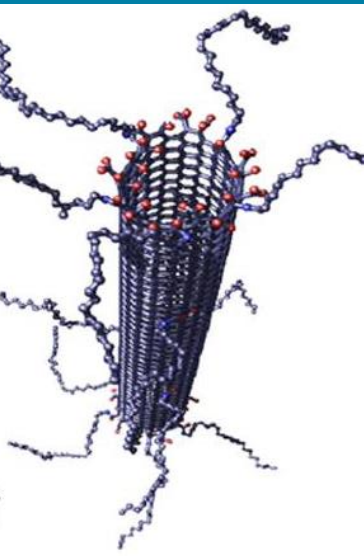
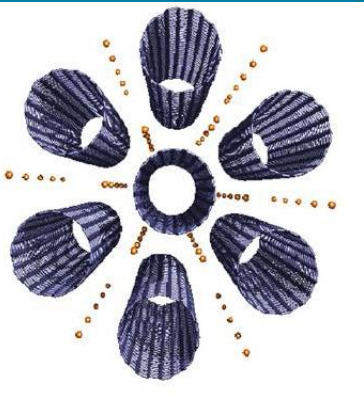


Département de Physique

Master International :
Physique Appliquée et Ingénierie Physique

Dopage des nanotubes de
carbone

Abdelhai Rahmani



Année universitaire 2019-2020

1- Définition du dopage

2- Nanotubes de carbone dopés au Bore :

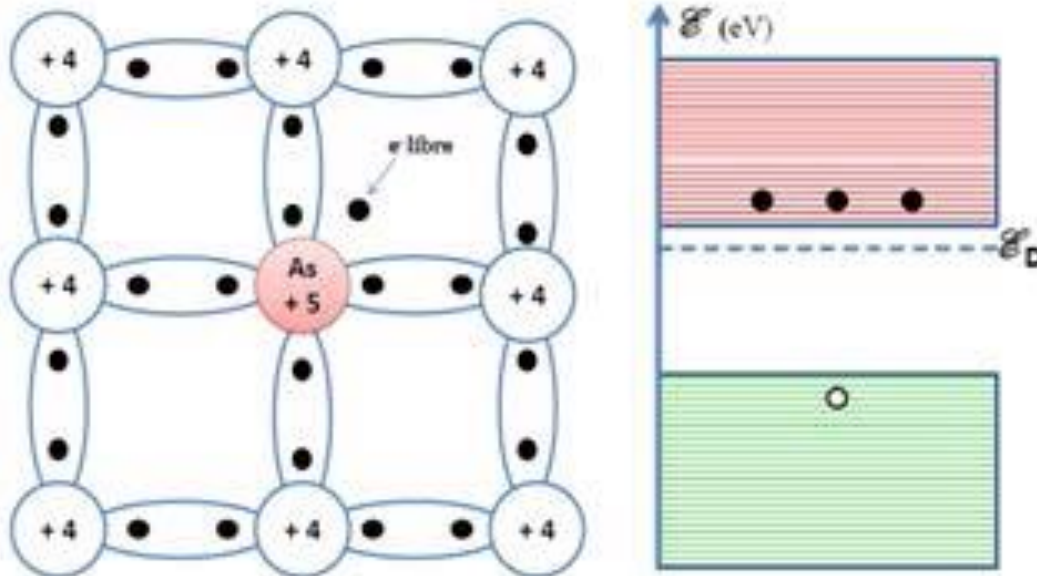
- ❖ Structure des feuillets BC₃
- ❖ Structure des nanotubes BC₃
- ❖ Propriétés vibrationnelles des nanotubes BC₃

3- Nanotubes de carbone dopés à l'azote :

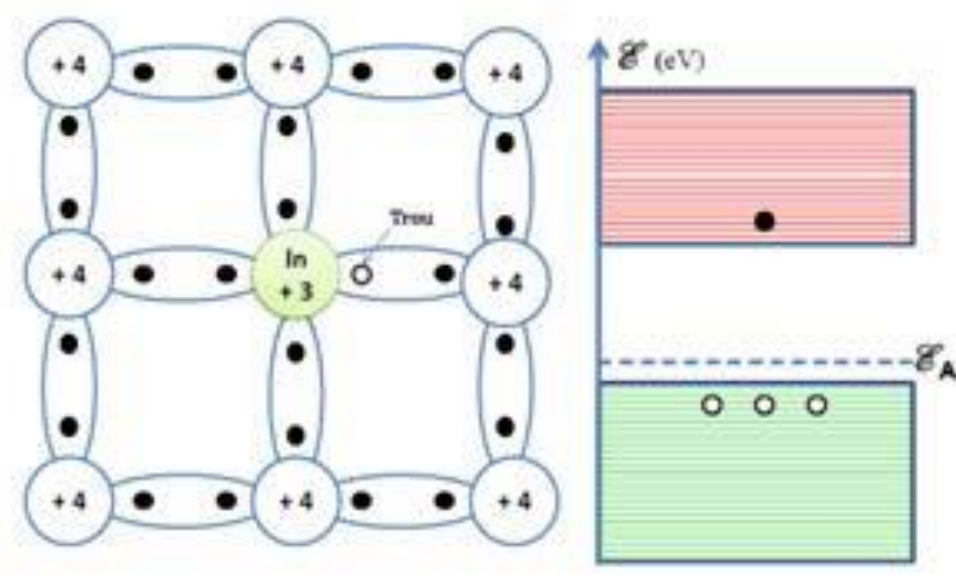
- ❖ Structure et propriétés électroniques de l'azote dans les nanotubes de carbone
- ❖ Effets structuraux et électroniques de l'incorporation de l'azote
- ❖ Les applications potentielles des N-CNT

DÉFINITION DU DOPAGE

- ❖ Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.
- ❖ Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire d'avantage d'électrons ou de trous



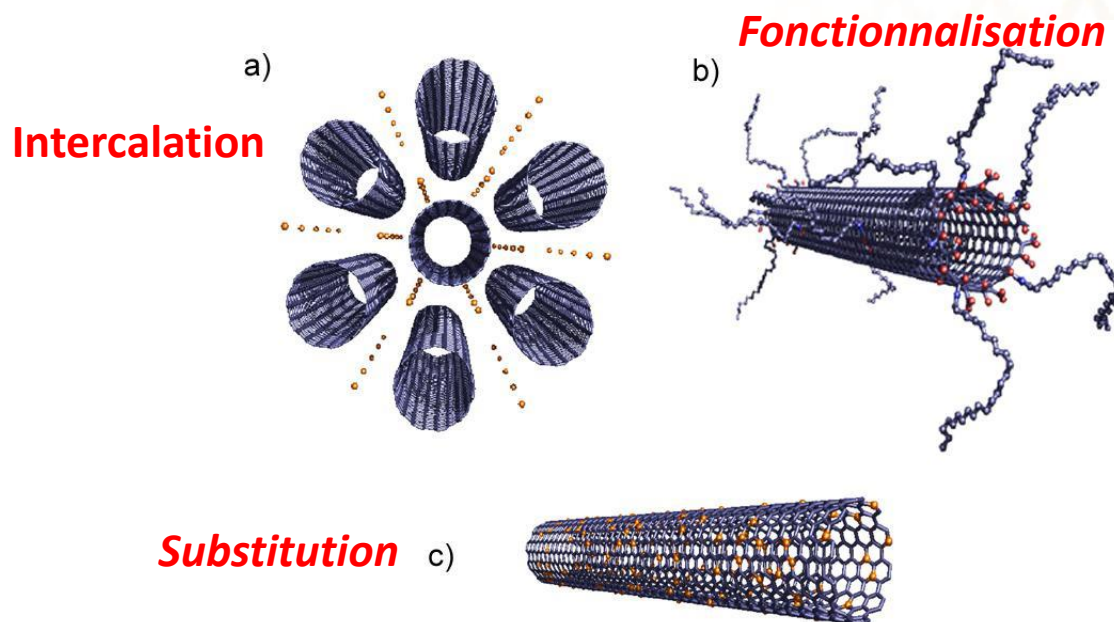
Dopage d'un semi-conducteur par un atome donneur



Dopage d'un semi-conducteur par un atome accepteur

DIFFÉRENTES MÉTHODES DE DOPAGE DES NCTs

- a) Intercalation entre les couches de carbone : les plans du graphite 'étant distants les uns des autres de $3,35 \text{ \AA}$, le graphite peut servir de composé d'intercalation pour des espèces donneuses (réducteurs : potassium) ou acceptrices (oxydants)
- b) Greffage chimique (ou fonctionnalisation)
- c) Substitution dans le réseau cristallin d'un atome de carbone par un hétéroatome : c'est le type de dopage qui sera étudié dans ce cours.

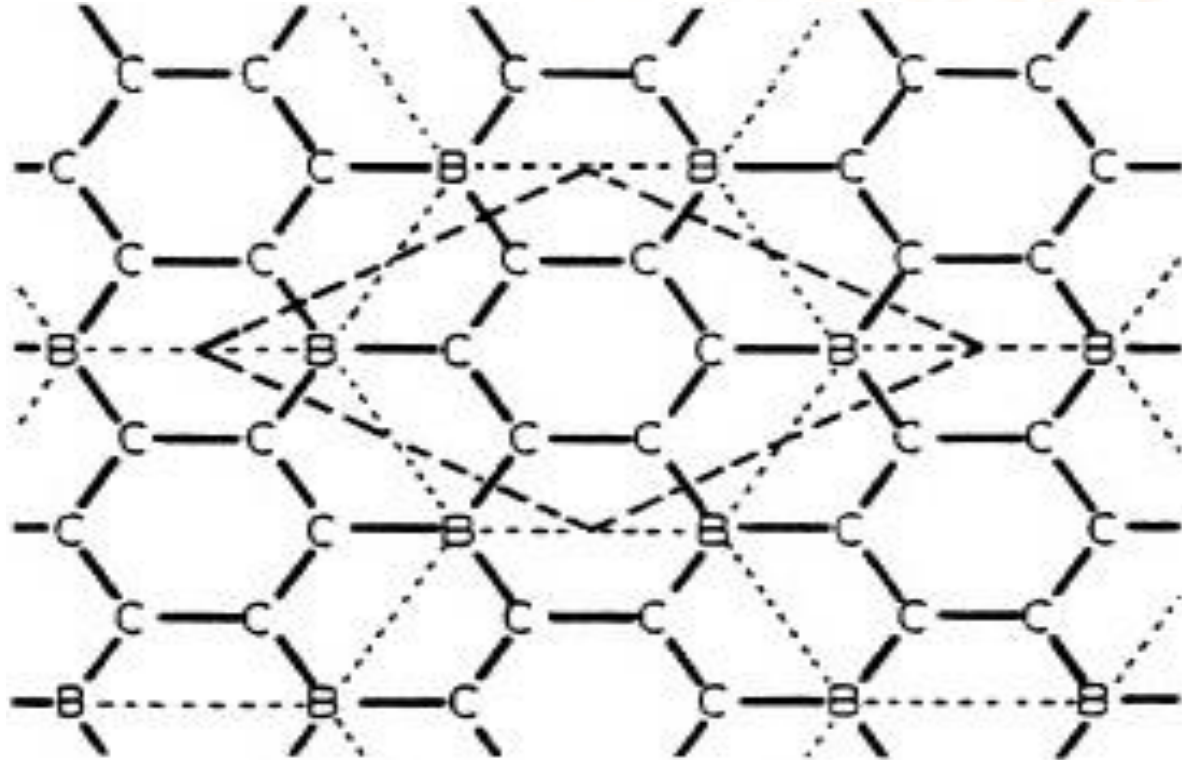


Schémas des différentes façons d'incorporer une impureté

- ❖ La substitution qui consiste à remplacer un ou plusieurs atomes du réseau cristallin par un hétéroatome donneur ou accepteur d'électrons. Les éléments les plus proches du carbone qui peuvent lui être substitués sont le bore (accepteur d'électrons) et l'azote (donneur d'électrons).
- ❖ La substitution peut être réalisée de différentes façons. Soit in-situ, durant la croissance des nanotubes, soit ex-situ, sur des nanotubes déjà formés et qui nécessiteront un traitement post-synthèse.
- ❖ le bore (B) ou l'azote (N) sont choisis pour trois raisons spécifiques :
 1. B et N sont les plus proches voisins du carbone (C) dans le tableau périodique. Le remplacement d'un C en N ou en B dans le réseau hexagonal de SWCNT, garde le même nombre total d'électrons dans le système.
 2. les deux atomes B et N ont des rayons atomiques similaires à celui de C.
 3. les nanotubes de carbone dopés au bore et/ou à l'azote peuvent être soit de type p ou de type n (p-SWCNT ou n-SWCNT), similaire aux matériaux semi-conducteurs usuels.

NANOTUBES DE CARBONE DOPÉS AU BORE

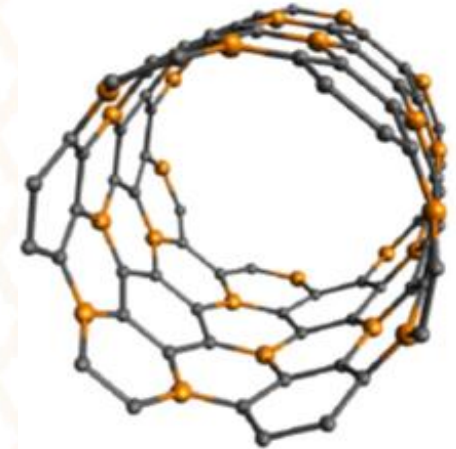
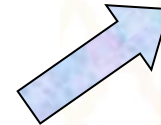
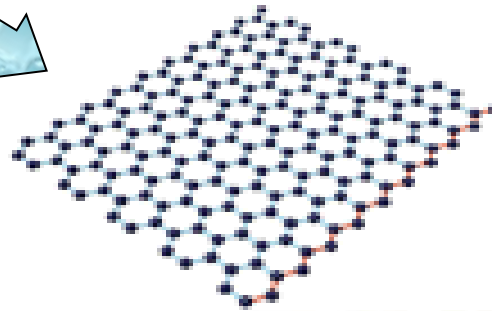
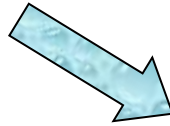
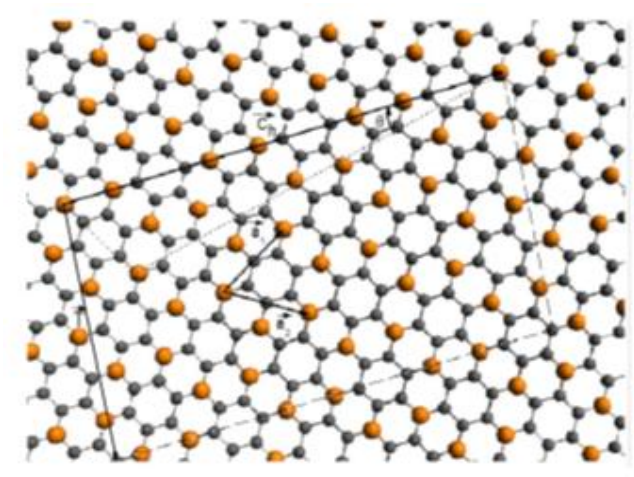
- ❖ Le composé BC₃ est constitué de plusieurs feuillets adjacents distants de 3.35 Å et de faible interaction. Un modèle ayant privilégié les liaisons C-C et C-B (plus stables énergétiquement que B-B).



Modèle d'une structure hexagonale de composé BC₃, dont la maille élémentaire est constituée de 6 atomes de carbone et de 2 atomes de bore

NANOTUBES DE CARBURE DE BORE MONOFEUILLETS (1)

Feuille d'hexagonal BC₃ (h-BC₃)

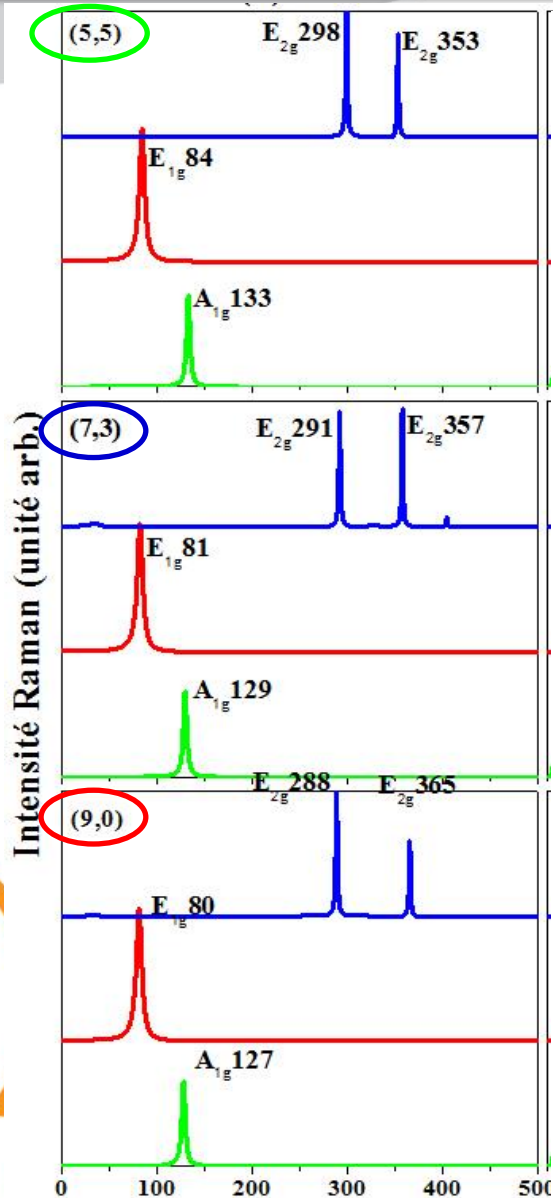


Nanotube isolé SBCNT

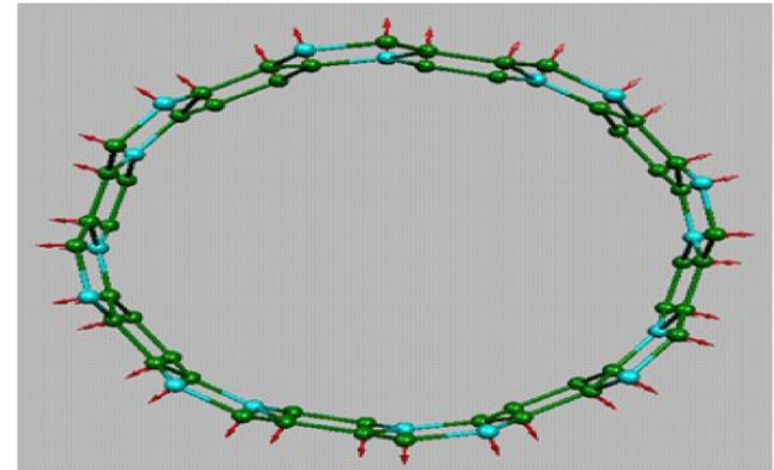
$$a_{B-B} = 2a_{C-C} = 2.83\text{\AA}$$

- ❖ Le nanotube BC₃: cas particulier de nanotubes hétéro-atomiques dans lequel chaque B est entouré par trois C.
- ❖ Le Bore est le plus proche voisin du carbone (C) dans le tableau périodique, ce qui permet de garder le même nombre total d'électrons dans le système.

SPECTROSCOPIE RAMAN DES NANOTUBES BC3



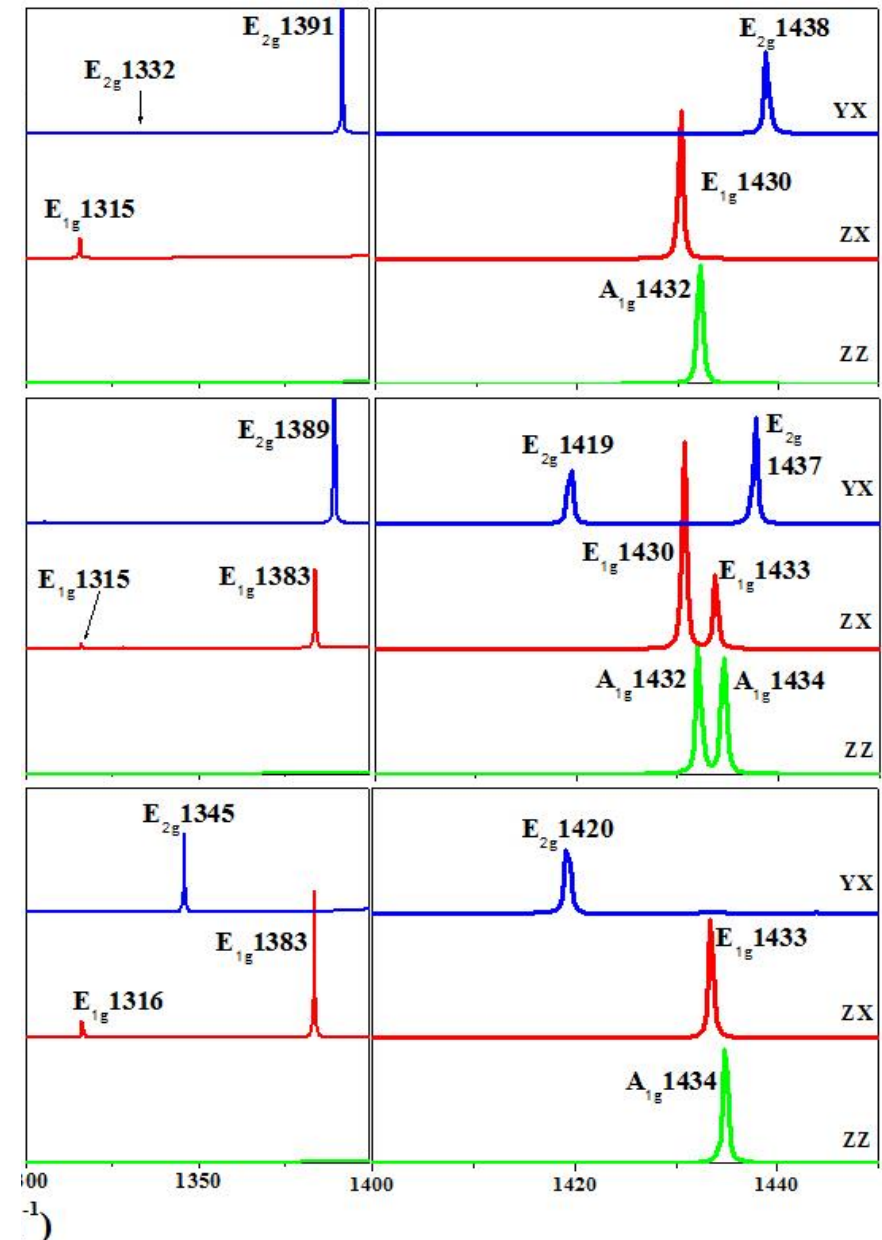
- ❖ la polarisation ZZ est dominée par un seul mode intense localisé autour de 130 cm⁻¹ pour les trois chiralités (5,5), (9,0) et (7,3). Ce mode, de symétrie A_{1g}, correspond au mode de respiration radial (RBM) des tubes.
- ❖ Ce mode correspond aux déplacements atomiques radiaux. On remarque que tous les atomes de bore et de carbone sont en mouvement vers l'intérieur ou bien vers l'extérieur. Ce résultat est en bon accord avec les résultats expérimentaux



(a) : A_{1g} (133 cm⁻¹)

SPECTROSCOPIE RAMAN DES NANOTUBES BC3

- ❖ Pour la polarisation XY, le spectre montre deux modes pour le tube (5,5) situés à 1332 et 1391 cm^{-1} , et un seul mode pour les tubes (9,0) et (7,3) situés à 1345 et à 1389 cm^{-1} respectivement. Ces modes sont liés aux interactions B-C et correspondent à la bande D de dopage.



NANOTUBES DE CARBURE DE BORE MONOFEUILLETS (2)

Les fréquences des modes actifs Raman calculé pour les SBCNTs (5,5), (9,0) et (7,3).

A_{1g}			E_{1g}			E_{2g}		
(9,0)	(7,3)	(5,5)	(9,0)	(7,3)	(5,5)	(9,0)	(7,3)	(5,5)
127	129	133	80	81	84	33	33	35
508	507	509	416	399	433	288	164	298
587	542	581	455	426	541	365	291	353
656	576	658	546	453	612	540	357	442
1069	627	1067	632	517	667	587	404	529
1124	650	1124	661	548	1062	650	450	626
1434	664	1432	777	583	1190	1016	533	676
(7)	1067	(7)	1051	627	1223	1091	560	772
	1070		1190	655	1315	1222	587	983
	1124		1316	667	1430	1241	632	1082
	1432		1383	777	(10)	1345	672	1223
	1434		1433	962		1420	676	1332
(12)			(12)	1048		(12)	772	1391
				1061			992	1438
				1106			1035	(14)
				1190			1087	
				1223			1201	
				1315			1222	
				1328			1241	
				1335			1305	
				1383			1338	
				1430			1389	
				1433			1419	
			(23)				1437	
						(24)		

Théorie des groupes :

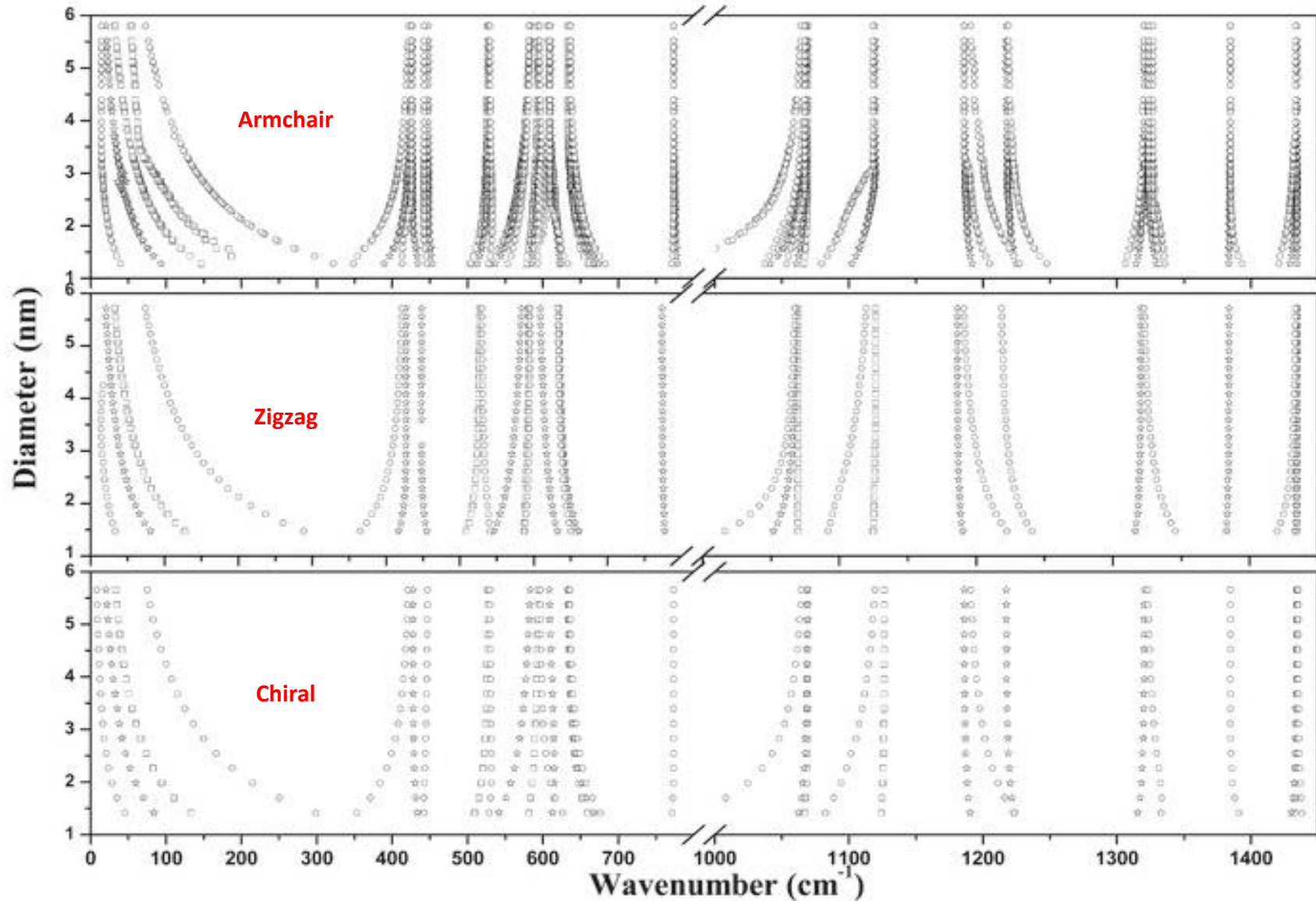
Zigzag: $7A_{1g} \oplus 12E_{1g} \oplus 12E_{2g}$

Chiral: $12A_{1g} \oplus 23E_{1g} \oplus 24E_{2g}$

Armchair: $7A_{1g} \oplus 10E_{1g} \oplus 14E_{2g}$

NANOTUBES DE CARBURE DE BORE MONOFEUILLETS (2)

Dépendance en Diamètre des fréquences des modes actifs en Raman des BC3



NANOTUBES DE CARBURE DE BORE MONOFEUILLETS (2)

Calcul du diamètre des tubes à partir des fréquences des modes actifs Raman des SBCNTs

Equations phénoménologiques :

Pour les basses fréquences

$$\omega(\text{cm}^{-1}) = \frac{a}{D}$$

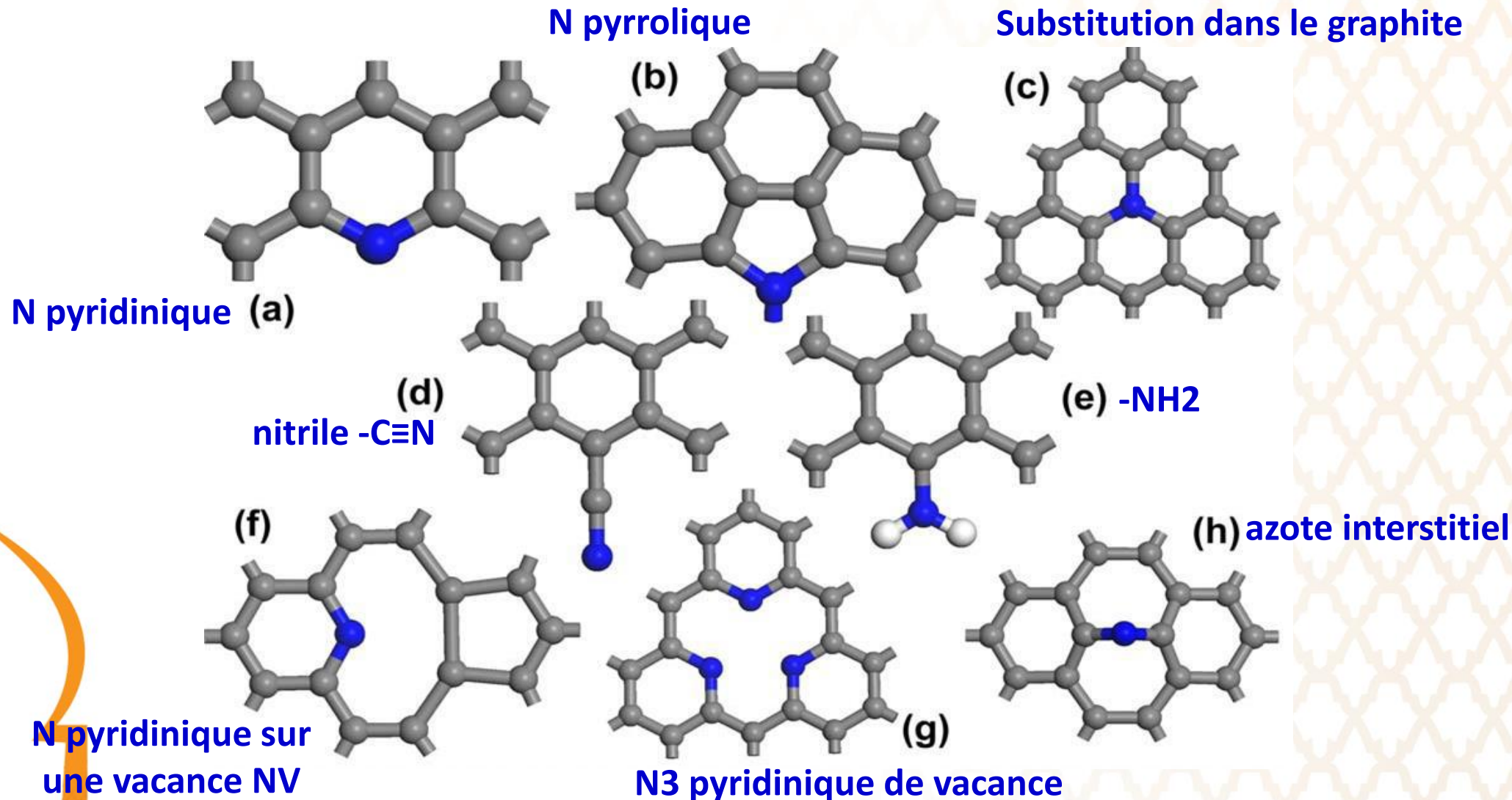
Pour les hautes fréquences

$$\omega(\text{cm}^{-1}) = \frac{a}{D} + \frac{b}{D^2} + c$$

range	mode symmetry	parameters	zigzag	armchair	chiral	
LWN	A_{1g}		187.60	187.87	187.85	
	E_{1g}		118.9	119.05	118.14	
	E_{2g}^l	a	48.01	47.47	47.2	
	E_{2g}^i				237.3	
	E_{2g}^h		421.3	423.42	421.01	
HWN	A_{1g}^l	a		-4.35	0.23	
		b		-0.35	-4.6	
		c		1435.3	1434.5	
	A_{1g}^h	a	-0.9		-0.36	
		b	1.21		-0.36	
		c	1434.42		1434.8	
	E_{1g}^l	a			1.1	-0.45
		b			-9.1	-7.6
		c			1434.5	1434.7
	E_{1g}^h	a	0.73			3.95
		b	-3.4			-4.61
		c	1434.6			1433.5
E_{2g}^l	a	-2.93			-559.1	
	b	-25.1			664.8	
	c	1435			1529.5	
E_{2g}^h	a			5.16	-38.1	
	b			0.85	63.6	
	c			1434	1438.5	

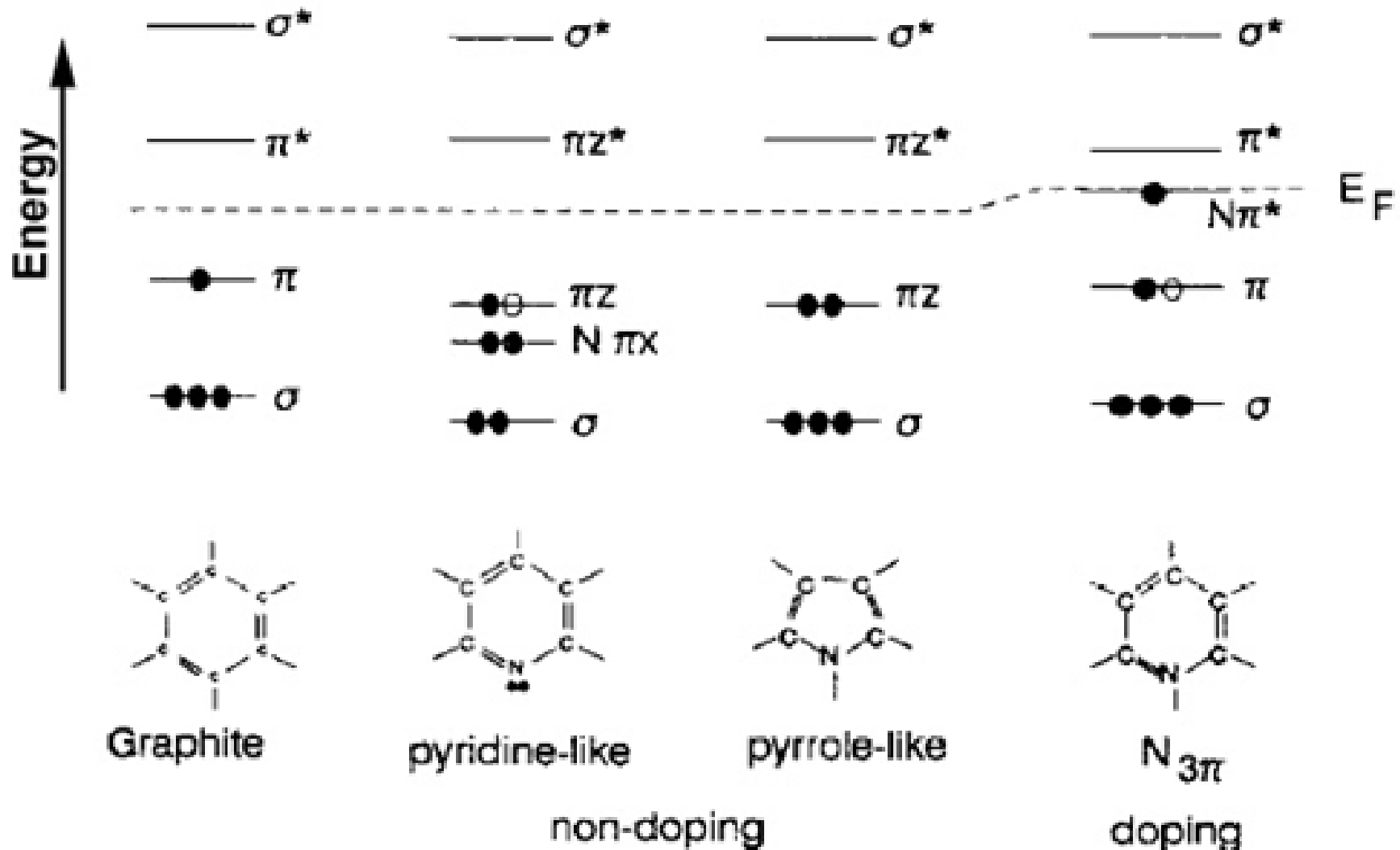
NANOTUBES DE CARBONE DOPÉS À L'AZOTE

Structure et propriétés électroniques de l'azote dans les nanotubes de carbone



NANOTUBES DE CARBONE DOPÉS À L'AZOTE

Diagrammes des orbitales moléculaires montrant l'état électronique associé avec des configurations différentes de liaison de l'azote dans les réseaux de carbone sp^2 . Les cercles pleins et vides représentent des électrons de N et C respectivement.

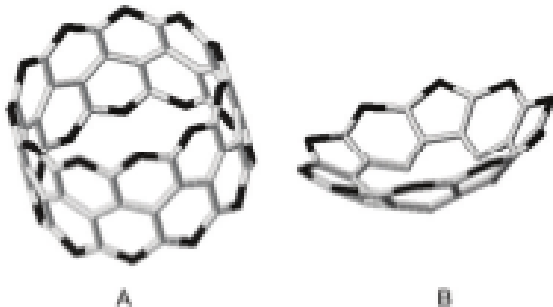


EFFETS STRUCTURAUX ET ÉLECTRONIQUES DE L'INCORPORATION DE L'AZOTE

L'incorporation d'azote dans les feuillets de graphène des CNT modifie localement la composition chimique de la couche de graphène, ce qui se traduit par des changements structuraux et électroniques par rapport au matériau non dopé.

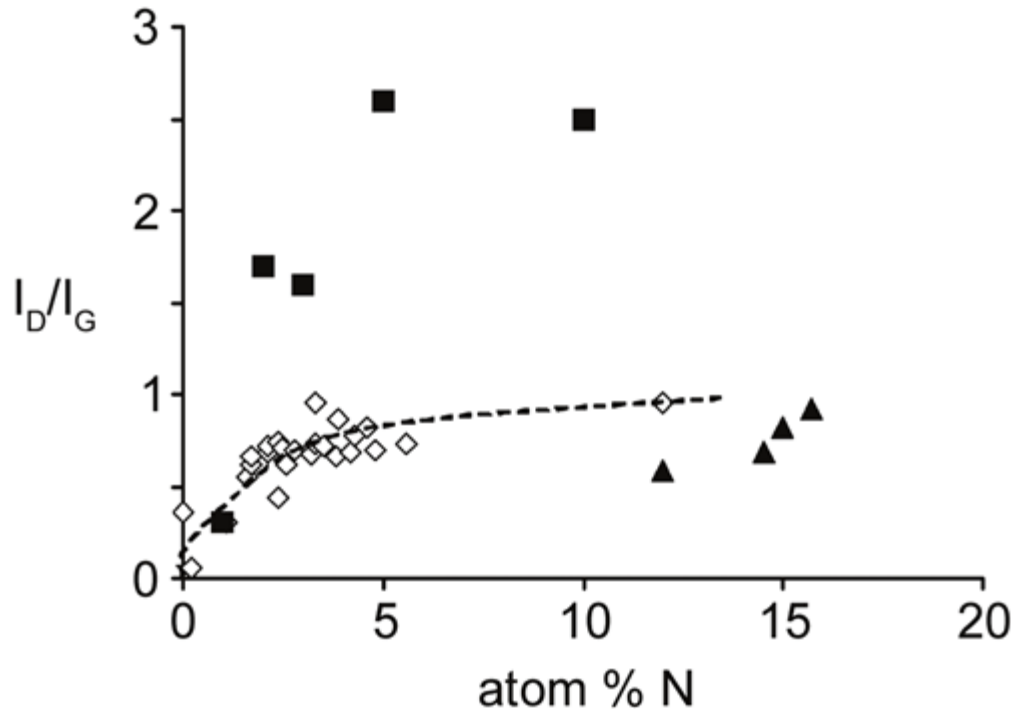
Elément	Rayon atomique (Å)	Électronégativité ^a	Longueur de liaison C-	Type de liaison
C	0.70	2.55	1.39	C-C (benzène)
N	0.65	3.04	1.37	C-N (pyridine)
			1.39	C-C (pyridine)
O	0.60	3.44	1.36	C-O (phénol)

La liaison C-N est plus courte par rapport aux longueurs de liaisons C-C. L'incorporation de l'azote dans les CNT peut donc perturber une matrice de graphite parfaitement ordonnée.



Courbure de la couche de graphène (lignes grises C, lignes noires N) conséquence du rapport N/C : N/C = 0,17 (A) et de N/C = 0,40 (B).

Pour révéler la présence de défauts structuraux suite à l'incorporation de N dans les CNT, on étudie par spectroscopie Raman, le rapport entre la bande du graphite (C_{sp^2}) (bande G, 1580 cm^{-1}) et la bande du C- sp^3 (carbone désordonné) (bande D, 1350 cm^{-1}).



L'augmentation de N dans les CNT provoque une augmentation du rapport I_D/I_G bien qu'il semble y avoir un maximum. Cela signifie qu'il existe une perte de l'ordre dans les couches de graphène quand l'azote est incorporé dans les noyaux aromatiques des couches de graphène.

Rapport I_D/I_G en fonction du pourcentage d'azote incorporé dans des SWCNT (\diamond), N-CNT (\blacktriangle) et CNx amorphe (n).

❖ Toxicité des N-CNT:

les nanotubes peuvent facilement être absorbés par l'organisme, et compte tenu de leur caractère aromatique, leur intercalation entre les cycles d'ADN a des risques élevés de cancer.

les N-CNT n'ont jamais causé la mort de souris dans des conditions d'essai similaires. Ils ont ainsi indiqué que les N-CNT ont été beaucoup plus tolérés par les souris par rapport aux MWCNT.

❖ Dispositifs à émission de champ :

Les CNTs ont suscité un grand intérêt en tant que sources d'émission de champ. En raison des états donneurs supplémentaires juste au dessus du niveau de Fermi, les N-CNT pourraient être de bons candidats pour les dispositifs à émission de champ,.

❖ Stockage de l'énergie:

La présence du lithium sur les CNT est un sujet intéressant pour les batteries Li-ion. le dopage au bore forme une structure pauvre en électrons dans les SWCNT, qui peut stabiliser l'adsorption du Li sur les parois du tube. Tandis que Le dopage à l'azote forme une structure riche en électrons, ce qui entrave l'adsorption du Li dans les SWCNT. Les calculs suggèrent que le dopage au bore dans les SWCNT améliorera l'adsorption du Li.