



Apport de la Spectroscopie Raman à l'Identification de Nanotubes de Carbone Individuels

T. Michel, M. Paillet, V. Jourdain, J.-L. Sauvajol

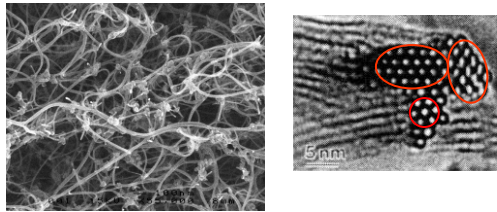
Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (UMR 5587)

Université Montpellier 2, France

ANR PNANO: Nanotubes Suspendus



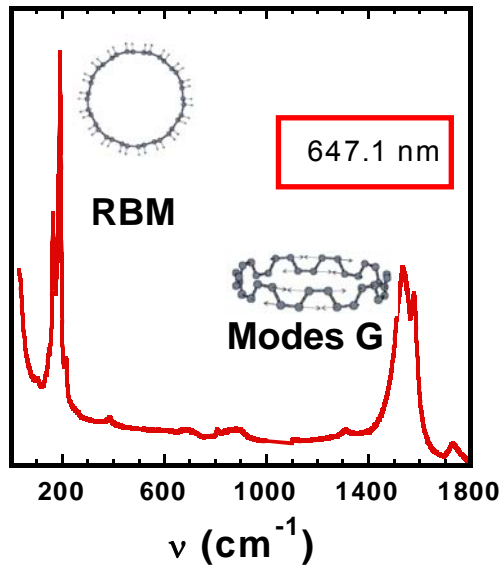
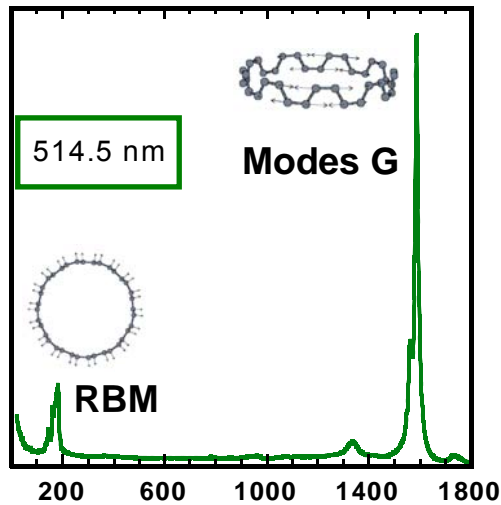
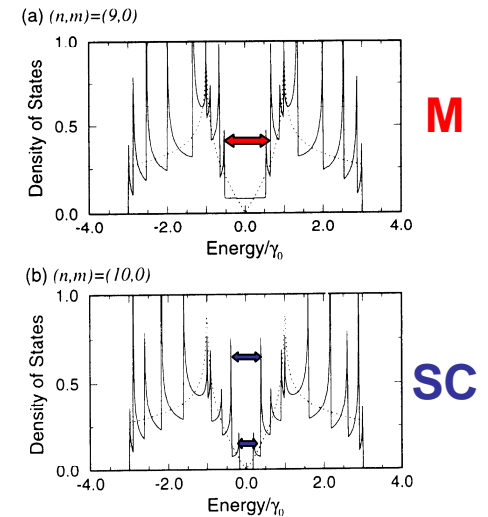
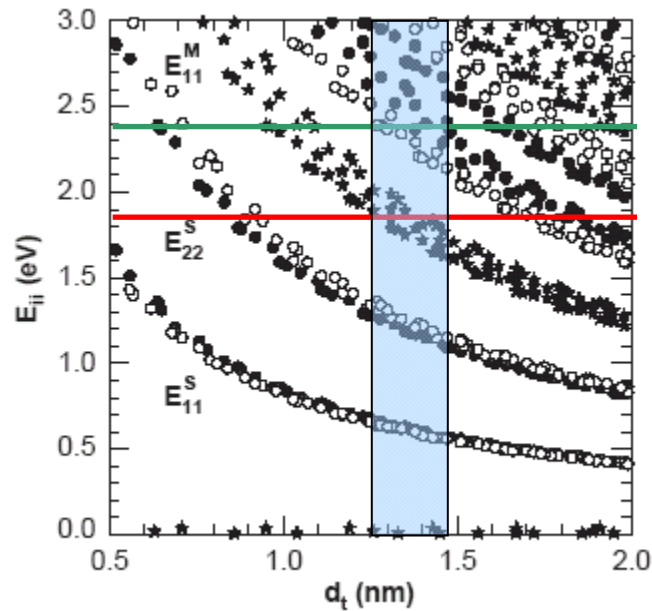
Spectres Raman d'un échantillon massif de nanotubes



Processus résonnant

$$I(\omega, E_L) = C \sum_g \sum_a \frac{M_{fb}^d(\vec{k}-\vec{q}) M_{ba}^{e-p}(\vec{q}) M_{ag}^d(\vec{k})}{(E_L - E_a)(E_L - E_a - \hbar\omega(\vec{q}))}$$

«Kataura Plot»



Modes RBM → Diamètre

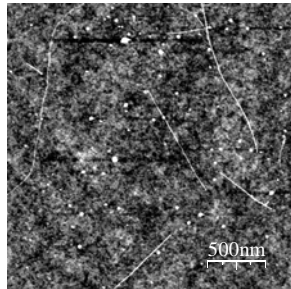
$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{A}{d}$$

Modes G → Semi-conducteur/Métallique

Conditions de résonance → Transitions optiques

Spectroscopie Raman et Diffraction électronique sur un même nanotube individuel suspendu

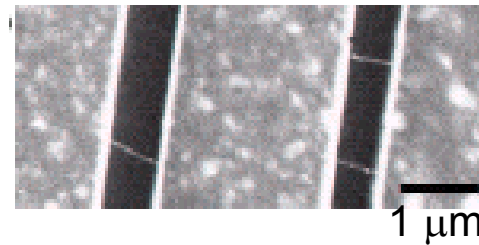
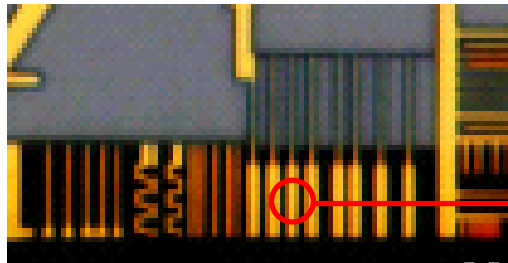
- 1- Préparer des nanotubes individuels, isolés et suspendus
- 2- Localiser parfaitement les nanotubes sur l'échantillon de façon à mesurer les mêmes nanotubes en diffraction électronique et diffusion Raman



Synthèse CVD de SWNTs sur Si/SiO₂
CH₄ ou C₂H₄ comme source de carbone

Faible densité de nanoparticules de catalyseur Ni

Lithographie et 'Etching'



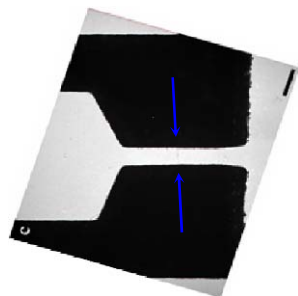


Procédure expérimentale



Avant Raman

Image MET



Micro-Raman
à l'air et à RT



Spot laser

$\uparrow P_{\text{laser}}$



A une énergie d'excitation fixée, E_{laser} ,
Détection d'un **signal RBM** en utilisant un **temps de comptage court** (10 s)

Si un signal est détecté



$E_{\text{laser}} \# E_{ii}$



Si aucun **signal est détecté**, changement d'excitation laser

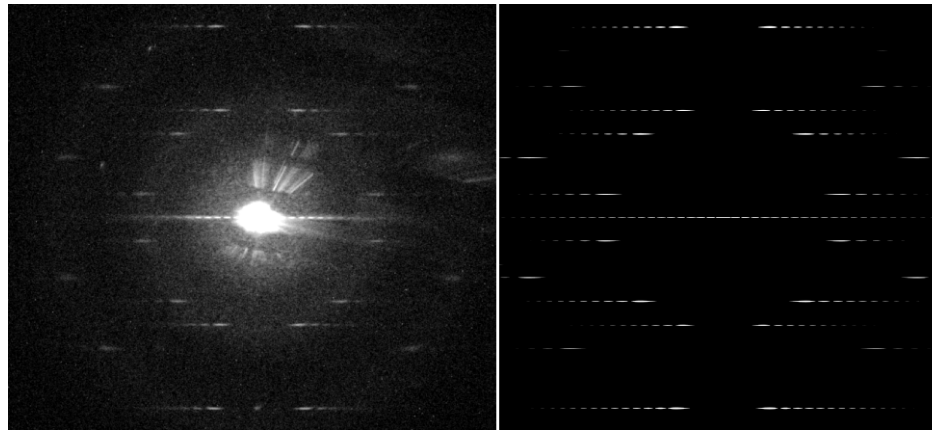


Diffraction électronique de tous les nanotubes sur lesquels un signal Raman a été mesuré

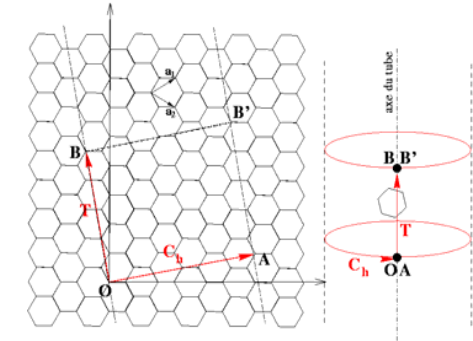
Expérience

Simulation

J. Meyer
Max Planck Institut
Stuttgart



(24,11)



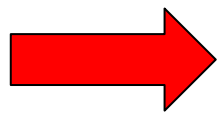
$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m)$$

m=0 zigzag
m=n Armchair } Achiral

m≠n Chiral

n-m = 3p Métallique

n-m ≠ 3p Semi-conducteur



La diffraction électronique permet d'affirmer si les spectres Raman ont été mesurés sur un tube individuel ou sur un faisceau

Bilan des Résultats des Etudes Couplées
Diffusion Raman / Diffraction Electronique
de Nanotubes de Carbone Individuels

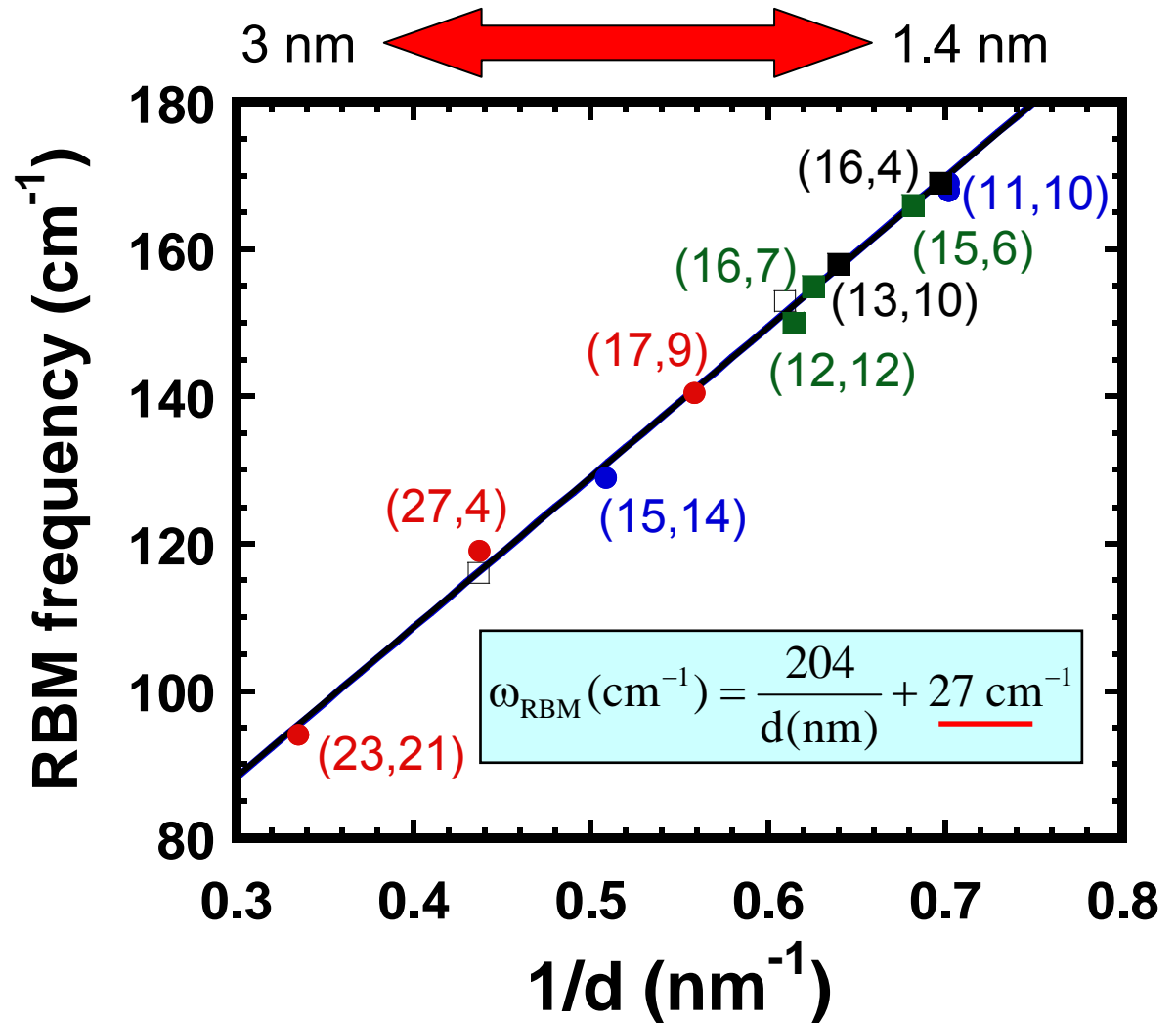
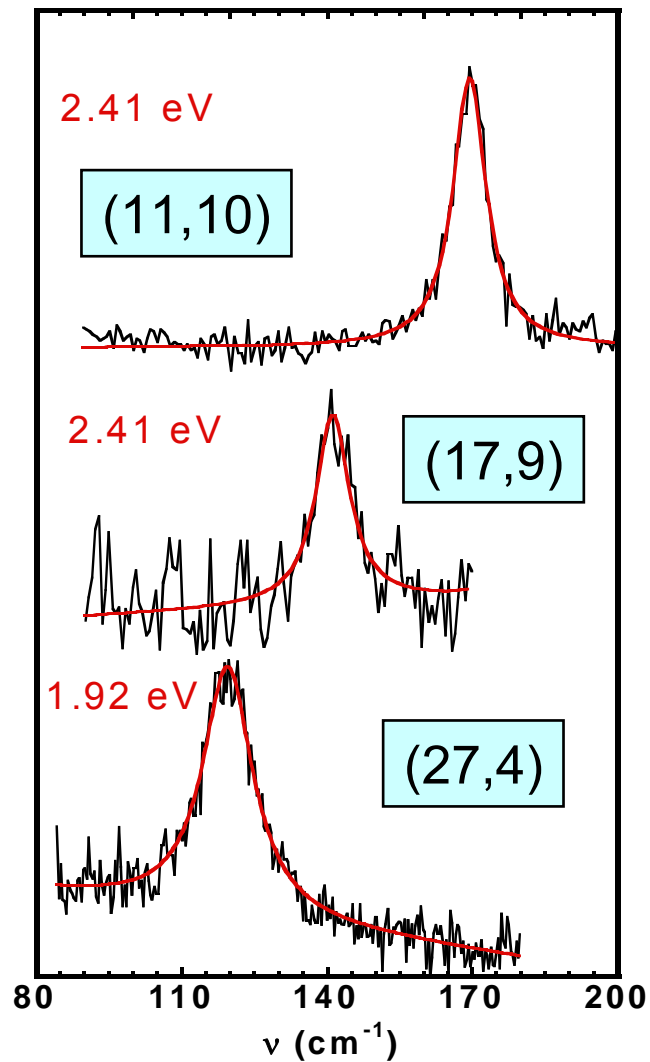
Approche métrologique

Critères Raman d'identification de nanotubes individuels

Modes Radiaux de Respiration (RBM): Diamètre

J. Meyer, M. Paillet et al., PRL 95 (2005) 217401.

A. Débarre et al, Phys. Rev. Lett. (2008)

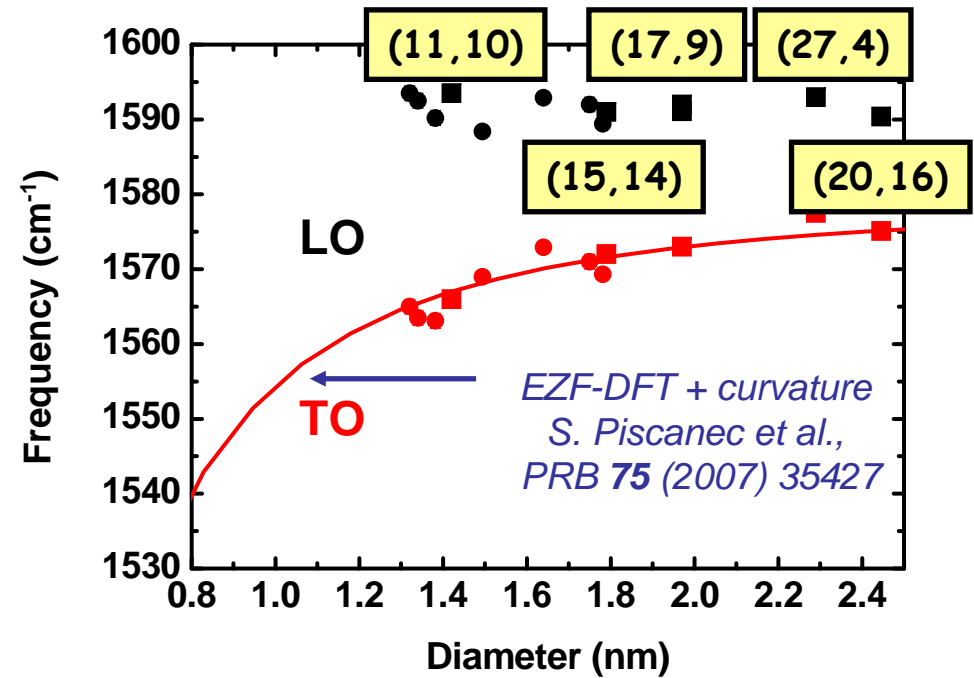
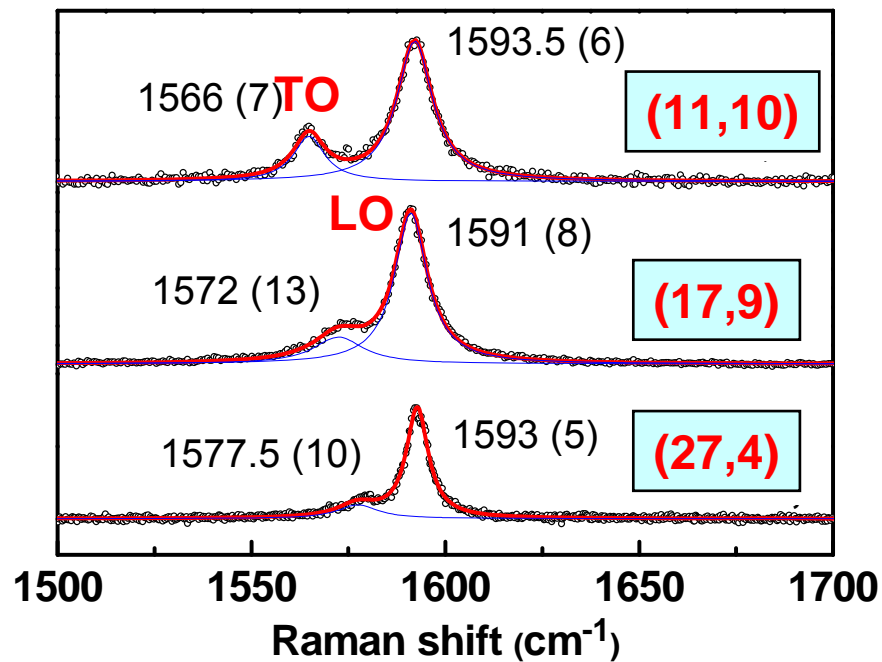


$$1/d = \frac{\pi}{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad a = a_{\text{cc}}\sqrt{3} \quad a_{\text{cc}} = 0.142 \text{ nm}$$

Nanotubes Semiconducteurs: Modes G

Nanotubes achiraux: 1 mode G (A_{1g})
 Polarisation // //
 Nanotubes chiraux: 2 modes G (A_1)

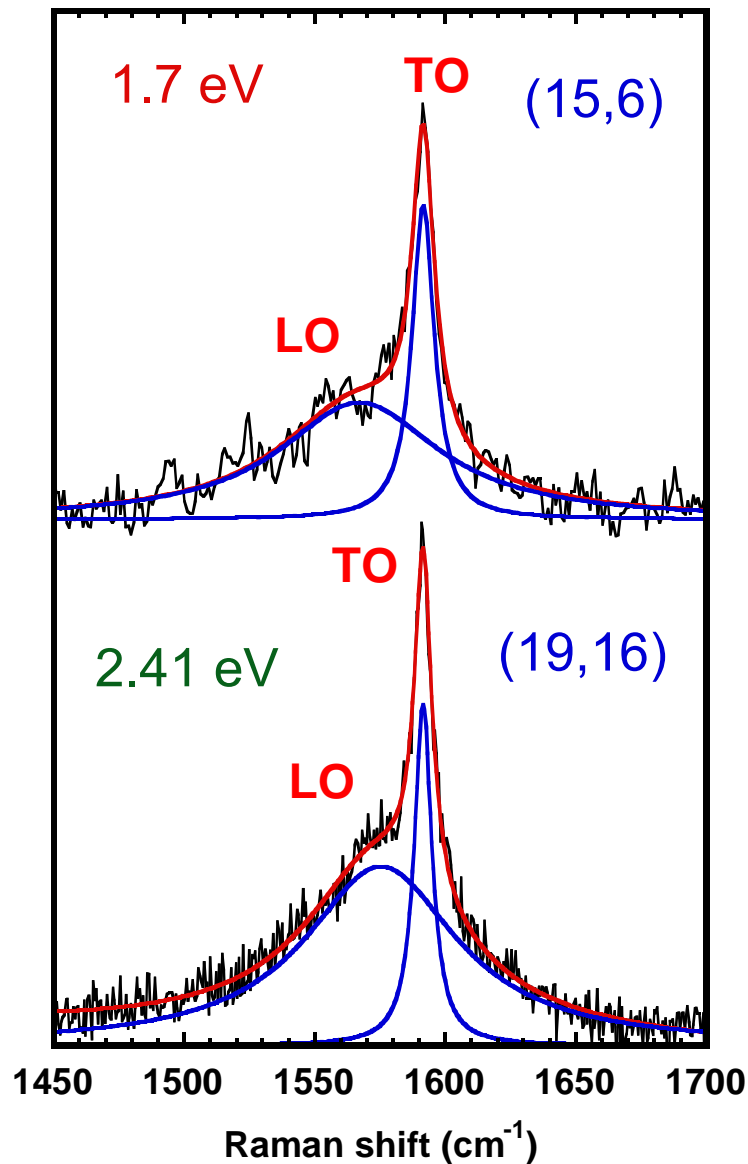
SWNTs chiraux



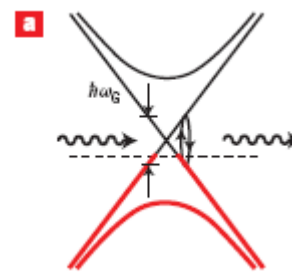
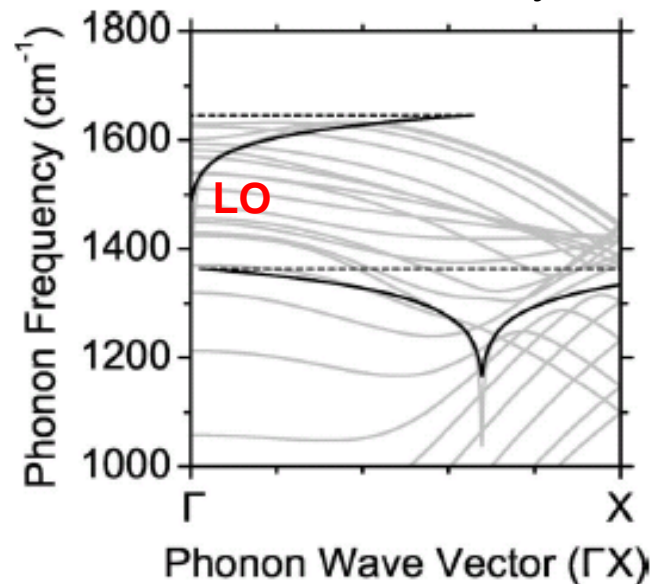
M. Paillet et al., PRL 96 (2006) 257401

$$d = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad a = a_{cc}\sqrt{3} \quad a_{cc} = 0.142 \text{ nm}$$

Nanotubes Métalliques: Modes G

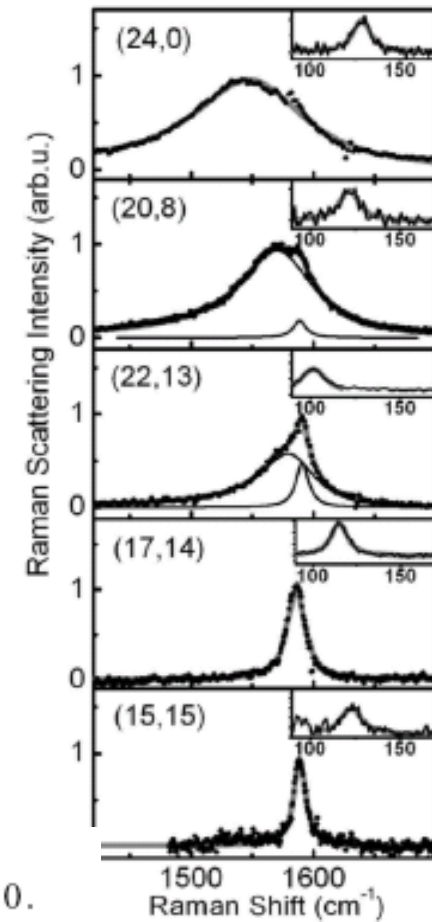


Kohn anomaly



$$\gamma_{\Gamma\text{-LO}}^{EP} = \frac{2\sqrt{3}\hbar a_0^2 \langle D_{\Gamma}^2 \rangle_F}{\pi M \omega_{\Gamma} \beta d}; \quad \gamma_{\Gamma\text{-TO}}^{EP} = 0.$$

*M. Lazzeri et al.,
PRB 73 (2006) 155426*



*Yang Wu et al.,
PRL 99 (2007) 27402*

Energies des transitions optiques

Energies de transition expérimentales

$$E_{\text{laser}} \# E_{ii}$$

Semiconducteur

(11,10)	2.41 eV
(17,9)	2.41 eV
(15,14)	1.92 eV
(27,4)	1.92 eV
(23,21)	1.60 eV

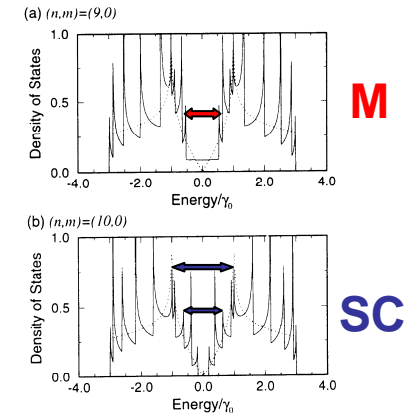
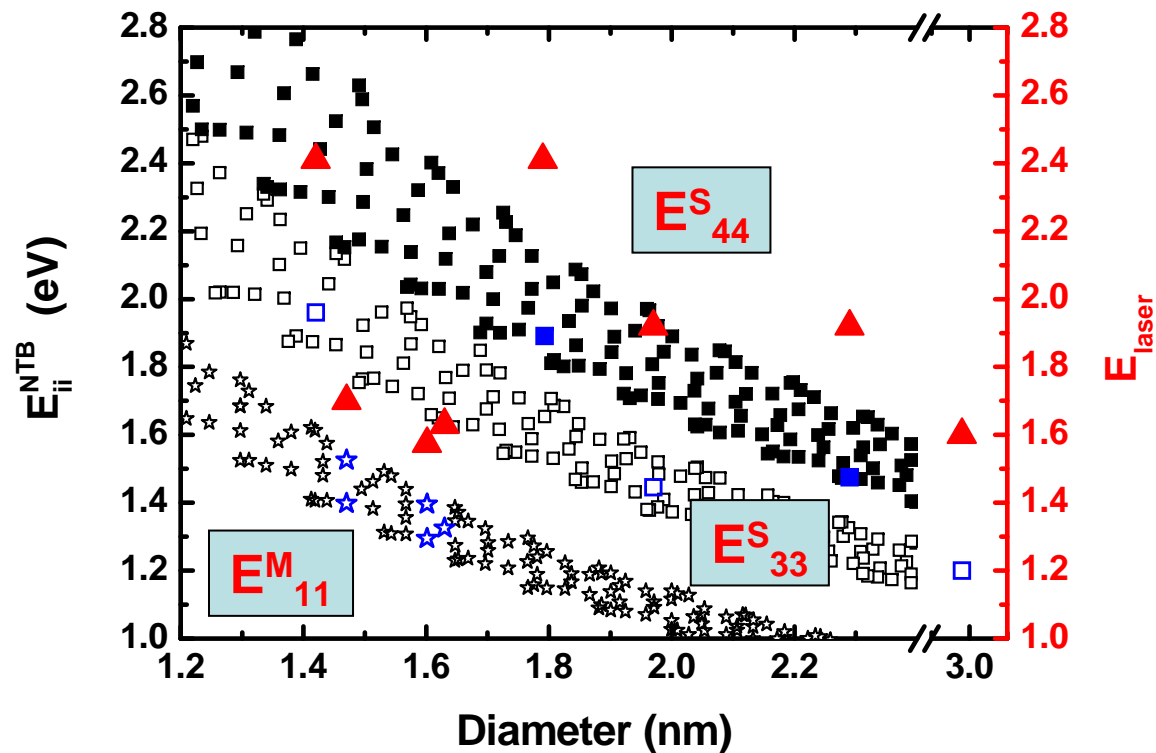
Métallique

(15,6)	1.70 eV
(16,7)	1.57 eV
(12,12)	1.64 eV

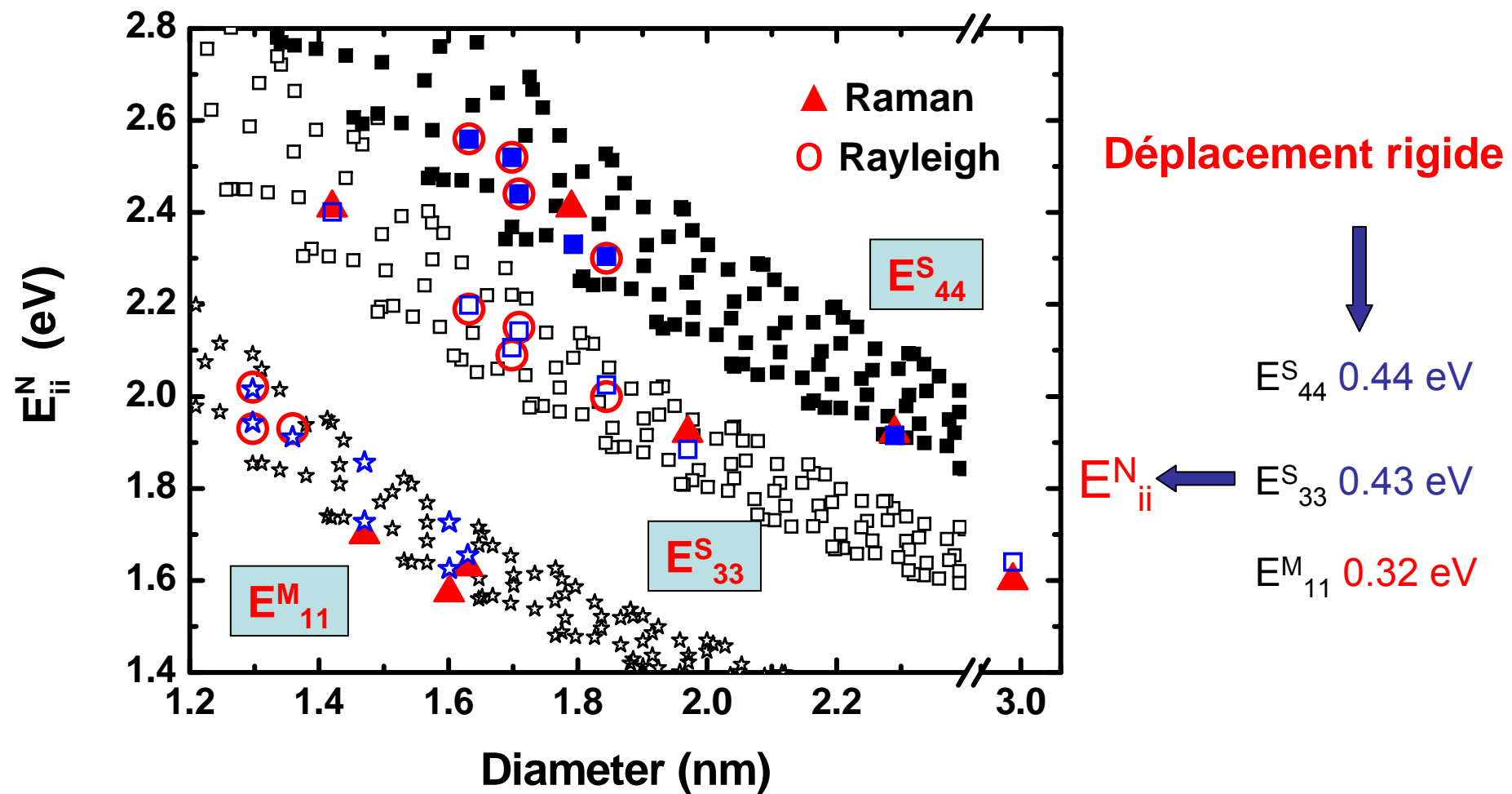
Energies de transition calculées

V. N. Popov, *New J. Phys.* **6** (2004) 1-17
 V. N. Popov and L. Henrard, *PRB* **70** (2004) 115407

«Kataura Plot»



Raman –diffraction électronique *T. Michel et al., PRB 75 (2007) 155432* → ▲



Rayleigh –diffraction électronique: *M. Y. Sfeir et al., Science 312 (2006) 554* → ○

→ Energies des transitions optiques E_{11}^M , E_{33}^S and E_{44}^S pour des nanotubes individuels de diamètre compris entre 1.2-3 nm

Critères Raman pour l'indexation des nanotubes

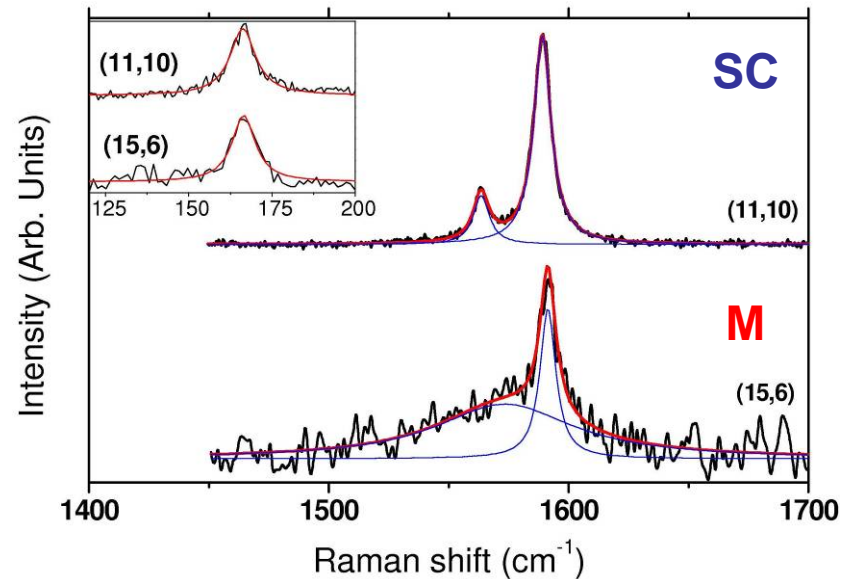
1-RBM vs diamètre \longrightarrow Diamètre, d

2-Profil des modes G \longrightarrow Chiralité, Métallique (M) or Semi-conducteur (SC)

Fréquence TO SC \longrightarrow Diamètre, d

3-Energie de résonance \longrightarrow $E_{\text{laser}} = E_{ij}$

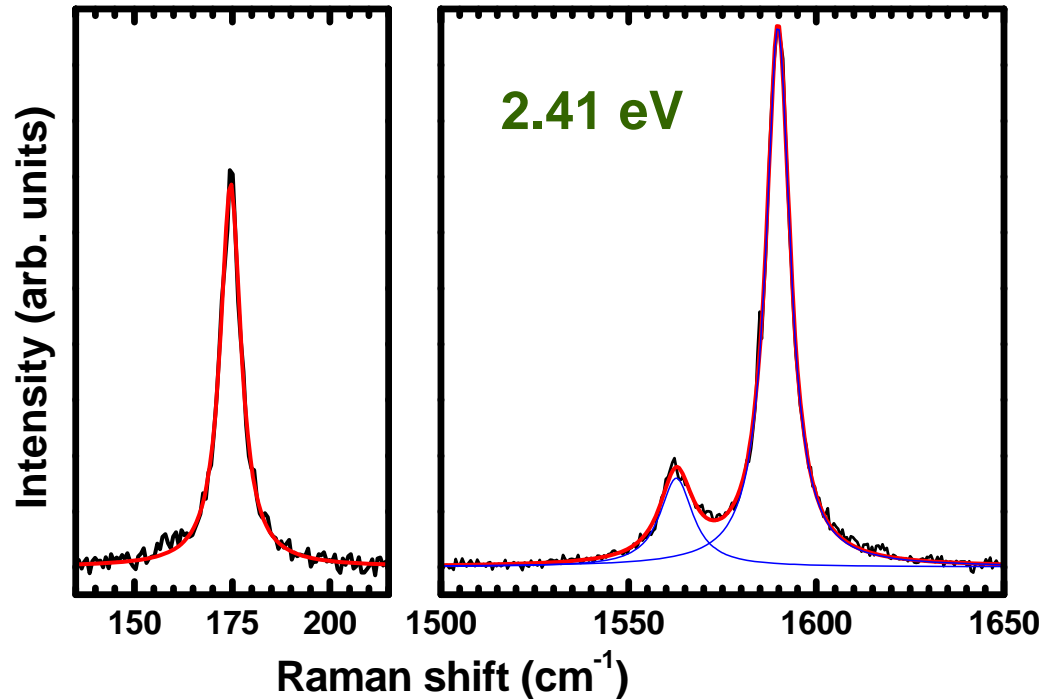
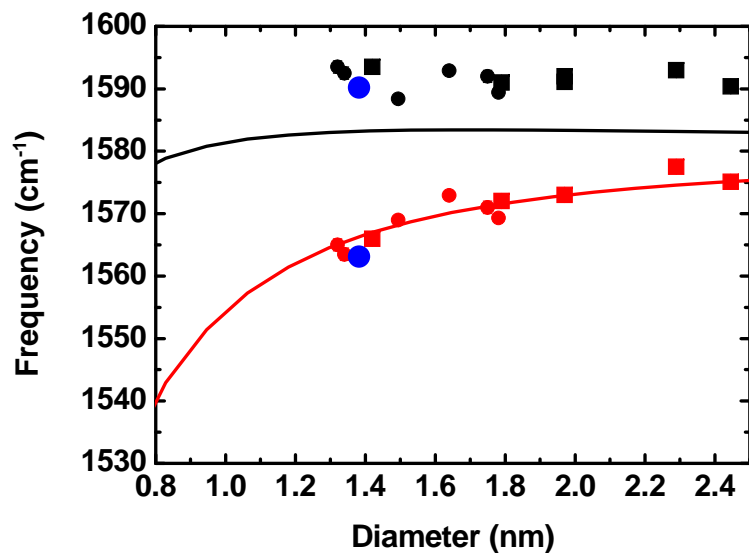
Kataura plot renormalisé



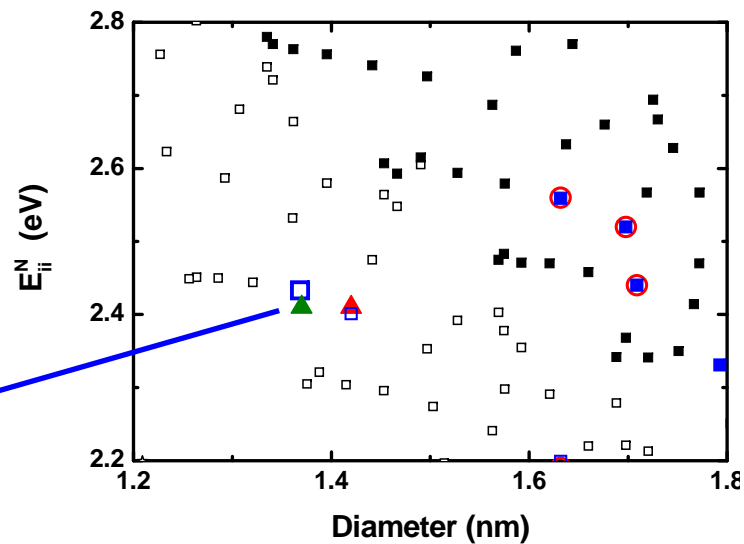
(d, E_{laser}) sur 'Kataura plot renormalisé' \longrightarrow (n, m) si le tube est individuel

Identification d'un nanotube individuel

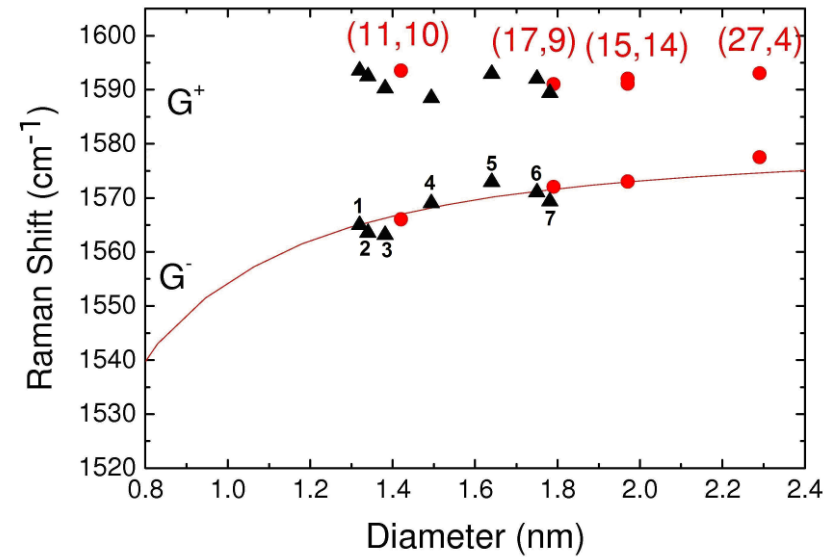
Diamètre = 1.37 nm



(12,8)



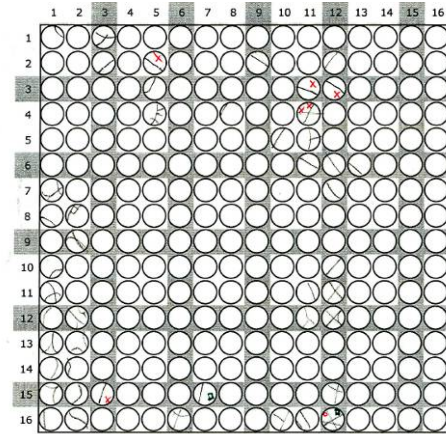
Identification de nanotubes individuels



Label on figure 1	n, m indexation	ω_{RBM} (cm ⁻¹)	d_{RBM} (nm)	E_{laser} (eV)	$E_{\text{NTB}}^{\text{N}}$ (eV)	$d_{(n,m)}$ (nm)
Tube 1	13,6	181.5	1.32	2.41	2.444	1.317
Tube 2	13,6	179.2	1.34	2.41	2.444	1.317
Tube 3	12,8	174.6	1.38	2.41	2.433	1.368
Tube 4	16,5	164.0	1.49	2.41	2.454	1.487
Tube 5	16,8	151.0	1.64	2.41	2.458	1.657
Tube 6	14,12	143.6	1.75	2.41	2.414	1.764
Tube 7	17,9	141.5	1.78	2.41	2.331	1.790

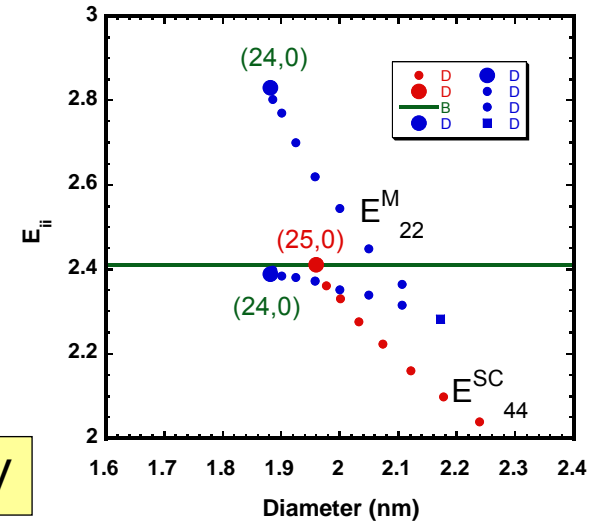
Identification de nanotubes zigzag individuels

Symétrie: Seule la composante LO est active en Raman dans les nanotubes zigzag



MET: R. Arenal, R. Fleurier, ONERA

$E_{\text{laser}} = 2.41 \text{ eV}$



(25,0)

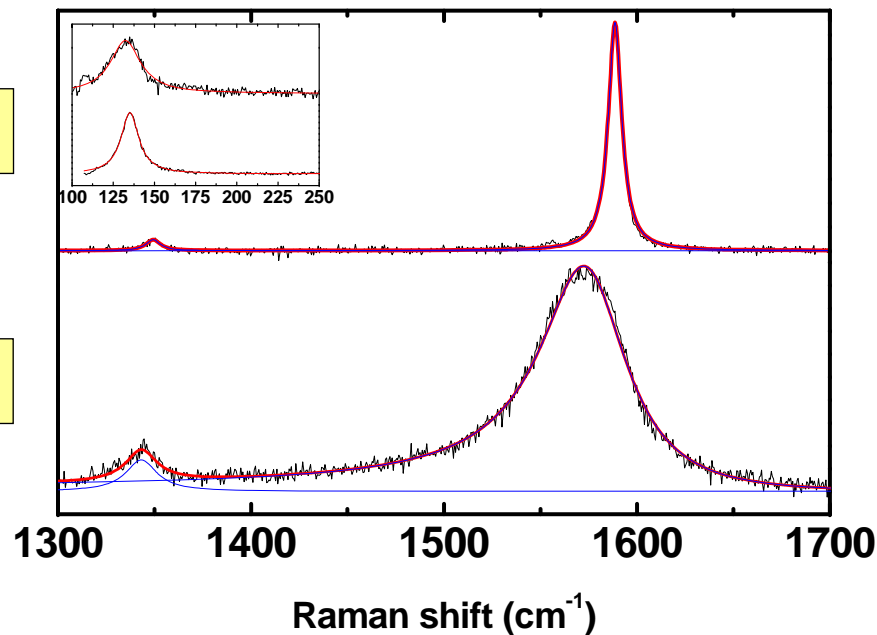
Semiconducting

($d=1.96 \text{ nm}$)

(24,0)

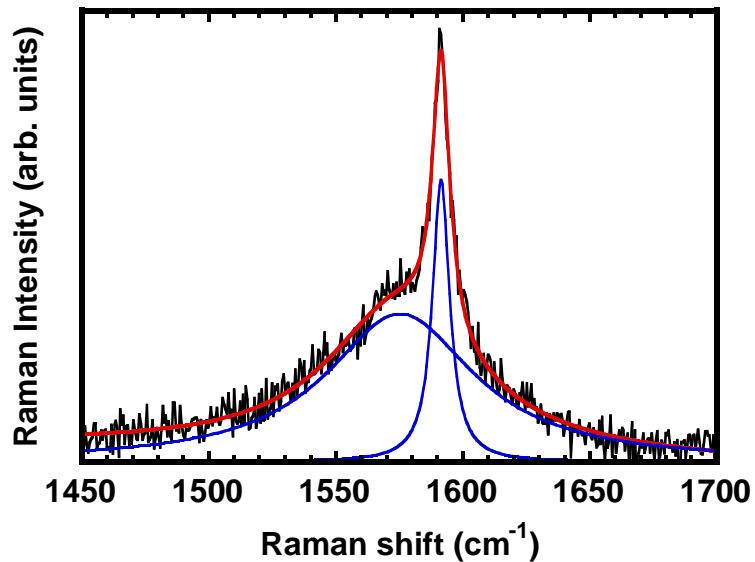
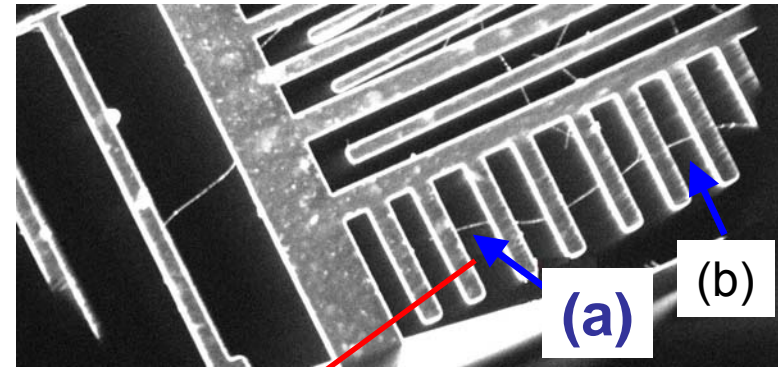
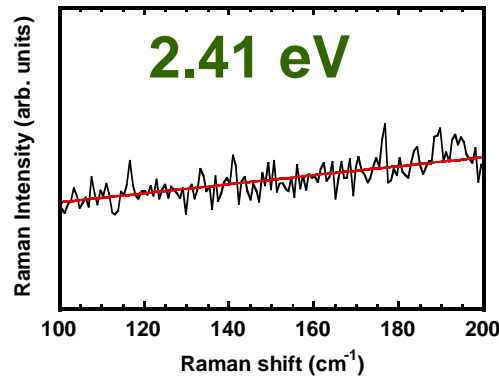
Metallic

($d=1.88 \text{ nm}$)



Long nanotube à travers différents gaps

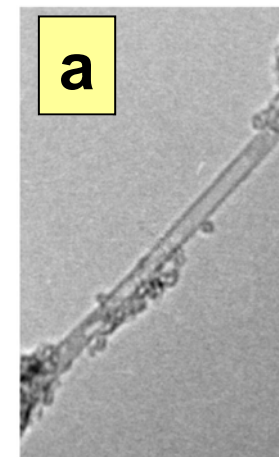
Zone **a**



Diffraction électronique

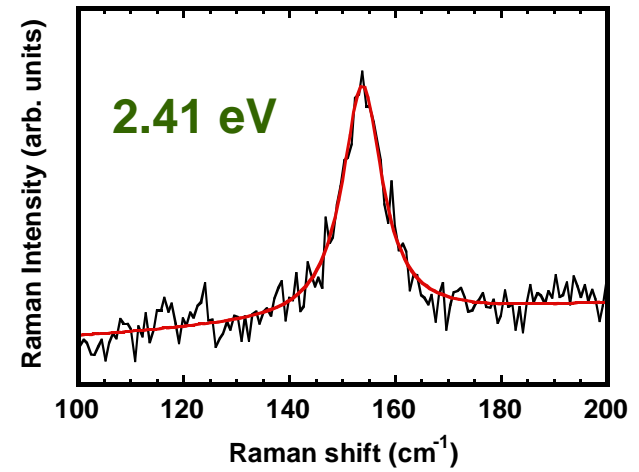
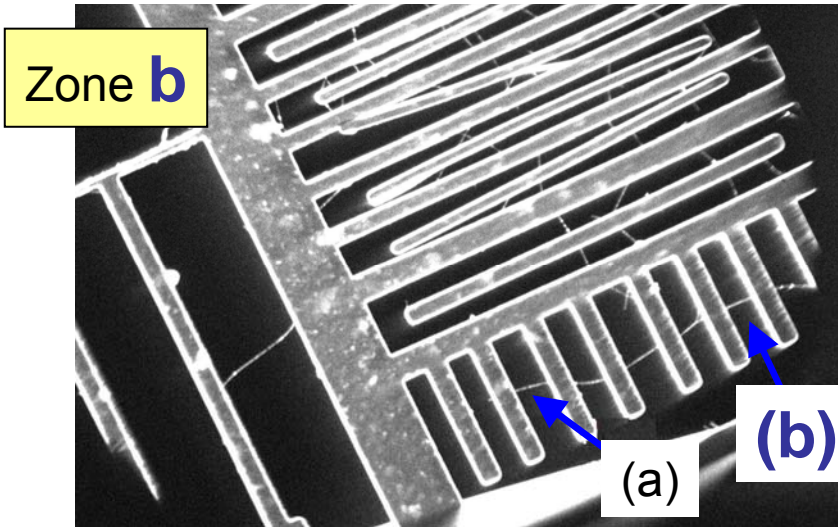
(19,16)

a

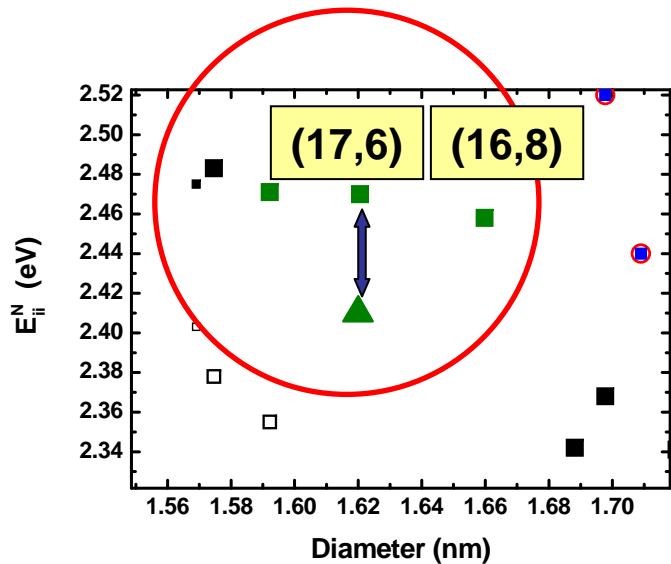


Energie diffusée en résonance
avec la transition **EM₂₂**

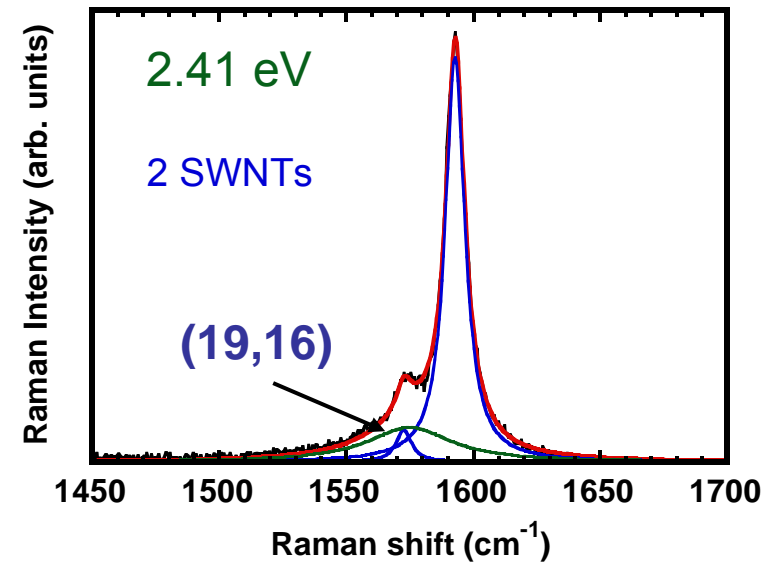
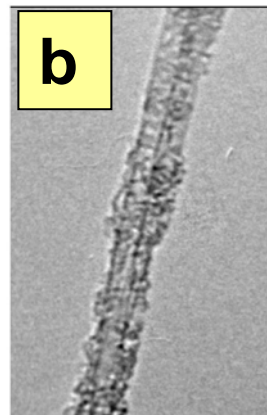
$$I(\omega, E_L) = C \sum_g \sum_a \frac{M_{fb}^d(\vec{k} - \vec{q}) M_{ba}^{e-p}(\vec{q}) M_{ag}^d(\vec{k})}{(E_L - E_a)(E_L - E_a - \hbar\omega(\vec{q}))}$$



$\omega_{\text{RBM}} = 154 \text{ cm}^{-1} \rightarrow d = 1.62 \text{ nm}$



MET



Identification d'un faisceau (19,16) et (17,6)

Conclusions

Couplage Spectroscopie Raman / Diffraction électronique

Relation Structure / Propriétés

Définition de critères Raman pour l'indexation des nanotubes

Applications de ces critères Raman à l'indexation de nanotubes

Approche métrologique

Identification *in-situ* des nanotubes

Avant une expérience de photoluminescence, de transport,...

Nanotubes dans un dispositif opto-électronique, capteur,...

Graphène



1, 2, 3, ...n feuillets; Bernal ou désorienté

P. Poncharal et al., PRB 78 (2008) 113407

J.C. Meyer

Max Planck Institut, Stuttgart, Germany

Present adress: University of California, Berkeley, USA

V. Popov* et L. Henrard

Facultés Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgium

* Permanent adress: Faculty of Physics, University of Sofia, Bulgaria

R. Arenal et R. Fleurier

LEM, Onera, France

Ph. Poncharal* et A. Zahab

LCVN, Université de Montpellier, France

Present adress: LPMCN, Université de Lyon, France