons facilement le coefficient d'extinction massique de chaque échantillon de nanotubes. Les coefficients d'extinction sont regroupés dans le tableau 6.2.

Le coefficient d'extinction que nous avons mesuré a la dimension d'une section efficace. Sachant que l'extinction en régime linéaire est principalement causée par des phénomènes d'absorption, la diffusion étant négligeable en régime de Rayleigh, nous pouvons considérer que le coefficient d'extinction mesuré est assimilable à celui d'absorption.

Nous constatons que les échantillons de nanotubes de carbone mono-feuillets présentent des

Echantillon	Coefficient d'extinction massique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
AEB	9,8
AEP	8,6
AL	6,6
HiPCO-B	5,9
HiPCO-P	10,4

TAB. 6.2: Coefficients d'extinction massique des échantillons de nanotubes de carbone mono-feuillets.

coefficients d'extinction variés, allant quasiment du simple au double. Les nanotubes synthétisés par arc électrique possèdent un coefficient d'extinction comparable. Ceci signifie que la présence d'impuretés graphitiques dans les échantillons joue un faible rôle dans le coefficient d'extinction, ou que les nanotubes possèdent une extinction comparable aux impuretés. Par contre, les impuretés métalliques influent beaucoup sur l'absorption linéaire des nanotubes, comme nous le constatons sur les nanotubes HiPCO. L'échantillon de nanotube HiPCO brut, qui contient 50 % en masse de particules de catalyseur métallique, possède un coefficient d'extinction presque moitié moindre que celui de nanotubes HiPCO purifiés, moins riches en catalyseur.

Nous verrons plus loin que ce paramètre influe peu sur les performances de limitation optique.

6.2.2 Limitation optique

Nous avons effectué de nombreuses mesures de limitation optique avec les suspensions aqueuses des échantillons de nanotubes de carbone monofeuillets. La figure 6.6 présente les courbes de limitation optique réalisées en petite ouverture à 532 nm avec des impulsions de 15 ns. La transmission linéaire de tous les échantillons a été ajustée à 70 % avant l'expérience.

Nous constatons que les suspensions de nanotubes de carbone présentent des différences de comportement en limitation optique. Les nanotubes de carbones AL et AEB présentent les meilleures performances, avec des seuils de limitation bas (entre 100 et 200 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$), les tubes AL étant légèrement meilleurs que les tubes AEB. Les nanotubes HiPCO-B sont les moins efficaces, tandis que les performances des tubes HiPCO-P et AEP sont équivalentes.

Comment interpréter ces résultats ?

Le coefficient d'extinction massique des nanotubes semble complètement décorrélé des propriétés de limitation optique. Deux échantillons de nanotubes présentant des coefficients d'extinction massique comparables (HiPCO-B et AL) sont respectivement le moins performant et le plus performant. De la même manière, les nanotubes synthétisés par arc électrique possèdent des coefficients d'extinction voisins, mais présentent un comportement en limitation optique différent.

L'influence de la pureté semble avoir un impact plus important sur les propriétés de limitation optique. Les échantillons les moins purs (AEB, AL, HiPCO-B) sont situés aux extrêmes, en étant soit les plus performants, soit les moins performants. A l'inverse, les échantillons les plus purs (AEP, HiPCO-P) présentent des performances moyennes comparés aux autres échantillons. Cependant, il faut garder en mémoire que la nature des impuretés présentes dans les

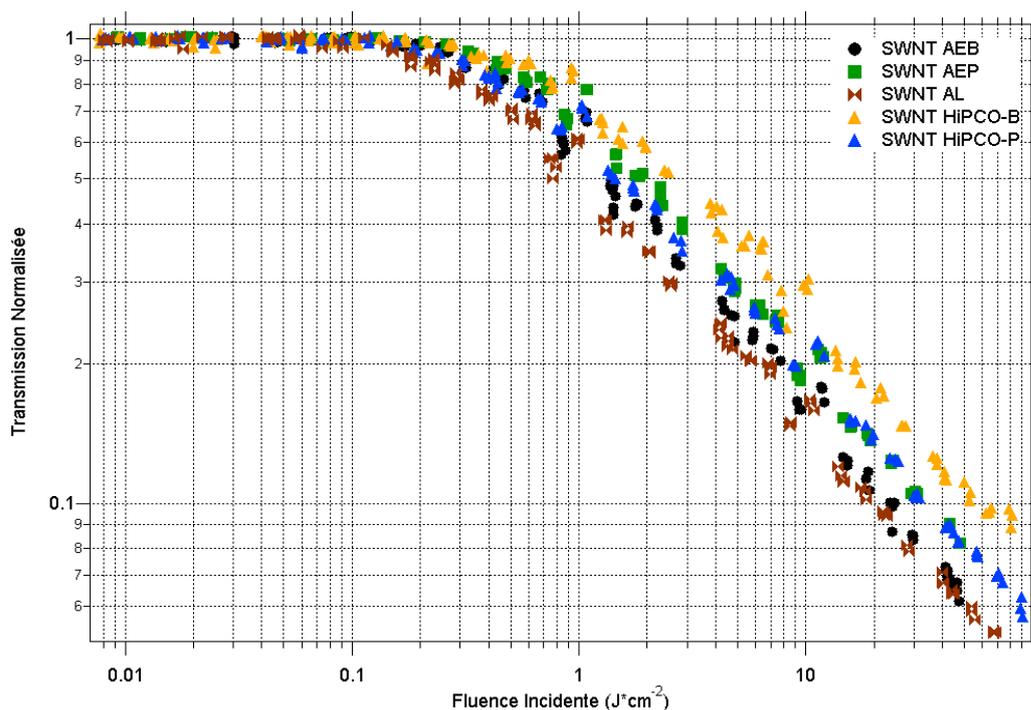


FIG. 6.6: Courbes de limitation optique en petite ouverture à 532 nm. Durée d'impulsion 15 ns. Echantillons Arc Electrique Brut, Arc Electrique Purifié, Ablation Laser, HiPCO Brut et HiPCO purifié, en suspension dans l'eau.

nanotubes est différente. Les impuretés des nanotubes AEB et AL sont de type carboné, tandis que les impuretés des nanotubes HiPCO-B sont de type métallique. Les impuretés carbonées sont essentiellement des particules de carbone amorphe mal graphitisé, de taille comprise entre 50 et 100 nm. La structure de ces impuretés n'est pas sans rappeler la structure des CBS. Les impuretés métalliques sont des nanoparticules sphériques de catalyseurs, de très petite taille, entre 1 et 4 nm de diamètre. Nous avons vu que les CBS sont de bons limiteurs optiques, présentant des performances légèrement supérieures nanotubes dans l'eau. Nous pouvons raisonnablement penser que ces particules de carbone participent à la limitation optique, soit directement, d'une manière analogue aux CBS, soit indirectement, par la création de "sites" favorables à la genèse des bulles de vapeur de solvant. Ces considérations expliqueraient les meilleures performances en limitation optique des nanotubes AEB et AL. Par contre, les nanoparticules enrobant les tubes HiPCO-B sont d'une taille trop petite pour être efficaces en limitation optique. Néanmoins, leur poids est important (environ 50 % en masse), et pénalise l'échantillon en réduisant la quantité de nanotubes pour une transmission linéaire fixée à 70 %, ce qui conduit à des performances en limitation optique médiocres.

Il reste à s'interroger sur le rôle de la taille des nanotubes, et plus exactement sur la taille des fagots. Les échantillons HiPCO présentent les fagots les plus petits (de 7 à 15 nm), ainsi que les plus faibles performances en limitation optique. Les nanotubes AEB présentent des fagots un peu plus gros (entre 10 et 15 nm), les fagots de tubes AL sont encore plus gros (15 à 22 nm) et les fagots des tubes AEP sont les plus gros de tous (20 à 30 nm) (cf. Section 4.2). Les tubes AL sont plus efficaces que les tubes AEB, mais les nanotubes AEP sont les moins efficaces des trois. Nous pourrions dire que nous avons mis en évidence un effet dû à la taille

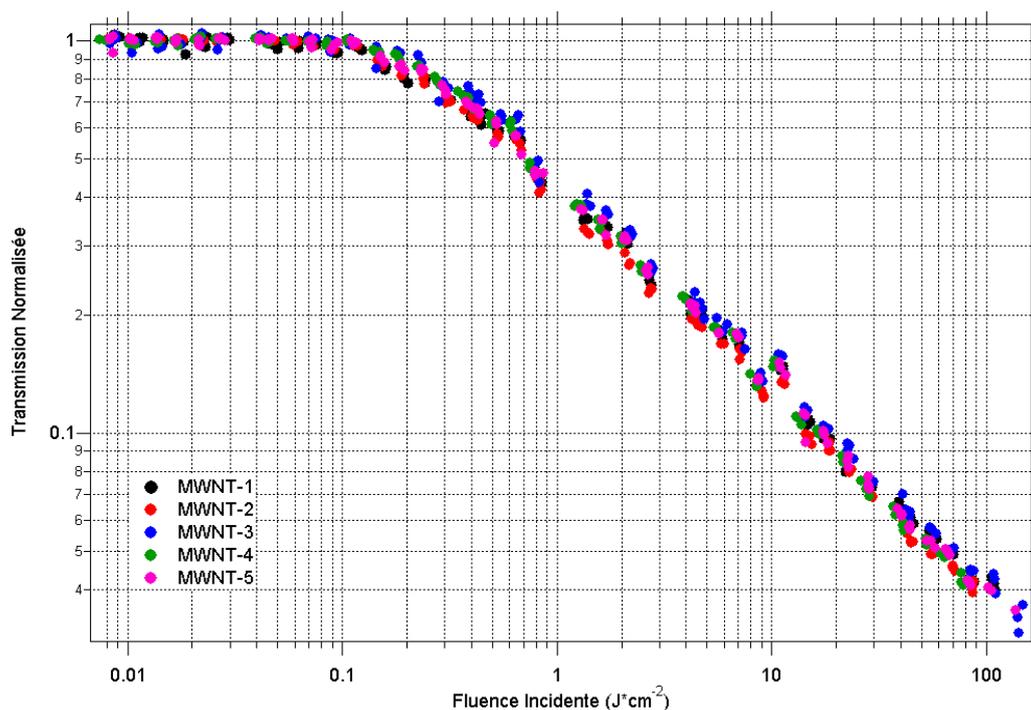


FIG. 6.7: Courbes de limitation optique en petite ouverture à 532 nm. Durée d'impulsion 15 ns. Échantillons MWNT-1, MWNT-2, MWNT-3, MWNT-4 et MWNT-5 en suspension dans l'eau.

du fagot, mais les nanotubes AEP se comportent de manière singulière. Cette singularité peut être en partie expliquée en considérant le fait que ces nanotubes sont couverts de groupements acides et oxydés en suspension aqueuse par le surfactant, à l'inverse des autres échantillons (cf. Section 5.2.3).

La multiplicité des paramètres structuraux mis en jeu est un frein pour la corrélation entre les propriétés de limitation optique des nanotubes et leur structure. Il est difficile de dégager les paramètres structuraux importants sans se livrer à la conjecture. Nous avons donc décidé de pousser plus loin nos investigations en nous intéressant à des nanotubes "modèles", présentant des caractéristiques structurales bien marquées.

Étudions d'abord l'effet de la longueur des nanotubes. Nous avons mesuré les propriétés de limitation optique des cinq échantillons de nanotubes multi-feuilletés sur le même montage optique qu'utilisé précédemment (cf. Section 4.2 pour les informations structurales). La figure 6.7 présente ces résultats.

Nous constatons que les performances en limitation optique sont équivalentes pour tous les échantillons. Il existe un rapport de plus de cinq entre les MWNT les plus longs et les plus courts. Par contre, le rapport des diamètres entre les tubes les plus gros et les plus petits n'est que de l'ordre de deux. Ces résultats stipulent clairement que la longueur des nanotubes n'est pas un paramètre structural influant sur les propriétés de limitation optique. Nous n'avons pas non plus mis en évidence une dépendance au diamètre des nanotubes, mais la variation de diamètre des MWNT est limitée, et ces objets sont plus gros que les fagots des nanotubes monofeuilletés.

Afin de mieux mettre en évidence la non dépendance à la longueur des nanotubes, nous avons comparé les performances en limitation optique d'un échantillon de nanotubes AEP avec les mêmes nanotubes ayant subi un traitement d'oxydation servant à les raccourcir. Nous avons

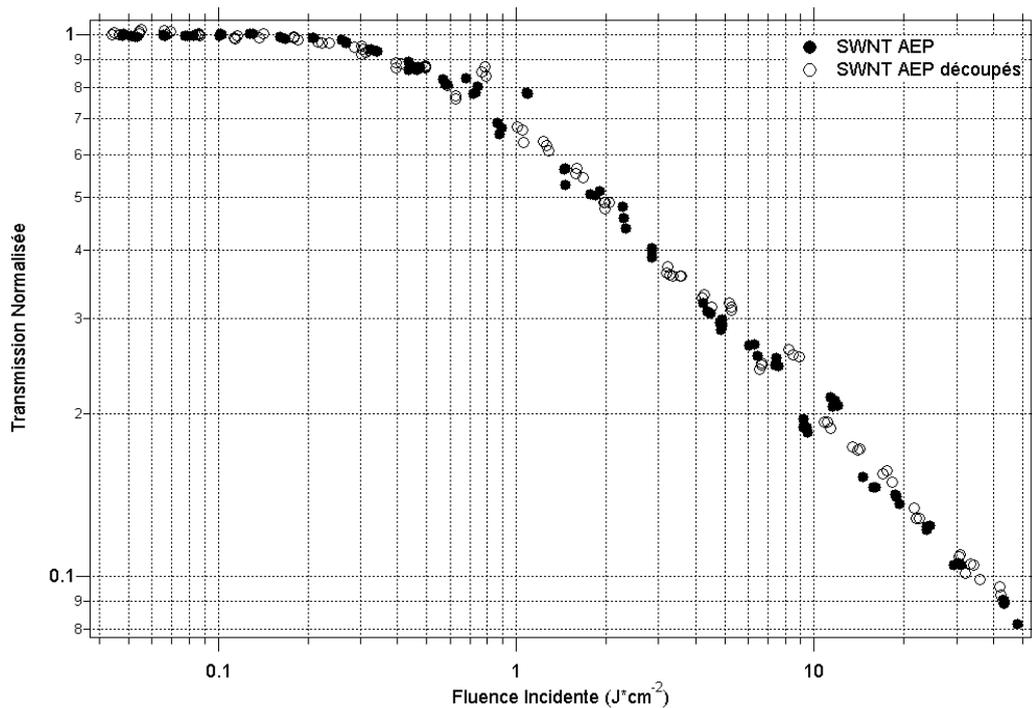


FIG. 6.8: Courbes de limitation optique en petite ouverture à 532 nm. Durée d'impulsion 15 ns. Echantillons de nanotubes monofeuillets Arc Electrique Purifiés et AEP découpés en suspensions dans l'eau.

vérifié par microscopie électronique que les nanotubes étaient significativement plus petits que les nanotubes non découpés.

La figure 6.8 présente ces résultats. Nous constatons que les deux courbes se superposent presque parfaitement. Le seuil de limitation est identique dans les deux cas.

Etudions maintenant l'effet du diamètre des nano-objets. La figure 6.9 présente les courbes de limitation optique réalisées sur les suspensions de nanotubes multifeuillets, de nanotubes monofeuillets AEB en fagots, et enfin de nanotubes monofeuillets AEB individualisés. Le diamètre des nanotubes multifeuillets (20 à 50 nm) est supérieur au diamètre des fagots de nanotubes AEB (10 à 15 nm), lui-même supérieur au diamètre des nanotubes AEB individualisés (environ 1,4 nm). Nous constatons une dépendance des propriétés de limitation optique au diamètre des nanotubes. Les nanotubes multifeuillets présentent le seuil de limitation le plus bas, d'environ 100 mJ·cm⁻². Les fagots de nanotubes monofeuillets AEB possèdent un seuil de limitation encore élevé, vers 200 mJ·cm⁻². Les nanotubes AEB individualisés présentent un seuil de limitation plus élevé, de l'ordre de 400 mJ·cm⁻².

La dépendance des propriétés de limitation optique au diamètre des nano-objets est ainsi clairement démontrée. Plus le diamètre de l'objet limiteur optique (que ce soit un nanotube multifeuillet, un fagot de nanotubes monofeuillets, ou un nanotube individualisé) est grand, plus cet objet présentera des bonnes performances en limitation optique, avec des seuils de limitation bas. Afin de mieux cerner l'effet du diamètre des nanotubes sur les propriétés de limitation optique, nous avons effectué des expériences pompe-sonde sur les suspensions de nanotubes AEB, en fagots et sous forme individualisée. En effet, ces deux suspensions présentent les différences de performances les plus marquantes.

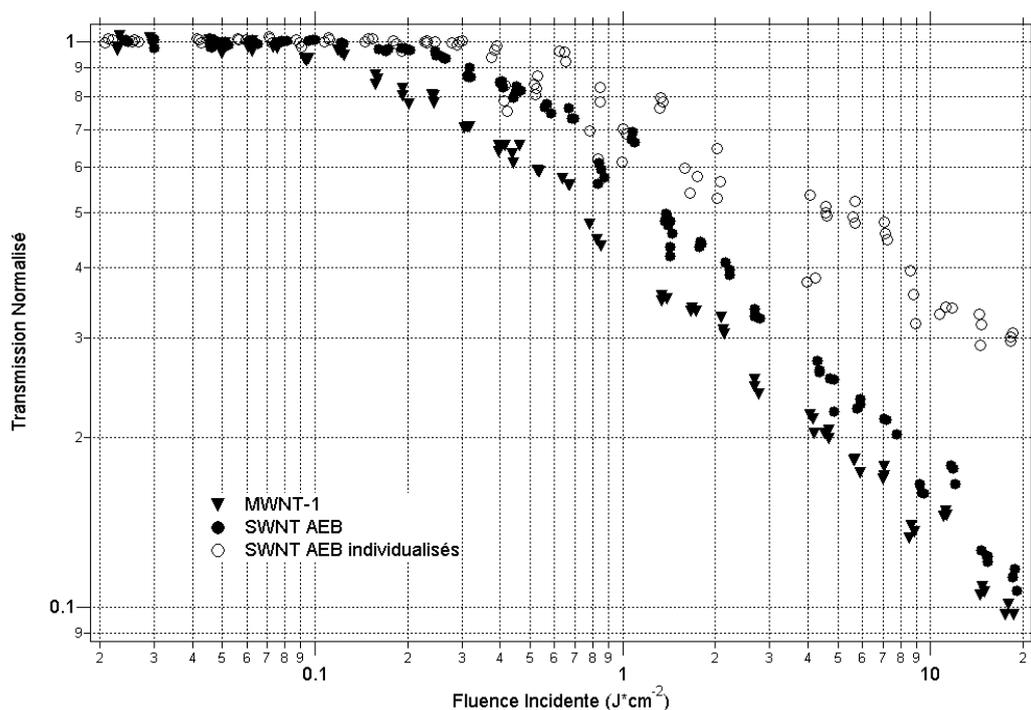


FIG. 6.9: Courbes de limitation optique en petite ouverture à 532 nm. Durée d'impulsion 15 ns. Echantillons MWNT-1, Arc Electrique Brut et Arc Electrique Brut individualisés en suspension dans l'eau.

6.2.3 Expériences Pompe-sonde

La figure 6.10 présente la transmission normalisée de la sonde pour la suspension de nanotubes AEB en fagot, pour différentes énergies d'impulsion pompe. Nous constatons que pour une fluence incidente de $52 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, la sonde n'est pas perturbée par le passage de l'impulsion pompe. Pour une fluence plus grande, $150 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, nous observons une diminution de transmission après l'impulsion pompe. Les bulles de vapeurs sont créées juste après le passage de l'impulsion, et ne participent donc pas à la limitation de la transmission de la pompe. Cette fluence correspond au seuil de limitation optique. Cette valeur est cohérente avec la valeur déterminée à partir des courbes de limitation optique de la figure 6.9, même si la durée d'impulsion est plus courte. Pour une fluence de pompe encore plus grande, $540 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, nous observons que la transmission de la sonde chute dès le début de l'impulsion pompe. L'énergie contenue dans le début de l'impulsion est suffisante pour sublimer les nanotubes et créer des bulles. Ces bulles vont croître, provoquant la baisse de transmission, et limitant le reste de l'impulsion pompe.

Regardons maintenant ce qui se passe lorsque les nanotubes sont individualisés (cf. Fig. 6.11). Le comportement est identique à celui des nanotubes en fagots pour une énergie d'impulsion pompe faible ($50 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$); la transmission de la sonde n'est pas perturbée par le passage de l'impulsion pompe. Le comportement change pour une fluence un peu plus élevée. A $150 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, la transmission chute faiblement plus de 10 ns après le passage de l'impulsion pompe. Les bulles apparaissent dans la suspension, mais elles ne limitent pas efficacement, probablement à cause de leur petite taille. Il faut atteindre $540 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour commencer à voir

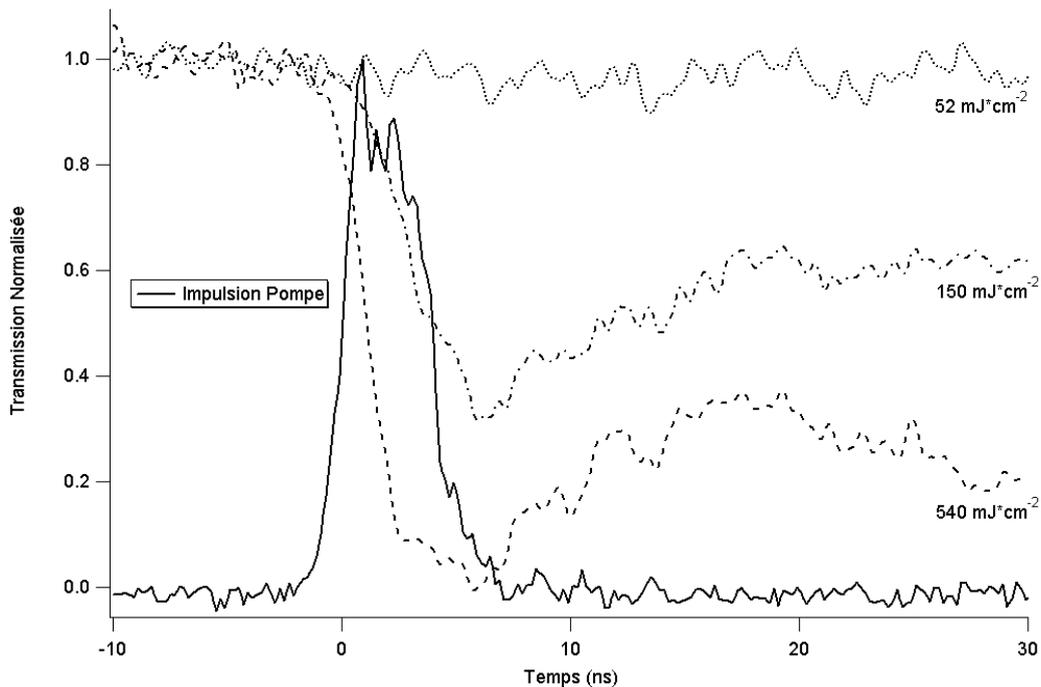


FIG. 6.10: Comparaison des transmission de la sonde pour la suspension de nanotubes AEB en fagots à différentes énergies de pompe. Pompe : 532 nm, 4 ns. Sonde : 633 nm.

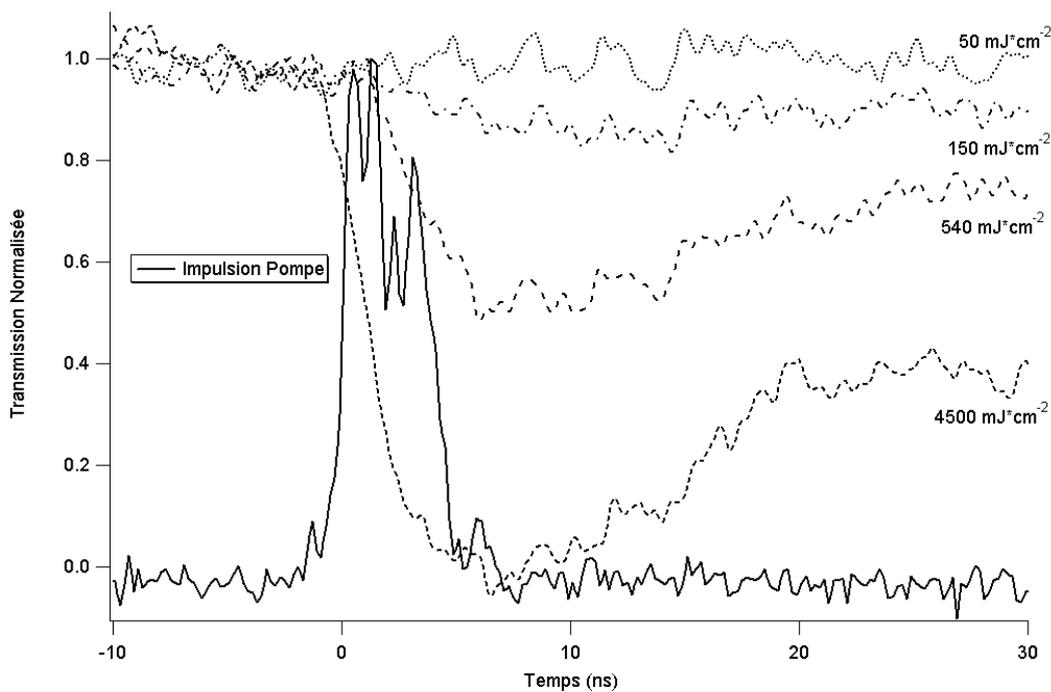


FIG. 6.11: Comparaison des transmission de la sonde pour la suspension de nanotubes AEB individualisés à différentes énergies de pompe. Pompe : 532 nm, 4 ns. Sonde : 633 nm.

une limitation de l'impulsion pompe. A $4500 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, les bulles de vapeur de carbone apparaissent tôt et limitent efficacement la transmission de la pompe. Cette valeur est plus de huit fois supérieure dans le cas des nanotubes individualisés que dans le cas des nanotubes en fagots.

6.2.4 Discussion

Les expériences de limitation optique et de pompe-sonde ont mis en évidence l'influence de la taille des nanotubes sur les propriétés de limitation optique. Le paramètre important est le diamètre des nano-objets et non leur longueur.

Préalablement à toute interprétation de ces résultats, nous pourrions être tentés de réaliser une modélisation des phénomènes thermiques se déroulant au sein des nanotubes, d'une manière analogue aux travaux de Fougeanet *et al.* sur les CBS [138]. Ces auteurs avaient modélisé les CBS par des sphères de carbone, en utilisant un modèle continu et les paramètres thermiques du graphite. Malheureusement, il est actuellement impossible, ou en tout cas très difficile, de proposer ce genre de modèle pour les nanotubes de carbone. Une première complexité est introduite par la forme des nanotubes, où l'on doit passer d'un modèle à géométrie sphérique à un modèle à géométrie cylindrique. La taille des nanotubes pose un second problème. Nous ne pouvons plus considérer le nanotube comme un milieu continu ; il faut tenir compte de la discrétisation de l'espace par les atomes. Enfin, dernière difficulté, et non des moindres, les paramètres thermiques des nanotubes nécessaires au modèle, comme la capacité calorifique en fonction de la température, ne sont pas connus, mais certainement différents de ceux du graphite. Ainsi, nous ne pouvons pas proposer une modélisation complète de nos résultats et nous interprétons donc nos résultats de manière qualitative.

Il existe justement plusieurs hypothèses permettent d'expliquer le phénomène de dépendance des performances aux diamètre des nanotubes. Nous pouvons d'abord supputer sur l'importance de la taille du centre de nucléation. Les nanotubes individualisés possèdent un diamètre nettement inférieur aux fagots. Nous pouvons faire l'hypothèse raisonnable que la taille du centre diffusant créé par le nano-objet dépend de son diamètre, que ce soit des bulles de vapeur de solvant ou de carbone. Les nanotubes individualisés sont donc à l'origine de bulles plus petites que celles créées par les fagots de nanotubes. Ceci a plusieurs conséquences. La loi de Laplace :

$$P_{ext} = P + \frac{2\gamma}{R}$$

où P est la pression d'une bulle de gaz, P_{ext} la pression du fluide environnant cette bulle, γ la tension de surface liquide / gaz et R le rayon de la bulle de gaz, nous apprend qu'une plus forte surpression est nécessaire pour nucléer une bulle de petit diamètre dans un liquide qu'une bulle plus grosse. Ainsi, il faudra fournir plus d'énergie pour créer des bulles avec des suspensions de nanotubes isolés qu'avec des suspensions de nanotubes en fagots. C'est-à-dire que les suspensions de fagots de nanotubes généreront des bulles à des fluences incidentes plus faibles que les nanotubes individualisés.

Lors de leur nucléation, le diamètre des bulles est très inférieur à la longueur d'onde. Les bulles ne diffusent que peu l'impulsion laser incidente. Elles doivent croître jusqu'à atteindre une taille critique leur permettant de diffuser la lumière. Le temps de croissance dépend fortement de la viscosité du fluide, mais également de la taille initiale de la bulle. Une petite bulle mettra plus de temps à atteindre la taille critique qu'une bulle au départ plus grosse.

Ces deux effets permettent de rendre compte de l'expérience. Les suspensions comportant des objets de petits diamètre, comme les nanotubes individualisés, sont moins performantes que les suspensions comportant des objets de gros diamètre, comme des nanotubes en fagots ou des nanotubes multifeuillets. Ceci explique également le retard à la perturbation de la sonde constaté par les expériences pompe-sonde pour les tubes individualisés.

Nous pouvons également nous demander si les nanotubes en fagots ne s'échaufferaient pas de façon plus efficace que les nanotubes individualisés. Cela serait le cas, si la capacité calorifique des faisceaux était inférieure à la capacité calorifique des tubes individualisés, ou si la section efficace d'absorption par unité de masse était plus grande dans le cas des nanotubes en faisceaux que pour les nanotubes individualisés.

Il est difficile de discuter de la capacité calorifique comparée des nanotubes en faisceaux et individualisés. Les données disponibles sur les propriétés thermiques des nanotubes sont très fragmentaires, et ne permettent pas de faire des distinctions entre nanotubes individualisés et nanotubes en faisceaux. En revanche, nous savons que les plasmons sont majoritairement responsables de l'absorption des nanotubes de carbone. Les propriétés des plasmons dépendent fortement de l'environnement des nanotubes. Dans un fagot, la majorité des nanotubes est environnée par d'autres nanotubes. Dans ce cas, il peut exister un couplage entre tous ces plasmons, se traduisant par une absorption du fagot différente de celles d'un ensemble de nanotubes individualisés.

6.2.5 Conclusion et perspectives

Nous avons observé une nette influence du diamètre des nano-objets sur leurs propriétés de limitation optique. Les nano-objets de grand diamètre sont plus efficaces que les nano-objets de petit diamètre. Cet effet peut être expliqué de deux manières. Premièrement, une plus grande taille de nanotube implique un centre de nucléation plus grand. Ceci implique que pour une même fluence incidente, les bulles se créeront plus facilement, et grandiront plus rapidement, dans le cas des nanotubes de grande taille. La seconde hypothèse repose sur une plus grande section efficace d'absorption des fagots de nanotubes, causée par le couplage des plasmons des nanotubes en fagots. Ces deux hypothèses ne s'excluent pas mutuellement, et nous pouvons envisager la superposition des deux effets.

Au vu des paramètres influant sur les propriétés de limitation optique, nous pourrions être tentés d'augmenter au maximum la taille des nanotubes et des fagots, pour améliorer les performances. Cette approche est intéressante, mais l'accroissement de la taille des nano-objets doit rester limitée. En effet, la mise en suspension de gros nano-objets risque vite de devenir problématique, et nécessiterait un important travail de chimie. Enfin, l'accroissement des nano-objets est limité par la diffusion en régime linéaire, qui devient non négligeable pour des diamètres supérieurs à 300 nm.

6.3 Effet de la longueur d'onde

Les suspensions de nanotubes de carbone sont des limiteurs optiques intrinsèquement à large bande spectrale d'efficacité, du fait des effets non linéaires mis en jeu. Pour illustrer ceci, nous avons réalisé des expériences de limitation optique en fonction de la longueur d'onde sur une suspension de nanotubes AEB dans l'eau, grâce à un OPO et à un laser titane-saphir,

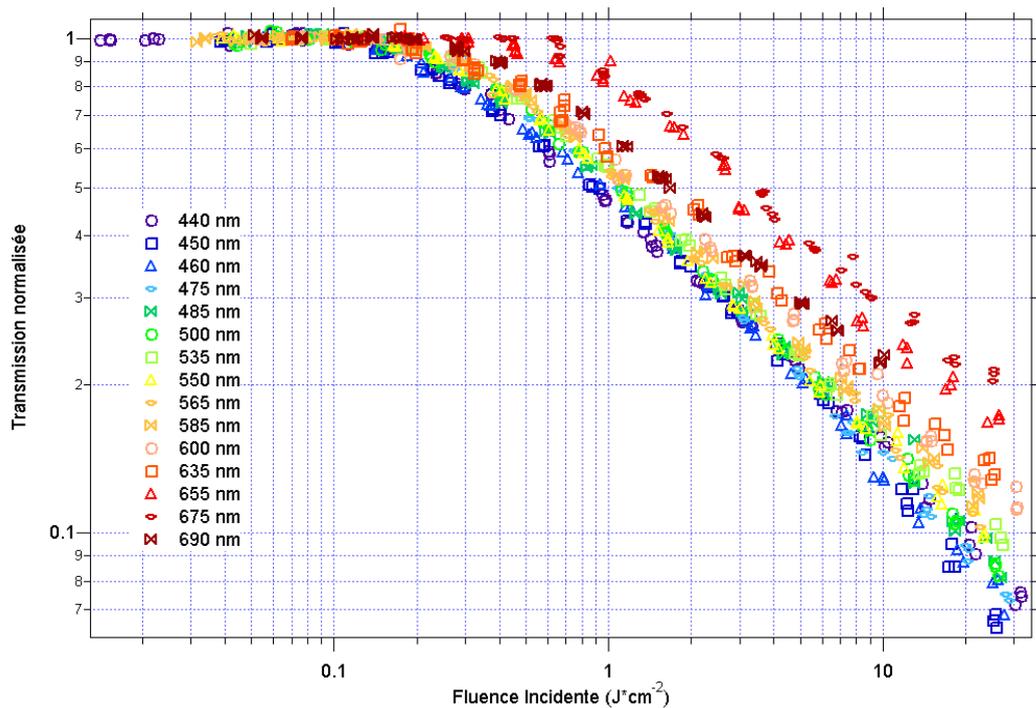


FIG. 6.12: Courbes de limitation optique d'une suspension de nanotubes AEB dans l'eau pour des longueurs d'onde de 440 à 690 nm. Montage en petite ouverture, durée d'impulsion 3 ns (OPO).

accordables en longueur d'onde. La figure 6.12 présente les expériences réalisés avec l'OPO, de 440 à 690 nm. La suspension est bien à large bande spectrale d'efficacité, sur tout le spectre visible. Les performances en limitation optique sont meilleures aux petites longueurs d'ondes qu'aux grandes. C'est un résultat connu, caractéristique d'un mécanisme de diffusion linéaire en régime de Mie par des bulles de vapeur.

En effectuant des expériences de limitation optique en fonction de la longueur d'onde sur des suspensions de nanotubes, Vivien *et al.* avaient remarqué une baisse de performances autour de 660 nm [108]. Les auteurs ont émis l'hypothèse que cette baisse d'efficacité serait due à un autre effet non linéaire se superposant à la diffusion non linéaire des nanotubes. Des expériences de Z-Scan femtoseconde ont permis de conclure à l'existence d'un effet d'absorption saturable dans les nanotubes autour de 660 nm. Les nanotubes utilisés pour ces expériences étaient des nanotubes synthétisés par arc électrique, très proches de notre échantillon AEB. Or, la transition optique E_{11}^m entre les singularités de Van Hove des nanotubes AEB se situe également autour de 660 nm. Ainsi, les auteurs interprètent cette baisse d'efficacité à 660 nm comme un effet d'absorption saturable, créé par la résonance des transitions entre les singularités de Van Hove des nanotubes métalliques présents dans l'échantillon. Cette résonance engendrerait une saturation des états excités des nanotubes, et donc un effet de photo-blanchiment, augmentant la transmission, et diminuant les performances en limitation optique autour de 660 nm.

Les expériences que nous avons menées sur les suspensions de nanotubes AEB avec l'OPO (cf. Fig. 6.12) et le titane-saphir (cf. Fig. 6.13) reproduisent ce résultat. En effet, nous observons une baisse de performances marquée à 655 nm et 675 nm, par rapport à 635 et 690 nm avec l'OPO. Avec le titane-saphir, les performances à 700 nm sont bien moindres que celles à 800 et

880 nm, malgré une durée d'impulsion plus longue à 700 nm (30 ns) qu'à 800 nm (17 ns), qui devrait favoriser la croissance des bulles.

Cependant, il faut être prudent quant à l'interprétation des résultats, les mesures n'étant pas directement comparables. L'OPO que nous avons utilisé possède une dégénérescence à 710 nm. La qualité du faisceau se dégrade de manière notable à partir de 650 nm. La plage d'accordabilité du titane-saphir est de 700-900 nm, avec le jeu de miroirs dont il est équipé. Sa qualité de faisceau à 700 nm est tout juste passable.

Nous avons réalisé des expériences complémentaires en utilisant l'OPO et le titane-saphir sur des suspensions de nanotubes multifeuilletés et de noirs de carbone (CBS). La figure 6.14 présente les résultats obtenus avec l'OPO tandis que la figure 6.15 présente les résultats obtenus avec le titane-saphir. Les suspensions de nanotubes multifeuilletés ont un comportement similaire aux CBS ; nous ne présenterons pas les courbes. Nous avons mené ces expériences de limitation optique en fonction de la longueur d'onde sur des suspensions de nanotubes HiPCO-B, avec l'OPO (cf. Fig. 6.16) et le titane-saphir (cf. Fig. 6.17). Nous observons un comportement semblant a priori très similaire au comportement des nanotubes AEB et des CBS.

Nous constatons que les CBS présentent un comportement de limitation optique large bande, dont l'efficacité s'accroît aux faibles longueurs d'onde. Le mécanisme de limitation mis en jeu est le même que pour les nanotubes de carbone, nous retrouvons le même comportement général. Par contre, et ceci est très étonnant, nous retrouvons une baisse d'efficacité très marquée autour de 660 nm. Cette même baisse est visible à 700 nm sur les courbes réalisées avec le titane-saphir. Les CBS étant principalement constitués de carbone amorphe, ils ne présentent pas de singularités de Van Hove pouvant créer un effet d'absorption saturable. Nous devons conclure à l'existence d'un artefact sur nos expériences de limitation en fonction de la longueur d'onde, peut-être dû à la variation de la qualité de faisceau de l'OPO et du titane-saphir.

Il ne faut pas pour autant négliger ces expériences et renoncer à toute interprétation.

Il nous a paru intéressant de comparer les résultats des nanotubes AEB et HiPCO-B, non pas de manière absolue, mais de manière relative par rapport aux CBS afin de nous affranchir des artefacts expérimentaux. Pour cela, nous avons relevé les seuils de limitation optique en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons CBS, AEB et HiPCO-B. Nous avons ensuite normalisé les seuils des nanotubes AEB et HiPCO-B par les seuils des CBS, avant de les tracer en fonction de la longueur d'onde. La figure 6.18 présente ces résultats.

La normalisation des seuils de limitation des nanotubes par les seuils des CBS permet de s'affranchir des artefacts expérimentaux liés aux lasers, ainsi que de la variation de l'efficacité liée au mécanisme de diffusion linéaire en régime de Mie. Nous remarquons des points singuliers sur ces courbes, signalant des seuils de limitation optique anormalement élevés à certaines longueurs d'onde bien précises. Un seuil de limitation optique élevé implique une baisse d'efficacité en limitation optique.

Nous remarquons que l'échantillon AEB possède une baisse de performances en limitation optique très marquée vers 670 nm, juste à l'emplacement de la bande d'absorption E_{11}^m . De la même manière, l'échantillon HiPCO-B présente une baisse de performances marquée vers 600 nm, à l'emplacement de la bande E_{11}^m des nanotubes HiPCO, ainsi qu'une seconde baisse de performances vers 800 nm, à l'emplacement de la bande E_{22}^{sc} .

Ces expériences semblent confirmer l'existence d'un effet d'absorption saturable inverse créée par la résonance avec les transitions entre les singularités de Van Hove des nanotubes. Le décalage de la transition métallique de 660 à 600 nm pour les tubes HiPCO se traduit par un décalage de la baisse d'efficacité. Nous constatons que ce phénomène d'absorption saturable

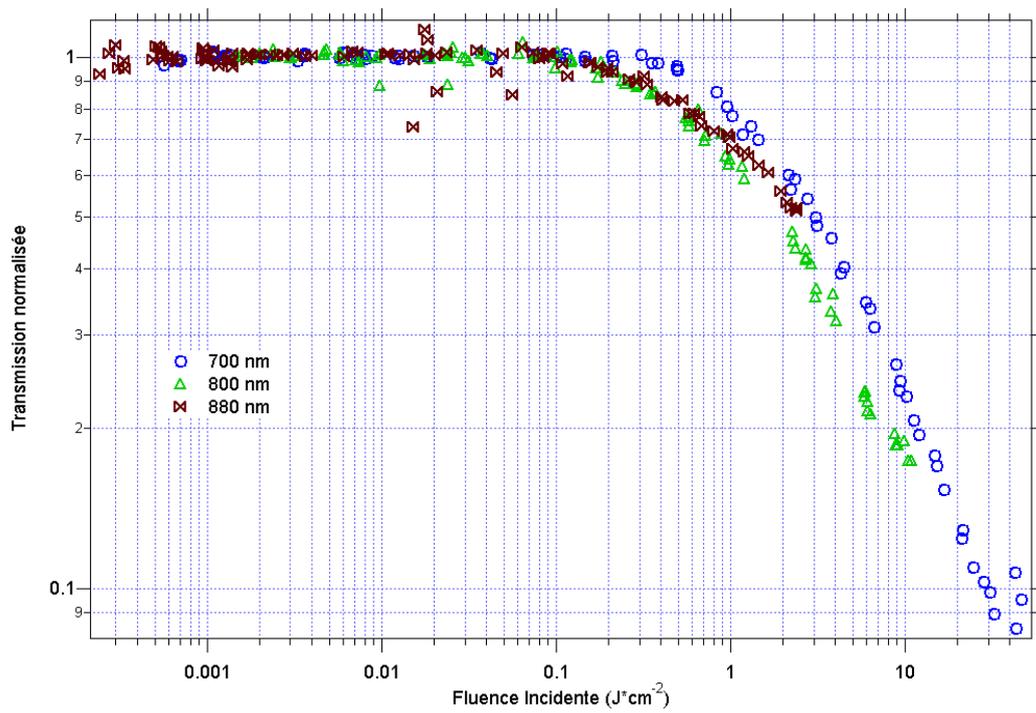


FIG. 6.13: Courbes de limitation optique d'une suspension de nanotubes AEB dans l'eau avec un montage en petite ouverture et le laser titane-saphir. Durée d'impulsion à 700 nm : 30 ns ; 800 nm : 17 ns ; 880 nm : < 80 ns.

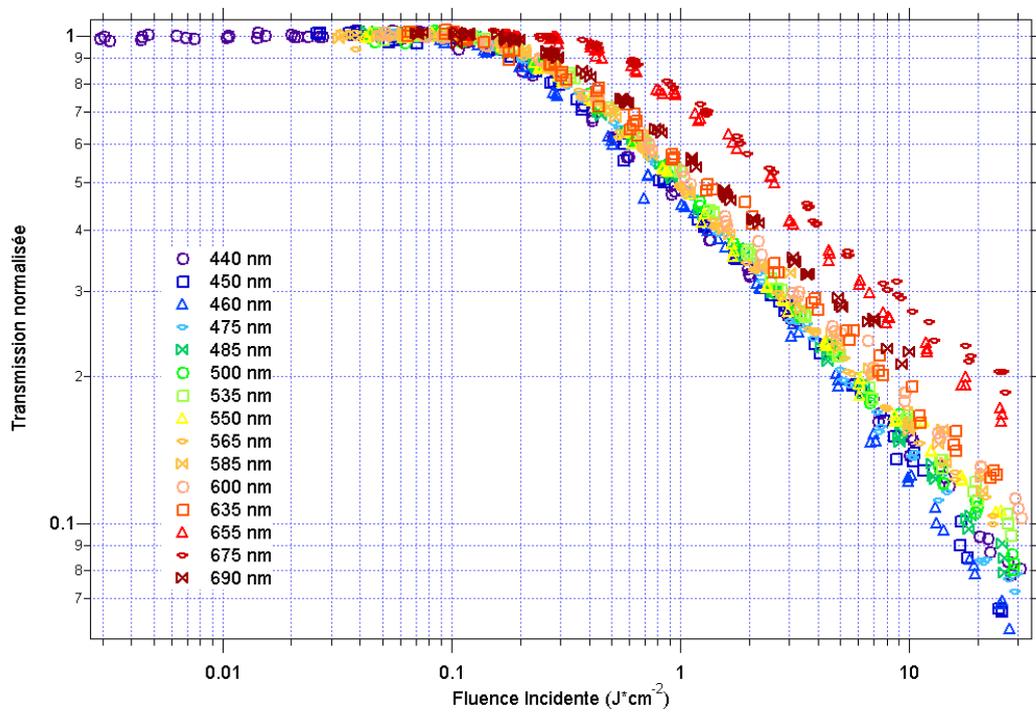


FIG. 6.14: Courbes de limitation optique à l'OPO de CBS dans l'eau, de 440 à 690 nm. Montage petite ouverture, durée d'impulsion 3 ns.

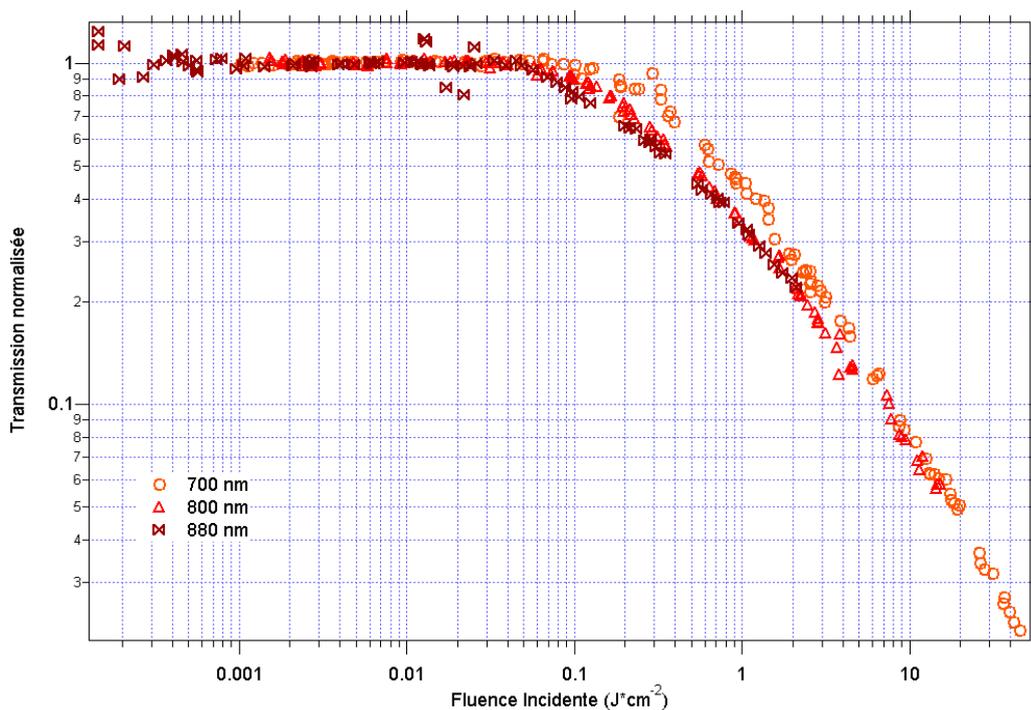


FIG. 6.15: Courbes de limitation optique avec le laser titane-saphir de CBS dans l'eau. Montage petite ouverture, durée d'impulsion à 700 nm : 30 ns ; 800 nm : 17 ns ; 880 nm : < 80 ns.

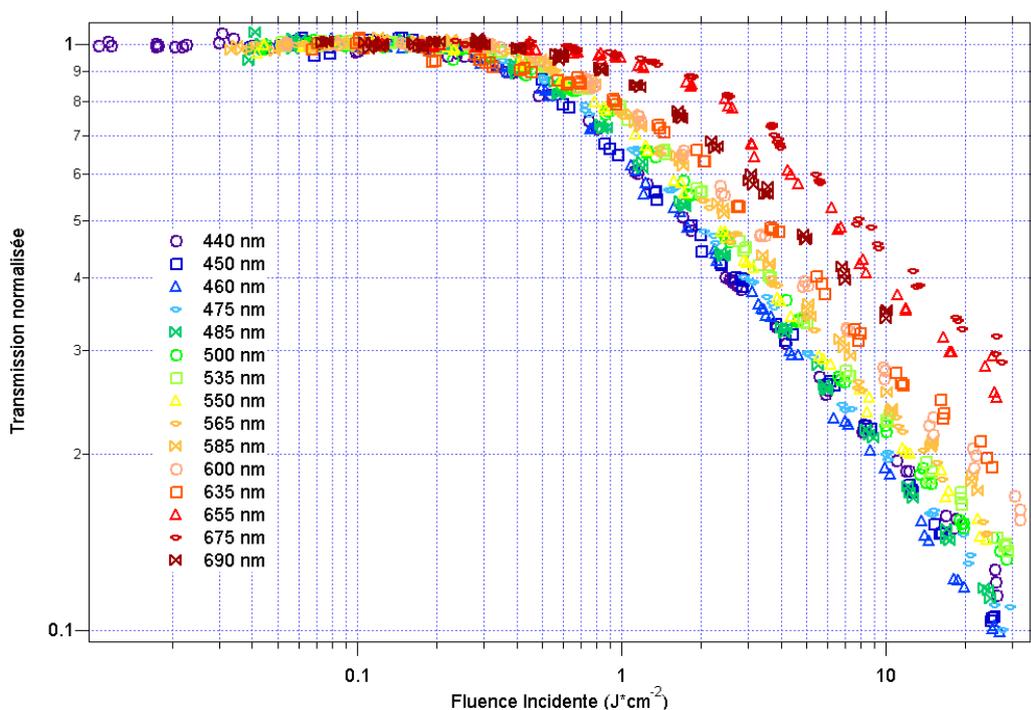


FIG. 6.16: Courbes de limitation optique à l'OPO d'une suspension de nanotubes HiPCO-B dans l'eau, de 440 à 690 nm. Montage petite ouverture, durée d'impulsion 3 ns.

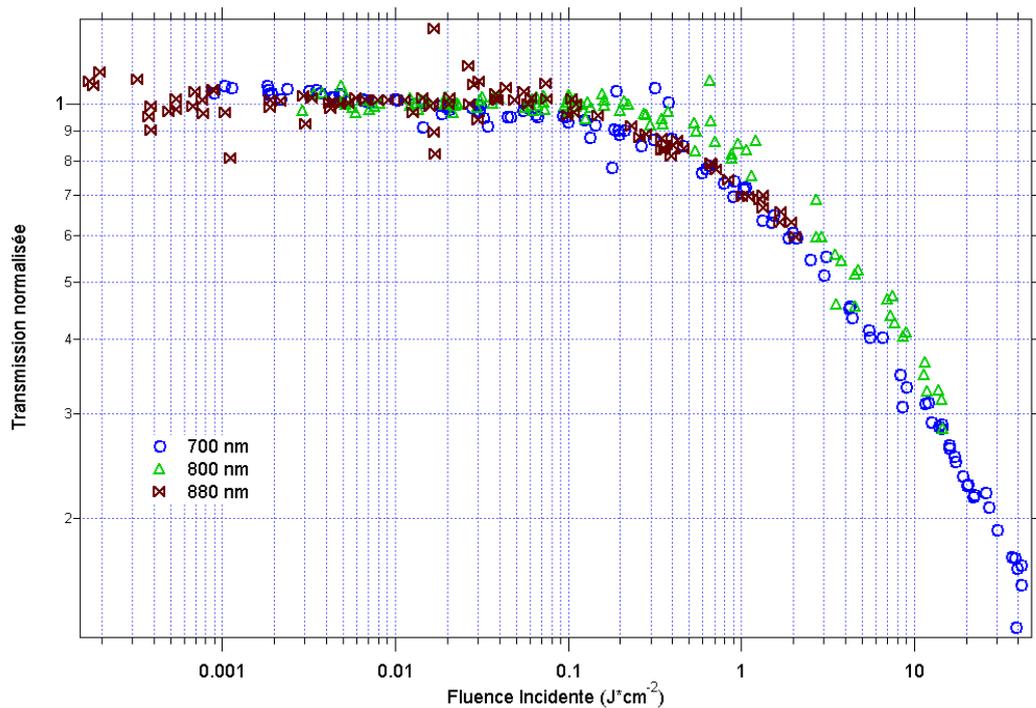


FIG. 6.17: Courbes de limitation optique avec le laser titane-saphir d'une suspension de nanotubes HiPCO-B dans l'eau. Montage petite ouverture, durée d'impulsion à 700 nm : 30 ns ; 800 nm : 17 ns ; 880 nm : < 80 ns.

n'est pas limité aux seuls nanotubes métalliques grâce à la transition E_{22}^{sc} des nanotubes HiPCO semiconducteurs, situés à 800 nm. Nous ne pouvons pas voir la seconde transition des nanotubes AEB semiconducteurs, car elle est située en dehors du domaine accessible à notre laser titane-saphir. Nous ne voyons pas non plus la signature de la transition E_{33}^{sc} pour les tubes HiPCO-B et AEB, qui devrait se situer vers 520 nm. Cependant, la bande d'absorption de cette transition est très élargie et beaucoup moins marquée que les précédentes.

Lauret *et al.* ont mesuré la dynamique des porteurs de charge au niveau du gap des nanotubes semiconducteurs en fagots déposés sur un substrat de verre et des mêmes nanotubes individualisés en suspension [72]. Les auteurs ont mesuré des temps de recombinaison de l'ordre de la picoseconde ; 16 ps pour les nanotubes en fagots, et 85 ps pour les nanotubes individualisés. Ils attribuent le temps de recombinaison plus long des tubes individualisés à l'effet de la mise en suspension et à la suppression des interactions tube-tube.

Ces résultats nous apprennent que la durée de vie des états excités est brève. Est-ce compatible avec notre hypothèse d'absorption saturable pour expliquer la baisse des performances en limitation optique pour des impulsions de 4 ns ?

Nous pouvons répondre à cette question en considérant que si les porteurs se dés excitent avant la fin du passage de l'impulsion laser de 4 ns, de nouveaux porteurs seront excités à leur place. L'état excité sera toujours peuplé pendant tout le temps de passage de l'impulsion laser, augmentant la transmission et diminuant les performances en limitation optique. L'hypothèse de l'absorption saturable est donc compatible avec la durée de vie des états excités.

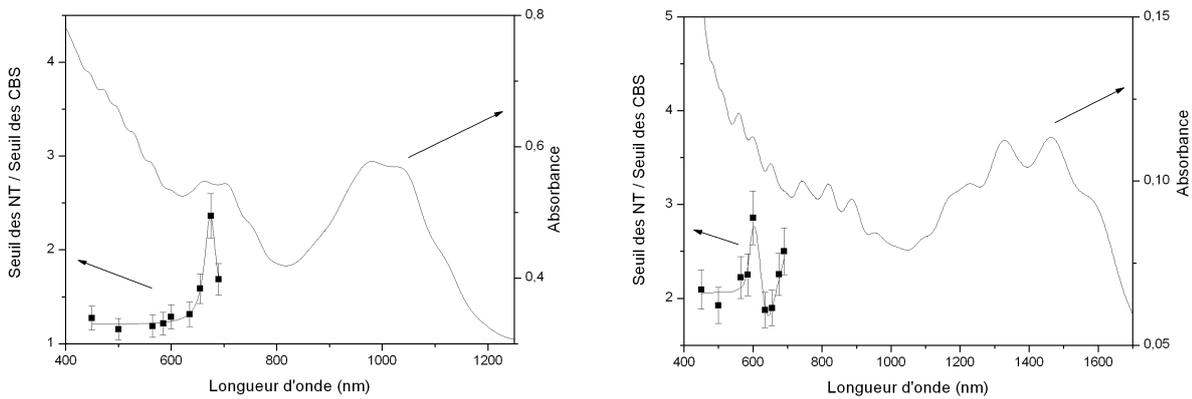


FIG. 6.18: *Seuils de limitation optique normalisés à ceux du CBS des suspensions de nanotubes AEB (gauche) et HiPCO-B (droite) en fonction de la longueur d'onde, de 450 à 690 nm. L'absorbance des poudres de nanotubes AEB et HiPCO-B est superposée pour comparaison.*

6.4 Combinaison NT / A2P

Le limiteur optique idéal doit posséder des propriétés de limitation optique efficaces sur une large bande spectrale, du visible au proche infrarouge. Il doit être efficace face à des lasers impulsions picoseconde jusqu'aux lasers continus. De plus, il doit préserver la qualité de l'observation en régime linéaire, en présentant une grande transmission photopique et en étant colorimétriquement neutre, ce qui préserve la vision des couleurs (cf. Chapitre 2).

De nombreuses recherches ont été menées au cours des quinze dernières années, ayant conduit à l'émergence de trois grandes classes d'effets non linéaires pour la limitation optique : l'absorption saturable inverse, l'absorption multiphotonique et la diffusion non linéaire. Il apparaît de plus en plus clairement aujourd'hui qu'aucun de ces limiteurs optiques, *pris individuellement*, n'est capable de répondre à toutes les attentes.

Des tentatives ont été faites pour combiner plusieurs matériaux non linéaires, et ainsi tirer le meilleur parti de chaque limiteur. Toutes ces approches reposent sur des géométries en chaîne, que ce soit des systèmes multicouches pour les limiteurs en phase solide ou des systèmes à cuve tandem pour les liquides. Le principal défaut de ces systèmes est qu'un seul élément peut être positionné au plan focal intermédiaire du système optique. Les limiteurs optiques placés hors-plan ne participent que peu à l'augmentation des propriétés de limitation optique, et les performances restent modestes. Pour s'affranchir de ce problème, il est possible d'utiliser *deux* plans focaux intermédiaires, et de positionner un limiteur optique à chaque plan. L'accroissement des performances est notable, mais ce genre de système devient complexe et pose de nombreux problèmes d'intégration dans un système optique réel.

Nous proposons dans cette section une nouvelle approche pour la conception de limiteurs optiques combinés, où deux matériaux complémentaires optiquement non linéaires sont mélangés *dans la même cellule* [139]. Nous avons choisi d'associer les suspensions de nanotubes de carbone avec des absorbeurs à deux photons. Les nanotubes de carbone sont des limiteurs optiques sur une large bande spectrale, efficaces pour des impulsions longues, entre les régimes nanoseconde et microseconde. Les absorbeurs à deux photons sont également à large bande spectrale d'efficacité, pour des impulsions plus courtes, du subpicoseconde à quelques nanose-

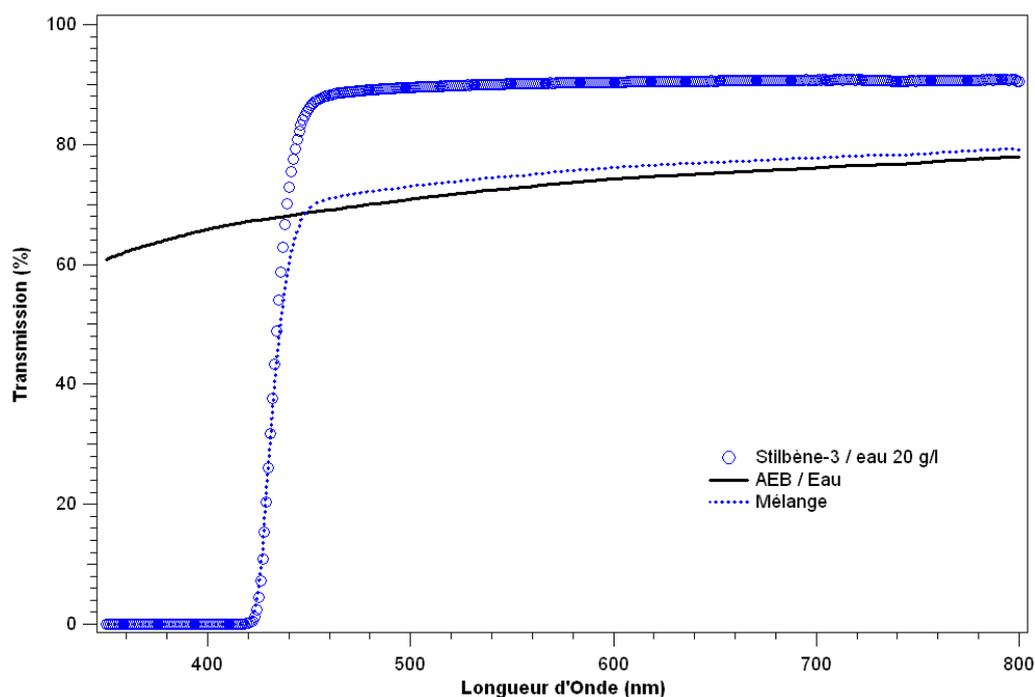


FIG. 6.19: Spectres de transmission linéaire de 350 à 800 nm de la suspension de nanotube AEB dans l'eau, de la solution de stilbène-3 dans l'eau et du mélange nanotubes AEB / stilbène-3 dans l'eau.

condes. La combinaison de ces deux matériaux non linéaires laisse espérer des performances en limitation optique à large bande spectrale d'efficacité, pour des impulsions allant du sub-picoseconde à la microseconde. De plus, le recouvrement des bandes temporelles d'efficacité en régime nanoseconde devrait conduire à une amélioration des performances de limitation optique.

6.4.1 Résultats préliminaires

Nous avons validé le concept de cette nouvelle approche en utilisant le stilbène-3, un colorant organique disponible commercialement, véritable référence pour l'absorption multiphotonique [97]. Cette molécule est généralement étudiée en solution dans le DMSO, dans lequel elle est très soluble ($300 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). En revanche, le stilbène-3 est peu soluble dans l'eau (environ $20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$), et insoluble dans le chloroforme. Le DMSO est un liquide visqueux, possédant un haut point d'ébullition. Les propriétés thermodynamiques de ce liquide sont très défavorables pour la limitation optique des suspensions de nanotubes de carbone. Nous avons donc choisi de réaliser la combinaison nanotubes de carbone / stilbène-3 dans l'eau, ce qui permet de solubiliser le stilbène-3 sans trop pénaliser les performances des suspensions de nanotubes de carbone.

La figure 6.19 présente les spectres de transmission linéaire de la suspension de nanotubes de carbone AEB, de la solution de stilbène-3 et du mélange dans l'eau. La transmission de la suspension de nanotubes a été ajustée à 70 % à 532 nm. Le mélange a été réalisé en partant de cette suspension de nanotubes, et en rajoutant $20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de stilbène-3.

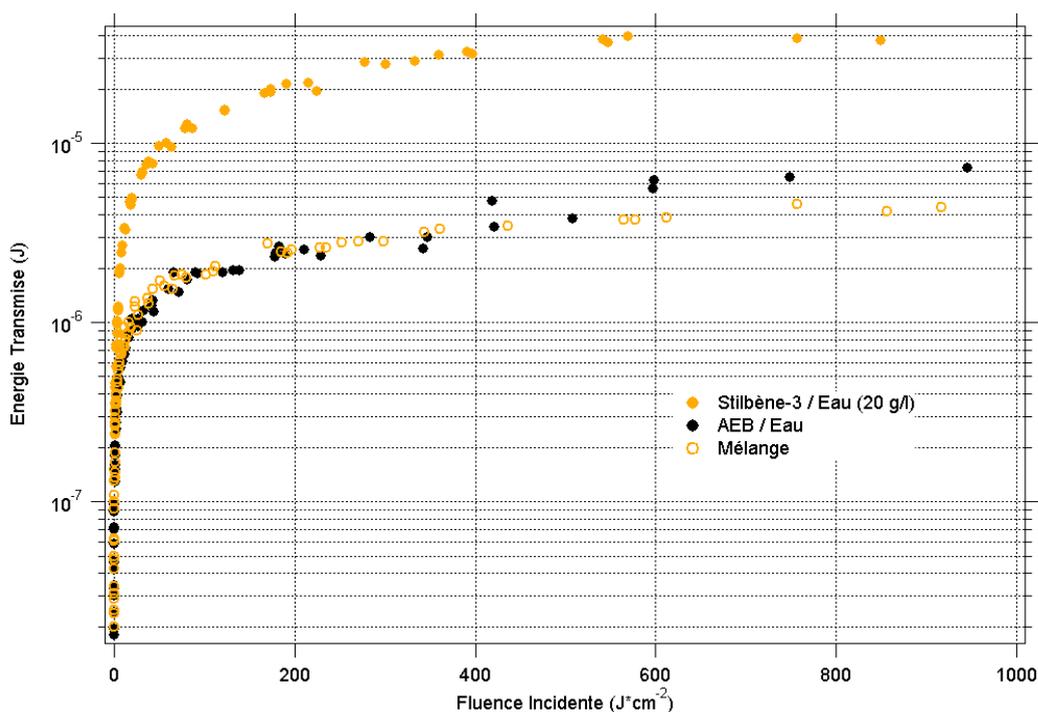


FIG. 6.20: Courbes de limitations optique sur banc OTAN, à 532 nm et 7 ns. Energie transmise en fonction de la fluence incidente. Echantillons : stilbène-3 dans l'eau, nanotubes AEB dans l'eau et mélange nanotube / stilbène-3.

Le stilbène-3 présente une grande transparence et une bonne neutralité colorimétrique. La longueur d'onde de coupure est autour de 420 nm, induisant une coloration jaune très pâle. La suspension de nanotubes de carbone est bien entendu grise. Le mélange possède une neutralité colorimétrique tout à fait satisfaisante, d'un jaune très pâle. La transmission photopique de l'échantillon dépasse 70 %.

Les performances en limitation optique sont présentées sur la figure 6.20. La concentration de la solution de stilbène-3 est faible, ce qui explique que les performances en limitation optique soient modestes comparées à celles des nanotubes. L'énergie maximale transmise par la solution de stilbène-3 est de 40 μJ , tandis que les nanotubes en suspension dans l'eau ne transmettent pas plus de 8 μJ . Même si la concentration en stilbène-3 est modeste au sein du mélange, sa contribution aux performances du mélange est significative. Le mélange nanotube / stilbène-3 transmet moins de 5 μJ , soit une amélioration de 40 % des performances par rapport aux nanotubes de carbone seuls.

Ces premiers résultats sont très encourageants. L'eau n'est pas un liquide possédant des propriétés thermodynamiques favorables pour la limitation optique des suspensions de nanotubes de carbone. Le stilbène-3 est loin d'être l'absorbeur à deux photons le plus performant qui soit, et sa concentration dans le mélange était faible. Il faut désormais améliorer les performances du concept de combinaison nanotubes de carbone / absorbeurs à deux photons dans la même cellule, en utilisant un liquide efficace pour la limitation optique des nanotubes - le chloroforme - et des absorbeurs à deux photons performants en concentration élevée.

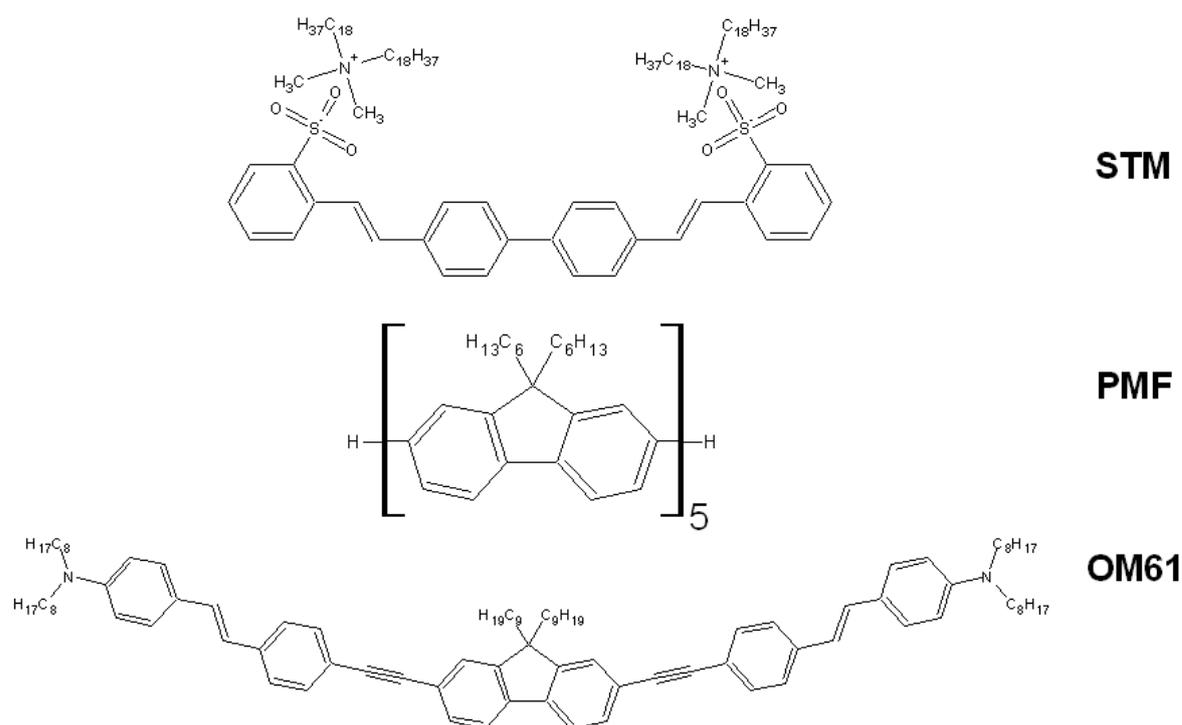


FIG. 6.21: Structure chimique des absorbeurs à deux photons STM, PMF, et OM61.

6.4.2 Absorbeurs à deux Photons solubles dans le chloroforme

Nous avons choisi de mettre en œuvre la combinaison SWNT / A2P dans le chloroforme. Pour cela, nous devons travailler avec des A2P hautement solubles dans le chloroforme. Nos partenaires chimistes du Service des Molécules Marquées du CEA de Saclay (C. Ménard, E. Doris et C. Mioskowsky) ont modifié le stilbène-3 de manière à le rendre soluble dans le chloroforme. La structure chimique du Stilbène Modifié, baptisé **STM**, est présentée sur la figure 6.21. L'ion Na^+ a été substitué par un sel d'ammonium comportant deux grandes chaînes alkyles $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$. Ces radicaux alkyles assurent une grande solubilité du STM dans le chloroforme, supérieure à $200 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Nous avons également collaboré avec les groupes de C. Andraud à l'École Normale Supérieure de Lyon et de M. Blanchard-Desce à l'Université Rennes I. Ces deux groupes nous ont fourni de nombreuses nouvelles molécules absorbantes à deux photons, performantes et fortement solubles dans le chloroforme. Nous avons choisi de ne présenter qu'une molécule de chaque groupe, ce qui est suffisant pour illustrer l'intérêt de la combinaison nanotubes / A2P. Le lecteur intéressé par la caractérisation proprement dite de ces molécules pourra se référer à [140]. La structure des nouveaux A2P est décrite sur la figure 6.21. Le pentamère de fluorène a été synthétisé par le groupe de Lyon. Il s'agit d'un oligomère à cœur fluorène. Les radicaux alkyles C_6H_{13} assurent une très grande solubilité dans le chloroforme. Cette molécule est appelée **PMF**. La molécule 4,4'-[(9,9-Dinonyl-9H-fluorène-2,7-diyl)bis[2,1-éthynediyl]]bis[2,1-éthynediyl-4,1-phénylène-(1E)-2,1-éthènediyl]]bis(N,N-dioctylbenzénamine) a été synthétisée par le groupe de Rennes. Cette molécule est appelée **OM61**. Il s'agit également d'une molécule à cœur fluorène, dont la solubilité est assurée par de nombreux radicaux alkyles.

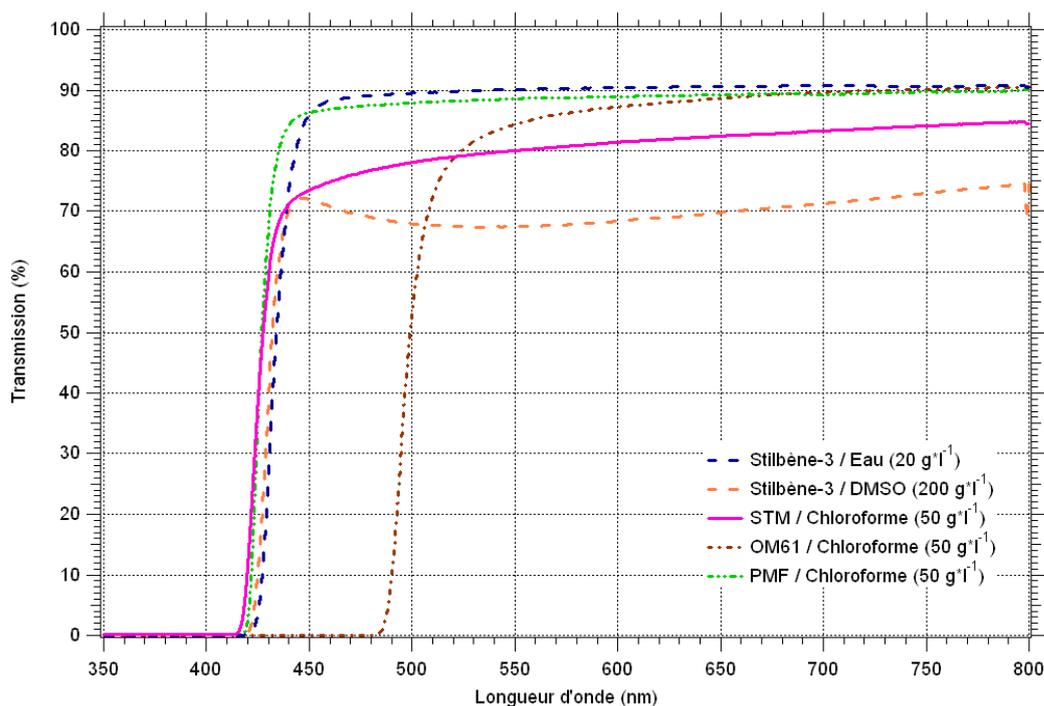


FIG. 6.22: Spectres de transmission linéaire de 350 à 800 nm des absorbeurs à deux photons Stilbène-3 dans l'eau et le DMSO, STM, OM61 et PMF dans le chloroforme.

La figure 6.22 présente les spectres de transmission linéaire de ces nouveaux A2P. Les spectres du stilbène-3 dans l'eau à $20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ et dans le DMSO à $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ont été ajoutés pour comparaison. Les concentrations des solutions de PMF et OM61 ont été ajustées à $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ à cause de la faible quantité de produit à notre disposition, mais ces A2P sont hautement solubles dans le chloroforme. Tout ces A2P sont transparents dans le visible et possèdent une coloration jaune peu marquée, sauf pour l'OM61 dont la longueur d'onde de coupure est à 485 nm et possède une coloration jaune prononcée.

Les performances en limitation optique de ces échantillons sont présentées sur la figure 6.23. Nous constatons que le stilbène-3 dans le DMSO est plus efficace que dans l'eau. Ceci est dû à la concentration dix fois plus élevée en chromophores. La modification du stilbène pour le rendre soluble dans le chloroforme n'a pas altéré ses propriétés de limitation optique. Malgré une concentration quatre fois plus faible, les nouveaux A2P (OM61 et PMF) présentent des performances très bonnes, supérieures à la référence qui est le stilbène-3 dans le DMSO.

Les nouveaux A2P dont nous disposons sont fortement solubles dans le chloroforme, plus efficaces que le stilbène-3, et possèdent une colorimétrie assez neutre. Il reste maintenant à combiner ces A2P avec les nanotubes en suspension dans le chloroforme.

6.4.3 Combinaison NT / A2P

6.4.3.1 Résultats

La réalisation des mélanges dans le chloroforme est identique à la réalisation des mélanges dans l'eau. Nous ajustons les suspensions de nanotubes AEB à 70 % de transmission à 532 nm,

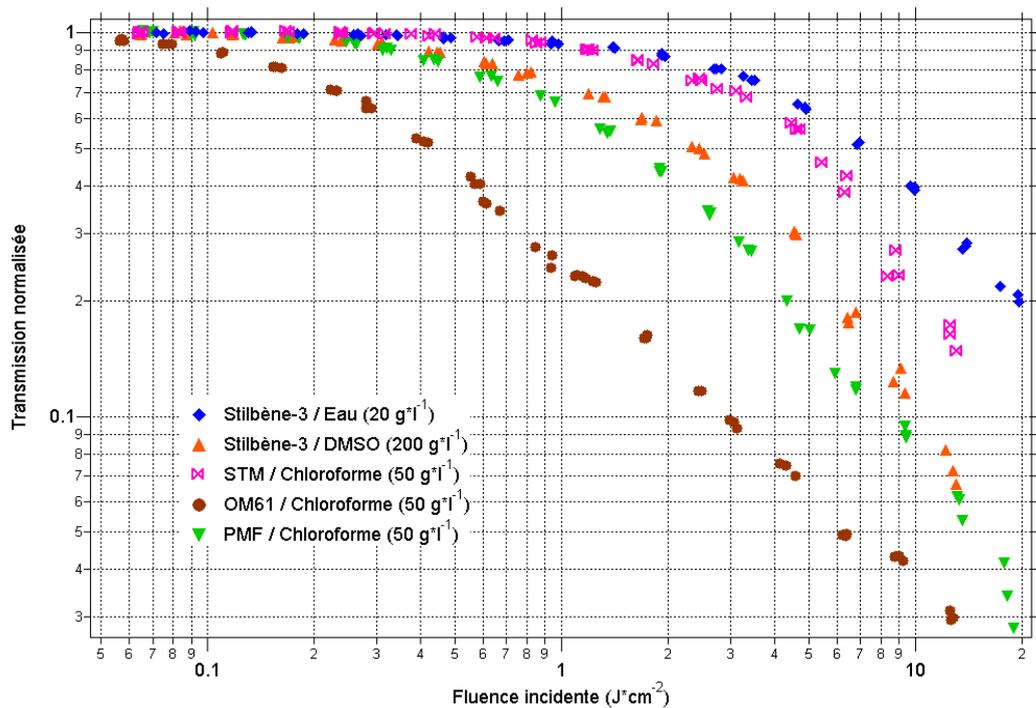


FIG. 6.23: Courbes de limitation optique des solutions d'absorbants à deux photons. Banc petite ouverture, 532 nm, durée d'impulsion 15 ns.

et nous rajoutons la quantité nécessaire d'A2P pour obtenir une concentration de $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Nous constatons que la durée de vie de ces suspensions est faible, de l'ordre de quelques heures. Au delà de ce temps, les nanotubes s'agrègent, pour former des flocules. Ce comportement est anormal : les suspensions de nanotubes AEB seuls dans le chloroforme sont très stables.

Les expériences de limitation optique révèlent que les mélanges SWNT / A2P dans le chloroforme ne se comportent pas du tout comme prévu. La figure 6.24 montre l'exemple du mélange nanotube AEB / STM, mais les mélanges obtenus avec tous les autres A2P produisent des résultats similaires. La suspension de nanotubes AEB dans le chloroforme possède un seuil de limitation bas, autour de $100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'absorbant à deux photons, quand à lui, possède un seuil beaucoup plus élevé, aux environs de $5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nous nous serions attendus à ce que le comportement du mélange soit identique à celui des mélanges préparés dans l'eau, c'est-à-dire que le mélange possède des performances identiques aux nanotubes seuls en dessous du seuil d'activation de l'A2P, et qu'il présente des performances supérieures au delà de ce seuil, grâce à la cumulation des effets non linéaires des deux limiteurs. Visiblement, ce n'est pas le cas. Nous constatons que les performances globales du mélange sont inférieures aux performances des nanotubes seuls. La courbe est bruitée, ce qui est cohérent avec la faible durée de vie des mélanges, et la présence d'inhomogénéités. Le seuil de limitation est difficile à déterminer avec précision, à cause du bruit. Il se situe autour de $1 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui est bien supérieur au seuil de limitation des nanotubes seuls. Ainsi, la présence de l'absorbant à deux photons perturbe les nanotubes de carbone, avant même qu'il ne contribuent à la limitation optique, ce qui se traduit par un "retard" à l'apparition du seuil. Ceci suggère l'existence d'un nouvel effet, contrecarrant la genèse ou la croissance des bulles. Nous proposons que les absorbants à deux photons, présents en quantités beaucoup plus importantes que les nanotubes, viennent "s'enrober" autour

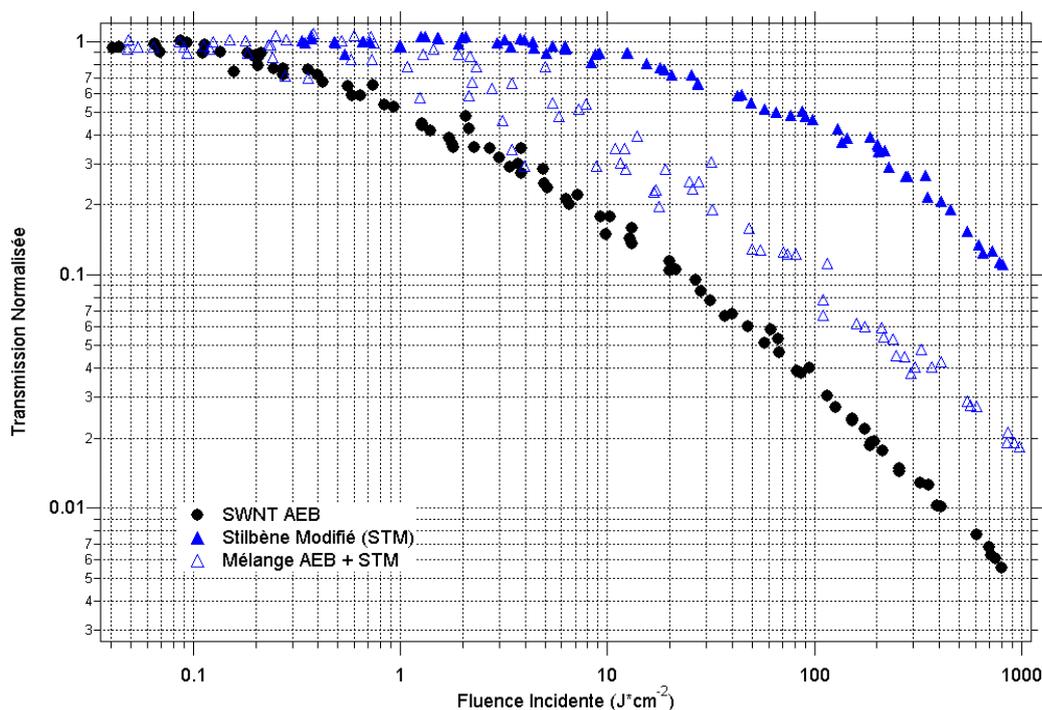


FIG. 6.24: Courbes de limitation optique du Stilbène modifié, des nanotubes AEB et du mélange des deux limiteurs. Banc RSG-19, 532 nm, 7 ns.

des nanotubes, créant un écran thermique autour des nanotubes. Un tel effet de résistance de contact a déjà été observé sur des CBS enrobés par un surfactant organique [107, 141].

6.4.3.2 Pompe-Sonde

Afin de mieux identifier l'effet à l'origine de ces différences de performances, nous avons effectué des mesures pompe-sonde sur les suspensions de nanotubes AEB et les mélanges nanotubes / STM. La figure 6.25 présente ces résultats. Pour une fluence incidente de $50 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, la perturbation de la sonde dans la suspension de nanotubes arrive juste après le passage de l'impulsion pompe. Nous sommes en dessous du seuil de limitation. Dans le cas du mélange nanotube / absorbeur à deux photons, et pour la même fluence incidente, la perturbation de la sonde commence avec un retard de 5 ns environ. La réduction de la transmission est ensuite plus lente que dans le cas des nanotubes seuls. Lorsque la fluence incidente est égale à $150 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, la transmission de la sonde diminue juste après le passage de l'impulsion pompe, de manière analogue à la transmission à $50 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ dans les nanotubes seuls. A cette fluence, la suspension de nanotube limite déjà la transmission de l'impulsion pompe.

Nous assistons à un véritable retard à la perturbation de la sonde. Le "retard" est d'une centaine de ns, induisant des propriétés de limitation optique plus faibles pour le mélange que pour les nanotubes seuls. Nous avons vu que la transmission de la sonde chute avec un retard de 5 ns. Nous interprétons ce retard par l'effet de "résistance de contact" causé par l'enrobage des absorbeurs à deux photons autour des fagots de nanotubes de carbone. Cet enrobage crée une barrière thermique, réduisant l'efficacité de transmission de la chaleur des nanotubes vers le liquide.

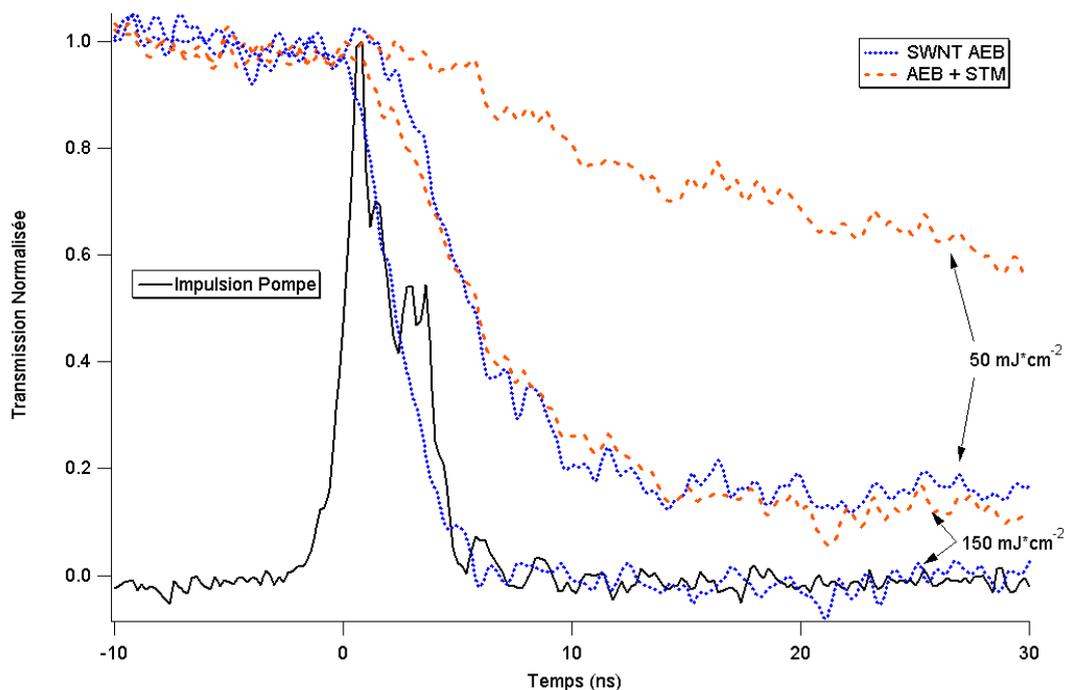


FIG. 6.25: Comparaison des transmissions de la sonde à 50 et $150 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les nanotubes AEB et le mélange nanotubes / STM. Pompe à 532 nm , 4 ns .

Quelle peut-être l'origine de l'adsorption des A2P autour des nanotubes ?

Tous les absorbeurs à deux photons que nous avons employés sont des molécules conjuguées, possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques. Nous associons l'adsorption à des interactions de type π -stacking de ces noyaux aromatiques à la surface des nanotubes de carbone. Le surfactant présent autour des nanotubes dans les suspensions aqueuses empêche ce phénomène, mais plus rien ne s'y oppose pour les suspensions dans le chloroforme. Pour empêcher ce phénomène d'adsorption, nous avons proposé de greffer des chaînes alkyles sur la surface des nanotubes. Le rôle de ces chaînes sera d'empêcher le π -stacking des A2P sur les nanotubes par encombrement stérique. La réalisation de tels systèmes nous permettra également de vérifier *a posteriori* l'hypothèse d'enrobage.

6.4.3.3 Tubes greffés

Les nanotubes Arc Electric Purifié ont été fonctionnalisés par le groupe du CEA, afin de permettre leur mise en suspension dans le chloroforme (cf. Section 4.5 page 92). Ces nanotubes sont dénommés tubes AEP-ODA (OctaDecylAmine). Ils possèdent de grandes chaînes alkyles, améliorant leur affinité avec le chloroforme.

La figure 6.26 compare les propriétés de limitation optique des mélanges effectués avec les suspensions de nanotubes AEB et AEP-ODA. Nous constatons que le mélange AEP-ODA / STM est plus efficace que les nanotubes AEP-ODA seuls, ce qui n'est pas le cas du mélange effectué avec les nanotubes AEB. La courbe de limitation optique du mélange AEP-ODA / STM n'est pas bruitée. Effectivement, les suspensions de nanotubes greffés par l'ODA sont très stables, même quand elles sont mélangées avec un absorbeur à deux photons. La durée de vie

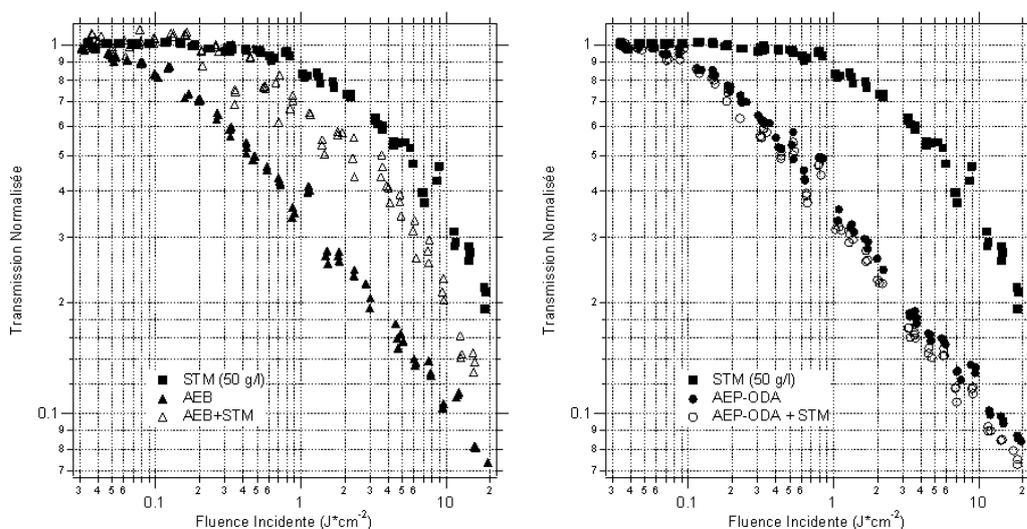


FIG. 6.26: Courbes de limitation optiques sur banc petite ouverture, 532 nm, 15 ns. Gauche : mélange AEB / STM. Droite : mélange AEP-ODA / STM. La transmission linéaire des échantillons de nanotubes est de 70 % à 532 nm.

des mélanges AEP-ODA / A2P est d'au moins plusieurs mois. Le seuil de limitation optique du mélange est de $70 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, identique à celui de la suspension de nanotubes seuls. L'effet de retard précédemment observé a disparu. La transmission à 20 J est de 7 % pour le mélange AEP-ODA / STM, contre 8,5 % pour les nanotubes AEP-ODA seuls et 20 % pour le STM seul. Maintenant que nous nous sommes affranchis de l'adsorption des absorbeurs à deux photons sur les nanotubes, nous pouvons observer le cumul des effets des deux limiteurs optiques à forte fluence.

Nous avons également mené des expériences pompe-sonde sur ce nouveau mélange. La figure 6.27 compare les échantillons AEP-ODA seuls et AEP-ODA / STM. A une fluence de pompe faible ($50 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$), nous constatons que la transmission de la sonde chute après le passage de l'impulsion pompe pour les deux échantillons. Nous sommes en dessous du seuil de limitation. Nous ne constatons pas de retard à la chute de la transmission de la sonde pour le mélange, le point de départ étant identique pour les deux échantillons. Cependant, la transmission de la sonde chute plus rapidement pour le mélange que pour les nanotubes seuls.

A une fluence incidente plus forte, $150 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$, nous constatons toujours ces effets. La sonde traversant le mélange nanotube / A2P chute avant la sonde des nanotubes seuls, ce qui se traduit par de meilleures performances en limitation optique pour le mélange.

Comme nous l'avons vu sur la figure 6.26, le gain en performance est assez modeste (environ 20 %). Il faut garder à l'esprit que le banc à petite ouverture que nous avons utilisé ne permet pas d'atteindre des fluences très élevées. De plus, le STM n'est pas l'A2P le plus efficace à notre disposition, et nous l'avons utilisé à faible concentration. Nous avons choisi cet A2P car nous en disposons en quantités suffisamment importantes pour nos expérimentations. Le chapitre 6.5 présente des expériences réalisées en configuration RSG-19, avec un A2P plus efficace à forte concentration.

Pour illustrer l'influence des performances relatives de chaque limiteur optique sur les performances globales du mélange, nous avons réalisé une suspension de nanotubes AEP-ODA à

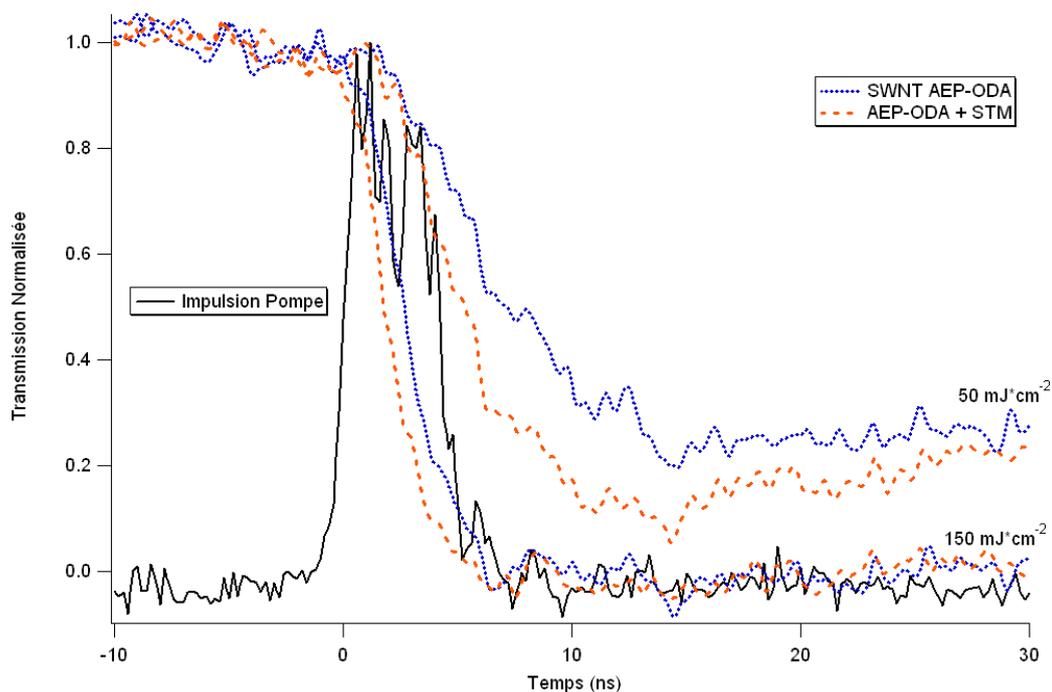


FIG. 6.27: Comparaison des transmissions de la sonde à 50 et 150 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les nanotubes AEP-ODA et le mélange AEP-ODA / STM. Pompe à 532 nm, 4 ns.

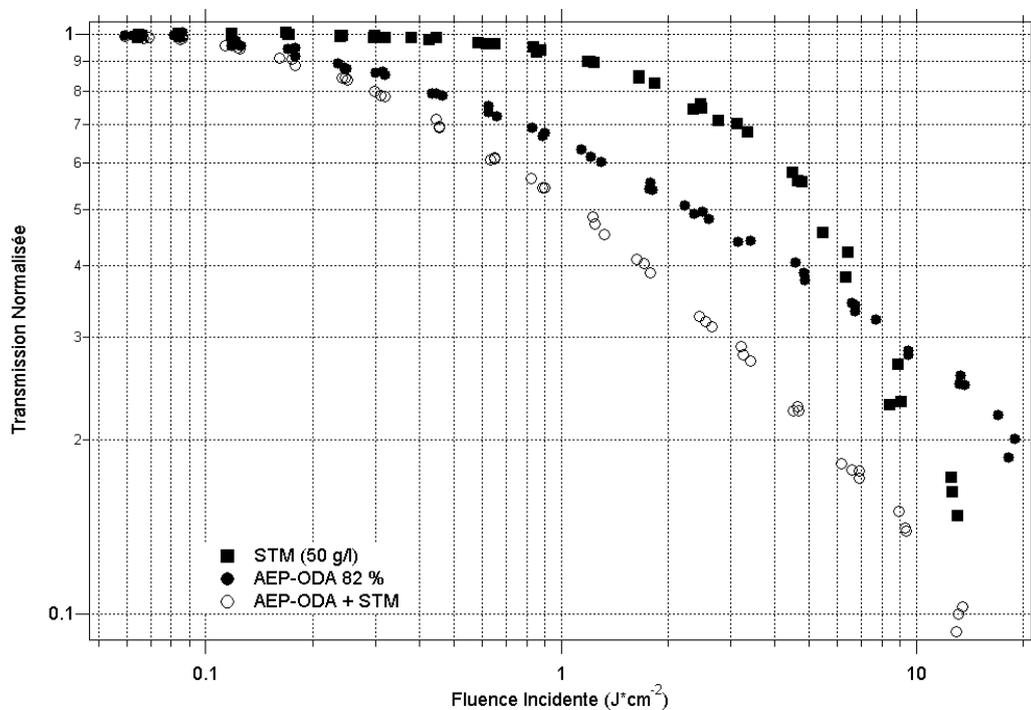


FIG. 6.28: Courbes de limitation optique d'une suspension de nanotubes AEP-ODA et d'un mélange AEP-ODA / STM à 82 % de transmission à 532 nm. Banc petite ouverture, 532 nm, 4 ns.

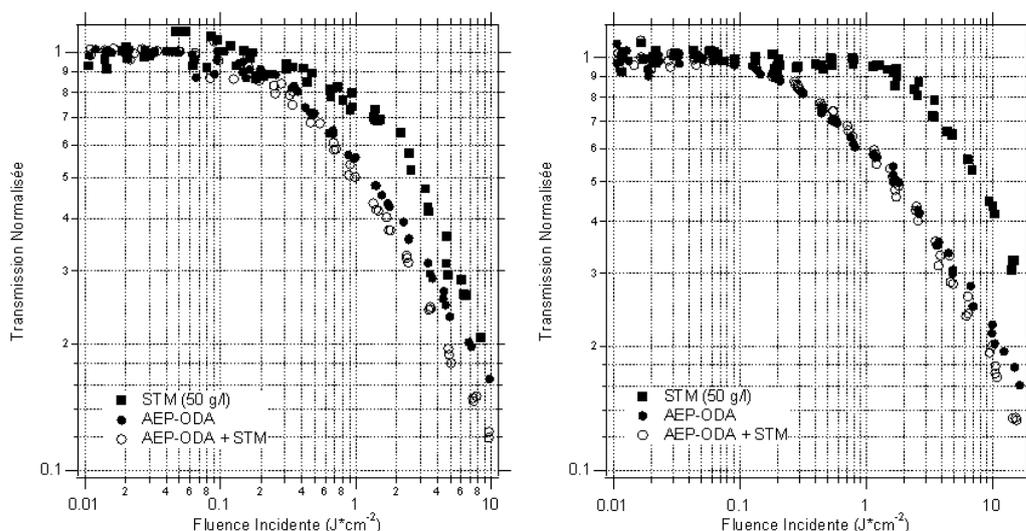


FIG. 6.29: Courbes de limitation optique du mélange AEP-ODA / STM à 450 nm (gauche) et 650 nm (droite). Banc grande ouverture, 4 ns. Transmission linéaire des échantillons de nanotubes : 70 % à 532 nm.

82 % de transmission, ainsi que le mélange correspondant. La figure 6.28 présente les courbes de limitation optique en petite ouverture obtenues sur ces échantillons avec des impulsions de 4 ns à 532 nm. La plus faible concentration en nanotubes dans l'échantillon implique des performances en limitation optique plus modestes, devenant comparables à celles du STM. L'intérêt de l'association nanotubes / A2P au sein de la même cellule est bien mise en évidence. Le mélange présente des propriétés de limitation optique supérieures à celles des deux composants pris individuellement. Le seuil de limitation du mélange est identique au seuil des nanotubes seuls ($100 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$).

6.4.3.4 Efficacité large bande spectrale

Les nanotubes de carbone sont des limiteurs optiques à large bande spectrale d'efficacité, s'étendant du visible au proche infrarouge. Les absorbeurs à deux photons possèdent également des propriétés de limitation optique large bande, sur tout le spectre visible. Nous avons voulu vérifier que la combinaison nanotubes / A2P conservait l'efficacité large bande des deux limiteurs pris indépendamment.

Pour cela, nous avons effectué de nombreuses expériences de limitation optique, en grande ouverture avec des impulsions de 4 ns, sur un mélange AEP-ODA / STM à 70 % de transmission linéaire à 532 nm. La figure 6.29 présente les expériences réalisées à 450 nm (figure de gauche) et 650 nm (figure de droite). Le mélange AEP-ODA / STM se révèle efficace sur tout le spectre visible, présentant des performances supérieures à celles des nanotubes seuls, résultant du cumul des effets non linéaires des nanotubes et des absorbeurs à deux photons.

6.4.4 Conclusion

Nous avons démontré la faisabilité d'un nouveau concept pour la réalisation de systèmes limiteurs optiques efficaces, la combinaison de deux matériaux limiteurs optiques au sein de la

même cellule. La réalisation d'un tel système repose sur l'utilisation d'un liquide compatible avec les deux matériaux, nanotubes de carbone et A2P, où chacun peut développer de bonnes performances en limitation optique. Notre choix s'est orienté sur le chloroforme, liquide idéal pour la réalisation de suspensions de nanotubes de carbone et la solubilisation de nouveaux A2P.

Lors de la réalisation de mélanges dans le chloroforme, nous avons mis en évidence un contre-effet s'opposant aux propriétés de limitation optique. Des expériences de pompe-sonde ont permis d'identifier les phénomènes à l'origine de cette contre-performance. Les A2P s'enrobage autour des nanotubes, créant une barrière thermique, réduisant l'efficacité de la transmission de chaleur des nanotubes vers le liquide. Le greffage de longues chaînes alkyles sur la surface des nanotubes a permis de s'affranchir de ces effets. Nous avons ainsi obtenu une protection à large bande spectrale d'efficacité, cumulant les effets des deux matériaux limiteurs optique dans le domaine nanoseconde.

6.5 Vers un système opérationnel

Nous venons d'explorer en détail les propriétés de limitation optique des suspensions de nanotubes de carbone. Nous avons en particulier démontré la faisabilité d'un nouveau concept, la combinaison de deux limiteurs optiques différents au sein de la même cellule. Dans cette section nous nous intéresserons au problème d'un point de vue plus opérationnel. En effet, nous allons mettre en œuvre une combinaison de nanotubes et d'absorbants à deux photons dans des conditions expérimentales permettant de caractériser l'efficacité des limiteurs vis à vis de la protection de l'œil. Pour ce faire, nous allons utiliser un montage RSG-19 en sortie de l'OPO, ce qui nous permettra d'évaluer d'un point de vue opérationnel l'efficacité de la combinaison nanotube / absorbant à deux photons sur tout le spectre visible.

L'absorbant à deux photons que nous avons sélectionné pour ces tests a été le pentamère de fluorène (PMF). Le PMF est fortement transparent sur tout le spectre visible. C'est également un absorbant à deux photons très efficace dont nous disposons en quantité suffisante pour effectuer des expériences à forte concentration ($300 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$).

La figure 6.30 présente les résultats de limitation optique obtenus avec ce système aux longueurs d'onde de 490, 532 et 590 nm. Dans chaque cas, l'énergie transmise est tracée en fonction de la fluence incidente. Nous constatons que le PMF est un A2P très performant, avec une énergie maximale transmise inférieure à celle de la suspension de nanotubes de carbone, quelque soit la longueur d'onde. Ceci est dû, d'une part, à la forte concentration d'A2P mis en œuvre, et d'autre part à la brièveté de l'impulsion laser, les performances des suspensions de nanotubes de carbone commençant à chuter pour des impulsions si courtes.

Nous remarquons également que le mélange nanotubes / PMF transmet moins d'énergie que chaque système pris individuellement, quelque soit la longueur d'onde. Pour des raisons de confidentialité, nous n'avons pas été autorisés à donner les valeurs exactes des énergies maximales transmises par les systèmes. Par contre, nous pouvons dire que le système combiné nanotube AEP-ODA / absorbant à deux photons PMF transmet moins de $2 \mu\text{J}$ pour les longueurs d'ondes inférieures à 590 nm. Cela veut dire que nous avons dépassé la barrière de l'ED50 (Exposure Damage 50 %, cf. chapitre 2) dans le domaine spectral en question.

Ces résultats sont bien sûr très prometteurs pour la réalisation d'un système opérationnel basé sur la combinaison des nanotubes de carbone et des absorbants à deux photons. Le sys-

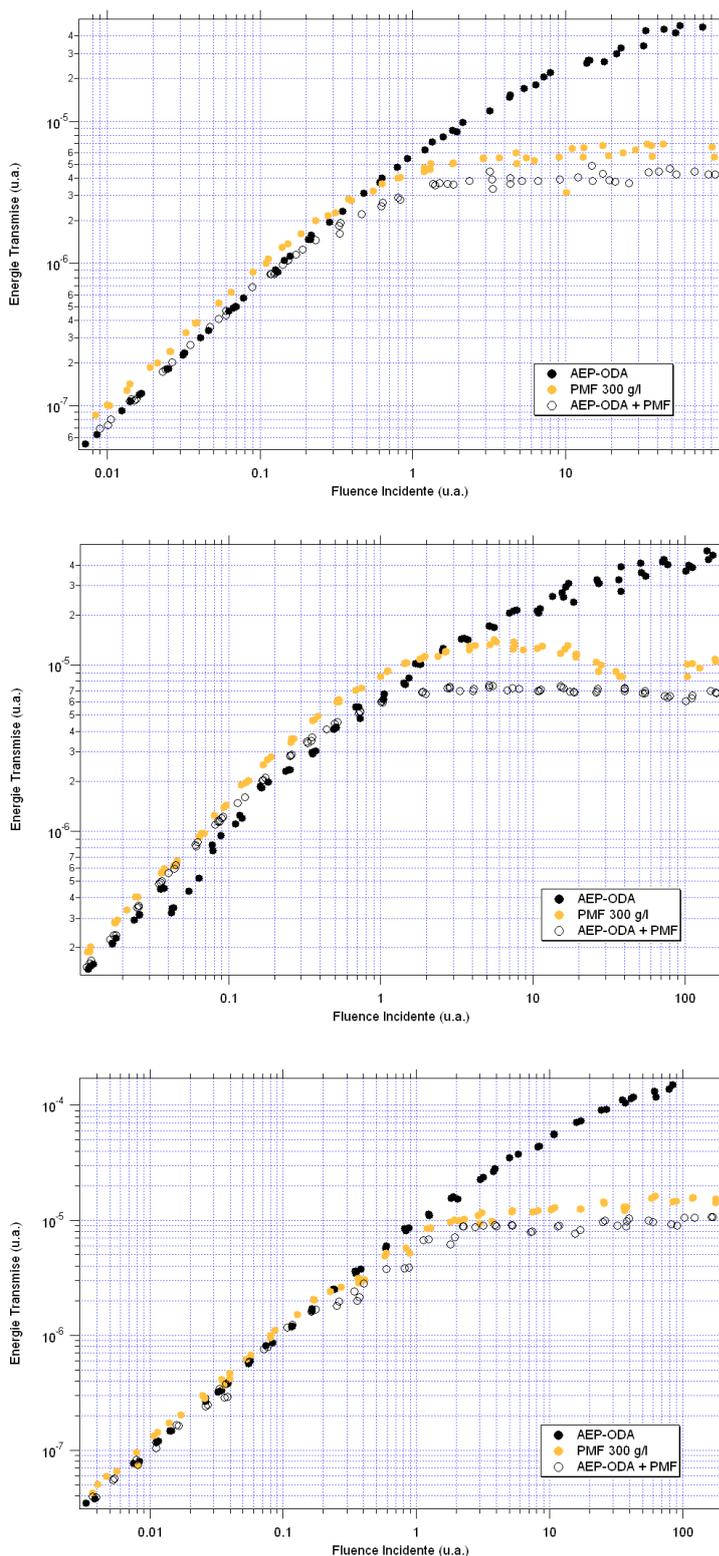


FIG. 6.30: Comparaison des énergies transmises pour une suspension de nanotubes AEP-ODA, une solution de PMF à $300 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ et la combinaison des deux limiteurs au sein de la même cuve, à 490 (haut), 532 (milieu), et 590 (bas) nm, 4 ns. Les échelles ont été normalisées par un facteur arbitraire.

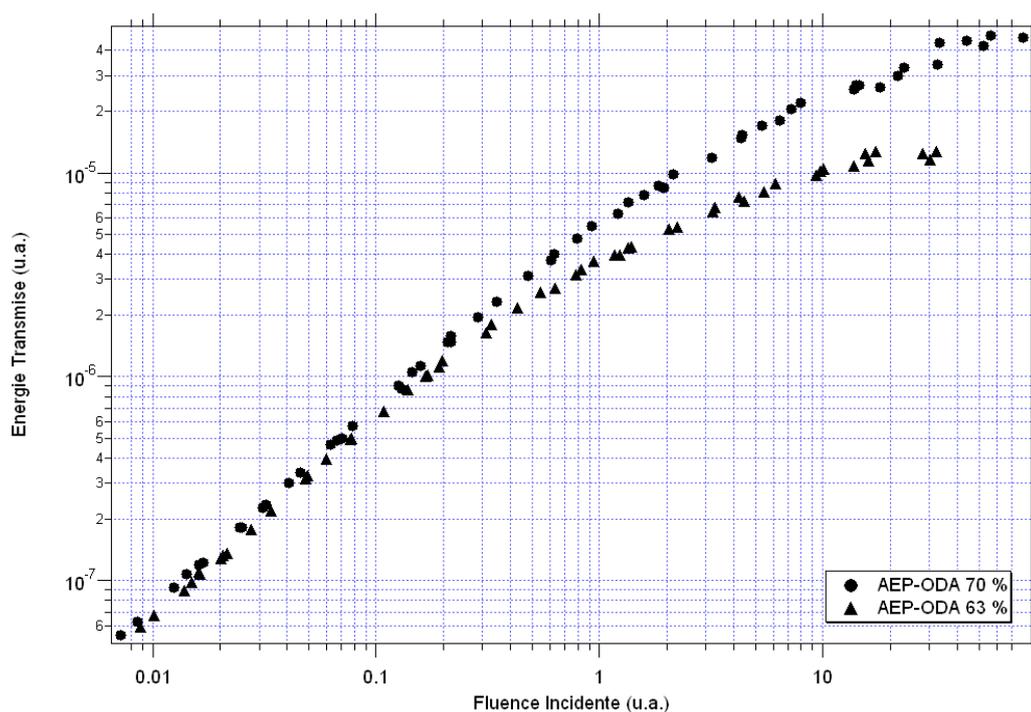


FIG. 6.31: Comparaison des énergies transmises pour une suspension de nanotubes AEP-ODA à 70 et 63 % de transmission linéaire. 490 nm, 4 ns. Les échelles ont été normalisées par un facteur arbitraire.

tème que nous avons étudié n'est pas optimisé. Il est possible d'améliorer les performances en optimisant plusieurs paramètres.

La concentration de l'absorbeur à deux photons était de $300 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, ce qui est une valeur déjà élevée en soit. Cependant, le PMF est un A2P extrêmement soluble dans le chloroforme. Nous pouvons atteindre des concentrations aussi élevées que 350 ou $400 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, en supposant que nous disposions des quantités de molécules nécessaires pour de telles expériences.

La concentration en nanotubes dans l'échantillon est très faible comparée à la concentration en absorbeurs à deux photons. La transmission linéaire des échantillons était de 70 % à 532 nm. Cette valeur de transmission est élevée et permet de bénéficier d'une très bonne ergonomie de l'observation. Cependant, nous pouvons accepter une réduction de la transmission jusqu'à 60 voire 50 %, ce qui induirait une concentration plus élevée en nanotubes, et donc des performances améliorées.

A titre d'exemple, la figure 6.31 présente l'énergie maximale transmise par une suspension de nanotubes AEP-ODA à deux concentrations différentes, correspondant à une transmission linéaire de 70 et 63 % à 532 nm. Nous voyons que la marge de progression est encore importante. Ceci nous laisse espérer d'atteindre des valeurs d'énergie transmises suffisamment faibles pour protéger l'œil contre des impulsions lasers nanoseconde dans le visible.

Avec la réalisation de systèmes quasiment opérationnels en laboratoire, l'effort de recherche doit désormais s'orienter vers le développement de systèmes optiques intégrant des protections nanotubes / A2P. Les problèmes de développement qui restent à surmonter pour disposer de systèmes opérationnels *sur le terrain* sont également complexes. Les exigences "terrain" sont bien plus contraignantes que les exigences "laboratoire" pour la robustesse du matériel. Le sys-

tème intégré devra notamment posséder une assez bonne résistance aux chocs et aux vibrations. Il devra également posséder une plage de température de fonctionnement la plus large possible, idéalement de -55 à $+90$ °C, températures moyennes des pôles et du désert. Les pistes pour surmonter ces obstacles existent (par exemple, on peut envisager un asservissement en température du système limiteur optique), mais nécessitent un investissement en R&D important.

6.6 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés de limitation optique des suspensions de nanotubes de carbone. Les résultats obtenus sur des échantillons de référence ont permis d'illustrer l'importance du liquide pour les propriétés de limitation optique, et le choix du chloroforme comme phase liquide pour la réalisation de nouveaux systèmes limiteurs optiques. L'influence de la concentration en nanotubes dans les suspensions a également été constatée. Une transmission linéaire de 70 % à 532 nm, correspondant à une concentration en nanotubes de l'ordre de $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, est un bon compromis entre performance et ergonomie de l'observation.

Dans un second temps, nous avons corrélié la structure des nanotubes avec leurs propriétés de limitation optique. Nous avons montré que la taille des nano-objets en suspension, et plus particulièrement leur diamètre, est le facteur critique influant sur les propriétés de limitation optique. Toute optimisation des performances par les paramètres structuraux nécessitera un important travail de chimie pour accroître la taille des fagots de nanotubes.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la structure électronique des nanotubes sur les propriétés de limitation optique. Nous avons corrélié la baisse d'efficacité des suspensions de nanotubes à certaines longueurs d'onde avec la présence de bandes d'absorption résultant de transitions entre singularités de van Hove. Nous croyons que cet effet est dû à un effet d'absorption saturable résonant sur les singularités de van Hove. Cette résonance engendrerait une saturation des états excités des nanotubes, et donc un effet de photo-blanchiment, augmentant la transmission, et diminuant les performances en limitation optique. Cette hypothèse est compatible avec les expériences récentes mesurant la durée de vie des états excités [72].

L'optimisation des performances en limitation optique des suspensions de nanotubes a fait l'objet d'une quatrième partie. Nous avons démontré la faisabilité d'un nouveau concept, la combinaison de deux limiteurs optiques au sein de la même cellule. Pour cela, nous avons dû combattre l'agrégation des A2P autour des nanotubes. Cela a été effectué par le greffage de longues chaînes alkyles d'ODA sur les nanotubes, empêchant l'agrégation par encombrement stérique. Nous avons ainsi obtenu un système limiteur optique à large bande spectrale d'efficacité, présentant des performances améliorées dans le domaine nanoseconde par le cumul des propriétés des deux limiteurs.

La dernière partie présente des résultats plus opérationnels, réalisés sur notre meilleur système limiteur optique. Nous avons utilisé un système composé des nanotubes possédant les fagots les plus gros, les nanotubes AEP, mis en suspension dans le meilleur liquide, le chloroforme, associés avec un A2P performant à très forte concentration, le PMF, et fonctionnalisés de manière à éviter l'enrobage de cet A2P autour des nanotubes. Nous avons démontré l'efficacité large bande spectrale de ce système pour la protection de l'œil face à des impulsions laser nanoseconde.

Conclusion

Le risque laser devient un sujet de plus en plus préoccupant avec la démocratisation de sources laser fiables, de forte puissance et agiles en longueur d'onde. Nous nous sommes consacrés, durant les trois ans de notre travail de thèse, à la conception, à la réalisation et à l'étude de systèmes limiteurs optiques, principalement basés sur les nanotubes de carbone, pour protéger l'œil du risque laser.

Deux objectifs principaux ont été poursuivis tout au long de cette thèse. Le premier objectif était plutôt académique, et consistait à étudier les corrélations existant entre les propriétés structurales et électroniques des nanotubes et leurs propriétés de limitation optique. Le second objectif répondait à un but plus opérationnel, avec la perspective de l'amélioration des performances de limitation optique des systèmes limiteurs existant actuellement.

Pour mener à bien nos objectifs, nous avons travaillé sur des échantillons de nanotubes de provenance variées, synthétisés par différentes techniques. L'avantage était de posséder des échantillons bien définis, de structure et de propriétés électroniques variées. Pour cela, nous avons mené une caractérisation structurale complète de ces échantillons. Cette caractérisation a été effectuée en corrélant plusieurs techniques entre elles : des techniques de microscopie électronique, à balayage et à transmission, de diffraction de poudre des rayons X, ainsi que des techniques de spectroscopie visible et Raman. Grâce à ces études, nous avons pu établir la distribution de diamètre des nanotubes et des fagots, et estimer la pureté des échantillons.

Pour pouvoir jouer leur rôle de limiteur optique, les nanotubes de carbone doivent être mis en œuvre dans un liquide. Nous avons réalisé des suspensions de fagots de nanotubes de carbone dans l'eau et le chloroforme, ainsi que des suspensions de nanotubes individualisés dans l'eau. L'obtention de suspensions de nanotubes individualisés a été vérifiée par photoluminescence et microscopie électronique à transmission. Il semblerait que le traitement brutal nécessaire pour l'individualisation ait provoqué un raccourcissement des nanotubes.

Ces suspensions de nanotubes en fagots et individualisés ont par ailleurs fait l'objet d'une étude Raman complète. La position des pics RBM des nanotubes en suspension, qu'il s'agisse de fagots ou de tubes individualisés, présente un décalage systématique vers les hautes fréquences. Ce décalage est plus marqué pour les nanotubes de plus grand diamètre. De tels décalages de pics RBM ont déjà été observés dans la littérature, mais mal interprétés. Rao *et al.* ont proposé que les décalages des RBM soient dus à l'exfoliation des tubes, tandis que Kukovec *et al.* ont attribué ces décalages à un accroissement de la taille des fagots lors de la mise en suspension. Nous avons démontré que ces décalages n'étaient pas dûs à un changement de taille des fagots, mais à une modification des interactions entre les nanotubes et leur environnement.

Nous avons observé un effet spectaculaire sur les spectres RBM après exfoliation. De nouveaux pics apparaissent aux hautes fréquences des suspensions de nanotubes préparés par arc électrique. De la même manière, l'intensité des RBM des petits tubes augmente significativement pour les nanotubes HiPCO. Ces modifications sont dues en partie aux modifications

CONCLUSION

des énergies d'absorption optique entre les fagots et les tubes isolés. Cependant, ces résultats attestent également d'un enrichissement en petits tubes après individualisation, dont l'origine peut être une meilleure exfoliation des petits tubes lors de la sonication ou une sélection de diamètre lors de la centrifugation. Enfin, nous avons mis en évidence un phénomène de transfert de charge lors de la mise en suspension des fagots avec un surfactant ionique, le SDS. Cet effet est très marqué par les suspensions de nanotubes purifiés par attaque acide. Nous proposons que les ions SO_4^{2-} du SDS oxydent les nanotubes en diffusant sur leur surface ou à l'intérieur des canaux des fagots. Ce phénomène est favorisé par l'ouverture des nanotubes et le milieu acide.

Le cœur du travail de thèse a consisté à étudier les propriétés de limitation optique des suspensions de nanotubes. Nous avons montré l'importance du choix du dispersant, et l'influence de la concentration. En effet, les propriétés thermodynamiques du liquide jouent un rôle fondamental dans l'efficacité du transfert de chaleur des nanotubes vers le liquide. Nous avons ensuite étudié l'influence de la structure des nano-objets sur leur propriétés de limitation optique. Les expériences de pompe-sonde et de limitation optique, effectuées sur des suspensions de fagots de SWNT, de SWNT individualisés et de MWNT, ont permis de mettre en évidence une nette amélioration des propriétés avec le diamètre des nano-objets. Nous pouvons expliquer ceci de deux manières. Tout d'abord, nous savons de manière certaine qu'une plus grande taille implique un centre de nucléation plus grand. Pour une même fluence incidente, les bulles se créent donc plus facilement, et grandissent plus rapidement. Une autre hypothèse repose sur une plus grande section efficace d'absorption des fagots de nanotubes, lié au couplage des plasmons des nanotubes en fagots. Ces deux hypothèses ne s'excluent pas mutuellement, et nous pouvons envisager la superposition des deux effets.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la structure électronique des nanotubes sur les propriétés de limitation optique. Nous avons corrélié la baisse d'efficacité des suspensions de nanotubes à certaines longueurs d'onde avec la présence de bandes d'absorption résultant de transitions entre singularités de van Hove. Nous croyons que cet effet est dû à un effet d'absorption saturable résonant sur les singularités de van Hove. Cette résonance engendrerait une saturation des états excités des nanotubes, et donc un effet de photo-blanchiment, augmentant la transmission, et diminuant les performances en limitation optique.

Nous avons cherché à améliorer les performances en limitation optique des suspensions de nanotubes. Pour ce faire, nous avons proposé et validé un nouveau concept, la combinaison de deux matériaux non linéaires, nanotubes et absorbeurs à deux photons, au sein de la même cellule. Des expériences de pompe-sonde ont permis de mettre en évidence un effet d'agrégation des absorbeurs à deux photons autour des nanotubes. Le greffage de longues chaînes alkyles sur les nanotubes a permis d'améliorer la compatibilité des deux matériaux en empêchant l'agrégation par encombrement stérique. Le système limiteur optique nanotubes / absorbeurs à deux photons ainsi obtenu présente des propriétés de limitation optique larges bandes, spectrale et temporelle, fortement améliorées dans le régime nanoseconde.

Nous avons montré que les performances du meilleur système que nous ayons conçu se rapprochent des performances requises pour une application opérationnelle.

L'efficacité des systèmes limiteurs actuels à base de nanotubes pourrait être facilement améliorée dans un avenir proche en travaillant sur des suspensions de nanotubes plus concentrées. Une suspension transmettant 50 % de la lumière préserverait une ergonomie de l'observation acceptable, et posséderait une efficacité en limitation fortement améliorée. Nous espérons limiter l'énergie transmise en dessous de l'Exposition Maximum Permise avec un tel système.

D'autres expériences pourront être menées dans un avenir proche. Le Centre Technique

d'Arcueil est en train de s'équiper d'une source laser picoseconde, qui permettra de caractériser l'efficacité opérationnelle des systèmes limiteurs optiques dans le domaine picoseconde. Une telle étude dans le domaine microseconde serait également extrêmement intéressante.

La réalisation d'expériences Z-Scan pico ou femtoseconde sur les suspensions de tubes HiPCO et arc électrique serait également enrichissante. La faible durée des impulsions permet de s'affranchir des effets de diffusion non linéaire. Nous pourrions alors observer la signature de l'absorption saturable, et la corrélérer de manière plus directe avec les énergies de transition optique. En particulier, nous pourrions tenter d'observer le phénomène de résonance pour les autres transitions. Bien sûr, il faut pour cela disposer de lasers pico ou femtoseconde accordables en longueur d'onde dans les domaines concernés.

A moyen terme, l'optimisation des performances des suspensions reposera sur les améliorations apportées à la structure des nanotubes. En particulier, nous pourrions essayer de synthétiser des fagots de SWNT plus gros. Une autre approche consisterait à utiliser des multifeuillets de grand diamètre, à condition que ces tubes soient bien graphitisés pour permettre le greffage d'entités chimiques à leur surface, conditions indispensables à la combinaison de ces objets avec les A2P.

Le dopage des nanotubes en suspension devra également être étudié, notamment pour vérifier son influence sur les propriétés de limitation optique, ainsi que comme voie d'amélioration de la stabilité des suspensions.

A plus long terme, nous pouvons imaginer de nouveaux concepts pour l'amélioration des performances en limitation optique des suspensions de nanotubes. Nous envisageons la synthèse de nouveaux nano-objets pouvant générer une réponse précoce de bulles efficaces en limitation optique. Deux types de systèmes sont envisagés. Nous pensons greffer sur les nanotubes des groupes chimiques, photo- ou thermo-instables, capables de se décarboxyler en nucléant des bulles de CO₂ dans le milieu. Ces bulles seront localisées au point de focalisation du laser, et immédiatement efficaces en limitation optique. Nous pensons que cette approche permettra de sensiblement réduire les seuils d'activation des suspensions de nanotubes. La conception et la synthèse de ces nano-objets est d'ores et déjà en cours.

Nous envisageons également de combiner les nanotubes avec d'autres classes de limiteurs optiques, comme les absorbeurs saturables inverses. Bien que ces matériaux ne présentent pas une large bande spectrale d'efficacité, ils se révèlent très performants sur certains domaines. Nous pensons que leur combinaison avec les nanotubes peut conduire à une amélioration notable des performances sur ces domaines. L'utilisation de mélanges avec des phtalocyanines ou des fullerènes peut être envisagée.

CONCLUSION

Annexe A

Table des Acronymes

A2P	Absorbeur à deux Photons
AEB	Echantillon de nanotubes SWNT Arc Electrique Brut
AEP	Echantillon de nanotubes SWNT Arc Electrique Purifié
AEP-ODA	Echantillon de nanotubes AEP greffé par l'ODA
AL	Echantillon de nanotubes SWNT Ablation Laser
ASI	Absorbeur Saturable Inverse
ED50	Exposure Damage 50 %
EMP	Exposition Maximum Permise
HiPCO-B	Echantillon de nanotubes SWNT HiPCO Brut
HiPCO-P	Echantillon de nanotubes SWNT HiPCO Purifié
MWNT	Multi Wall Carbon NanoTube
ODA	Octadécylamine
OPO	Oscillateur Paramétrique Optique
PMF	PentaMère de Fluorène
SF	Suspension de nanotubes en Fagots
STI	Suspension de Tubes Individualisés
STM	STilbène Modifié
SWNT	Single Wall carbon NanoTube

Annexe B

Stéréoscopie

La vision de ces images stéréoscopiques nécessite l'emploi d'un stéréoscope. En l'absence d'un tel appareil, il est possible d'éloigner les images en les tenant à bout de bras, et de "loucher" jusqu'à superposer l'image gauche avec l'image droite.

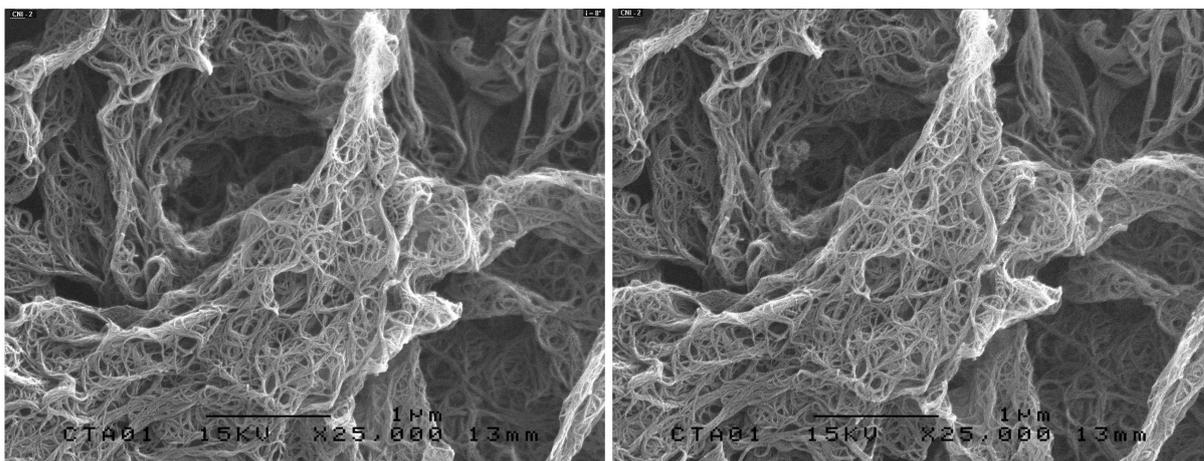


FIG. B.1: *Couple d'images stéréoscopiques de l'échantillon HiPCO-P.*

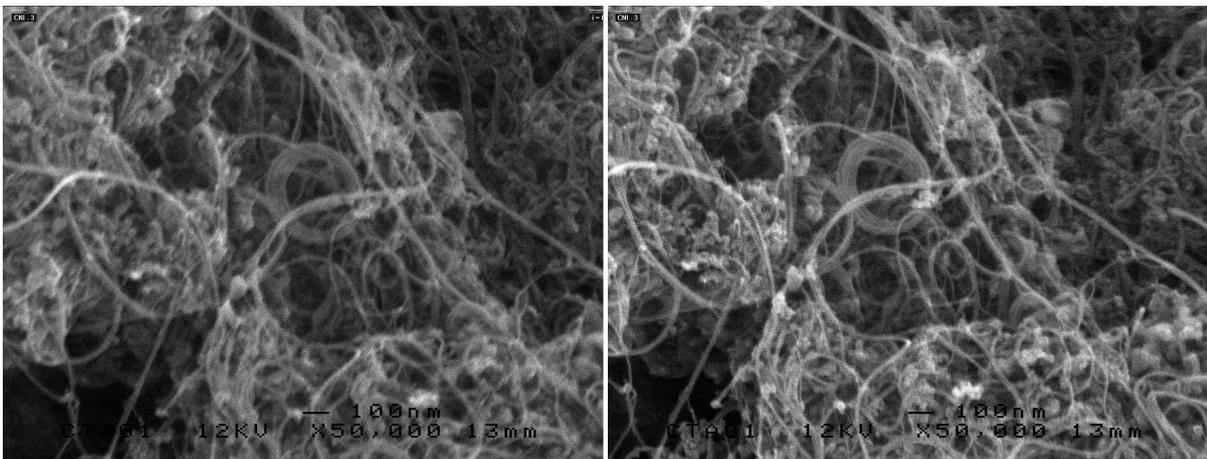


FIG. B.2: *Couple d'images stéréoscopiques de l'échantillon AL.*

Bibliographie

- [1] K. Eric Drexler. *Engines of Creation : The Coming Era of Nanotechnology*. Anchor Book, hardcover édition (1986). ISBN N° 0-385-19973-2.
- [2] P. Zhang, P.E. Lammet et V.H. Crespi. *Physical Review Letter*, **81** :5346 (1998).
- [3] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.K. Kiong, D.S. Bethune et M.J. Helen. *Nature*, **386** :377 (1997).
- [4] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng et M.S. Dresselhaus. *Science*, **286** :1127 (1999).
- [5] W.A. de Heer, A. Chatelain et D. Ugarte. *Science*, **270** :1179 (1995).
- [6] M.J. O’Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman et R.E. Smalley. *Science*, **297** :593–596 (2002).
- [7] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley et R.B. Weisman. *Science*, **298** :2361–2366 (2002).
- [8] E.B. Park, J.W. Shim, H.J. Choi et Y.W. Park. *Synthetic Metals*, **56** :3258 (1993).
- [9] M.T. Yin et M.L. Cohen. *Physical Review Letter*, **50** :2006 (1983).
- [10] Ian Flemmings. *Diamonds are forever* (réédition 2003). Adaptation au cinéma en 1971. N° ISBN : 0-14200-205-4.
- [11] V.I. Kasatochkin, V.V. Korshak, V.P. Kudryavtsev, A.M. Sladkov et I.E. Sterenberg. *Carbon*, **2** :70 (1973).
- [12] Daedulus. *New Scientist* (1966).
- [13] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl et R.E. Smalley. *Nature*, **318** :162 (1985).
- [14] Haddon (1993).
- [15] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos et D.R. Huffman. *Nature*, **347** :354 (1990).
- [16] L.T. Scott, M.M. Boorum, B.J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner et A. de Meijere. *Science*, **295** :1500 (2002).
- [17] R. Bacon. *J. Appl. Phys.*, **31** :283 (1960).
- [18] S. Iijima. *Nature*, **354** :56 (1991).
- [19] J.M. Benoit, J.P. Buisson, O. Chauvet, C. Godon et S. Lefrant. *Physical Review B*, **66** :073417–1/4 (2002).
- [20] O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez et S.H. Glarum. *Science*, **263** :1744 (1994).

BIBLIOGRAPHIE

- [21] S. Amelinckx, D. Bernaerts, X.B. Zhang, G. Van Tendeloo et J. Van Landuyt. *Science*, **267** :1334 (1995).
- [22] W. Ruland, A.K. Schaper, H. Hou et A. Greiner. *Carbon*, **41** :423 (2003).
- [23] D.S. Bethune, C.-H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, J. Vasquez et R. Beyers. *Nature*, **363** :605 (1993).
- [24] S. Iijima et T. Ichihashi. *Nature*, **363** :603 (1993).
- [25] N. Hamada, S. Sawada et A. Oshiyama. *Physical Review Letter*, **68** :1579 (1992).
- [26] B.I. Dunlap. *Physical Review B*, **46** :1933 (1992).
- [27] R. Saito, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press (1998). ISBN N° 1-86094-093-5.
- [28] M. Monthieux. *Carbon*, **40** :1809 (2002).
- [29] B.W. Smith, M. Monthieux et D.E. Luzzi. *Nature*, **396** :323 (1998).
- [30] D. Laplaze, P. Bernier, W.K. Mazer, G. Flamand, T. Guillard et A. Loiseau. *Carbon*, **36** (1998).
- [31] Laurent Alvarez. *Mécanisme de croissance et étude vibrationnelle par spectroscopie Raman des nanotubes de carbone produits par la méthode solaire*. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (2000).
- [32] M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon et J.G. Santiesteban. *Applied Physics Letter*, **62** :62 (1993).
- [33] W.K. Hsu, J.P. Hare, M. Terrones, H.W. Kroto et D.R.M. Walton. *Nature*, **377** :687 (1995).
- [34] Y.L. Li, Y.D. Yu et Y. Liang. *J. Mater. Res.*, **12** :1678 (1997).
- [35] J.B. Howard, K. Das Chowdhury et J.B. Vander Sande. *Nature*, **370** :603 (1994).
- [36] V.D. Blank, I.G. Gorlova, J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, A.B. Ormont, E.V. Polyakov, J. Sloan, D.N. Zakharov et S.G. Zybtssev. *Carbon*, **38** :1217 (2000).
- [37] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee et J.E. Fischer. *Nature*, **388** :756 (1997).
- [38] Catherine Journet. *La production de nanotubes de carbone*. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (1998).
- [39] [Http ://www.nanoledge.com](http://www.nanoledge.com).
- [40] [Http ://www.opus1.com/~mercorp](http://www.opus1.com/~mercorp).
- [41] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer et R.E. Smalley. *Science*, **273** :483 (1996).
- [42] W.K. Maser, E. Mu noz, A.M. Benito, M.T. Martínez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret et J.-L. Sauvajol. *Chemical Physics Letters*, **292** :587–593 (1998).
- [43] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith et R.E. Smalley. *CPL*, **313** :91–97 (1999).
- [44] [Http ://www.cnanotech.com](http://www.cnanotech.com).

- [45] Andreas Hirsch. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** :1853–1859 (2002).
- [46] J.E. Riggs, Z. Guo, D.L. Carroll et Y.-P. Sun. *J. Am. Chem. Soc.*, **122** :5879 (2000).
- [47] M.G.C. Kahn, S. Banerjee et S.S. Wong. *Nanoletters*, **2** :1215 (2002).
- [48] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelinov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert et R.E. Smalley. *Science*, **280** :1253 (1998).
- [49] Z. Gu, H. Peng, R.H. Hauge, R.E. Smalley et J.L. Margrave. *Nanoletters*, **2** :1009 (2002).
- [50] M. Holzinger, O. Vostrovsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss et F. Jellen. *Angew. Chem.*, **113** :4132 (2001).
- [51] R.J. Chen, Y. Zhang, D. Wang et H. Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **123** :3838–3839 (2001).
- [52] Y. Sun, S.R. Wilson et D.I. Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **123** :5348–5349 (2001).
- [53] J. Kong et H. Dai. *J. Phys. Chem. B*, **105** :2890–2893 (2001).
- [54] A. Star, J.F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E.W. Wong, X. Yang, S.-W. Chung et H. Choi and J.R. Heath. *Angew. Chem.*, **113** :1771–1775 (2001).
- [55] F. Ducastelle. Propriétés électroniques. Cours Ecole Nanotube Aussois (Mai 2003).
- [56] J.-C. Charlier. Propriétés électroniques des nanotubes de carbone. Cours Ecole Nanotube Aussois (Mai 2003).
- [57] Wildoer, Venerme, Rinzler, Smalley et Dekler. *Nature*, **391** :59 (1998).
- [58] M. Ouyang, J.-L. Huang, C.L. Cheung et C.M. Lieber. *Science*, **292** :702 (2001).
- [59] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley et R.B. Weisman. *Science*, **298** :2361–2366 (2002).
- [60] P. Delaney, H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie et M.L. Cohen. *Nature*, **391** :466 (1998).
- [61] P.J.F. Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures : New Materials for the Twenty-first Century*. Cambridge University Press, paperback édition (1999). ISBN N° 0-52100-533-7.
- [62] M. Heiblum et L.F. Eastman. *Scientific American*, **256(2)** :65 (1987).
- [63] M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour et R.E. Smalley. *Science*, **301** :1519 (2003).
- [64] P.G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess et R. Smalley. *Science*, **278** :100 (1997).
- [65] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel et Ph. Avouris. *Applied Physics Letter*, **73** :2447–2449 (1998).
- [66] J.A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J.C. Tsang, S. Heinze et J. Tersoff. *Science*, **300** :783–786 (2003).
- [67] H. Kataura, Y. Kumazowa, Y. Maniwa, I. Umezue, S. Suzuki, Y. Ohtsuka et Y. Achiba. *Synthetic Metals*, **103** :2555–2558 (1999).
- [68] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et M.S. Dresselhaus. *Applied Physics Letter*, **60** :263 (1992).
- [69] E. Richter et K.R. Subbaswamy. *Physical Review Letter*, **79** :2738 (1997).
- [70] Figure de J.P. Fluxench, GDPC, Montpellier.

BIBLIOGRAPHIE

- [71] J.-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost et L. Capes. *Physical Review Letter*, **90** :057404 (2003).
- [72] Jean-Sébastien Lauret. *Etude des propriétés optique des nanotubes de carbone*. Thèse de Doctorat, Université Paris VI (2003).
- [73] R.H. Xie et Q. Rao. *Chemical Physics Letters*, **313** :211 (1999).
- [74] V.I.A. Margulis. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **11** :3065–3074 (1999).
- [75] S. Wang, W. Huang, H. Yang, Q. Gong, Z. Shi, X. Zhou, D. Quiang et Z. Gu. *Chemical Physics Letters*, **320** :411 (2000).
- [76] C. Stanciu, R. Ehlich, V. Petrov, O. Steinkellner, J. Herrmann, I.V. Hertel, G.Y. Slepyan, A.A. Khutichinski, S.A. Maksimenko, F. Rotermund, E.E.B. Campbell et F. Rohmund. *Applied Physics Letter*, **81** :4064 (2002).
- [77] M.S. Arnold, J.E. Sharping, S.I. Stupp, P.Kuman et M.C. Hersam. *NanoLetters*, **3** :1549–1554 (2003).
- [78] J. Isnard. *Le Monde* (7 novembre 1998).
- [79] Marie-Pauline Massoure épouse Dariel. *Phototromatismes rétiniens liés aux lasers en milieu militaire : à propos de 13 cas*. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux II - Victor Segalen (2003).
- [80] T.H. Maiman. *Nature*, **187** :493 (1960).
- [81] Varioptic. Lens with variable focus (8 octobre 1997). Patent N° WO 99/18456.
- [82] Varioptic. Drop centering device (5 octobre 2000). Patent N° WO 00/58763.
- [83] International Electrotechnical Commission. Safety of laser products - part 1 : Equipment classification, requirements, end user's guide. (2001). Norme IEC 60825-1.
- [84] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, D.J. Hagan, M.J. Soileau et E.W. Van Stryland. *Optical Engineering*, **30** :1228–1235 (1991).
- [85] P.P. Banerjee, J.-J. Liu et R.M. Misra. *International Journal of Nonlinear Optical Physics*, **2** :631–642 (1993).
- [86] D. Wolfersberger, N. Fressengeas, J. Maufoy et G. Kugel. *Journal of Applied Physics*, **89** :2511–2515 (2001).
- [87] V. Joudrier, P. Bourdon, F. Hache et C. Flytzanis. *Applied Physics B*, **70** :105–109 (2000).
- [88] J.J. Yu, L.M. Wang, Q. Wang, M. Ng et L.P. Yu. *Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, **9** :289–296 (2000).
- [89] D.R. Coulter, V.M. Miskowski, J. Perry, T.H. Wei, E.W. Van Stryland et D.J. Hagan. Dans SPIE, éditeur, *Isolators and Limiters*, volume 1105, pages 42–51 (1989).
- [90] W.F. Sun, C.C. Byeon, C.M. Lawson, G.M. Gray et D.Y. Wang. *Applied Physics Letter*, **77** :1759–1761 (2000).
- [91] L.W. Tutt et A. Kost. *Nature*, **356** :225–226 (1992).
- [92] L.W. Tutt et T.F. Boggess. *Prog. Quant. Elect.*, **17** :299 (1993).
- [93] Y. Kojima, T. Matsuoka, H. Takahashi et T. Kurauchi. *Journal of Materials Science Letters*, **16** :2029–2031 (1997).

- [94] F. Bentivegna, M. Canva, P. Georges, A. Brun, F. Chaput, L. Malier et J.-P. Boilot. *Applied Physics Letter*, **62** :1721–1723 (1992).
- [95] I.C. Khoo, P. Zhou, R.R. Michael, R.G. Lindquist et R. Mansfield. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **25** :1755–1759 (1989).
- [96] G.S. He, G.C. Xu, P.N. Prasad, B.A. Reinhardt, J.C. Bhatt, R. McKellar et A.G. Dillard. *Optics Letters*, **20** :435–437 (1995).
- [97] P.-A. Chollet, V. Dumarchet, J.-M. Nunzi, P. Feneyrou et P. Baldek. *Nonlinear Optics*, **21** :299–308 (1999).
- [98] R. Anémian, J.-C. Mulatier, C. Andraud, Y. Morel, O. Stephan et P.L. Baldeck. *SPIE Proceedings*, **4797** :25–32 (2002).
- [99] E.H. Elandaloussi, C. Spangler, M. Casstevens, D. Kumar, J. Weibel, R. Burzynski, G.-S. He et P. Prasad. *MRS Proceedings*, **597** :334–339 (2000).
- [100] M. Drobizhev, A. Karotki, Y. Dzenis, M. Kruk, A. Rebane, Z. Suo et C.W. Spangler. *SPIE Proceedings*, **5211** :38–47 (2003).
- [101] O. Mongin, J. Brunel, L. Porrès et M. Blanchard-Desce. *Tetrahedron Letters*, **44** :2813–2816 (2003).
- [102] Rémi Anémian. *Ingénierie Moléculaire pour l'optimisation des effets liés à l'absorption à deux photons dans le visible*. Thèse de Doctorat, ENS Lyon (2001).
- [103] Lionel Ventelon. *Elaboration de molécules par l'absorption à deux photons : Vers des matériaux efficaces pour la limitation optique..* Thèse de Doctorat, Université Paris VI (2001).
- [104] K. Mansour, M.J. Soileau et E.W. Van Stryland. *Journal of the Optical Society of America B*, **9** :1100–1109 (1992).
- [105] L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier et F. Hache. *Chemical Physics Letters*, **307** :317–319 (1999).
- [106] X. Sun, Q. Yu, G.Q. Xu, T.S.A. Hor et W. Ji. *Applied Physics Letter*, **73** :3632–3634 (1998).
- [107] François Fougeanet. *Etude des mécanismes non linéaires dans des suspensions de particules de noir de carbone. Application à la limitation optique*. Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay (1998).
- [108] Laurent Vivien. *Etude des propriétés optique non linéaires des nanotubes de carbone pour la limitation optique*. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique (2001).
- [109] L. Vivien, D. Riehl, E. Anglaret et F. Hache. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **36** :680–686 (2000).
- [110] L. Vivien, J.F. Delouis, J.A. Delaire, D. Riehl, F. Hache et E. Anglaret. *Journal of the Optical Society of America B*, **19** :208–223 (2002).
- [111] J.-P. Eberhart. *Analyse structurale et chimique des Matériaux*. Dunod (1997). ISBN N° : 2-10-0033670.
- [112] S. Rols, R. Almairac, L. Henrard, E. Anglaret et J.-L. Sauvajol. *The European Physical Journal B*, **10** :263–270 (1999).

BIBLIOGRAPHIE

- [113] Stéphane Rols. *Structure et dynamique des nanotubes de carbone. Une étude par diffusion élastique et inélastique des neutrons*. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (2000).
- [114] E. Anglaret, S. Rols et J.-L. Sauvajol. *Physical Review Letter*, **21** :4780 (1998).
- [115] Ecole thématique du CNRS, éditeur. *Spectroscopie Raman en Chimie et Physique des Matériaux*. CNRS (1998).
- [116] D.A. Heller, P.W. Barone, J.P. Swanson, R.M. Mayrhofer et M.S. Strano. *Journal of Physical Chemistry B*, **108** :6905–6909 (2004).
- [117] S. Rols, A. Righi, L. Alvarez, E. Anglaret, R. Almairac, C. Journet, P. Bernier, J.L. Sauvajol, A.M. Benito, W.K. Maser, E. Munoz, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, A. Girard et J.C. Ameline. *The European Physical Journal B*, **18** :201 (2000).
- [118] S.D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, R. Saito et K. Kneipp. *Physical Review B*, **63** :155414 (2001).
- [119] K. Nakamura, M. Fujitsuka et M. Kitajima. *Physical Review B*, **41** :12260 (1990).
- [120] [Http ://www.nano-lab.com](http://www.nano-lab.com).
- [121] N. Izard, D. Riehl et E. Anglaret. Dans AIP Conference Proceedings, éditeur, *Molecular Nanostructures*, volume 685, pages 235–240 (2003).
- [122] Julie Gavillet. *Etude par microscopie électronique à transmission de la nucléation et de la croissance des nanotubes de carbone monofeuillets*. Thèse de Doctorat, Université Paris Sud / Université Montpellier II (2001).
- [123] A. Kukovecz, Ch. Kramberger, V. Georgakilas, M. Prato et H. Kuzmany. *The European Physical Journal B*, **28** :223–230 (2002).
- [124] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier et P. Poulin. *Science*, **290** :1331 (2000).
- [125] M. Maugey S. Badaire, P. Poulin et C. Zakri. Publication acceptée à Langmuir.
- [126] A.M. Rao, J. Chen, E. Richter, U. Schlecht, P.C. Eklund, R.C. Haddon, U.D. Venkateswaran, Y.K. Kwon et D. Tomanek. *Physical Review Letter*, **86** :3895 (2001).
- [127] S. Lebedekin, F. Henrich, T. Skipa et M.M. Kappes. *J. Phys. Chem. B*, **107** :1949 (2003).
- [128] A. Kukovecz, C. Kramberger, M. Holzinger, H. Kuzmany, J. Schalko, M. Mannsberger et A. Hirsch. *J. Phys. Chem. B*, **106** :6374 (2002).
- [129] U.D. Venkateswaran, A.M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R.E. Smalley et P.C. Eklund. *Physical Review B*, **59** :10928 (1999).
- [130] J. Sandler, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, M.P. Halsall, M.A. Montes-Moran, C.A. Cooper et R.J. Young. *Physical Review B*, **67** :035417 (2003).
- [131] J.R. Wood et H.D. Wagner. *Applied Physics Letter*, **76** :2883 (2000).
- [132] J.R. Wood, Q. Zhao, M.D. Frogley, E.R. Meurs, A.D. Prins, T. Peijs, D.J. Dunstan et H.D. Wagner. *Physical Review B*, **62** :7571 (2000).
- [133] L. Henrard, V.N. Popov et A. Rubbio. *Physical Review B*, **64** :205403 (2001).
- [134] S. Reich, C. Thomsen et P. Ordejon. *Physical Review B*, **65** :155411 (2002).

-
- [135] N. Bendiab, E. Anglaret, J.L. Bantignies, A. Zahab, J.L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis et S. Lefrant. *Physical Review B*, **64** :245424 (2001).
- [136] N. Bendiab, L. Spina, A. Zahab, P. Poncharal, C. Marliere, J.L. Bantignies, E. Anglaret et J.L. Sauvajol. *Physical Review B*, **63** :153407 (2001).
- [137] J.L. Sauvajol, N. Bendiab, E. Anglaret et P. Petit. *CRAS*. Sous presse.
- [138] D. Riehl et F. Fougéanet. *Nonlinear Optics*, **21** :391 (1999).
- [139] N. IZARD, C. Ménard, D. Riehl, E. Doris, C. Mioskowski et E. Anglaret. *Chemical Physics Letters*, **391** :124–128 (2004).
- [140] D. Riehl, N. IZARD, L. Vivien, E. Anglaret, E. Doris, C. Menard, C. Mioskowski, L. Porres, O. Mongin, M. Charlot, M. Blanchard-Desce, R. Anémian, J.-C. Mulatier, C. Barsu et C. Andraud. Dans SPIE, éditeur, *Nonlinear optical transmission and Multiphoton process in Organics*, volume 5211, page 124 (2003).
- [141] F. Fougéanet et D. Riehl. *Nonlinear Optics*, **21** :435 (1999).

NANOTUBES DE CARBONE : SYSTÈMES POUR LA LIMITATION OPTIQUE

RESUMÉ : Ce travail de thèse s'intéresse à la préparation et à l'étude de systèmes limiteurs optiques avec des suspensions de nanotubes de carbone. Divers échantillons de nanotubes, sous forme de poudres et de suspensions, ont été caractérisés avec soin par différentes techniques spectroscopiques. Une étude Raman complète a en particulier été menée. Un décalage systématique des pics RBM vers les hautes fréquences est mis en évidence lors de la mise en suspension. Ce décalage est attribué à une modification des interactions nanotubes-environnement.

L'étude des propriétés de limitation optique des suspensions de nanotubes constitue le coeur de ce travail de thèse. Nous avons étudié l'influence de la structure des nano-objets sur les performances de limitation optique, démontrant l'importance du diamètre des nano-objets, ainsi que l'effet de la structure électronique des nanotubes. Nous avons amélioré les performances des suspensions en proposant et validant un nouveau concept : la combinaison de deux matériaux non-linéaires, nanotubes et absorbeurs à deux photons au sein de la même cellule. Le système ainsi conçu présente des propriétés de limitation optique large bande, spectrale et temporelle, fortement améliorées dans le régime nanoseconde, se rapprochant des performances requises pour une application opérationnelle.

MOTS-CLÉS : Nanotube, Carbone, Limitation optique, Diffusion non linéaire, Optique non linéaire, Spectroscopie, Raman, Nanotubes individualisés.

CARBON NANOTUBES : SYSTEMS FOR OPTICAL LIMITING

ABSTRACT : This work is devoted to the preparation and study of optical limiting systems with carbon nanotubes suspensions. Various nanotubes samples, in the shape of powder or suspensions, were meticulously characterized by different spectroscopic techniques. In particular, a complete Raman study was performed. A systematic up-shift of RBM peaks was observed when setting in suspension. This upshift is assigned to a modification of nanotubes-surroundings interactions. The study of nanotubes suspensions optical limiting property is the main work of this thesis. We studied the influence of nano-object structure onto optical limiting performances, thus demonstrating the importance of nano-object diameter. We also studied the nanotube electronic structure effect. We improved suspensions performances with a new concept : combination of two nonlinear materials, nanotubes and two photon absorbers in the same cell. This system presents spectral and temporal broadband optical limiting efficiency, strongly enhanced in nanosecond regime, thus approaching performances levels required for operational application.

KEYWORDS : Nanotube, Carbon, Optical limiting, Non linear scattering, Non linear optic, Spectroscopy, Raman, Individual nanotubes.

DISCIPLINE : Milieux denses et matériaux

LABORATOIRE DE RATTACHEMENT :

Groupe de Dynamique des Phases Condensées
cc 026, Université Montpellier II
34095 Montpellier Cedex 05