



MASTER SCIENCE DE LA MATIÈRE
École Normale Supérieure de Lyon
Université Claude Bernard Lyon I

Stage 2010–2011
CANAL Romain
M2 Physique

Étude sous pression de nanotubes de carbone remplis d'eau

Résumé : *L'étude par spectroscopie Raman de nanotubes de carbone remplis ou non d'eau a permis de dégager des comportements spécifiques aux tubes remplis et suggère l'existence d'une transition de phase pour l'eau confinée dans les tubes.*

Mots clefs : *Nanotubes de carbone, Spectroscopie Raman, Cellule à enclumes de diamant, eau*

Stage encadré par :

Denis MACHON

denis.machon@univ-lyon1.fr

tél. (+33) 4 72 44 83 43

Alfonso SAN MIGUEL

alfonso.san.miguel@univ-lyon1.fr

tél. (+33) 4 72 44 80 57

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

Université Claude Bernard Lyon 1 et CNRS

Domaine Scientifique de la Doua, Bâtiment Léon Brillouin

43 Boulevard du 11 Novembre 1918

F 69622 VILLEURBANNE FRANCE

<http://www-lpmcn.univ-lyon1.fr/site/>



Avril-Juillet 2011

Table des matières

Introduction	1
1 Nanotubes de carbone et spectroscopie Raman	2
1.1 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone	2
1.2 Spectroscopie Raman	3
1.2.1 Principe physique	3
1.2.2 Spectre Raman d'un nanotube.	4
2 Protocoles expérimentaux	7
2.1 Cellule à enclumes de diamant	7
2.2 Échantillons	9
3 Résultats et discussion	10
3.1 Vue d'ensemble des expériences	10
3.2 Évolution des RBM avec la pression	11
3.3 Évolution des TM avec la pression	13
Conclusion	16
Bibliographie	17

Introduction

Les nanotubes de carbone sont un objet de recherche important depuis plusieurs années de part leurs nombreuses propriétés. Matériau nanométrique, pouvant être métallique ou semi conducteur, il est de plus très résistant mécaniquement tout en pouvant se déformer – en allant jusqu'à l'effondrement – et reprendre sa forme d'origine.

Ayant une structure creuse, les nanotubes peuvent être remplis par de nombreux types de matériaux, comme des fullerènes [1] ou de l'eau pour les échantillons étudiés dans le présent travail. La présence d'eau dans les tubes a été prouvée expérimentalement [2] [3] par un décalage du signal Raman. Les nanotubes remplis d'eau présentent encore d'autres particularités intéressantes : l'écoulement s'y fait de manière très rapide, plusieurs ordres de grandeur au-dessus de ce que les lois macroscopiques de viscosité prévoient [4]. Un système de filtrage extrêmement fin et efficace pourrait ainsi être envisagé. Couplée aux caractéristiques électroniques des tubes, la présence d'eau pourrait ouvrir la voie à différents mécanismes électro-fluidiques de taille nanométrique tels des pompes et des valves.

Une étude en température a montré que l'eau pouvait geler dans les nanotubes pour former un nanotube de glace pouvant lui aussi se remplir d'eau [5]. Notre étude sous pression de ces nanotubes remplis d'eau s'inscrit dans une démarche de caractérisation de ce système, afin de préciser l'influence de la présence d'eau sur le comportement du tube ainsi que des comportements de l'eau spécifiques au confinement.

On commencera dans ce rapport par discuter rapidement des aspects théoriques des nanotubes et de la spectroscopie Raman avant de parler des protocoles expérimentaux et de finir par les résultats obtenus.

Chapitre 1

Nanotubes de carbone et spectroscopie Raman

1.1 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone

Un nanotube de carbone peut se voir comme une feuille de graphène roulée pour former un tube, le graphène étant un réseau à deux dimensions exclusivement formé d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal (comme sur la figure 1a).

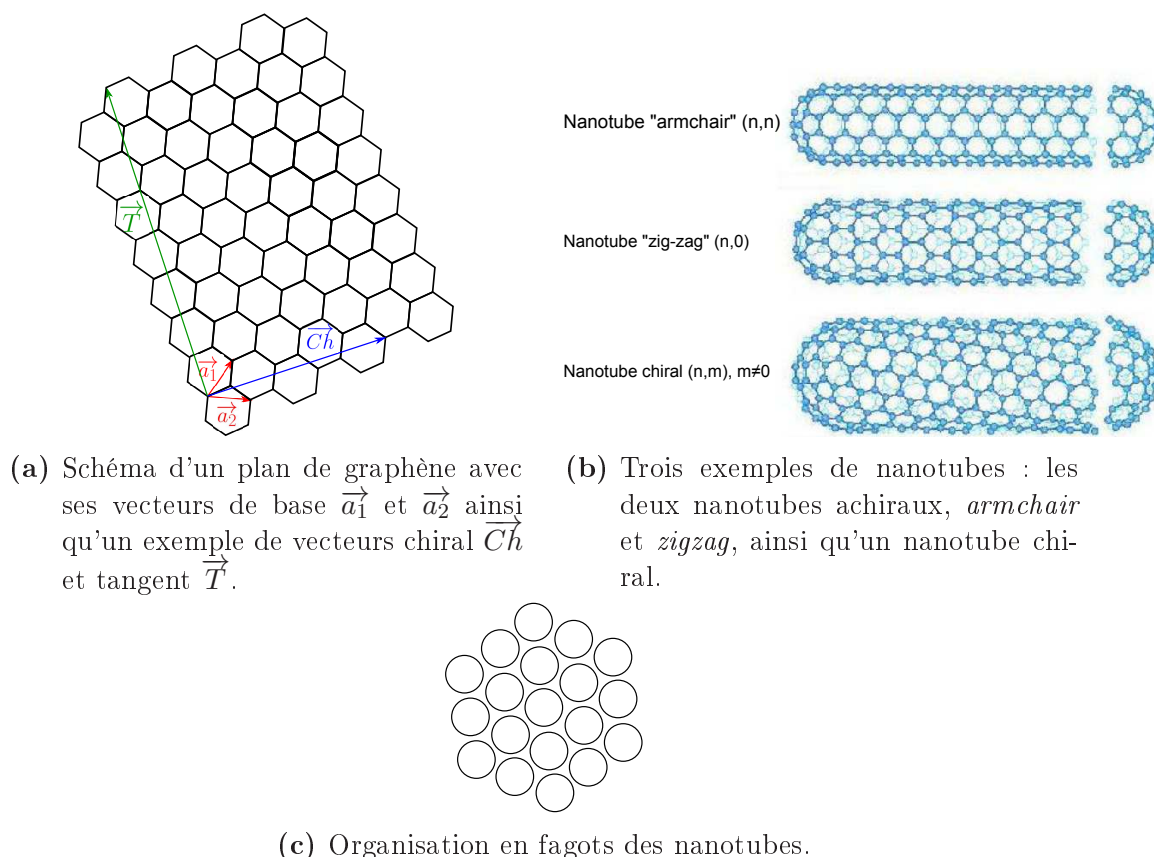


FIGURE 1 – Organisation des nanotubes

Les extrémités des nanotubes peuvent être soit ouvertes soit fermées par des demi-fullerènes. Synthétisés par arc électrique ou ablation laser à partir de graphite, ou par décomposition

catalytique, les nanotubes s'organisent en fagots de quelques dizaines de tubes (figure 1c). Plusieurs types de tubes sont possibles : les plus simples n'ont qu'une paroi mais il est possible de synthétiser des nanotubes multi-parois où les tubes sont enchâssés les uns dans les autres.

Les propriétés électroniques des nanotubes découlent de celles du graphène et de la façon dont l'enroulement a lieu [6]. En effet, cet enroulement est entièrement déterminé par le vecteur chiralité \vec{Ch} reliant deux atomes du plan de graphène qui seront superposés une fois le tube formé. Ce vecteur doit donc se décomposer sur la base \vec{a}_1, \vec{a}_2 du réseau de graphène selon

$$\vec{Ch} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

où n et m sont des entiers. Ces deux nombres déterminent donc la chiralité du nanotube, les tubes tels que $n = m$ sont dits tubes *armchair*, ceux où $m=0$ sont dits *zigzag*. Ces deux types de tubes sont achiraux, les autres sont chiraux. Trois exemples de tubes sont représentés sur la figure 1b. La chiralité est indexée par ces mêmes deux nombres – nanotube (n, m) – et contrôle le diamètre ainsi que le caractère métallique ou semi-conducteur du nanotube : les tubes tels que $n - m$ est multiple de 3 sont métalliques, les autres sont semi-conducteurs.

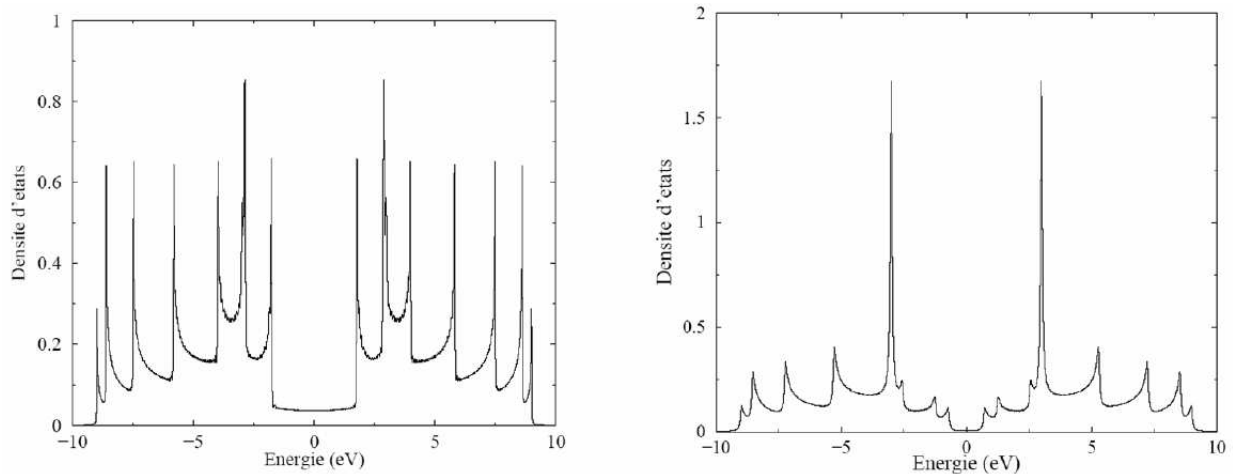


FIGURE 2 – Exemples de densités d'états électroniques pour un nanotube métallique, à gauche, et semi-conducteur, à droite. Les pics marqués sont les singularités de van Hove.

Cette chiralité permet aussi, à partir de la densité d'états électroniques du graphène, de déterminer celle des nanotubes, par la technique de repliement de zone [6]. Quel que soit le type de nanotube, cette densité d'états présente des pics marqués, les singularités de van Hove (figure 2). Dues au caractère quasi-unidimensionnel des tubes, leur présence joue un rôle important dans la résonance de la spectroscopie Raman.

1.2 Spectroscopie Raman

1.2.1 Principe physique

La spectroscopie Raman repose sur un processus de diffusion inélastique faisant intervenir les modes de vibration – phonons – du matériau. En analysant la lumière diffusée par un matériau éclairé par un laser excitateur, on récupère la raie excitatrice – diffusion Rayleigh

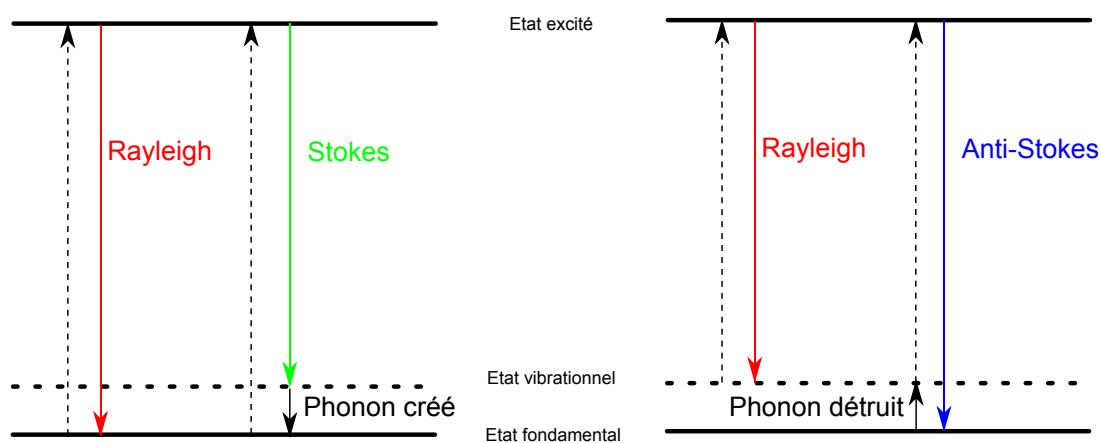


FIGURE 3 – Schéma de principe de la spectroscopie Raman. Le photon excitateur, en pointillés, peut soit créer un phonon et l'on récupère une raie de moindre énergie, la raie Stokes, soit détruire un phonon et l'on récupère une raie d'énergie supérieure, la raie anti-Stokes.

– ainsi que d'autres raies situées de part et d'autre, en longueur d'onde, de la Rayleigh, de manière symétrique : les raies Raman.

Les raies Raman d'énergie inférieure à la Rayleigh correspondent à la création d'un phonon, elles sont appelées raies Stokes. Réciproquement, les raies Raman d'énergie supérieure à la Rayleigh correspondent à la destruction d'un phonon et sont appelées raies anti-Stokes (figure 3). Les raies Stokes sont généralement plus intenses que les raies anti-Stokes puisqu'il est plus probable de créer une vibration que de la détruire, peu de phonons étant excités à température ambiante. La différence d'énergie entre une raie Raman et la raie Rayleigh correspond exactement à l'énergie du phonon considéré.

Afin d'avoir une meilleure lisibilité du spectre vis-à-vis des modes de vibration du matériau, le spectre Raman est centré sur la raie Rayleigh (déplacement Raman nul) et l'axe du déplacement Raman inversé. Ainsi, on ne considère que les raies Stokes, plus intenses, et un déplacement Raman croissant correspond directement à un mode de vibration d'énergie croissante. Les déplacements Raman sont traditionnellement notés en cm^{-1} .

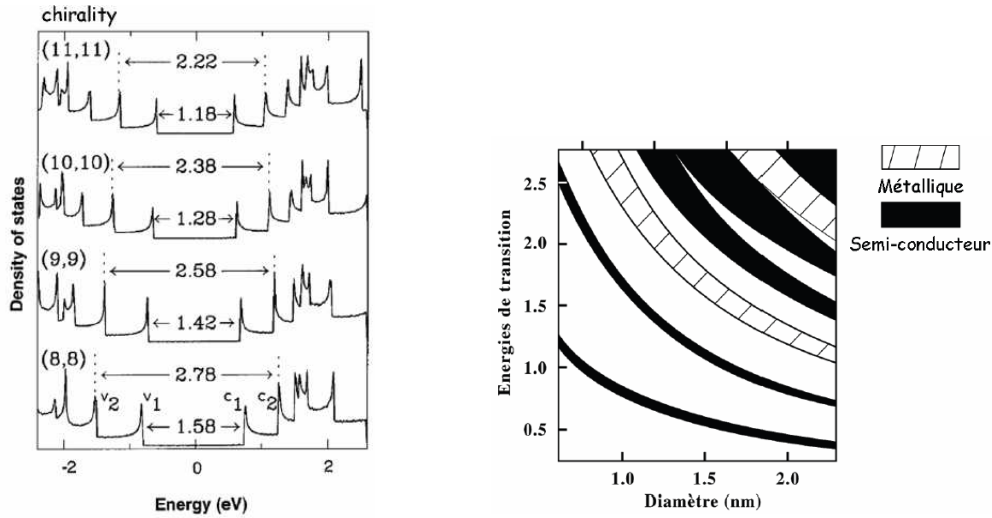
En simplifiant, le laser incident excite un électron du matériau vers un niveau virtuel qui se désexcite ensuite vers son niveau initial, à un niveau vibrationnel près (plus élevé pour les raies Stokes, moins élevé pour les anti Stokes). Le processus Raman est généralement de faible intensité, cependant, lorsque le niveau vers lequel le laser incident excite l'électron existe vraiment, le phénomène devient résonnant et l'intensité des raies augmente considérablement.

1.2.2 Spectre Raman d'un nanotube.

La structure électronique des nanotubes avec ses singularités de van Hove permet d'obtenir un effet Raman résonnant lorsque l'énergie incidente correspond à l'écart entre une singularité de la bande de valence et une de la bande de conduction. Les densités d'états de la figure 4a présentent les premières transitions optiques autorisées pour plusieurs chiralités de nanotubes, ainsi que les énergies correspondantes.

Comme l'écart entre singularités de van Hove dépend de la chiralité du nanotube, il est possible de connaître, en fonction de la longueur d'onde incidente, quel type de tube est résonnant et donc observé. Le diagramme de Kataura (figure 4b) permet, connaissant l'énergie de l'onde incidente, de déterminer la plage (ou les plages) de diamètres de tubes résonnants, voire, si

le diamètre est connu, de connaître le caractère métallique ou semi conducteur des tubes en résonance.



- (a) Les énergies des premières transitions optiques autorisées entre singularités de van Hove sont représentées pour des nanotubes de différentes chiralités. Les transitions optiques ne sont autorisées qu'entre singularités de van Hove symétriques
- (b) Le diagramme de Kataura permet de connaître le lien entre l'énergie du photon incident et le type de tube résonnant, c.à.d. son caractère métallique ou semi-conducteur, ainsi que les diamètres possibles.

FIGURE 4 – Transitions entre singularités de van Hove et leur représentation en fonction du diamètre des tubes dans le diagramme de Kataura.

Le spectre Raman des nanotubes présente plusieurs zones caractéristiques (figure 5).

- **RBM** : Autour de 200 cm^{-1} se trouvent les modes radiaux de respiration (Radial Breathing Mode ou RBM, en anglais) dont la fréquence d'oscillation est directement liée au diamètre d du tube, en première approximation selon la relation $\omega_{\text{RBM}} = C/d$, où C est une constante estimée entre 218 et $248 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$. Les RBM ont permis de fournir une première preuve de la présence d'eau dans les nanotubes, en effet lorsque l'eau est présente dans les tubes les RBM ont un déplacement Raman légèrement plus important de quelques cm^{-1} .
- **TM** : Les modes transverses (Transversal Modes ou TM en anglais) sont les modes de vibration des atomes dans le plan de la feuille de graphène qui "forme" le tube. Ils sont relativement intenses et se situent à des fréquences de l'ordre de 1590 cm^{-1} . Le déplacement de ces modes avec la pression permet de visualiser l'effondrement du nanotube, c'est à dire lorsqu'il perd sa forme de tube et s'aplatit.
- **Bande D** : Cette bande située vers 1350 cm^{-1} est caractéristique des défauts dans les tubes et autres impuretés graphitiques présentes depuis la synthèse. Ce mode est particulièrement difficile à voir dans une cellule à enclumes de diamants étant donné que le diamant possède un mode très intense à une fréquence proche.

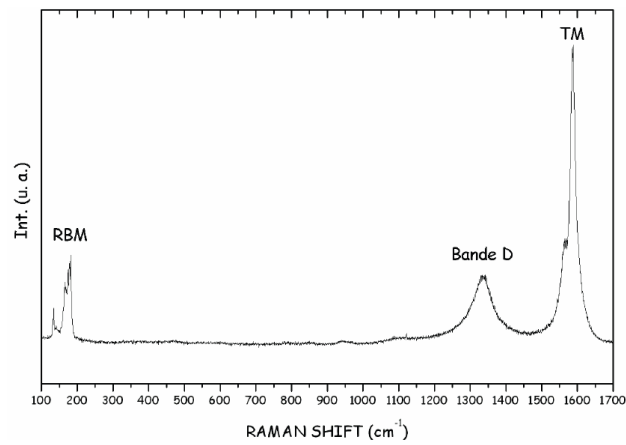


FIGURE 5 – Exemple de spectre Raman d'un nanotube. On voit les trois types de signaux caractéristiques, RBM vers 200 cm^{-1} , TM vers 1590 cm^{-1} et la bande D vers 1350 cm^{-1} .

Chapitre 2

Protocoles expérimentaux

2.1 Cellule à enclumes de diamant

Afin d'étudier les échantillons sous pression, ceux-ci sont placés dans une cellule à enclumes de diamant (CED) (schéma en figure 6). Une telle cellule se compose de deux diamants se faisant face par une petite surface plane (la tablette), l'un d'entre eux relié au corps fixe de la cellule, le second au piston mobile. Entre ces diamants est placé un joint métallique percé : le trou servant de chambre de compression et le reste du joint empêchant les diamants de venir se briser l'un contre l'autre. Enfin, le capot se visse sur le corps de la cellule et sa membrane pneumatique pousse le piston en transmettant la pression d'hélium du gonfleur. Ce dernier est un dispositif muni d'une bouteille d'hélium sous pression, d'un détendeur, de vannes et d'un capteur de pression permettant de contrôler assez finement la pression communiquée à la cellule. Les deux "fenêtres", de part et d'autre de la cellule, permettent de laisser passer le faisceau laser à travers les diamants vers l'échantillon.

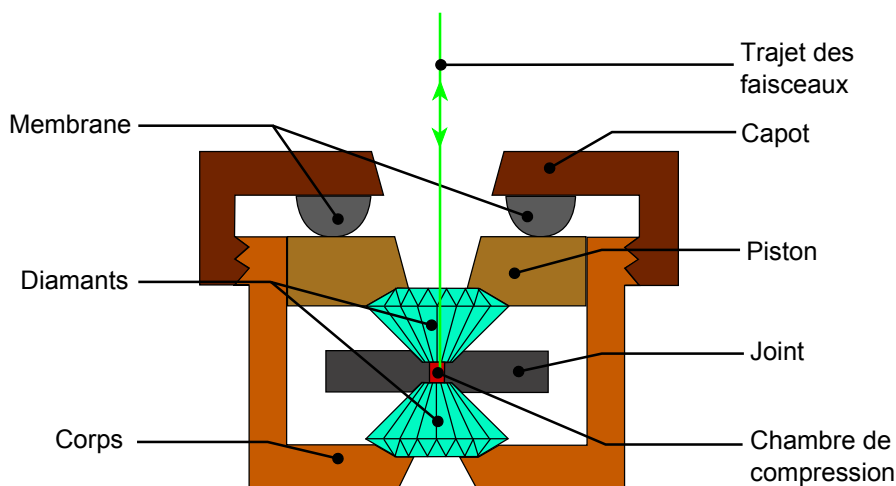


FIGURE 6 – Schéma d'une cellule à enclumes de diamants

Les dimensions des faces des diamants qui coincent le joint conditionnent directement la pression maximale raisonnable atteignable : plus le diamètre de la face est faible plus cette pression est élevée. La cellule utilisée a des tablettes de $250 \mu\text{m}$, et le trou dans le joint a un diamètre de $125 \mu\text{m}$ pour une profondeur d'environ $45 \mu\text{m}$. Ces dimensions permettent d'atteindre des pressions de l'ordre de plusieurs dizaines de gigapascals (GPa), mais les déformations du joint lors des cycles en pression et le fait que les diamants étaient légèrement ébréchés ont limité la

pression maximale à environ 16 GPa.

La préparation du joint se fait en deux étapes. La première est l'indentation qui consiste à monter la cellule en pression afin de marquer l'empreinte des diamants dans le joint, tout en l'affinant et le durcissant (écrouissage). Le trou est ensuite percé par électro-érosion au centre de la marque laissée par les diamants. La qualité de l'indentation et du perçage est importante afin d'éviter que, lorsque l'on montera en pression, le joint ne se referme – ce qui empêche les mesures – ou qu'il ne s'ouvre – ce qui risque de mettre les diamants en contact et de les briser.

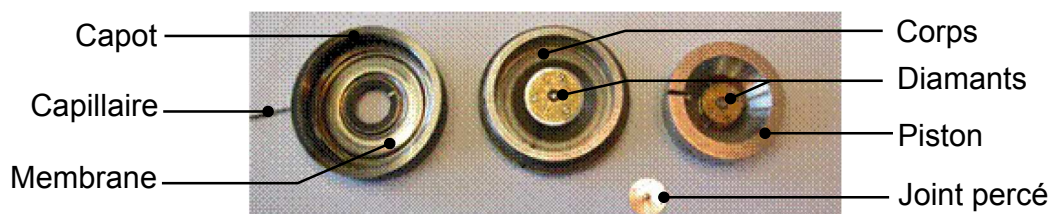


FIGURE 7 – Photo de la cellule à enclumes de diamants utilisée, démontée, ainsi que d'un joint.

Pour charger la cellule, on fixe le joint sur le diamant du corps de la cellule avec de la patafix, et on ferme la cellule afin que le joint reprenne la place qu'il avait lors de l'indentation. On ouvre la cellule et dépose l'échantillon dans le trou du joint puis éventuellement un milieu transmetteur de pression qui permet d'avoir une bonne hydrostaticité dans la chambre de compression. Certains des échantillons utilisés dans le stage étant des solutions, elles ont été déposées telles quelles ; alors que pour les poudres on a ajouté de l'huile de paraffine en tant que milieu transmetteur. Cependant, si la pression de la membrane est connue grâce au gonfleur il n'en est pas de même pour la pression dans la chambre de compression. Pour y avoir accès, on ajoute un grain de rubis : la fluorescence du rubis dépendant de manière connue de la pression, on peut connaître la pression dans la cellule en suivant le déplacement en longueur d'onde de cette fluorescence. Le rubis est déposé au centre de la tablette du diamant du piston, puis la cellule est refermée.

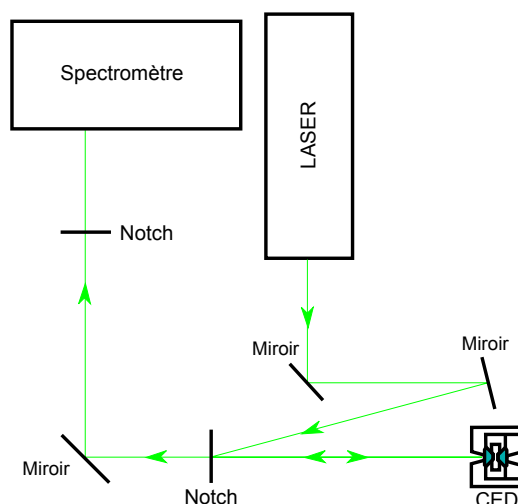


FIGURE 8 – Schéma du banc Raman. Les filtres notch transmettent tout le rayonnement excepté une fine bande autour de la longueur d'onde du laser et permettent de n'avoir au spectromètre que le signal Raman.

Le banc Raman est représenté sur la figure 8 : le faisceau laser de longueur d'onde 514,5 nm

est dirigé vers un filtre notch (qui réfléchit sur une étroite bande autour de 514,5 nm mais transmet les autres rayonnements) qui réfléchit le faisceau dans la CED. Le signal Raman ainsi que la Rayleigh sont réfléchis en sens inverse vers ce même notch qui ne transmettra que les raies Raman, de longueurs d'onde différentes du laser. Le signal est alors dirigé vers un second notch afin de filtrer encore plus la Rayleigh avant d'atteindre le spectromètre.

2.2 Échantillons

Les nanotubes nous ont été fournis par Sofie Cambré du laboratoire ECMP (Experimental Condensed Matter Physics) de l'université d'Antwerp, ce sont des nanotubes mono-parois synthétisés par arc électrique par la société Nanoledge, de diamètre environ 1,4 nm.

Quatre types d'échantillons ont été reçus : le premier est constitué des nanotubes tels qu'issus de la synthèse, ils sont globalement fermés, c'est à dire sans trous même si entre 20 et 40% des tubes sont estimés ouverts. Les nanotubes du second échantillon ont eux subi un processus de purification chimique qui, en plus de débarrasser l'échantillon d'éventuels résidus graphitiques issus de la synthèse, a aussi pour effet – ici recherché – d'introduire des défauts, des "trous", dans la structure des tubes : ces tubes-ci sont qualifiés d'ouverts et le taux d'ouverture atteint les 100%.

Les deux autres échantillons reprennent les précédents pour les mettre en solution aqueuse : l'ajout d'un surfactant ainsi qu'une centrifugation permettent d'individualiser les tubes [7], même si pour ces échantillons la centrifugation était faible et des fagots ont donc été conservés. Ainsi les tubes ouverts se remplissent d'eau, les fermés restent vides. Une preuve de la présence d'eau dans les tubes a été apportée par Wenseleers et al. [2] [3] : les modes RBM des tubes remplis d'eau ont un déplacement Raman légèrement plus important (de l'ordre de quelques cm^{-1}) et ce jusqu'à des diamètres aussi petits que 0,5 nm [3].

Ces échantillons en solution, peuvent être séchés à l'air libre, afin de remplacer la solution par de l'huile de paraffine, lors du chargement, tout en conservant le caractère vide ou rempli d'eau des tubes.

Au final, 5 échantillons ont été utilisés pour effectuer les cycles en pressions :

1. **Nanotubes ouverts en solution** : ces nanotubes en solution sont remplis d'eau, la solution contient du surfactant et l'échantillon est chargé sans milieu transmetteur de pression (la solution telle quelle).
2. **Nanotubes ouverts séchés** : il s'agit des nanotubes précédents séchés, toujours remplis d'eau avec présence éventuelle de surfactant autour des tubes, et sont cette fois chargés avec de l'huile de paraffine.
3. **Nanotubes ouverts en poudre** : il s'agit des nanotubes ouverts avant mise en solution, ces tubes sont vides, il n'y a pas de surfactant et ils sont chargés, ici aussi, avec la paraffine.
4. **Nanotubes fermés en poudre** : ils sont identiques aux précédents si ce n'est que les tubes sont fermés. Ils sont donc vides, sans surfactant et chargés avec la paraffine.
5. **Nanotubes fermés en solution** : ceux-ci sont en solution mais vides, entourés de surfactant et chargés sans milieu transmetteur (la solution telle quelle).

Un sixième chargement était possible – les nanotubes fermés séchés – mais malgré plusieurs tentatives le signal Raman était beaucoup trop faible pour être exploitable.

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1 Vue d'ensemble des expériences

Pour chaque échantillon, les paramètres des cycles en pression effectués ainsi que quelques résultats sur les pressions remarquables et les pentes du déplacement des modes RBM sont résumés dans le tableau 9.

Échantillon	Ouverts Solution		Ouverts séchés	Ouverts poudre	Fermés solution		Fermés poudre	
Remplis d'eau	✓		✓	×	×		×	
Environnement extérieur	H ₂ O, surfactant		surfactant, paraffine	paraffine	H ₂ O, surfactant		paraffine	
P_{\max}	14,5 GPa	13,6 GPa	14,9 GPa	16,6 GPa	15,8 GPa	17,0 GPa	16,2 GPa	14,3 GPa
$P_{\text{extinctionRBM}}$	10,6 GPa	11,5 GPa	9,9 GPa	6,3 GPa	Non exploitables	Non exploitables	4,1 GPa	3,3 GPa
Pente RBM ($P \lesssim 3$ GPa) ($\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$)	$9,5 \pm 0,8$	$8,2 \pm 0,5$	$9,1 \pm 0,4$	$7,9 \pm 0,9$	-	-	Non alignés	$7,0 \pm 0,3$
$P_{\text{effondrement}}$	~ 11 GPa	~ 11 GPa	~ 12 GPa	~ 13 GPa	~ 13 GPa	~ 13 GPa	~ 12 GPa	-

FIGURE 9 – Tableau résumant les différents cycles en pression effectués ainsi que quelques résultats sur les signaux Raman : la présence d'eau dans les échantillons, leur environnement extérieur, la pression maximale atteinte lors du cycle, la pression de disparition des RBM, la pente de leur déplacement en fonction de la pression et la pression d'effondrement des tubes.

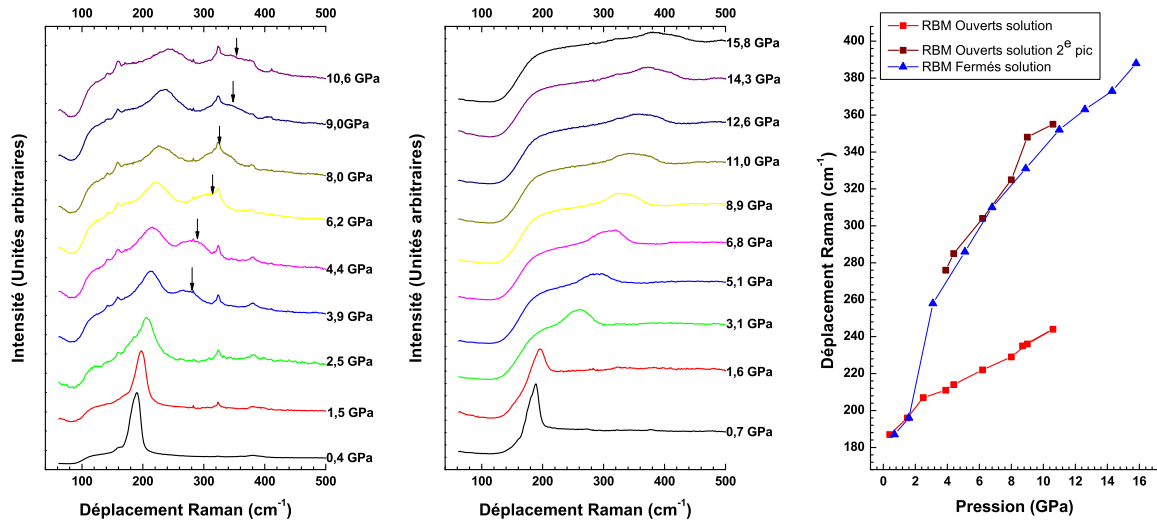
Quelques précisions sont à apporter sur ce tableau. Tout d'abord, bien que l'on observe de grandes disparités dans la pression de disparition des RBM, il faut noter que les RBM étant un signal faible, sa limite de détection dépend fortement de l'intensité du signal émis par l'échantillon. En effet, le premier échantillon – nanotubes ouverts en solution – ainsi que, dans une moindre mesure, les nanotubes ouverts séchés émettaient un signal bien plus important que les autres échantillons, probablement à cause d'une résonance.

Cette différence dans l'intensité du signal est en partie à l'origine du fait que les RBM des tubes fermés en solution n'ont pas été exploitables, l'autre cause étant qu'à compter d'environ 3 GPa un signal plus important apparaît et les masque, ce qui a laissé peu de points exploitables. L'origine probable de ce signal est discutée dans la partie suivante.

En ce qui concerne les tubes fermés en poudre, les RBM présentent une évolution étrange sur le premier cycle effectué – courbe au lieu d'une droite – imputable ici aussi au faible signal. Les modes TM quant à eux ont vu un changement de profil sur les derniers points, lors du second cycle cette fois, ce qui, à cause de leur faible fiabilité, a empêché de visualiser l'effondrement.

3.2 Évolution des RBM avec la pression

Les premiers cycles en pression effectués l'ont été sur les deux échantillons en solution et l'étude de leurs modes RBM a permis de dégager de premières conclusions sur les échantillons.



(a) Spectres en pression des modes RBM des nanotubes ouverts en solution lors du premier cycle en pression. La flèche indique le deuxième pic mentionné sur la figure 10c.
 (b) Spectres en pression des modes RBM des nanotubes fermés en solution lors du premier cycle en pression. À partir de 3 GPa le mode observé n'est plus un mode RBM des tubes.
 (c) Évolution des modes RBM en fonction de la pression des nanotubes ouverts et fermés en solution.

FIGURE 10 – Modes radiaux des nanotubes en solution pour les premiers cycles en pression effectués. Les spectres ont été normalisés pour avoir la même extension verticale et translatés verticalement.

Sur la figure 10, sont représentés les différents spectres mesurés (figures 10a et 10b) ainsi que l'évolution de leur position en fonction de la pression (figure 10c). Pour tous les spectres, la position des pics a été déterminée par pointage du maximum, méthode qui reste souvent la plus fiable [8]. Pour des questions de visibilité, les spectres ont été normalisés pour avoir la même extension verticale puis translatés verticalement.

Conformément à ce qui est attendu les modes RBM présentent des déplacements Raman plus importants avec la pression et perdent en amplitude, cependant le fort déplacement observé chez les nanotubes fermés vers 3 GPa est surprenant. De plus, un deuxième pic observé chez les tubes ouverts suit un déplacement en pression très proche du pic des fermés. Trois hypothèses peuvent être proposées à ce niveau :

- L'échantillon "nanotubes ouverts" présente en quantité non négligeable des nanotubes fermés, d'où la présence des deux signaux. Ceci serait surprenant, les tubes étant a priori tous ouverts.
- Les nanotubes de l'échantillon ouverts sont bien tous ouverts mais ne se sont pas tous remplis et ont donc un signal commun avec les nanotubes fermés vides.
- Ce deuxième pic sur les ouverts ainsi que le pic sur les fermés après 3 GPa, sont en fait dus à la solution accompagnant les tubes.

Pour tester ces hypothèses, un cycle en pression sur les tubes ouverts séchés a été réalisé, la seule différence avec les ouverts en solution étant l'environnement extérieur, où eau et surfactant ont été remplacés par l'huile de paraffine. Les spectres se trouvent sur la figure 11.

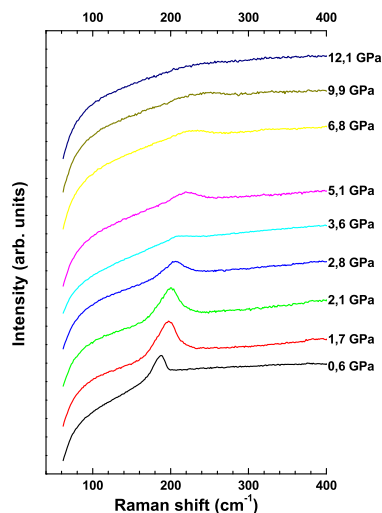


FIGURE 11 – Spectres en pression des nanotubes ouverts séchés.

Sur cet échantillon, le pic supplémentaire qui apparaissait après 3 GPa sur l'échantillon en solution est absent. Il est donc très probable que ce soit un signal dû à la solution et même consécutif à sa solidification. Finalement, la majorité des points en pression pour les RBM des tubes fermés en solution ne sont pas des signaux RBM mais un signal de la glace entourant les tubes. Malheureusement, lors du deuxième cycle en pression sur les fermés en solution, le signal était très faible et masqué par le pic de la glace ce qui a empêché de pouvoir visualiser et traiter les RBM correctement.

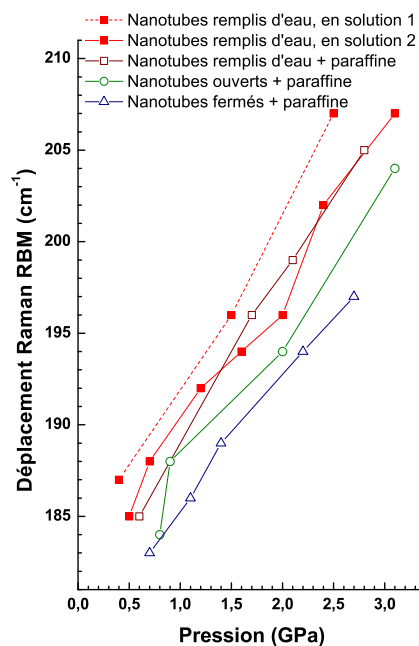


FIGURE 12 – Déplacement en fonction de la pression des modes radiaux de 4 échantillons étudiés : les deux cycles des ouverts en solution, ouverts séchés, ouverts en poudre et le deuxième cycle des fermés en poudre.

La figure 12 compile les différents déplacements des modes radiaux en fonction de la pression, en se limitant aux points de pression inférieure à 3 GPa pour conserver des signaux suffisamment intenses pour être significatifs.

Peu de différences se dégagent entre les échantillons, les pentes étant plutôt similaires (tableau 9). On observe par contre, conformément aux résultats publiés dans les références [2] et [3] que les deux échantillons remplis ont un déplacement Raman légèrement plus important que les deux échantillons vides.

3.3 Évolution des TM avec la pression

Les modes transverses subissent, comme les RBM, une évolution du signal vers des déplacements Raman plus importants. Cependant, à partir d'une certaine pression dépendant de l'échantillon, le signal présente une inversion de l'évolution des déplacements Raman : ce changement est caractéristique de l'effondrement du tube. Cet effondrement est réversible, le signal retrouve sa forme et position d'origine lorsque l'on revient à faible pression, avec néanmoins une hystérésis. Sur la figure 13 est représenté un exemple de ce type de comportement obtenu lors du premier cycle en pression des nanotubes ouverts en solution.

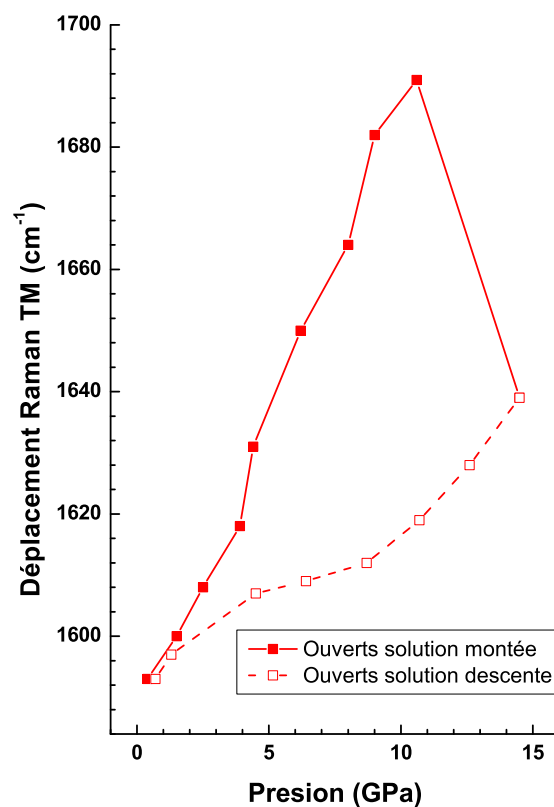


FIGURE 13 – Déplacement en fonction de la pression des modes transverses lors du premier cycle effectué sur les nanotubes ouverts en solution.

Tous les échantillons étudiés pendant le stage ont présenté un effondrement, et les pressions d'effondrement restent plutôt proches (cf. tableau 9), même si les tubes remplis semblent s'effondrer à des pressions légèrement plus faibles. Par contre de grandes différences de comportement ont été observées sur la pente du déplacement des modes en fonction de la pression.

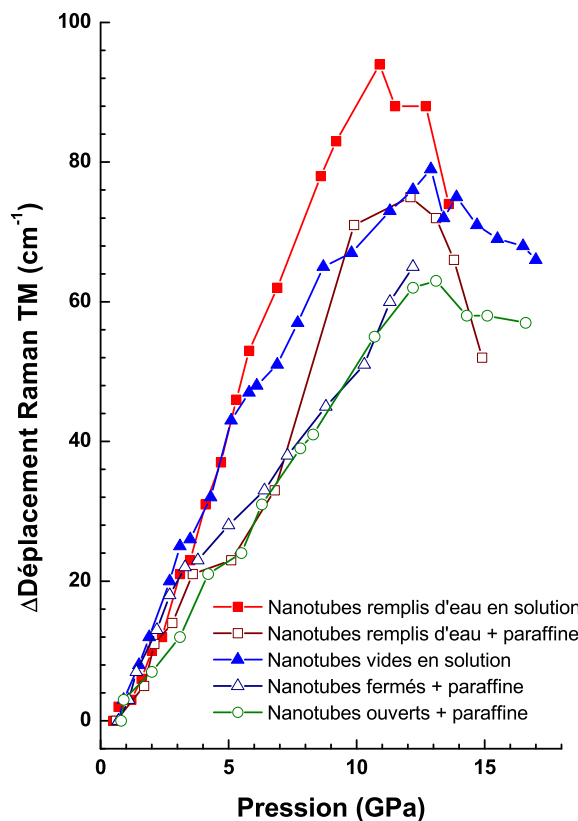


FIGURE 14 – Déplacement en fonction de la pression des modes transverse des 5 échantillons étudiés : deuxième cycle des ouverts en solution, ouverts séchés, deuxième cycle des fermés en solution, deuxième cycle des fermés en poudre et les ouverts en poudre. Les déplacements Raman ont été ramenés à la position du pic lors du premier point en pression afin de comparer leur évolution.

Comme on peut le voir sur la figure 14, jusqu'à environ 3 GPa tous les échantillons suivent la même évolution. Par contre, à cette pression, les deux échantillons en solution se séparent des échantillons dans la paraffine, et leur déplacement Raman croît plus rapidement. Cette pression de 3 GPa coïncide avec l'apparition du pic attribué à la glace, mentionné dans la section précédente, cette différence de comportement pourrait donc être attribuée à la cristallisation de la solution autour des tubes.

Une seconde séparation a lieu ensuite vers $6 \text{ GPa} \pm 1 \text{ GPa}$: parmi les deux échantillons en solution, les TM des tubes remplis se séparent de ceux des tubes vides et évoluent plus rapidement. De même, parmi les tubes dans la paraffine, le seul tube rempli voit le déplacement Raman de ses TM croître rapidement alors que celui des deux autres, vides, ne change pas de pente. Cette seconde séparation des modes peut être due à un changement de phase, un changement de l'organisation structurale des molécules d'eau à l'intérieur du tube.

Ce changement de phase de l'eau à l'intérieur des tubes aurait donc lieu pour des pressions plus importantes que la cristallisation de la solution extérieure. Cet écart pourrait être dû à l'effet de confinement de l'eau dans les tubes, à un effet d'écrantage des tubes "protégeant" l'eau de la pression extérieure ou à une combinaison des deux effets, qui rendrait les tubes plus rigides, d'où le déplacement Raman plus important. Attention, le retard à la cristallisation de l'eau n'est pas de $6 - 3 = 3 \text{ GPa}$ puisque l'eau dans les tubes est pure alors que l'eau extérieure est une solution avec le surfactant. À température ambiante, l'eau pure cristallise à environ 1 GPa, le "retard" à la cristallisation de l'eau dans les tubes, soit à cause d'un effet de

confinement soit par écrantage, serait donc d'environ 5 GPa. Les propriétés d'écran des tubes du point de vue de la pression ont été mises en évidence par Puech et al. [9] sur des nanotubes double paroi.

Une dernière remarque discriminant les comportements des tubes vides de ceux remplis d'eau, est la forme de l'effondrement. En effet, les tubes vides voient les fréquences de leur modes transverses diminuer lors de l'effondrement beaucoup moins rapidement que celles des tubes remplis d'eau. La forme de cet effondrement est donc différente selon le remplissage bien qu'elle ne permette pas de savoir comment l'effondrement lui-même a lieu dans les tubes eux-mêmes : est-il plus rapide ? les tubes sont-ils moins écrasés ? L'effondrement est-il uniforme sur la longueur du tube ou s'organise-t-il en une série de pincements ? L'eau est-elle chassée du tube ? Sur ce dernier point, il paraît peu probable que l'eau soit éjectée puisque le milieu environnant, quel qu'il soit, est solide depuis plusieurs GPa déjà.

Conclusion

L'étude sous pression des nanotubes de carbone remplis d'eau a permis de mettre en avant plusieurs caractéristiques de ce matériau. Les modes radiaux, bien que ne présentant pas de différences notables au niveau de leur évolution avec la pression par rapport aux tubes vides, ont apporté une confirmation supplémentaire du fait que la présence d'eau dans les tubes déplaçait ces modes vers des énergies légèrement supérieures.

Les modes transverses ont quant à eux permis de mettre en avant trois phénomènes. Le déplacement des modes dépend de la présence de la solution ou de l'huile de paraffine, le décrochage entre les deux comportements observés coïncidant a priori au moment où la solution se solidifierait c'est à dire vers 3 GPa.

Le deuxième phénomène est commun aux deux échantillons remplis d'eau qui subissent vers 5 GPa, pour l'échantillon en solution, et 7 GPa, pour l'échantillon dans la paraffine, un déplacement Raman plus important que les tubes vides. Ce deuxième décrochage indiquerait un changement dans la structure de l'eau confinée dans les nanotubes, retardé par rapport à la solution extérieure et à l'eau pure, qui pourrait s'expliquer par un effet de confinement ou d'écran par les nanotubes.

Troisièmement, la forme de la courbe d'évolution des modes TM avec la pression lors de l'effondrement est différente pour les tube remplis et les tubes vides. Cependant la façon dont cet effondrement a lieu n'est pas connue.

Des études ultérieures pourraient préciser les comportements mentionnés, ainsi que proposer des explications sur les différents décrochages des courbes des modes transverses ainsi que sur l'organisation de l'eau dans les tubes et apporter des précisions sur le processus d'effondrement d'un tube rempli d'eau.

En particulier, des simulations numériques vont être mises en place afin de tester nos hypothèses et de comprendre les mécanismes microscopiques à l'œuvre lors de l'application de la pression sur des nanotubes remplis d'eau. Ces résultats expérimentaux exploratoires pourraient donc déboucher sur l'extension du diagramme de phase en température (référence [5]) en incluant l'effet de pression.

Bibliographie

- [1] Ch. CAILLIER, D. MACHON, A. SAN-MIGUEL, R. ARENAL, G. MONTAGNAC, H. CARDON, M. KALBAC, M. ZUKALOVA et L. KAVAN : Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation. *Phys. Rev. B*, 77(12):125418, Mar 2008.
- [2] W. WENSELEERS, S. CAMBRÉ, J. CULIN, A. BOUWEN et E. GOOVAERTS : Cover picture : Effect of water filling on the electronic and vibrational resonances of carbon nanotubes : Characterizing tube opening by raman spectroscopy (adv. mater. 17/2007). *Advanced Materials*, 19(17), 2007.
- [3] Sofie CAMBRÉ, Bob SCHOETERS, Sten LUYCKX, Etienne GOOVAERTS et Wim WENSELEERS : Experimental observation of single-file water filling of thin single-wall carbon nanotubes down to chiral index (5,3). *Phys. Rev. Lett.*, 104(20):207401, May 2010.
- [4] Jason K. HOLT, Hyung Gyu PARK, Yinmin WANG, Michael STADERMANN, Alexander B. ARTYUKHIN, Costas P. GRIGOROPOULOS, Aleksandr NOY et Olgica BAKAJIN : Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. *Science*, 312(5776):1034–1037, 2006.
- [5] Haruka KYAKUNO, Kazuyuki MATSUDA, Hitomi YAHIRO, Yu INAMI, Tomoko FUKUOKA, Yasumitsu MIYATA, Kazuhiro YANAGI, Yutaka MANIWA, Hiromichi KATAURA, Takeshi SAITO, Motoo YUMURA et Sumio IIJIMA : Confined water inside single-walled carbon nanotubes : Global phase diagram and effect of finite length. *J. Chem. Phys.*, 134(24): 244501, 2011.
- [6] Stephanie REICH, Christian THOMSEN et Janina MAULTZSCH : *Carbon Nanotubes*. Wiley-VCH, 2004.
- [7] W. WENSELEERS, I. I. VLASOV, E. GOOVAERTS, E. D. OBRAZTSOVA, A. S. LOBACH et A. BOUWEN : Efficient isolation and solubilization of pristine Single-Walled nanotubes in bile salt micelles. *Advanced Functional Materials*, 14(11):1105–1112, 2004.
- [8] A. MERLEN : *Nanotubes de carbone monoparois dans des conditions extrêmes de pression et de température*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2005.
- [9] P. PUECH, H. HUBEL, D.J. DUNSTAN, R.R. BACSA, C. LAURENT et W.S. BACSA : Discontinuous tangential stress in double wall carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 93(9):095506, 2004.