

---

---

**Nanotechnologies — Caractérisation de  
nanotubes de carbone monofeuillet en  
utilisant la spectroscopie de  
photoluminescence dans le proche infra-  
rouge**

*Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon nanotubes  
using near infrared photoluminescence spectroscopy*

**(standards.iteh.ai)**

[ISO/TS 10867:2010](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f7ef14e-38ad-4d05-b9e-f5d871639391/iso-ts-10867-2010)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f7ef14e-38ad-4d05-b9e-  
f5d871639391/iso-ts-10867-2010](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f7ef14e-38ad-4d05-b9e-f5d871639391/iso-ts-10867-2010)



**PDF – Exonération de responsabilité**

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO/TS 10867:2010](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f7ef14e-38ad-4d05-b9e-f5d871639391/iso-ts-10867-2010)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f7ef14e-38ad-4d05-b9e-f5d871639391/iso-ts-10867-2010>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2010

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax + 41 22 749 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos .....	iv
Introduction.....	v
1 <b>Domaine d'application</b> .....	1
2 <b>Références normatives</b> .....	1
3 <b>Termes et définitions</b> .....	1
4 <b>Principes de la photoluminescence dans les nanotubes de carbone mono feuillet (SWCNT)</b> .....	2
4.1 <b>Structure des SWCNT</b> .....	2
4.2 <b>Structure de bande et pics de photoluminescence (PL)</b> .....	3
4.3 <b>Effets des excitons</b> .....	5
5 <b>Appareillage pour la spectroscopie de photoluminescence dans le proche infrarouge (NIR-PL)</b> .....	5
5.1 <b>Spectromètre NIR-PL</b> .....	5
5.2 <b>Source lumineuse</b> .....	5
6 <b>Méthodes de préparation des échantillons</b> .....	6
6.1 <b>Préparation pour la mesure d'une dispersion de SWCNT dans D<sub>2</sub>O</b> .....	6
6.2 <b>Préparation pour la mesure d'un film solide à partir d'une dispersion de SWCNT</b> .....	6
7 <b>Modes opératoires de mesure</b> .....	7
8 <b>Analyse des données et interprétation des résultats</b> .....	7
8.1 <b>Règles empiriques pour la détermination de la structure</b> .....	7
8.2 <b>Détermination des indices chiraux des SWCNT semi-conducteurs présents dans un échantillon</b> .....	8
9 <b>Incertitudes</b> .....	9
10 <b>Rapport d'essai</b> .....	9
<b>Annexe A (informative) Études de cas</b> .....	10
<b>Bibliographie</b> .....	17

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

Dans d'autres circonstances, en particulier lorsqu'il existe une demande urgente du marché, un comité technique peut décider de publier d'autres types de documents:

- une Spécification publiquement disponible ISO (ISO/PAS) représente un accord entre les experts dans un groupe de travail ISO et est acceptée pour publication si elle est approuvée par plus de 50 % des membres votants du comité dont relève le groupe de travail;
- une Spécification technique ISO (ISO/TS) représente un accord entre les membres d'un comité technique et est acceptée pour publication si elle est approuvée par 2/3 des membres votants du comité.

Une ISO/PAS ou ISO/TS fait l'objet d'un examen après trois ans afin de décider si elle est confirmée pour trois nouvelles années, révisée pour devenir une Norme internationale, ou annulée. Lorsqu'une ISO/PAS ou ISO/TS a été confirmée, elle fait l'objet d'un nouvel examen après trois ans qui décidera soit de sa transformation en Norme internationale soit de son annulation.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO/TS 10867 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 229, *Nanotechnologies*.

## Introduction

La découverte d'une bande de photoluminescence (PL) dans les nanotubes de carbone mono feuillet (désignés dans la suite de ce document par l'acronyme SWCNT pour « Single-Walled Carbon Nanotubes ») a fourni un nouveau moyen de caractériser leurs propriétés électroniques uniques induites par leur basse dimensionnalité. La méthode donne accès aux indices chiraux et aux valeurs relatives des intensités intégrées du pic de PL de chaque SWCNT semi-conducteur présent dans un échantillon. Connaissant leurs sections efficaces de PL, il devient possible d'estimer les concentrations massiques relatives des SWCNTs semi-conducteurs présents dans un échantillon.

## iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO/TS 10867:2010](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f7ef14e-38ad-4d05-b9e-f5d871639391/iso-ts-10867-2010)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f7ef14e-38ad-4d05-b9e-f5d871639391/iso-ts-10867-2010>

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO/TS 10867:2010

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f7ef14e-38ad-4d05-b9e-f5d871639391/iso-ts-10867-2010>

# Nanotechnologies — Caractérisation de nanotubes de carbone monofeuillet en utilisant la spectroscopie de photoluminescence dans le proche infra-rouge

## 1 Domaine d'application

La présente Spécification technique fournit des lignes directrices pour la caractérisation des nanotubes de carbone mono feuillet (SWCNTs) en utilisant la spectroscopie de photoluminescence (PL) dans le proche infrarouge (NIR).

La présente Spécification technique fournit une méthode pour la détermination des indices chiraux et la mesure des intensités intégrées relatives des pics de PL des SWCNTs semi-conducteurs présents dans un échantillon.

La méthode peut être étendue pour estimer les concentrations massiques relatives des SWCNT semi-conducteurs présents dans un échantillon à partir des valeurs mesurées des intensités intégrées des pics de PL et de la connaissance de leur section efficace de photoluminescence.

(standards.iteh.ai)

## 2 Références normatives

[ISO/TS 10867:2010](#)

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO TS 80004-3, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 3: Nano-objets en carbone*

## 3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO TS 80004-3 ainsi que les suivants s'appliquent.

### 3.1

#### **vecteur chiral d'un nanotube de carbone mono feuillet (SWCNT)**

notation vectorielle utilisée pour décrire la structure hélicoïdale d'un SWCNT

[ISO/TS 80004-3:2010, définition 4.5]

### 3.2

#### **indices chiraux d'un nanotube de carbone mono feuillet (SWCNT)**

deux nombres entiers qui définissent le vecteur chiral d'un SWCNT

### 3.3

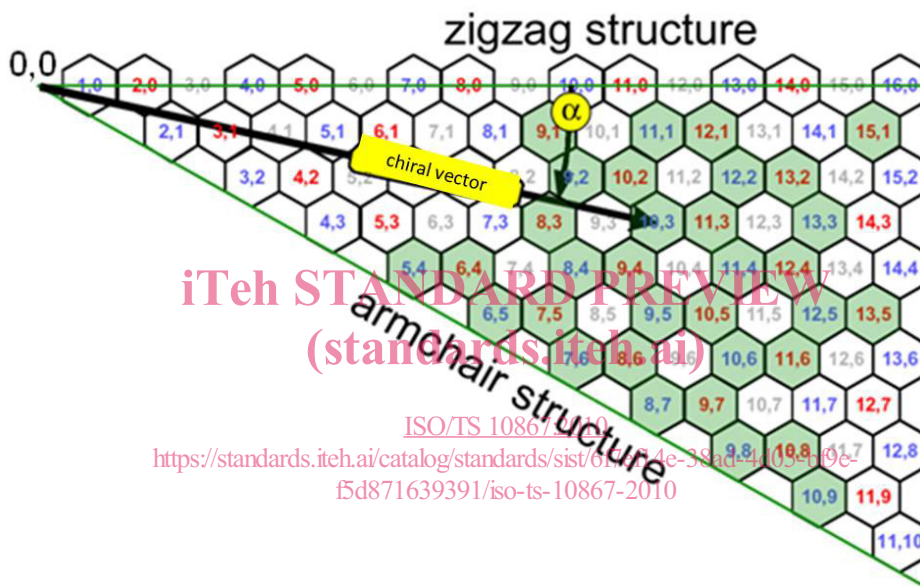
#### **concentration massique relative**

concentration massique d'un type de SWCNT relativement à celle du SWCNT le plus présent

## 4 Principes de la photoluminescence dans les nanotubes de carbone mono feuillet (SWCNT)

### 4.1 Structure des SWCNT

Un SWCNT est constitué d'une seule couche de graphène cylindrique. La géométrie spécifique d'un nanotube mono feuillet (SWCNT) est déterminée par son *vecteur chiral* défini par son module (la circonférence du tube) et son *angle chiral*  $\alpha$  (compris entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$ ). Alternativement, la structure d'un SWCNT est définie sans ambiguïté par deux nombres entiers,  $(n,m)$ , nommés indices chiraux. La Figure 1 montre l'indexation de la structure  $(n,m)$  des nanotubes via le vecteur chiral défini dans la feuille de graphène ; elle illustre comment le vecteur partant du point  $(0,0)$  au point  $(n,m)$  détermine complètement l'indexation du nanotube [1]. L'angle chiral est l'angle mesuré entre la *structure zigzag* ( $\alpha = 0^\circ$ ) et le vecteur chiral. Lorsque l'angle chiral est compris entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$ , le nanotube est dit *chiral*. Le nanotube ayant l'angle chiral maximal, à savoir  $30^\circ$ , est appelé nanotube « *fauteuil* » (armchair).



ANGLAIS

zigzag structure

chiral vector

armchair structure

FRANÇAIS

structure en zigzag

vecteur chiral

structure en « fauteuil » (armchair)

NOTE L'angle chiral  $\alpha$  et le vecteur chiral sont représentés. Les indices en gris concernent les nanotubes qui ne sont pas photoluminescents.

Figure 1 — Feuille de graphène montrant l'indexation des nanotubes et le vecteur chiral définissant la structure d'un nanotube [2]



La longueur du vecteur chiral est la circonférence du tube, soit  $\pi \times$  le diamètre du tube ( $d_t$ ). Le diamètre du tube  $d_t$  est donné en termes de  $(n, m)$  par

$$d_t = L / \pi = \frac{\sqrt{3} a_{C-C} \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}$$

où

$d_t$  est le diamètre du nanotube ;

$L$  est la longueur du vecteur chiral ;

$a_{C-C}$  est la distance de plus proche voisin (0,144 nm) entre les paires d'atomes de carbone ;

$m$  est l'un des indices chiraux ;

$n$  est l'autre indice chiral.

L'angle chiral  $\alpha$  en termes de  $(n, m)$  est défini par l'équation

$$\alpha = \tan^{-1} \left[ \frac{\sqrt{3} m}{2n + m} \right]$$

où

$\alpha$  est l'angle chiral ;

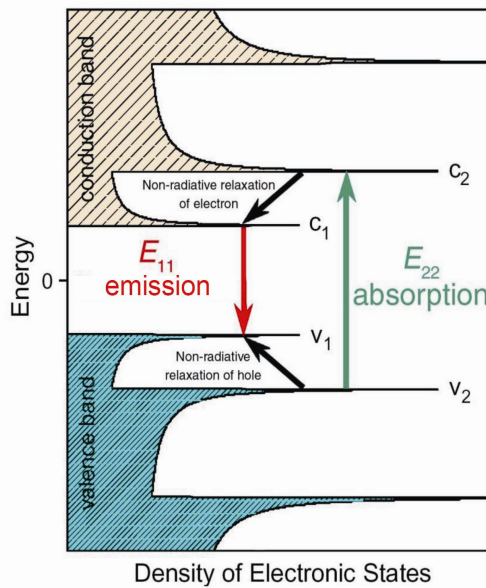
$m$  est l'un des indices chiraux ;

$n$  est l'autre indice chiral.

iTech STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)  
ISO/TS 10867:2010  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6f7ef14e-38ad-4d05-b9e-f5d871639391/iso-ts-10867-2010>

## 4.2 Structure de bande et pics de photoluminescence (PL)

Les SWCNTs, nano-structures quasi-unidimensionnelles, ont une densité d'états électroniques proche en première approximation de celle montrée à la Figure 2, présentant des singularités de Hove abruptes telles que  $v_1$  et  $v_2$  (dans la bande de valence) et  $c_1$  et  $c_2$  (dans la bande de conduction).



ANGLAIS  
 conduction band  
 non-radiative relaxation of electron  
 Energy  
 E11 emission  
 E22 absorption  
 non-radiative relaxation of hole  
 valence band  
 Density of Electronic states

FRANÇAIS  
 bande de conduction  
 relaxation non radiative d'électron  
 Énergie  
 émission E11  
 absorption E22  
 relaxation non radiative de trou  
 bande de valence  
 Densité d'états électroniques

iTech STANDARD PREVIEW  
 (standards.iteh.ai)

Figure 2 — Description qualitative de la densité d'états électroniques pour un SWCNT [2]

Comme les positions des singularités de van Hove dépendent de la structure (et donc du vecteur chiral) de chaque SWCNT, l'énergie d'absorption  $E_{22}$  et l'énergie d'émission de fluorescence  $E_{11}$  en dépendront également. Par conséquent, les positions des réponses spectrales correspondant à  $E_{22}$  et  $E_{11}$  sont caractéristiques de la structure de chaque SWCNT et peuvent être utilisées comme méthode de mesure pour déterminer la composition en SWCNTs d'un mélange inconnu. L'équation ci-après relie la longueur d'onde du photon, émis ou absorbé, à l'énergie de la transition

$$E = hc / \lambda = hc\bar{\nu}$$

où

$E$  est l'énergie de la transition ;

$c$  est la vitesse de la lumière ;

$h$  est la constante de Planck ;

$\bar{\nu}$  est la position du pic, exprimée en unités de nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) ;

$\lambda$  est la longueur d'onde du photon absorbé ou émis.

Les structures pour lesquelles la différence ( $n - m$ ) est divisible par trois [par exemple (3,0), (4,1) ou (6,3)] et les structures pour lesquelles  $n = m$  ne fluorescent pas car les nanotubes ayant une différence ( $n - m$ ) multiple de 3 sont semi-métalliques, avec une bande interdite située dans la gamme de quelques meV, tandis que ceux avec  $n=m$  sont métalliques (aucune bande interdite). Les structures restantes sont semi-conductrices avec une bande interdite dans un domaine de 0,5 eV à 1 eV environ ( $1 \text{ eV} = 1,602\ 176\ 53\ (14) \times 10^{-19} \text{ J}$ ) et elles peuvent émettre par fluorescence dans des conditions spécifiques de préparation des échantillons.

NOTE Les échantillons de SWCNT bruts de synthèse contiennent des structures en hélice à gauche et en hélice à droite. Les positions des pics de PL sont en fait les mêmes pour les deux énantiomères.

### 4.3 Effets des excitons

Les excitations des paires électron-trou donnant naissance à la photoluminescence (PL) sont mieux décrites en termes d'excitons. Les excitons résultent de l'interaction coulombienne électron-trou, qui est très importante pour les SWCNTs et affecte considérablement le spectre d'émission et la force des transitions optiques, avec par exemple la présence de bandes latérales phononiques et d'états multiplets. L'énergie de liaison des excitons a été estimée autour de 0,420 eV pour des SWCNTs ayant un diamètre de 0,8 nm enrobés dans une matrice polymère ou en solution avec un tensioactif [3]. Cette valeur dépend sensiblement de l'environnement du nanotube.

## 5 Appareillage pour la spectroscopie de photoluminescence dans le proche infrarouge (NIR-PL)

### 5.1 Spectromètre NIR-PL

Pour les SWCNT produits par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ayant un diamètre typique de 0,6 nm à 1,3 nm, un détecteur dans le proche infrarouge (NIR) couvrant la bande spectrale de 800 nm à 1 600 nm suffit pour détecter leur photoluminescence (PL). Par contre, pour détecter le signal de PL d'un SWCNT d'un diamètre plus gros produit par les techniques de vaporisation laser et arc électrique, une bande spectrale de 1 200 nm à 2 000 nm est habituellement requise.

NOTE 1 Les détecteurs InGaAs et InP/InGaAs sont deux types de détecteurs utilisés pour les mesures de PL dans le domaine NIR.

NOTE 2 Dans les expériences utilisant un monochromateur à balayage, la résolution spectrale est une fonction complexe de la bande passante des monochromateurs, du pas de balayage et de la largeur de fente, et cette résolution doit être adaptée afin de résoudre les pics de PL des SWCNTs présents dans un échantillon. En général, des résolutions proches de 10 nm se sont révélées suffisantes pour résoudre les pics de PL de la plupart des suspensions de SWCNTs dans un tensioactif. Avec les systèmes de détection multicanaux dans le proche infrarouge, la résolution recommandée est de 5 nm.

### 5.2 Source lumineuse

Des sources d'excitation sont disponibles telles que les lampes au tungstène ou au xénon associées à un monochromateur, des lasers continus titane-saphir ou des diodes lasers à longueur d'onde fixe.

NOTE Les longueurs d'onde appropriées des diodes lasers peuvent être sélectionnées en fonction de la distribution du diamètre des SWCNTs de l'échantillon (voir Figure A.2 et Figure A.4).