

---

---

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

*Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon  
nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy*  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO/TS 10867:2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e5bfeca7-a6cd-4ce1-9515-bbd86d3cbf4c/iso-ts-10867-2019)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e5bfeca7-a6cd-4ce1-9515-  
bbd86d3cbf4c/iso-ts-10867-2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e5bfeca7-a6cd-4ce1-9515-bbd86d3cbf4c/iso-ts-10867-2019)



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

ISO/TS 10867:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e5bfeca7-a6cd-4ce1-9515-bbd86d3cbf4c/iso-ts-10867-2019>



### DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2019

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8  
CH-1214 Vernier, Genève  
Tél.: +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

<b>Avant-propos</b> .....	<b>iv</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>v</b>
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Principes de la photoluminescence dans les SWCNT</b> .....	<b>2</b>
4.1    Structure des SWCNT.....	2
4.2    Structure de bande et pics de PL.....	3
4.3    Effets des excitons.....	5
<b>5</b> <b>Appareillage NIR-PL</b> .....	<b>5</b>
5.1    Spectromètre NIR-PL.....	5
5.2    Source lumineuse.....	6
<b>6</b> <b>Méthodes de préparation des échantillons</b> .....	<b>6</b>
6.1    Préparation pour la mesure d'une dispersion.....	6
6.2    Préparation pour la mesure d'un film solide à partir d'une dispersion de SWCNT.....	7
<b>7</b> <b>Modes opératoires de mesure</b> .....	<b>7</b>
<b>8</b> <b>Analyse des données et interprétation des résultats</b> .....	<b>8</b>
8.1    Règles empiriques pour la détermination de la structure.....	8
8.2    Détermination des indices chiraux des SWCNT semi-conducteurs présents dans un échantillon.....	8
<b>9</b> <b>Incertitudes</b> .....	<b>9</b>
<b>10</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>10</b>
<b>Annexe A (informative) Études de cas</b> .....	<b>11</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>18</b>

## 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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

L'attention est attirée 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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets)).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir [www.iso.org/avant-propos](http://www.iso.org/avant-propos).

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 229, *Nanotechnologies*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO/TS 10867:2010) qui a fait l'objet d'une révision technique.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse [www.iso.org/fr/members.html](http://www.iso.org/fr/members.html).

## Introduction

La découverte d'une bande de photoluminescence (PL) dans les nanotubes de carbone monofeuillet (désignés dans la suite de ce document par l'acronyme SWCNT pour «Single-Walled Carbon Nanotubes») a fourni une méthode utile pour caractériser leurs propriétés électroniques uniques induites par leur basse dimensionnalité. Cette méthode est décrite dans le présent document.

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

[ISO/TS 10867:2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e5bfeca7-a6cd-4ce1-9515-bbd86d3cbf4c/iso-ts-10867-2019)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e5bfeca7-a6cd-4ce1-9515-bbd86d3cbf4c/iso-ts-10867-2019>

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

ISO/TS 10867:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e5bfeca7-a6cd-4ce1-9515-bbd86d3cbf4c/iso-ts-10867-2019>

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

## 1 Domaine d'application

Le présent document fournit des lignes directrices pour la caractérisation des nanotubes de carbone monofeuillet (SWCNT) en utilisant la spectroscopie de photoluminescence (PL) dans le proche infrarouge (NIR).

Il fournit une méthode pour la détermination des indices chiraux des SWCNT semi-conducteurs présents dans un échantillon et la mesure des intensités intégrées relatives des pics de PL.

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 PL.

## 2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 80004-4, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 4: Matériaux nanostructurés*

ISO/TS 80004-6, *Nanotechnologies — Vocabulaire — Partie 6: Caractérisation des nano-objets*

## 3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et les définitions de l'ISO/TS 80004-4 et l'ISO/TS 80004-6 ainsi que les suivants s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

— ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

### 3.1

#### chiralité

notation vectorielle utilisée pour décrire la structure d'un nanotube de carbone monofeuillet (SWCNT)

### 3.2

#### indices chiraux

deux nombres entiers qui définissent le vecteur chiral d'un nanotube de carbone monofeuillet (SWCNT)

### 3.3

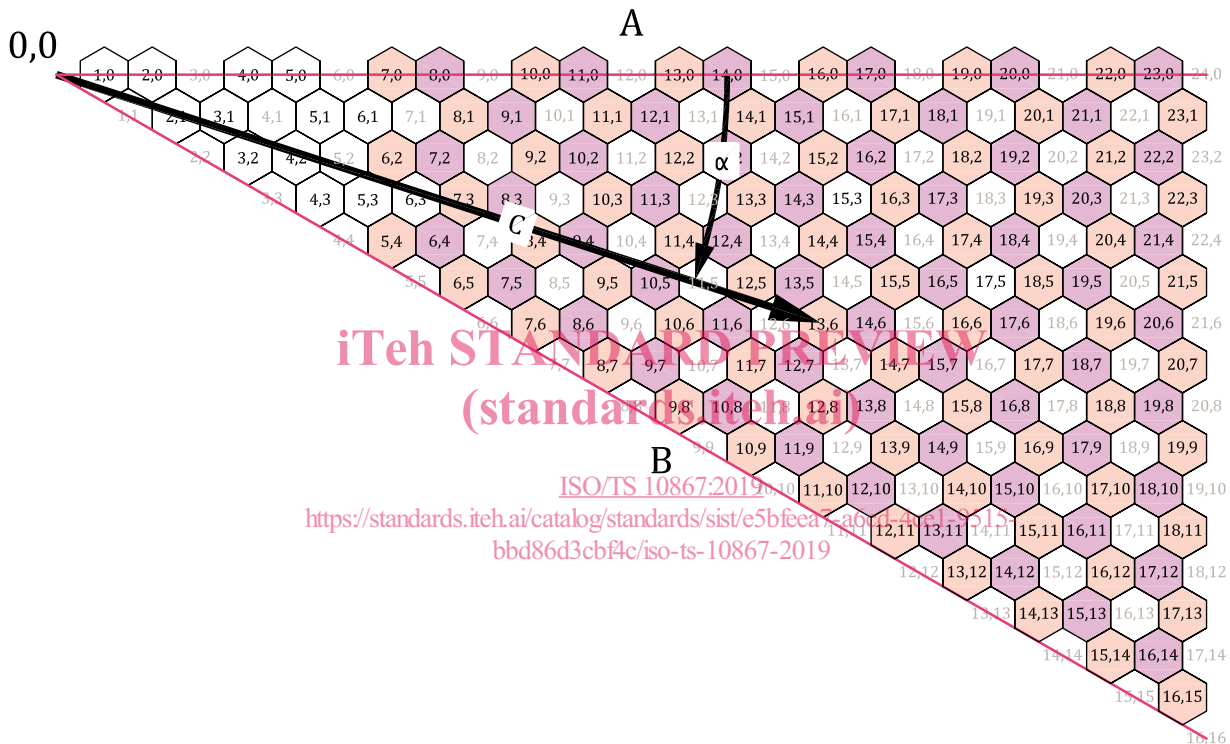
#### concentration massique relative

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

## 4 Principes de la photoluminescence dans les SWCNT

### 4.1 Structure des SWCNT

Un SWCNT est constitué d'une seule couche de graphène cylindrique. La géométrie spécifique d'un 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 par les indices chiraux  $(n, m)$ . 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.<sup>[1]</sup> 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 SWCNT ayant l'angle chiral maximal, à savoir  $30^\circ$ , est appelé nanotube «fauteuil» (armchair).



#### Légende

- A structure en zigzag
- B structure en «fauteuil» (armchair)
- C vecteur chiral

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**



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 la [Formule \(1\)](#):

$$d_t = L/\pi = \frac{\sqrt{3}a_{C-C} \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (1)$$

où

$d_t$  est le diamètre du SWCNT;

$L$  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 la [Formule \(2\)](#):

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

où

**iTeh STANDARD PREVIEW**

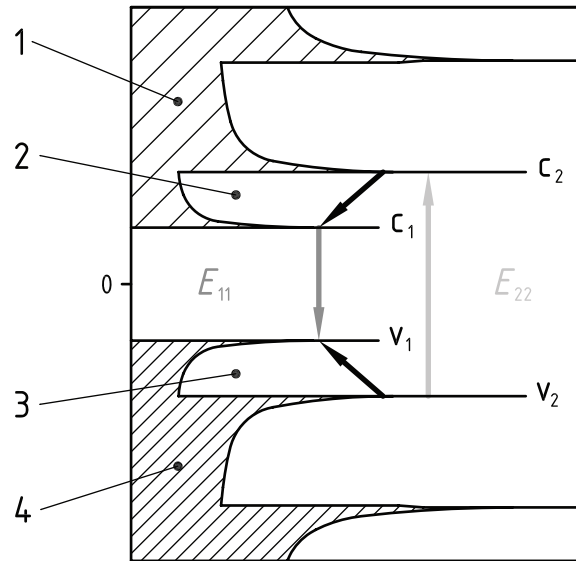
$\alpha$  est l'angle chiral; **(standards.iteh.ai)**

$m$  est l'un des indices chiraux; [ISO/TS 10867:2019](#)

$n$  est l'autre indice chiral. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e5bfeca7-a6cd-4ce1-9515-bbd86d3cbf4c/iso-ts-10867-2019>

## 4.2 Structure de bande et pics de PL

Les SWCNT, de structure quasi-unidimensionnelle, ont une densité d'états électroniques proche en première approximation de celle montrée à la [Figure 2](#), présentant des singularités de van 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).



**Légende**

- |                                       |                                    |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| 1 bande de conduction                 | 3 relaxation non radiative de trou |
| 2 relaxation non radiative d'électron | 4 bande de valence                 |

**Figure 2 — Description qualitative de la densité d'états électroniques pour un SWCNT<sup>[2]</sup>**

**iTeh STANDARD PREVIEW**

Comme les positions des singularités de van Hove dépendent de la structure (et donc du vecteur chirale) 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 SWCNT d'un mélange inconnu. La [Formule \(3\)](#) relie la longueur d'onde du photon, émis ou absorbé, à l'énergie de la transition.

$$E = hc / \lambda = hc\bar{\nu} \tag{3}$$

où

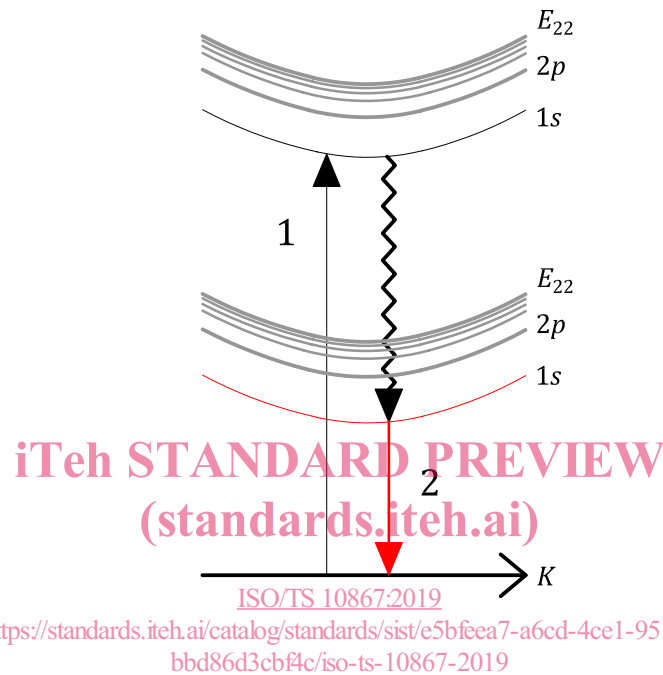
- $E$  est l'énergie de la transition;
- $c$  est la vitesse de la lumière;
- $h$  est la constante de Planck;
- $\bar{\nu}$  est la position du pic, exprimée en unités de nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ );
- $\lambda$  est la longueur d'onde du photon absorbé ou émis.

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 SWCNT ayant une différence  $(n - m)$  multiple de trois sont quasi-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 eV = 1,602 176 53 (14) × 10<sup>-19</sup> 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 intrinsèques des pics de PL sont globalement les mêmes pour ces énantiomères, bien qu'elles puissent être affectées différemment par les absorbants. Leur section efficace par rapport à la lumière polarisée peut aussi varier.

### 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 SWCNT et affecte considérablement le spectre d'émission (par exemple la présence de bandes latérales phononiques et d'états multiplets) et la force des transitions optiques. L'énergie de liaison des excitons a été estimée autour de 0,420 eV pour des SWCNT ayant un diamètre de 0,8 nm enrobés dans une matrice polymère ou une solution d'agent tensioactif.<sup>[3]</sup> Cette valeur dépend sensiblement de l'environnement du nanotube. Une structure de bande d'exciton est illustrée à la [Figure 3](#).



#### Légende

- 1 absorption
- 2 émission

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e5bf6ea7-a6cd-4ce1-9515-bbd86d3cbf4c/iso-ts-10867-2019>

Figure 3 — Description qualitative de la structure de bande d'exciton d'un SWCNT

## 5 Appareillage NIR-PL

### 5.1 Spectromètre NIR-PL

Pour les SWCNT produits par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ayant un diamètre type 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 SWCNT 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 SWCNT dans un agent tensioactif. Avec les systèmes de détection multicanaux NIR, la résolution recommandée est de 5 nm.